



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

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

(11)



1-0038636

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

(21) 1-2019-01838

(22) 07/09/2017

(86) PCT/EP2017/072479 07/09/2017

(87) WO2018/046605 15/03/2018

(30) 16188319.4 12/09/2016 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/06/2019 375A

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

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

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

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

(72) SUCHAO-IN Natthaporn (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 được sản xuất bằng quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái trong hệ thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hóa hỗn hợp polyetylen đa hình thái, hệ thiết bị phản ứng này bao gồm: (a) thiết bị phản ứng thứ nhất; (b) bộ phận loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bao gồm ít nhất một thiết bị được nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, máy thổi, bơm phun hoặc dạng kết 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 tuyệt 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 thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hóa polyetylen đa hình thái, quy trình sản xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái bằng cách sử dụng hệ thiết bị phản ứng này, hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bằng quy trình này cũng như ống được làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về nhựa polyetylen ngày càng được sử dụng nhiều trong các ứng dụng. Do yêu cầu về chất lượng cao của polyetylen để làm nhựa tương đối mới, công nghệ xử lý polyme hóa đã được phát triển để hỗ trợ việc sản xuất vật liệu polyme mới. Để cân bằng khả năng xử lý và đặc tính vật lý của copolyme etylen, sự phát triển quy trình polyme hóa đa hình thái đã được nghiên cứu.

Trong lĩnh vực này, quy trình polyme hóa polyetylen đa hình thái được thực hiện để tạo ra các polyme có khối lượng phân tử khác nhau bằng cách tạo ra mỗi phân đoạn nhựa trong các thiết bị phản ứng riêng biệt. Phân đoạn có khối lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng lượng dư hydro để kiểm soát khối lượng phân tử của polyme thích hợp nhằm tạo ra khả năng xử lý tốt của polyme cuối. Phân đoạn có khối lượng phân tử cao ảnh hưởng đến các đặc tính vật lý và được tạo ra trong điều kiện polyme hóa với nồng độ hydro thấp. Trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết rằng, tốt hơn là, polyme có khối lượng phân tử thấp được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Để thu được polyme đa hình thái với các đặc tính vật lý tốt, tất cả các hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất cần được loại bỏ trước khi huyền phù đặc polyme đã được polyme hóa được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai nơi xảy ra quy trình sản xuất polyme có khối lượng phân tử cao.

US2010/0092709 A1 mô tả quy trình sản xuất các copolyme polyetylen hai hình thái. Việc polyme hóa 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 các copolyme polyetylen hai hình thái. Thiết bị phản ứng thứ hai được vận hành trong điều kiện polypolyme hóa etylen hết hydro bằng cách đưa trực tiếp dòng huyền phù đặc polyetylen từ thiết bị phản ứng thứ nhất vào hệ loại bỏ hydro. Việc polyme hóa trong cả thiết bị phản ứng thứ nhất lẫn

thiết bị phản ứng 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 ra polyetylen hai hình thái đối với nhựa có khối lượng phân tử cao có tính đồng nhất cao.

US 6,291,601 B1 mô tả quy trình sản xuất copolyme hai hình thái với polyetylen có khối lượng phân tử tương đối cao. Chất xúc tác hydro hóa được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai nhằm phản ứng hết khí hydro còn sót lại trong thiết bị phản ứng thứ nhất bằng cách chuyển hóa hydro thành etan dẫn đến nồng độ hydro thấp trong thiết bị phản ứng thứ hai. Bằng cách sử dụng công nghệ này, chi phí tiêu thụ nguyên liệu đối với cả hydro lẫn etylen đều tăng do sự chuyển hóa của các 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 nồi chung đặt giữa các thiết bị phản ứng dạng tầng mà sử dụng dung môi nhẹ làm chất pha loãng. Việc bổ sung dung môi mới vào đầu ra của nồi chung thứ nhất để ngăn ngừa hiện tượng tắc bơm chuyển huyền phù đặc là cần thiết. Hơn nữa, việc làm ấm dung môi mới trước khi chuyển huyền phù đặc vào nồi chung tiếp theo cũng là cần thiết.

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

WO 2013/144328 mô tả hỗn hợp của polyetylen đa hình thái có tỷ trọng cao mà được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta để sử dụng trong các ứng dụng đúc. Phân đoạn nhỏ của polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao là thấp 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 hóa này được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng tầng, trong đó khối lượng phân tử của polyme trong mỗi thiết bị phản ứng được kiểm soát bởi sự có mặt của hydro. Nồng độ của hydro trong mỗi thiết bị phản ứng được giảm sau đó 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 từ etylen đã được polyme hóa và ít nhất một α -olefin khác bao gồm ba bước chính để lần lượt thu được

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

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

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì vậy, một mục đích của sáng chế là đề xuất hệ thiết bị phản ứng và quy trình sản xuất polyetylen đa hình thái khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là tăng cường tính năng của bộ phận loại bỏ hydro chứa trong thiết bị phản ứng này.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là hỗn hợp này có các đặc tính cơ học được cải thiện như độ bền chống va đập Charpy.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này rằng ống polyetylen được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng công nghiệp khác nhau, trong đó dịch lỏng có thể được điều áp hoặc không được điều áp. Theo ISO 9080, việc đưa vào áp suất mới cho PE sẽ có thể được thực hiện để đạt được các yêu cầu PE125. Điều này có nghĩa là ống có độ bền yêu cầu tối thiểu (Minimum Required Strength - MRS) là 12,5 MPa trong 50 năm ở 20°C mà không có vết nứt. Để cải thiện độ bền ứng suất thủy tĩnh từ tiêu chuẩn PE100 đến đặc tính PE125, hoặc cần phải làm tăng phần phẳng hoặc làm giảm phần dúc của độ dẻo.

Cũng đã biết việc đưa polyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) vào hỗn hợp polyetylen dưới dạng copolyme và được mô tả trong, ví dụ, WO 2007/042216, WO 96/18677 và WO 2006/092378.

EP 1201713 A1 mô tả hỗn hợp của phân đoạn polyetylen có khối lượng phân tử cao chứa polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp với tỷ trọng là 0,928 g/cm³ và polyetylen phân đoạn có khối lượng phân tử thấp bao gồm polyetylen tỷ trọng cao với tỷ trọng là ít nhất 0,969 g/cm³.

Việc phối trộn 10% UHMW polyetylen vào 90% HDPE hai hình thái bằng cách sử dụng thiết bị ép đùn vít kép đồng quay nhờ quy trình ép đùn được báo cáo trong EP 2743 305 A1. Tuy nhiên, đòi hỏi việc ép đùn trong ít nhất 3-4 lần để phân tán vật liệu

nền UHMW và HDPE. Đây cũng là vấn đề chính đối với HDPE chứa UHMWPE trong quy trình polyme hóa hai hình thái được báo cáo trong EP 1417260 B1. Vì các lý do này, nên quan tâm đến lượng UHMW polyetylen với tải trọng giới hạn.

Vì vậy, mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất ống được làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, cụ thể là có các đặc tính cơ học được cải thiện và cho phép ống chịu đựng được ứng suất thành là 12,5 MPa ở 20°C mà không có vết nứt. Mong muốn tạo ra UHMWPE trong vật liệu nền polyetylen đa hình thái tỷ trọng cao ở các mức tải trọng thương mại mà không có nhiều ép đùn. Hơn nữa, ưu điểm của việc đưa UHMW vào ống PE đa hình thái là độ bền chống lún vĩnh duy trì được kích thước đồng đều quanh thành của ống từ dòng chảy theo trọng lực của polyme nóng chảy trong quá trình ép đùn ống.

Các mục đích này đạt được theo sáng chế bằng đối tượng của các điểm Yêu cầu bảo hộ độc lập. Các phương án ưu tiên là kết quả của các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Mục đích này trước hết đạt được bằng hệ thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hóa polyetylen đa hình thái bao gồm:

(a) thiết bị phản ứng thứ nhất;

(b) bộ phận loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bao gồm ít nhất một thiết bị được nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, máy thổi, bơm phun hoặc dạng kết 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 tuyệt đối - abs);

(d) thiết bị phản ứng thứ hai; và

(e) thiết bị phản ứng thứ ba.

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

Tốt hơn là, bộ phận loại bỏ hydro còn bao gồm cột cát để tách hydro và chất pha loãng lỏng.

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

- 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 tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được polyetylen có khối lượng phân tử thấp có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol trong đó polyetylen có khối lượng phân tử thấp, lần lượt polyetylen có khối lượng phân tử trung bình, có tỷ trọng ít nhất là 0,965 g/cm³, và polyetylen có khối lượng phân tử thấp có MI2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 g/10 phút và polyetylen có khối lượng phân tử trung bình có MI2 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 g/10 phút;
- ii. loại bỏ trong bộ phận loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng của hydro chứa 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 tuyệt 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 của α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon 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 khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất ở dạng polyme đồng nhất hoặc copolyme có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000g/mol và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và
- iv. polyme hóa etylen, và tùy ý comonome của α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon 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 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 mặt hydro để thu được polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyme đồng nhất polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao hoặc copolyme có

khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) thứ hai cao hơn nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol.

“Hầu như không có mặt” về vấn đề này có nghĩa là hydro chỉ chứa trong thiết bị phản ứng thứ ba với lượng không thể tránh được bằng các phương tiện kỹ thuật.

Hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và đưa vào bước loại bỏ hydro trong bộ phận loại bỏ hydro chứa tất cả các hợp phần rắn và lỏng chứa trong thiết bị phản ứng thứ nhất, cụ thể là polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình. Hơn nữa, hỗn hợp huyền phù đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất được bão hòa bằng hydro bất kể lượng hydro được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

Tốt hơn là, việc loại bỏ là loại bỏ nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8 % khối lượng của hydro, 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, áp suất vận hành của bộ phận loại bỏ hydro nằm trong khoảng 103-145 kPa (áp suất tuyệt đối - abs) và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 104-130 kPa (áp suất tuyệt đối - abs), tốt nhất là nằm trong khoảng 105-115 kPa (áp suất tuyệt đối - abs).

Tốt hơn là, bước (a) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình, bước (c) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao, và bước (d) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao.

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

Ngoài ra, mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được bằng quy trình theo sáng chế, bao gồm;

(A) 30 đến 65 phần theo khối lượng, tốt hơn là 40 đến 65 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là 50 đến 60 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình;

(B) 10 đến 20 phần theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 15 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất; và

(C) 25 đến 40 phần theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 38 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai, trong đó tỷ lệ M_w/M_n giữa khối lượng phân tử trung bình khối M_w và khối lượng phân tử trung bình số M_n của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến 60, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 40, tốt hơn là 20 đến 30, trong đó M_w và M_n lần lượt được xác định bằng sắc ký thẩm gel.

Mục đích này đạt được tiếp bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái bao gồm:

(A) 40 đến 65 phần theo khối lượng, tốt hơn là 50 đến 60 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử thấp có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 90.000 đến 150.000 g/mol;

(B) 10 đến 20 phần theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 15 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol; và

(C) 25 đến 40 phần theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 38 phần khối lượng copolyme polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 5.000.000 g/mol, trong đó tỷ lệ M_w/M_n giữa khối lượng phân tử trung bình khối M_w và khối lượng phân tử trung bình số M_n của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến 60, tốt hơn là 20 đến 30, trong đó M_w và M_n lần lượt được xác định bằng sắc ký thẩm gel và có độ kết tinh ít nhất là 57%, tốt hơn là ít nhất là 60% được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có độ kết tinh ít nhất là 60%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 57 đến 70%, tốt hơn là 60 đến 70% được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 80.000 đến 1.300.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 250.000 đến 350.000 g/mol, đo được bằng sắc ký thẩm gel.

Hơn nữa, tốt hơn là hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5.000 đến 30.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8.000 đến 20.000 g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 15.000 g/mol đo được bằng sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khối lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 800.000 đến 6.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 800.000 đến 3.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 2.500.000 g/mol, đo được bằng sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,940 đến 0,965 g/cm³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,958 đến 0,963 g/cm³ theo ISO 1183 và/hoặc chỉ số dòng nóng chảy MI₅ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 60 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,3 g/10 phút,

Còn tốt hơn nữa là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có chỉ số dòng nóng chảy MI₅ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,190 đến 0,4 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,195 đến 0,275 g/10 phút.

Tốt hơn là, hỗn hợp polyetylen đa hình thái có khoảng lặp lại lamên trung bình bao gồm phần tinh thể và phần vô định hình trong đó phần tinh thể có độ dày trung bình ít nhất là 7,2 nm và phần vô định hình có độ dày trung bình ít nhất là 19 nm.

Theo phương án được ưu tiên, phần tinh thể có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 7,2 nm đến 9,0 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7,2 nm đến 8,5 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7,2 nm đến 8,3 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 7,23 đến 8,22 nm; và/hoặc phần vô định hình có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 19 nm đến 30 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 19 nm đến 25 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 19 nm đến 23 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 19 nm đến 22 nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 19,55 nm đến 21,38 nm.

Hơn nữa, tốt hơn nữa là, nhiệt độ alpha của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ít nhất là 60°C, tốt hơn là ít nhất là 63°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 63 đến 70°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 63 đến 65°C.

Tốt hơn là, nhiệt độ alpha nằm trong khoảng từ 63,46 đến 64,46°C.

Mục đích này đạt được tiếp bằng lớp chứa hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, trong đó lớp bao gồm ít nhất một phần tinh thể và ít nhất một phần vô định hình, trong đó độ dày của phần tinh thể vuông góc với bề mặt của lớp ít nhất là 7,2 nm và độ dày của phần vô định hình vuông góc với bề mặt của lớp ít nhất là 19 nm.

Tốt nhất là lớp có nhiệt độ alpha ít nhất là 60°C , tốt hơn là ít nhất là 63°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 63 đến 70°C , tốt nhất là nằm trong khoảng từ 63 đến 65°C .

Mục đích này đạt được tiếp bằng ống, trong đó thành của ống là lớp theo sáng chế.

Cuối cùng, mục đích này đạt được bằng việc sử dụng ống theo sáng chế để ứng dụng trong điều kiện áp suất ít nhất là $12,5\text{ MPa}$.

Theo phương án được ưu tiên của hệ thiết bị phản ứng theo sáng chế, quy trình theo sáng chế và hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế “bao gồm” là “chứa”.

Theo các phương án ưu tiên “phần theo khối lượng” là “phần trăm theo khối lượng”.

Các phương án nêu trên được đề cập để thu được tốt hơn các đặc tính cơ học được cải thiện hơn nữa của hỗn hợp polyetylen đa hình thái thu được. Kết quả tốt nhất đạt được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều các phương án ưu tiên nêu trên. Tương tự, các phương án trên đây để thu được tốt hơn hoặc tốt nhất sự cải thiện tốt nhất của các đặc tính cơ học.

Các polyme polyetylen đa hình thái đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Hệ polyetylen đa hình thái thường chứa thành phần có khối lượng phân tử cao (HMW) và thành phần có khối lượng phân tử thấp (LMW). Thành phần HMW góp phần vào các đặc tính cơ học tốt cho hệ, trong khi thành phần LMW tạo ra khả năng xử lý tốt. Các đặc tính cơ học được cải thiện có thể đạt được bằng cách làm tăng khối lượng phân tử của thành phần HMW. Việc kết hợp giữa polyme polyetylen đa hình thái có tỷ trọng cao với thành phần copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao cụ thể và phần copolyme polyetylen có khối lượng phân tử cao có thể dẫn đến polyme tạo ra đặc tính cân bằng đáp ứng được yêu cầu của PE125 và sự phát triển chậm của vết nứt (slow crack growth - SCG) tốt với độ bền chống lún võng tốt. Ngoài ra, các thành phần này có thể được phối trộn đồng nhất với việc đưa vào khối lượng phân tử rất cao.

Sáng chế đề xuất hệ thiết bị phản ứng để polyme hóa polyetylen đa hình thái. Hệ bao gồm thiết bị phản ứng thứ nhất, thiết bị phản ứng thứ hai, thiết bị phản ứng thứ ba và bộ phận loại bỏ hydro được đặt giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai.

Polyetylen cạn kiệt hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất tác động đến polyme hóa của có khối lượng phân tử cao trong các thiết bị phản ứng tiếp theo. Cụ thể là, có khối lượng phân tử cao dẫn đến các đặc tính cơ học được cải thiện của polyetylen mà

có lợi cho ứng dụng sản phẩm khác nhau bao gồm đúc phun, đúc thổi và ép đùn. Chất xúc tác để tạo ra nhựa polyetylen đa hình thái của sáng chế được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác một vị trí duy nhất bao gồm chất xúc tác trên cơ sở metanloxe và chất xúc tác trên cơ sở không phải metanloxe hoặc trên cơ sở crom có thể được sử dụng, tốt hơn là chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc chất xúc tác một vị trí duy nhất thông thường. Chất xúc tác thường được sử dụng cùng với các chất đồng xúc tác 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 (tốt nhất là n-hexan) được sử dụng. Chất xúc tác phối hợp, etylen, hydro và tùy ý comonome α -olefin được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất sau đó được chuyển vào bộ phận loại bỏ hydro để loại bỏ nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng của hydro, các khí không phản ứng và một số chất bay hơi trước khi được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục polyme hóa. Polyetylen thu được từ thiết bị phản ứng thứ hai là polyetylen hai hình thái là tổ hợp của sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và của thiết bị phản ứng thứ hai. Polyetylen hai hình thái này sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục 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 từ các thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba.

Sự polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba được thực hiện trong các điều kiện quy trình khác nhau. Kết quả là, polyetylen chứa trong mỗi thiết bị phản ứng có khối lượng phân tử khác nhau. Tốt hơn là, polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao lần lượt được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai và thiết bị phản ứng thứ ba.

Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ nhất đề cập đến giai đoạn ở đó polyetylen có khối lượng phân tử thấp (LMW) hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình (MMW) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ hai đề cập đến giai đoạn ở đó polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ nhất (HMW1) được tạo ra. Thuật ngữ thiết bị phản ứng thứ ba đề cập đến giai đoạn ở đó polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao thứ hai (HMW2) được tạo ra.

Thuật ngữ LMW đề cập đến polypolyme etylen có khối lượng phân tử thấp được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng 20.000-90.000 g/mol.

Thuật ngữ MMW đề cập đến polypolyme etylen có khối lượng phân tử trung

binh được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 90.000-150.000 g/mol.

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

Thuật ngữ HMW2 đề cập đến polyme polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc siêu cao được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn 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 khi không có mặt comonome để thu được polyme đồng nhất.

Để thu được các đặc tính polyetylen cải thiện theo sáng chế, etylen được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất khi không có mặt comonome để thu được polyetylen LMW có tỷ trọng cao hoặc polyetylen MMW có tỷ trọng $\geq 0,965$ g/cm³ và MI₂ nằm trong khoảng 10-1000 g/10 phút đối với LMW và nằm trong khoảng 0,1-10 g/10 phút đối với MMW. Để thu được tỷ trọng và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ nhất, điều kiện polyme hóa 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 đưa vào thiết bị phản ứng thứ nhất để kiểm soát khối lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ phân tử gam giữa hydro và etylen trong pha hơi có thể thay đổi tùy thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, tỷ lệ phân tử gam 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 nằm trong khoảng 400-850 kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng từ 0,1-95% mol, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,1-90% mol.

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

Theo sáng chế, khi 98,0 đến 99,8% khối lượng của hydro được loại bỏ và polyme hóa trải qua các điều kiện có hydro, polyme có khối lượng phân tử rất cao có thể đạt được theo cách này và độ bền chống va đập Charpy và mô-đun uốn được cải thiện. Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng việc hoạt động ngoài khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng mức hydro loại bỏ, hiệu quả thu được polyme có khối lượng phân tử rất cao theo sáng chế và sự cải thiện độ bền chống va đập Charpy và mô-đun uốn có thể không quan sát được với cùng mức độ. Hiệu quả này rõ rệt hơn trong các khoảng được ưu tiên đã nêu.

Điều kiện polyme hóa của thiết bị phản ứng thứ hai khác biệt đáng kể với điều kiện polyme hóa 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 phân tử gam giữa hydro và etylen không được kiểm soát trong thiết bị phản ứng này do hydro không được đưa 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 nằm trong dòng huyền phù đặc sau khi chảy ra ở bộ phận 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.

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

Sau khi lượng đáng kể của hydro được loại bỏ để đạt được nồng độ theo sáng chế, huyền phù đặc từ bộ phận loại bỏ hydro được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tiếp tục polyme hóa. Trong thiết bị phản ứng này, etylen có thể được polyme hóa bằng hoặc không bằng 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 hữu ích dùng để copolyme hóa bao gồm 4 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Sau khi polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai, huyền phù đặc thu được được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tiếp tục polyme hóa.

HMW2 được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ ba bằng cách polyme hóa etylen bằng tùy ý comonome α -olefin với sự có mặt của LMW hoặc MMW và HMW1 thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. Comonome α -olefin hữu ích dùng để copolyme hóa bao gồm 4 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-buten và 1-hexen.

Để thu được tỷ trọng đích và MI đích trong thiết bị phản ứng thứ ba, điều kiện polyme hóa được kiểm soát và điều chỉnh. Tuy nhiên, điều kiện polyme hóa của thiết bị phản ứng thứ ba là khác biệt 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 tùy ý được đưa vào thiết bị phản ứng thứ ba để kiểm soát khối lượng phân tử của polyetylen. Tỷ lệ phân tử gam giữa hydro và etylen có thể thay đổi tùy thuộc vào MI đích. Tuy nhiên, tỷ lệ phân tử gam được ưu tiên nằm trong khoảng 0,01-2,0. Áp suất polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ ba nằm trong khoảng 250-900 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng 250-600 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 của sáng chế nằm trong khoảng 30-65 phần theo khối lượng. HMW1 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng 5-40 phần theo khối lượng và HMW2 có mặt trong polyetylen theo sáng chế nằm trong khoảng 10-60 phần theo khối lượng. Cũng có thể là $HMW1 > HMW2$ hoặc $HMW1 < HMW2$ tùy thuộc vào điều kiện polyme hóa được dùng.

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

Định nghĩa và phương pháp đo

MI_2 , MI_5 , MI_{21}^a : Chỉ số dòng nóng chảy (MI) của polyetylen được đo theo ASTM D 1238 và được biểu diễn theo g/10 phút xác định độ chảy của polyme trong điều kiện thử nghiệm ở 190°C với lần lượt tải trọng là 2,16 kg, 5 kg và 21,6 kg.

MI_5^b : Chỉ số dòng nóng chảy (MI) được xác định theo ISO1133 ở 190°C và được hiển thị theo g/10 phút. Tải trọng trong điều kiện tốc độ dòng nóng chảy được xác định và được hiển thị dưới dạng chỉ số dưới, MI_5 được đo trong điều kiện tải trọng 5 kg.

Tỷ trọng^a: tỷ trọng của polyetylen được đo bằng cách quan sát mức mà vi hạt chìm trong ống gradient cột chất lỏng, so với các chuẩn tỷ trọng đã biết. Phương pháp này là xác định chất dẻo rắn sau khi nung bằng nhiệt ở 120 °C theo ASTM D 1505.

Tỷ trọng^b: tỷ trọng được đo theo ISO 1183 và được thể hiện bằng đơn vị g/cm³.

Độ nhớt trong (IV): Phương pháp thử nghiệm này bao hàm việc xác định độ nhớt dung dịch hòa tan của HDPE ở 135°C hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) ở 150°C. Dung dịch polyme được tạo ra bằng cách hòa tan polyme

trong Decalin với 0,2% khối lượng/thể tích chất làm ổn định (Irganox 1010 hoặc tương đương). Các chỉ tiết được đưa ra để xác định IV theo tiêu chuẩn ASTM D2515.

Mô-đun uốn: Mẫu được tạo ra và thực hiện thử nghiệm này theo ISO178. Thử nghiệm uốn được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng có trang bị độ võng ba điểm.

Lượng comonome: ^{13}C -NMR định lượng được sử dụng để xác định lượng comonome trong copolyme polyetylen. Các tín hiệu đặc trưng tương ứng với việc kết hợp của 1-buten-1 và/hoặc 1-hexen được nhận diện và tính toán để thu được lượng comonome trong polyme.

Độ kết tinh: Độ kết tinh thường được sử dụng để mô tả đặc điểm bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) theo ASTM D 3418. Mẫu được nhận diện bằng nhiệt độ đỉnh và entanpy, cũng như % độ kết tinh được tính toán từ vùng đỉnh.

Khối lượng phân tử và hệ số đa phân tán (PDI): Khối lượng phân tử trung bình khối (M_w), khối lượng phân tử trung bình số (M_n) và khối lượng phân tử trung bình Z (M_z) theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm gel (sắc ký thẩm gel - GPC).

Hệ số đa phân tán (PDI) được tính toán bằng M_w/M_n

Khoảng 8 mg mẫu được hoà tan trong 8 ml 1,2,4-triclobenzen ở 160°C trong 90 phút. Sau đó, dung dịch mẫu, 200 μl , được bơm vào GPC ở nhiệt độ cao với IR5, thiết bị dò hồng ngoại (Polymer Char, Tây Ban Nha) với tốc độ dòng là 0,5 ml/phút ở 145°C trong vùng cột và 160°C trong vùng dò. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm GPC One®, Polymer Char, Tây Ban Nha.

Giới hạn chảy: Thử nghiệm kéo được thực hiện bằng cách kéo dài mẫu và đo vật mang tải theo kích thước mẫu bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng. Trạng thái khác nhau của đặc tính kéo có thể được trích xuất từ đường cong ứng suất-biến dạng. Ứng suất kéo tại điểm chảy là điểm có sự tăng biến dạng không dẫn đến việc tăng ứng suất.

Eta747: Độ nhớt ở ứng suất cắt 747 Pa được thực hiện trên DHR-3 đã kiểm soát lưu biến kế quay do ứng suất từ thiết bị TA. bằng cách sử dụng hình học tấm song song 25mm và khoảng cách đo 1,8 mm. Mẫu được nóng chảy trong khuôn nén ở 190°C trong 5 phút. Giới hạn dãn 747 Pa được tác động vào mẫu trong điều kiện nitơ ở 190°C . Sự biến dạng (γ) được theo dõi theo hàm của thời gian. Eta747 được tính toán từ Sự biến dạng ở thời gian dãn cân bằng.

Độ dày lamen (L): Các thông số cấu trúc được phân tích bằng phân tích tia X synchrotron về tán xạ tia X góc nhỏ (Small Angle X-ray Scattering), SAXS và nhiễu xạ

tia X góc rộng (Wide Angle X-ray Diffraction), đo WAXD. Năng lượng phát xạ của tia X là 9 KeV với chiều dài bước sóng là 0,1540 nm. All of Mẫu (bột polyetylen) được làm nóng sơ bộ ở 170°C trong 5 phút và sau đó được nén trong tấm nhôm có kích thước 1,0 x 1,0 x 0,5 cm³ ở cùng nhiệt độ trong điều kiện áp suất ở 30 MPa trong 4 phút. Sau đó, tất cả các mẫu được loại bỏ ngay ở nhiệt độ phòng.

Khoảng lặp lại lamen được xác định bằng cách sử dụng đồ thị của mật độ tán xạ đã hiệu chỉnh Lorentz dưới dạng hàm của véc-tơ tán xạ như sau:

$$L = \frac{2\pi}{q_m}$$

trong đó L là khoảng lặp lại lamen và q_m là vị trí đỉnh cực đại của véc-tơ tán xạ.

Các thông số cấu trúc khác bao gồm độ dày kết tinh (L_c) và độ dày vô định hình (L_a) được tính toán bằng hàm tương quan một kích thước đã được chuẩn hóa (1D). Phương trình này là như sau:

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z + z') - \langle \eta \rangle] \rangle = 2 \int_0^{\infty} (\pi)^{-1} q^2 I(q) \cos(qz) dq$$

trong đó $\langle \rangle$ được chỉ định là mức trung bình chung. $\eta(z)$ và $\langle \eta \rangle$ lần lượt là tỷ trọng điện tử dọc theo lamen bình thường và tỷ trọng điện tử trung bình. q là véc-tơ tán xạ và $I(q)$ là mật độ ở vị trí q . Cuối cùng, L_c được ước tính từ đồ thị giữa $K(z)$ và z như được thể hiện trong Fig. dưới đây. Độ dày vô định hình có thể được đánh giá bằng cách sử dụng phương trình này: $L = L_c + L_a$.

Phân tích cơ động lực (DMA): Các phép đo DMA được thực hiện theo kiểu kéo bằng cách sử dụng thiết bị TA Q800. Mẫu được làm nóng sơ bộ ở 170°C trong 5 phút và sau đó được nén trong điều kiện áp suất (30 ba) ở 170°C trong 4 phút. Mẫu được cắt theo hình chữ nhật có kích thước 0,65 x 2 x 0,05 cm³. Mẫu được tải với lực ở mức 125% và sự biến dạng được điều chỉnh với biên độ là 0,03% ở tần số 40 Hz. Nhiệt độ được thay đổi liên tục với tốc độ làm nóng là 1°C/phút từ -70°C đến 120°C. Kết quả thu được từ DMA là nhiệt độ quy trình phục hồi α .

Mô-đun cứng nguội $\langle G_p \rangle$: Mô-đun cứng nguội có thể được xác định theo ISO 18488:2015(E). Tóm lại, tấm đã nén được tạo ra từ các vi hạt đã phối trộn bằng cách sử dụng đúc ép ở 180°C. Độ dày của tấm đã nén sẽ nằm trong khoảng 0,3+0,05/-0,03 mm. Sau khi ép, mẫu được ủ ở 120±2°C trong 1 giờ. Sau đó, mẫu được làm nguội từ từ đến nhiệt độ trong phòng với tốc độ làm nguội thấp hơn 2°C/phút. Mẫu nghiệm này được dập từ các tấm đã ép theo ISO 1872-2. Phép đo là theo nguyên lý thử nghiệm kéo

chuẩn với ô tải trọng 200N. Trước khi thực hiện thử nghiệm này, mẫu được giữ ở 80°C trong 30 phút để cho phép cân bằng nhiệt. Mẫu thử nghiệm này được mở rộng ở tốc độ không đổi là 20±2 mm/phút cho đến khi biến dạng thực đạt 12.

Mô-đun cứng nguội <Gp> được tính toán dưới dạng thương số trung bình:

Giá trị trung bình chạy trên tất cả N thương số chênh lệch:

$$< Gp > = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i}$$

Việc tính toán <Gp> được thực hiện thường nằm trong khoảng hệ số kéo từ 8 đến 12 và được biểu diễn theo đơn vị MPa.

Thử nghiệm đảo tăng tốc (ACT): Thử nghiệm này được thực hiện bằng HESSEL Ingenieurtechnik GmbH theo chuẩn PAS1075 và biểu diễn thời gian thu được theo giờ (h).

Độ bền chống va đập Charpy: Độ bền chống va đập Charpy được xác định theo ISO179 ở 23°C, 0°C và -30°C và được thể hiện bằng đơn vị kJ/m².

Khả năng chịu áp: Khả năng chịu áp được đánh giá trên các ống 32 mm SDR 11 được tạo ra bằng thiết bị ép đùn CINCINNATI theo ISO 1167. Thời gian hỏng được xác định theo giờ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về hỗn hợp polyetylen đa hình thái

Hỗn hợp polyetylen có tỷ trọng trung bình hoặc cao được thực hiện trong ba thiết bị phản ứng nối tiếp. Etylen, hydro, hexan, chất xúc tác và chất đồng xúc tác TEA (trietyl nhôm) được đưa 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. Hỗn hợp chất xúc tác là ví dụ được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Hungary số 08 00771r. Việc polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất được thực hiện để tạo ra polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình. Tất cả huyền phù đặc polyme đã được polyme hóa từ thiết bị phản ứng thứ nhất sau đó được chuyển vào bộ phận loại bỏ hydro để loại bỏ các khí không phản ứng và một số hexan từ polyme. Áp suất vận hành trong bộ phận loại bỏ hydro được thay đổi nằm trong khoảng 100 đến 115 kPa (áp suất tuyệt đối - abs) tại đó hydro còn sót lại được loại bỏ lớn hơn 98% khối lượng nhưng không lớn hơn 99,8% khối lượng từ hexan trước khi chuyển vào thiết bị phản ứng polyme hóa thứ hai. Một số hexan, etylen và/hoặc comonome mới được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất

(HMW1). Tất cả các polyme đã được polyme hóa từ thiết bị phản ứng thứ hai được đưa vào thiết bị phản ứng thứ ba mà tạo ra polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai (HMW2). Etylen, comonome, hexan và/hoặc hydro được đưa 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 khối lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme như vậy vào bộ phận loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào bộ phận loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Polyme có khối lượng phân tử thấp sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có khối lượng phân tử cao thứ nhất. Cuối cùng, polyme đã được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có khối lượng phân tử cao thứ hai. Thứ ba, copolyme hóa được thực hiện bằng cách nạp 1-buten dưới dạng comonome.

Ví dụ 1 (E1)

Ví dụ 1 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ so sánh 1 chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 115 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ 98,0% khối lượng. Các đặc tính đặc trưng của các polyme đa hình thái này được thể hiện trong Bảng 2. Như có thể quan sát, sự cải thiện cân bằng va đập cứng đã quan sát được khi tỷ lệ phần trăm hydro còn sót lại đã được loại bỏ tăng so với các đặc tính của Ví dụ so sánh 1.

Ví dụ 2 (E2)

Ví dụ 2 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ so sánh 1 chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến một mức là 99,1% khối lượng. Việc vận hành bộ phận loại bỏ hydro trong điều kiện áp suất này dẫn đến việc mở rộng khoảng đặc tính polyme. Như đã thấy trong Bảng 2, tốc độ dòng nóng chảy cuối của E2 là thấp hơn so với tốc độ dòng nóng chảy cuối của CE1 dẫn đến sự cải thiện Độ bền chống 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 Ví dụ so sánh 1 chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 102 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến một mức là

99,9% khối lượng. Việc vận hành bộ phận loại bỏ hydro trong điều kiện áp suất này dẫn đến việc mở rộng khoảng đặc tính polyme. Như đã thấy trong Bảng 2, tốc độ dòng nóng chảy cuối và tỷ trọng của CE2 khá giống với tốc độ dòng nóng chảy cuối và tỷ trọng của E2. Sự suy giảm Độ bền chống 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 khối lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme vào bộ phận loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào bộ phận loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Hydro còn sót lại được loại bỏ đến một mức là 97,9% khối lượng khi bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Polyme có khối lượng phân tử thấp sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có khối lượng phân tử siêu cao. Trong thiết bị phản ứng thứ hai, copolyme hóa được thực hiện bằng cách nạp 1-buten dưới dạng comonome. Cuối cùng, copolyme hai hình thái tại chỗ từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra phần copolyme có khối lượng phân tử cao. Các đặc tính đặc trưng của polyme đa hình thái này được thể hiện trong Bảng 2. Sự cải thiện đáng kể Độ bền chống va đập Charpy ở nhiệt độ phòng có thể thu được bằng cách làm giảm tỷ trọng của polyme cuối khi co-polyme được tạo ra trong cả thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba.

Ví dụ 3 (E3)

Ví dụ 3 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ so sánh 3 chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến một mức là 98,8% khối lượng. Polyme thu được bằng việc vận hành quy trình này có tốc độ dòng nóng chảy là 0,195 g/10 phút (mức tải trọng 5kg) thấp hơn so với giá trị này thu được từ CE3. Như đã thấy trong Bảng 2, đã thấy rằng sự cải thiện cân bằng va đập cứng khi tỷ lệ phần trăm hydro còn sót lại đã được loại bỏ tăng so với các đặc tính của 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 phân có khối lượng phân tử trung bình trước khi chuyển polyme như vậy vào bộ phận loại bỏ hydro. Bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối - abs) để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến một mức là 98,9% khối lượng. Polyme có khối lượng phân tử trung bình sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra

polyme có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất. Cuối cùng, polyme đã được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai. Thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba được vận hành trong điều kiện polypolyme hóa etylen hết hydro. Polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao có thể được xử lý tại chỗ được tạo ra bằng việc vận hành quy trình này dẫn đến việc cải thiện tuyệt vời của Độ bền chống va đập Charpy trong khi vẫn duy trì được mô-đun uốn. UHMWPE thông thường với IV rất cao đã biết rằng không thể đo được MI21. Ví dụ theo sáng chế E4 với IV là 9 dl/g có khả năng dòng nóng chảy tốt so với giá trị của 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 khối lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme như vậy vào bộ phận loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào bộ phận loại bỏ hydro để tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Polyme có khối lượng phân tử thấp sau đó được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ hai để tạo ra polyme có khối lượng phân tử cao thứ nhất. Cuối cùng, polyme đã được tạo ra từ thiết bị phản ứng thứ hai được chuyển vào thiết bị phản ứng thứ ba để tạo ra polyme có khối lượng phân tử cao thứ hai. Thứ ba, copolyme hóa được thực hiện bằng cách nạp 1-buten dưới dạng comonome. Như đã thấy trong Bảng 2 và 3, tốc độ dòng nóng chảy cuối của CE4 khá giống với tốc độ dòng nóng chảy cuối của E5. Sự suy giảm Độ bền chống va đập Charpy và mô-đun uốn được thể hiện trong CE4 so với E5, thậm chí đã thể hiện tỷ trọng thấp hơn của E5.

Ví dụ 5 (E5)

Ví dụ 5 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ so sánh 4 chỉ khác là bộ phận loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 115 kPa (áp suất tuyệt đối - abs). Phần hydro còn sót lại từ thiết bị phản ứng thứ nhất được loại bỏ đến một mức là 98,5% khối lượng. Polyme thu được bằng việc vận hành quy trình này có tốc độ dòng nóng chảy là 48 g/10 phút (mức tải trọng 5kg) thấp hơn so với giá trị này thu được từ CE3. Như đã thấy trong Bảng 2, đã thấy rằng sự cải thiện cân bằng va đập cứng khi tỷ lệ phần trăm hydro còn sót lại đã được loại bỏ tăng so với các đặc tính của Ví dụ so sánh 4.

Ví dụ 6 (E6)

Ví dụ 6 được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 4 chỉ khác là comonome nạp vào polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ ba. Polyme được tạo ra bằng quy trình này dẫn đến việc cải thiện tuyệt vời của Độ bền chống 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 thể hiện độ bền chống va đập cao (một va đập có khía mà không có đứt gãy) và mô-đun uốn so với mẫu so sánh, tuy nhiên, chỉ số dòng nóng chảy 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										
Dạng 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
Tổng áp suất, kPa	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Etylen, g	1,100,72	1,100,70	1,100,86	1,100,74	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
Bộ phận loại bỏ hydro										
Áp suất, kPa (áp suất tuyệt đối - abs)	150	115	105	102	150	105	105	150	115	105
Mức 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										
Dạng 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
Tổng áp suất, 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										
Dạng 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
Tổng áp suất, 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 nghĩa là phần trăm theo khối lượng của polyme trong thiết bị phản ứng thứ nhất

W_B nghĩa là phần trăm theo khối lượng của polyme trong thiết bị phản ứng thứ hai

W_C nghĩa là phần trăm theo khối 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
Vi hạt										
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
% 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

Ví dụ liên quan đến ống

Sản phẩm PE đa hình thái thu được từ thiết bị phản ứng thứ ba được làm khô và bột thu được được chuyển đến bước vận hành hoàn thiện tại đó nó được kết hợp với muối than 2-2,5% khối lượng trong thiết bị ép đùn ở 210°C trong điều kiện khí quyển nitơ với 2000 ppm Ca/Zn stearat và 3000 ppm chất làm ổn định phenol/phosphat cản trở và, sau đó ép viên. Tỷ trọng và MI thu được bằng cách sử dụng nhựa đã ép viên.

Ống bằng chất dẻo được tạo ra bằng polyme được đúc ép đùn qua khuôn đúc hình khuyên. ống được tạo ra bằng cách đưa sản phẩm đúc ép đùn này qua ống định cỡ và sau đó vào thùng làm mát tại đó nước được phun lên bề mặt bên ngoài. Quá trình hóa rắn tiến hành từ bề mặt bên ngoài hướng vào bên trong theo kiểu tỏa tròn.

Ví dụ theo sáng chế 7 (E7), Ví dụ theo sáng chế 8 (E8) và Ví dụ so sánh 5 (CE5) được tổng hợp bằng công nghệ đa hình thái theo quy trình mô tả trên đây và 1-hexen được sử dụng dưới dạng comonome. Mẫu so sánh 5 được tạo ra bằng công nghệ hai hình thái bao gồm LMW và HMW với comonome 1-hexen. Ví dụ so sánh, CE6, được chọn từ Ví dụ 7 của EP 1417260 B1.

Điều kiện polyme hóa và các đặc tính polyme được thể hiện lần lượt trong Bảng 3-4. Kết quả thử nghiệm và phân tích được đưa vào và ghi lại đối với hợp chất.

Bảng 3. Điều kiện polyme hóa theo sáng chế và Ví dụ so sánh.

Điều kiện	Đơn vị	Ví dụ				
		Ví dụ theo sáng chế E7(E7)	Ví dụ theo sáng chế E8(E8)	Ví dụ so sánh 5 (CE5)	Ví dụ so sánh 6(CE6)	Ví dụ theo sáng chế 9 (E9)
Thiết bị phản ứng thứ nhất						
Tỷ lệ phân tách	%	49-50	54-56	55-57	53 - 56	54-57
Nhiệt độ	°C	81-85	81-85	81-85	81 - 85	81-85
Áp suất	MPa	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7	0,6-0,7
Tốc độ dòng hexan	L/h	62,5	70,6	70,4	30	65,5
Tốc độ dòng etylen	L/h	1416,1	1566,0	1566,0	1351,9	1581,4
Tốc độ dòng hydro	NL/h	110,6	122,1	129,96	180	105,9
Tốc độ dòng chất xúc tác	g/h	6,4	6,5	6,3	1,6	6,4

Thiết bị phản ứng thứ hai						
Tỷ lệ phân tách	%	10-12	11-13	10-12	43 - 47	10-12
Nhiệt độ	°C	70-75	70-75	70-75	70 - 75	70-75
Áp suất	MPa	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3
Tốc độ dòng hexan	L/h	148,6	156,7	156,6	714	146,7
Tốc độ dòng etylen	L/h	1051,0	1051,0	1051,0	2332,3	1051,0
Tốc độ dòng hydro	NL/h	0	0	0	1,5	0
Comonome	Kg/h	0,25	0,28	0,33	0,5	0,24
Việc loại bỏ hydro	%	98,92	98,77	98,82	97,2	98,85
Áp suất nhanh	MPa	0,0052	0,0068	0,0061	0,002-0,004	0,0055
Dạng comonome	-	1-hexen	1-hexen	1-hexen	1-buten	1-hexen
Thiết bị phản ứng thứ ba						
Tỷ lệ phân tách	%	38-40	31-33	31-33	-	31-36
Nhiệt độ	°C	70-75	70-75	70-75	-	70-75
Áp suất	MPa	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3	0,15-0,3
Tốc độ dòng hexan	L/h	164	172	172	-	168
Tốc độ dòng etylen	L/h	2090	1760	1752	-	1965
Tốc độ dòng hydro	NL/h	8,4	1,4	1,03	-	6,4
Comonome	Kg/h	0,91	0,6	0,72	-	0,53
Dạng comonome	-	1-hexen	1-hexen	1-hexen	-	1-hexen

E7, E8 và E9 thể hiện khả năng chịu áp cao hơn ở 20°C ở ứng suất tiếp tuyến khác nhau nằm trong khoảng từ 12,0 đến 13,2 MPa so với Ví dụ so sánh. Thậm chí E7, E8, E9 và CE5 được tạo ra từ quy trình theo sáng chế, hỗn hợp polyetylen đa hình thái đặc hiệu có các đặc tính tăng cường về khả năng chịu áp. Độ dày của khoảng lặp lại lamen (L), độ dày vô định hình (La) và độ dày kết tinh (Lc) của E7, E8 và E9 đảm bảo độ cứng của cấu trúc tinh thể dẫn đến khả năng chịu áp vượt trội. Kết quả thu được củng cố hiệu quả của phân bố khối lượng phân tử siêu cao với lượng comonome 1-hexen và sự phân bố thích hợp đối với các đặc tính polyme. Phù hợp với các kết quả của DMA, cũng quan sát được nhiệt độ alpha cao hơn ở E7, E8 và E9 so với CE6. Nhiệt độ alpha cao hơn nghĩa là phần tinh thể của polyme tốt hơn.

Bảng 4. Đặc tính polyme theo sáng chế và Ví dụ so sánh.

Đặc tính	Đơn vị	Ví dụ					
		Ví dụ theo sáng chế 7 (E7)	Ví dụ theo sáng chế 8 (E8)	Ví dụ so sánh 5 (CE5)	Ví dụ so sánh 6 (CE6)	Ví dụ so sánh 7 (CE7)	Ví dụ theo sáng chế 9 (E9)
Thiết bị phản ứng thứ nhất							
MFR ₂ ^a	g/10 phút	118	204	224	340	NA	105
Thiết bị phản ứng thứ hai							
MFR ₂ ^a	g/10 phút	6,44	2,24	2,377	NA	NA	11,35
Tỷ trọng ^a	g/cm ³	0,9527	0,9636	0,9587	NA	NA	0,9662
Thiết bị phản ứng thứ ba (Hộp chất màu đen)							
Tỷ trọng ^b	g/cm ³	0,9595	0,9594	0,9557	0,959	0,951	0,9651
MFR ₅ ^b	g/10 phút	0,275	0,222	0,167	0,21	0,21	0,113
Lượng 1-buten	%mol	-	-	-	-	0,45	
Lượng 1-hexen	%mol	0,52	0,61	0,77	0,77	-	0,23
Độ kết tinh	%	60,75	60,45	55,68	59,72	NA	68,84
Mw	g/mol	275426	254894	268019	267811	226400	300178
Mn	g/mol	12323	11990	13021	10136	NA	10061
Mz	g/mol	1827733	1392473	1523043	186469	NA	2074528
PDI	-	22,35	21,26	20,58	26,4	15,61	29,83
Ứng suất chảy	Mpa	26,11	25,35	22,64	24,21	24,25	30
Eta ₇₄₇	Pa.s	995	995	1348	842	NA	1975
L bởi tia X	Nm	28,72	26,78	25,83	NA	NA	28,97
Lc bởi tia X	Nm	7,33	7,23	7,10	NA	NA	8,22
La bởi tia X	Nm	21,38	19,55	18,72	NA	NA	20,75
Nhiệt độ alpha	°C	63,93	63,46	NA	58,17	NA	64,46
<Gp> bởi Kiwa	-	44,77 ± 0,96	58,81 ± 1,12	NA	74,21 ± 3,79	NA	NA

Độ bền chống va đập Charpy (23°C)	kJ/m ²	19,8	25,1	49,9	33,69	NA	21,78
Độ bền chống va đập Charpy (0°C)	kJ/m ²	13,3	16,7	35,9	25,46	NA	18,66
Độ bền chống va đập Charpy (-30°C)	kJ/m ²	6,59	8,07	16,1	11,37	NA	13,01
Khả năng chịu áp ở 20°C							
13,2 MPa	H	246	108	22	NA	81,17	292
13,0 MPa	H	284	146	54	NA	86,6 và 214,93	NA
12,6 MPa	H	1569	317	127	NA	NA	NA
12,4 MPa	H	> 2500	1157	162	156	NA	>4000
12,0 MPa	h	> 2500	> 2500	278	208	NA	>4000

Các dấu hiệu được đề cập đến trong phần mô tả trên đây và trong yêu cầu bảo hộ có thể, cả riêng rẽ lẫn ở dạng kết hợp bất kỳ, là chất liệu giúp hiểu rõ sáng chế ở các dạng khác nhau của nó.

YÊU CẦU BẢO HỘ

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

(a) thiết bị phản ứng thứ nhất;

(b) bộ phận loại bỏ hydro được bố trí giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bao gồm ít nhất một thiết bị nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn là được chọn từ bơm chân không, máy nén, máy thổi, bơm phun hoặc dạng kết 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 tuyệt đối - abs);

(c) thiết bị phản ứng thứ hai; và

(d) thiết bị phản ứng thứ ba.

quy trình này bao gồm:

(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 tính theo tổng lượng khí có mặt trong pha hơi trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được polyetylen có khối lượng phân tử thấp có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 20.000 đến 90.000 g/mol, có mật độ $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ và MI_2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 g/10 phút hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng cao hơn 90.000 đến 150.000 g/mol có tỷ trọng ít nhất là $0,965 \text{ g/cm}^3$, và có MI_2 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 g/10 phút;

(ii) loại bỏ trong bộ phận loại bỏ hydro với lượng nằm trong khoảng từ 98,0 đến 99,8% khối lượng của hydro chứa 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 tuyệt 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 của α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon 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 khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng cao hơn

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

(iv) polyme hóa etylen, và tùy ý comonome của α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon 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 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 mặt hydro để thu được polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng cao hơn 150.000 đến 1.000.000 g/mol hoặc homopolyme hoặc copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng cao hơn 1.000.000 đến 5.000.000g/mol, hỗn hợp polyetylen đa hình thái chứa:

(A) 40 đến 65 phần trăm theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 60 phần trăm khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc trung bình;

(B) 10 đến 20 phần trăm theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 15 phần trăm khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất; và

(C) 25 đến 40 phần trăm theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 38 phần trăm khối lượng copolyme polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai, trong đó tỷ lệ M_w/M_n giữa khối lượng phân tử trung bình khối M_w và khối lượng phân tử trung bình số M_n của hỗn hợp polyetylen đa hình thái nằm trong khoảng từ 10 đến đến 40, tốt hơn là 20 đến 30, trong đó M_w và M_n lần lượt được xác định bằng sắc ký thẩm gel.

trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái có độ kết tinh ít nhất là 60%, tốt hơn là từ 60% đến 70% được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó thiết bị khử áp lực cho phép điều chỉnh áp suất vận hành trong trong bộ phận loại bỏ hydro đến áp suất

nằm trong khoảng từ 103 đến 145 kPa (abs), tốt hơn nếu 104-130 kPa (abs), tốt nhất nếu từ 105 đến 115 kPa (abs).

3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bộ phận loại bỏ hydro còn bao gồm cột cắt để tách hydro và chất pha loãng lỏng.

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% khối lượng hydro, tốt hơn nữa là 98,0-99,5% khối lượng, và tốt nhất nếu là 98,0 đến 99,1% khối lượng.

5. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó áp suất vận hành trong bộ phận loại bỏ hydro là nằm trong khoảng 103-145kPa (abs), tốt hơn nếu 104-130kPa (abs), và tốt nhất nếu từ 105 đến 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 khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 200.000 đến 400.000 g/mol, tốt hơn nếu từ 250.000 đến 350.000 g/mol, đo được bằng 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 có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 8.000 đến 20.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 15.000 g/mol, đo được bằng 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 khối lượng phân tử trung bình Z từ 800.000 đến 3.000.000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.000.000 đến 2.500.000 g/mol, đo được bằng 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 mật độ nằm trong khoảng từ 0,940 đến 0,965 g/cm³ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³, tốt

hơn là nằm trong khoảng từ 0,958 đến 0,963 g/cm³, theo ISO 1183 và/hoặc chỉ số dòng nóng chảy MI₅^b nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 g/10 phút.

10. 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 khoảng lặp lại lamen trung bình bao gồm phần tinh thể và phần vô định hình trong đó phần tinh thể có độ dày trung bình ít nhất là 7,2 nm và phần vô định hình có độ dày trung bình ít nhất là 19 nm.

11. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhiệt độ alpha của hỗn hợp polyetylen đa hình thái ít nhất là 60°C, tốt hơn là ít nhất là 63°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 63 đến 70°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 63 đến 65°C.