



(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)



1-0038638

(51)⁷ C08F 2/00; B29D 23/00; C08F 2/01; (13) B
F16L 9/12; C08F 2/18; C08L 23/04;
C08L 23/06; B01J 19/00; C08F 2/12

(21) 1-2019-01839

(22) 07/09/2017

(86) PCT/EP2017/072485 07/09/2017

(87) WO2018/046608 15/03/2018

(30) 16188322.8 12/09/2016 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/07/2019 376A

(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 VÀ ỐNG

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

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 nếu, 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, toàn bộ các hydro từ thiết bị phản ứng thứ nhất cần được loại bỏ trước khi hỗn dịch 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 hỗn dịch 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 hỗn dịch đặc polyme bằng cách sử dụng hai nồi chưng cất 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 chưng thứ nhất để ngăn ngừa hiện tượng tắc bơm chuyển hỗn dịch đặc là cần thiết. Hơn nữa, việc làm ấm dung môi mới trước khi chuyển hỗn dịch đặc vào nồi chưng 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.

WO2013/144328 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.

WO2013/113797 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 cập đến hệ thống 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 thiết bị loại bỏ hydro chứa trong thiết bị phản ứng này.

Một mục đích khác của sáng chế là đề cập đến 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.

Đã biết nhiều loại ống trên cơ sở polyetylen trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các yêu cầu đối với tính năng sử dụng chính của ống polyetylen là cường độ thủy tĩnh kéo dài, xác định mức áp suất, độ bền với sự phát triển chậm của vết nứt (slow crack growth - SCG), và độ bền phát triển nhanh của vết nứt (rapid crack propagation - RCP). Đối với đặc tính polyme, tỷ trọng của polyetylen càng cao thì cường độ thủy tĩnh theo thời gian càng cao. Để cải thiện khả năng chống nứt do ứng suất của ống polyetylen, cần tăng khối lượng phân tử hoặc giảm tỷ trọng của polyme. Khi tỷ trọng giảm, độ cứng của polyetylen bị suy giảm một cách bất lợi.

Việc phát triển polyetylen để sản xuất ống là một thách thức khá lớn, ví dụ, cải thiện SCG mà không ảnh hưởng tiêu cực đến RCP và khả năng chịu ứng suất cũng như khả năng xử lý từ các thông số trái ngược này.

WO2013/113797 A1 đề cập đến polyme polyetylen đa hình thái và quy trình sản xuất polyme này.

EP 2 354 184 A1 đề cập đến hỗn hợp đúc polyetylen có sự phân bố khối lượng đa hình thái và đối phó với vết nứt/độ cứng, mối liên quan và độ bền chống va đập.

WO2009/147022 A1 đề cập đến hỗn hợp polyme tỷ trọng cao, phương pháp sản xuất nó và ống được làm bằng hỗn hợp này. Hỗn hợp này bao gồm copolyme đa hình thái của etylen và α -olefin.

EP 2 017 302 A1 đề cập đến vật phẩm đúc bao gồm copolyme polyetylen tỷ trọng cao bao gồm copolyme etylen-hexen tỷ trọng cao đa hình thái còn chứa ít nhất một thành phần homopolyme polyetylen có khối lượng phân tử thấp hơn.

WO2007/045415 A1 đề cập đến hỗn hợp polyetylen bao gồm ít nhất hỗn hợp thứ nhất và hỗn hợp thứ hai trong đó hỗn hợp này bao gồm polyetylen có khối lượng phân tử thấp và polyetylen có khối lượng phân tử cao có thể đều được chọn dưới dạng homo- hoặc copolyme.

WO2008/131817 A1 đề cập đến ống hoặc vật phẩm liên quan bao gồm hỗn hợp polyetylen đa hình thái.

JP 2012-067914 A đề cập đến ống polyme được tạo ra bằng hỗn hợp polyme đa hình thái và có độ bền ứng suất cải thiện.

WO2008/049551 A1 đề cập đến vật liệu đúc polyetylen đa hình thái để sản xuất ống có đặc tính cơ học được cải thiện.

Từ giải pháp của tình trạng đã biết, mục đích của sáng chế là đề cập đến ống polyetylen khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, đặc biệt có các đặc tính về độ bền chống va đập đủ để chịu được các tác động trong quá trình lắp đặt và sử dụng lâu dài bao gồm độ bền kéo dài tuyệt vời trong điều kiện áp suất khí hoặc nước được xác định bởi độ bền với sự phát triển chậm của vết nứt (slow crack growth - SCG).

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

(a) thiết bị phản ứng thứ nhất;

(b) thiết loại bỏ hydro được bố trí ở giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bao gồm ít nhất một bình phản ứng được nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn nếu được chọn từ bơm chân không, máy nén, máy thổi, bơm phun hoặc tổ hợp của chúng, thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng 100 - 200 kPa (áp suất tuyệt đối);

(c) thiết bị phản ứng thứ hai; và

(d) thiết bị phản ứng thứ ba.

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

Tốt hơn nếu, thiết loại bỏ hydro còn bao gồm cột cất để phân 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 thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, bao gồm (theo trình tự này):

(a) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất trong sự có mặt của hệ xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro ở lượng nằm trong khoảng 0,1% từ 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 20000 đến 90000 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 90000 đến 150000 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 nếu 0,965 g/cm³, và polyetylen có khối lượng phân tử thấp có MI2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 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;

(b) loại bỏ trong thiết bị loại bỏ hydro ở lượng nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,8% khối lượng của hydro chứa trong hỗn hợp hỗn dịch đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 103 đến 145 kPa (áp suất tuyệt đối) 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 cacbon trong thiết bị phản ứng thứ hai trong sự có mặt của hệ xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và trong sự có mặt của hydro ở 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 150000 đến 1000000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 1000000 đến 5000000g/mol ở dạng homopolyme 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 có 4 đến 12 nguyên tử cacbon trong thiết bị phản ứng thứ ba trong 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 từ 0,1% đến 70% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1% đến 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 khối lượng phân tử cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 150000 đến 1000000 g/mol hoặc homopolyme hoặc copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) cao hơn nằm trong khoảng từ 1000000 đến 5000000g/mol.

Mô tả chi tiết sáng chế

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

Hỗn hợp hỗn dịch đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và đưa vào bước loại bỏ hydro trong thiết bị loại bỏ hydro chứa toàn bộ 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 polyetylen có khối lượng phân tử trung bình. Hơn nữa, hỗn hợp hỗn dịch 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 nếu, việc loại bỏ là loại bỏ 98,0% đến 99,8 % khối lượng của hydro, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,5% khối lượng, tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,1% khối lượng.

Tốt hơn nếu, áp suất vận hành của thiết bị loại bỏ hydro nằm trong khoảng từ 103 đến 145kPa (áp suất tuyệt đối) và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 104 đến 130 kPa (áp suất tuyệt đối), tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 105 đến 115 kPa (áp suất tuyệt đối).

Tốt hơn nếu, bước (a) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình, bước (c) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao, và bước (d) dẫn đến polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc polyetylen có khối lượng phân tử 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 20000-90000 g/mol (thấp), lớn hơn 90000-150000 g/mol (trung thiết bị), lớn hơn trong khoảng từ 150000-1000000 g/mol (cao) và lớn hơn trong khoảng từ 1000000-5000000 g/mol (siêu cao).

Hơn nữa, mục đích này đạt được bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái được sản xuất bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 6, bao gồm;

(A) 30 đến 65, tốt hơn nếu 51 đến 58 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử thấp có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000 g/mol;

(B) 5 đến 40, tốt hơn nếu 12 đến 21 phần khối lượng polyetylenhigh có khối lượng phân tử cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn nằm trong khoảng từ 150000 đến 1000000 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 1000000 đến 5000000g/mol; và

(C) 10 đến 60, tốt hơn nếu 27 đến 33 phần khối lượng 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 150000 đến 1000000 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 1000000 đến 5000000 g/mol. Mục đích này đạt được tiếp bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái chứa:

(A) 51 đến 58 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình;

(B) 12 đến 21 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) 27 đến 33 phần khối lượng polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai.

Tốt hơn nếu, tỷ lệ M_w/M_n giữa khối lượng phân tử trung bình khối M_w của hỗn hợp polyetylen đa hình thái và khối lượng phân tử trung bình số M_n của hỗn hợp polyetylen đa hình thái thấp hơn trong khoảng từ 10 đến 60, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 23, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 15 đến 22.

Tốt hơn nếu, tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 17 đến 22, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 18 đến 22, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 19 đến 22, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 19,59 đến 21,24.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 80000 đến 1.300000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 200000 đến 500000 g/mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 200000 đến 300000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn nữa nếu hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 5000 đến 30000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10000 đến 25000 g/mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10000 đến 15000 g/mol được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn nếu, hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1000000 đến 6000000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong

khoảng từ 1500000 đến 4000000 g/mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1500000 đến 3000000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Tốt hơn nữa, hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³, tốt hơn nữa nếu 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 min, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4 g/10 phút tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,3 g/10 phút.

Tốt hơn nữa, chỉ số dòng nóng chảy MI₅ nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,3 g/10 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,25 g/10 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,23 g/10 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,21 đến 0,22 g/10 phút.

Tốt hơn nữa, tổng lượng comonome tính theo tổng lượng đơn vị monome chứa trong polyetylen có khối lượng phân tử thấp, polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao và polyetylen có khối lượng phân tử cao nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% mol, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1% đến 3% mol.

Mục đích này đạt được tiếp bằng ống được làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái 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 nếu 10.0 MPa hoặc trong điều kiện áp suất khí quyển.

Theo phương án được ưu tiên củ hệ thống thiết bị phản ứng theo sáng chế, quy trình theo sáng chế, hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo sáng chế, ống theo sáng chế và sử dụng 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.

Bất ngờ là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng quy trình trên đây, hỗn hợp polyetylen đa hình thái nêu trên và ống được làm bằng nó giải quyết được các mục đích nêu trên. Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc kiểm soát việc phân bố comonome và cấu trúc tinh thể của polyme bằng cách kiểm soát hydro và lượng comonome trong thiết bị phản ứng thứ hai cải thiện độ bền chống va đập và sự phát triển chậm của vết nứt cao (slow crack growth - SCG) của ống polyetylen được tạo ra từ chế phẩm theo sáng chế.

Sáng chế đề cập đến hệ thống thiết bị phản ứng để polyme hóa polyetylen đa hình thái. Hệ thống 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 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 nó 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 này 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 nếu 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.

Hydrocacbon trơ tốt hơn nếu hydrocacbon béo bao gồm hexan, isohexan, heptan, isobutan. Tốt hơn nếu, hexan (tốt nhất nếu 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. Toàn bộ sản phẩm thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất sau đó được chuyển vào thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ 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 sản phẩm 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.

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 nếu, polyetylen có khối lượng phân tử thấp hoặc polyetylen có khối lượng phân tử trung bình được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất, trong khi polyetylen có khối lượng phân tử cao hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao được tạo ra lần lượt 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 polyetylen có khối lượng phân tử 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 polyetylen có khối lượng phân tử 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 (M_w) nằm trong khoảng 20000-90000 g/mol.

Thuật ngữ MMW đề cập đến polypolyme etylen có khối lượng phân tử trung bình được polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) cao hơn 90000-150000 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 (M_w) cao hơn 150000 đến 5000000 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 (M_w) cao hơn 150000 đến 5000000 g/mol.

LMW hoặc MMW được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất khi không có mặt comonome để thu được homopolyme.

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 $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ và MI_2 nằm trong khoảng từ 5-1000 g/10 phút đối với LMW và 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 nếu 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 nếu 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 nếu 400-850 kPa. Lượng hydro có mặt trong pha hơi của thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng từ 0,1% đến 95% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1% đến 90% mol.

Trước khi được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai, hỗn dịch đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất chứa LMW hoặc polyetylen MMW tốt hơn nếu trong hexan được chuyển vào thiết bị loại bỏ hydro mà có thể có nồi chưng được nối với thiết bị giảm áp tốt hơn nếu 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 hỗn dịch đặc. Áp suất vận hành của thiết bị loại bỏ hydro thường nằm trong khoảng từ 103 đến 145 kPa (áp suất tuyệt đối), tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 104 đến 130 kPa (áp suất tuyệt đối) trong đó từ 98,0% đến 99,8% khối lượng của hydro có thể được loại bỏ, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,5% khối lượng và tốt nhất nếu 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 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 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 68-90°C, tốt hơn nếu 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 hỗn dịch đặc sau khi chảy ra 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 nếu 150-900 kPa, tốt hơn nữa nếu 150-400 kPa.

Việc loại bỏ hydro là kết quả so sánh của lượng hydro có mặt trong hỗn hợp hỗn dịch đặc trước và sau khi đi qua thiết bị 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, hỗn dịch đặc từ thiết bị 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 α -olefin comonome để tạo ra polyetylen HMW1 trong sự có mặt của polyetylen LMW hoặc polyetylen MMW thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất. α -olefin comome hữu ích để copolyme hóa bao gồm C₄₋₁₂, tốt hơn nếu 1-buten và 1-hexen.

Sau khi polyme hóa trong thiết bị phản ứng thứ hai, hỗn dịch 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 α -olefin comonome trong sự có mặt của LMW hoặc MMW và HMW1 thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai. α -olefin comonome hữu ích để copolyme hóa bao gồm C₄₋₁₂, tốt hơn nếu 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 nếu 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 nếu 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 này 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 hỗn dịch đặc được xả ra từ thiết bị phản ứng thứ ba.

Bột polyetylen thu được sau đó có thể được trộn với chất chống oxy hóa và tùy ý chất phụ gia trước khi được ép đùn và được tạo hạt thành các vi hạt.

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.

Khối lượng phân tử và hệ số đa phân tán (PDI): Khối lượng phân tử trung bình khối (Mw), khối lượng phân tử trung bình số (Mn) và khối lượng phân tử trung bình Z (Mz) theo g/mol được phân tích bằng sắc ký thẩm gel (sắc ký thẩm gel - GPC). Hệ số đa phân tán được tính toán bằng Mw/Mn.

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.

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 chi tiết được đưa ra để xác định IV theo tiêu chuẩn ASTM D2515.

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.

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 và/hoặc 1-hexen được nhận diện và tính toán để thu được lượng comonome trong polyme.

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.

Mô-đun uốn: Mẫu thử 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.

Eta747: Độ nhớt ở ứng suất cắt 747 Pa được thực hiện trên DHR-3 đã kiểm soát lưu biến kế quay đo 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 dẻo 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 dẻo cân bằng.

Thử nghiệm dẻo 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.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Chế phẩm polyetylen có tỷ trọng trung thiết bị 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 ở lượng được thể hiện trong Bảng 1. Chất xúc tác Ziegler-Natta có bán trên thị trường được sử dụng. Chế phẩm 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 polyetylen có khối lượng phân tử trung bình. Toàn bộ hỗn dịch đặc polyme đã được polyme hóa từ thiết bị phản ứng thứ nhất sau đó được chuyển vào thiết bị loại bỏ hydro để loại bỏ các khí không phản ứng và một số hexan từ polyme. Áp suất vận hành trong thiết bị loại bỏ hydro được thay đổi nằm trong khoảng từ 100 đến 115 kPa (áp suất tuyệt đối) 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). Toàn bộ 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)

Homopolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có khối lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme như vậy vào thiết bị loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào thiết bị loại bỏ hydro để phân tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi thiết bị loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 115 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 102 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết 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)

Homopolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có khối lượng phân tử thấp trước khi chuyển polyme vào thiết loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào thiết loại bỏ hydro để phân 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối). 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)

Homopolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất để thu được phần có khối lượng phân tử trung bình trước khi chuyển polyme như vậy vào thiết loại bỏ hydro. Thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 105 kPa (áp suất tuyệt đối) để phân 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)

Homopolyme 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 thiết loại bỏ hydro. Hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào thiết loại bỏ hydro để phân tách hỗn hợp không phản ứng ra khỏi polyme. Hydro còn sót lại được loại bỏ 97,6% khối lượng khi thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 150 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 thiết loại bỏ hydro được vận hành ở áp suất là 115 kPa (áp suất tuyệt đối). 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 (mặt 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
Thiết bị loại bỏ hydro										
Áp suất, kPa (áp suất tuyệt đối)	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
Ví 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 200°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.

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 của Ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh.

Toàn bộ các ví dụ theo sáng chế (theo sáng chế) 7,8,9,10 và ví dụ so sánh (So sánh) 5, 6, 7 được tổng hợp bằng công nghệ đa hình thái theo patent liên quan đến quy trình mô tả trên đây. Hỗn hợp polyme được mô tả trong Bảng 4.

Hỗn hợp này và các đặc tính của polyme được điều chỉnh bằng tỷ lệ phân tách, MI, tỷ trọng và lượng comonome khi thay đổi điều kiện polyme hóa. Đối với mẫu so

sánh 4 và mẫu so sánh 5, polyme được tạo ra mà không có bước nạp comonome ở thiết bị phản ứng thứ hai để thu được homopolyme có khối lượng phân tử siêu cao. 1-buten comonome chỉ được bổ sung trong thiết bị phản ứng thứ ba.

1-buten comonome được bổ sung cả trong thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba để thu được copolyme trong phần có khối lượng phân tử siêu cao đối với mẫu theo sáng chế 7,8,9,11 và mẫu so sánh 7. Kết quả GPC của mẫu so sánh 5 và mẫu so sánh 6 chứa homopolyme trong các mẫu thử thiết bị phản ứng thứ hai có khoảng cao hơn về M_w trong hơn 300000 g/mol và M_z lên đến 3.500000 g/mol đã xác nhận phần có khối lượng phân tử siêu cao tăng bằng cách kiểm soát lượng comonome trong thiết bị phản ứng thứ hai. Ngoài ra, sự tuyệt vời về độ bền chống lún võng đã quan sát được bằng Eta 747 của mẫu so sánh 6 cũng hỗ trợ hiệu quả của UHMW.

Mẫu theo sáng chế 5-8 thể hiện độ bền độ bền chống va đập Charpy cao ở 23°C, 0°C và -30°C theo quy trình theo sáng chế đối với polyme đa hình thái hóa. Hơn nữa, với hỗn hợp polyetylen đa hình thái đặc hiệu, mẫu 9 theo sáng chế và mẫu 11 theo sáng chế cũng tạo ra SCG cao hơn từ kết quả ACT so với mẫu so sánh 7. Sự cân bằng cải thiện của SCG với RCP tuyệt vời từ hỗn hợp polyetylen đa hình thái được đề cập đến theo sáng chế.

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

Đặc tính	Đơn vị	Ví dụ							
		Mẫu so sánh 5 (CE5)	Mẫu so sánh 6 (CE6)	Mẫu theo sáng chế 7 (E7)	Mẫu theo sáng chế 8 (E8)	Mẫu theo sáng chế 9 (E9)	Mẫu so sánh 7 (CE7)	Mẫu theo sáng chế 10 (E10)	Mẫu theo sáng chế 11 (E11)
Thiết bị phản ứng thứ nhất									
Tỷ lệ phân tách	%	52-54	48-50	51-53	55-57	55-57	59-60	57-58	55-57
Nhiệt độ	°C	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85
Áp suất	Bar	4,0-5,0	6,0-7,0	5,0-6,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0
Tốc độ dòng hexan	L/giờ	61,4	64,69	76,4	70	70	74,6	76,39	70
Tốc độ dòng etylen	L/giờ	1853,3	1490,3	2189,3	1439,0	1439,0	1595,4	1407,9	1439,0
Tốc độ dòng hydro	NL/giờ	143,1	2,56	352	230	230	176,1	352,01	230
Tốc độ dòng chất xúc tác	g/giờ	5,41	5,68	5,24	1,4	1,4	3,21	3,84	1,4
Thiết bị phản ứng thứ hai									
Tỷ lệ phân tách	%	13-15	11-12	17-19	12-13	12-13	12-13	14-15	12-13

Nhiệt độ	°C	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75
Áp suất	Bar	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Tốc độ dòng hexan	L/giờ	147,6	150,81	162,5	156,2	156,2	160,7	162,52	156,2
Tốc độ dòng etylen	L/giờ	1213,2	1150,9	1891,7	1011,0	1011,0	1046,8	1291,1	1011,0
Tốc độ dòng hydro	NL/giờ	0	0	0	0	0	0	0	0
Comonome	Kg/giờ	0	0	0,2	0,35	0,35	0,247	0,38	0,35
Việc loại bỏ hydro	%	98,94	98,94	98,97	98,89	98,89	98,97	98,99	98,89
Áp suất nhanh	Bar	0,050	0,051	0,048	0,055	0,055	0,048	0,046	0,055
Dạng comonome	-	-	-	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1
Thiết bị phản ứng thứ ba									
Tỷ lệ phân tách	%	33-35	38-40	29-31	32-33	32-33	27-29	28-30	32-33
Nhiệt độ	°C	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75
Áp suất	Bar	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Tốc độ dòng hexan	L/giờ	162,9	166,22	177,9	174,3	174,3	176,1	177,92	174,3
Tốc độ dòng etylen	L/giờ	1718	2085	1985	1718	1718	1536	1533	1718
Tốc độ dòng hydro	NL/giờ	14,1	0,3	4,02	0	0	0	4,02	0
Comonome	Kg/giờ	0,6	0,87	0,43	0,65	0,65	0,596	1,13	0,65
Dạng comonome	-	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1

Bảng 4. Các đặc tính polyme của toàn bộ các ví dụ theo sáng chế và ví dụ so sánh.

Đặc tính	Ví dụ							
	Mẫu so sánh 5 (CE5)	Mẫu so sánh 6 (CE6)	Mẫu theo sáng chế 7 (E7)	Mẫu theo sáng chế 8 (E8)	Mẫu theo sáng chế 9 (E9)	Mẫu so sánh 7 (CE7)	Mẫu theo sáng chế 10 (E10)	Mẫu theo sáng chế 11 (E11)
Thiết bị phản ứng thứ nhất								
MFR ₂ ^a	118	131	190	166	167	209	354	159
Thiết bị phản ứng thứ hai								
MFR ₂ ^a	NA	NA	1,73	2,67	2,67	4,126	0,7	2,12
Lượng 1-buten	-	-	0,75	0,7	0,73	0,51	0,69	0,75
Thiết bị phản ứng thứ ba (Hợp chất màu đen)								
Tỷ trọng ^b	0,96	0,958	0,958	0,958	0,955	0,9577	0,9553	0,9551
MFR ₅ ^b	0,16	0,17	0,22	0,21	0,208	0,243	0,184	0,224
Lượng 1-buten	0,56	0,91	1,1	1,1	1,12	0,92	1,07	1,02
Độ kết tinh	59,17	59,68	58,72	58,54	52,96	57,53	60,89	54,8
Mw	377,280	331,369	284,836	257,759	280,351	164993	283446	257732
Mn	11,647	12,763	13,408	13,155	13,326	6326	14265	16396
Mz	3,512,509	3,564,780	2,531,713	1,606,797	2,046,490	1816088	2886126	1553902
PDI	32,39	25,96	21,24	19,59	21,04	26,08	19,87	15,72
Eta ₇₄₇	NA	1168	NA	804	721	856	778	604
ACT	NA	NA	NA	NA	151	29,5	243	NA

Độ bền chống va đập Charpy (23°C)	26,3	31,45	35,7	49,92	33,33	23,29	34	39,91
Độ bền chống va đập Charpy (0°C)	23	27,4	28,7	29,3	28,16	16,9	28,46	28,6
Độ bền chống va đập Charpy (-30°C)	19,2	13,32	27,8	22,3	14,19	10,23	21,05	20

Các dấu hiệu được đề cập đến trong phần mô tả trên đây và trong yêu cầu bảo hộ có thể, cả riêng rẽ và 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 thống thiết bị phản ứng dùng cho quy trình polyme hóa polyetylen đa hình thái, hệ thống thiết bị phản ứng này bao gồm:

(a) thiết bị phản ứng thứ nhất;

(b) thiết loại bỏ hydro được bố trí ở giữa thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai bao gồm ít nhất một bình phản ứng được nối với thiết bị giảm áp, tốt hơn nếu được chọn từ bơm chân không, máy nén, máy thổi, bơm phun hoặc tổ hợp của chúng, thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất vận hành đến áp suất nằm trong khoảng từ 100 đến 200 kPa (áp suất tuyệt đối);

(c) thiết bị phản ứng thứ hai; và

(d) thiết bị phản ứng thứ ba;

quy trình này bao gồm các bước sau

(i) polyme hóa etylen trong môi trường hydrocacbon trơ trong thiết bị phản ứng thứ nhất trong sự có mặt của hệ xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và hydro ở lượng nằm trong khoảng 0,1% từ 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 (M_w) nằm trong khoảng từ 20000 đến 90000 g/mol, tỷ trọng $\geq 0,965$ g/cm³ và chỉ số dòng nóng chảy MI_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 1000 g/10 phút 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 90000 đến 150000 g/mol, tỷ trọng $\geq 0,965$ g/cm³ và chỉ số dòng nóng chảy MI_2 nằm trong khoảng từ 1 đến 10 g/10 phút;

(ii) loại bỏ hydro trong thiết loại bỏ hydro ở lượng nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,8% khối lượng chứa trong hỗn hợp hỗn dịch đặc thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất ở áp suất nằm trong khoảng từ 103 đến 145 kPa (áp suất tuyệt đối) 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 cacbon trong thiết bị phản ứng thứ hai trong sự có mặt của hệ xúc tác, được chọn từ chất xúc tác Ziegler-Natta hoặc metanloxe, và trong sự có mặt của hydro ở 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) nằm trong khoảng từ 150000 đến 1000000 g/mol hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1000000 đến 5000000 g/mol ở dạng homopolyme hoặc copolyme và chuyển hỗn hợp thu được vào thiết bị phản ứng thứ ba; và

(iv) polyme hóa etylen, và tùy ý comonome α -olefin có 4 đến 12 nguyên tử cacbon trong thiết bị phản ứng thứ ba trong 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 từ 0,1% đến 70% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1% đến 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) nằm trong khoảng từ 150000 đến 1000000 g/mol hoặc homopolyme hoặc copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 1000000 đến 5000000 g/mol

hỗn hợp polyetylen đa hình thái này chứa:

(A) polyetylen có khối lượng phân tử thấp ở lượng nằm trong khoảng từ 51 đến 58 phần khối lượng;

(B) polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ nhất hoặc polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ nhất ở lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 21 phần khối lượng; và

(C) polyetylen có khối lượng phân tử cao thứ hai hoặc copolyme polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao thứ hai ở lượng nằm trong khoảng từ 27 đến 33 phần khối lượng;

trong đó tỷ lệ Mw/Mn giữa khối lượng phân tử trung bình khối Mw của hỗn hợp polyetylen đa hình thái này và khối lượng phân tử trung bình số Mn của hỗn hợp polyetylen đa hình thái này nhỏ hơn 23, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 15 đến 22.

2. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1, trong đó thiết bị giảm áp này cho phép điều chỉnh áp suất vận hành trong thiết loại bỏ hydro đến áp suất nằm trong khoảng từ 103 đến 145 kPa (áp suất tuyệt đối), tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 104 đến 130 kPa (áp suất tuyệt đối), tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 105 đến 115 kPa (áp suất tuyệt đối).
3. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thiết loại bỏ hydro còn bao gồm cột cắt để phân 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 bước loại bỏ là loại bỏ hydro ở lượng nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,8% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 98,0% đến 99,5% khối lượng, và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 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 thiết loại bỏ hydro nằm trong khoảng từ 103 đến 145kPa (áp suất tuyệt đối), tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 104 đến 130kPa (áp suất tuyệt đối), và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 105 đến 115 kPa (áp suất tuyệt đối).
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 khối nằm trong khoảng từ 200000 đến 500000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 200000 đến 300000 g/mol, được đo 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 khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 10000 đến 25000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10000 đến 15000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
8. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có khối lượng phân tử trung bình Z nằm trong khoảng từ 1500000 đến 4000000 g/mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1500000 đến 3000000 g/mol, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.
9. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp polyetylen đa hình thái này có tỷ trọng nằm trong khoảng từ 0,945 đến 0,965 g/cm³, tốt hơn nếu 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 0,4 g/10 phút, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,3 g/10 phút.

10. Hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tổng lượng comonome tính theo tổng lượng đơn vị monome chứa trong polyetylen có khối lượng phân tử thấp, polyetylen có khối lượng phân tử siêu cao và polyetylen có khối lượng phân tử cao nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% mol, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1% đến 3% mol.
11. Ống được làm bằng hỗn hợp polyetylen đa hình thái theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.