(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) **1-0049092**

(51)[7] **C08F 210/16**; F16L 9/12; C08L 23/06; C08L 23/08; C08F 2/00; C08F 4/76

(13) **B**

(21) 1-2017-02722
(22) 21/12/2015
(86) PCT/EP2015/080876 21/12/2015
(87) WO2016/102513 30/06/2016
(30) 1422957.9 22/12/2014 GB
(45) 25/07/2025 448
(43) 25/10/2017 355A
(73) Norner AS (NO)
Dokkvegen 20, NO-3920 PORSGRUNN, NORWAY
(72) DRENG, Tore (NO); Lundquist, Morten (NO); Lindroos, Jarmo (NO).
(74) CÔNG TY LUẬT TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN AMBYS HÀ NỘI (AMBYS HANOI)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ POLYETYLEN NHIỀU THÀNH PHẦN VÀ QUY TRÌNH TẠO RA ỐNG BAO GỒM POLYETYLEN NHIỀU THÀNH PHẦN

(21) 1-2017-02722

(57) Sáng chế đề cập quy trình điều chế polyetylen nhiều thành phần bao gồm bước: (i) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để sản xuất polyme etylen thứ nhất; và (ii) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin, trong sự có mặt của polyme etylen thứ nhất đã nêu, trong giai đoạn polyme hóa thứ hai, trong đó các giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai đã nêu được thực hiện trong sự có mặt của chất xúc tác metanloxen không có chất mang và từng giai đoạn polyme hóa sản xuất ít nhất 5% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần đã nêu, và polyetylen nhiều thành phần đã nêu có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần, phân tử lượng bằng ít nhất 50.000g/mol và mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3, và trong đó sử dụng dung dịch của chất xúc tác metanloxen không có chất mang đã nêu hòa tan trong dung môi. Sáng chế cũng đề cập đến polyetylen nhiều thành phần, quy trình tạo ra ống bao gồm điều chế polyetylen nhiều thành phần và ép đùn polyetylen nhiều thành phần để sản xuất ống, và ống thu bao gồm polyetylen nhiều thành phần này.

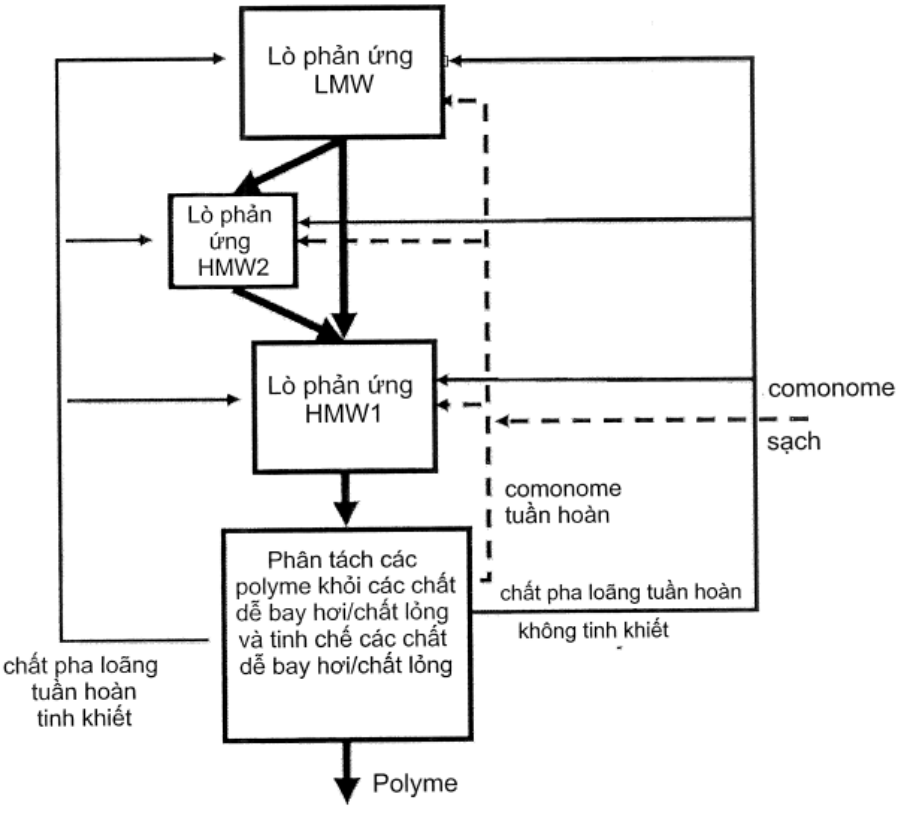


FIG.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn để điều chế polyetylen nhiều thành phần, trong đó ít nhất giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai được thực hiện khi có mặt chất xúc tác metanloxen không có chất mang. Sáng chế cũng đề cập đến polyetylen nhiều thành phần được sản xuất bởi quy trình mà có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần, phân tử lượng bằng ít nhất 50.000g/mol và mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyetylen (PE), và cụ thể là polyetylen tỷ trọng cao (high density polyethylene - HDPE), là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất để sản xuất ống. Polyetylen được sử dụng trong sản xuất ống HDPE cần đáp ứng tiêu chuẩn cơ học nhất định, như độ bền chống va đập, độ dẻo dai và độ bền chống xước, cũng như các yêu cầu hóa học, ví dụ như độ bền chống ăn mòn. Các ống thường được sử dụng với áp suất bên trong cao và phải chịu sức ép cơ học từ bên ngoài. Dù áp suất toàn bộ thường thấp hơn ứng suất đàn hồi của polyme, nhưng sự cố cơ học hầu như luôn xảy ra trước khi polyme bị phân hủy về mặt hóa học. Người ta thường chấp nhận rằng điều này là do sự tồn tại của tính không đồng nhất cục bộ ở kích thước cỡ micromet trong ống polyetylen gây ra sự phân bố ứng suất cục bộ mạnh quanh các khuyết tật mà vượt quá ứng suất đàn hồi. Sự tập trung ứng suất khiến tạo thành và phát triển vết rạn bởi sự nứt của các thớ nhỏ rạn nứt. Về mặt này, việc sử dụng PE với độ không đồng nhất cục bộ thấp nhất có thể có tầm quan trọng lớn. Thông thường, độ không đồng nhất này bắt nguồn từ các chất xúc tác có chất mang trong đó silic oxit hoặc các chất mang vô cơ có liên quan khác được sử dụng, đặc biệt là khi các chất xúc tác metanloxen được quan tâm.

Ống polyetylen đặc biệt thích hợp cho việc lắp đặt đường ống không theo truyền thống bởi tính dẻo, tính biến dạng và tính sẵn có với độ dài lớn. Việc sử dụng phổ biến các kỹ thuật liên quan hiện đại và các phương pháp lắp đặt đường ống nhanh đòi hỏi

các yêu cầu vật liệu cao và đảm bảo hiệu quả thực hiện, đặc biệt là đối với tác động của các vết xước, vết cắt, vết khía và các va chạm không tránh khỏi đối với các kỹ thuật này và tạo điều kiện cho sự phát triển vết nứt chậm (slow crack growth - SCG). Khi lắp đặt các ống bởi các phương pháp lắp đặt không đào hoặc tạo rãnh hiện đại (ví dụ nổ ống hoặc khoan hướng nằm ngang) ống được kéo ngang qua mặt đất. Trong khi thường có lợi thế cao ở chỗ bề mặt đất, ví dụ đường và các công trình khác, không cần xáo trộn và chi phí lắp đặt giảm đáng kể, mặt khác, các phương pháp không đào có bất lợi là xu hướng nhô ra khỏi sỏi, đá, v.v. cao làm xước bề mặt bên ngoài của đường ống theo hướng theo chiều dọc. Hơn nữa, ở đáy của các vết xước theo chiều dọc này, sẽ có ứng suất cắt cục bộ rất cao khi áp suất được đặt bên trong ống. Do đó, không may là, các vết xước này rất có hại vì chúng thường bắt đầu cho các vết nứt lan truyền qua thành mà nếu không thì thậm chí chúng đã không bao giờ bắt đầu.

Các yêu cầu về mức hiệu quả thực hiện của ống này, lần lượt, có nghĩa là polyetylen được sử dụng để sản xuất ống phải đáp ứng được các yêu cầu nhất định. Polyetylen nói chung được sử dụng để sản xuất ống có các đặc tính sau:

Đặc tính	Đơn vị	Khoảng phù hợp
Phân tử lượng (Mw)	g/mol	100.000-500.000
MFR_5	g/10phút	0,2-1,4 (EN12201)
Tỷ trọng	g/cm^3	935-960

Polyetylen có sẵn trong thương mại để sản xuất ống thường được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác crom hoặc chất xúc tác Ziegler Natta. HDPE một thành phần được sản xuất trong lò phản ứng đơn với chất xúc tác crom (Phillips) cho đặc tính tương đối thấp đối với ứng dụng ống đòi hỏi áp lực. Ống HDPE được sản xuất bằng cách sử dụng các chất xúc tác Ziegler Natta thường được điều chế với hai lò phản ứng hoạt động theo chuỗi, một lò phản ứng tạo ra homopolyme có phân tử lượng thấp hơn và một lò phản ứng tạo ra polyme có phân tử lượng cao hơn chứa comonome mà cho đặc tính tốt hơn so với HDPE crom một thành phần. Các chất xúc tác Ziegler Natta cho phép sản xuất polyetylen có phân tử lượng cao, tỷ trọng cao mà cung cấp polyetylen có các đặc tính cơ học được yêu cầu của nó. Tuy nhiên, bất lợi của việc sử dụng các chất xúc tác Ziegler Natta là ở chỗ polyetylen có xu hướng để có sự kết hợp

comonome không đồng đều.

Các chất xúc tác metanloxen là hấp dẫn để sử dụng trong sản xuất ống polyetylen vì chúng đạt được sự kết hợp comonome đồng đều hơn nhiều trong polyme so với chất xúc tác Ziegler Natta và crom. Ở đây, sự kết hợp comonome đồng đều có nghĩa là comonome được kết hợp với số lượng tương tự nhau thành các chuỗi polyme trên toàn bộ phạm vi phân tử lượng. Trái lại với các chất xúc tác Ziegler Natta, comonome thường được kết hợp chỉ trong các chuỗi polyme với phân tử lượng nhất định. Đặc tính kết hợp comonome được cải thiện với metanloxen sẽ cải thiện đáng kể, ví dụ, sự phát triển vết nứt chậm và sự lan truyền vết nứt nhanh chóng của polyme mà có ảnh hưởng quyết định đến các đặc tính của ống.

Các chất xúc tác metanloxen hiện nay được khai thác ở quy mô thương mại để sản xuất polyetylen cho việc sản xuất ống thấp hơn nhiều so với các chất xúc tác Ziegler Natta. Khi các chất xúc tác metanloxen được sử dụng trong các quy trình quy mô thương mại, chúng có xu hướng được sử dụng trên các chất mang hoặc chất nền bên ngoài. Việc sử dụng các chất nền tránh các vấn đề tích tụ bẩn ở lò phản ứng, hình thái của polyme kém và mật độ khối của polyme thấp mà thường gặp phải khi chứa metanloxen không có chất mang. Tuy nhiên, các chất xúc tác metanloxen có chất mang có hoạt tính tương đối thấp và luôn tạo ra polyetylen có phân tử lượng tương đối thấp, có nghĩa là chúng không thích hợp để sản xuất ống. Do hoạt tính polyme hóa thấp, các chất xúc tác metanloxen có chất mang cũng tạo ra polyetylen với hàm lượng tro cao và hàm lượng gel cao. Như được mô tả ở trên, do tính không đồng nhất cục bộ trong cấu trúc polyme, hàm lượng tro cao và hàm lượng gel cao thường dẫn đến các sự cố cơ học trong ống, nghĩa là các vết nứt và vỡ. Chúng cũng thường ảnh hưởng đến sự xuất hiện và hiệu quả thực hiện của đường ống bằng cách tạo ra độ gồ ghề trên bề mặt bên trong và bên ngoài mà có hiệu quả, ví dụ, với khả năng chảy của chất lỏng. Ngoài ra, hàm lượng tro cao có ảnh hưởng đến các đặc tính điện của polyme dẫn đến độ dẫn điện cao hơn.

Silic oxit thường được sử dụng làm chất mang trong các chất xúc tác metanloxen có chất mang và do đó còn lại trong polyme được sản xuất. Silic oxit là vật liệu cứng và sẽ làm xước thép. Các hạt silic oxit có mặt trong polyme sẽ làm xước bề mặt kim loại của thiết bị xử lý polyme nóng chảy, ví dụ các máy ép đùn hoặc các khuôn ép, cả

trong nhà máy sản xuất polyme cũng như ở dạng nóng chảy sau này thành các sản phẩm hữu ích khi polymer chảy dọc theo các bề mặt kim loại, dưới áp suất nóng chảy của hàng trăm thanh. Việc làm xước liên tục theo thời gian dẫn đến thiết bị xử lý polymer nóng chảy cuối cùng cũng bị mòn.

Ngoài ra, mức độ của các hạt tạp chất, ví dụ silic oxit, trong polyme được tạo thành rất quan trọng vì lượng của, ví dụ, chất xúc tác, dư bên trong polyme có vai trò quan trọng trong việc xác định ứng dụng mà polymer có thể được sử dụng. Ví dụ, màng có độ bền và độ trong cao, các thiết bị điện tử, phương tiện quang học và bao bì dược phẩm đòi hỏi mức dư lượng tối thiểu trong polyme.

Công bố sáng chế số WO98/58001 bộc lộ quy trình điều chế polyetylen để sản xuất ống, trong đó thực hiện quá trình polyme hóa nhiều giai đoạn sử dụng chất xúc tác metanloxen. Hydro có mặt trong giai đoạn thứ nhất của quá trình polyme hóa nhưng bị cháy hoàn toàn trong đó để quá trình polyme hóa giai đoạn thứ hai xảy ra không có mặt hydro. Quá trình polyme hóa giai đoạn thứ nhất sản xuất polyme có phân tử lượng thấp hơn và quá trình polyme hóa giai đoạn thứ hai sản xuất polyme có phân tử lượng cao hơn.

WO98/58001 được tập trung vào việc sử dụng các chất xúc tác metanloxen có chất mang. Tài liệu này dẫn dắt rằng đó là mong muốn cụ thể mà phức hợp metanloxen được mang trên chất nền rắn để sử dụng trong các quá trình polyme hóa. Các chất nền được ưu tiên là các hạt xốp như các oxit vô cơ, ví dụ silic oxit, nhôm oxit, silic oxit-nhôm oxit, ziricon oxit, các halogenua vô cơ hoặc các hạt polyme xốp. Tất cả các ví dụ trong WO98/58001 sử dụng các chất xúc tác metanloxen có chất mang.

WO98/58001 dẫn dắt là quy trình của nó mang lại polyetylen có tốc độ chảy theo khối lượng MFR_2 (melt mass-flow rate – MFR) nằm trong khoảng 0,01 đến 100g/10phút, phân tử lượng trung bình khối nằm trong khoảng 30.000 đến 500.000g/mol, điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 100 đến 165°C và độ kết tinh nằm trong khoảng 20 đến 70%. Các ví dụ của WO98/58001 minh họa quá trình điều chế nhiều polyetylen. Giá trị MFR_2 của các polyme được sản xuất luôn lớn hơn 1g/10phút (dựa vào cực tiểu 0,01g/10phút ở trên của khoảng) và trong nhiều trường hợp thì lớn hơn đáng kể với một số ví dụ sản xuất các polyme có giá trị MFR_2 là 43 và

32g/10phút. Không có polyetylen nào trong số các polyetylen được sản xuất trong các ví dụ của WO98/58001 có giá trị MFR_2 <0,1g/10phút (MFR_5 = 0,2 - 0,5g/10phút đối với ống chịu áp lực) mà là giá trị lý tưởng cho việc sản xuất ống polyetylen. Như được thể hiện trong các ví dụ trong phần sau, điều này phù hợp phát hiện của người nộp đơn rằng không thể sản xuất polyetylen phù hợp cho sản xuất ống (tức là phân tử lượng cao và MFR_2 thấp) sử dụng chất xúc tác có chất mang được minh họa trong WO98/58001.

US2011/0091674 bộc lộ các copolyme (chất đồng trùng hợp) nhiều thành phần của etylen và quá trình điều chế chúng theo quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác metanloxen. Chất xúc tác được sử dụng ở dạng rắn, hoặc là ở trên nền dạng hạt như silic oxit, trên alumoxan được hóa rắn, hoặc là như các hạt rắn được điều chế sử dụng kỹ thuật hóa rắn nhũ tương.

WO2013/113797 bộc lộ quy trình sản xuất polyetylen nhiều thành phần sử dụng quy trình polyme hóa ba giai đoạn. WO2013/113797 được tập trung vào việc sử dụng hệ thống xúc tác Ziegler Natta cho quy trình polyme hóa.

WO2013/091837 bộc lộ các cấu tử bis(indenyl) có cầu, các phương pháp điều chế của chúng, và việc sử dụng của chúng trong điều chế các phức hợp metanloxen mà có thể được sử dụng trong quá trình polyme hóa etylen.

Cần phát triển quy trình polyme hóa polyetylen dựa trên metanloxen mà thực hiện với sự tích tụ bẩn trong phản ứng thấp và hoạt tính cao mà thu được polyetylen phù hợp cho sản xuất ống. Polyetylen phải có phân tử lượng cao, MFR_5 thấp, mật độ khối cao (thể hiện hình thái hạt tốt) và hàm lượng tro và gel thấp một cách lý tưởng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Quan điểm từ khía cạnh thứ nhất của sáng chế cung cấp quy trình điều chế polyetylen nhiều thành phần bao gồm các bước:

(i) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để sản xuất polyme etylen thứ nhất; và

(ii) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin, với sự có mặt của polyme etylen thứ nhất đã nêu, trong giai đoạn polyme hóa thứ hai, trong đó các giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai đã nêu được thực hiện trong sự có mặt của chất xúc tác metanloxen không có chất mang và từng giai đoạn polyme hóa sản xuất ít nhất 5% theo trọng lượng của polyetylen nhiều thành phần đã nêu, và

polyetylen nhiều thành phần đã nêu có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần, phân tử lượng bằng ít nhất 50.000g/mol và mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3, và trong đó dung dịch của chất xúc tác metanloxen không có chất mang đã nêu trong dung môi được sử dụng.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp polyetylen nhiều thành phần có thể thu được bởi quy trình như được định rõ ở trên.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp polyetylen nhiều thành phần thu được bởi quy trình như được định rõ ở trên.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp polyetylen nhiều thành phần chứa metanloxen bao gồm:

i) phân bố phân tử lượng nhiều thành phần;

ii) phân tử lượng bằng ít nhất 50.000g/mol;

iii) MFR_2 nhỏ hơn 0,2g/10phút;

iv) MFR_5 nhỏ hơn 1g/10phút;

v) mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3; và

vi) hàm lượng tro nhỏ hơn 800 phần triệu (ppm) theo trọng lượng.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp quy trình tạo ra ống bao gồm:

i) điều chế polyetylen nhiều thành phần bởi quy trình như được định rõ ở trên; và

ii) ép đùn polyetylen nhiều thành phần đã nêu để sản xuất ống.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp ống có thể thu được bởi quy trình như được định rõ ở trên.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp ống thu được bởi quy trình như được định rõ ở trên.

Quan điểm từ khía cạnh nữa của sáng chế cung cấp ống bao gồm polyetylen nhiều thành phần chứa metanloxen như được định nghĩa ở trên.

Định nghĩa

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "polyetylen" đề cập đến polyme mà bao gồm ít nhất 50% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 75% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 85% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là ít nhất 90% theo trọng lượng của các đơn vị được dẫn xuất từ etylen.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “homopolyme (polyme đồng nhất) etylen” đề

cập đến polyme mà bao gồm chủ yếu là các đơn vị lặp lại dẫn xuất từ etylen. Các homopolyme có thể, ví dụ, gồm ít nhất 99% theo trọng lượng, tốt hơn là 99,5% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 99,9% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là ít nhất 99,95% theo trọng lượng, ví dụ 100% theo trọng lượng, của các đơn vị lặp lại dẫn xuất từ etylen.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "copolyme (chất đồng trùng hợp) etylen" đề cập đến polyme bao gồm các đơn vị lặp lại từ etylen và ít nhất một monome khác. Trong các copolyme điển hình, ít nhất 0,05% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 0,1% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là ít nhất 0,4% theo trọng lượng của các đơn vị lặp lại dẫn xuất từ ít nhất một monome khác etylen. Các copolyme etylen điển hình sẽ không chứa nhiều hơn 15% theo trọng lượng của các đơn vị lặp lại dẫn xuất từ các monome khác etylen.

Như được sử dụng ở đây, % theo trọng lượng được thể hiện tương ứng với trọng lượng của polyetylen trừ khi có chỉ thị khác.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ "thấp hơn" và "cao hơn" được sử dụng một cách tương đối. Do đó, polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn thì có phân tử lượng thấp hơn polyme có phân tử lượng cao hơn.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ polyme LMW đề cập đến polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ polyme HMW1 đề cập đến copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ polyme HMW2 đề cập đến copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai. HMW1 và HMW2 có phân tử lượng cao hơn polyme LMW. Một trong số HMW1 hoặc HMW2 có thể có phân tử lượng cao nhất hoặc chúng có thể có cùng phân tử lượng.

Bất cứ khi nào thuật ngữ "phân tử lượng" được sử dụng, thì đó là phân tử lượng (molecular weight - Mw) trung bình khối trừ khi có chỉ thị khác.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "nhiều thành phần" đề cập đến polyme gồm có nhiều thành phần hoặc phần, mà đã được sản xuất dưới các điều kiện polyme hóa nhiều giai đoạn dẫn đến có phân tử lượng trung bình khối khác nhau và sự phân bố phân tử lượng đối với các thành phần và/hoặc theo hàm lượng comonome khác nhau. Tiền tố "nhiều" đề cập đến số lượng các thành phần khác nhau có mặt trong polyme.

Do đó, ví dụ, polyme bao gồm chỉ hai thành phần được gọi là "hai thành phần" và polyme bao gồm chỉ ba thành phần được gọi là "ba thành phần".

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "phân bố phân tử lượng nhiều thành phần" đề cập đến dạng đường cong phân bố phân tử lượng, tức là sự xuất hiện của đồ thị phần trọng lượng polyme như hàm của phân tử lượng của nó. Polyetylen có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần có thể thể hiện hai hoặc nhiều cực đại hoặc bằng ít nhất được mở rộng rõ ràng khi so sánh với các đường cong cho các thành phần riêng rẽ. Ngoài ra, nhiều thành phần có thể thể hiện như chênh lệch về đường cong nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh của các thành phần. Trái lại với polyme gồm một thành phần được sản xuất dưới các điều kiện polyme hóa không đổi được đề cập đến ở đây như một thành phần.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "hợp phần nhiều thành phần" đề cập đến hợp phần bao gồm nhiều thành phần hoặc phần, mà từng thành phần hoặc phần là khác nhau trong hợp phần. Tốt hơn là, từng thành phần hoặc phần có hợp phần cấu tử khác nhau. Do đó, ví dụ, hợp phần bao gồm homopolyme etylen, copolyme etylen bao gồm 0,1% theo trọng lượng comonome là hợp phần nhiều thành phần, cụ thể là hợp phần có hai thành phần.

Như được sử dụng ở đây, thuật nhữ "polyme hóa nhiều giai đoạn" đề cập đến quá trình polyme hóa mà được thực hiện trong hai hoặc nhiều hơn hai giai đoạn. Từng giai đoạn nói chung được thực hiện trong lò phản ứng riêng rẽ. Thuật ngữ polyme hóa nhiều giai đoạn được sử dụng một cách thay thế được với polyme hóa nhiều bước.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "giai đoạn polyme hóa" đề cập đến bước polyme hóa trong đó lượng polyetylen được tạo ra tạo thành ít nhất 1% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 3% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là ít nhất 5% theo trọng lượng của polyetylen nhiều thành phần cuối cùng. Một số quá trình polyme hóa bao gồm giai đoạn tiền polyme hóa trong đó chất xúc tác polyme hóa được polyme hóa với lượng monome tương đối nhỏ. Quá trình tiền polyme hóa thường tạo ra tới 3% theo trọng lượng và chắc chắn không tạo ra nhiều hơn 5% theo trọng lượng polyetylen cuối cùng và không được xem xét ở đây là một giai đoạn polyme hóa.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ hệ thống chất xúc tác đề cập đến toàn bộ phần tử hoạt tính mà xúc tác phản ứng polyme hóa. Hệ thống chất xúc tác điển hình là

hệ thống chất xúc tác phối hợp bao gồm hợp chất kim loại chuyển tiếp (tiền chất vị trí hoạt động) và chất hoạt hóa (đôi khi được đề cập đến như chất đồng xúc tác) mà có thể hoạt hóa hợp chất kim loại chuyển tiếp.

Như được sử dụng ở đây, thuật như "chất xúc tác metanloxen" đề cập đến phức hợp của nhóm 3 đến 10 kim loại có ít nhất hai phối tử trong đó từng phối tử bao gồm hệ thống pi chuyển vị của các điện tử.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "không có chất mang" đề cập đến sự vắng mặt của chất mang bên ngoài. Nói cách khác, metanloxen không có chất mang hoặc không được mang trên chất mang bên ngoài khác. Các ví dụ điển hình của các chất nền là silic oxit và nhôm oxit.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "polyme hóa bùn" đề cập đến quá trình polyme hóa trong đó polyme tạo thành dạng chất rắn trong chất lỏng. Chất lỏng có thể là monome của polyme. Trong trường hợp sau, polyme hóa đôi khi đề cập đến sự polyme hóa khối. Thuật ngữ polyme hóa bùn bao gồm những gì đôi khi được đề cập đến trong tình trạng kỹ thuật là polyme hóa siêu tới hạn, tức là quá trình polyme hóa trong đó polyme là chất rắn lơ lửng trong chất lưu mà tương đối gần với điểm tới hạn của nó, hoặc nếu chất lưu là hỗn hợp thì tương đối gần với điểm giả tới hạn của nó. Chất lưu có thể được xem là tương đối gần với điểm tới hạn nếu hệ số nén của nó nhỏ hơn gấp đôi hệ số nén tới hạn của nó hoặc, trong trường hợp hỗn hợp thì là hệ số nén giả tới hạn của nó.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "nhóm hydrocarbyl" bao gồm bất kỳ nhóm nào gồm chỉ cacbon và hydro.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "halogen" bao gồm các nguyên tử được chọn từ nhóm gồm F, Cl, Br và I.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "alkyl" đề cập đến các nhóm no, mạch thẳng, phân nhánh hoặc vòng. Các nhóm alkyl có thể được thế hoặc không được thế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "alkenyl" đề cập đến các nhóm mạch thẳng, phân nhánh hoặc vòng chứa liên kết đôi. Các nhóm alkenyl có thể được thế hoặc không được thế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "alkynyl" đề cập đến các nhóm mạch thẳng, phân nhánh hoặc vòng chứa liên kết ba. Các nhóm alkynyl có thể được thế hoặc không

được thế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "xycloalkyl" đề cập đến hệ thống vòng alkyl một hoặc hai vòng no hoặc no một phần chứa 3 đến 10 nguyên tử cacbon. Các nhóm xycloalkyl có thể được thế hoặc không được thế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "alkoxyl" đề cập đến các nhóm alkyl-O, trong đó alkyl như được định nghĩa ở trên.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "haloalkyl" đề cập đến các nhóm no, mạch thẳng phân nhánh hoặc có vòng trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro được thay thế bởi nguyên tử halogen, ví dụ F hoặc Cl, đặc biệt là F.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "florocacbon" đề cập đến hydrocacbon trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro được thay thế bởi nguyên tử flo.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "flocarbyl" đề cập đến bất kỳ nhóm nào gồm cacbon, flo và hydro.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "chất hoạt động bề mặt flocacbon" đề cập đến các hợp chất hóa học flo hữu cơ tổng hợp mà có nhiều nguyên tử flo; chúng có thể được polyflo hóa hoặc được perflo hóa, và chúng có nhóm đầu ưa nước, ví dụ CO_2H, SO_3H, OH, và nhóm cuối được flo hóa kỵ nước.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "aryl" đề cập đến nhóm bao gồm ít nhất một vòng thơm. Thuật ngữ aryl bao gồm heteroaryl cũng như các hệ thống vòng ngưng tụ trong đó một hoặc nhiều vòng thơm được ngưng tụ thành vòng xycloalkyl. Các nhóm aryl có thể được thế hoặc không được thế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "arylalkyl" hoặc "aralkyl" đề cập đến nhóm alkyl như được định nghĩa ở trên mà được thế bởi nhóm aryl như được định nghĩa ở trên.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "arylalkenyl" đề cập đến nhóm alkelyl như được định nghĩa ở trên mà được thế bởi nhóm aryl như được định nghĩa ở trên.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "aryloxy" đề cập đến các nhóm aryl-O, trong đó aryl như được định nghĩa ở trên.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "arylalkoxy" đề cập đến các nhóm O-arylalkyl, trong đó arylalkyl như được định nghĩa ở trên.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "heteroaryl" đề cập đến nhóm gồm ít nhất

một vòng thơm mà một hoặc nhiều nguyên tử cacbon của vòng được thay thế bởi ít nhất một nguyên tử khác loại như -O-, -N- hoặc -S-.

Các nhóm thế tùy chọn mà có thể có mặt trong các nhóm alkyl, xycloalkyl, alkenyl và alkynyl cũng như nửa alkyl hoặc alkenyl của nhóm arylalkyl hoặc arylalkenyl gồm lần lượt alkyl C_{1-16} hoặc xycloalkyl C_{1-16} trong đó một hoặc nhiều nguyên tử C không liền kề có thể thay thế bởi O, S, N, C=O và -COO-, aryl C_{5-14} được thế hoặc không được thế, heteroaryl C_{5-14} được thế hoặc không được thế, alkoxy C_{1-16}, alkylthio C_{1-16}, halogen, ví dụ flo và clo, cyano và arylalkyl.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Ngay sau đây, sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ không giới hạn và các hình vẽ, trong đó:

Fig.1 là sơ đồ của quy trình theo sáng chế;

Fig.2 là đồ thị thể hiện hoạt động của quá trình polyme hóa đối với quy trình theo sáng chế sử dụng chất xúc tác rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconi diclorua không có chất mang và quy trình so sánh sử dụng chất xúc tác rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconi diclorua có chất mang; và

Fig.3 là đồ thị thể hiện hoạt động của quá trình polyme hóa đối với quy trình theo sáng chế sử dụng chất xúc tác bis-n-butylxyclopentadienylzirconi diclorua không có chất mang và quy trình so sánh sử dụng chất xúc tác bis-n-butylxyclopentadienylzirconi diclorua có chất mang

Fig.4A là ảnh hiển vi quang học của mẫu màng mỏng được nén của polyetylen hai thành phần được sản xuất bởi quy trình polyme hóa hai thành phần của sáng chế sử dụng chất xúc tác bis-n-butylxyclopentadienylzirconi diclorua không có chất mang

Fig.4B là ảnh hiển vi quang học của mẫu màng mỏng được nén của polyetylen hai thành phần được sản xuất bởi quy trình polyme hóa hai thành phần so sánh của sáng chế sử dụng chất xúc tác bis-n-butylxyclopentadienylzirconi diclorua có chất mang

Mô tả chi tiết sáng chế

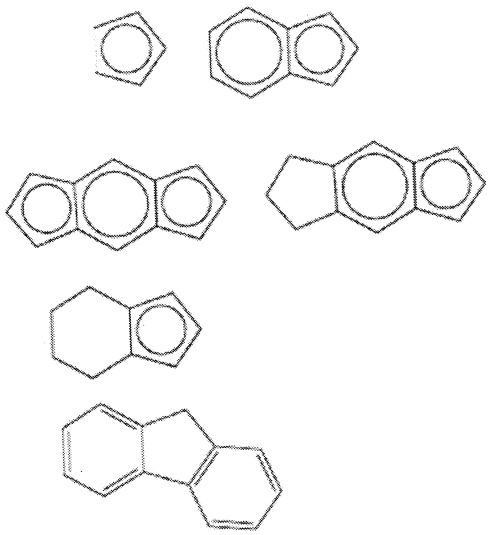
Quy trình của sáng chế là quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn, trong đó etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin, được polyme hóa trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để sản xuất polyme etylen thứ nhất và sau đó, với sự có mặt của polyme

etylen thứ nhất, giai đoạn polyme hóa thứ hai với etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin được thực hiện. Các giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai cùng được thực hiện với chất xúc tác metanloxen không có chất mang. Một cách thuận lợi là không xảy ra sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng, hoạt tính của chất xúc tác không có chất mang cao và hoạt tính toàn bộ của các quá trình polyme hóa cao. Polyetylen nhiều thành phần thu được bởi quy trình theo sáng chế có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần, phân tử lượng (Mw) cao một cách ngạc nhiên bằng ít nhất 50.000g/mol và mật độ khối, phản ánh hình thái hạt tốt, bằng ít nhất 250g/dm^3. Do đó, polyetylen nhiều thành phần phù hợp cho sự ép đùn để tạo thành ống.

Chất xúc tác metanloxen

Quy trình theo sáng chế sử dụng chất xúc tác metanloxen không có chất mang. Do đó, chất xúc tác metanloxen theo sáng chế không gồm chất mang như silic oxit hoặc nhôm oxit. Sự vắng mặt của chất nền mang một số lợi ích gồm hoạt tính xúc tác trên mol của kim loại cao hơn so với các chất xúc tác có chất mang. Chất xúc tác metanloxen không có chất mang được sử dụng trong quy trình của sáng chế sản xuất polyetylen nhiều thành phần có phân tử lượng cao hơn, $MFR_{2/5}$ thấp hơn và mật độ khối so sánh được với chất xúc tác metanloxen có chất mang tương ứng dưới cùng điều kiện. Chất xúc tác metanloxen không có chất mang cũng tạo ra polyetylen nhiều thành phần một cách bất ngờ với hàm lượng tro thấp và gel thấp. Một cách có lợi, polyetylen nhiều thành phần thu được theo quy trình phù hợp để sản xuất ống.

Chất xúc tác metanloxen là phức hợp của nhóm 3 đến 10 kim loại có ít nhất hai phối tử trong đó từng phối tử bao gồm hệ thống pi chuyển vị của các điện tử. Tốt hơn là, phối tử bao gồm nhóm xyclopentadienyl. Phối tử có thể là, ví dụ, xyclopentadienyl được thế hoặc không được thế, indenyl được thế hoặc không được thế, fluorenyl được thế hoặc không được thế hoặc tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế. Do đó, các phối tử phù hợp gồm các phối tử có cấu trúc sau đây, mà từng phối tử có thể được thế một cách tùy chọn.



Các metanloxen gồm các phối tử xyclopentadienyl được thế hoặc không được thế, indenyl được thế hoặc không được thế hoặc tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế được ưu tiên. Các metanloxen gồm các phối tử tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế được ưu tiên đặc biệt.

Trong các metanloxen được ưu tiên để sử dụng trong quy trình của sáng chế, hai phối tử có mặt, một cách tùy chọn được liên kết bởi nhóm cầu nối. Các mẫu thế trên hai phối tử có thể giống hoặc khác nhau. Các metanloxen được sử dụng trong sáng chế có thể đối xứng hoặc bất đối xứng.

Metanloxen tốt hơn là gồm ít nhất một ion kim loại của nhóm 3 đến 10, tốt hơn là nhóm 4 đến 6 và tốt hơn nữa là nhóm 4. Ion kim loại được liên kết-η với các điện tử pi của các phối tử. Các ion kim loại ưu tiên được tạo thành bởi kim loại được lựa chọn từ Zr, Hf hoặc Ti, tốt hơn là Zr hoặc Hf và tốt hơn nữa là Zr.

Các metanloxen ưu tiên là các hợp chất có công thức (I):

$$(Cp)_2L_nMX_2 \qquad (I)$$

trong đó:

từng Cp độc lập là nhóm xyclic có hệ thống chuyển vị của các điện tử pi; L là cầu nối có 1 đến 7 nguyên tử;

n là 0 hoặc 1 ;

M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 3 đến 10, tốt hơn là của nhóm 4 đến 6, tốt hơn nữa là nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Zr; và

từng X độc lập là phối tử sigma.

Trong các hợp chất có công thức (I) Cp tốt hơn là phối tử không được thế hoặc

được thế bao gồm ít nhất một nhóm xyclopentadienyl. Tốt hơn là Cp là xyclopentadienyl được thế hoặc không được thế, indenyl được thế hoặc không được thế hoặc tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế. Tốt hơn nữa là Cp là xyclopentadienyl, indenyl hoặc tetrahydroindenyl, từng loại được thế một cách tùy chọn như được định nghĩa ở trên. Tốt hơn nữa là Cp là tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế.

Tốt hơn là một hoặc nhiều nhóm thế tùy chọn có mặt trong các nhóm Cp được chọn độc lập từ halogen, hydrocarbyl (ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20} hoặc arylalkyl C_{7-20}), xycloalkyl C_{3-12} mà chứa 1 , 2, 3 hoặc 4 nguyên tử khác loại trong nửa vòng, heteroaryl C_{6-20}, haloalkyl C_{1-20}, -SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -SR", -PR", -OR" hoặc -NR"$_2$, trong đó từng R" độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-20} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp là -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng năm hoặc sáu cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào.

Trong một số hợp chất được ưu tiên có công thức (I), từng Cp được thế bởi 1, 2, 3 hoặc 4 nhóm thế như được định nghĩa ở trên, tốt hơn là 1 , 2 hoặc 3 nhóm thế và tốt hơn nữa là 1 hoặc 2 nhóm thế, ví dụ 1 nhóm thế. Tốt hơn là các nhóm thế được chọn từ alkyl C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20} (trong đó chỉ riêng vòng aryl hoặc như một phần của nửa thêm nữa còn có thể được thế như được định nghĩa ở trên), -OSiR"$_3$, trong đó R" độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-20} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp là -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng năm hoặc sáu cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào. Alkyl C_{1-20} là nhóm thế được ưu tiên đặc biệt. Metyl, etyl, propyl (ví dụ n-propyl), butyl (ví dụ n-butyl), pentyl (ví dụ n-pentyl) và hexyl (ví dụ n-hexyl) được ưu tiên đặc biệt. Trong các hợp chất được ưu tiên khác có công thức (I), từng Cp không được thế.

Trong một số hợp chất được ưu tiên có công thức (I), n bằng 0, tức là không có cầu nối giữa các phối tử. Trong các hợp chất được ưu tiên khác có công thức (I), n bằng 1.

Trong các hợp chất có công thức (I) khi n bằng 1, L tốt hơn là cầu nối có 1-4 nguyên tử C và 0-4 nguyên tử khác loại, trong đó, (các) nguyên tử khác loại có thể là

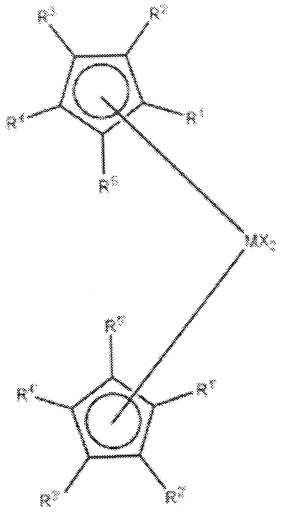
(các) nguyên tử, ví dụ Si, Ge và/hoặc O, trong đó từng nguyên tử cầu nối có thể mang các nhóm thế một cách độc lập (ví dụ các nhóm thế alkyl C_{1-20}, tri(C_{1-20} alkyl)silyl, tri(C_{1-20}alkyl)siloxy hoặc aryl C_{6-20}); hoặc cầu nối của 1-3, ví dụ một hoặc hai nguyên tử khác loại, như (các) nguyên tử Si, Ge và/hoặc O, ví dụ -SiR'"$_2$, trong đó từng R'" độc lập là alkyl C_{1-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20} hoặc tri(C_{1-20} alkyl)silyl, như trimetylsilyl. Tốt hơn là L nếu có mặt (tức là n bằng 1) là cầu nối metylen, etylen hoặc silyl, bằng cách đó silyl có thể được thế như được định nghĩa ở trên. Tốt lơn là khi L có mặt, nó là cầu nối metylen hoặc etylen và đặc biệt tốt hơn là cầu nối etylen.

Trong các hợp chất có công thức (I), M tốt hơn là kim loại chuyển tiếp nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Zr. Trạng thái oxy hóa của ion kim loại chủ yếu được điều chỉnh bởi bản chất của ion kim loại được đề cập và tính ổn định của các trạng thái oxy hóa riêng biệt của từng ion kim loại. Tuy nhiên, tốt hơn là, ion kim loại sẽ ở trạng thái oxy hóa 3+ hoặc 4+, và đặc biệt là 4+.

Trong các hợp chất có công thức (I) từng X một cách độc lập tốt hơn là H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", -PR", SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -NR"$_2$ hoặc -CH2Y trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, -NR"$_2$, -SR", -PR"$_3$, -SiR"$_3$, hoặc -OSi"$_3$ và trong đó từng R" một cách độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-20} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng 5 hoặc 6 cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào. Tốt hơn là X là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc NR"$_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ -N(C_{1-20} alkyl)$_2$. Tốt hơn nữa là, từng X là halogenua, đặc biệt tốt hơn là Cl.

Tốt hơn là các phối tử có mặt trên metanloxen là giống nhau. Tốt hơn là các phối tử có mặt ở các vị trí tương đương trong từng vòng. Tốt hơn là các hợp chất metanloxen của sáng chế ở dạng triệt quang.

Một nhóm thế được ưu tiên trong số các metanloxen là các nhóm thế có công thức (II):



(II)

trong đó

M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 4 đến 6, như nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Hf

từng X độc lập là phối tử sigma, tốt hơn là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc NR"$_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ -N(C_{1-20} alkyl)$_2$;

R^1 và $R^{1'}$ độc lập là hydrocarbyl (ví dụ nhóm hydrocarbyl C_{1-20} như alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-20}, xycloalkenyl C_{3-20}, aryl C_{6-20}, alkylaryl C_{7-20} hoặc arylalkyl C_{7-20}); và

R^2, $R^{2'}$, R^3, $R^{3'}$, R^4, $R^{4'}$, R^5 và $R^{5'}$ độc lập là H hoặc hydrocarbyl C_{1-20}.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (II), M là kim loại chuyển tiếp nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Hf.

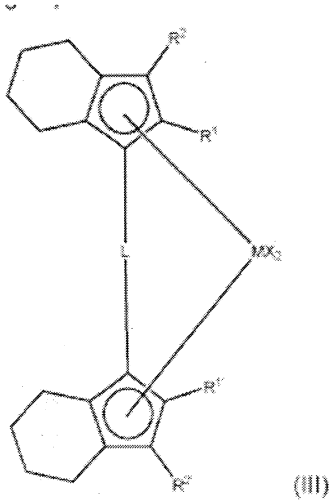
Trong các hợp chất được ưu tiên có công thức (I) từng X tốt hơn là H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", -PR"$_3$, SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -NR"$_2$ hoặc -CH2Y trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, -NR"$_2$, -SR", -PR"$_3$, -SiR"$_3$, hoặc -OSi"$_3$ và trong đó từng R" một cách độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng 5 hoặc 6 cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào. Tốt hơn là X là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc NR"$_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ -N(C_{1-20} alkyl)$_2$. Tốt hơn nữa là, từng X là halogenua, đặc biệt tốt hơn là Cl.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (II), R^1 và $R^{1'}$ một cách độc lập là các nhóm hydrocarbyl C_{1-20} và tốt hơn là các nhóm alkyl C_{1-20} hoặc các nhóm aryl C_{6-10}, tốt hơn nữa là các nhóm alkyl C_{1-20}. Tốt hơn nữa là R^1 và $R^{1'}$ là các nhóm alkyl C_{1-10} và đặc biệt tốt hơn là các nhóm alkyl C_{1-6}. Các nhóm hydrocacbon được ưu tiên đặc biệt nhất là metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, tertbutyl, phenyl hoặc benzyl.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (II), R^2, $R^{2'}$, R^3, $R^{3'}$, R^4, $R^{4'}$, R^5 và $R^{5'}$ một cách độc lập là H.

Trong các hợp chất được ưu tiên có công thức (II), X là H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", -PR"$_3$, SiR"$_3$, -OSiR"$_3$, -NR"$_2$ hoặc -CH2Y trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, -NR"$_2$, -SR", -PR"$_3$, -SiR"$_3$, hoặc -OSi"$_3$ và trong đó từng R" một cách độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng năm hoặc sáu cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào. Tốt hơn là X là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc NR"$_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ -N(C_{1-20} alkyl)$_2$. Tốt hơn nữa là, từng X là halogenua, đặc biệt tốt hơn là Cl.

Nhóm thế được ưu tiên hơn trong số các metanloxen là các nhóm thế có công thức (III):



(III)

trong đó

M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 4 đến 6, như nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Zr

từng X độc lập là phối tử sigma, tốt hơn là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc $NR"_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ $-N(C_{1-20}$ alkyl$)_2$;

R^1, $R^{1'}$, R^2, $R^{2'}$, độc lập là H hoặc hydrocarbyl C_{1-20} (ví dụ nhóm hydrocarbyl C_{1-20} như alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-20}, xycloalkenyl C_{3-20}, aryl C_{6-20}, alkylaryl C_{7-20} hoặc arylalkyl C_{7-20}); và

L là cầu nối có 1-4 nguyên tử C và 0-4 nguyên tử khác loại, trong đó (các) nguyên tử khác loại có thể là ví dụ (các) nguyên tử Si, Ge và/hoặc O, trong đó từng nguyên tử cầu nối có thể mang các nhóm thế một cách độc lập, như các nhóm thế alkyl C_{1-20}, tri(C_{1-20} alkyl)silyl, tri(C_{1-20} alkyl)siloxy hoặc aryl C_{6-20}; hoặc cầu nối có 1-3, ví dụ một hoặc hai, nguyên tử khác loại, như (các) nguyên tử silicon, germani và hoặc oxy, ví dụ -SiR'"2-, trong đó từng R'" một cách độc lập là phần dư alkyl C_{1-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20} hoặc tri(C_{1-20} alkyl)silyl, như trimetylsilyl.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (III), M là kim loại chuyển tiếp nhóm 4, ví dụ Ti, Zr hoặc Hf, đặc biệt là Zr hoặc Hf và cụ thể là Zr.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (III), X tốt hơn là H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", $-PR"_3$, $SiR"_3$, $-OSiR"_3$, $-NR"_2$ hoặc $-CH_2Y$ trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, $-NR"_2$, -SR", $-PR"_3$, -$SiR"_3$, hoặc $-OSi"_3$ và trong đó từng R" một cách độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl, ví dụ alkyl C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12} hoặc aryl C_{6-20}; hoặc ví dụ trong trường hợp $-NR"_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, ví dụ vòng năm hoặc sáu cạnh, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào. Tốt hơn là X là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc $NR"_2$ như được định nghĩa ở trên, ví dụ $-N(C_{1-20}$ alkyl$)_2$. Tốt hơn nữa là, từng X là halogenua, đặc biệt tốt hơn là Cl.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (III), R^1, $R^{1'}$, R^2, $R^{2'}$ một cách độc lập là H.

Trong các hợp chất ưu tiên có công thức (III), L là cầu nối metylen, etylen hoặc silyl, bằng cách đó silyl có thể được thế như được định nghĩa ở trên, ví dụ (dimetyl)Si=, (metylphenyl)Si=, (metylxyclohexyl)silyl= hoặc (trimetylsilylmetyl)Si=. Tốt hơn là khi L có mặt, nó là cầu nối metylen hoặc etylen.

Các metanloxen ưu tiên đặc biệt gồm $(nBuCp)_2ZrCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$ và Et-(tetrahydroindenyl)$_2ZrCl_2$, (tetrahydroindenyl)$_2ZrCl_2$, Et-$(Ind)_2ZrCl_2$, $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2HfCl_2$ và Et-(tetrahydroindenyl)$_2HfCl_2$, (tetrahydroindenyl)$_2HfCl_2$ và Et-$(Ind)_2HfCl_2$. $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$ và Et-(tetrahydroindenyl)$_2ZrCl_2$ được ưu tiên đặc biệt. Et-(tetrahydroindenyl)$_2ZrCl_2$ được ưu tiên đặc biệt.

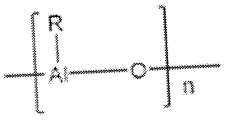
Quá trình điều chế metanloxen có thể được thực hiện theo hoặc tương tự với các phương pháp được biết đến từ tài liệu và thuộc kỹ năng của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng. Các phối tử yêu cầu tạo ra metanloxen của sáng chế có thể được tổng hợp bởi bất kỳ quy trình nào và nhà hóa học hữu cơ có hiểu biết trung bình sẽ có thể tạo ra các giao thức tổng hợp khác nhau để sản xuất các phối tử cần thiết.

Chất xúc tác tốt hơn là được sản xuất mà không sử dụng flocacbon hoặc các chất hoạt động bề mặt flocacbon.

Đồng xúc tác

Trong quy trình của sáng chế, chất đồng xúc tác tốt hơn là được sử dụng cùng với chất xúc tác metanloxen. Chất đồng xúc tác có thể là, ví dụ, aluminoxan, boran hoặc borat. Tốt hơn là chất đồng xúc tác là chất đồng xúc tác aluminoxan. Tốt hơn là aluminoxan được pha loãng trong ankan no C_{3-10} hoặc hydrocacbon thơm. Tốt hơn nữa là aluminoxan được pha loãng trong ankan no C_{4-10} hoặc toluen. Chất đồng xúc tác có thể được bổ sung vào lò phản ứng cùng với chất xúc tác metanloxen hoặc cấp riêng rẽ. Tốt hơn là hỗn hợp của aluminoxan và metanloxen được pha loãng trong alkan no C_{3-10} hoặc hydrocacbon thơm và được cấp vào lò phản ứng. Tốt hơn nữa là hỗn hợp của aluminoxan và metanloxen được pha loãng trong alkan no C_{4-10} hoặc toluen và được cấp vào lò phản ứng. Khi dung môi là alkan no C_{3-10}, tốt hơn là dung môi được chọn từ propan, isobutan, hexan và xyclohexan. Khi dung môi là alkan no C_{4-10}, tốt hơn là dung môi được chọn từ hexan và xyclohexan.

Chất đồng xúc tác aluminoxan tốt hơn là oligome. Tốt hơn là chất đồng xúc tác aluminoxan có công thức (IV):



(IV)

trong đó:

n bằng 1 đến 20, tốt hơn là 3 đến 20 và tốt hơn nữa là 6 đến 20; và

R là alkyl C_{1-10} (tốt hơn là alkyk C_{1-5}), xycloalkyl C_{3-10}, aralkyl C_{7-12}, alkaryl C_{7-12}, phenyl hoặc naphtyl.

Các aluminoxan được tạo thành trên sự thủy phân một phần của các hợp chất nhôm hữu cơ, ví dụ các hợp chất nhôm hữu cơ có công thức AlR_3, AlR_2Y và $Al_2R_3Y_3$ trong đó R có thể là, ví dụ, alkyl C_{1-10}, tốt hơn là alkyl C_{1-5}, xycloalkyl C_{3-10}, aralkyl C_{7-12}, alkaryl C_{7-12}, phenyl hoặc naphtyl, trong đó Y là hydro, halogen (tốt hơn là clo hoặc brom), hoặc alkoxy C_{1-10} (tốt hơn là metoxy or etoxy). Các aluminoxan chứa oxy thu được không phải là các hợp chất tinh khiết nói chung mà là hỗn hợp của các oligome có công thức (IV).

Tốt hơn nữa là aluminoxan là phân tử dạng lồng (ví dụ nhiều vòng), ví dụ với công thức gần đúng $(Al_{1-4}R_{0,8}O)_n$ trong đó n bằng 10-60 và R nhóm alkyl, ví dụ nhóm alkyl C_{1-20}. Trong các aluminoxan ưu tiên, R là nhóm alkyl C_{1-8}, ví dụ metyl.

Metylaluminoxan (MAO) là hỗn hợp của các oligome với sự phân bố phân tử lượng, tốt hơn là với phân tử lượng trung bình là 700 đến 1500. MAO là aluminoxan được ưu tiên để sử dụng trong hệ thống chất xúc tác. Vì các aluminoxan được sử dụng trong quy trình của sáng chế như các chất đồng xúc tác không phải là, do chế độ chuẩn bị của họ, các hợp chất tinh khiết, nồng độ mol của các dung dịch aluminoxan sau đây được dựa trên hàm lượng nhôm. Tỷ số của Al trong aluminoxane trên ion kim loại của metanloxen tốt hơn là nằm trong khoảng 20:1 đến 1000:1mol/mol, tốt hơn là 50:1 đến 500:1, đặc biệt là 100:1 tới 200:1mol/mol.

Aluminoxan có thể bị biến đổi với hợp chất alkyl nhôm hoặc alkoxy nhôm. Các hợp chất biến đổi được đặc biệt ưu tiên là các alkyl nhôm, cụ thể, trialkyl nhôm như trimetyl nhôm, trietyl nhôm và tri isobutyl nhôm. Trimetyl nhôm được đặc biệt ưu tiên. Tốt hơn là các metanloxen và các chất đồng xúc tác của sáng chế không bị biến đổi với hợp chất nhôm hữu cơ.

Các aluminoxan, như MAO, mà phù hợp cho sự điều chế của các hệ thống xúc tác được mô tả ở đây có sẵn về mặt thương mại, ví dụ từ Albemarle và Chemtura. Cũng có khả năng để tạo ra các chất hoạt tính tại chỗ, ví dụ bởi sự thủy phân chậm của trimetyl nhôm trong các lỗ của chất mang. Quy trình này được biết đến trong tình trạng kỹ thuật.

Quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn nói chung

Quy trình theo sáng chế là quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn. Tốt hơn là quy trình bao gồm hai hoặc ba giai đoạn hoặc bước và tốt hơn là hai giai đoạn hoặc bước. Tốt hơn là từng giai đoạn hoặc bước của quy trình nhiều giai đoạn được thực hiện trong các lò phản ứng khác nhau. Tốt hơn là quy trình là bán liên tục hoặc liên tục. Tốt hơn nữa là quy trình là liên tục.

Trong quy trình của sáng chế, từng giai đoạn polyme hóa có thể được thực hiện trong các điều kiện bùn, siêu tới hạn hoặc pha khí. Tuy nhiên, trong các quy trình được ưu tiên của sáng chế, bằng ít nhất giai đoạn polyme hóa thứ nhất được thực hiện trong điều kiện bùn. Trong các quy trình ưu tiên nữa của sáng chế, giai đoạn polyme hóa thứ hai được thực hiện trong các điều kiện bùn, siêu tới hạn hoặc pha khí và tốt hơn nữa là trong điều kiện bùn. Trong các quy trình ưu tiên nữa của sáng chế, giai đoạn polyme hóa thứ ba (khi có mặt) được thực hiện trong các điều kiện bùn, siêu tới hạn hoặc pha khí và tốt hơn nữa là trong điều kiện bùn.

Các quy trình polyme hóa phù hợp gồm, ví dụ, quy trình lò phản ứng bùn với thùng giai đoạn Hostalen (trong đó hệ thống chất xúc tác và polyme liên tục đi từ lò phản ứng sang lò phản ứng) cho polyetylen bởi LyondellBasell, quy trình lò phản ứng bùn với thùng giai đoạn LyondellBasell-Maruzen cho polyetylen, quy trình lò phản ứng bùn với thùng giai đoạn Mitsui cho polyetylen bởi Mitsui, quy trình polyetylen bùn vòng đơn CPC bởi Chevron Phillips, quy trình bùn vòng giai đoạn Innovene bởi Ineos, quy trình lò phản ứng vòng bùn và pha khí giai đoạn Borstar cho polyetylen bởi Borealis và quy trình vòng bùn (khối) và pha khí giai đoạn polypropylen Spheripol bởi LyondellBasell.

Các điều kiện để thực hiện các quá trình polyme hóa bùn được thiết lập tốt trong tình trạng kỹ thuật. Quá trình polyme hóa tốt hơn là được thực hiện trong các lò phản ứng vòng tuần hoàn hoặc thùng có khuấy thông thường, tốt hơn là trong các lò phản ứng thùng có khuấy.

Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng 30 đến 120°C, ví dụ 50 đến 100°C. Áp suất phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng 1 đến 100bar (10^5 đến 10^7Pa), ví dụ 5 đến 70bar ($5x10^5$ đến $7x10^6$ Pa) hoặc 2 đến 50bar ($2x10^5$ đến $5x10^6$Pa). Thời gian ổn định toàn bộ trong lò phản ứng tốt hơn là trong khoảng 0,2 đến 6 giờ, ví dụ 0,5

đến 1,5 giờ.

Chất pha loãng được sử dụng cho các quá trình polyme hóa bùn thường sẽ là hydrocacbon béo có điểm sôi nằm trong khoảng -70 đến 100°C. Chất pha loãng tốt hơn là hydrocacbon có 3 đến 10 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là, chất pha loãng là n-hexan hoặc isobutan. Tốt nhất là, chất pha loãng là n-hexan.

Các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa pha khí được thiết lập tốt trong tình trạng kỹ thuật. Quá trình polyme hóa tốt hơn là được thực hiện trong lò phản ứng pha khí như tầng được hóa lỏng bởi sự cấp khí hoặc trong tầng có khuấy trộn cơ học, hoặc quy trình tầng tuần hoàn.

Nhiệt độ phản ứng pha khí tốt hơn là nằm trong khoảng 30 đến 120°C, ví dụ 50 đến 100°C. Áp suất áp kế tổng tốt hơn là nằm trong khoảng 1 đến 100bar (10^5 đến 10^7Pa), ví dụ 10 đến 40bar (10^6 đến $4x10^6$Pa). Áp suất riêng phần của tổng monome tốt hơn là nằm trong khoảng 2 đến 20bar ($2x10^5$ đến $2x10^6$Pa), ví dụ 3 đến 10bar ($3x10^5$ đến 10^6Pa). Thời gian ổn định trong từng lò phản ứng pha khí tốt hơn là nằm trong khoảng 0,3 đến 7 giờ, tốt hơn nữa là 0,5 đến 4 giờ, tốt hơn nữa là 0,7 đến 3 giờ, ví dụ 0,9 đến 2 giờ.

Hydro tốt hơn là được cấp vào trong lò phản ứng pha khí để có chức năng như bộ điều chỉnh phân tử lượng. Tốt hơn là nitơ cũng được cấp vào lò phản ứng pha khí. Nó có chức năng như khí phun.

Tốt hơn là hydrocacbon no C_{3-8} cũng được cấp vào trong lò phản ứng pha khí. Đặc biệt tốt hơn là alkan C_{3-6} (ví dụ propan, n-butan) được cấp vào trong lò phản ứng. Nó có chức năng để tăng hiệu quả truyền nhiệt, bằng cách đó loại bỏ nhiệt từ bên trong lò phản ứng tốt hơn.

Không quan tâm đến các điều kiện polyme hóa, khi có mặt, comonome α-olefin tốt hơn là alpha olefin có 3-10 nguyên tử cabon. Tốt hơn là, nó là propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-penten-1, n-hexen hoặc n-octen. Trong quá trình polyme hóa bùn, nếu chất pha loãng là n-hexan, thì comonome tốt hơn là propylen, 1-buten, 1-penten hoặc 4-metyl-penten-1. Tốt hơn là, comonome là 1-buten hoặc 1-penten và tốt nhất là 1-buten.

Hydro tốt hơn là được cấp vào trong ít nhất một, và tốt hơn là tất cả, trong số các lò phản ứng để có chức năng như bộ điều chỉnh phân tử lượng. Tốt hơn là giai đoạn

polyme hóa thứ nhất được thực hiện khi có mặt hydro và đặc biệt tốt hơn là khi có mặt mức độ hydro tương đối cao. Tỷ số hydro và etylen trong lò phản ứng thứ nhất tốt hơn là 0,1-10mol/kmol và tốt hơn là 0,2 đến 4 mol/kmol. Giai đoạn polyme hóa thứ hai có thể được thực hiện khi không có hoặc có hydro. Giai đoạn polyme hóa bổ sung bất kỳ (ví dụ, thứ ba) có thể được thực hiện khi không có hoặc có hydro. Khi được sử dụng trong các giai đoạn polyme hóa thứ hai hoặc bổ sung (ví dụ thứ ba), hydro tốt hơn là có mặt ở mức thấp hơn trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất. Khi được sử dụng trong các giai đoạn polyme hóa thứ hai hoặc bổ sung (ví dụ thứ ba), tỷ số của hydro và etylen tốt hơn là 0 đến 0,1:1mol/kmol và tốt hơn nữa là 0 đến 0,2:1mol/mol.

Lợi ích đáng kể của việc sử dụng chất xúc tác metanloxen trong quá trình polyme hóa là ở chỗ lượng hydro rất thấp trong lò phản ứng được yêu cầu để tạo ra cùng chỉ số nóng chảy polyme so với các chất xúc tác Ziegler Natta. Điều này là do sự chuyển đổi cao của hydro bởi các chất xúc tác metanloxen so với các chất xúc tác Ziegler Natta. Đặc biệt là trong giai đoạn lò phản ứng thứ nhất, trong đó chỉ số nóng chảy cao được tạo ra, áp suất riêng phần của hydro rất thấp có thể được sử dụng với chất xúc tác metanloxen mà cho phép sử dụng áp suất etylen tăng trong lò phản ứng, bằng cách đó đạt được tốc độ sản xuất cao hơn với tốc độ cấp chất xúc tác thấp, và do đó giảm chi phí chất xúc tác. Điều này là đặc biệt quan trọng trong các quy trình trong đó áp suất tổng trong lò phản ứng thấp được sử dụng (ví dụ, Hostalen, Mitsui CX).

Việc sử dụng mức độ hydro thấp trong lò phản ứng thứ nhất cũng có nghĩa là chỉ mức độ hydro thấp cần được loại bỏ trước khi bắt đầu giai đoạn lò phản ứng thứ hai. Do đó, việc sử dụng chất xúc tác metanloxen có nghĩa là hoạt động rẻ, đơn giản cho hệ thống phân tách hydro (nếu cần thiết) và sự cuốn/tổn thất giảm của các vật liệu có giá trị như etylen và chất lỏng bùn dễ bay hơi.

Theo quy trình của sáng chế, dung dịch chất xúc tác metanloxen không có chất mang và một cách tùy chọn chất đồng xúc tác (ví dụ aluminoxan) trong dung môi được điều chế ban đầu. Tốt hơn là dung dịch điều chế của chất đồng xúc tác (ví dụ aluminoxan) trong dung môi được điều chế. Tốt hơn là dung dịch chất xúc tác metanloxen không có chất mang trong dung môi được sử dụng. Tốt hơn là dung dịch chất đồng xúc tác (ví dụ aluminoxan) trong dung môi được sử dụng. Tốt hơn là dung môi của cả hai dung dịch là ankan no C_{3-10} hoặc hydrocacbon thơm. Khi dung môi là

hydrocacbon thơm, tốt hơn là dung môi được chọn từ toluen, benzen, etylbenzen, propylbenzen, butylbenzen và xylen. Toluen là dung môi được ưu tiên. Khi dung môi là alkan no C_{3-10}, tốt hơn là dung môi được chọn từ propan, isobutan, hexan và xyclohexan. Khi dung môi là alkan no C_{3-10}, tốt hơn là dung môi được chọn từ ankan no C_{4-10}, tốt hơn nữa là hexan và xyclohexan. Từng dung dịch có thể bao gồm một hoặc nhiều dung môi. Tốt hơn là cùng dung môi được sử dụng cho cả hai dung dịch.

Trong quy trình được ưu tiên của sáng chế, lò phản ứng thứ nhất ban đầu được nạp chất pha loãng và hydro. Các dung dịch được mô tả ở trên (tức là metanloxen và một cách tùy chọn chất đồng xúc tác và chất đồng xúc tác tương ứng), etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin sau đó được cấp vào trong lò phản ứng. Chất đồng xúc tác có thể được bổ sung vào lò phản ứng cùng với chất xúc tác metanloxen hoặc cấp riêng rẽ. Tốt hơn là polyme kết tủa khỏi dung dịch khi nó tạo thành.

Tốt hơn là các phản ứng polyme hóa được thực hiện như quy trình liên tục hoặc bán liên tục. Do đó, các monome, chất pha loãng và hydro tốt hơn là được cấp một cách liên tục hoặc bán liên tục vào trong lò phản ứng. Ngoài ra, bùn từ lò phản ứng trước có thể được cấp liên tục hoặc bán liên tục. Tốt hơn là, hệ thống chất xúc tác, khi yêu cầu cấp trực tiếp, cũng được cấp liên tục hoặc bán liên tục vào lò phản ứng. Tốt hơn nữa là bùn polyme được tháo ra liên tục hoặc bán liên tục khỏi lò phản ứng. Bằng cách bán liên tục có nghĩa là sự bổ sung và tháo ra được điều khiển để chúng xảy ra ở các khoảng thời gian tương đối ngắn so với thời gian ổn định polyme trong lò phản ứng, ví dụ nằm trong khoảng 20 giây đến 2 phút, cho ít nhất 75% (ví dụ 100%) khoảng thời gian polyme hóa.

Tốt hơn là nồng độ polyme có mặt trong lò phản ứng trong suốt quá trình oxy hóa là nằm trong khoảng 15 đến 55% theo trọng lượng dựa trên tổng, ví dụ bùn, tốt hơn là 25 đến 50% theo trọng lượng dựa trên tổng, ví dụ bùn. Nồng độ này có thể được duy trì bằng cách điều khiển tốc độ bổ sung monome, tốc độ bổ sung chất pha loãng và hệ thống chất xúc tác và, ở một số chừng mực, tốc độ tháo polyme ra, ví dụ bùn polyme khỏi, ví dụ, lò phản ứng bùn.

Chất xúc tác được sử dụng trong quy trình của sáng chế là chất xúc tác không có chất mang và có hoạt tính cao. Tốt hơn là hoạt tính chất xúc tác lớn hơn 20.000 kg PE/(mol kim loại*giờ), tốt hơn nữa là lớn hơn 40.000 kg PE/(mol kim loại*giờ) và tốt

hơn nữa là lớn hơn 60.000 kg PE/(mol kim loại*giờ). Không ràng buộc bởi lý thuyết, điều này được cho là do sự tiếp cận nhiều hơn của các vị trí hoạt động của chất xúc tác với etylen và các comonome mà kết quả là thu được nồng độ monome cao hơn ở vị trí hoạt động của chất xúc tác. Các lợi ích về mặt kinh tế này là đáng kể so với việc sử dụng chất xúc tác có chất mang.

Tốt hơn là không có sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng xảy ra trong quy trình của sáng chế. Một thiếu sót của nhiều quy trình polyme hóa là lò phản ứng có xu hướng tích tụ bẩn. Sự tích tụ bẩn, như được sử dụng ở đây, để chỉ phenomenon mà các hạt của sản phẩm polyme hóa hoặc các hạt chất xúc tác rắn trong bùn hoặc pha khí bám vào thành lò phản ứng. Các hạt cũng có thể bám lên các bề mặt lò phản ứng khác gồm máy khuấy tuabin, thiết bị xử lý, v,v.. Sự tích tụ các hạt trên thành lò phản ứng dẫn đến các vấn đề khác nhau gồm sự truyền nhiệt giảm, tốc độ sản xuất polyme giảm và giảm khả năng điều khiển quy trình. Nói chung trong quá trình polyme hóa bùn, lò phản ứng thùng hoặc vòng lặp được trang bị máy khuấy được sử dụng. Khi sự tích tụ bẩn xảy ra, độ nhẵn của bề mặt thành của lò phản ứng bị mất đi và năng lượng được sử dụng để khuấy tăng lên trầm trọng, vào cùng lúc, sự truyền nhiệt qua thành lò phản ứng giảm. Kết quả là thất bại trong việc điều khiển nhiệt độ, và trong trường hợp xấu nhất, phản ứng có thể không điều khiển được. Một khi sự tích tụ bẩn được xử lý, nó trở nên khó khăn để loại bỏ sự bám vào trong suốt quá trình hoạt động liên tục, và trong nhiều trường hợp, lò phản ứng không trở lại được trạng thái bình thường của nó trừ khi được làm sạch sau khi tháo rời. Cuối cùng, sự tích tụ bẩn trong lò phản ứng sẽ dẫn đến tình trạng trong đó phải dừng hoạt động thương mại và phải ngắt lò phản ứng. Trước khi khởi động lại, lò phản ứng phải được làm sạch, không chỉ trên bề mặt lò phản ứng mà ở cả các máy khuấy tuabin, các thiết bị trao đổi nhiệt và thiết bị xử lý khác. Sự tích tụ bẩn cũng có thể gây hại cho các bơm của lò phản ứng, hộp số và van. Sự ngừng hoạt động sản xuất thương mại, bảo trì, làm sạch và khởi động lại có thể tốn một vài ngày và là quá trình rất tốn thời gian và tốn kém.

Tốt hơn là không có sự tích tụ bẩn trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất. Tốt hơn là điều này thể hiện trong quá trình sản xuất polyme etylen thứ nhất có mật độ khối 100 đến 200g/dm^3. Tốt hơn là polyme etylen từ giai đoạn polyme hóa thứ nhất ở dạng các hạt chảy tự do. Tốt hơn là không có sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng trong các giai

đoạn polyme hóa thứ hai và sau đó. Điều này thể hiện trong quá trình sản xuất polyetylen nhiều thành phần có mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3,ví dụ 250-400g/cm^3. Điều này có lợi ích cao vì các hạt polyetylen nhiều thành phần có hình thái tốt dễ dàng điều khiển và xử lý bằng cách ép đùn trong quá trình sản xuất ống. Tuy nhiên, cũng đáng ngạc nhiên vì sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng là bình thường với việc sử dụng các chất xúc tác metanloxen không có chất mang, thường do hình thái của polyme kém. Không ràng buộc bởi lý thuyết, khi không có sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng được cho là do việc sản xuất ưu tiên homopolyme và việc sử dụng được kiểm soát của hydro trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất. Việc sản xuất homopolyme với điểm nóng chảy cao so với copolyme etylen và việc sản xuất polyetylen có phân tử lượng thấp trong khoảng phân tử lượng được kiểm soát trong lò phản ứng giai đoạn thứ nhất được cho là những nhân tố chính để cho phép tránh sự tích tụ bẩn ở các giai đoạn sau.

Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ nhất tạo ra polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn (lower molecular weight ethylene - LMW). Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ nhất tạo ra homopolyme. Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ hai tạo ra polyme etylen có phân tử lượng cao hơn (higher molecular weight ethylene - HMW). Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ hai tạo ra copolyme.

Quy trình ưu tiên thứ nhất

Quy trình ưu tiên của sáng chế bao gồm giai đoạn polyme hóa thứ nhất và giai đoạn polyme hóa thứ hai. Trong quy trình này, giai đoạn polyme hóa thứ nhất tốt hơn là tạo ra 1 đến 65% theo trọng lượng, tốt hơn là 10 đến 60% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 30 đến 55% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần. Trong quy trình này, giai đoạn polyme hóa thứ hai tốt hơn là tạo ra 35 đến 99% theo trọng lượng, tốt hơn là 40 đến 85% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 45 đến 70% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần.

Trong quy trình ưu tiên, lò phản ứng thứ nhất được cấp chất xúc tác, etylen, một cách tùy chọn α-olefin và hydro. Chất pha loãng cũng được cấp. Một cách cốt yếu, tốt hơn là chất xúc tác cho tất cả các lò phản ứng được cấp tới lò phản ứng thứ nhất.

Các điều kiện được sử dụng cho quá trình polyme hóa, và đặc biệt là mức hydro và comonome trong lò phản ứng, phụ thuộc vào loại chất xúc tác metanloxen được sử dụng. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật sẽ có thể tạo ra các biến

đổi có khả năng bất kỳ. Tuy nhiên, tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất thường như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 270°C, tốt hơn là 60 đến 120°C, tốt hơn nữa là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 60bar (10^5 đến $6x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 35bar (10^5 đến $35x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	1 đến 200bar (10^5 đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 1 đến 15bar (10^5 đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 10bar (10^5 đến 10^6Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 10bar ($2x10^5$ đến 10^6Pa)
Thời gian ổn định:	1 phút đến 6 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 4 giờ, tốt hơn nữa là 15 phút đến 1 giờ
Chất pha loãng/dung môi:	Ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 10:1 , tốt hơn là 0,2:1 đến 4:1.

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0 đến 50:1, tốt hơn là 0 đến 10:1, tốt hơn nữa là 0

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten hoặc 1-hexen.

Dòng ngoài lò phản ứng thứ nhất được định hướng đến lò phản ứng thứ hai. Các thành phần dễ bay hơi nhất tốt hơn là được loại bỏ khỏi dòng đi ra của lò phản ứng thứ nhất sao cho nhiều hơn 80% hydro, tốt hơn là ít nhất 90% hydro và tốt hơn nữa là về cơ bản tất cả hydro, được loại bỏ trước khi dòng đi vào lò phản ứng thứ hai.

Lò phản ứng thứ hai được cấp etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin. Hydro tốt hơn là có mặt ở mức độ thấp hơn trong lò phản ứng thứ nhất hoặc không có mặt. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ hai như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 290°C, tốt hơn là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 60 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 60bar (10^5 đến $6x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 15bar (10^5 đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 15bar ($2x10^5$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 10bar ($2x10^5$ đến 10^6Pa), ví dụ 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	0,2 đến 200bar ($2x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,5 đến 15bar ($5x10^4$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 0,5 đến 10bar ($5x10^4$ đến 10^6Pa), ví dụ 0,7 đến 8bar ($7x10^4$ đến $8x10^5$Pa)
Thời gian ổn định:	1 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 15 phút đến 2 giờ, tốt hơn nữa là 15 phút đến 1 giờ
Chất pha loãng/dung môi:	ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0 đến 1:1, tốt hơn là 0 đến 0,2:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 200:1, tốt hơn là 2:1 đến 50:1

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten hoặc 1-hexen. Tốt hơn là không có mặt H_2.

Quy trình ưu tiên thứ hai

Quy trình ưu tiên nữa của sáng chế bao gồm giai đoạn polyme hóa thứ nhất và giai đoạn polyme hóa thứ hai và giai đoạn polyme hóa thứ ba. Tốt hơn là quá trình polyme hóa thứ ba được thực hiện trong điều kiện bùn. Tốt hơn là quá trình polyme hóa thứ nhất tạo ra homopolyme. Tốt hơn là quá trình polyme hóa thứ hai và/hoặc thứ ba tạo ra copolyme. Tốt hơn là giai đoạn polyme hóa thứ hai và thứ ba được thực hiện khi có mặt lượng hydro thấp hơn giai đoạn polyme hóa thứ nhất hoặc khi không có hydro. Tốt hơn là không có sự tích tụ bẩn trong giai đoạn polyme hóa thứ hai và/hoặc thứ ba.

Giai đoạn polyme hóa thứ ba được ưu tiên gồm các bước tuần tự từ (a) đến (c) như sau:

(a) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để tạo ra polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn (lower molecular weight - LMW);

(b) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ hai để tạo ra polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất (first higher molecular weight- HMW1); và

(c) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ ba để tạo ra copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai (second higher molecular weight - HMW2).

Trong quy trình được ưu tiên của sáng chế, polyetylen nhiều thành phần được điều chế bằng cách điều chế các thành phần polyme etylen của nó theo chuỗi từ phân tử lượng thấp nhất đến phân tử lượng cao nhất, tức là, phân tử lượng của các thành phần tăng theo thứ tự LMW<HMW1<HMW2. Trong các quy trình được ưu tiên nữa của sáng chế, polyetylen nhiều thành phần được điều chế bằng cách điều chế các thành phần polyme etylen của nó theo chuỗi từ hàm lượng comonome thấp nhất đến hàm lượng comonome cao nhất, tức là, hàm lượng comonome của các thành phần tăng theo thứ tự LMW<HMW1<HMW2. Trong trường hợp sau này, polyme LMW thường cũng sẽ là polyme có phân tử lượng thấp nhất, nhưng một trong số HMW1 hoặc HMW2 có thể là polyme có phân tử lượng cao nhất. Tốt hơn là HMW2 có hàm lượng comonome cao nhất và phân tử lượng cao nhất.

Trong quy trình được ưu tiên, trong suốt quá trình polyme hóa để tạo ra polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất, ít nhất một số polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn có mặt trong lò phản ứng thứ hai. Trong quy trình ưu tiên nữa, chỉ một phần polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn có mặt trong lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là phần polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn còn lại được chuyển trực tiếp tới quá trình polyme hóa polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai trong lò phản ứng thứ ba. Trong quy trình được ưu tiên cụ thể, trong suốt quá trình polyme hóa để tạo ra polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai, polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn và polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất có mặt trong lò

phản ứng thứ ba.

Theo quy trình được ưu tiên này, về cơ bản tất cả chất xúc tác được sử dụng trong các lò phản ứng tốt hơn là được cấp vào lò phản ứng (LMW) thứ nhất. Lò phản ứng thứ nhất tốt hơn là cũng được cấp etylen, một cách tùy chọn α-olefin và hydro. Chất pha loãng cũng được cấp. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 270°C, tốt hơn là 60 đến 120°C, tốt hơn nữa là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 60bar (10^5 đến $6x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 35bar (10^5 đến đến $35x10^5$Pa, tốt hơn nữa là 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	1 đến 200bar (10^5 đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 1 đến 15bar (10^5 đến $15x10^5$pa), tốt hơn nữa là 1 đến 10bar (10^5 đến 10^6Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 10bar (($2x10^5$ đến 10^6Pa)
Thời gian ổn định:	1 phút đến 6 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 15 phút đến 1 giờ
Chất pha loãng/dung môi:	ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng.

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 10:1, tốt hơn là 0,2:1 đến 4:1.

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0 đến 50:1, tốt hơn là 0 đến 10:1, tốt hơn nữa là 0.

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten hoặc 1-hexen.

Quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất tốt hơn là tạo ra 30-70% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là 35-65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-60% theo trọng lượng và tốt nhất là 45-55% theo trọng lượng.

Dòng ngoài lò phản ứng (LMW) thứ nhất tốt hơn là được định hướng đến lò phản

ứng thứ hai. Tốt hơn là 100% dòng đi tới lò phản ứng thứ hai. Các thành phần dễ bay hơi nhất tốt hơn là được loại bỏ khỏi dòng đi ra của lò phản ứng thứ nhất sao cho nhiều hơn 80% hydro, tốt hơn là ít nhất 90% hydro và tốt hơn nữa là 100% hydro, được loại bỏ trước khi dòng đi vào lò phản ứng thứ hai.

Lò phản ứng thứ hai được cấp etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin. Hydro được cấp một cách tùy chọn vào lò phản ứng thứ hai. Chất pha loãng tốt hơn là cũng được cấp vào lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ hai như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 290°C, tốt hơn là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 60 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 60bar (10^5 đến $6x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 15bar (10^5 đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 15bar ($2x10^5$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 2 đến 10bar ($2x10^5$ đến 10^6Pa), ví dụ 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	0,2 đến 200bar ($2x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,5 đến 15bar ($5x10^4$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 0,5 đến 10bar ($5x10^4$ đến 10^6Pa), ví dụ 0,7 đến 8bar ($7x10^4$ đến $8x10^5$Pa)
Thời gian ổn định:	1 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 15 phút đến 2 giờ, tốt hơn nữa là 15 phút đến 1 giờ
Chất pha loãng/dung môi:	ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng.

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0 đến 1:1, tốt hơn là 0 đến 0,2:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 200:1, tốt hơn là 1:1 đến 20:1

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten hoặc 1-hexen.

Trong lò phản ứng thứ hai, tốt hơn là tạo ra 30-70% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là 35-65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-

60% theo trọng lượng và tốt nhất là 40-50% theo trọng lượng.

Về cơ bản tất cả dòng ngoài lò phản ứng thứ hai tốt hơn là được cấp vào lò phản ứng thứ ba. Hydro tốt hơn là được loại bỏ. Lò phản ứng thứ ba được cấp etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin. Hydro cũng được cấp một cách tùy chọn vào lò phản ứng thứ ba. Chất pha loãng tốt hơn là được cấp thêm vào lò phản ứng thứ ba. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ ba như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 320°C, tốt hơn là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 60 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	0,5 đến 220bar ($5x10^4$ đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 60bar (10^5 đến $6x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 10bar (10^5 đến 10^6Pa), tốt hơn nữa là 1,5 đến 7bar ($15x10^4$ đến $7x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	0,2 đến 200bar ($2x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,25 đến 10bar ($25x10^3$ đến 10^6Pa), tốt hơn nữa là 0,3-4bar ($3x10^4$ đến $4x10^5$Pa)
Thời gian ổn định:	0,2 phút đến 2 giờ, tốt hơn là 2 phút đến 1 giờ, tốt hơn là 5 phút đến 30 phút
Chất pha loãng/dung môi:	ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0 đến 1:1, tốt hơn là 0 đến 0,2:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0,1 :1 đến 200:1, tốt hơn là 10:1 đến 50:1

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten hoặc 1-hexen.

Tỷ số mol giữa comonome α-olefin và etylen trong lò phản ứng thứ ba tốt hơn là cao hơn 1,5-20 lần, tốt hơn là cao hơn 2-15 lần, và tốt hơn nữa là cao hơn 3-10 lần, so với tỷ số mol giữa comonome và etylen trong lò phản ứng thứ hai.

Trong lò phản ứng thứ ba, tốt hơn là tạo ra 0,5% đến 30% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần. Tốt hơn là ít nhất 1,0% theo trọng lượng, ví dụ

1,2% theo trọng lượng hoặc 1,5% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần được tạo ra trong lò phản ứng thứ ba. Tốt hơn là nhỏ hơn 30% theo trọng lượng, ví dụ 27% theo trọng lượng hoặc 25% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần được tạo ra trong lò phản ứng thứ ba. Đặc biệt tốt hơn là 1 đến 25% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,5 đến 15% theo trọng lượng và tốt nhất là 1,5 đến 9% theo trọng lượng của polyetylen nhiều thành phần được tạo ra.

Quá trình polyme hóa sau trong lò phản ứng thứ ba, polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là thu được bằng cách ly tâm hoặc bốc hơi nhanh.

Một cách tùy chọn, quá trình polyme hóa của lò phản ứng thứ hai và thứ ba có thể được thực hiện như quá trình polyme hóa trong các vùng khác nhau với các điều kiện polyme hóa khác nhau trong vỏ lò phản ứng đơn. Tuy nhiên, quá trình này không được ưu tiên.

Quy trình ưu tiên thứ ba

Trong quy trình ưu tiên nữa của sáng chế, polyetylen nhiều thành phần được điều chế bằng cách điều chế các thành phần polyme etylen của nó theo chuỗi polyetylen có phân tử lượng thấp hơn, copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai và sau đó là copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất.

Quy trình ưu tiên này gồm các bước tuần tự từ (a) đến (c) sau:

(a) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong lò phản ứng thứ nhất để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn (LMW);

(b) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong lò phản ứng thứ hai để sản xuất copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai (second higher molecular weight - HMW2); và

(c) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong lò phản ứng thứ ba để sản xuất copolyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất (first higher molecular weight - HMW1).

Trong quy trình ưu tiên của sáng chế, polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là được điều chế bằng cách điều chế các thành phần polyme etylen của nó theo chuỗi phân tử lượng thấp nhất phân tử lượng cao nhất và sau đó là phân tử lượng cao nhất thứ hai (LMW/HMW2/HMW1), tức là phân tử lượng của các thành phần tăng theo thứ tự LMW<HMW1<HMW2. Trong quy trình được ưu tiên nữa của sáng chế, polyetylen

nhiều thành phần được điều chế bằng cách điều chế các thành phần polyme etylen của nó theo chuỗi hàm lượng comonome thấp nhất, hàm lượng comonome cao nhất và sau đó là hàm lượng comonome cao nhất thứ hai, tức là hàm lượng comonome của của các thành phần tăng theo thứ tự LMW<HMW1<HMW2. Trong trường hợp sau này, polyme LMW thường cũng sẽ là polyme có phân tử lượng thấp nhất, nhưng một trong số HMW1 hoặc HMW2 có thể là polyme có phân tử lượng cao nhất. Tốt hơn là HMW2 có hàm lượng comonome cao nhất và phân tử lượng cao nhất.

Quy trình được ưu tiên này được thể hiện trên Fig.1 mà được thảo luận chi tiết hơn dưới đây.

Trong quy trình được ưu tiên, trong suốt quá trình polyme hóa để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai, ít nhất một số polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn có mặt trong lò phản ứng thứ hai. Trong quy trình ưu tiên nữa, chỉ một phần polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn có mặt trong lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là phần polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn còn lại được chuyển trực tiếp tới quá trình polyme hóa polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất trong lò phản ứng thứ ba. Trong quy trình được ưu tiên nữa trong suốt quá trình polyme hóa để tạo ra polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất, polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn và polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai có mặt trong lò phản ứng thứ ba.

Theo quy trình được ưu tiên này, về cơ bản tất cả chất xúc tác được sử dụng trong các lò phản ứng tốt hơn là được cấp vào lò phản ứng thứ nhất. Lò phản ứng thứ nhất tốt hơn là cũng được cấp etylen và hydro và một cách tùy chọn comonome α-olefin. Chất pha loãng tốt hơn là cũng được cấp vào lò phản ứng thứ nhất. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 270°C, tốt hơn là 50 đến 120°C, tốt hơn nữa là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 70bar (10^5 đến $7x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 3 đến 20bar ($3x10^5$ đến $2x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)

Áp suất riêng phần của etylen: 0,2 đến 200bar ($2x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,5 đến 15bar ($5x10^4$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 1-10bar (10^5 đến 10^6Pa), ví dụ 2 đến 10bar ($2x10^5$ đến 10^6Pa)

Thời gian ổn định: 1 phút đến 6 giờ, tốt hơn là 10 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 15 phút đến 2 giờ

Chất pha loãng/dung môi: ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan như chất pha loãng

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 10:1, tốt hơn là 0,2:1 đến 4:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0 đến 50:1, tốt hơn là 0 đến 10:1 , tốt hơn nữa là 0

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten, 1-penten, 1-hexen hoặc 1-octen và tốt hơn là 1-buten hoặc 1-hexen.

Quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất tốt hơn là tạo ra 30-70% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là 35-65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-60% theo trọng lượng và tốt nhất là 45 - 55% theo trọng lượng.

Hydro tốt hơn là được loại bỏ khỏi dòng ngoài lò phản ứng thứ nhất. Dòng ngoài lò phản ứng thứ nhất, ví dụ sau khi loại bỏ hydro, có thể được chuyển tất cả vào lò phản ứng thứ hai. Tuy nhiên, tốt hơn là, nó được tách giữa dòng di chuyển trực tiếp đến lò phản ứng thứ ba và dòng di chuyển thông qua lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là 5-100% dòng di chuyển thông qua lò phản ứng thứ hai, tốt hơn là 10-70%, tốt nhất là 15-50%, ví dụ 20-40%. Các hợp chất không mong muốn tùy chọn được loại bỏ khỏi dòng. Các thành phần dễ bay hơi nhất tốt hơn là được loại bỏ khỏi dòng đi ra của lò phản ứng thứ nhất, ví dụ sao cho nhiều hơn 96% hydro được loại bỏ trước khi dòng đi vào lò phản ứng thứ hai và nhiều hơn 80% hydro được loại bỏ trước khi dòng đi trực tiếp vào lò phản ứng thứ ba. Dòng đi vào lò phản ứng thứ hai và dòng đi vào lò phản ứng thứ ba do đó trực tiếp bao gồm chủ yếu là polyetylen và chất pha loãng. Tốt hơn là, về cơ bản tất cả (ví dụ tất cả) hydro được loại bỏ trước khi dòng được phân tách. Việc tách tùy chọn có thể đạt được sử dụng sự điều khiển thông qua việc đo lưu lượng của, ví dụ bùn, và/hoặc sử dụng các bộ cấp thể tích hoặc dòng chuyển đổi giữa các lò phản ứng thứ hai và thứ ba theo chuỗi ngắn.

Lò phản ứng thứ hai được cấp etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin.

Hydro cũng được cấp một cách tùy chọn vào lò phản ứng thứ hai. Một phần đáng kể của dòng cấp comonome tốt hơn là dòng tái sinh không tinh khiết từ lò phản ứng thứ ba. Chất pha loãng tốt hơn là được cấp vào lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ hai như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 290°C, tốt hơn là 55 đến 120°C, tốt hơn nữa là 50 đến 100°C, ví dụ 60 đến 100°C tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	0,5 đến 220bar ($5x10^4$ đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 0,75 đến 70bar ($75x10^3$ đến $7x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 50bar (10^5 đến $5x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 16bar, (10^5 đến $16x10^5$Pa) ví dụ 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$Pa) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	0,2 đến 200bar ($2x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,3 đến 10bar ($3x10^4$ đến 10^6Pa), tốt hơn nữa là 0,3 đến 4bar ($3x10^4$ đến $4x10^5$Pa)
Thời gian ổn định:	0,2 phút đến 1 giờ, tốt hơn là 1 phút đến 1 giờ, tốt hơn là 2 phút đến 20 phút
Chất pha loãng:	hoặc là không có (đối với pha khí) hoặc là ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan làm chất pha loãng, và tốt hơn nữa là hexan làm chất pha loãng

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0 đến 1:1, tốt hơn là 0 đến 0,2:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 200:1, tốt hơn là 10:1 đến 50:1

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten, 1-penten, 1-hexen hoặc 1-octen và tốt hơn nữa là 1-buten hoặc 1-hexen.

Trong lò phản ứng thứ hai, tốt hơn là tạo ra 0,5% đến 30% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần. Tốt hơn là ít nhất 1,0% theo trọng lượng, ví dụ 1,2% theo trọng lượng hoặc 1,5% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần được tạo ra trong lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là nhỏ hơn 30% theo trọng lượng, ví dụ 27% theo trọng lượng hoặc 25% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều

thành phần được tạo ra trong lò phản ứng thứ hai. Cụ thể, tốt hơn là 1 đến 25% theo trọng lượng, tốt hơn là 1,5 đến 15% theo trọng lượng và tốt nhất là 1,5 đến 9% theo trọng lượng của polyetylen nhiều thành phần được tạo ra.

Về cơ bản tất cả dòng polyme ngoài lò phản ứng thứ hai tốt hơn là được cấp vào lò phản ứng thứ ba. Dòng này gồm chủ yếu là polyetylen và chất pha loãng. Chất dễ bay hơi tùy chọn được loại bỏ từng phần khỏi dòng trước khi đi vào lò phản ứng thứ ba, ví dụ comonome dễ bay hơi (ví dụ 1-buten) có thể được loại bỏ khỏi dòng. Dòng polyme bất kỳ ngoài lò phản ứng thứ nhất mà không đi vào lò phản ứng thứ hai tốt hơn là cũng được cấp vào lò phản ứng thứ ba.

Lò phản ứng thứ ba được cấp etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin. Một cách tùy chọn, hydro được cấp vào lò phản ứng thứ ba. Chất pha loãng hoặc dung môi được cấp một cách tùy chọn vào lò phản ứng thứ ba. Tốt hơn là lượng dòng cấp comonome chủ yếu đến với polyme từ lò phản ứng thứ hai. Tốt hơn là các điều kiện để thực hiện quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ ba như sau:

Nhiệt độ:	50 đến 320°C, tốt hơn là 50 đến 120°C, tốt hơn nữa là 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là 70 đến 90°C
Áp suất:	1 đến 220bar (10^5 đến $22x10^6$Pa), tốt hơn là 1 đến 70bar (10^5 đến $7x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 50bar (10^5 đến $5x10^6$Pa), tốt hơn nữa là 1 đến 15bar (10^5 đến $15x10^5$Pa) và tốt hơn nữa là 2 đến 10bar ($2x10^5$ đến 10^6Pa), ví dụ 5 đến 15bar ($5x10^5$ đến $15x10^5$Pa) (nếu hexan được sử dụng) và 15 đến 35bar ($15x10^5$ đến $35x10^5$) (nếu isobutan được sử dụng)
Áp suất riêng phần của etylen:	0,4 đến 200bar ($4x10^4$ đến $2x10^7$Pa), tốt hơn là 0,5 đến 15bar ($5x10^4$ đến $15x10^5$Pa), tốt hơn nữa là 0,5-6bar ($5x10^4$ đến $6x10^5$Pa)
Thời gian ổn định:	1 phút đến 4 giờ, tốt hơn là 0,5 đến 4 giờ, tốt hơn là 1 phút đến 2 giờ
Chất pha loãng:	hoặc là không có (đối với pha khí) hoặc là ankan no C_{4-10}, tốt hơn là hexan hoặc isobutan làm chất pha loãng, tốt hơn nữa là hexan làm chất pha loãng.

Hydro trong lò phản ứng (H_2:etylen, mol/kmol): 0 đến 1:1, tốt hơn là 0 đến 0,2:1

Comonome trong lò phản ứng (comonome:etylen, mol/kmol): 0,1:1 đến 200:1, tốt hơn là 1:1 đến 20:1

Tốt hơn là comonome tùy chọn là 1-buten, 1-penten, 1-hexen hoặc 1-octen và tốt hơn nữa là 1-buten hoặc 1-hexen.

Tỷ số mol comonome/etylen tốt hơn là 5-90% của tỷ số mol trong lò phản ứng thứ hai, tốt hơn là 10-40% của tỷ số mol comonome/etylen trong lò phản ứng thứ hai.

Trong lò phản ứng thứ ba, tốt hơn là tạo ra 30-70% theo trọng lượng của tổng polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là 35 - 65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-60% theo trọng lượng và tốt nhất là 40-50% theo trọng lượng.

Một cách tùy chọn, một phần dòng rời khỏi lò phản ứng thứ ba được tái tuần hoàn tới lò phản ứng thứ hai.

Quá trình polyme hóa sau trong lò phản ứng thứ ba, polyetylen tốt hơn là thu được bằng cách ly tâm hoặc bốc hơi nhanh.

Polyetylen nhiều thành phần

Polyetylen nhiều thành phần cuối cùng để xử lý thành các vật phẩm như ống và màng (ví dụ màng thổi) sẽ thường chứa các phụ gia như cacbon đen và thuốc nhuộm như được mô tả dưới đây mà thường được trộn thành polyetylen như hỗn hợp nước cái cô đặc sau khi quá trình tổng hợp polyetylen được hoàn thành. Các chi tiết sau đây liên quan đến polyetylen đề cập đến bản chất polyetylen và không gồm bất kỳ chất pha loãng nào trừ khi đã nêu rõ.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có sự phân bố phân tử lượng hai thành phần hoặc ba thành phần. Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có sự phân bố phân tử lượng hai thành phần. Sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần và rộng rãi của polyetylen đảm bảo rằng cân bằng hút của tính chất polyme có thể đạt được. Cụ thể, nó đảm bảo rằng polyme có phân tử lượng cao đạt được và do đó tạo ra polyetylen phù hợp để sản xuất ống. Điều này được cho là đạt được vì chất xúc tác không có chất mang cung cấp sự tiếp cận dễ dàng cho etylen tới vị trí hoạt động của chất xúc tác mà có nghĩa là nồng độ etylen cao ở vị trí hoạt động có thể đạt được. Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có hợp phần nhiều thành phần (ví dụ hai thành phần hoặc ba thành phần).

Toàn bộ lượng monome etylen có mặt trong polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 50-99,9% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 50-99,5% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 75-99,0% theo trọng lượng, ví dụ 85 đến 98% theo trọng lượng. Đặc biệt tốt hơn là toàn bộ lượng monome etylen trong polyetylen nhiều thành phần là 92-99,8% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 98 đến 99,9% theo trọng lượng.

Tổng hàm lượng comonome của polyetylen nhiều thành phần của sáng chế tốt hơn là 0,1-10% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0,2-5% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 0,3-3% theo trọng lượng. Khi nó được nêu ở đây rằng lượng monome đã cho có mặt trong polyme là lượng nhất định, phải hiểu rằng monome có mặt trong polyme ở dạng đơn vị lặp lại. Người có hiểu biết có thể dễ dàng xác định đơn vị lặp lại là gì đối với bất kỳ monome đã cho. Comonome tốt hơn là một hoặc nhiều (ví dụ một) α-olefin. Đặc biệt tốt hơn là comonome được chọn từ propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen và hỗn hợp của chúng. Tuy nhiên, tốt hơn là α-olefin là 1-buten.

Lợi ích đáng kể của việc sử dụng chất xúc tác metanloxen trong quá trình copolyme hóa, cụ thể là để sản xuất ống polyetylen, là ở chỗ sự kết hợp comonome đồng đều trong polyme thu được so với các chất xúc tác Ziegler Natta và crom. Đặc tính kết hợp comonome được cải thiện với metanloxen tăng cường đáng kể, ví dụ, sự phát triển vết nứt chậm và sự lan truyền vết nứt nhanh chóng của polyme mà có ảnh hưởng quyết định đến các đặc tính của ống polyetylen.

Phân tử lượng trung bình khối (Mw) của polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là ít nhất 50.000g/mol, tốt hơn nữa là 100.000-250.000g/mol, tốt hơn nữa là 130.000-225.000g/mol và tốt hơn nữa là 140.000-200.000g/mol. Phân tử lượng trung bình số (number average molecular weight - Mn) của polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 18.000-40.000g/mol, tốt hơn nữa là 20.000-35.000g/mol và tốt hơn nữa là 20.000-30.000g/mol. Phân bố phân tử lượng (molecular weight distribution - MWD) của polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 1 đến 25, tốt hơn là 2 đến 15 và tốt hơn nữa là 5 đến 10. Các đặc tính có lợi này, đặc biệt là khả năng sản xuất Mw cao, cho phép sản xuất ống polyetylen nhiều hành phần theo sáng chế.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có MFR_2 nhỏ hơn 0,2g/10phút. Tốt hơn nữa là polyetylen nhiều thành phần có MFR_2 nằm trong khoảng 0,005-0,2, tốt hơn là

0,0075-0,2, tốt hơn nữa là 0,01 đến 0,1 và tốt hơn nữa là 0,015 đến 0,05g/10phút. Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có MFR_5 nhỏ hơn 1g/10phút. Tốt hơn nữa là polyetylen nhiều thành phần có MFR_5 nằm trong khoảng 0,05 đến 1, tốt hơn là 0,01 đến 0,9, tốt hơn nữa là 0,1 đến 0,8 và tốt hơn nữa là 0,3 đến 0,75g/10phút. Đây là khoảng chấp nhận được cho việc sản xuất ống, tức là nó đảm bảo polyetylen có thể được đúc bằng ép đùn. Các giá trị MFR này thấp hơn đáng kể các MFR của polyetylen được sản xuất sử dụng phiên bản có chất mang của các chất xúc tác giống hệt khác.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng 120-135°C, tốt hơn nữa là 125-133°C và tốt hơn nữa là 127-132°C.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có tỷ trọng nằm trong khoảng 920 đến 980kg/dm^3.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần là polyetylen có tỷ trọng cao (high density polyethylene - HDPE). HDPE có lợi ích là có trọng lượng vốn có tương đối thấp, cường độ cơ học cao, chống ăn mòn và bền hóa chất và ổn định lâu dài. Tốt hơn nữa là polyetylen nhiều thành phần có tỷ trọng nằm trong khoảng 920-970kg/m^3, tốt hơn là 935-963kg/m^3, tốt hơn nữa là 940-960kg/m^3 và tốt hơn nữa là 945-955kg/m^3. Polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là ở dạng bột, tốt hơn là có mật độ khối nằm trong khoảng 250 đến 400g/dm^3, tốt hơn là 250 đến 350g/dm^3 và tốt hơn nữa là 250 đến 300g/dm^3. Ngoài ra, polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là ở dạng bột, tốt hơn là có mật độ khối bằng ít nhất 250g/dm^3, tốt hơn là ít nhất 300g/dm^3.

Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là có hàm lượng tro nằm trong khoảng 0 đến 800 phần triệu (ppm) theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0 đến 600ppm theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0 đến 400ppm theo trọng lượng. Tro thường là các oxit kim loại có nguồn gốc từ chất xúc tác, chất đồng xúc tác và các chất phụ gia polyme. Với các chất xúc tác metanloxen có chất mang, thường sử dụng silic oxit hoặc các chất mang vô cơ có liên quan khác. Ngoài ra, các chất xúc tác metanloxen có chất mang thường có hoạt tính polyme hóa thấp. Việc sử dụng các chất mang kết hợp với hoạt tính polyme hóa thấp dẫn đến hàm lượng tro cao và tính không đồng nhất cục bộ trong polyme cao. Khi sử dụng các chất xúc tác không có chất mang được mô tả trong sáng chế sẽ thu được polyme có hàm lượng tro và tính không đồng nhất cục bộ thấp hơn đáng kể.

Tro được tạo ra bằng cách gia nhiệt polyme bao gồm tàn dư của chất xúc tác, chất đồng xúc tác và các phụ gia chất xúc tác tới nhiệt độ cao. Do đó, mức tro tăng đáng kể, ví dụ, bởi việc sử dụng chất mang trong chất xúc tác. Không may là tro tạo ra có thể ảnh hưởng tới các đặc tính của polyme. Mức tro tăng làm tăng tính không đồng nhất cục bộ trong cấu trúc polyme mà thường dẫn đến các sự cố cơ học trong ống, nghĩa là nứt và vỡ, mà làm hỏng đặc biệt là các đặc tính phát triển vết nứt chậm của ống. Chúng cũng ảnh hưởng đến sự xuất hiện và hiệu quả thực hiện của ống bằng cách tạo ra độ gồ ghề trên bề mặt bên trong và bên ngoài mà có ảnh hưởng ví dụ, tới khả năng chảy của chất lỏng. Ngoài ra, hàm lượng tro cao có ảnh hưởng tới các đặc tính điện của polyme dẫn đến độ dẫn điện cao.

Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là chứa ít hơn 100ppm theo trọng lượng vật liệu có độ cứng lớn hơn 3 trên thang Mohs, tốt hơn là 50-4, tốt hơn là 20-5, và tốt nhất là nhỏ hơn 10 ppm theo trọng lượng của vật liệu với độ cứng trên thang Mohs lớn hơn 6. Thang Mohs là thang thực tế để xác định vật liệu nào làm xước vật liệu nào. Silic oxit là vật liệu cứng có độ cứng 7,0 trên thang Mohs. Vật liệu có độ cứng trên thang Mohs cao hơn sẽ làm xước vật liệu có độ cứng trên thang Mohs thấp hơn. Vì các cấp độ của thép điển hình là 4,0 đến 4,5 trên thang này, nên silic oxit sẽ làm xước thép. Do đó các hạt silic oxit có mặt trong polyetylen sẽ làm xước bề mặt kim loại của thiết bị xử lý polyme nóng chảy mà theo thời gian dẫn đến mòn thiết bị và thậm chí là cần thay thế. Silic oxit thường được sử dụng làm chất mang trong chất xúc tác metanloxen có chất mang và do đó còn lại trong polyme được sản xuất bởi các quy trình sử dụng metanloxen giá mang.

Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là không chứa silic oxit. Tuy nhiên, nó có thể chứa lượng nhỏ nhôm ở phần dư. Tuy nhiên, nhôm sẽ có mặt như các hạt nhỏ $Al(OH)_3$ (Al_2O_3-$3H_2O$). Hợp chất này không cứng. Độ cứng của nó trên thang Mohs chỉ là 3,0. Do đó, nó sẽ không làm xước bề mặt kim loại của thiết bị xử lý nóng chảy và sự hao mòn sẽ giảm đến mức cực tiểu.

Các cấp độ polyetylen hai thành phần và ba thành phần yêu cầu phải trộn khi nóng chảy ở cường độ cao để trở nên đồng đều. Do đó, các cấp độ hai thành phần và ba thành phần có nhu cầu đặc biệt cao đối với polyme không có các hạt làm xước và bằng cách đó làm hao mòn. Do đó, polyetylen nhiều thành phần có nhu cầu cụ thể đối

với hàm lượng silic oxit thấp.

Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là được sản xuất mà không sử dụng flocacbon hoặc chất hoạt động bề mặt flocacbon. Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế tốt hơn là có hàm lượng florocacbon và florocacbyl nhỏ hơn 20ppm theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 15ppm theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn là nhỏ hơn 10ppm theo trọng lượng và tốt nhất là nhỏ hơn 5ppm theo trọng lượng. Điều này là thuận lợi vì có nhiều mối quan tâm về khía cạnh môi trường và sức khoẻ của chất hoạt động bề mặt flo bền và tích tụ sinh học. Cũng có các mối quan tâm tương tự về các flocacbon.

Polyme etylen thứ nhất được sản xuất trong giai đoạn thứ nhất của quá trình polyme hóa (tất cả các quy trình polyme hóa).

Polyme etylen thứ nhất là polyme chứa metanloxen, tức là nó được điều chế bằng quá trình polyme hóa được xúc tác bởi metanloxen.

Polyme etylen thứ nhất có mặt trong polyetylen nhiều thành phần có thể là homopolyme etylen hoặc copolyme etylen. Các copolyme được ưu tiên gồm một hoặc nhiều (ví dụ một) comonome α-olefin. Các comonome α-olefin ưu tiên được chọn từ propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là α-olefin là 1-buten. Tuy nhiên, tốt hơn là polyme etylen thứ nhất là homopolyme etylen.

Tốt hơn là polyme etylen thứ nhất là polyme có phân tử lượng thấp hơn polyme etylen thứ hai và polyme etylen thứ ba nếu có mặt.

Phân tử lượng trung bình khối (Mw) của polyme etylen thứ nhất tốt hơn là 10.000-80.000g/mol, tốt hơn nữa là 15.000-60.000g/mol và tốt hơn nữa là 20.000-45.000g/mol, ví dụ 25.000-40.000g/mol. Mn của polyme etylen thứ nhất tốt hơn là 5.000-40.000g/mol, tốt hơn nữa là 7.000-20.000 g/mol và tốt hơn nữa là 8.000-15.000 g/mol, ví dụ 10.000g/mol. MWD (Mw/Mn) của polyme etylen thứ nhất tốt hơn là 1,8-5, tốt hơn nữa là 2,0-4 và tốt hơn nữa là 2,3-3,5.

Tốt hơn là polyme etylen thứ nhất có MFR_2 ít nhất 10g/10phút, tốt hơn là 10-1000g/10phút, tốt hơn nữa là 50-600g/10phút, tốt hơn nữa là 150-500g/10phút, và tốt hơn nữa là 250-350g/10phút. Ngoài ra polyme etylen thứ nhất tốt hơn là có MFR_2 là 100-300g/10phút.

Tốt hơn là polyme etylen thứ nhất có tỷ trọng 960-975kg/m^3, tốt hơn là 965-974kg/m^3 và tốt hơn nữa là 969-972kg/m^3.

Polyme etylen thứ nhất tốt hơn là có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng 128-135°C, tốt hơn nữa là 130-134,5°C và tốt hơn nữa là 132-134°C.

Lượng polyme etylen thứ nhất có mặt trong polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 1-65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 10-60% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 30-55% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 40-50% theo trọng lượng, trong đó % theo trọng lượng dựa trên trọng lượng của polyetylen.

Polyme etylen thứ hai được tạo ra trong giai đoạn thứ hai của quá trình polyme hóa (quy trình polyme hóa hai giai đoạn).

Polyme etylen thứ hai là polyme chứa metanloxen, tức là nó được điều chế bằng quá trình polyme hóa được xúc tác bởi metanloxen.

Polyme etylen thứ hai có mặt trong polyetylen nhiều thành phần có thể là homopolyme etylen hoặc copolyme etylen nhưng tốt hơn là copolyme etylen. Các copolyme được ưu tiên gồm một hoặc nhiều (ví dụ một) comonome α-olefin. Các comonome α-olefin ưu tiên được chọn từ propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là α-olefin là 1-buten. Tốt hơn là lượng comonome α-olefin là 0,3 đến 8% theo trọng lượng.

Phân tử lượng trung bình khối (Mw) của polyme etylen thứ hai tốt hơn là 150.000-700.000g/mol, tốt hơn nữa là 200.000-600.000g/mol và tốt hơn nữa là 300.000-500.000g/mol. Mn của polyme etylen thứ hai tốt hơn là 20.000-350.000g/mol, tốt hơn nữa là 50.000-200.000g/mol và tốt hơn nữa là 80.000-150.000g/mol. MWD (Mw/Mn) của polyme etylen thứ hai tốt hơn là 2-8 và tốt hơn nữa là 2,5-5.

Tốt hơn là polyme etylen thứ hai có MFR_{21} là 0,3-4g/10phút, tốt hơn nữa là 0,5-3,5g/10 phút và tốt hơn nữa là 1 đến 2,5g/10phút. Tốt hơn là polyme etylen thứ hai có MFR_5 là 0,02-0,04g/10phút và tốt hơn nữa là 0,025 đến 0,035g/10phút.

Tốt hơn là polyme etylen thứ hai có tỷ trọng 890-940kg/m^3, tốt hơn là 900-935kg/m^3 và tốt hơn nữa là 910-930kg/m^3.

Lượng polyme etylen thứ hai có mặt trong polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 35-99% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-85% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 45-

70% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 50-60% theo trọng lượng, trong đó % theo trọng lượng dựa trên trọng lượng của polyetylen.

Polyme HMW1 được sản xuất trong các quy trình polyme hóa ba giai đoạn

Polyme HMW1 là polyme chứa metanloxen, tức là nó được điều chế bằng quá trình polyme hóa được xúc tác bởi metanloxen.

Polyme HMW1 có mặt trong polyetylen nhiều thành phần có thể là homopolyme etylen hoặc copolyme etylen nhưng tốt hơn là copolyme etylen. Các copolyme được ưu tiên gồm một hoặc nhiều (ví dụ một) comonome α-olefin. Các comonome α-olefin ưu tiên được chọn từ propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là α-olefin là 1-buten. Tốt hơn là lượng comonome α-olefin là 0,3 đến 2,5% theo trọng lượng.

Phân tử lượng trung bình khối (Mw) của polyme HMW1 tốt hơn là 200.000-700.000g/mol, tốt hơn nữa là 250.000-600.000g/mol và tốt hơn nữa là 300.000-500.000g/mol. Mn của polyme HMW1 tốt hơn là 25.000-350.000g/mol, tốt hơn nữa là 50.000-200.000g/mol và tốt hơn nữa là 80.000-150.000g/mol. MWD (Mw/Mn) của polyme HMW1 tốt hơn là 2-8 và tốt hơn nữa là 2,5-5.

Tốt hơn là polyme HMW1 có MFR_{21} là 0,3-4g/10phút, tốt hơn nữa là 0,5-3,5g/10 phút và tốt hơn nữa là 1 đến 2,5g/10phút. Tốt hơn là polyme HMW1 có MFR_5 là 0,02-0,04g/10phút và tốt hơn nữa là 0,025 đến 0,035g/10phút.

Tốt hơn là polyme HMW1 có tỷ trọng 890-930 kg/m^3, tốt hơn là 900-925kg/m^3 và tốt hơn nữa là 910-920kg/m^3.

Lượng polyme HMW1 có mặt trong polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 30-70% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 35-65% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 40-60% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 40-50% theo trọng lượng, trong đó % theo trọng lượng dựa trên trọng lượng của polyetylen.

Polyme HMW2 được sản xuất trong các quy trình polyme hóa ba giai đoạn

Polyme HMW2 là polyme chứa metanloxen, tức là nó được điều chế bằng quá trình polyme hóa được xúc tác bởi metanloxen.

Polyme HMW2 có mặt trong polyetylen nhiều thành phần có thể là homopolyme etylen hoặc copolyme etylen nhưng tốt hơn là copolyme etylen. Các copolyme được ưu tiên gồm một hoặc nhiều (ví dụ một) comonome α-olefin. Các comonome α-olefin

ưu tiên được chọn từ propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hexen, 1-octen và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là α-olefin là 1-buten. Tốt hơn là lượng comonome α-olefin là 2 đến 10% theo trọng lượng.

Phân tử lượng trung bình khối (Mw) của polyme HMW2 tốt hơn là 300.000-1.000.000g/mol, tốt hơn nữa là 400.000-800.000g/mol và tốt hơn nữa là 500.000-750.000g/mol. Mn của polyme HMW2 tốt hơn là 40.000-500.000 g/mol, tốt hơn nữa là 50.000-300.000 g/mol và tốt hơn nữa là 70.000-250.000g/mol. MWD (Mw/Mn) của polyme HMW2 tốt hơn là 2-8 và tốt hơn nữa là 2,5-5.

Tốt hơn là polyme HMW2 có MFR_{21} là 0,0075-1g/10phút.

Tốt hơn là polyme HMW2 có tỷ trọng 890-925 kg/m^3, tốt hơn là 900-920kg/m^3 và tốt hơn nữa là 905-915kg/m^3.

Lượng polyme HMW2 có mặt trong polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là 0,5-30% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,0-25% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,5-15% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 1,5-9% theo trọng lượng, trong đó % theo trọng lượng dựa trên trọng lượng của polyetylen.

Xử lý phần sản phẩm ra

Khi polyetylen cuối cùng thu được từ lò phản ứng bùn, polyme được tháo ra từ đó và chất pha loãng tốt hơn là được tách khỏi polyme bằng cách bốc hơi nhanh hoặc lọc. Phần chất pha loãng chính và comonome không biến đổi bất kỳ tốt hơn là được tuần hoàn trở lại (các) lò phản ứng polyme hóa. Tốt hơn là polyme sau đó được sấy khô (ví dụ để loại bỏ các chất lỏng và chất khí dư từ lò phản ứng). Một cách tùy chọn, polyme được trải qua bước khử tro, tức là làm sạch với rượu, một cách tùy chọn được trộn với dung dịch hydrocacbon, hoặc nước. Tốt hơn là không có bước khử tro.

Để polyetylen có thể được xử lý mà không gặp khó khăn, cả trong quy trình polyme hóa và phần sản phẩm ra của quy trình polyme hoá, polyetylen từ các lò phản ứng tốt hơn là ở trạng thái chảy tự do, tốt hơn là có các hạt tương đối lớn với mật độ khối cao.

Polyetylen tốt hơn là được ép đùn và kết hạt thành các viên. Tốt hơn là các quy trình từ quá trình polyme hóa đến cửa ra của máy ép đùn tạo viên được thực hiện ở môi trường khí trơ (ví dụ N_2).

Các chất chống oxy hóa tốt hơn là được bổ sung (các chất ổn định quy trình và

các chất chống oxy hóa dài hạn) vào polyetylen nhiều thành phần. Như chất chống oxy hóa, tất cả các loại hợp chất đã biết cho mục đích này đều có thể được sử dụng, như các phenol án ngữ hoặc bán án ngữ không gian, các amin thơm, các amin án khữ không gian béo, các photphat hữu cơ và các hợp chất chứa lưu huỳnh (ví dụ các thioete). Các chất phụ gia khác (chất chống đóng khối, phụ gia màu, chất chống tĩnh điện, các phụ gia trượt, các chất độn, các chất hấp thụ tia UV, các chất bôi trơn, các chất trung hòa axit và chất đàn hồi chứa flo và các chất xử lý polyme khác) có thể được bổ sung một cách tùy chọn vào polyme.

Nếu polyetylen nhiều thành phần được sử dụng cho quá trình sản xuất ống, chất màu (ví dụ cacbon đen) tốt hơn là được bổ sung trước khi ép đùn. Các chất màu tốt hơn là được bổ sung dưới dạng hỗn hợp nước cái.

Các chất phụ gia khác (ví dụ các tác nhân xử lý polyme hoặc chất chống đóng khối) có thể được bổ sung sau quá trình tạo viên của polyetylen nhiều thành phần. Trong trường hợp này, các chất phụ gia tốt hơn là được sử dụng như hỗn hợp nước cái và các viên được trộn với nó trước khi được, ví dụ, đổi khuôn thành các vật thể như ống.

Các ứng dụng

Polyetylen nhiều thành phần có thể thu được bởi (ví dụ thu được bởi) quy trình như được định nghĩa trên đây tạo thành khía cạnh nữa của sáng chế. Các tính chất ưu tiên của polyetylen nhiều thành phần như được nêu trên có liên quan đến quy trình polyme hóa.

Polyetylen nhiều thành phần chứa metanloxen bao gồm:

i) phân bố phân tử lượng nhiều thành phần;

ii) phân tử lượng bằng ít nhất 100.000g/mol;

iii) MFR_2 nhỏ hơn 0,2g/10phút;

iii) MFR_5 nhỏ hơn 1g/10phút;

v) mật độ khối bằng bằng ít nhất 250g/dm^3; và

vi) hàm lượng tro nhỏ hơn 800ppm theo trọng lượng.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có Mw nằm trong khoảng 100.000-250.000g/mol, tốt hơn nữa là 130.000-225.000g/mol và tốt hơn nữa là 140.000-200.000g/mol.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có Mn nằm trong khoảng 18.000 đến 40.000g/mol, tốt hơn là 20.000 đến 35.000g/mol, và tốt hơn là 20.000 đến 30.000g/mol.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có MWD nằm trong khoảng 1 đến 25, tốt hơn là 2 đến 15 và tốt hơn nữa là 5 đến 10.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có MFR_2 nằm trong khoảng 0,005-0,2, tốt hơn là 0,0075-0,2, tốt hơn nữa là 0,01 to 0,1 và tốt hơn nữa là 0,015 đến 0,05g/10phút.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần có MFR_5 nằm trong khoảng 0,05 đến 1, tốt hơn là 0,01 đến 0,9, tốt hơn nữa là 0,1 đến 0,8 và tốt hơn nữa là 0,3 đến 0,75g/10phút.

Tốt hơn nữa là polyetylen nhiều thành phần có tỷ trọng nằm trong khoảng 920-970kg/m^3, tốt hơn là 935-963kg/m^3, tốt hơn nữa là 940-960kg/m^3 và tốt hơn nữa là 945-955kg/m^3.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần, tốt hơn là ở dạng bột, có mật độ khối nằm trong khoảng 250 đến 400g/dm^3, tốt hơn là 250 đến 350g/dm^3 và tốt hơn nữa là 250 đến 300g/dm^3.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có hàm lượng tro nằm trong khoảng 0 đến 800 phần triệu (ppm) theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0 đến 600ppm theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 0 đến 400ppm theo trọng lượng.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là chứa ít hơn 100ppm theo trọng lượng vật liệu có độ cứng lớn hơn 3 trên thang Mohs, tốt hơn là 50-4, tốt hơn là 20-5, và tốt nhất là nhỏ hơn 10ppm theo trọng lượng vật liệu với độ cứng trên thang Mohs lớn hơn 6.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là có hàm lượng florocacbon và florocacbyl nhỏ hơn 20ppm theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 15ppm theo trọng lượng, thậm chí tốt hơn là nhỏ hơn 10ppm theo trọng lượng và tốt nhất là nhỏ hơn 5ppm theo trọng lượng.

Polyetylen nhiều thành phần tốt hơn là được sử dụng trong quá trình ép đùn và tốt hơn là trong quá trình ép đùn ống. Quy trình tạo ra ống bao gồm:

i) điều chế polyetylen nhiều thành phần bởi quy trình như được định rõ ở trên; và

ii) ép đùn polyetylen nhiều thành phần đã nêu để sản xuất ống.

Polyetylen nhiều thành phần theo sáng chế có thể được sử dụng để ép đùn hoặc đúc khuôn (ví dụ bằng cách đúc khuôn thổi hoặc đúc áp lực). Do đó, polyetylen nhiều thành phần có thể được sử dụng để tạo ra đa dạng các vật thể gồm ống, màng, vật chứa.

Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần được sử dụng cho các ứng dụng đối với các ống. Tốt hơn là polyetylen nhiều thành phần được sử dụng trong ống HDPE, ví dụ theo tiêu chuẩn PE80 hoặc PE100. Các ống có thể được sử dụng, ví dụ để phân phối nước, khí, máy may, nước thải, sử dụng trong nông nghiệp, bùn, hóa học, v.v..

CÁC VÍ DỤ

Các phương pháp xác định cho polyme

Trừ khi có lưu ý khác, các tham số sau đây được đo trên các mẫu polyme như được nêu trong các bảng dưới đây.

Các chỉ số nóng chảy (MFR_2 và MFR_5) được đo theo ISO 1133 lần lượt ở tải trọng 2,16 và 5,0kg. Các số đo ở 190°C.

Phân tử lượng và sự phân bố phân tử lượng, Mn, Mw và MWD được đo bởi sắc ký thấm gel (Gel Permeation Chromatography - GPC) theo phương pháp sau: phân tử lượng trung bình khối Mw và phân bố phân tử lượng (MWD = Mw/Mn trong đó Mn là phân tử lượng trung bình số và Mw là phân tử lượng trung bình khối) được đo bởi phương pháp dựa trên ISO 16014-4:2003. Dụng cụ Waters Alliance GPCV2000, được trang bị bộ phát hiện chỉ số khúc xạ và máy đo độ nhớt trực tuyến được sử dụng với 1 PLgel GUARD + 3 PLgel MIXED-B và 1 ,2,4-triclorobenzen (TCB, được ổn định với 250mg/l 2,6-Di tert butyl-4-metyl-phenol) như dung môi ở 160°C và tốc độ dòng không đổi là 1ml/phút. 206µl dung dịch mẫu được phun mỗi lần phân tích. Bộ cột đã được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng sự hiệu chỉnh toàn bộ (theo ISO 16014-2:2003) với 15 tiêu chuẩn của polystyren (PS) có phân bố phân tử lượng hẹp trong khoảng 0,58kg/mol đến 7500kg/mol. Các tiêu chuẩn này là từ các phòng thí nghiệm polyme và có Mw/Mn từ 1,02 đến 1,10. Hằng số Mark Houwink được sử dụng cho polystyren và polyetylen (K: 0,19 x 10^{-5}dl/g và a: 0,655 đối với PS và K: 3,9 x 10^{-4}dl/g và a: 0,725 đối với PE). Tất cả các mẫu được điều chế bằng cách hòa tan 0,5-3,5mg polyme trong 4ml (ở 140°C) có TCB ổn định (giống như pha lưu động) và giữ trong 3 giờ ở 140°C và đối với mẫu khác trong 1 giờ ở 160°C với việc thỉnh thoảng lắc trước khi đưa mẫu

vào dụng cụ.

Hàm lượng comonome (%theo trọng lượng) được xác định dựa trên việc xác định phổ học hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) được hiệu chỉnh với C13-NMR.

Tỷ trọng của các vật liệu được đo theo ISO 1 183:1987 (E), phương pháp D, với isopropanol-nước làm chất lỏng gradient. Tốc độ làm mát của các tấm khi kết tinh các mẫu là 15°C/phút. Thời gian điều hòa là 16 giờ.

Lưu biến học của các polyme được xác định bởi sự làm lệch tần ở 190°C dưới môi trường nitơ theo ISO 6721-10, sử dụng máy đo lưu biến Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer với hình học dạng tấm song song, đường kính tấm 25mm và khe hở 1,2mm. Các phép đo cho các môđun lưu trữ (G'), môđun tổn thất (G") và môđun phức hợp (G*) cùng với độ nhớt phức hợp (η*), tất cả như hàm của tần số (ω). Các tham số này được đề cập như sau: đối với tần số ω bất kỳ: Các môđun phức hợp: G* =(G'2 + G"2)½. Độ nhớt phức hợp: η* = G*/ω. Đơn vị được sử dụng cho môđun là Pa (hoặc kPa) và cho độ nhớt là Pa.giây và tần số (1/giây). $\eta^*_{0,05}$ là độ nhớt phức hợp ở tần số 0,05s^{-1} và η^*_{300} là độ nhớt phức hợp ở tần số 300s^{-1}. theo nguyên tắc Cox-Merz theo kinh nghiệm, đối với polyme và nhiệt độ đã cho, độ nhớt phức hợp như hàm của tần số được đo bởi phương pháp động này là giống như hàm của độ dốc trượt cho dòng trạng thái ổn định (ví dụ ống mao dẫn).

Chỉ số trượt dính mỏng SHI (0,05/300) được xác định như tỷ số của hai độ nhớt eta0,05 ($\eta^*_{0,05}$) và eta300 (η^*_{300}).

Hoạt động polyme hóa (kg PE/mol kim loại*giờ) được tính toán trong từng giai đoạn polyme hóa dựa trên sản lượng polyme, mức độ mol của phức hợp metanloxen và thời gian ổn định trong lò phản ứng.

Năng suất polyme hóa (kg PE/mol kim loại) được tính toán trong từng giai đoạn polyme hóa dựa trên sản lượng polyme và mức độ mol của phức hợp metanloxen.

Hoạt động tổng và năng suất tổng được dựa trên sản lượng polyme và thời gian ổn định trong từng lò phản ứng, cũng có tính đến các mẫu polyme được lấy ra khỏi lò phản ứng giữa các giai đoạn khác nhau.

Như được sử dụng ở đây, mật độ khối được đo trên bột polyme. Mật độ khối của bột (mật độ khối để tơi) là tỷ số của khối lượng của mẫu bột chưa sử dụng và thể tích

của nó (g/dm^3). Mật độ khối của bột polyme được xác định bằng cách đo ca.100g mẫu bột và cho nó chảy tự do qua phễu vào trong ống trụ 100 ml với thể tích được chứng thực và đo trọng lượng bột.

Kích thước hạt của polyme được phân tích từ bột khô bằng cách sử dụng máy đo cỡ hạt Malvern Mastersizer 2000.

Đối với sự phân bố kích thước hạt, trung bình được gọi là d50. d50 đã được định nghĩa là đường kính trong đó một nửa của tập hợp nằm dưới giá trị này. Tương tự, 90 phần trăm phân bố nằm dưới d90 và 10 phần trăm tập hợp nằm dưới d10.

Hàm lượng tro của các mẫu polyme được đo bằng cách gia nhiệt polyme trong lò vi sóng ở 650°C trong vòng 20 phút theo ISO 3451-1.

Hàm lượng hạt tạp chất của các mẫu polyme được phân tích sử dụng hiển vi quang học (Leica MZ16a; chế độ tương phản: trường sáng/tối được truyền) trên mẫu màng mỏng được ép. Các mẫu được điều chế bằng cách làm nóng chảy một gam bột polyme và ép nóng nó thành màng giữa hai tấm Mylar, với độ dày xấp xỉ 200µm. Việc định lượng các hạt tạp chất được thực hiện bằng sự phân tích hình ảnh trên các mẫu màng mỏng được ép (3,3 x 2,5mm).

Al/Me là tỷ số trong quá trình polyme hóa (mol/mol) của nhôm trong aluminoxan trên ion kim loại (ví dụ Zr) của metanloxen. Mức nhôm được tính từ MAO và mức kim loại từ phức hợp metanloxen.

Các thí nghiệm và các kết quả

Thí nghiệm

Chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang sau đây được sử dụng trong các quá trình polyme hóa:

• SSC 1: rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconi diclorua (Mw=426,2g/mol; có sẵn trong thương mại từ MCAT, Đức).

• SSC 2: bis-n-butylxyclopentadienyl zirconi diclorua (Mw=404,2g/mol; có sẵn trong thương mại từ STREM, Đức).

Như tham khảo, sử dụng hai chất xúc tác vị trí đơn có chất mang. Các chất xúc tác là:

• chất xúc tác so sánh 1 : phức hợp metanloxen rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1 - indenyl)zirconi diclorua) có chất mang (mức Zr là 0,2% theo trọng lượng). Chất

xúc tác này được tổng hợp theo US6291611 ;

• chất xúc tác so sánh 2: phức hợp metanloxen bis-n-butylxyclopentadienyl zirconi diclorua có chất mang (mức Zr là 0,2% theo trọng lượng). Chất xúc tác này được tổng hợp theo WO93/023439. Đây là cùng chất xúc tác được sử dụng trong các ví dụ của WO98/58001; và

Các quá trình polyme hóa được thực hiện trong các lò phản ứng 3,5 và 8 lít có lắp máy khuấy và hệ thống kiểm soát nhiệt độ. Hệ thống cấp comonome tương tự được sử dụng cho tất cả các lần chạy. Tiến trình bao gồm các bước sau:

Quá trình polyme hóa polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn:

Lò phản ứng được làm sạch với nitơ và gia nhiệt đến 110°C. Sau đó 1200/3500ml chất pha loãng lỏng được bổ sung vào lò phản ứng và bắt đầu khuấy ở 270rpm. Nhiệt độ lò phản ứng là 80°C. Chất xúc tác metanloxen không có chất mang và metylaluminoxan (MAO) sau đó được tiếp xúc trước trong 5 phút và được tải vào trong lò phản ứng với 300ml chất pha loãng. Etylen và hydro sau đó được cấp vào để đạt được áp suất tổng nhất định. Sau đó etylen và hydro được cấp liên tục. Khi tạo ra lượng bột đủ, quá trình polyme hóa được dừng lại và hexan được làm bay hơi.

Quá trình polyme hóa của polyme etylen có phân tử lượng cao hơn:

1500/3500ml chất pha loãng lỏng sau đó được bổ sung vào lò phản ứng và bắt đầu khuấy ở 270rpm. Nhiệt độ lò phản ứng là 80°C. Etylen, hydro và 1-buten sau đó được cấp vào để đạt được áp suất tổng nhất định. Sau đó etylen, hydro và 1-buten được cấp liên tục. Khi tạo ra lượng bột đủ, quá trình polyme hóa được dừng lại và hexan được làm bay hơi.

Quá trình polyme hóa của polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai:

1500/3500ml chất pha loãng lỏng sau đó được bổ sung vào lò phản ứng và bắt đầu khuấy ở 270rpm. Nhiệt độ lò phản ứng là 80°C. Etylen, hydro và 1-buten sau đó được cấp vào để đạt được áp suất tổng nhất định. Sau đó etylen, hydro và 1-buten được cấp liên tục. Khi lượng bột đủ được tạo ra, quá trình polyme hóa được dừng lại và hexan được làm bay hơi.

Hai quá trình polyme hóa hai thành phần so sánh cũng được thực hiện. Quá trình polyme hóa so sánh thứ nhất (C1) được thực hiện theo cách tương tự như trên ngoại trừ là thay vì sử dụng chất xúc tác metanloxen và MAO không chứa nền thì sử dụng

chất xúc tác có chất mang với phức hợp metanloxen rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconi diclorua). Quá trình polyme hóa so sánh thứ hai (C2) được thực hiện theo cách tương tự như trên ngoại trừ là thay vì sử dụng chất xúc tác metanloxen và MAO không có chất mang thì sử dụng chất xúc tác có chất mang với phức hợp metanloxen bis-n-butylxyclopentadienyl zirconi diclorua.

Không có sự tích tụ bẩn trên thành của lò phản ứng xảy ra trong quá trình polyme hóa bất kỳ trong số các quá trình polyme hóa E1-E5, C1 hoặc C2. Chi tiết thêm nữa về tiến trình polyme hóa và chi tiết về các polyme etylen thu được được tổng kết trong bảng 1 dưới đây trong đó RI đề cập đến quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ nhất và sản phẩm của lò phản ứng thứ nhất, RII đề cập đến quá trình polyme hóa trong lò thứ hai và sản phẩm của cả lò phản ứng thứ nhất và thứ hai, mà là sản phẩm polyetylen cuối cùng trong quá trình polyme hóa hai giai đoạn và RIII đề cập đến quá trình polyme hóa trong lò phản ứng thứ ba và sản phẩm của cả lò phản ứng thứ nhất, thứ hai và thứ ba, mà là sản phẩm cuối cùng trong quá trình polyme hóa ba giai đoạn.

Các kết quả

Các kết quả được thể hiện một cách nhất quán trong bảng sau:

• Hoạt động polyme hóa (trên mol kim loại) đối với chất xúc tác không có chất mang cao hơn nhiều so với chất xúc tác có chất mang. Điều này đặc biệt rõ ràng từ các hình vẽ Fig.2 và Fig.3, trong đó màu xanh thể hiện hoạt động của quá trình polyme hóa thứ nhất, màu đỏ thể hiện hoạt động của quá trình polyme hóa thứ hai và màu xanh thể hiện toàn bộ hoạt động.

Năng suất của chất xúc tác là cao so với chất xúc tác metanloxen có chất mang (trên mol kim loại).

• Quá trình polyme hóa thứ nhất mang lại các hạt polyetylen chảy tự do với mật độ khối 100-200g/dm^3 và quá trình polyme hóa thứ hai mang lại các hạt polyetylen chảy tự do với mật độ khối là 200-300g/dm^3

Các quá trình polyme hóa được thực hiện trong ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 là ở dưới những điều kiện giống nhau và với cùng một chất xúc tác, ngoại trừ là trong ví dụ 1 sử dụng chất xúc tác không có chất mang, hơn là chất xúc tác có chất mang như trong ví dụ so sánh 1. Quá trình polyme hóa được chạy mà không sử dụng hydro trong giai đoạn thứ hai để sản xuất các polyme hai thành phần có MW cao nhất có thể trong

các điều kiện được sử dụng.

Việc so sánh các kết quả của ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 trong các bảng 1 và bảng 2 thể hiện như sau:

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần làm tăng polyetylen có MW cao hơn đáng kể (142.000 so sánh với 120.000 g/mol) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần làm tăng polyetylen có MFR_5 thấp hơn đáng kể (0,38 so sánh với 1,14 g/10 phút) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau. Các giá trị MFR thu được bằng cách sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang biểu hiện polyetylen hai thành phần phù hợp cho sản xuất ống.

Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đáng ngạc nhiên là không dẫn đến sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng.

Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất các hạt polyme có hình thái tốt và mật độ khối cao vừa phải (310 với 350g/dm^3).

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất ra polyetylen có hàm lượng tro thấp hơn đáng kể (500 so sánh với 1310ppm theo trọng lượng) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất polyetylen có lượng gel thấp hơn đáng kể so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

Việc so sánh các kết quả của ví dụ 2 và ví dụ so sánh 2 trong các bảng 1 và bảng 2 thể hiện như sau:

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần làm tăng polyetylen có MW cao hơn đáng kể (100.000 so sánh với 60.000 g/mol) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất

xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần làm tăng polyetylen có $MFR_{2.16}$ và MFR_5 thấp hơn đáng kể (lần lượt là 2,3 so sánh với 13g/10min và 4,4 so sánh với 31g/10 phút) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

• Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đáng ngạc nhiên là không dẫn đến sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng.

• Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất các hạt polyme có hình thái tốt và mật độ khối cao vừa phải.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất ra polyetylen có hàm lượng tro thấp hơn đáng kể (470 so sánh với 910ppm theo trọng lượng) so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất polyetylen có lượng gel thấp hơn đáng kể so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

Hàm lượng hạt tạp chất của sản phẩm polyme hai thành phần của ví dụ 2 (E2-RII) và ví dụ so sánh 2 (C2-RII) được phân tích sử dụng hiển vi quang học như được mô tả ở trên. Các kết quả được thể hiện trên các hình vẽ Fig.4A (E2-RII) và Fig.4B (C2-RII). Việc so sánh các kết quả thể hiện là khi chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang được sử dụng, không có hạt tạp chất nào được tìm thấy trên tấm mẫu. Khi phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau được sử dụng, lượng lớn hạt tạp chất (được xác định là silic oxit) được tìm thấy với hiển vi quang học trên tấm mẫu.

Bảng 3 thể hiện sự định lượng của các hạt tạp chất trong sản phẩm polyme hai thành phần của ví dụ 2 (E2-RII) và ví dụ so sánh 2 (C2-RII). Việc này được thực hiện bằng cách sử dụng sự phân tích hình ảnh. Các hạt được chia thành các loại có kích thước khác nhau (thiết lập theo đường kính).

Việc so sánh các kết quả thể hiện là không có hạt tạp chất được tìm thấy trên tấm mẫu khi chất xúc tác không có chất mang được sử dụng. Khi chất xúc tác có chất mang được sử dụng, quan sát được phần lớn các hạt có kích thước đường kính 20-40μm và 40-60μm. Điều này thể hiện là việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa hai thành phần đã sản xuất polyetylen có lượng hạt tạp chất thấp hơn đáng kể so với quá trình polyme hóa với phiên bản có chất mang của cùng chất xúc tác dưới các điều kiện giống hệt nhau.

Các quá trình polyme hóa được thực hiện trong ví dụ 3 và ví dụ so sánh 2 là với cùng một chất xúc tác, ngoại trừ là trong ví dụ 3 sử dụng chất xúc tác không có chất mang, hơn là chất xúc tác có chất mang như trong ví dụ so sánh 2, nhưng dưới các điều khiện khác nhau được thiết kế để mang lại polyetylen hai thành phần giống nhau. Trong ví dụ 3, ở quá trình polyme hóa giai đoạn thứ hai hydro có mặt như chất điều chỉnh MW trong khi trong ví dụ so sánh 2, không có hydro được sử dụng trong quá trình polyme hóa giai đoạn thứ nhất hoặc giai đoạn thứ hai.

Việc so sánh các kết của ví dụ 3 và ví dụ so sánh 2 trong các bảng 1 và 2 thể hiện là polyme được tạo ra có tỷ trọng có thể so sánh được, $MFR_{2.16}$, MFR_5 và phân tử lượng. Polyme được sản xuất trong ví dụ 3 sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang, tuy nhiên, có hàm lượng tro thấp hơn nhiều (320ppm theo trọng lượng so sánh với 910ppm theo trọng lượng).

Các kết quả của ví dụ 4 và 5, mà cùng là các quá trình polyme hóa ba giai đoạn, thể hiện như sau:

• Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa ba thành phần làm tăng polyetylen có MW cao (125.000 và 138.000g/mnol), tỷ trọng vào khoảng 950 kg/dm^3 và giá trị MFR_5 là 0,47 hoặc 0,49g/10phút. Các giá trị MFR thu được sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang biểu hiện các polyetylen ba thành phần phù hợp để sản xuất ống.

• Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa ba thành phần đáng ngạc nhiên là không dẫn đến sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng.

• Việc sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa ba thành phần đã sản xuất các hạt polyme có hình thái tốt.

• Sử dụng chất xúc tác vị trí đơn không có chất mang trong quá trình polyme hóa

ba thành phần đã sản xuất ra polyetylen có hàm lượng tro thấp và gel thấp.

Các quá trình polyme hóa được thực hiện trong các ví dụ 6-8 thể hiện tác động tích tụ bẩn ở lò phản ứng trong quá trình homopolyme hóa bước thứ nhất trong đó MFR_2 nhỏ hơn 10. Các thử nghiệm E6, E7 và E8 được tạo ra để xác nhận ảnh hưởng của chỉ số nóng chảy polyme đến tác động tích tụ bẩn ở lò phản ứng. Trong E6 và E7, phức hợp metanloxen rac-etylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconi diclorua) không có chất mang được sử dụng và trong E8, phức hợp metanloxen bis-n-butylxyclopentadienyl zirconi diclorua không có chất mang được sử dụng. Đối với E6 và E7, E1 -RI được sử dụng làm tham khảo và đối với E8, E2-RI được sử dụng làm tham khảo.

Trong thử nghiệm tham khảo E1-RI và E2-RI với $MFR_2>10$, không có tích tụ bẩn lò phản ứng hoặc sự hình thành cục được quan sát. Khi các thử nghiệm quá trình polyme hóa giai đoạn thứ nhất, E6, E7 và E8, được tạo ra bằng cách sản xuất polyme với $MFR_2<10$ (lần lượt là 0,39, 2,1 , 8,8), sự tích tụ bẩn lò phản ứng đáng kể được theo dõi trong tất cả các thử nghiệm. Mức độ tích tụ bẩn trong lò phản ứng tăng với chỉ số nóng chảy giảm; trong các thử nghiệm E6, E7 và E8 lần lượt khoảng 40, 20 và 5% theo trọng lượng của lượng polyme tổng bám lên bề mặt trang thiết bị của lò phản ứng. Bên cạnh sự tích tụ bẩn trên thành lò phản ứng, cũng có sự kết tụ và vón cục polyme thu được với E6 và E7. Trong tất cả các ví dụ E6, E7 và E8, sự tích tụ bẩn ở lò phản ứng và sự vón cục gây ra các vấn đề nghiêm trọng đối với hoạt động của lò phản ứng, ví dụ với việc làm mát lò phản ứng và khuấy.

Bảng 1	V í dụ số	E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII	E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII
Loại xúc tác		Xúc tác không có chất mang		Xúc tác có chất mang		Xúc tác có chất mang		Xúc tác không có chất mang		Xúc tác không có chất mang		Xúc tác không có chất mang			Xúc tác không có chất mang		
Loại phức hợp		Et(tetrahydroind) $2ZrCl_2$		Et(tetrahydroind)$_2$ $ZrCl_2$		$(nBuCp)_2ZrCl_2$		$(nBuCp)_2ZrCl_2$		$(nBuCp)_2ZrCl_2$		Et(tetrahydroind)$_2ZrCl_2$			Et(tetrahydroind)$_2ZrCl_2$		
Mw của phức hợp	g/mol	426,2	426,2	426,2	426,2	404,2	404,2	404,2	404,2	404,2	404,2	426,2	426,2	426,2	426,2	426,2	426,2
Al/Me	mol/mol	1000	1000					1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Lượng phức hợp	mg	9,9	9,84					1,8	1,68	1,7	1,58	16,2	15,9	15,6	16,2	15,9	15,6
Lượng kim loại	mmol	0,023	0,023	0,02	0,02	0,011	0,011	0,004	0,004	0,004	0,004	0,038	0,037	0,036	0,038	0,037	0,037
Lượng MAO	g	4,598						0,882		0,833		7,524			7,524		
Lượng MAO	ml	5,11						0,98		0,93		8,36			8,36		
Chất xúc tác	mg			924	917	490	490										
Polyme hóa		Homo	Copo	Homo	Copo	Homo	Copo	Homo	Copo	Homo	Copo	Homo	Copo	Copo	Homo	Copo	Copo
Nhiệt độ	°C	80	80	80	80	80		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Áp suất tổng	bar	18,6	19,6	18,6	19,6	7,8	8,8	7,8	8,8	7,8	9,8	16,2	16,6	16,6	16,2	16,6	16,6
Dung môi		i-butan	i-butan	i-butan	i-butan	hexan	hexan	hexan	hexan	hexan	hexan	i-butan	i-butan	i-butan	i-butan	i-butan	i-butan
Áp suất riêng phần dung môi	bar	13,6	13,6	13,6	13,6	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
Lượng dung môi	ml	3800	3800	3800	3800	1500	1500	1500	1500	1500	1500	3800	3800	3800	3800	3800	3800
Tốc độ khuấy	rmp	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Áp suất riêng phần etylen	bar	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	6	5	6	6
Hydro (trong C2-cấp)	ppm theo thể tích	3950	0	3950	0	3000	0	3000	0	3000	280	2400	150	0	2400	170	0
Loại comonome		-	1-buten	-	1-buten	-	1-buten	-	1-buten	-	1-buten	-	1-buten	1-buten	-	1-buten	1-buten
Tổng comonome	ml	0	56	0	56	0	56	0	10	0	10		5	90		5	80
Thời gian chạy	Tối thiểu	40	38	40	39	40	15	20	10	20	8	40	27	5	40	36	9
Phân tách lò phản ứng	% theo trọng lượng	50	50	50	50	50	50	52	48	52	48	51	40	9	51	40	9
Sản lượng	g	890	885	670	660	260	255	150	140	140	130	570	440	100	500	610	110

Hoạt tính	kg PE/mol Me*giờ	58059	61115	49489	50376	36214	94714	101050	202100	99861	249653	22494	26183	32881	19731	27293	36027
Hoạt tính tổng	kg PE/mol Me*giờ		59548		49927		51662		134733		142659			24889			24260
Hoạt tính	kg pol/g xúc tác giờ			1,09	1,11	0,80	2,08										
Năng suất	kg PE/mol Me	38706	38706	32992	32744	24143	23679	33683	33683	33287	33287	14996	11783	2740	13154	16376	3002
Năng suất tổng	kg PE/mol Me		77412		65737		47357		68570		66574			29867			32752

49092

58/73

Bảng 1	Ví dụ số	E6-RI	E7-RI	E8-RI
Loại xúc tác		Chất xúc tác không có chất mang	Chất xúc tác không có chất mang	Chất xúc tác không có chất mang
Loại phức hợp		$Et(tetrahydroind)_2ZrCl_2$	$Et(tetrahydroind)_2ZrCl_2$	$(nBuCp)_2ZrCl_2$
Mw của phức hợp	g/mol	426,2	426,2	404,2
Al/Me	mol/mol	1000	1000	1000
Lượng phức hợp	mg	3,6	1,4	2
Lượng kim loại	mmol	0,008	0,003	0,005
Lượng MAO	g	1,672	0,650	0,979
Lượng MAO	ml	1,86	0,72	1,09
Chất xúc tác	mg			
Polyme hóa		Homo	Homo	Homo
Nhiệt độ	°C	80	80	80
Áp suất tổng	bar	6,4 ($64x10^4$Pa)	6,4 ($64x10^4$Pa)	6,4 ($64x10^4$Pa)
Dung môi		Hexan	Hexan	Hexan
Áp suất riêng phần của dung môi	bar	2,8 ($28x10^4$Pa)	2,8 ($28x10^4$Pa)	2,8 ($28x10^4$Pa)
Lượng dung môi	ml	1500	1500	1500
Tốc độ khuấy	rmp	270	270	270
Áp suất riêng phần của Etylen	bar	5	5	5
Hydro (trong C2=cấp)	ppm theo thể tích	0	900	900
Loại comonome				
Tổng comonome	ml	0	0	0
Thời gian chạy	Tối thiểu	40	60	20
Phân tách lò phản ứng	% theo trọng lượng	100	100	100
Sản lượng	g	100	160	200
Hoạt tính	kg PE/mol Me*giờ	17758	48709	121260
Hoạt tính tổng	kg PE/mol Me*giờ	17758	48709	121260
Hoạt tính	kg polyme/g chất xúc tác giờ			
Năng suất	kg PE/mol Me	11839	48709	40420
Năng suất tổng	kg PE/mol Me	11839	48709	40420

Bảng 2 Phân tích Polyme Ví dụ/lần chạy số		E1-RI	E1-RII	C1-RI	C1-RII	C2-RI	C2-RII	E2-RI	E2-RII	E3-RI	E3-RII	E4-RI	E4-RII	E4-RIII	E5-RI	E5-RII	E5-RIII
Tỷ trọng	kg/dm^3		948		947		942		938,8		941			949,1		952,8	949
$MFR_{2.16}$		270				290	13	285	2,3		12	106					
MFR_5			0,38		1,1		31		4,4		32			0,47			0,49
eta0,05 ($\eta^*_{0.05}$)							740		7740		660						
eta300 (η^*_{300})							165		680		120						
SHI							4		11		5						
Mw			142000		120000		60000		100000		60000			125000			138000
Mn			24700		15300		18000		26000		19000			29000			29700
MWD			5,8		7,8		3,3		3,9		3,2			4,3			4,7
d10	µm						180		155		45						
d50	µm						435		240		110						
d90	µm						800		440		400						
Hàm lượng C4 (FTIR)	% theo trọng lượng		0,5		0,9		1,9		1,6		1,4			0,5			0,5
Nhiệt độ nóng chảy	°C	132,4	131,8		129,3				127,4	132,9	127,9	132,5	133,5	133,1			132,8
Nhiệt độ kết tinh	°C	116,9	116,2		114,7				113	116,9	112,6	115,7	117,6	117,1			116,8
Nhiệt nấu chảy	J/g	273	232		230				181	233	193	251	234	240			235
Độ kết tinh	%	94	80		79				62,5	80,5	66,5	86,5	81	82,5			81
BD	g/dm^3		310		350		260		130		190			240			200
Hàm lượng tro	ppm theo trọng lượng		500		1310		910		470		320						

49092

Bảng 2 Phân tích polyme Ví dụ/lần chạy số		E6-RI	E7-RI	E8-RI
Tỷ trọng	kg/dm^3	940,1	954,5	957,2
$MFR_{2.16}$		0,39	2,1	8,8
MFR_5				
eta0,05 ($\eta^*_{0.05}$)		56156	4686	1019
eta300 (η^*_{300})		857	809	346
SHI				
Mw		165000	105000	80000
Mn		41000	42000	34000
MWD		4	2,5	2,3
d10	µm			
d50	µm			
d90	µm			
Hàm lượng C4 (FTIR)	% theo trọng lượng			
Nhiệt độ nóng chảy	°C			
Nhiệt độ kết tinh	°C			
Nhiệt nấu chảy	J/g			
Độ kết tinh	%			
BD	g/dm^3			
Hàm lượng tro	ppm theo trọng lượng			

Bảng 3: Phân tích hạt tạp chất	E2-RII		C2-RII	
Đường kính hạt (µm)	Số hạt	Phần diện tích (%)	Số hạt	Phần diện tích (%)
0-20	0	0	56	11
20-40	0	0	32	32
40-60	0	0	17	47
60-80	0	0	2	11

49092

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế polyetylen nhiều thành phần bao gồm các bước:

(i) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa bùn thứ nhất để sản xuất polyme etylen thứ nhất; và

(ii) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin, trong sự có mặt của polyme etylen thứ nhất đã nêu, trong giai đoạn polyme hóa bùn thứ hai,

trong đó các giai đoạn polyme hóa thứ nhất và thứ hai đã nêu được thực hiện trong sự có mặt của chất xúc tác metanloxen không có chất mang, dung dịch của chất xúc tác metanloxen không có chất mang trong dung môi được sử dụng, và từng giai đoạn polyme hóa sản xuất ít nhất 5% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần đã nêu, và

polyetylen nhiều thành phần đã nêu có sự phân bố phân tử lượng nhiều thành phần, phân tử lượng trung bình khối bằng ít nhất 50.000g/mol và mật độ khối bằng ít nhất 250kg/m^3.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung môi đã nêu là ankan no C_{3-10} hoặc hydrocacbon thơm.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó dung môi đã nêu là ankan no C_{4-10} mà tốt hơn là được chọn từ hexan và xyclohexan.

4. Quy trình theo điểm 2, trong đó dung môi đã nêu là toluen.

5. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất xúc tác metanloxen là phức hợp của nhóm từ 3 đến 10 kim loại có ít nhất hai phối tử, trong đó từng phối tử là xyclopentadienyl được thế hoặc không được thế, indenyl được thế hoặc không được thế, fluorenyl được thế hoặc không được thế hoặc tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế.

6. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất xúc tác metanloxen là phức hợp của ion kim loại được tạo thành bởi kim loại được chọn từ Zr, Hf hoặc Ti.

7. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó metanloxen đã nêu là hợp chất có công thức (I):

$(Cp)_2L_nMX_2$ (I)

trong đó:

từng Cp độc lập là nhóm xyclic có hệ thống chuyển vị của các điện tử pi;

L là cầu nối có từ 1 đến 7 nguyên tử;

n bằng 0 hoặc 1 ;

M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 3 đến nhóm 10; và

từng X độc lập là phối tử sigma.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó Cp là xyclopentadienyl được thế hoặc không được thế, indenyl được thế hoặc không được thế, fluorenyl được thế hoặc không được thế hoặc tetrahydroindenyl được thế hoặc không được thế.

9. Quy trình theo điểm 7 hoặc điểm 8, trong đó từng Cp không được thế.

10. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó n bằng 0.

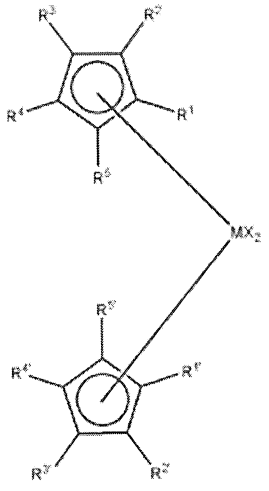
11. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó n bằng 1.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó L là cầu nối metylen, etylen hoặc silyl.

13. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 12, trong đó M là Ti, Zr hoặc Hf.

14. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 13, trong đó từng X được chọn một cách độc lập từ H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", -PR", $SiR"_3$, $-OSiR"_3$, $-NR"_2$ hoặc $-CH_2Y$ trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, $-NR"_2$, -SR", $-PR"_3$, $-SiR"_3$, hoặc $-OSi"_3$ và trong đó từng R" độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl; hoặc trong trường hợp là $-NR"_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo vòng, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào.

15. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó metanloxen đã nêu có công thức (II):



(II)

trong đó:

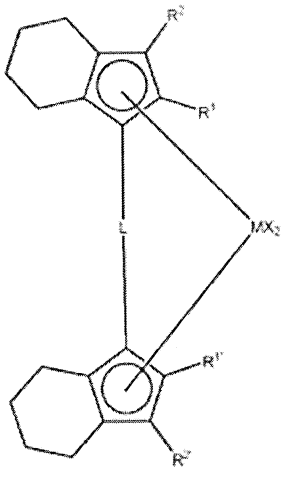
M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 4 đến nhóm 6;

từng X độc lập là phối tử sigma;

từng R^1 và $R^{1'}$ độc lập là hydrocarbyl C_{1-20}; và

từng R^2, $R^{2'}$, R^3, $R^{3'}$, R^4, $R^{4'}$, R^5 và $R^{5'}$ độc lập là H hoặc hydrocarbyl C_{1-20}.

16. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó metanloxen đã nêu có công thức (III):



(III)

trong đó:

M là kim loại chuyển tiếp của nhóm 4 đến nhóm 6;

từng X độc lập là phối tử sigma;

từng R^1, $R^{1'}$, R^2, $R^{2'}$, độc lập là H hoặc hydrocarbyl C_{1-20}; và

L là cầu nối có từ 1 đến 4 nguyên tử C và từ 0 đến 4 nguyên tử khác loại, trong đó từng nguyên tử cầu nối có thể mang các nhóm thế độc lập; hoặc cầu nối có từ 1đến 3 nguyên tử khác loại.

17. Quy trình theo điểm 16, trong đó M là Ti, Zr hoặc Hf.

18. Quy trình theo điểm 16 hoặc 17, trong đó từng X độc lập là H, halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, alkenyl C_{2-20}, alkynyl C_{2-20}, xycloalkyl C_{3-12}, aryl C_{6-20}, aryloxy C_{6-20}, arylalkyl C_{7-20}, arylalkenyl C_{7-20}, -SR", -PR"$_3$, -SiR"$_3$, - OSiR"$_3$, -NR"$_2$ hoặc -CH_2-Y, trong đó Y là aryl C_{6-20}, heteroaryl C_{6-20}, alkoxy C_{1-20}, aryloxy C_{6-20}, NR"$_2$, -SR", -PR"$_3$, -SiR"$_3$, hoặc -OSiR"$_3$ và trong đó từng R" độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl; hoặc trong trường hợp là -NR"$_2$, hai nhóm thế R" có thể tạo thành vòng, cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được gắn vào.

19. Quy trình theo điểm 18 trong đó từng X độc lập là halogen, alkyl C_{1-20}, alkoxy C_{1-20}, aryl C_{6-20}, arylalkenyl C_{7-20} hoặc -NR"$_2$ như được định nghĩa ở trên.

20. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 16 đến 19, trong đó từng R^1, $R^{1'}$, R^2, $R^{2'}$ độc lập là H.

21. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 16 đến 20, trong đó L là cầu nối metylen, etylen hoặc silyl.

22. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 21, trong đó metanloxen đã nêu là $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(Ind)_2ZrCl_2$, Et-(tetrahydroindenyl)$_2ZrCl_2$ hoặc $(nBuCp)_2ZrCl_2$.

23. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22, trong đó chất đồng xúc tác aluminoxan được sử dụng.

24. Quy trình theo điểm 23, trong đó dung dịch chất đồng xúc tác aluminoxan trong dung môi, tốt hơn là ankan no C_{3-10} hoặc hydrocacbon thơm, được sử dụng.

25. Quy trình theo điểm 24, trong đó dung môi đã nêu là ankan no C_{4-10} mà tốt hơn là được chọn từ hexan và xyclohexan.

26. Quy trình theo điểm 24, trong đó dung môi đã nêu là toluen.

27. Quy trình theo điểm 23, trong đó hỗn hợp của chất đồng xúc tác aluminoxan và metanloxen, được pha loãng trong ankan no C_{4-10} hoặc toluen, được sử dụng.

28. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 27, trong đó quá trình polyme hóa bùn đã nêu được thực hiện trong chất pha loãng hydrocacbon béo.

29. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 28, trong đó giai đoạn polyme hóa thứ nhất đã nêu được thực hiện trong sự có mặt của hydro.

30. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 29, trong đó không có tích tụ bẩn ở lò phản ứng trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất đã nêu.

31. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 30, trong đó quá trình polyme hóa thứ hai đã nêu được thực hiện trong sự có mặt của hydro.

32. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 30, trong đó quá trình polyme hóa thứ hai đã nêu được thực hiện khi không có hydro.

33. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 32, trong đó không có tích tụ bẩn ở lò phản ứng trong giai đoạn polyme hóa thứ hai đã nêu.

34. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 33, trong đó quy trình đã nêu bao gồm giai đoạn polyme hóa thứ nhất và giai đoạn polyme hóa thứ hai.

35. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 34, trong đó giai đoạn polyme hóa thứ nhất đã nêu sản xuất từ 10 đến 60% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần đã nêu.

36. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 35, trong đó giai đoạn polyme hóa thứ hai đã nêu sản xuất từ 40 đến 85% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần đã nêu.

37. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 36, trong đó quy trình đã nêu bao gồm giai đoạn polyme hóa thứ nhất, giai đoạn polyme hóa thứ hai và giai đoạn polyme hóa thứ ba.

38. Quy trình theo điểm 37, trong đó quá trình polyme hóa thứ ba đã nêu được thực hiện trong điều kiện bùn.

39. Quy trình theo điểm 37 hoặc 38, trong đó giai đoạn polyme hóa thứ ba đã nêu sản xuất từ 0,5 đến 30% theo trọng lượng polyetylen nhiều thành phần đã nêu.

40. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 37 đến 39, trong đó quy

trình bao gồm các bước theo tuần tự từ (a) đến (c) sau đây:

(a) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn (lower molecular weight - LMW);

(b) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ hai để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất (first higher molecular weight - HMW1); và

(c) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ ba để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai (second higher molecular weight - HMW2).

41. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 37 đến 39, trong đó quy trình bao gồm các bước theo tuần tự từ (a) đến (c) sau đây:

(a) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ nhất để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng thấp hơn (lower molecular weight - LMW);

(b) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ hai để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ hai (second higher molecular weight - HMW2); và

(c) polyme hóa etylen và một cách tùy chọn comonome α-olefin trong giai đoạn polyme hóa thứ ba để sản xuất polyme etylen có phân tử lượng cao hơn thứ nhất (first higher molecular weight - HMW1).

42. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 37 đến 41, trong đó không có tích tụ bẩn ở lò phản ứng trong giai đoạn polyme hóa thứ hai và/hoặc thứ ba đã nêu.

43. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 42, trong đó quy trình đã nêu là bán liên tục hoặc liên tục, tốt hơn là liên tục.

44. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 43, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có sự phân bố phân tử lượng hai thành phần hoặc ba thành phần.

45. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 44, trong đó

polyetylen nhiều thành phần đã nêu có phân tử lượng trung bình khối (weight average molecular weight - Mw) nằm trong khoảng từ 100.000 đến 250.000g/mol.

46. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 45, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có phân tử lượng trung bình số (number average molecular weight - Mn) nằm trong khoảng từ 18.000 đến 40.000 g/mol.

47. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 46, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có phân bố phân tử lượng (molecular weight distribution - MWD) nằm trong khoảng từ 1 đến 25.

48. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 47, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có tốc độ chảy theo khối lượng MFR_2 (melt mass-flow rate – MFR) nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,2g/10phút.

49. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 48, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có MFR_5 nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1g/10phút.

50. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 49, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu bao gồm comonome với lượng từ 0,5 đến 10% theo trọng lượng.

51. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 50, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có tỷ trọng nằm trong khoảng 920 đến 980kg/dm^3.

52. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 51, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có mật độ khối nằm trong khoảng từ 250 đến 400g/dm^3.

53. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 52, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu có hàm lượng tro nằm trong khoảng từ 0 đến 800 phần triệu (ppm) theo trọng lượng.

54. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 53, trong đó polyetylen nhiều thành phần đã nêu chứa vật liệu có độ cứng lớn hơn 3 trên thang Mohs với lượng ít hơn 100ppm theo trọng lượng.

55. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 54, trong đó

polyetylen nhiều thành phần đã nêu ở dạng hạt.

56. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 55, trong đó polyme etylen thứ nhất đã nêu có MFR_2 bằng ít nhất 10g/10phút.

57. Quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 56, trong đó polyme etylen thứ nhất đã nêu có MFR_2 nằm trong khoảng từ 10 đến 1000g/10phút.

58. Quy trình tạo ra ống bao gồm các bước:

i) điều chế polyetylen nhiều thành phần bởi quy trình theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 57; và

ii) ép đùn polyetylen nhiều thành phần đã nêu để sản xuất ống.

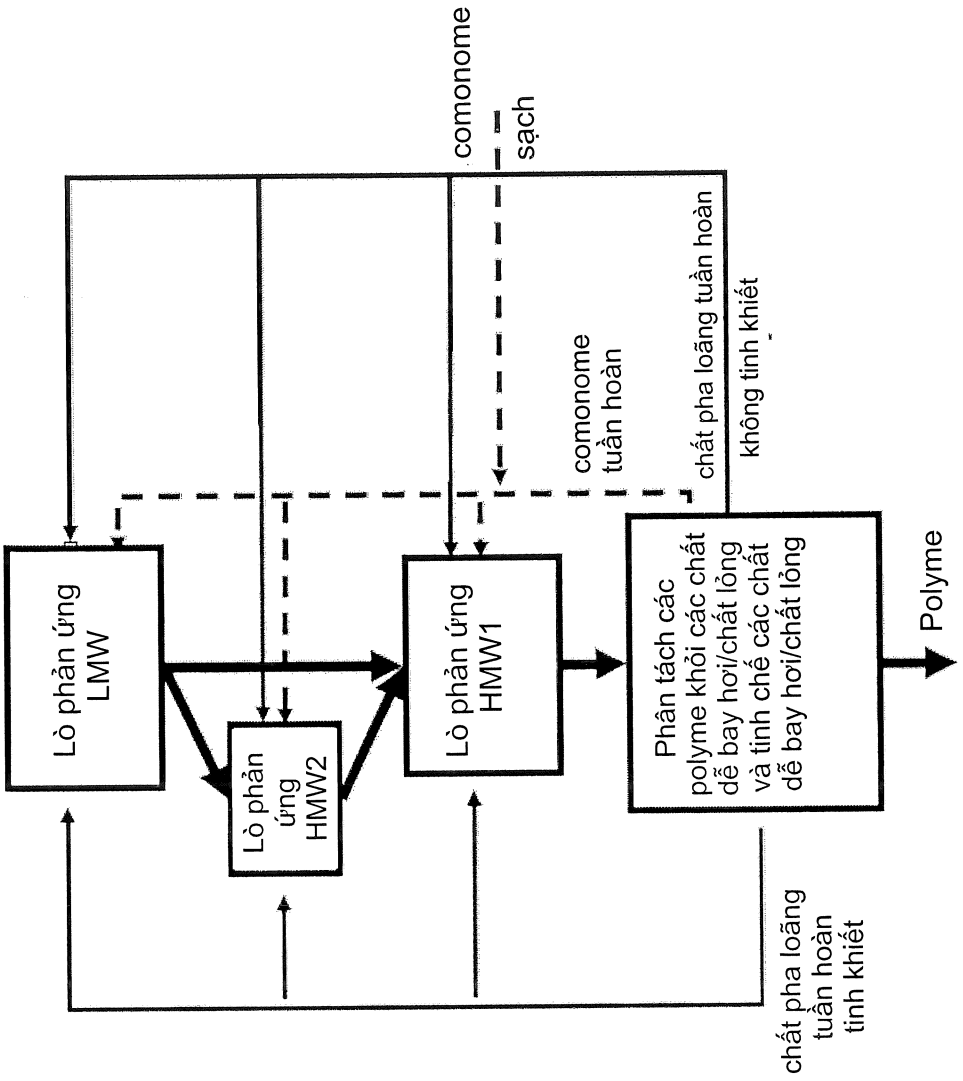

comonome
sạch
chất pha loãng tuần hoàn
không tinh khiết
comonome
tuần hoàn
Lò phản ứng
LMW
Lò phản
ứng
HMW2
Lò phản ứng
HMW1
Phân tách các
polyme khỏi các chất
dễ bay hơi/chất lỏng
và tinh chế các chất
dễ bay hơi/chất lỏng
Polyme
chất pha loãng
tuần hoàn
tinh khiết

FIG.1

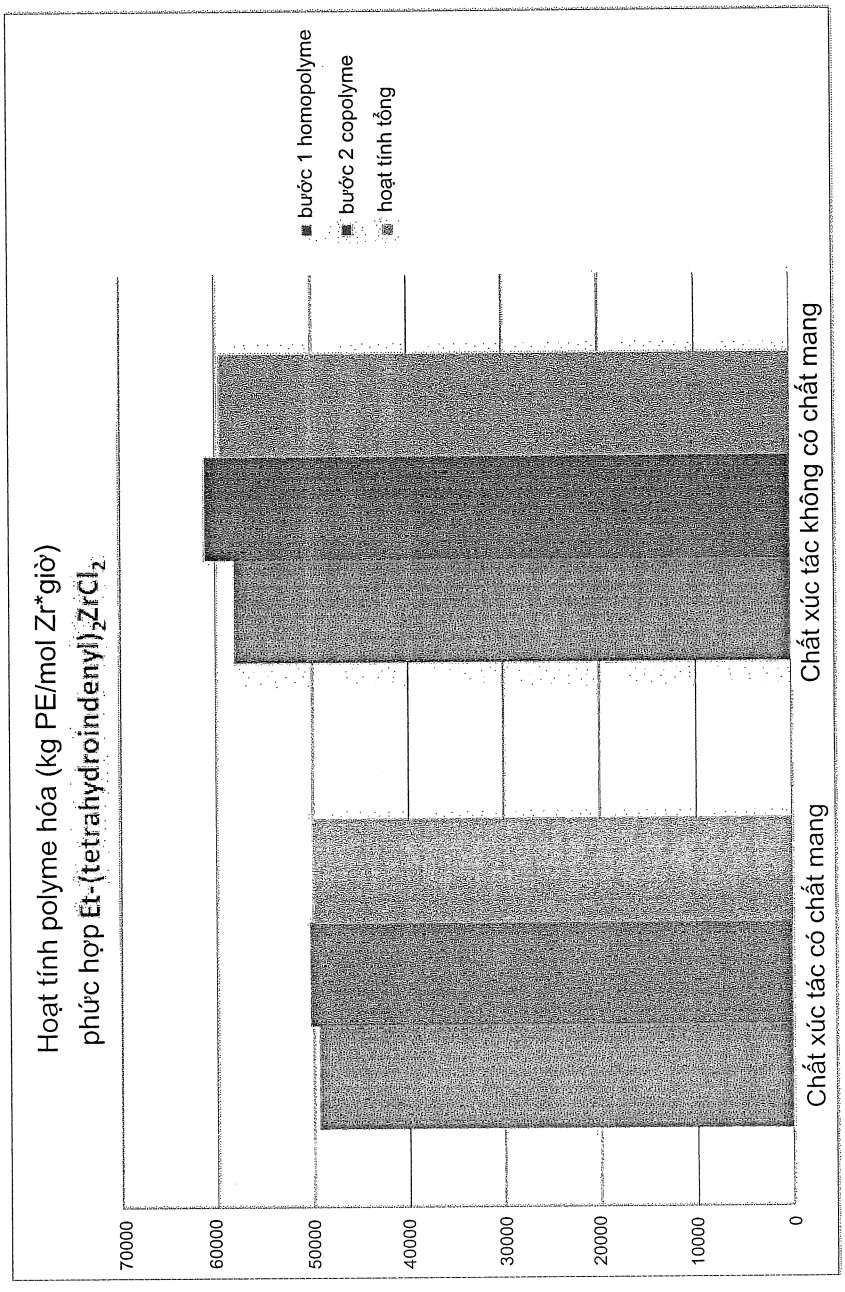

Hoạt tính polyme hóa (kg PE/mol Zr*giờ)
phức hợp Et-(tetrahydroindenyl)$_2$ZrCl$_2$
bước 1 homopolyme
bước 2 copolyme
hoạt tính tổng
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Chất xúc tác có chất mang
Chất xúc tác không có chất mang

FIG.2

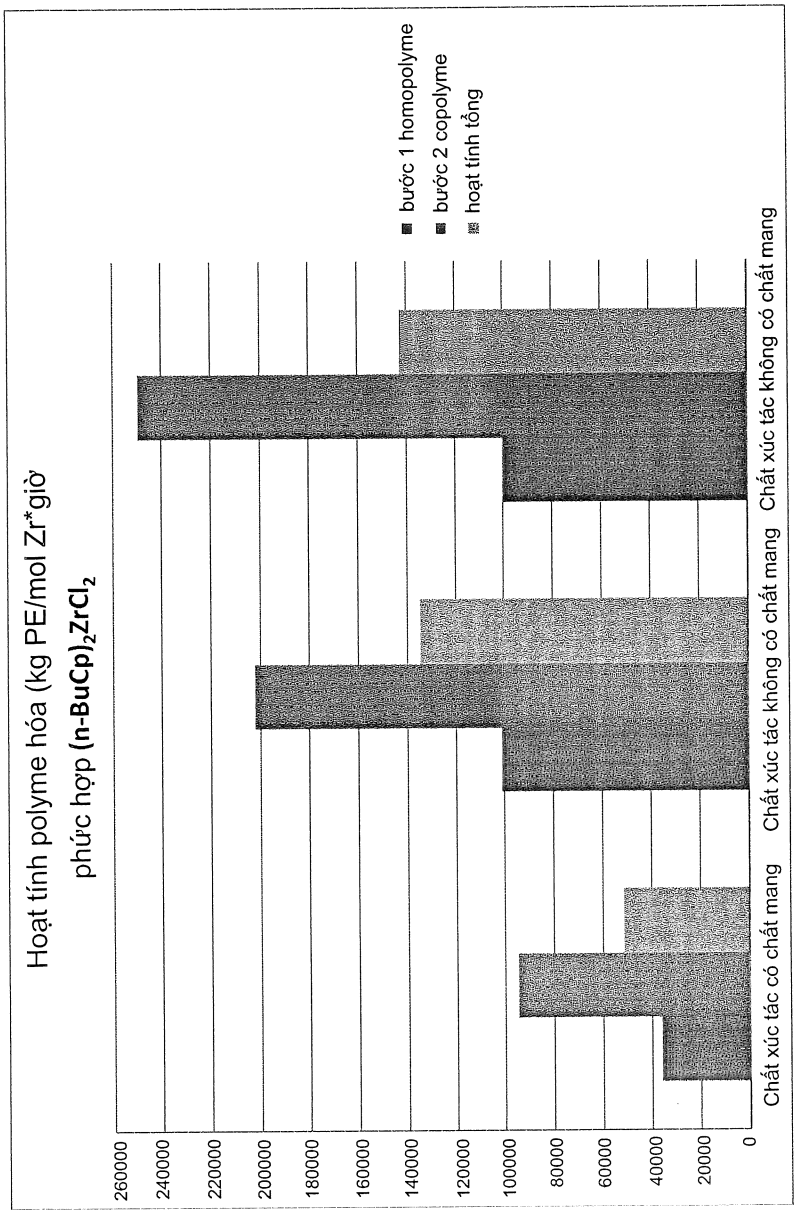

Hoạt tính polyme hóa (kg PE/mol Zr*giờ
phức hợp (n-BuCp)2ZrCl2
bước 1 homopolyme
bước 2 copolyme
hoạt tính tổng
260000
240000
220000
200000
180000
160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
Chất xúc tác có chất mang
Chất xúc tác không có chất mang
Chất xúc tác không có chất mang

FIG.3

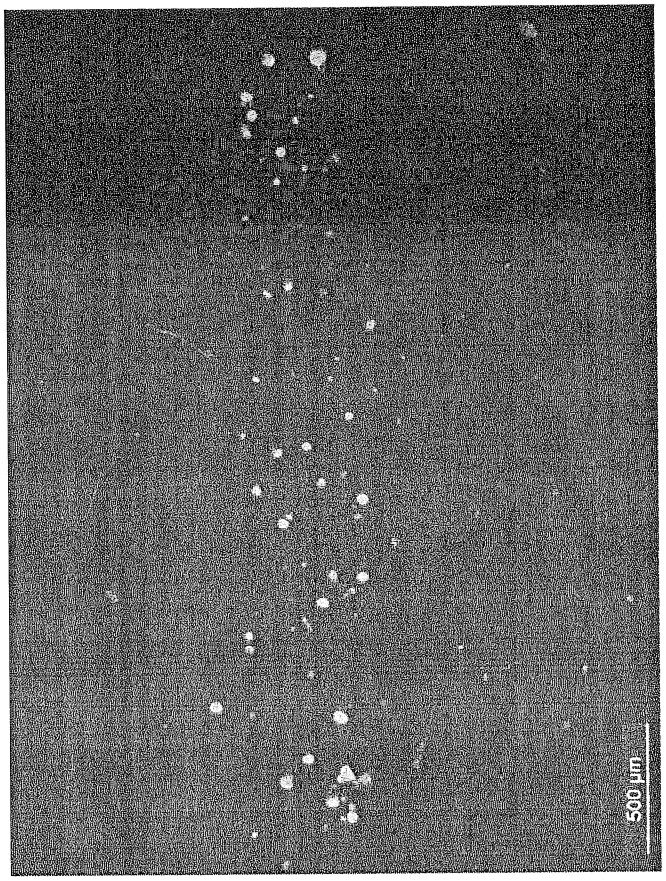


FIG.4B

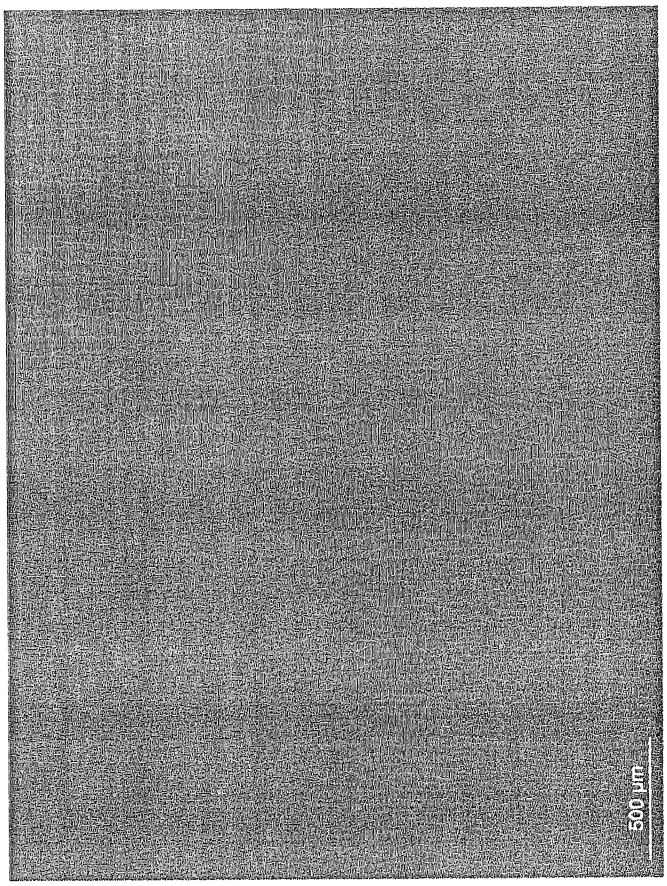


FIG.4A