

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 941**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**C08F 2/01** (2006.01)  
**C08F 2/12** (2006.01)  
**C08F 2/18** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016** **E 16188335 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 3293210**

54 Título: **Película de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.10.2019**

73 Titular/es:

**THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (50.0%)**  
**1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District**  
**Bangsue District**  
**10800 Bangkok, TH y**  
**SCG CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARUNSRI, MATTAYAN;**  
**WATCHAREE, CHEEVASRIRUNGRUANG;**  
**SARANYA, TRAISILANUN y**  
**WARACHAD, KLOMKAMOL**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 728 941 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Película de polietileno multimodal

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno multimodal que usa un procedimiento específico y un sistema de reactor, una película que comprende dicha composición de polietileno multimodal y el uso de la misma.
- 10 La demanda de resinas de polietileno se está usando cada vez más en una variedad de aplicaciones. Dado que se requiere alto rendimiento de polietileno para un plástico relativamente nuevo, una tecnología de procedimiento de polimerización se ha desarrollado para soportar la producción de material polimérico nuevo. Con el fin de equilibrar la procesabilidad y propiedades físicas de copolímeros etileno, se ha investigado el desarrollo en el procedimiento de polimerización multimodal.
- 15 En la técnica anterior, polimerización de polietileno multimodal se emplea para producir polímeros que tienen diferentes pesos moleculares creando cada fracción de resina en reactores independientes. Una fracción de bajo peso molecular se produce en un reactor usando un exceso de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero adecuado para proporcionar una buena procesabilidad del polímero final. Una fracción de alto peso molecular que influye sobre las propiedades físicas y se produce en condiciones de polimerización con baja concentración de hidrógeno. Se conoce bien en la técnica que un polímero de bajo peso molecular se produce preferiblemente en un primer reactor. Para obtener un polímero multimodal con buenas propiedades físicas, todo el hidrógeno del primer reactor debe retirarse antes de que el polímero de suspensión polimerizado se haga pasar a un segundo reactor en el que tiene lugar la producción de polímero de alto peso molecular.
- 20 El documento US2010/0092709 A1 describe un procedimiento para preparar copolímeros de polietileno bimodal. La polimerización en un segundo reactor se opera a una temperatura alta con una razón de comonomero con respecto a etileno baja y una razón de hidrógeno con respecto a etileno baja para obtener resinas que tiene resistencia al agrietamiento por estrés y resistencia a fusión mejoradas.
- 30 El documento US 6.716.936 B1 describe un procedimiento para la producción de copolímeros de polietileno bimodal. Un segundo reactor se hace funcionar en polimerización de polietileno depletado de hidrógeno dirigiendo una corriente de suspensión de polietileno desde un primer reactor hasta un sistema de retirada de hidrógeno. La polimerización en los reactores tanto primero como segundo se opera en el punto de burbujeo usando propano o isobutano como solvente ligero. El procedimiento es adecuado para la producción de un polietileno bimodal para resinas de alto peso molecular altamente homogéneas.
- 35 El documento US 6.291.601 B1 describe un procedimiento para la producción de un copolímero bimodal con polietileno de peso molecular relativamente alto. Un catalizador de hidrogenación se introduce en un segundo reactor para consumir gas de hidrógeno residual del primer reactor convirtiendo hidrógeno en etano que conduce a una baja concentración de hidrógeno en el segundo reactor. Usando esta técnica, el coste de consumo de material de partida tanto de hidrógeno como de etileno se aumenta debido a la conversión de gases sin reaccionar.
- 40 El documento US 2003/0191251 A1 da a conocer un procedimiento para retirar hidrógeno residual de una suspensión de polímero usando dos recipientes de vaporización colocados entre reactores en cascada que usan solvente ligero como diluyente. La adición de solvente de compensación a la primera salida de recipiente de vaporización se requiere para evitar un bloqueo de bomba de transferencia de suspensión. Además, es necesario calentar el solvente de compensación antes de transferir la suspensión al siguiente recipiente de vaporización.
- 45 El documento EP 1 655 334 A1 da a conocer la producción multimodal de un polímero de etileno que se produce en un procedimiento de múltiples etapas con un catalizador Ziegler-Natta basado en  $MgCl_2$ . Las etapas de polimerización se realizan en el siguiente orden para lograr en primer lugar un polímero de ultra alto peso molecular, seguido por la obtención de un polímero de bajo peso molecular, y finalmente la obtención de un polímero de alto peso molecular en la última etapa. El catalizador de polimerización se carga para una etapa de prepolimerización para realizar una fracción de ultra alto peso molecular.
- 50 El documento WO 2013/144328 describe una composición de polietileno de alta densidad multimodal que se produce usando un catalizador Ziegler-Natta para su uso en aplicaciones de moldeo. Una pequeña fracción de polietileno ultra alto de menos del 15 % en peso se produce en un tercer reactor.
- 55 El documento US 2009/0105422 A1 describe un procedimiento para la producción de un polietileno multimodal. La polimerización se lleva a cabo en tres reactores en cascada, en los que el peso molecular del polímero en cada reactor se controla mediante la presencia de hidrógeno. La concentración del hidrógeno en cada reactor se reduce por consiguiente proporcionando la concentración de hidrógeno más alta en el primer reactor y la concentración de hidrógeno más baja en el tercer reactor.
- 60 El documento WO 2013/113797 describe un procedimiento para la preparación de polietileno que comprende tres
- 65

etapas posteriores principales de etileno polimerizado y al menos otra  $\alpha$ -olefina para conseguir el polietileno con, respectivamente, un polímero de etileno de peso molecular más bajo, un primer polímero de etileno de peso molecular más alto y un segundo polímero de etileno de peso molecular más alto según la secuencia de un primer reactor, un segundo reactor y un tercer reactor.

5 Aunque se conocen y se han descrito muchos procedimientos para preparar polietileno multimodal, aún existe la necesidad de desarrollar nuevos procedimientos para polimerización multimodal, particularmente para mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas de composiciones de polietileno.

10 Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de reactor y un procedimiento para preparar polietilenos multimodales que superan los inconvenientes de la técnica anterior, en particular para potenciar el rendimiento de una unidad de retirada de hidrógeno comprendida en un reactor de este tipo.

15 Un objeto adicional es proporcionar una composición de polietileno multimodal que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tenga propiedades mecánicas mejoradas, tal como resistencia al impacto de Charpy.

20 Una variedad de películas, que pueden aplicarse como la única capa o al núcleo o la superficie de las películas de múltiples capas, se conocen en la técnica. Del mismo modo, se describen una variedad de composiciones de polímero, en particular composiciones de polietileno, para la producción de tales películas.

25 El documento WO 2006/092377 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno para la producción de películas sopladas. La composición es una composición de polietileno multimodal que comprende un homopolímero y dos copolímeros diferentes. Además, la composición de polímero tiene un MFR<sub>5</sub> y densidad específicos.

El documento WO 2006/092379 A1 describe una composición de moldeo de polietileno multimodal que comprende un homopolímero y dos copolímeros diferentes. La composición tiene un MFR<sub>5</sub> específico y una densidad específica y se describe para ser adecuada para la producción de películas sopladas.

30 El documento WO 2008/049551 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno multimodal para la producción de tuberías.

35 El documento US 6.716.936 B1 da a conocer reactores de suspensión de acumulación de ebullición en cascada para la producción de polímeros de polietileno bimodales de densidad de baja a media.

40 Sin embargo, también en vista de la técnica anterior mencionada anteriormente, aún existe una necesidad de proporcionar composiciones de polietileno multimodal para preparar películas y películas preparadas usando composiciones de polietileno multimodal que superen los inconvenientes de la técnica anterior, en particular para proporcionar composiciones de polietileno de alta densidad para la producción de películas sopladas que tienen propiedades mejoradas con respecto a emisión, estabilidad de burbuja, resistencia mecánica, resistencia de sello y rigidez, en particular para la producción de tales películas que tienen un grosor de aproximadamente 45  $\mu\text{m}$  o más.

45 Por tanto, el objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones de polietileno multimodal para preparar películas y películas preparadas de esta manera que superen los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que superen los inconvenientes mencionados anteriormente.

Este objeto se logra según la invención según la materia objeto de las reivindicaciones independientes. Realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones dependientes.

50 En primer lugar, el objeto se logra mediante una composición de polietileno multimodal que puede obtenerse mediante un procedimiento para la producción de una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactor para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, comprendiendo el sistema de reactor;

(1). un primer reactor;

55 (2). una unidad de retirada de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, seleccionado preferiblemente de bomba de vacío, compresor, soplador, eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización ajustar una presión de funcionamiento a una presión en un intervalo de 100 - 200 kPa (abs);

60 (3) el segundo reactor; y

(4) un tercer reactor;

65 comprendiendo el procedimiento

- 5 (a) polimerizar etileno en ausencia de un comonómero con el fin de obtener un homopolímero en un medio de hidrocarburo inerte en el primer reactor a una temperatura desde 70 hasta 90°C y a una presión entre 250 hasta 900 kPa en presencia de un sistema catalizador, seleccionado del catalizador Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno en una cantidad de 0,1-95% por mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 20.000 hasta 90.000 g/mol, que tiene una densidad  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y que tiene un MI<sub>2</sub> desde 500 hasta 1.000 g/10 min según la norma ASTM D 1238 o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 90.000 hasta 150.000 g/mol, que tiene una densidad de  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y que tiene un MI<sub>2</sub> desde 10 hasta 1.000 g/10 min según la norma ASTM D 1238;
- 10 (b) retirar en la unidad de retirada de hidrógeno del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla de suspensión obtenida a partir del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- 15 (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metalloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio (Mw) de desde 150.000 hasta 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en la forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- 20 (d) polimerizar etileno, y opcionalmente comonómero de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno, en la que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo de 0,1-70% por mol, preferiblemente 0,1-60% por mol, con respecto al gas total presente en la fase vapor en el tercer reactor u opcionalmente en ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio (Mw) de desde más de 150.000 hasta 1.000.000 g/mol o un segundo polietileno de ultra alto peso molecular homopolímero o copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol,
- 25 comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- 30 (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 43 al 52 por ciento en peso, lo más preferido del 44 al 50 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;
- 35 (B) del 5 al 17 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 17 por ciento en peso, lo más preferido del 10 al 15 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- 40 (C) del 30 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 37 al 47 por ciento en peso, lo más preferiblemente del 39 al 45 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular, en la que
- 45 la densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular y el segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular está en el mismo intervalo y ambas densidades están en el intervalo de desde 0,910 hasta 0,940 g/cm<sup>3</sup>; y
- la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es de desde 18 hasta 30, preferiblemente 20 a 28, medida mediante cromatografía por permeación de gel.
- 50 Preferiblemente, la unidad de retirada de hidrógeno contiene además una columna de destilación para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
- “Ausencia sustancial” en este contexto significa que solo está comprendido hidrógeno en el tercer reactor en una cantidad que no puede evitarse por medios técnicos.
- 55 La mezcla de suspensión obtenida a partir del primer reactor y sometida a la etapa de retirar hidrógeno en la unidad de retirada de hidrógeno contiene todos de los constituyentes sólidos y líquidos obtenidos en el primer reactor, en particular el polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio. Además, la mezcla de suspensión obtenida a partir del primer reactor se satura con hidrógeno independientemente de la cantidad de hidrógeno usada en el primer reactor.
- 60 Preferiblemente, la retirada es la retirada de del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno, y más preferible del 98,0 al 99,5 % en peso, lo más preferido del 98,0 al 99,1 % en peso.
- 65 Preferiblemente, la presión de funcionamiento en la unidad de retirada de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs), más preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferido de 105 a 115 kPa (abs).

Preferiblemente, la etapa (a) da como resultado el polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio, la etapa (c) da como resultado polietileno de alto peso molecular o el polietileno de ultra alto peso molecular, y la etapa (d) da como resultado polietileno de alto peso molecular o el polietileno de ultra alto peso molecular.

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de peso molecular medio, el polietileno de alto peso molecular y el polietileno de ultra alto peso molecular descritos en el presente documento están en el intervalo de 20.000-90.000 g/mol (bajo), más de 90.000-150.000 g/mol (medio), más de 150.000-1.000.000 g/mol (alto) y más de 1.000.000-5.000.000 g/mol (ultra alto) respectivamente.

En una realización preferida, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 150.000 hasta 400.000 g/mol, preferiblemente desde 200.000 hasta 300.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.

Además, se prefiere, que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de desde 5.000 hasta 15.000 g/mol, preferiblemente desde 7.000 hasta 13.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de desde 1.000.000 hasta 3.000.000 g/mol, preferiblemente desde 1.000.000 hasta 2,500.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente desde 0,940 hasta 0,948 g/cm<sup>3</sup>, según la norma ASTM D 1505 y/o un  $Ml_2$  de desde 0,03 hasta 0,15 g/10 min, preferiblemente de 0,03 a 0,10 g/10 min.

Además, el objeto se logra mediante una película que comprende la composición de polietileno multimodal de la invención, en la que la película tiene un grosor de desde 40 hasta 120  $\mu m$ , preferiblemente desde 45 hasta 80  $\mu m$ .

Con respecto a la película de la invención, se prefiere que la película comprenda sustancialmente la composición de polietileno multimodal de la invención, lo que significa que la película comprende constituyentes adicionales solo en cantidades que no afecten a las propiedades de la película con respecto a emisión, estabilidad de burbuja, resistencia mecánica, rigidez similares. Lo más preferido, la película está compuesta por la composición de polietileno multimodal de la invención.

Finalmente, el objeto se logra mediante el uso de la película de la invención como una bolsa industrial o como geomembrana.

Una geomembrana es una barrera o recubrimiento de membrana sintética de baja permeabilidad usada para cualquier ingeniería geotécnica para controlar migración de fluido (o gas) en un proyecto, estructura o sistema fabricados por el ser humano.

En realizaciones preferidas del sistema de reactor de la invención, el procedimiento de la invención, la composición de polietileno multimodal de la invención y la película de la invención "que comprende" es "que consiste en".

En realizaciones preferidas "partes en peso" es "porcentaje en peso".

Las realizaciones anteriores mencionadas como preferidas dieron como resultado unas propiedades mecánicas incluso más mejoradas de la composición de polietileno multimodal obtenida y la película preparada a partir de la misma. Se lograron los mejores resultados combinando dos o más de las realizaciones anteriores preferidas. Del mismo modo, las realizaciones mencionadas anteriormente que son más o las más preferidas dieron como resultado la mayor mejora de propiedades mecánicas.

Sorprendentemente, los inventores encontraron que usar el sistema de reactor de la invención para producir una composición de polietileno multimodal de la invención mediante el procedimiento de la invención permite formar una película de la invención que usa la composición de la invención que es mejor con respecto a la técnica anterior. En particular, los inventores encontraron que al usar la composición de polietileno multimodal de la invención, una película soplada puede prepararse con una alta emisión, buena estabilidad de burbuja, alta resistencia mecánica, alta resistencia de sello y alta rigidez, en particular una película de un grosor de entre 40 hasta 120 micrómetros, preferiblemente aproximadamente 45 micrómetros.

La invención se refiere a un sistema de reactor para polimerización de polietileno multimodal. El sistema comprende un primer reactor, un segundo reactor, un tercer reactor y una unidad de retirada de hidrógeno colocada entre el primer reactor y el segundo reactor.

El polietileno depletado de hidrógeno del primer reactor afecta a la polimerización de alto peso molecular en los

reactores posteriores. En particular, el alto peso molecular conlleva una mejora de las propiedades mecánicas de polietileno, que es la ventaja para diversas aplicaciones del producto incluyendo moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión. El catalizador para la producción de la resina de polietileno multimodal de esta invención se selecciona de un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador de una sola ubicación que incluye catalizador de base metaloceno y catalizador de base sin metaloceno o basado en cromo podría usarse, preferiblemente el catalizador Ziegler-Natta convencional o catalizador de una sola ubicación. El catalizador se usa habitualmente junto con cocatalizadores que se conocen bien en la técnica.

El hidrocarburo inerte es preferiblemente hidrocarburo alifático que incluye hexano, isohexano, heptano, isobutano. Preferiblemente, se usa hexano (lo más preferido n-hexano). En el primer reactor, se polimerizan catalizador de coordinación, etileno, hidrógeno y opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina. El producto completo obtenido a partir del primer reactor se transfiere entonces a la unidad de retirada de hidrógeno para retirar del 98,0 al 99,8 % en peso de hidrógeno, gas sin reaccionar y algunas sustancias volátiles antes de alimentarse al segundo reactor para continuar la polimerización. El polietileno obtenido del segundo reactor es un polietileno bimodal que es la combinación del producto obtenido del primer reactor y el del segundo reactor. Este polietileno bimodal se alimenta entonces al tercer reactor para continuar la polimerización. El polietileno multimodal (trimodal) final obtenido del tercer reactor es la mezcla de los polímeros de los reactores primero, segundo y tercero.

La polimerización en los reactores primero, segundo y tercero se lleva a cabo en condiciones de procedimiento diferentes. Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Estos pueden ser la variación en concentración de etileno e hidrógeno en la fase vapor, temperatura o cantidad de comonomero que se alimenta a cada reactor. En la técnica, se conocen bien condiciones apropiadas para obtener un homo- o copolímero respectivo de propiedades deseadas, en particular de peso molecular deseado. El experto en la técnica es capaz, en base a su conocimiento general, de elegir las condiciones respectivas en base a esto. Preferiblemente, se produce polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio en el primer reactor, mientras que se produce polietileno de alto peso molecular o polietileno de ultra alto peso molecular en los reactores segundo y tercero, respectivamente.

El término primer reactor se refiere a la etapa en la que se produce el polietileno de bajo peso molecular (LMW) o el polietileno de peso molecular medio (MMW). El término segundo reactor se refiere a la etapa en la que se produce el primer polietileno de alto o ultra alto peso molecular (HMW1). El término tercer reactor se refiere a la etapa en la que se produce el segundo polietileno de alto peso molecular o ultra alto peso molecular (HMW2).

El término LMW se refiere al polímero de polietileno de bajo peso molecular polimerizado en el primer reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000-90.000 g/mol.

El término MMW se refiere al polímero de polietileno de peso molecular medio polimerizado en el primer reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000-150.000 g/mol.

El término HMW1 se refiere al polímero de polietileno de alto o ultra alto peso molecular polimerizado en el segundo reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 5.000.000 g/mol.

El término HMW2 se refiere al polímero de polietileno de alto o ultra alto peso molecular polimerizado en el tercer reactor que tiene el peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 5.000.000 g/mol.

El LMW o el MMW se produce en el primer reactor en ausencia de comonomero con el fin de obtener un homopolímero.

Para obtener las propiedades de polietileno mejoradas de esta invención, se polimeriza etileno en el primer reactor en ausencia de comonomero con el fin de obtener polietileno MMW o polietileno LMW de alta densidad que tienen una densidad  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y un MI<sub>2</sub> en el intervalo de 10-1000 g/10min para LMW y 0,1-10 g/10min para MMW. Con el fin de obtener la densidad y el MI objetivo en el primer reactor, las condiciones de polimerización se controlan y ajustan. La temperatura en el primer reactor oscila entre 70-90°C, preferiblemente 80-85°C. Se alimenta hidrógeno al primer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno en la fase vapor puede variar dependiendo del MI objetivo. Sin embargo, la razón molar preferida oscila entre 0,01-8,0, más preferiblemente 0,01-6,0. El primer reactor se hace funcionar a una presión entre 250 y 900 kPa, preferiblemente 400-850 kPa. Una cantidad de hidrógeno presente en la fase vapor del primer reactor se encuentra en el intervalo entre 0,1-95% por mol, preferiblemente entre 0,1-90% por mol.

Antes de alimentarse al segundo reactor, la suspensión obtenida del primer reactor que contiene polietileno de LMW o MMW preferiblemente en hexano se transfiere a una unidad de retirada de hidrógeno que puede tener un recipiente de vaporización conectado con el equipo de despresurización que incluye preferiblemente uno o la combinación de bomba de vacío, compresor, soplador y eyector en donde se reduce la presión en el recipiente de vaporización de modo que sustancias volátiles, gas sin reaccionar e hidrógeno se retiran de la corriente de suspensión. La presión de funcionamiento de la unidad de retirada de hidrógeno oscila, habitualmente, entre 103-145 kPa (abs), preferiblemente entre 104-130 kPa (abs) a la que del 98,0 al 99,8 % en peso de hidrógeno puede

retirarse, preferiblemente del 98,0 al 99,5 % en peso y lo más preferido del 98,0 al 99,1 % en peso.

En esta invención, cuando se retira del 98,0 al 99,8 % en peso de hidrógeno y la polimerización se realiza en estas condiciones de contenido de hidrógeno, puede lograrse un polímero de muy alto peso molecular de esta manera y se mejoran la resistencia al impacto de Charpy y el módulo de flexión. Sorprendentemente, se encontró que al funcionar fuera del intervalo del 98,0 al 99,8 % en peso de retirada de hidrógeno, el efecto de la invención de obtener polímero de muy alto peso molecular y mejorar el impacto de Charpy y el módulo de flexión no podía observarse en la misma medida. El efecto fue más pronunciado en los intervalos mencionados preferidos.

Las condiciones de polimerización del segundo reactor son notablemente diferentes de las del primer reactor. La temperatura en el segundo reactor oscila entre 65-90°C, preferiblemente 68-80°C. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno no está controlada en este reactor ya que no se alimenta hidrógeno al segundo reactor. El hidrógeno en el segundo reactor es el hidrógeno sobrante del primer reactor que permanece en la corriente de suspensión después de vaporizarse en la unidad de retirada de hidrógeno. La presión de polimerización en el segundo reactor oscila entre 100-3000 kPa, preferiblemente 150-900 kPa, más preferiblemente 150-400 kPa.

La retirada de hidrógeno es el resultado de comparación de la cantidad del hidrógeno presente en la mezcla de suspensión antes y después de pasar a través de la unidad de retirada de hidrógeno. El cálculo de retirada de hidrógeno se realiza según la medición de composición de gas en los reactores primero y segundo mediante cromatografía de gases.

Después de retirar la cantidad sustancial de hidrógeno para lograr la concentración de la invención, la suspensión de la unidad de retirada de hidrógeno se transfiere al segundo reactor para continuar la polimerización. En este reactor, puede polimerizarse etileno con o sin comonómero de  $\alpha$ -olefina para formar polietileno de HMW1 en presencia del polietileno de LMW o polietileno de MMW obtenido a partir del primer reactor. El comonómero de  $\alpha$ -olefina que es útil para la copolimerización incluye C<sub>4-12</sub>, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

Después de la polimerización en el segundo reactor, la suspensión obtenida se transfiere al tercer reactor para continuar la polimerización.

El HMW2 se produce en el tercer reactor mediante la polimerización de etileno con, opcionalmente, comonómero de  $\alpha$ -olefina en presencia de LMW o MMW y HMW1 obtenidos de los reactores primero y segundo. El comonómero de  $\alpha$ -olefina que es útil para la copolimerización incluye C<sub>4-12</sub>, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

Con el fin de obtener la densidad objetivo y el MI objetivo en el tercer reactor, se controlan y ajustan las condiciones de polimerización. Sin embargo, las condiciones de polimerización del tercer reactor son notablemente diferentes con respecto a los reactores primero y segundo. La temperatura en el tercer reactor oscila entre 68-90°C preferiblemente 68-80°C. Opcionalmente, se alimenta hidrógeno al tercer reactor para controlar el peso molecular de polietileno. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno puede variar dependiendo del MI objetivo. Sin embargo, la razón molar preferida oscila entre 0,01-2,0, la presión de polimerización en el tercer reactor oscila entre 250-900 kPa, preferiblemente 250-600 kPa, y se controla mediante la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

La cantidad de LMW o MMW presente en la composición de polietileno multimodal de la presente invención es de 30-65 partes en peso. El HMW1 presente en el polietileno de la presente invención es de 5-40 partes en peso y el HMW2 presente en el polietileno de la presente invención es de 10-60 partes en peso. Es posible que HMW1>HMW2 o HMW1<HMW2 dependiendo de las condiciones de polimerización empleadas.

La composición final (de flujo libre) de polietileno multimodal se obtiene separando hexano de la suspensión descargada del tercer reactor.

El polvo de polietileno resultante puede mezclarse entonces con antioxidantes y, opcionalmente, aditivos antes de extruirse y granularse para dar *pellets*.

#### **Definición y métodos de medición**

MI<sub>2</sub>, MI<sub>5</sub>, MI<sub>21</sub>: el índice de fluidez (MFR) de polietileno se midió según la norma ASTM D 1238 y se indicó en g/10 min, lo que determina la fluidez de polímero en condiciones de ensayo a 190°C con carga de 2,16 kg, 5 kg y 21,6 kg, respectivamente.

Densidad: la densidad de polietileno se midió mediante la observación del nivel al que un pellet se hunde en un tubo en gradiente de columna de líquido, en comparación con estándares de densidad conocida. Este método es la determinación del plástico sólido tras el recocido a 120 °C a según la norma ASTM D 1505.

Peso molecular e índice de polidispersidad (PDI): el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>), el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) y el peso molecular promedio Z (M<sub>z</sub>) en g/mol se analizaron mediante cromatografía por permeación de gel (GPC). El índice de polidispersidad se calculó mediante M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>. Aproximadamente 8 mg de

muestra se disolvieron en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 90 min. Entonces, la disolución de muestra, 200 µl, se inyectó al interior de la GPC de alta temperatura con IR5, un detector de infrarrojos (de Polymer Char, España) con caudal de 0,5 ml/min a 145°C en la zona de columna y 160°C en zona de detector. Los datos se procesaron mediante el software GPC One®, de Polymer Char, España.

5 Viscosidad intrínseca (IV)  
El método de ensayo abarca la determinación de la viscosidad de disolución diluida de PE a 135 °C o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) a 150°C. La disolución polimérica se preparó disolviendo polímero en decalina con el 0,2% en peso/volumen de estabilizador (Irganox 1010 o equivalente). Los detalles se dan para la determinación de la IV según la norma ASTM D2515.

10 Cristalinidad: La cristalinidad se usa frecuentemente para la caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) seguida de la norma ASTM D 3418. Se identificaron muestras por entalpía y temperatura de pico, así como el % de cristalinidad se calculó a partir del área de pico.

15 Resistencia al impacto de Charpy: la resistencia al impacto de Charpy se determina según la norma ISO179 a 23°C, 0°C y -20°C y se mostró en la unidad kJ/m<sup>2</sup>.

20 Módulo de flexión: la muestra se preparó y se realizó el ensayo según la norma ISO178. Los ensayos de flexión se realizaron usando una máquina de ensayo universal equipada con accesorio de doblado en tres puntos.

25 Estabilidad de burbuja de película: se determinó durante el procedimiento de película soplada, la oscilación axial de la burbuja de película se observó durante el aumento de la velocidad de recogida de rodillo de presión y continuó más de 30 minutos. Se define buena estabilidad de burbuja cuando la película no está oscilando y no se rompe la burbuja.

30 Emisión: la película se sopló siguiendo las condiciones de película soplada. Entonces, se recogió la película durante un momento y se pesó. La emisión de película de unidad de g/min se calcula entonces y se informa en la unidad de kg/h.

35 Impacto de gota de dardo: este método de ensayo sigue el método A de la norma ASTM D1709 que abarca la determinación de la energía que provoca que la película de plástico caiga en condiciones específicas de impacto de dardo en caída libre. Esta energía se expresa en cuanto a peso de la caída desde una altura especificada, 0,66 ± 0,01 m, que da como resultado el 50% de fallo de muestras sometidas a ensayo.

40 Punción: este ensayo es un método propio de SCG en el que se sujeta con una muestra sin esfuerzo entre placas circulares de una unión de sujeción de anillo en la MTU. Una fuerza se ejerce contra el centro de la parte no soportada de la muestra de ensayo por una varilla sólida de acero unida al indicador de carga hasta que se produce la rotura de la muestra. La fuerza máxima registrada es el valor de resistencia de punción.

45 Tracción y elongación de película: estos métodos de ensayo abarcan la determinación de propiedades de tracción de película (menos de 1,0 mm en grosor) según la norma ASTM D882. El ensayo emplea una velocidad constante de separación de agarre, de 500 mm/min.

50 Resistencia al desgarro: este método de ensayo abarca la determinación de la fuerza promedio para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico usando un aparato de ensayo del tipo Elmendorf según la norma ASTM D 1922.

55 Resistencia de sello: la resistencia de sello es el método de ensayo que mide la fuerza requerida para separar una banda de ensayo de material que contiene el sello, que no solo es relevante para la fuerza de apertura y la integridad de empaquetamiento, sino para medir la capacidad del procedimiento de empaquetamiento para producir sellos consistentes. La resistencia de sello en algún nivel mínimo es un requisito de empaquetamiento necesario, y a veces es deseable limitar la resistencia del sello para facilitar la apertura.

60 Resistencia a fusión y relación de estrechamiento por contracción (DD): se determinan usando un Rheotens de GOEFFERT. El material extruído fundido se realiza mediante un extrusor de un tornillo con 2 mm de diámetro de troquel a una temperatura de fusión de 190°C. El material extruído pasa a través del Rheotens arrastrado con la velocidad de rampa controlada. Se registra la fuerza de arrastre. La fuerza (N) se recoge en función de la relación de estrechamiento (DD). La resistencia frente a fusión y la relación de estrechamiento por contracción se definen como la fuerza de rotura y relación de estrechamiento por contracción de rotura, respectivamente.

## Experimento y ejemplos

65 Ejemplos relacionados con la composición



## Experimento y ejemplos

La preparación de polietileno de media o alta densidad se llevó a cabo en tres reactores en serie. Etileno, hidrógeno, hexano, catalizador y cocatalizador TEA (aluminio de trietilo) se alimentaron a un primer reactor en las cantidades mostradas en la tabla 1. Se usó un catalizador Ziegler-Natta disponible comercialmente. La preparación de catalizador se describe por ejemplo en la solicitud de patente de Hungría n.º 08 00771r. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para realizar un polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio. Todo el polímero de suspensión polimerizado del primer reactor se transfirió entonces a una unidad de retirada de hidrógeno para retirar gas sin reaccionar y algo de hexano del polímero. La presión de funcionamiento en la unidad de retirada de hidrógeno varió en un intervalo entre 100 y 115 kPa (abs) en donde el hidrógeno residual se retiró en más del 98 % en peso pero no más del 99,8 % en peso de hexano antes de transferirse a un segundo reactor de polimerización. Algo de hexano, etileno y/o comonomero nuevo se alimentaron al segundo reactor para producir un primer polietileno de alto peso molecular (HMW1). Todo el polímero polimerizado del segundo reactor se alimentó al tercer reactor que produce segundo polietileno de alto peso molecular (HMW2). Etileno, comonomero, hexano y/o hidrógeno se alimentaron al tercer reactor.

### Ejemplo comparativo 1 (CE1)

Un homopolímero se produjo en el primer reactor para obtener una parte de bajo peso molecular antes de transferir tal polímero a la unidad de retirada de hidrógeno. Una mezcla de reactivos se introdujo al interior de la unidad de retirada de hidrógeno para separar la mezcla no reaccionada del polímero. Se retiró hidrógeno residual al 97,6 % en peso cuando la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces al segundo reactor para producir un primer polímero de alto peso molecular. Finalmente, el polímero producido del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de alto peso molecular. En tercer lugar, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonomero.

### Ejemplo 1 (E1) (no según la invención)

El ejemplo 1 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto porque la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 115 kPa (abs). El resto de hidrógeno del primer reactor se retiró al 98,0 % en peso. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Tal como puede verse, se observó una mejora de equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrógeno residual retirado aumentó en comparación con las propiedades del ejemplo comparativo 1.

### Ejemplo 2 (E2) (no según la invención)

El ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto porque la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El hidrógeno residual del primer reactor se retiró en una medida del 99,1 % en peso. El funcionamiento de la unidad de retirada de hidrógeno a esta presión conlleva una expansión de un intervalo de propiedades de polímero. Tal como se ve en la tabla 2, un índice de fluidez final de E2 fue más bajo que un índice de fluidez final de CE1 dando como resultado una mejora de resistencia al impacto de Charpy mientras seguía manteniendo el módulo de flexión.

### Ejemplo comparativo 2 (CE2)

El ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto porque la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 102 kPa (abs). El resto de hidrógeno del primer reactor se retiró en una medida del 99,9 % en peso. El funcionamiento de una unidad de retirada de hidrógeno a esta presión conlleva una expansión de un intervalo de propiedades de polímero. Tal como se ve en la tabla 2, el índice de fluidez final y una densidad de CE2 fueron bastante similares a un índice de fluidez final y una densidad de E2. Una disminución de resistencia al impacto de Charpy se mostró en CE2 en comparación con E2.

### Ejemplo comparativo 3 (CE3)

Un homopolímero se produjo en un primer reactor para obtener una parte de bajo peso molecular antes de transferir el polímero a una unidad de retirada de hidrógeno. Una mezcla de reactivos se introdujo en la unidad de retirada de hidrógeno para separar la mezcla no reaccionada del polímero. El hidrógeno residual se retiró en una medida del 97,9 % en peso cuando la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces a un segundo reactor para producir un polímero de ultra alto peso molecular. En el segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonomero. Finalmente, el copolímero bimodal *in situ* del segundo reactor se transfirió a un tercer reactor para crear una parte de copolímero de alto peso molecular. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Podría obtenerse una importante mejora en resistencia al impacto de Charpy a temperatura ambiente disminuyendo una densidad de polímero final cuando se produjo copolímero en ambos reactores segundo y tercero.

Ejemplo 3 (E3) (no según la invención)

El ejemplo 3 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 3 excepto porque la unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El resto de hidrógeno del primer reactor se retiró en una medida del 98,8 % en peso. El polímero obtenido mediante esta operación de procedimiento tuvo un índice de fluidez de 0,195 g/10min (cargando 5kg) más bajo que tal valor obtenido de CE3. Tal como se ve en la tabla 2, se dio a conocer una mejora de equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrógeno residual retirado aumenta en comparación con las propiedades del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo 4 (E4) (no según la invención)

Un homopolímero se produjo en el primer reactor para obtener una parte de peso molecular medio antes de transferir tal polímero a la unidad de retirada de hidrógeno. La unidad de retirada de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs) para separar la mezcla no reaccionada del polímero. El resto de hidrógeno del primer reactor se retiró en una medida del 98,9 % en peso. El polímero de peso molecular medio se transfirió entonces al segundo reactor para producir un primer polímero de ultra alto peso molecular. Finalmente, el polímero producido del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de ultra alto peso molecular. Los reactores segundo y tercero se hicieron funcionar en polimerización de polietileno depletado de hidrógeno. El polietileno de ultra alto peso molecular procesable *in situ* se produce mediante esta operación de procedimiento que conlleva una mejora excelente de resistencia al impacto de Charpy mientras seguía manteniendo el módulo de flexión. Se conocía que el UHMWPE convencional con una IV muy alta era incapaz de medir MI21. El ejemplo de la invención E4 con IV de 9 dl/g muestra buena capacidad de índice de fluidez más allá de la técnica conocida.

Tabla 1

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4
W <sub>A</sub> , %	55	55	55	55	45	45	30
W <sub>B</sub> , %	20	20	20	20	25	25	30
W <sub>C</sub> , %	25	25	25	25	30	30	40
Primer reactor							
Tipo de polimerización	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo	Homo
Temperatura, °C	80	80	80	80	80	80	80
Presión total, kPa	800	800	800	800	800	800	800
Etileno, g	1.100,72	1.100,70	1.100,86	1.100,74	900,30	900,30	540,50
Hidrógeno, g	1,62	1,62	1,55	1,55	2,97	2,99	1,34
Presión, kPa (abs)	150	115	105	102	150	105	105
Retirada de hidrógeno, %	97,6	98,0	99,1	99,9	97,9	98,8	98,9
Segundo reactor							
Tipo de polimerización	Homo	Homo	Homo	Homo	Copo	Copo	Homo
Temperatura, °C	70	70	70	70	70	70	70
Presión total, kPa	250	250	250	250	250	250	400
Etileno, g	400,52	400,81	400,35	400,06	500,17	500,31	540,36
Hidrógeno, g	0	0	0	0	0	0	0
1-buteno, g	0	0	0	0	18,84	18,91	0
Tercer reactor							
Tipo de polimerización	Copo	Copo	Copo	Copo	Copo	Copo	Homo
Temperatura, °C	70	70	70	70	70	70	80
Presión total, kPa	400	400	400	400	400	400	600
Etileno, g	500,74	500,11	500,30	500,63	600,02	601,19	720,60
Hidrógeno, g	0	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0
1-buteno, g	35,05	30,01	30,03	30,04	60,01	60,04	0

W<sub>A</sub> significa porcentaje en peso de polímero en el primer reactor

W<sub>B</sub> significa porcentaje en peso de polímero en el segundo reactor

W<sub>C</sub> significa porcentaje en peso de polímero en el tercer reactor

Tabla 2

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4
Polvo							
MI <sub>5</sub> , g/10min	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-

MI <sub>21</sub> , g/10min	13,83	10,80	7,38	7,23	6,40	4,81	0,145
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9565	0,9578	0,9555	0,9567	0,9441	0,9438	0,9534
IV, dl/g		-	-	-	-	-	9,00
Mw	276.413	244.279	291.295	319.487	252.160	306.468	868.813
Mn	8.877	8.724	8.843	8.472	8.016	7.637	24.107
Mz	2.788.607	2.370.678	3.401.041	4.135.007	1.638.224	2.643.953	5.112.060
PDI	31,14	28,00	32,94	37,71	31,46	40,13	36,04
<i>Pellet</i>							
MI <sub>5</sub> , g/10min	0,436	0,410	0,232	0,199	0,298	0,195	-
MI <sub>21</sub> , g/10min	14,46	11,68	7,876	6,696	7,485	4,604	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9577	0,9574	0,9568	0,9566	0,9442	0,9440	-
IV, dl/g	2,97	3,03	3,52	3,64	3,12	3,37	-
% de Cristalinidad, %	64,70	67,24	64,78	66,16	57,49	54,05	68,23
Charpy, 23 °C, kJ/m <sup>2</sup>	23,5	29,9	35,3	30,5	47,9	50,9	84,4
Módulo de flexión, MPa	1.130	1.210.	1.123.	1.123.	727	785	1.109

Ejemplos relacionados con la película

- 5 Para preparar una película de la invención a partir de las composiciones de la invención anteriores, se encontró, sorprendentemente, que un subintervalo de la composición de polietileno multimodal que podría obtenerse usando el sistema de reactor de la invención se prefiere particularmente. En detalle, se encontró que composiciones adecuadas para formar la película de la invención son tal como sigue y tienen las siguientes propiedades. Los siguientes ejemplos comparativos se refieren a las composiciones relacionadas con la película.

10 Ejemplo 5 (E5)

- 15 El ejemplo de la invención E5 se produjo según el procedimiento de la invención para realizar la composición de polietileno multimodal en la que; la densidad del polietileno de ultra alto peso molecular y el copolímero de polietileno de alto peso molecular están en el mismo intervalo y ambas densidades están en el intervalo entre 0,910 y 0,940 g/cm<sup>3</sup>; y, en la que la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es de desde 18 hasta 30, preferiblemente desde 20 hasta 28, medida mediante cromatografía por permeación de gel.

Ejemplo comparativo (CE4)

- 20 El ejemplo comparativo CE4 se produjo según el procedimiento de la invención para realizar la composición de polietileno multimodal en la que en la densidad del polietileno de ultra alto peso molecular y el copolímero de polietileno de alto peso molecular no es la misma. También la densidad y distribución de peso molecular están fuera del intervalo específico para película de alto impacto.

- 25 Tabla 3: Condición de proceso del ejemplo de la invención (E5) y el ejemplo comparativo (CE4)

Condición	Unidad	Ejemplo de la invención E5	Ejemplo comparativo CE4
1 <sup>er</sup> reactor			
Razón de separación	%	45-47	46-49
Temperatura	(°C)	81-85	78-81
Presión	kPa	600-650	800-850
Caudal de hidrógeno	NL/h	229	220
2 <sup>o</sup> reactor			
Razón de separación	%	10-12	15-20
Temperatura	(°C)	70-75	70-75
Presión	kPa	150-300	230-280
Caudal de hidrógeno	NL/h	0	0
Comonomero	kg/h	0,71	0,69
Alimentación de comonomero/etileno	-	0,222	0,216
Retirada de H <sub>2</sub>		98,9	99,6
Tipo de comonomero	-	1-buteno	1-buteno
3 <sup>er</sup> reactor			
Razón de separación	%	40-41	32-35
Temperatura	(°C)	70-75	70-75
Presión	kPa	150-300	300-400
Caudal de hidrógeno	NL/h	9,3	9,5
Comonomero	kg/h	0,75	0,80
Alimentación de	-	0,068	0,073

## ES 2 728 941 T3

comonómero/etileno			
Tipo de comonómero	-	1-buteno	1-buteno

### Ejemplo comparativo 5 (CE5)

5 El ejemplo comparativo 5 (CE5) es la mezcla de polietileno que consiste en el 60 % en peso de HDPE bimodal, el 20 % en peso de LLDPE con comonómero de 1-buteno y el 20 % en peso LLDPE con comonómero de 1-octeno donde en;

- el HDPE es la resina comercial *H5604F* de EL-Lene™ con un MI<sub>2</sub> de 0,03 g/10min y una densidad de 0,958 g/cm<sup>3</sup>

10 - el LLDPE con 1-buteno comonómero es la resina comercial *Butene 1211* de Dow™ con un MI<sub>2</sub> de 1,0 g/10min y una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup>

- LLDPE con 1-octeno comonómero es la resina comercial *2045G* de Dowlex™ con un MI<sub>2</sub> de 1,0 g/10min y una densidad de 0,922 g/cm<sup>3</sup>

15 Se conoce de manera general que la mezcla de HDPE con LLDPE es la manera práctica en la fabricación de películas para conseguir mejor una resistencia de película, en particular, resistencia de impacto de gota de dardo y al desgarro.

20 A partir de la composición de moldeo preparada de este modo, se produjo una película de la siguiente manera. Una película que tiene un grosor de 45 micrómetros se produjo en la máquina de película soplada que comprende un extrusor de tornillo único que se conecta con el aparato de película soplada tubular. El ajuste de temperatura de extrusor con respecto al troquel es de 175 a 205 °C. La velocidad de tornillo y la velocidad de recogida de rodillo de presión son de 60 rpm y 20 rpm, respectivamente. La película se produjo a una tasa de crecimiento de 4:1 y una altura de cuello de 30 cm con diámetro de burbuja de 23 cm y capa de película plana de 39 cm.

25 Las películas se evaluaron adicionalmente en cuanto a procesabilidad y propiedades mecánicas tanto en la dirección de máquina, MD como en la dirección transversal, TD tal como se muestra en la tabla 4.

30 Tabla 4: propiedades de composiciones de polietileno y película de las mismas.

Propiedades	Ejemplo comparativo CE4	Ejemplo comparativo CE5	Ejemplo de la invención E5
<b>Resina</b>			
MI <sub>2</sub> , g/10min	0,049	0,221	0,03
MI <sub>2</sub> de LMW g/10 min	640	N/A	729
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9419	0,9415	0,9476
Densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular, g/cm <sup>3</sup>	0,9412	N/A	0,9237
Densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular, g/cm <sup>3</sup>	0,9026	N/A	0,9290
Mn, g/mol	8.104	10.992	10.960
Mw, g/mol	259.821	237.557	250.707
Mz, g/mol	2.231.636	1.886.133	1.530.608
PDI	32,1	21,6	22,9
Resistencia a fundido en rotura, N	N/A	0,22	0,24
Relación de estrechamiento por contracción en rotura	N/A	10,9	11,3
<b>Película</b>			
Grosor de película, micrómetros	45	45	45
Emisión, kg/h	N/A	15	17
Estabilidad de burbuja	Oscilante	Buena	Buena
Impacto de gota de dardo, g	N/A	203	343
Resistencia a tracción en rotura (MD), kg/cm <sup>2</sup>	N/A	501	535
Resistencia a tracción en rotura (TD), kg/cm <sup>2</sup>	N/A	325	519
Elongación en rotura (MD), %	N/A	736	763
Elongación en rotura (TD), %	N/A	738	764
Resistencia al desgarro (MD), g	N/A	83	92
Resistencia al desgarro (TD), g	N/A	583	428
Energía de punción, N-cm/u	N/A	11,11	11,82

Resistencia de sello máxima @140 C (kgf)	N/A	2,019	2,141
--	-----	-------	-------

5 El ejemplo comparativo CE4 producido según el procedimiento de la invención con la composición fuera del intervalo específico de composición de polietileno multimodal para película de alto impacto. Se encontró que la burbuja oscilaba durante la formación de película. La fractura por fusión y gel se encontraron y llevaron a cabo para la apariencia global de película. Por tanto, no se evaluó la película adicionalmente con respecto a las propiedades mecánicas. Se supuso que se incorporó demasiado peso molecular ultra alto en el ejemplo comparativo CE4. No se encontró el problema en el ejemplo de la invención E5 que se produjo según el procedimiento de la invención con el intervalo específico de composición de polietileno multimodal para película de alto impacto. Los resultados mostraron de manera obvia la mejora significativa de emisión y propiedades mecánicas incluyendo impacto de gota de dardo y resistencia a tracción con respecto al ejemplo comparativo CE5, incluso se incluye LLDPE en la formulación. Otras propiedades son prácticamente equivalentes a la mezcla de HDPE con LLDPE.

10 La evidencia apoya que la composición de polietileno multimodal producida según el procedimiento de la invención con un intervalo específico de composición de polietileno multimodal proporciona un buen equilibrio de resistencia mecánica con propiedades de procesado para la película industrial y la geomembrana.

15

## REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno multimodal que puede obtenerse mediante un procedimiento para la producción de una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactor para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, comprendiendo el sistema de reactor;
- (1). un primer reactor;
- (2). una unidad de retirada de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, seleccionado preferiblemente de bomba de vacío, compresor, soplador, eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización ajustar una presión de funcionamiento a una presión en un intervalo entre 100 - 200 kPa (abs);
- (3) el segundo reactor; y
- (4) un tercer reactor;
- comprendiendo el procedimiento
- (a) polimerizar etileno en ausencia de un comonomero con el fin de obtener un homopolímero en un medio de hidrocarburo inerte en el primer reactor a una temperatura desde 70 hasta 90°C y a una presión entre desde 250 hasta 900 kPa en presencia de un sistema catalizador, seleccionado del catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% por mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde 20.000 hasta 90.000 g/mol, que tiene una densidad  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y que tiene un MI<sub>2</sub> desde 500 hasta 1.000 g/10 min según la norma ASTM D 1238 o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 90.000 hasta 150.000 g/mol, que tiene una densidad de  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y que tiene un MI<sub>2</sub> desde 10 hasta 1.000 g/10 min según la norma ASTM D 1238;
- (b) retirar en la unidad de retirada de hidrógeno del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla de suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo entre 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado del catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio (Mw) de desde 150.000 hasta 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 1.000.000 hasta 5.000.000 g/mol en la forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- (d) polimerizar etileno, y opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado del catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en la que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% por mol, preferiblemente del 0,1-60% por mol, con respecto al gas total presente en la fase vapor en el tercer reactor u opcionalmente en ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio (Mw) de desde más de 150.000 hasta 1.000.000 g/mol o un segundo homopolímero o copolímero polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de desde más de 1.000.000 hasta 5.000.000 g/mol,
- comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 43 al 52 por ciento en peso, lo más preferido del 44 al 50 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;
- (B) del 5 al 17 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 17 por ciento en peso, lo más preferido del 10 al 15 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- (C) del 30 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 37 al 47 por ciento en peso, lo más preferiblemente del 39 al 45 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular, en la que la densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular y el segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular está en el mismo intervalo y ambas densidades están en el intervalo

## ES 2 728 941 T3

de desde 0,910 hasta 0,940 g/cm<sup>3</sup>; y la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es desde 18 hasta 30, preferiblemente desde 20 hasta 28, medida mediante cromatografía por permeación de gel.

- 5 2. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que el equipo de despresurización permite ajustar la presión de funcionamiento en la unidad de retirada de hidrógeno a una presión en el intervalo entre 103-145 kPa (abs), preferiblemente entre 104-130 kPa (abs), lo más preferiblemente entre 105 a 115 kPa (abs).
- 10 3. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1 o 2, en la que la unidad de retirada de hidrógeno contiene además una columna de destilación para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
- 15 4. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la retirada es la retirada del 98,0-99,8 % en peso del hidrógeno, más preferible del 98,0-99,5 % en peso, y lo más preferido del 98,0 al 99,1 % en peso.
- 20 5. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la presión de funcionamiento en la unidad de retirada de hidrógeno está en el intervalo entre 103-145 kPa (abs), más preferiblemente entre 104-130 kPa (abs), y lo más preferido entre 105 a 115 kPa (abs).
- 25 6. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso desde 150.000 hasta 400.000 g/mol, preferiblemente desde 200.000 hasta 300.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.
- 30 7. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en número desde 5.000 hasta 15.000 g/mol, preferiblemente desde 7.000 hasta 13.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.
- 35 8. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z desde 1.000.000 hasta 3.000.000 g/mol, preferiblemente desde 1.000.000 hasta 2.500.000 g/mol, medido mediante cromatografía por permeación de gel.
- 40 9. Composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente desde 0,940 hasta 0,948 g/cm<sup>3</sup>, según la norma ASTM D 1505 y/o un MI<sub>2</sub> de desde 0,03 hasta 0,15 g/10 min, preferiblemente desde 0,03 hasta 0,10 g/10 min.
- 45 10. Película que comprende la composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película tiene un grosor de desde 40 hasta 120 μm, preferiblemente desde 45 hasta 80 μm.
11. Uso de la película según la reivindicación 10 como bolsa industrial o como geomembrana.