

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 570**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B65D 41/04 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/12 (2006.01)
C08F 2/18 (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 16188337 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 3293211**

54 Título: **Tapón de rosca de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2020

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:

SARANYA, TRASILANUN;
WATCHAREE, CHEEVASRIRUNGRUANG y
WARACHAD, KLOMKAMOL

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 746 570 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

Tapón de rosca de polietileno multimodal

5 La presente invención se refiere a un sistema de reactores para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, a un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal que usa dicho sistema de reactores, a una composición de polietileno multimodal que puede obtenerse de esta manera que incluye un tapón de rosca que comprende dicha composición de polietileno multimodal y al uso de la misma.

10 La demanda de resinas de polietileno se utiliza cada vez más en una variedad de aplicaciones. Dado que se requiere un alto rendimiento de polietileno para un plástico relativamente nuevo, se ha desarrollado una tecnología de procedimiento de polimerización para soportar la producción de nuevo material polimérico. Para equilibrar la procesabilidad y las propiedades físicas de los copolímeros de etileno, se ha investigado el desarrollo en el procedimiento de polimerización multimodal.

15 En la técnica anterior, se emplea polimerización de polietileno multimodal para producir polímeros que tienen pesos moleculares diferentes creando cada fracción de resina en reactores separados. Se produce una fracción de bajo peso molecular en un reactor utilizando un exceso de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero adecuado para proporcionar buena procesabilidad del polímero final. Una fracción de alto peso molecular que tiene influencia en las propiedades físicas y se produce en condiciones de polimerización con baja de concentración hidrógeno. Se conoce bien en la técnica que el polímero de bajo peso molecular se produce preferiblemente en un primer reactor. Para obtener un polímero multimodal con buenas propiedades físicas, debe extraerse todo el hidrógeno del primer reactor antes de que el polímero en 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 hace funcionar a alta temperatura con una baja razón de comonomero con respecto a etileno y una baja razón de hidrógeno con respecto a etileno para obtener resinas que tienen resistencia al agrietamiento por tensión y resistencia del fundido mejoradas.

25 El documento US 6.716.936 B1 describe un procedimiento para producir copolímeros de polietileno bimodal. Un segundo reactor se hace funcionar en condiciones de polimerización de polietileno empobrecida en hidrógeno dirigiendo una corriente de suspensión de polietileno desde un primer reactor hacia un sistema de extracción de hidrógeno. La polimerización tanto en el primer reactor como en el segundo se hace funcionar en el punto de burbujeo usando propano o isobutano como disolvente ligero. El procedimiento es adecuado para la producción de un polietileno bimodal para resinas altamente homogéneas de alto peso molecular.

30 El documento US 6.291.601 B1 describe un procedimiento para producir un copolímero bimodal con polietileno de peso molecular relativamente alto. Se introduce un catalizador de hidrogenación en un segundo reactor para consumir el gas hidrógeno residual del primer reactor al convertir el hidrógeno en etano, lo que conduce a una baja concentración de hidrógeno en el segundo reactor. Utilizando esta técnica, se aumenta el coste del consumo de materia prima tanto de hidrógeno y como de etileno debido a la conversión de gases sin reaccionar.

35 El documento US 2003/0191251 A1 da a conocer un procedimiento para extraer el hidrógeno residual de una suspensión de polímero utilizando dos tambores para destilación súbita situados entre reactores en cascada que usan un disolvente ligero como diluyente. Se requiere la adición de disolvente de composición a la salida del primer tambor para destilación súbita para evitar el bloqueo de la bomba de transferencia de suspensión. Además, se necesita un disolvente de composición caliente antes de transferir la suspensión al siguiente tambor para destilación súbita.

40 El documento EP 1655 334 A1 da a conocer la producción multimodal de un polímero de etileno que se produce en un procedimiento en múltiples fases con un catalizador de Ziegler-Natta basado en $MgCl_2$. Las fases de la polimerización se realizan en el siguiente orden para conseguir en primer lugar un polímero de ultra alto peso molecular, seguido por conseguir un polímero de bajo peso molecular, y finalmente conseguir un polímero de alto peso molecular en la última etapa. El catalizador de polimerización se carga en una etapa de prepolimerización para obtener una fracción de ultra alto peso molecular.

45 El documento WO 2013/144328 describe una composición de polietileno multimodal de alta densidad que se produce utilizando un catalizador de Ziegler-Natta para su uso en aplicaciones de moldeo. Se produce una pequeña fracción de polietileno de ultra alto peso molecular de menos del 15% en peso en un tercer reactor.

50 El documento US 2009/0105422 A1 describe un procedimiento para producir 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 de hidrógeno en cada reactor se reduce posteriormente proporcionando la concentración de hidrógeno más alta en el primer reactor y la concentración de hidrógeno más baja en el tercer reactor.

55 El documento WO 2013/113797 describe un procedimiento para la preparación de polietileno que comprende tres

etapas principales subsiguientes de etileno polimerizado, y al menos otra de α -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 El documento WO 2008/049551 da a conocer una composición de moldeo de polietileno multimodal para producir tuberías.

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

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

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, tales como el índice de Charpy.

15 Se conocen en la técnica tapones de rosca, por ejemplo tapones de rosca de bebidas y otros cierres, que se usan particularmente para tapar botellas de bebidas, especialmente botellas para refrescos carbonatados. En particular, hay una variedad de composiciones de polietileno para preparar tales tapones de rosca.

20 El documento WO 2009/077142 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno para producir tapones y cierres de rosca moldeados por inyección, en particular para su uso junto con recipientes para productos de bebidas carbonatadas.

El documento WO 2007/003530 A1 da a conocer composiciones de moldeo de polietileno para producir partes terminadas moldeadas por inyección. La composición se describe para ser adecuada para producir, por ejemplo, cierres y botellas. Además, se describe un uso de una composición de polietileno multimodal.

25 El documento US 8759448 B2 se refiere a una composición de moldeo de polietileno que tiene una distribución multimodal de peso molecular. Se propone utilizar la composición divulgada para preparar tapones y cierres, envasado de transporte, artículos para el hogar y aplicaciones de envasado de pared delgada.

30 El documento EP 2365995 B1 da a conocer una composición de polietileno multimodal y el uso de la misma para preparar una tapa de botella de una sola pieza. La composición de polietileno multimodal añade un agente de nucleación para conseguir una velocidad de cristalización más rápida y resistencia al agrietamiento por tensión alterada.

35 Sin embargo, también a la luz de la mencionada técnica anterior, todavía existe la necesidad de proporcionar tapones mejorados, en particular tapones de rosca, y composiciones de polímero para preparar los mismos que superen los inconvenientes de la técnica anterior, en particular de proporcionar composiciones de polímero para preparar tapones que tengan mejor procesabilidad, excelente fluidez, alta rigidez y alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR).

Por tanto, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones de polietileno multimodal y tapones mejorados para preparar los mismos, así como un método para proporcionar una composición que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

40 Este objeto se logra de acuerdo con la invención según el contenido de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones dependientes.

El objeto se logra en primer lugar, mediante una composición de polietileno multimodal que puede obtenerse mediante un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, comprendiendo el sistema de reactores;

(a) un primer reactor;

45 (b) una unidad de extracción 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 una bomba de vacío, un compresor, un soplador, un 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 a 200 kPa (abs);

(c) el segundo reactor; y

50 (d) un tercer reactor;

comprendiendo el procedimiento;

- (i) polimerizar etileno en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20.000 a 90.000 g/mol, y que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un M_{w2} en el intervalo de 10 a 1.000 g/10 min o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 90.000 a 150.000 g/mol, y que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un M_{w2} en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min;
- (ii) extraer en la unidad de extracción de hidrógeno del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno de una mezcla en suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina C_{4-12} en el segundo reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de 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 en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol, o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en forma de un homopolímero o un copolímero, y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonómero de α -olefina C_{4-12} en el tercer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno, en el que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en moles, preferiblemente el 0,1-60% en moles, con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el tercer reactor u opcionalmente ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol, o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol,
- comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- (A) del 35 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 45 al 65 por ciento en peso, lo más preferido del 50 al 60 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;
- (B) del 5 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso, lo más preferido del 5 al 20 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o del primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- (C) del 20 al 60 por ciento en peso, preferiblemente del 25 al 60 por ciento en peso, lo más preferido del 35 al 55 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o del segundo polietileno de ultra alto peso molecular,
- en la que
- la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es de 10 a 25, preferiblemente de 10 a 20, determinada mediante cromatografía de permeación en gel;
- el tiempo medio de cristalización isotérmica de la composición de polietileno multimodal a una temperatura de 123°C es de 6 min o menos, preferiblemente 2-6 min, según la calorimetría diferencial de barrido; y
- una longitud de corriente espiral a una temperatura de 220°C es de al menos 200 mm, preferiblemente de 250-400.
- Preferiblemente, el equipo de despresurización permite ajustar la presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno a una presión en el intervalo de 103-45 kPa (abs), preferiblemente de 104-kPa (abs), lo más preferiblemente 105 a 115 kPa (abs).
- Preferiblemente, la unidad de extracción de hidrógeno contiene además una columna de agotamiento para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
- “Ausencia sustancial” a este respecto significa que el hidrógeno solo está comprendido en el tercer reactor en una cantidad que no puede evitarse por medios técnicos.
- La mezcla en suspensión obtenida del primer reactor y sometida a la etapa de extracción de hidrógeno en la unidad de extracción de hidrógeno contiene todos 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 en suspensión obtenida del primer reactor se satura con hidrógeno independientemente de la cantidad de hidrógeno utilizada en el primer reactor.
- Preferiblemente, la extracción es extrayendo 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.

Preferiblemente, el α -comonómero comprendido en el segundo reactor y/o en el tercer reactor se selecciona de entre 1-buteno y/o 1-hexeno.

Preferiblemente, la presión de funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs.) y más preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferido de 105 a 115 kPa (abs).

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

10 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 a 90.000 g/mol (bajo), más de 90.000 a 150.000 g/mol (medio), más de 150.000 a 1.000.000 g/mol (alto) y más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol (ultra alto), respectivamente.

15 En una realización preferida, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 80.000 hasta 250.000 g/mol, preferiblemente de 100.000 a 200.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

Además, se prefiere que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de desde 5.000 hasta 20.000 g/mol, preferiblemente de 6.000 a 15.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

20 Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de desde 900.000 hasta 2.500.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 2.000.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,950 a 0,965 g/cm³, preferiblemente de 0,953 a 0,960 g/cm³, según la norma ASTM D 1505 y/o un MI_2 de desde 0,1 hasta 20 g/10 min, preferiblemente desde 0,3 hasta 7 g/10 min, según la norma ASTM D 1238.

25 El objeto se logra además mediante un tapón de rosca que comprende la composición de polietileno multimodal según la invención.

30 A este respecto, un tapón de rosca (o cierre de rosca) es un dispositivo mecánico que se enrosca y se desenrosca al "final" de un recipiente. Debe diseñarse para proporcionar un sello (y barrera) eficaz, que sea compatible con el contenido, que pueda abrirse fácilmente por el consumidor, que a menudo pueda volver a cerrarse, y que se adecue al producto y al envase. Un tapón de rosca es un tipo común de cierre para botellas, frascos y tubos.

Lo más preferido, el tapón de rosca se obtiene mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión.

35 Con respecto al tapón de rosca inventivo, se prefiere que el tapón de rosca comprenda sustancialmente la composición de polietileno multimodal inventiva, lo que significa que el tapón de rosca comprende constituyentes adicionales solo en cantidades que no afecten a los rendimientos del tapón en cuanto a procesabilidad (en particular, el tiempo de ciclo), fluidez, rigidez y resistencia al agrietamiento por tensión. Lo más preferido, el tapón de rosca consiste en la composición de polietileno multimodal inventiva.

En realizaciones preferidas del sistema de reactores inventivo, el procedimiento inventivo y la composición de polietileno multimodal inventiva "que comprende" es "que consiste en".

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

40 Las realizaciones mencionadas anteriormente como preferidas dieron como resultado propiedades mecánicas aún más mejoradas de la composición de polietileno multimodal obtenida y de los tapones de rosca preparados a partir de la misma. Los mejores resultados se lograron combinando dos o más de las realizaciones preferidas anteriores. Asimismo, las realizaciones que se mencionó anteriormente que son más o las más preferidas dieron como resultado la mayor mejora de las propiedades mecánicas.

45 Sorprendentemente, se encontró que el uso del sistema de reactores inventivo para producir la composición de polietileno multimodal específica potencia las propiedades superiores para el tapón y el cierre de rosca, en particular para la procesabilidad (tiempo de ciclo rápido), la fluidez, la rigidez y la resistencia al agrietamiento por tensión.

50 La invención se refiere a un sistema de reactores para la polimerización de polietileno multimodal. El sistema comprende un primer reactor, un segundo reactor, un tercer reactor y una unidad de extracción de hidrógeno situada entre los reactores primero y segundo.

El polietileno empobrecido de hidrógeno del primer reactor afecta a la polimerización de alto peso molecular en los reactores posteriores. En particular, el alto peso molecular conduce a propiedades mecánicas mejoradas del

polietileno, que es la ventaja para diversas aplicaciones de productos que incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión. El catalizador para producir la resina de polietileno multimodal de esta invención se selecciona de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de sitio único que incluye catalizador basado en metaloceno y catalizador no basado en metaloceno, o basado en cromo que podrían usarse, preferiblemente catalizador convencional de Ziegler-Natta o catalizador de sitio único. El catalizador se usa normalmente junto con cocatalizadores que se conocen bien en la técnica.

El hidrocarburo inerte es preferiblemente hidrocarburo alifático incluyendo hexano, isohexano, heptano, isobutano. Preferiblemente, se usa hexano (lo más preferido n-hexano). En el primer reactor se polimerizan el catalizador de coordinación, etileno, hidrógeno y opcionalmente comonómero de α -olefina. Todo el producto obtenido del primer reactor se transfiere entonces a la unidad de extracción de hidrógeno para extraer del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno, gas sin reaccionar y algunos compuestos 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 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 bajo diferentes condiciones de procedimiento. Estas pueden ser la variación en la concentración de etileno e hidrógeno en la fase de vapor, la temperatura o la cantidad de comonómero que se alimenta a cada reactor. Las condiciones apropiadas para obtener un homopolímero o un copolímero respectivo de propiedades deseadas, particularmente de peso molecular deseado, se conocen bien en la técnica. El experto en la técnica puede elegir, basándose en su conocimiento general, las condiciones respectivas partiendo de esta base. Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Preferiblemente, el polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio se producen en el primer reactor, mientras que el polietileno de alto peso molecular o el polietileno de ultra alto peso molecular se producen en los reactores segundo y tercero, respectivamente.

El término primer reactor se refiere a la fase 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 fase en la que se produce el primer polietileno de alto peso molecular o de ultra alto peso molecular (HMW1). El término tercer reactor se refiere a la fase 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 (M_w) 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 (M_w) 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 (M_w) 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 (M_w) 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 comonómero para obtener un homopolímero.

Para obtener las propiedades mejoradas del polietileno de esta invención, se polimeriza etileno en el primer reactor en ausencia de comonómero para obtener polietileno MMW o polietileno LMW de alta densidad o que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un M_l_2 en el intervalo de 10 a 1000 g/10 min para LMW y de 0,1 a 10 g/10 min para MMW. Para obtener la densidad objetivo y el M_l en el primer reactor, se controlan y se ajustan las condiciones de polimerización. La temperatura en el primer reactor oscila entre 70-90°C, preferiblemente 80-85°C. El hidrógeno se alimenta al primer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. El primer reactor se hace funcionar a una presión de entre 250 y 900 kPa, preferiblemente 400-850 kPa. Una cantidad de hidrógeno presente en la fase de vapor del primer reactor está en el intervalo del 0,1-95% en moles, preferiblemente del 0,1-90% en moles.

Antes de alimentarse al segundo reactor, la suspensión obtenida del primer reactor que contiene polietileno LMW o MMW preferiblemente en hexano se transfiere a una unidad de extracción de hidrógeno que puede tener un tambor para destilación súbita conectado con un equipo de despresurización que incluye preferiblemente uno o la combinación de bomba de vacío, compresor, soplador y eyector, donde la presión en el tambor para destilación súbita se reduce de modo que el gas volátil que no reaccionado y el hidrógeno se extraen de la corriente de suspensión. La presión de funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno normalmente oscila entre 103-145 kPa (abs), preferiblemente 104-130 kPa (abs) en la que puede extraerse del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno, 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 extrae del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno y la polimerización transcurre bajo estas condiciones de contenido de hidrógeno, puede lograrse así un polímero de peso molecular muy alto, y se mejoran el impacto de Charpy y el módulo de flexión. Se encontró sorprendentemente que al trabajar fuera del intervalo del 98,0 al 99,8% en peso de extracción de hidrógeno, no pudo observarse en el mismo grado el efecto

inventivo de obtener polímero de peso molecular muy alto y mejorar el impacto de Charpy y el módulo de flexión. El efecto fue más pronunciado en los intervalos mencionados como preferidos.

5 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 entre 68-80°C. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno no se controla en este reactor ya que el hidrógeno no se alimenta al segundo reactor. El hidrógeno en el segundo reactor es el hidrógeno que queda del primer reactor que permanece en la corriente en suspensión después de someterse a destilación súbita en la unidad de extracción de hidrógeno. La presión de polimerización en el segundo reactor oscila entre 100-3000 kPa, preferiblemente entre 150-900 kPa, más preferiblemente entre 150-400 kPa.

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

15 Después de extraer la cantidad sustancial de hidrógeno para lograr la concentración inventiva, la suspensión de la unidad de extracción de hidrógeno se transfiere al segundo reactor para continuar la polimerización. En este reactor, puede polimerizarse etileno con o sin comonómero de α -olefina para formar polietileno HMW1 en presencia de polietileno LMW o polietileno MMW obtenidos del primer reactor. El comonómero de α -olefina que es útil para la copolimerización incluye C₄₋₁₂, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

20 Tras 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 copolimerización de etileno con opcionalmente comonómero de α -olefina en presencia de LMW o MMW y HWM1 obtenidos de los reactores primero y segundo. El comonómero de α -olefina que es útil para la copolimerización incluye C₄₋₁₂, preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno.

25 Para obtener la densidad objetivo y el MI objetivo en el tercer reactor, se controlan y se ajustan las condiciones de polimerización. Sin embargo, las condiciones de polimerización del tercer reactor son notablemente diferentes de las de los reactores primero y segundo. La temperatura en el tercer reactor oscila entre 68-90°C, preferiblemente 68-80°C. El hidrógeno se alimenta al tercer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La presión de polimerización en el tercer reactor oscila entre 150-900 kPa, preferiblemente 150-600 kPa, y se controla mediante la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

30 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.

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

El polvo de polietileno resultante puede mezclarse entonces con antioxidantes y opcionalmente aditivos antes de extraerse y granularse para dar gránulos.

Definición y métodos de medición

40 Índice de flujo del fundido: El índice de flujo del fundido (MI) del polímero se midió según la norma ASTM D 1238 y se indica en g/10 min que determina la fluidez del polímero en condiciones de ensayo a 190°C con una carga de 2,16 kg (MI₂), 5 kg (MI₅) y 21,6 kg (MI₂₁).

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

45 Peso molecular e índice de polidispersidad (PDI): El peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio Z (Mz) en g/mol se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El índice de polidispersidad se calculó mediante Mw/Mn. Se disolvieron alrededor de 8 mg de muestra en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 90 min. Entonces se inyectó la disolución de muestra, 200 μ l, en la GPC de alta temperatura con IR5, un detector de infrarrojos (Polymer Char, España) con una velocidad de flujo de 0,5 ml/min a 145°C en la zona de columna y de 160°C en la zona de detector. Los datos se procesaron mediante el software GPC One®, Polymer Char, España.

50 Viscosidad intrínseca (IV): El método de ensayo cubre la determinación de la viscosidad de la disolución diluida de polietileno a 135°C o un polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) a 150°C. La disolución polimérica se preparó disolviendo el polímero en decalina con estabilizador al 0,2% p/v (Irganox 1010 o equivalente). Se facilitan

los detalles para la determinación de IV según la norma ASTM D 2515.

Contenido de comonomero: El contenido de comonomero se determinó mediante ^{13}C -RMN de alta resolución. Se registraron espectros de ^{13}C -RMN mediante un dispositivo ASECND™ de 500 MHz, Bruker, con sonda criogénica de 10 mm. Se usó TCB como disolvente principal con TEC-d2 como agente de bloqueo en la razón de 4:1 en volumen. Los experimentos de RMN se llevaron a cabo a 120°C, y se utilizó la puerta inversa 13C (zsig) del programa de pulso con 90° para el ángulo de pulso. El tiempo de retardo (D1) se estableció en 10 segundos para la recuperación de giro completo.

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

Índice de pseudoplasticidad (SHI): da una indicación como distribución de peso molecular del material. Una medición común utiliza la viscosidad a 190°C utilizando un reómetro dinámico que usa una placa de 25 mm de diámetro y un espacio de 1 mm de geometría de placa. El SHI (1/100) se calculó mediante las viscosidades a una tensión de corte constante a 1 kPa y a 100 kPa. Generalmente, los materiales que tienen un alto SHI implican una mejor fluidez de material.

Viscosidad a frecuencia angular 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$): Los parámetros reológicos se determinan utilizando el reómetro de tensión controlada modelo MCR-301 de Anton-Paar. La geometría es un diámetro de 25 mm de placa-placa en el espacio de medición de 1 mm. La cizalla oscilatoria dinámica funciona a una frecuencia angular (ω) de 0,01-600 rad/s a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno. La preparación de la muestra se realiza en un disco circular de 25 mm mediante moldeo por compresión a 190°C. La viscosidad a 0,01 [1/s] ($\eta_{0,01}$) se obtiene a partir de la viscosidad compleja a una velocidad de corte específica de 0,01 [1/s].

Semivida de cristalización isotérmica (ICHT) y constante de velocidad de crecimiento del cristal (K): El tiempo medio de cristalización isotérmica a 123°C se midió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la velocidad de cristalización de la muestra. La muestra se calentó desde 30°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 50°C/min y se mantuvo durante 5 min. Luego, se enfrió hasta 123°C a una velocidad de enfriamiento de 50°C/min y se mantuvo durante 60 min. La constante de velocidad de crecimiento del cristal (K) y n se determinaron mediante el ajuste de los datos de la expresión logarítmica de la ecuación de Avrami.

Longitud de corriente espiral: El ensayo de corriente espiral se llevó a cabo con la máquina de moldeo por inyección Fanuc Roboshot S2000i 100B (diámetro de tornillo de 36 mm) con molde en espiral a una temperatura de 220°C y a una presión de inyección constante de 1000 bar. El espesor de la muestra es de 1 mm. Tras el acondicionamiento de la muestra durante 24 horas, se midió la longitud de corriente espiral (mm).

Resistencia al impacto de Charpy: Se preparó la muestra comprimida según la norma ISO 293. Se determina la resistencia al impacto de Charpy según la norma ISO179 a 23°C y se muestra en la unidad de kJ/m².

Módulo de flexión: Se preparó la muestra comprimida según la norma ISO 1872-2 y se realizó el ensayo según la norma ISO 178. Los ensayos de flexión se realizaron utilizando una máquina de ensayos universal equipada con un accesorio de flexión de tres puntos.

Módulo de tracción: La rigidez de los materiales se sometió a ensayo a 23°C en muestras de moldeo por inyección según la norma ISO 527-2. Se moldearon por inyección muestras de ensayo planas, tipo 1A con 4 mm de grosor según la norma ISO 1872-2 en un dispositivo Engel ES330/65. La velocidad para la determinación del módulo se ajustará a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

Ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT): El ensayo de fluencia de muesca completa según la norma ISO 16770 fue la forma preferida de medir la resistencia al agrietamiento por tensión de un polímero a una tensión constante de 6 MPa a 50°C en disolución al 2% de Arkopal (N=100). Las muestras se cortaron a partir de placas de 6 mm de espesor mediante moldeo por compresión según la norma ISO 1872-2. La dimensión de la muestra (tipo C) era de 90 mm x 6 mm x 6 mm con una profundidad de muesca de 1 mm. El tiempo de fallo se registra en horas.

Ensayos experimentales y ejemplos

Ejemplos relacionados con la composición

La preparación de polietileno de densidad media o alta se realizó en tres reactores en serie. Se alimentaron etileno, hidrógeno, hexano, catalizador y cocatalizador de TEA (trietilaluminio) en un primer reactor en las cantidades mostradas en la tabla 1. Se usó un catalizador de Ziegler-Natta disponible comercial. La preparación del catalizador se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente de Hungría 0800771r. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para obtener un polietileno de bajo peso molecular o un polietileno de peso molecular medio. Todo el polímero en suspensión polimerizado del primer reactor se transfirió entonces a una unidad de extracción de hidrógeno para extraer el gas sin reaccionar y algo de hexano del polímero. La presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno se varió en un intervalo de 100 a 115 kPa (abs), donde el hidrógeno residual se

5 extrajo en más del 98% en peso pero no en más del 99,8% en peso de hexano antes de transferirse a un segundo reactor de polimerización. Se alimentaron algo de hexano, etileno y/o comonomero recientes en el segundo reactor para producir el primer polietileno de alto peso molecular (HMW1). Todo el polímero polimerizado del segundo reactor se alimentó al tercer reactor que produce el segundo polietileno de alto peso molecular (HMW2). Se alimentaron etileno, comonomero, hexano y/o hidrógeno al tercer reactor.

Ejemplo comparativo 1 (EC1)

10 Se produjo un homopolímero en el primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir tal polímero a la unidad de extracción de hidrógeno. La mezcla de reactantes se introdujo en la unidad de extracción de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El hidrógeno residual se extrajo al 97,6% en peso cuando la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a la 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. El polímero final 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)

15 El ejemplo 1 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1, excepto en que la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 115 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo al 98,0% en peso. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Como puede observarse, se observó una mejora del equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de residuo de hidrógeno extraído aumentó en comparación con las propiedades del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 2 (E2)

25 El ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1, excepto en que la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo hasta una cantidad del 99,1% en peso. El funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno a esta presión conduce a una expansión de una variedad de propiedades del polímero. Tal como se observa en la tabla 2, una velocidad de flujo del fundido final de E2 fue inferior que una velocidad de flujo del fundido final de EC1, lo que resultó en una mejora del impacto de Charpy mientras que aún se mantenía el módulo de flexión.

Ejemplo comparativo 2 (EC2)

30 El ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1, excepto en que la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 102 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo en una cantidad del 99,9% en peso. El funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno a esta presión conduce a una expansión de una variedad de propiedades del polímero. Tal como se observa en la tabla 2, la velocidad de flujo del fundido final y la densidad de EC2 fueron bastante similares que la velocidad de flujo del fundido final y la densidad de E2. Se demostró que una disminución del impacto de Charpy en EC2 en comparación con E2.

Ejemplo comparativo 3 (EC3)

40 Se produjo un homopolímero en un primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir el polímero a la unidad de extracción de hidrógeno. La mezcla de reactantes se introdujo en la unidad de extracción de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El residuo de hidrógeno se extrajo en una cantidad del 97,9% en peso cuando la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a la presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces a un segundo reactor para producir un primer polímero de 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 segunda porción de copolímero de alto peso molecular. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Pudo obtenerse una mejora significativa en el impacto de Charpy a temperatura ambiente al disminuir la densidad del polímero final cuando se produjo el copolímero tanto en el segundo y como en el tercer reactor.

Ejemplo 3 (E3)

50 Ejemplo 3 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 3, excepto en que la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo en una cantidad del 98,8% en peso. El polímero obtenido mediante esta operación de procedimiento tuvo una velocidad de flujo del fundido de 0,195 g/10 min (carga de 5 kg) menor que el valor obtenido de EC3. Tal como se observa en la tabla 2, reveló una mejora del equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de residuo de hidrógeno extraído aumenta en comparación con las propiedades del ejemplo comparativo 3.

55

Ejemplo 4 (E4)

Se produjo un homopolímero en el primer reactor para obtener una porción de peso molecular medio antes de transferir tal polímero a la unidad de extracción de hidrógeno. La unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs) para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo en una cantidad 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 hacen funcionar en condiciones de polimerización de polietileno empobrecida en hidrógeno. El polietileno de ultra alto peso molecular procesable *in situ* que se produce mediante esta operación de procedimiento conduce a una excelente mejora de la resistencia al impacto de Charpy mientras se mantiene aún el módulo de flexión. Se sabía que en el UHMWPE convencional con IV muy alta no podía medirse el MI_{21} . El ejemplo inventivo E4 con IV de 9 dl/g muestra una buena capacidad de flujo del fundido más allá de la técnica conocida.

Tabla 1

	EC1	E1	E2	EC2	EC3	E3	E4
W_A , %	55	55	55	55	45	45	30
W_B , %	20	20	20	20	25	25	30
W_C , %	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
Extracción 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_A significa porcentaje en peso de polímero en el primer reactor

15 W_B significa porcentaje en peso de polímero en el segundo reactor

W_C significa porcentaje en peso de polímero en el tercer reactor

Tabla 2

	EC1	E1	E2	EC2	EC3	E3	E4
Polvo							
MI_5 , g/10 min	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-
MI_{21} , g/10 min	13,83	10,80	7,38	7,23	6,40	4,81	0,145
Densidad, g/cm ³	0,9565	0,9578	0,9555	0,9567	0,9441	0,9438	0,9534
IV, dl/g	-	-	-	-	-	-	9,00
M_w	276.413	244.279	291.295	319.487	252.160	306.468	868.813
M_n	8.877	8.724	8.843	8.472	8.016	7.637	24.107
M_z	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

Gránulo							
MI ₅ , g/10 min	0,436	0,410	0,232	0,199	0,298	0,195	-
MI ₂₁ , g/10 min	14,46	11,68	7,876	6,696	7,485	4,604	-
Densidad, g/cm ³	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	9,00
Cristalinidad, %	64,70	67,24	64,78	66,16	57,49	54,05	68,23
Charpy, 23°C, kJ/m ²	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 el tapón de rosca

Los ejemplos de composiciones de polímero para ejemplos relacionados con el tapón de rosca de esta invención con respecto a los polietilenos multimodales se polimerizaron tal como se muestra en la tabla 3 y 4.

5 Ejemplo inventivo 5 (E5)

Las composiciones de polietileno multimodal (E5) se produjeron según el procedimiento inventivo con la condición de polimerización tal como se muestra en la tabla 3. Se definió la fracción en peso diferente en cada reactor y se aplicó 1-buteno como comonomero a los componentes de los reactores segundo y tercero.

10 Las propiedades de la invención del ejemplo inventivo (E5) se compararon con las propiedades de los ejemplos comparativos (EC4 y EC5).

Ejemplo comparativo 4 (EC4)

El ejemplo comparativo 4 (EC4) es un polietileno bimodal producido a partir del catalizador de Ziegler-Natta. La razón en peso entre el homopolímero de etileno y el copolímero de etileno está en el intervalo de 45:55 a 55:45 [WC (1)]. Una composición de polímero comprende un comonomero en una cantidad de al menos el 0,40% en moles.

15 Ejemplo comparativo 5 (EC5)

El ejemplo comparativo 5 (EC5) es un polietileno multimodal de alta densidad comercial Hostalen® ACP5331 UVB plus.

20 Las características y las propiedades de estos polietilenos multimodales se muestran en las tablas 4 y 5, respectivamente. Se ilustraron la comparación entre los polímeros multimodales, pero con diferente procedimiento de polimerización. Sorprendentemente, el polietileno multimodal según esta invención (E5) que contiene mayor Mz y mayor pseudoplasticidad muestra una mejora significativa en la procesabilidad y la rigidez en comparación con los ejemplos comparativos, EC4 y EC5.

25 La mejor procesabilidad puede investigarse tanto en términos de tiempo de ciclo más rápido como en mayor fluidez. El tiempo de ciclo más rápido se determinó mediante el menor tiempo medio de cristalización (ICHT) y la mayor velocidad de crecimiento del cristal (K). El ejemplo inventivo E5 muestra menor ICHT y mayor velocidad de crecimiento del cristal (K) que los ejemplos comparativos, EC4 y EC5. Se supone que el ultra alto peso molecular producido en el segundo componente que sigue el procedimiento inventivo puede actuar como un vástago para una nucleación más fácil que da como resultado una velocidad de cristalización más rápida. La fluidez se determina normalmente mediante la longitud de corriente espiral a una temperatura de 220°C. La longitud de corriente espiral del ejemplo inventivo E5 es mayor que en EC4 y EC5, incluso E4 tiene un MI más bajo.

30 También se investigó la mejora de la rigidez en comparación con EC4 y EC5. La composición de polietileno multimodal de esta invención (E5) tiene mayor cristalinidad que EC4 y EC5 y conduce a mejores propiedades de rigidez tal como se determina mediante el módulo de flexión y el módulo de tracción. Además, el polietileno multimodal según esta invención (E5) todavía tiene una mejor resistencia al agrietamiento por tensión tal como se mide mediante FNCT en comparación con EC5. Además, el ejemplo inventivo E5 mostró FNCT equivalente al del polietileno bimodal (EC4) incluso a una densidad más alta. Esto indicó que la composición de polietileno multimodal inventiva proporciona mejor procesabilidad y una rigidez más alta con un buen equilibrio para la resistencia al agrietamiento por tensión más allá de las técnicas anteriores. La invención potenció significativamente la mejora de las propiedades para tapón y cierre de rosca.

40 Tabla 3. Condiciones de polimerización para la invención relacionada con el tapón de rosca

Parámetros del procedimiento	Unidad	E5 (inventivo)
1 ^{er} reactor		

Razón de fraccionamiento	%	58-62
Temperatura	(°C)	81-85
Presión	bar	5,5-6,0
Velocidad de flujo de hexano	l/h	90,0
Velocidad de flujo de etileno	l/h	2310,5
Velocidad de flujo de hidrógeno	Nl/h	188,1
Velocidad de flujo de catalizador	g/h	3,2
2º reactor		
Razón de fraccionamiento	%	9-10
Temperatura	(°C)	68-70
Presión	bar	1,5-3,0
Velocidad de flujo de hexano	l/h	176,2
Velocidad de flujo de etileno	l/h	1051,0
Velocidad de flujo de hidrógeno	Nl/h	0
Comonómero	kg/h	0,011
Alimentación de comonómero/etileno	-	0,0037
Extracción de H ₂		98,89
Presión de destilación súbita		0,054
Tipo de comonómero	-	1-buteno
3º reactor		
Razón de fraccionamiento	%	28-33
Temperatura	(°C)	70-75
Presión	bar	1,5-3,0
Velocidad de flujo de hexano	l/h	191,6
Velocidad de flujo de etileno	l/h	1980,2
Velocidad de flujo de hidrógeno	Nl/h	39,8
Comonómero	kg/h	0,020
Alimentación de comonómero/etileno	-	0,002
Velocidad de producción	kg/h	30,0
Tipo de comonómero	-	1-buteno

Tabla 4. Composiciones poliméricas de polietilenos multimodales

Propiedades	E5 Inventivo	EC4 Comparativo	EC5 Comparativo
MI ₂ [g/10 min]	0,8	0,9	2,0
MI ₅ [g/10 min]	3,16	3,61	6,54
Densidad [g/cm ³]	0,9603	0,9584	0,9574
IV [cm ³ /g]	2,01	1,98	1,12
Mn [g/mol]	9.600	8.847	13.459
Mw [g/mol]	174.712	157.896	119.848
Mz [g/mol]	1.359.161	1.058.549	765.341
PDI	18	18	9
Contenido de comonómero [% en moles]	0,43	0,50	0,36
ICHT a 123°C [min]	4	8	9
Constante de velocidad de crecimiento del cristal (K)	2,7E-06	1,4E-07	5,8E-07
Tm [°C]	130	130	130
Tc [°C]	119	117	117
% de cristalinidad	73,29	69,41	67,49
SHI (1/100)	23,4	11,4	3,9
η _{0,01} [Pa·s]	27.870	20.343	6.873
Longitud de corriente espiral a 220°C [mm]	293	266	238
Módulo de flexión (norma ISO 178) [MPa]	1.251	1.157	1,141
Módulo de tracción (norma ISO 527-2) [MPa]	964	899	N/A
FNCT (ISO 16770) @ 50°C, 6 MPa, 2% en peso de Arkopal [h]	17	18	8

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno multimodal que puede obtenerse mediante un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, comprendiendo el sistema de reactores;
- 5 (a) un primer reactor;
- (b) una unidad de extracción 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 una bomba de vacío, un compresor, un soplador, un 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 a 200 kPa (abs);
- 10 (c) el segundo reactor; y
- (d) un tercer reactor;
- comprendiendo el procedimiento;
- 15 (i) polimerizar etileno en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20.000 a 90.000 g/mol, y que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un MI₂ en el intervalo de 10 a 1.000 g/10 min o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 90.000 a 150.000 g/mol, y que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un MI₂ en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min;
- 20 (ii) extraer en la unidad de extracción de hidrógeno del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno de una mezcla en suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- 25 (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina C₄₋₁₂ en el segundo reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de 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 en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol, o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en forma de un homopolímero o un copolímero, y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- 30 (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonómero de α -olefina C₄₋₁₂ en el tercer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en el que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en moles, preferiblemente del 0,1-60% en moles, con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el tercer reactor u opcionalmente ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol, o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol,
- 35 comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- 40 (A) del 35 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 45 al 65 por ciento en peso, lo más preferido del 50 al 60 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;
- (B) del 5 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso, lo más preferido del 5 al 20 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o del primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- 45 (C) del 20 al 60 por ciento en peso, preferiblemente del 25 al 60 por ciento en peso, lo más preferido del 35 al 55 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o del segundo polietileno de ultra alto peso molecular,
- en la que
- 50 la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es de 10 a 25, preferiblemente de 10 a 20, determinada mediante cromatografía de permeación en gel;
- el tiempo medio de cristalización isotérmica de la composición de polietileno multimodal a una temperatura

ES 2 746 570 T3

de 123°C es de 6 min o menos, preferiblemente de 2-6 min, según la calorimetría diferencial de barrido; y una longitud de corriente espiral a una temperatura de 220°C es de al menos 200 mm, preferiblemente de 250-400.

- 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 extracción de hidrógeno a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs), preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs).
- 10 3. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1 ó 2, en la que la unidad de extracción de hidrógeno contiene además una columna de agotamiento 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 extracción es extrayendo el 98,0-99,8% en peso de hidrógeno, más preferible el 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 extracción de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs), más preferiblemente de 104-130 kPa (abs), y lo más preferido de 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 de desde 80.000 hasta 250.000 g/mol, preferiblemente de 100.000 a 200.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en 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 de desde 5.000 hasta 20.000 g/mol, preferiblemente de 6.000 a 15.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en 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 de desde 900.000 hasta 2.500.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 2.000.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.
9. Composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,950 a 0,965 g/cm³, preferiblemente de 0,953 a 0,960 g/cm³, según la norma ASTM D 1505 y/o un Ml₂ de desde 0,1 hasta 20 g/10 min, preferiblemente desde 0,3 hasta 7 g/10 min, según la norma ASTM D 1238.
10. Tapón de rosca que comprende la composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Tapón de rosca según la reivindicación 10 que puede obtenerse mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión.