

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 741**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B29D 23/00 (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)
F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016 E 16188322 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3293207**

54 Título: **Tubería de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.04.2020

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:

SUCHAO-IN, NATTAPOM y
KLOMKAMOL, WARACHAD

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes

ES 2 752 741 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

Tubería 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, incluyendo una tubería 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 usando 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 empobrecido 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 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 1 655 334 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.

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 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.

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

10 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 la resistencia al impacto de Charpy.

15 Se conocen en la técnica una variedad de tuberías basadas en polietileno. Los principales requisitos de rendimiento del uso final de la tubería de polietileno son la resistencia hidrostática a largo plazo, que determina la presión nominal, la resistencia al crecimiento de grietas lento (SCG) y la resistencia a la propagación de grietas rápida (RCP). Con respecto a las propiedades del polímero, cuanto mayor es la densidad del polietileno, mayor será la resistencia hidrostática a largo plazo. Con el fin de mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión de una tubería de polietileno, debe prestarse atención al aumento de peso molecular o a la disminución de la densidad del polímero. Cuando la densidad disminuye, la rigidez del polietileno se deteriora de manera desfavorable.

20 Supone todo un reto desarrollar polietileno para la fabricación de tuberías con un equilibrio de propiedades, por ejemplo SCG mejorado sin afectar negativamente a la RCP y a la resistencia a la presión, así como a la procesabilidad a partir de estos parámetros contrarios.

El documento WO 2013/113797 A1 da a conocer un polímero de polietileno multimodal y un procedimiento para preparar dicho polímero.

25 El documento EP 2 354 184 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno que tiene una distribución de peso multimodal y que trata de la relación del agrietamiento por tensión/rigidez y la resistencia al impacto.

El documento WO 2009/147022 A1 se refiere a una composición de polímero de alta densidad, a un método para la preparación de la misma y a tuberías compuestas por la misma. La composición comprende un copolímero multimodal de etileno y α -olefina.

30 El documento EP 2 017 302 A1 se refiere a un artículo moldeado que comprende copolímero de polietileno de alta densidad que comprende un copolímero multimodal de etileno-hexeno de alta densidad que contiene además al menos un componente de homopolímero de polietileno de bajo peso molecular.

35 El documento WO 2007/045415 A1 se refiere a una composición de polietileno que comprende al menos una primera composición y una segunda composición, en la que la composición comprende un polietileno de bajo peso molecular y un polietileno de alto peso molecular que pueden seleccionarse ambos como homo o copolímero.

El documento WO 2008/131817 A1 se refiere a una tubería o a un artículo relacionado que comprende una composición de polietileno multimodal.

El documento JP 2012-067914 A se refiere a una tubería de polímero formada por una composición de polímero multimodal y que trata de la resistencia a la tensión mejorada.

40 El documento WO 2008/049551 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno multimodal para producir tuberías que tienen propiedades mecánicas mejoradas.

45 A la luz de la técnica anterior, el objeto de la invención es proporcionar tuberías de polietileno que superen los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tengan características de una resistencia al impacto suficiente para soportar impactos durante la instalación y el uso a largo plazo, incluyendo excelente durabilidad a largo plazo bajo presión de gas o agua predeterminada mediante resistencia al crecimiento de grietas lento (SCG).

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

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

50 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;

5 (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

(d) un tercer reactor;

comprendiendo el procedimiento;

10 (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, una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un Ml_2 en el intervalo de 5 a 1.000 g/10 min o 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, una densidad \geq
15 0,965 cm³ y un Ml_2 en el intervalo de 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 comprendido en 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;

20 (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonomero de α -olefina de C₄ a C₁₂ 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 etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso que está en el intervalo 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 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

25 (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonomero de α -olefina de C₄ a C₁₂ 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 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 que está en el intervalo 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
30 1.000.000 a 5.000.000 g/mol

comprendiendo la composición de polietileno multimodal;

(A) del 51 al 58 por ciento en peso del polietileno de bajo peso molecular;

35 (B) del 12 al 21 por ciento en peso del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y

(C) del 27 al 33 por ciento en peso del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular;

40 donde la razón M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w de la composición de polietileno multimodal con respecto al peso molecular promedio en número M_n de la composición de polietileno multimodal es menor de 23, preferiblemente desde 15 hasta 22. 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 - 145 kPa (abs), preferiblemente 104 -130 kPa (abs), lo más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs)

45 Preferiblemente, la unidad de extracción de hidrógeno contiene además una columna de destilación 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.

50 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 usada 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% en peso.

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 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.

10 El peso molecular promedio en peso (Mw) 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 200.000 hasta 500.000 g/mol, preferiblemente de 200.000 a 300.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

- 15 Además, se prefiere que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de desde 10.000 hasta 25.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 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 1.500.000 hasta 4.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.500.000 a 3.000.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,945 a 0,965 g/cm³, preferiblemente de 0,958 a 0,963 g/cm³ según la norma ISO 1183 y/o un índice de flujo del fundido MI₅ de desde 0,1 hasta 0,4 g/10 min, preferiblemente desde 0,15 hasta 0,3 g/10 min.

- 25 Preferiblemente, el contenido de comonomero total con respecto a la cantidad total de unidades de monómero comprendidas en el polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de ultra alto peso molecular y el polietileno de alto peso molecular es de desde el 0,5 hasta el 5% en moles, preferiblemente del 1 al 3% en moles.

El objeto se logra además mediante una tubería que comprende la composición de polietileno multimodal inventiva.

Finalmente, el objeto se logra mediante el uso de la tubería inventiva para aplicaciones a una presión de al menos 10,0 MPa o a presión atmosférica.

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

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

- 35 Las realizaciones mencionadas anteriormente como preferidas dieron como resultado propiedades mecánicas aún más mejoradas de la composición de polietileno multimodal. 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.

40 Sorprendentemente, los inventores encontraron que el procedimiento anterior, la composición de polietileno multimodal anterior y una tubería preparada partir de la misma resuelven los objetos mencionados anteriormente. Los inventores han encontrado sorprendentemente que controlar la distribución de comonomero y la estructura cristalina del polímero mediante el control del contenido de hidrógeno y comonomero en el segundo reactor mejora la resistencia al impacto y el alto crecimiento de grietas lento (SCG) de una tubería de polietileno preparada a partir de la composición inventiva.

- 45 La invención se refiere a un sistema de reactores para 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 el primer reactor y el segundo reactor.

50 El polietileno empobrecido en 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 comonomero 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 en diferentes condiciones de procedimiento. Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Preferiblemente, en el primer reactor se produce polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio, mientras que en el segundo y tercer reactor respectivamente se produce polietileno de alto peso molecular o polietileno de ultra alto peso molecular.
- 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 (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 de 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 MMW se produce en el primer reactor en ausencia de comonomero para obtener un homopolímero.
- Para obtener las propiedades mejoradas del polietileno de esta invención, se polimeriza etileno en el primer reactor en ausencia de comonomero para obtener polietileno MMW o polietileno LMW de alta densidad que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un MI_2 en el intervalo de 5-1000 g/10 min para LMW y de 1-10 g/10 min para MMW. Para obtener la densidad objetivo y el MI 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. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno en la fase de vapor puede variarse 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 de entre 250 y 900 kPa, preferiblemente de 400-850 kPa. La 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 sin reaccionar 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 en estas condiciones de contenido de hidrógeno, puede lograrse así un polímero de peso molecular muy alto, y se mejoran la resistencia al 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.
- Las condiciones de polimerización del segundo reactor son notablemente diferentes de las del primer reactor. La temperatura en el segundo reactor oscila entre 68-90°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.

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.

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.

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 polimerización de etileno con opcionalmente comonómero de α -olefina en presencia de LMW o MMW y HMW1 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 1-hexeno.

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. Se alimenta opcionalmente hidrógeno al tercer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno puede variarse 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 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 extruirse y granularse para dar gránulos.

Definiciones y métodos de medición

MI₂, MI₅, MI₂₁^a: El índice de flujo del fundido (MI) del polietileno 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, 5 kg y 21,6 kg, respectivamente.

MI₅^b: El índice de flujo del fundido (MI) se determina según la norma ISO1133 a 190°C y se indica en g/10 min. La carga a la velocidad de flujo del fundido se determina y se indica como un subíndice, MI₅ se mide con una carga de 5 kg.

Densidad^a: 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.

Densidad^b: La densidad se mide según la norma ISO 1183 y se muestra en unidades de g/cm³.

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.

Viscosidad intrínseca (IV):

El método de ensayo cubre la determinación de la viscosidad de la disolución diluida de HDPE a 135°C o 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 D2515.

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 que se calculó a partir del área del pico.

- 5 Contenido de comonómero: Se usó ¹³C-RMN para determinar el contenido de comonómero en el copolímero de polietileno. Se identificaron y se calcularon las señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno y/o 1-hexeno para obtener la cantidad de comonómero en el polímero.

Resistencia al impacto de Charpy: La resistencia al impacto de Charpy se determina según la norma ISO179 a 23°C, 0°C y -30°C y se muestra en la unidad kJ/m².

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

- 15 Eta747: Se obtuvo la viscosidad a la tensión de corte de 747 Pa en un reómetro rotacional de tensión controlada DHR-3 a partir de un instrumento TA, usando geometría de placas paralelas de 25 mm y una distancia de medición de 1,8 mm. Se fundió la muestra en moldeo por compresión a 190°C durante 5 minutos. Se aplicó una tensión por fluencia de 747 Pa a la muestra bajo nitrógeno a 190°C. Se monitorizó la deformación por tensión (γ) en función del tiempo. Se calculó Eta747 a partir de la deformación por tensión en el tiempo de fluencia en equilibrio.

Ensayo de fluencia acelerado (ACT): El ensayo se realizó en HESSEL Ingenieurtechnik GmbH según la norma PAS1075 y se expresó el tiempo de resultado en horas (h).

Ensayos experimentales y ejemplos

- 20 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) a 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 húngara 08 00771r. 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 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 comonómero recientes al 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, comonómero, hexano y/o hidrógeno al tercer reactor.

Ejemplo comparativo 1 (EC1)

- 35 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 comonómero.

Ejemplo 1 (E1)

- 45 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)

- 50 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 dio como resultado una mejora la resistencia al impacto de Charpy mientras que aún se mantenía el módulo

de flexión.

Ejemplo comparativo 2 (EC2)

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 a la velocidad de flujo del fundido final y la densidad de E2. Se demostró una disminución de la resistencia al impacto de Charpy en EC2 en comparación con E2.

10 Ejemplo comparativo 3 (EC3)

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 polímero de ultra alto peso molecular. En el segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonómero. Finalmente, el copolímero bimodal *in situ* del segundo reactor se transfirió a un tercer reactor para crear una 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 la resistencia al impacto de Charpy a temperatura ambiente al disminuir la densidad del polímero final cuando se produjo el copolímero tanto en el segundo como en el tercer reactor.

Ejemplo 3 (E3)

El 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.

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 empobrecido 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 M_{I21} . 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							

ES 2 752 741 T3

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

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 ^a ₅ , g/10 min	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-
MI ^a 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
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
Gránulo							
MI ^a ₅ , g/10 min	0,436	0,410	0,232	0,199	0,298	0,195	-
MI ^a 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	-
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

5

Ejemplos relacionados con la tubería

Se secó el producto de PE multimodal de obtención del tercer reactor y se envió el polvo resultante a una operación de acabado donde se combinó con negro de carbono al 2-2,5% en peso en una prensa extrusora a 200°C bajo atmosfera de nitrógeno con 2000 ppm de estearato de Ca/Zn y 3000 ppm de estabilizador de fosfato/fenol impedido, y luego se granuló. La densidad y el MI se obtuvieron usando las resinas granuladas.

10

Se produjo una tubería de plástico extruyendo polímero fundido a través de una hilera anular. La tubería se forma haciendo pasar el producto extruido fundido a través de un manguito de dimensionamiento y luego a un tanque de enfriamiento donde se pulveriza agua sobre la superficie exterior. La solidificación avanza desde la superficie exterior radialmente hacia el interior. Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero se muestran en las tablas 3-4, respectivamente. Los resultados de los ensayos y los análisis se aplicaron y se registraron en el compuesto.

15

Tabla 3. Condición de polimerización de los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos.

Todos los ejemplos inventivos (Inventivo) 1, 2, 3, 4 y los ejemplos comparativos (Comparativo) 4, 5, 6 se sintetizaron

mediante tecnología multimodal siguiendo la patente de procedimiento descrita anteriormente. La composición del polímero se describe en la tabla 4.

La composición y las propiedades del polímero se ajustaron mediante la razón de fraccionamiento, el MI, la densidad y el contenido de comonómero tras variar las condiciones de polimerización. Para el comparativo 4 y el comparativo 5 de muestra, el polímero se produjo sin alimentación de comonómero en los 2^{os} reactores para obtener homopolímero de ultra alto peso molecular. El comonómero de 1-buteno se añadió sólo en el 3^{er} reactor.

El comonómero de 1-buteno se añadió tanto en el 2^o como en el 3^{er} reactor para obtener copolímero en la parte de ultra alto peso molecular para la muestra Inventiva 5-8 y Comparativa 6. Los resultados de la GPC de las muestras Comparativa 4 y Comparativa 5 que contienen homopolímero en prototipos del 2^o reactor muestran un mayor intervalo en Mw de más de 300.000 g/mol y Mz de hasta 3.500.000 g/mol, lo que confirmó la parte de ultra alto peso molecular creciendo controlando el contenido de comonómero en el 2^o reactor. Además, el excelente resultado en la resistencia al alabeo observada por Eta 747 de Comparativo 5 también apoya el efecto de UHMW.

Inventivo 5-8 muestran alta resistencia al impacto de Charpy a 23°C, 0°C y -30°C según el procedimiento inventivo para la polimerización multimodal. Además con la composición de polietileno multimodal específica, Inventivo 7 e Inventivo 8 también proporcionan mayor SCG a partir de los resultados de ACT que Comparativo 6. Se propuso en esta invención el equilibrio mejorado de SCG con excelente resultado en RCP a partir de la composición de polietileno multimodal.

Tabla 3. Condición de polimerización condición de los ejemplos inventivos y ejemplos comparativos.

Propiedad	Unidad	Ejemplos						
		Compara- tivo 4 (EC4)	Compara- tivo 5 (EC5)	Inventivo 5 (E5)	Inventivo 6 (E6)	Inventi- vo 7 (E7)	Compara- tivo 6 (EC)	Inventivo 4 (E4)
1^{er} Reactor								
Razón de fraccionamiento	%	52-54	48-50	51-53	55-57	55-57	59-60	57-58
Temperatura	°C	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85	81-85
Presión	Bar	4,0-5,0	6,0-7,0	5,0-6,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0
Velocidad de flujo de hexano	L/h	61,4	64,69	76,4	70	70	74,6	76,39
Velocidad de flujo de etileno	L/h	1853,3	1490,3	2189,3	1439,0	1439,0	1595,4	1407,9
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	143,1	2,56	352	230	230	176,1	352,01
Velocidad de flujo de catalizador	g/h	5,41	5,68	5,24	1,4	1,4	3,21	3,84
2^o Reactor								
Razón de fraccionamiento	%	13-15	11-12	17-19	12-13	12-13	12-13	14-15
Temperatura	°C	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75
Presión	Bar	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Velocidad de flujo de hexano	L/h	147,6	150,81	162,5	156,2	156,2	160,7	162,52
Velocidad de flujo de etileno	L/h	1213,2	1150,9	1891,7	1011,0	1011,0	1046,8	1291,1
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	0	0	0	0	0	0	0
Comonómero	Kg/h	0	0	0,2	0,35	0,35	0,247	0,38
Extracción de hidrógeno	%	98,94	98,94	98,97	98,89	98,89	98,97	98,99
Presión de destilación súbita	Bar	0,050	0,051	0,048	0,055	0,055	0,048	0,046
Tipo de comonómero	-	-	-	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1
3^{er} Reactor								
Razón de fraccionamiento	%	33-35	38-40	29-31	32-33	32-33	27-29	28-30
Temperatura	°C	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75	70-75

Presión	Bar	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0	1,5-3,0
Velocidad de flujo de hexano	L/h	162,9	166,22	177,9	174,3	174,3	176,1	177,92
Velocidad de flujo de etileno	L/h	1718	2085	1985	1718	1718	1536	1533
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	14,1	0,3	4,02	0	0	0	4,02
Comonomero	-	0,6	0,87	0,43	0,65	0,65	0,596	1,13
Tipo de comonomero	-	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1	Bu-1

Tabla 4. Propiedades del polímero de todos los ejemplos inventivos y ejemplos comparativos.

Propiedad	Ejemplos						
	Compara-tivo 4 (EC4)	Compara-tivo 5 (EC5)	Inventivo 5 (E5)	Inventivo 6 (E6)	Inventivo 7 (E7)	Compara-tivo 6 (EC)	Inventivo 4 (E4)
1^{er} Reactor							
MFR ₂ ^a	118	131	190	166	167	209	354
2^o Reactor							
MFR ₂ ^a	NA	NA	1,73	2,67	2,67	4,126	0,7
Contenido de 1-buteno	-	-	0,75	0,7	0,73	0,51	0,69
3er Reactor (compuesto negro)							
Densidad ^b	0,96	0,958	0,958	0,958	0,955	0,9577	0,9553
MFR ₅ ^b	0,16	0,17	0,22	0,21	0,208	0,243	0,184

Contenido de 1-buteno	0,56	0,91	1,1	1,1	1,12	0,92	1,07
Cristalinidad	59,17	59,68	58,72	58,54	52,96	57,53	60,89
Mw	377.280	331.369	284.836	257.759	280.351	NA	NA
Mn	11.647	12.763	13.408	13.155	13.326	NA	NA
Mz	3.512.509	3.564.780	2.531.713	1.606.797	2.046.490	NA	NA
PDI	32,39	25,96	21,24	19,59	21,04	NA	NA
Eta ₇₄₇	NA	1168	NA	804	721	856	778
ACT	NA	NA	NA	NA	151	29,5	243
Impacto de Charpy (23°C)	26,3	31,45	35,7	49,92	33,33	23,29	34
Impacto de Charpy (0°C)	23	27,4	28,7	29,3	28,16	16,9	28,46
Impacto de Charpy (-30°C)	19,2	13,32	27,8	22,3	14,19	10,23	21,05

Las características dadas a conocer en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden constituir, tanto por separado como en cualquier combinación, material para realizar la invención en diversas formas de la misma.

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;
- (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, una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un MI₂ en el intervalo de 5 a 1.000 g/10 min o 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, una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un MI₂ en el intervalo de 1 a 10 g/10 min;
- 15 (ii) extraer en la unidad de extracción de hidrógeno del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno comprendido en 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 comonomero de α -olefina de C₄ a C₁₂ 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 que está en el intervalo 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 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
- 25 (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonomero de α -olefina de C₄ a C₁₂ 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 que está en el intervalo 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 1.000.000 a 5.000.000 g/mol
- 30 comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- (A) del 51 al 58 por ciento en peso del polietileno de bajo peso molecular;
- (B) del 12 al 21 por ciento en peso del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- (C) del 27 al 33 por ciento en peso del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular;
- 35 donde la razón Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw de la composición de polietileno multimodal con respecto al peso molecular promedio en número Mn de la composición de polietileno multimodal es menor de 23, preferiblemente desde 15 hasta 22.
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).
- 50 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 destilación para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.

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 del hidrógeno, más preferible el 98,0-99,5% en peso, y lo más preferido del 98,0 al 99,1% en peso.
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).
6. Composición de polietileno multimodal según cualquier reivindicación anterior, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 200.000 hasta 500.000 g/mol, preferiblemente de 200.000 a 300.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.
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 10.000 hasta 25.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 15.000 g/mol medido mediante cromatografía de permeación en gel.
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 1.500.000 hasta 4.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.500.000 a 3.000.000 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 0,945 a 0,965 g/cm³, preferiblemente de 0,958 a 0,963 g/cm³ según la norma ISO 1183 y/o un índice de flujo del fundido MI₅ de desde 0,1 hasta 0,4 g/10 min preferiblemente desde 0,15 hasta 0,3 g/10 min.
10. Composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de comonomero total con respecto a la cantidad total de unidades de monómero comprendidas en el polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de ultra alto peso molecular y el polietileno de alto peso molecular es de desde el 0,5 hasta el 5% en moles, preferiblemente del 1 al 3% en moles.
11. Tubería que comprende la composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Uso de la tubería según la reivindicación 11, para aplicaciones a una presión de al menos 10,0 MPa o a presión atmosférica.