

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 386**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016** **E 16188329 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019** **EP 3293209**

54 Título: **Película fina de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2020

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:

ARUNSRI, MATTAYAN;
SARANYA, TRASILANUM;
WATCHAREE, CHEEVASRIRUNGRUANG y
WARACHAD, KLOMKAMOL

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 754 386 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película fina de polietileno multimodal

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno multimodal y a una película que comprende dicha composición de polietileno multimodal.

10 La demanda de resinas de polietileno se está usando crecientemente en una variedad de aplicaciones. Como se requiere alto rendimiento de polietileno para un plástico relativamente nuevo, se ha desarrollado una tecnología del proceso de polimerización para apoyar la producción de nuevo material polimérico. Con el fin de equilibrar la procesabilidad y las propiedades físicas de los copolímeros de etileno, se ha investigado el desarrollo en el proceso de polimerización multimodal.

15 En el estado de la técnica, la polimerización de polietileno multimodal se emplea para producir polímeros que tienen diferentes pesos moleculares creando cada fracción de resina en reactores separados. Una fracción de bajo peso molecular se produce en un reactor usando un exceso de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero adecuado para proporcionar 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 concentración de hidrógeno. Se sabe 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, todo el hidrógeno del primer reactor se debe eliminar antes de que el polímero en suspensión polimerizado se pase a un segundo reactor en el que tiene lugar la producción del polímero de alto peso molecular.

20 El documento US2010/0092709 A1 describe un proceso para preparar copolímeros de polietileno bimodal. La polimerización en un segundo reactor se opera a alta temperatura con una baja proporción de comonomero respecto a etileno y una baja proporción de hidrógeno respecto a etileno para obtener resinas que tienen resistencia al agrietamiento por tensión y resistencia en estado fundido mejoradas.

25 El documento US 6.716.936 B1 describe un proceso para producir copolímeros de polietileno bimodal. Un segundo reactor se opera en polimerización de polietileno empobrecido en hidrógeno al dirigir una corriente de suspensión de polietileno de un primer reactor a un sistema de eliminación de hidrógeno. La polimerización tanto en el primer como en el segundo reactores se opera en el punto de burbujeo usando propano o isobutano como un solvente ligero. El proceso es adecuado para la producción de un polietileno bimodal para resinas de alto peso molecular muy homogéneas.

30 El documento US 6.291.601 B1 describe un proceso 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 convirtiendo hidrógeno en etano lo que lleva a baja concentración de hidrógeno en el segundo reactor. Usando esta técnica, el coste de consumo de materia prima tanto de hidrógeno como etileno se aumenta debido a la conversión de gases sin reaccionar.

35 El documento US 2003/0191251 A1 divulga un proceso para eliminar hidrógeno residual de una suspensión de polímero usando dos recipientes de vaporización colocados entre reactores en cascada que usan solvente ligero como un diluyente. Se requiere la adición de solvente de reposición a la salida del primer recipiente de vaporización para prevenir un bloqueo de la bomba de transferencia de suspensión. Además, es necesario solvente de reposición caliente antes de transferir la suspensión en el siguiente recipiente de vaporización.

40 El documento EP 1 655 334 A1 divulga la producción multimodal de un polímero de etileno que se produce en un proceso multifásico con un catalizador Ziegler-Natta basado en $MgCl_2$. Las fases de polimerización se realizan en el siguiente orden para lograr en primer lugar un polímero de peso molecular ultra alto, seguido por lograr un polímero de peso molecular bajo, y por último lograr un polímero de peso molecular alto en la última etapa. El catalizador de polimerización se carga a una etapa de prepolimerización para hacer una fracción de peso molecular ultra alto.

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

50 El documento US 2009/0105422 A1 describe un proceso para producir un polietileno multimodal. La polimerización se lleva a cabo en tres reactores en cascada, en donde el peso molecular del polímero en cada reactor está controlado por la presencia de hidrógeno. La concentración del hidrógeno en cada reactor se reduce subsecuentemente al proporcionar la mayor concentración de hidrógeno en el primer reactor y la menor concentración de hidrógeno en el tercer reactor.

55 El documento WO 2013/113797 describe un proceso para la preparación de polietileno que comprende tres etapas principales subsiguientes de etileno polimerizado y al menos otra α -olefina para conseguir el polietileno con, respectivamente, un polímero de etileno de menor peso molecular, un primer polímero de etileno de mayor peso

molecular y un segundo polímero de etileno de mayor peso molecular según la secuencia de un primer reactor, un segundo reactor y un tercer reactor.

5 Incluso aunque muchos procesos para preparar polietileno multimodal se conocen y se han descrito, todavía hay una necesidad para desarrollar nuevos procesos para la polimerización multimodal, en particular para mejorar más las propiedades mecánicas de composiciones de polietileno.

10 Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de reactores y un proceso para preparar polietilenos multimodales que superen las desventajas del estado de la técnica, en particular para aumentar el rendimiento de una unidad de eliminación de hidrógeno comprendida en tal reactor.

Es un objeto adicional proporcionar una composición de polietileno multimodal que supera las desventajas del estado de la técnica, en particular, que tiene propiedades mecánicas mejoradas, tal como el índice de Charpy.

15 En la técnica se conocen una variedad de películas, que se pueden aplicar como la única capa o al núcleo o la superficie de películas multicapa. Asimismo, se describen una variedad de composiciones poliméricas, en particular composiciones de polietileno, para producir tales películas.

20 El documento WO 2013/144324 A1 divulga una composición polimérica que comprende un homopolímero, un primer copolímero y un segundo copolímero de MFR₅, densidad y distribución de peso molecular específicos. La composición polimérica se prepara en un proceso que implica un reactor en bucle de suspensión y dos reactores de fase gas.

25 El documento WO 2006/092378 A1 divulga una película preparada a partir de una composición polimérica que tiene un MFR₅ y densidad específicos y que comprende tres constituyentes, es decir, un homopolímero y dos copolímeros diferentes.

30 El documento US 2015/0051364 A1 se refiere a un copolímero de polietileno multimodal que comprende al menos tres componentes que tienen una densidad y MFR₂₁ específicos. Al menos uno de los tres componentes es un copolímero.

El documento US 2010/0016526 A1 se refiere a una película fina que se puede producir a partir de polímero de HDPE bimodal y que tienen densidad específica. La composición se prepara mediante una polimerización en cascada de dos fases con serie que usa un sistema catalizador mixto.

35 El documento WO 2008/049551 A1 divulga una composición de moldeo de polietileno multimodal para producir tuberías.

40 El documento US 6.716.936 B1 divulga reactores de suspensión en conjunto de ebullición en cascada para producir polímeros de polietileno bimodal de baja a media densidad.

45 Sin embargo, a la luz del estado de la técnica anterior, todavía existe una necesidad para proporcionar composiciones de polietileno multimodal para preparar películas y películas preparadas usando las composiciones de polietileno multimodal que superan las desventajas del estado de la técnica, en particular composiciones de polietileno de alta densidad para película soplada con propiedades mejoradas respecto a alto rendimiento, buena estabilidad de burbuja, alta resistencia mecánica y alta dureza a espesores de película de 4 a 40 micrómetros o, preferiblemente, menos.

50 Por tanto, es un objeto adicional de la presente invención proporcionar composiciones de polietileno multimodal para preparar películas y películas preparadas de esta manera que superen las desventajas del estado de la técnica, en particular, que superen las desventajas mencionadas anteriormente.

Este objeto se logra según la invención según el objeto de las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferidas resultan de las subreivindicaciones.

55 En el presente documento se describe un sistema de reactores para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, que comprende:

- (a) un primer reactor;
 - (b) una unidad de eliminación de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, preferiblemente seleccionado de bomba de vacío, compresor, ventilador, eyector o una combinación de los mismos, el equipo de despresurización permite ajustar una presión de operación a una presión en un intervalo de 100-200 kPa (abs);
 - (c) el segundo reactor; y
 - (d) un tercer reactor.
- 60

Preferiblemente, el equipo de despresurización permite ajustar la presión de operación en la unidad de eliminación 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).

- 5 Preferiblemente, la unidad de eliminación de hidrógeno contiene además una columna de extracción para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.

En el presente documento se describe además un proceso para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores descrito anteriormente, que comprende (en esta secuencia):

- 10 (a) polimerizar etileno en un medio de hidrocarburo inerte en el primer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular o un polietileno de peso molecular medio;
- 15 (b) eliminar en la unidad de eliminación 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 (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C_4 a C_{12} en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular o un primer polietileno de peso molecular ultra alto en forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- 25 (d) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C_4 a C_{12} en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en mol, preferiblemente del 1-60% en mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el tercer reactor u opcionalmente ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular o un segundo de peso molecular ultra alto en forma de un homopolímero o un copolímero.

- 30 "Ausencia sustancial" a este respecto quiere decir que el hidrógeno solo está comprendido en el tercer reactor en una cantidad que no se puede evitar por medios técnicos.

La mezcla en suspensión obtenida del primer reactor y sometida a la etapa de eliminación de hidrógeno en la unidad de eliminación de hidrógeno contiene todo de los constituyentes sólidos y líquidos obtenidos en el primer reactor, en particular, el polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio. Además, la mezcla en suspensión obtenida del primer reactor está saturada con hidrógeno independientemente de la cantidad de hidrógeno usada en el primer reactor.

- 40 Preferiblemente, la eliminación es eliminar del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno, y más preferiblemente del 98,0 al 99,5% en peso, lo más preferido del 98,0 al 99,1% en peso.

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

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

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 peso molecular ultra alto 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.

El objeto anterior se logra mediante una composición de polietileno multimodal obtenible mediante un proceso para producir una composición de polietileno multimodal que comprende:

- 55 (a) polimerizar etileno en ausencia de comonómero en un medio de hidrocarburo inerte en el primer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el primer reactor para obtener un homopolímero de polietileno de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 20.000 a 90.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/m³, que tiene un Ml_2 según ASTM D 1238 de 500 a 1.000 g/10 min, o un homopolímero de polietileno de peso molecular medio, que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de más de 90.000 a 150.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/m³, que tiene un Ml_2 según ASTM D 1238 desde 0,1 a 10 g/10 min;
- 60 (b) eliminar en la unidad de eliminación 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;
- 65

- (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C_4 a C_{12} en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de peso molecular ultra alto, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) 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
- (d) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C_4 a C_{12} en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en mol, preferiblemente del 0,1-60% en mol con respecto al gas total presente en la fase 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 (Mw) de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol, o un segundo polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, en forma de un homopolímero o copolímero, en un sistema de reactores para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, que comprende:
- (1) un primer reactor, en donde la temperatura en el primer reactor varía de 65 a 90°C y el primer reactor se opera a una presión entre 250 y 900 kPa;
 - (2) una unidad de eliminación de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, preferiblemente seleccionado de bomba de vacío, compresor, ventilador, eyector o una combinación de los mismos, el equipo de despresurización permite ajustar una presión de operación a una presión en un intervalo de 100-200 kPa (abs);
 - (3) el segundo reactor; y
 - (4) un tercer reactor,
- la composición de polietileno multimodal comprende:
- (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 43 al 52 por ciento en peso, lo más preferido del 44 al 50 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de bajo peso molecular;
 - (B) del 8 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 18 por ciento en peso, lo más preferido del 10 al 15 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto; y
 - (C) del 30 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 37 al 47 por ciento en peso, lo más preferido del 39 al 45 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto, en donde
- la densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto y el segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto están en el intervalo de 0,920 a 0,950 g/cm³, y
- en donde la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es de 20 a 28, preferiblemente de 24 a 28, medida por cromatografía de permeabilidad en gel.
- En una forma de realización preferida, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 400.000 g/mol, preferiblemente de 200.000 a 350.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.
- Además, se prefiere que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de 5.000 a 15.000 g/mol, preferiblemente de 7.000 a 12.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.
- Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de 1.000.000 a 3.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 2.500.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.
- Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,950 a 0,962 g/cm³, preferiblemente de 0,953 a 0,969 g/cm³, según ASTM D 1505 y/o un índice de fluidez MI₅ desde 0,01 a 50 g/10 min, y/o MI₂ desde 0,03 a 0,15 g/10 min, preferiblemente desde 0,03 a 0,10 g/10 min.
- Por último, el objeto se logra mediante una película que comprende la composición de polietileno multimodal inventiva, en donde la película tiene un espesor de 4 a 40 μ m, preferiblemente de 4 a 30 μ m, y lo más preferiblemente de 4 a 20 μ m.
- En formas de realización preferidas del sistema de reactores inventivo, el proceso inventivo, la composición de polietileno multimodal inventiva y la película inventiva "comprender" es "consistir en".
- Respecto a la película inventiva, se prefiere que la película sustancialmente comprenda la composición de polietileno multimodal inventiva, lo que significa que la película comprende constituyentes adicionales solo en cantidades que no

afectan las propiedades de la película respecto a rendimiento, estabilidad de burbuja, resistencia mecánica, dureza y similares. Lo más preferido la película consiste en la composición de polietileno multimodal inventiva.

En formas de realización preferidas "partes en peso" es "porcentaje en peso".

Las formas de realización anteriores mencionadas que son preferidas produjeron propiedades mecánicas incluso más mejoradas de la composición de polietileno multimodal obtenida y la película preparada a partir de la misma. Los mejores resultados se lograron al combinar dos o más de las formas de realización preferidas anteriores. Asimismo, las formas de realización mencionadas anteriormente que son más o las más preferidas produjeron la mejor mejora de las propiedades mecánicas.

Sorprendentemente, se encontró que usar el sistema de reactores inventivo para producir una composición de polietileno multimodal inventiva mediante el proceso inventivo permite formar una película inventiva usando la composición inventiva que es superior sobre el estado de la técnica. En particular, se encontró que al usar la composición de polietileno multimodal inventiva se puede preparar una película soplada con alto rendimiento, buena estabilidad de burbuja, alta resistencia mecánica y alta dureza, en particular a un espesor de película de 5 a 12 micrómetros.

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 eliminación de hidrógeno colocada entre el primer reactor y el segundo reactor.

El polietileno empobrecido en hidrógeno del primer reactor afecta la polimerización de alto peso molecular en los reactores posteriores. En particular, el alto peso molecular lleva a propiedades mecánicas mejoradas del polietileno que es la ventaja para varias aplicaciones de producto, incluye 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 Ziegler-Natta, un catalizador de sitio único incluyendo catalizador a base de metaloceno y catalizador a base no de metaloceno o basado en cromo se podría usar, preferiblemente catalizador Ziegler-Natta convencional o catalizador de sitio único. El catalizador típicamente se usa 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 el comonomero de α -olefina. El producto entero obtenido del primer reactor se transfiere entonces a la unidad de eliminación de hidrógeno para eliminar del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno, gas sin reaccionar y algunos volátiles antes de ser alimentado al segundo reactor para seguir la polimerización. El polietileno obtenido del segundo reactor es un polietileno bimodal que es la combinación del producto obtenido en el primer reactor y el del segundo reactor. Este polietileno bimodal se alimenta después al tercer reactor para seguir la polimerización. El polietileno multimodal (trimodal) final obtenido del tercer reactor es la mezcla de los polímeros del primer, el segundo y el tercer reactor.

La polimerización en el primer, el segundo y el tercer reactor se realiza en diferentes condiciones de proceso. Estas pueden ser la variación y concentración de etileno e hidrógeno en la fase vapor, la temperatura o cantidad de comonomero que se alimenta en cada reactor. Las condiciones apropiadas para obtener un respectivo homo- o copolímero de propiedades deseadas, en particular de peso molecular deseado, se conocen bien en la técnica. El experto en la materia está capacitado en base a su conocimiento general para elegir las respectivas condiciones en esta base. Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Las condiciones apropiadas para obtener un respectivo homo- o copolímero de propiedades deseadas, en particular de peso molecular deseado, se conocen bien en la técnica. El experto en la materia está capacitado en base a su conocimiento general para elegir las respectivas condiciones en esta base. Preferiblemente, se produce polietileno de bajo peso molecular en el primer reactor, mientras que se produce polietileno de peso molecular alto o ultra alto en el segundo y tercer reactor, respectivamente.

El término primer reactor se refiere a la fase donde 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 donde se produce el primer polietileno de peso molecular alto o ultra alto (HMW1). El término tercer reactor se refiere a la fase donde se produce el segundo polietileno de peso molecular alto o ultra alto (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 número (M_n) de 90.000 a 120.000 g/mol y un peso molecular medio en peso (M_w) de más de 90.000 a 150.000 g/mol.

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

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

Para obtener las propiedades mejoradas de polietileno de esta invención, el etileno se polimeriza en el primer reactor en ausencia de comonómero con el fin de obtener polietileno LMW o MMW de alta densidad que tiene densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y MI_2 en el intervalo de 10-100 g/10 min para LMW y 0,1 a 10 g/10 min para MMW. Con el fin de obtener una densidad y MI diana en el primer reactor, las condiciones de polimerización se controlan y ajustan. La temperatura en el primer reactor varía de 65-90°C, preferiblemente 65-85°C. Se alimenta hidrógeno al primer reactor de modo que se controle el peso molecular del polietileno. La proporción de hidrógeno respecto a etileno en la fase vapor se puede variar dependiendo del MI diana. Sin embargo, la proporción molar preferida varía de 0,5-8,0, más preferiblemente de 3,0-6,0. El primer reactor se opera a una presión entre 250 y 900 kPa, preferiblemente 400-850 kPa. Una cantidad de hidrógeno presente en la fase vapor del primer reactor está en el intervalo del 20-95% molar, preferiblemente el 50-90% molar.

Antes de ser alimentada al segundo reactor, la suspensión obtenida del primer reactor que contiene polietileno LMW o MMW preferiblemente en hexano se transfiere a una unidad de eliminación de hidrógeno que puede tener un recipiente de vaporización conectado con equipo de despresurización que incluye preferiblemente uno o la combinación de bomba de vacío, compresor, ventilador y eyector, donde la presión en el recipiente de vaporización se reduce de modo que los volátiles, gas sin reaccionar e hidrógeno son eliminados de la corriente de la suspensión. La presión de operación de la unidad de eliminación de hidrógeno típicamente varía de 103-145 kPa (abs), preferiblemente 104-130 kPa (abs) en la que se puede eliminar del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno, preferiblemente del 98,0 al 99,5% en peso.

En esta invención, cuando se elimina del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno y la polimerización se produce en estas condiciones de contenido de hidrógeno, se puede lograr polímero de peso molecular muy alto de esta manera 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 eliminación de hidrógeno, el efecto inventivo de obtener polímero de peso molecular muy alto y mejorar el impacto de Charpy y el módulo de flexión no se pudo observar al mismo nivel. El efecto era más pronunciado en los intervalos mencionados que eran preferidos.

Las condiciones de polimerización del segundo reactor son notablemente diferentes de las del primer reactor. La temperatura en el segundo reactor varía desde 70-90°C, preferiblemente 70-80°C. La proporción molar de hidrógeno respecto a etileno no está controlada en este reactor puesto que no se alimenta hidrógeno en el segundo reactor. El hidrógeno en el segundo reactor es el hidrógeno que quedó del primer reactor que permanece en la corriente de suspensión después de ser separado en la unidad de eliminación de hidrógeno. La presión de polimerización en el segundo reactor varía desde 100-3000 kPa, preferiblemente 150-900 kPa, más preferiblemente 150-400 kPa y está controlada por la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

La eliminación de hidrógeno es el resultado de la comparación de la cantidad del hidrógeno presente en la mezcla en suspensión antes y después de pasar a través de la unidad de eliminación de hidrógeno. El cálculo de la eliminación de hidrógeno se realiza según la medida de la composición de gas en el primer y el segundo reactor por cromatografía de gases.

Después de eliminar una cantidad sustancial de hidrógeno para lograr la concentración inventiva, la suspensión de la unidad de eliminación de hidrógeno se transfiere al segundo reactor para seguir la polimerización. En este reactor, el etileno se puede polimerizar con o sin comonómero de α -olefina para formar polietileno HMW1 en presencia del polietileno LMW o MMW obtenido del primer reactor. El comonómero de α -olefina que es útil para la copolimerización incluye C_{4-12} , preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, más preferiblemente 1-buteno.

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

El HMW2 se produce en el tercer reactor por copolimerización de etileno con opcionalmente comonómero de α -olefina en presencia de LMW y HWM1 obtenidos del primer y segundo reactor. El comonómero de α -olefina que es útil para la copolimerización incluye C_{4-12} , preferiblemente 1-buteno y/o 1-hexeno, más preferiblemente 1-buteno.

Con el fin de obtener la densidad diana y el MI diana en el tercer reactor, las condiciones de polimerización se controlan y ajustan. Sin embargo, las condiciones de polimerización del tercer reactor son notablemente diferentes del primer y segundo reactor. La temperatura en el tercer reactor varía de 68-90°C, preferiblemente 68-80°C. Se alimenta hidrógeno al tercer reactor de modo que se controle el peso molecular del polietileno. La proporción molar de hidrógeno respecto a etileno se puede variar dependiendo del MI diana. Sin embargo, la proporción molar preferida varía de 0,01-2,0. La presión de polimerización en el tercer reactor varía desde 150-900 kPa, preferiblemente 150-400 kPa, y está controlada por la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

La cantidad de LMW presente en una composición de polietileno multimodal es de 40-65 partes en peso. El HMW1 presente en el polietileno de la presente invención es 8-20 partes en peso y el HMW2 presente en el polietileno de la presente invención es 30-50 partes en peso.

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

10 El polvo de polietileno resultante se puede mezclar después con antioxidantes y opcionalmente aditivos antes de ser extruido y granulado en pellas.

Las pellas se soplan después a una película usando el proceso de soplar película tubular convencional con diferentes espesores y se evalúa adicionalmente para las propiedades de la película.

15 Definición y métodos de medida

MI₂, MI₅, MI_{21,6}: El índice de fluidez (MFR) de polietileno se midió según ASTM D 1238 y se indica en g/10 min que determina la capacidad de flujo del polímero en la condición de prueba a 190°C con carga de 2,16 kg, 5 kg y 21,6 kg, respectivamente.

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

25 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 por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC). El índice de polidispersidad se calculó mediante Mw/Mn.

30 Se disolvieron aproximadamente 8 mg de muestra en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 90 min. Después la solución de muestra, 200 µl, se inyectó en el GPC de alta temperatura con IR5, un detector infrarrojo (Polymer Char, España) con velocidad de flujo de 0,5 ml/min a 145°C en zona de columna y 160°C en zona de detector. Los datos se procesaron mediante el software GPC One®, Polymer Char, España.

35 Viscosidad intrínseca (IV)

El método de prueba cubre la determinación de la viscosidad de solución diluida de HDPE a 135°C o polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) a 150°C. La solución polimérica se preparó disolviendo polímero en decalina con estabilizante al 0,2% peso/vol (Irganox 1010 o equivalente). Los detalles se dan para la determinación de la IV según ASTM D2515.

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

45 Resistencia al choque de Charpy: La resistencia al choque de Charpy se determina según ISO179 a 23°C, 0°C y -20°C y se muestra en la unidad kJ/m².

Módulo de flexión: La muestra se preparó y la prueba se realizó según ISO178. Las pruebas de flexión se hicieron usando una máquina de ensayo universal equipada con instalación de flexión en tres puntos.

50 Estabilidad de la burbuja de película: Se determinó durante el proceso de soplado de película, la oscilación axial de la burbuja de película se observó durante el aumento de la velocidad de inicio del rodillo de presión y siguió más de 30 minutos. La buena estabilidad de burbuja se define cuando la película no está oscilando y la burbuja no se rompe.

55 Rendimiento: La película se sopló según las condiciones de soplado de película. Después la película se recogió durante un minuto y se pesó. El rendimiento de película de unidad de g/min se calcula después y se describe en la unidad de kg/h.

60 Impacto de caída de dardo: Este método de ensayo sigue el método A de ASTM D1709 que cubre la determinación de la energía que produce que una película plástica falle en condiciones especificadas de impacto de dardo en caída libre. Esta energía se expresa en términos del peso de la caída desde una altura especificada, 0,66 ± 0,01 m, que produce el fallo del 50% de las muestras ensayadas.

65 Punción: Este ensayo es un método interno en que una muestra se sujeta sin tensión entre placas circulares de una unión de pinza en anillo en UTM. Se ejerce una fuerza contra el centro de la parte sin apoyar de la muestra de prueba

por un rodillo de acero sólido unido al indicador de carga hasta que se produce la ruptura de la muestra. La fuerza máxima registrada es el valor de la resistencia a la punción.

5 Propiedades de tracción y elongación de la película: Los métodos de ensayo cubren la determinación de las propiedades de tracción de película (menos de 1,0 mm de espesor) según ASTM D882. El ensayo emplea una velocidad constante de separación de agarre, 500 mm/min.

10 Resistencia al desgarramiento: Este método de ensayo cubre la determinación de la fuerza media para propagar desgarramiento a través de una longitud especificada de película plástica usando un equipo de ensayo de desgarramiento de tipo Elmendorf según ASTM D 1922.

15 Resistencia del fundido y relación de estrechamiento por contracción (DD): Se determinan usando GOEFFERT Rheotens. El extrusado fundido se realiza mediante extrusor de husillo único con diámetro de boquilla de 2 mm a temperatura de fusión de 190°C. El extrusado se pasa a través del arrastre de Rheotens con velocidad de rampa controlada. La fuerza del arrastre se registra. La fuerza (N) se recoge como función de la relación de estrechamiento por contracción (DD). La resistencia del fundido y relación de estrechamiento por contracción se define como la fuerza a la rotura y la relación de estrechamiento por contracción a la rotura, respectivamente.

20 **Experimental y ejemplos**

Ejemplos relacionados con composiciones

25 La preparación de polietileno de densidad media o alta se llevó a cabo en tres reactores en serie. Se alimentaron etileno, hidrógeno, hexano, catalizador y cocatalizador TEA (trietilaluminio) en un primer reactor en las cantidades mostradas en la tabla 1. Se usó un catalizador Ziegler-Natta de alta actividad. La preparación de catalizador se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente húngara 0800771R. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para hacer un polietileno de peso molecular bajo. Todo el polímero en suspensión polimerizado del primer reactor se transfirió después a una unidad de eliminación de hidrógeno para eliminar el gas sin reaccionar y parte del hexano del polímero. La presión de operación en la unidad de eliminación de hidrógeno se varió en un intervalo de 100 a 115 kPa donde se eliminó el hidrógeno residual en más del 98% en peso, pero no más del 99,8% en peso del hexano antes de transferir a un segundo reactor de polimerización. Se alimentó algo de hexano fresco, etileno y/o comonomero en el segundo reactor para producir el primer polietileno de alto peso molecular (HMW1). Todo el polímero polimerizado del segundo reactor se alimentó en el tercer reactor que produce el segundo polietileno de alto peso molecular (HMW2). Se alimentaron etileno, comonomero, hexano y/o hidrógeno en el tercer reactor.

35 Ejemplo comparativo 1 (EC1). 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 eliminación de hidrógeno. La mezcla de reactivos se introdujo en la unidad de eliminación de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El hidrógeno residual se eliminó al 97,6% en peso cuando la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 150 kPa. El polímero de bajo peso molecular se transfirió después al segundo reactor para producir un primer polímero de alto peso molecular. El polímero producido final del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de alto peso molecular. En el tercero se llevó a cabo una copolimerización al alimentar 1-buteno como comonomero.

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

50 El ejemplo 1 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto que la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 115 kPa. El residual de hidrógeno del primer reactor se eliminó al 98,0% en peso. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Como se puede ver, se observó una mejora del equilibrio rigidez-choque cuando el porcentaje de hidrógeno residual eliminado aumentó comprado con las propiedades del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 2 (E2) (no según la invención)

55 El ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto que la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 105 kPa. El hidrógeno residual del primer reactor se eliminó a un nivel del 99,1% en peso. La operación de la unidad de eliminación de hidrógeno a esta presión produce una expansión de una gama de propiedades de polímero. Como se ve en la tabla 2, un índice de fluidez final de E2 era menor que un índice de fluidez final de EC1 que produjo una mejora del impacto de Charpy mientras que aún mantenía el módulo de flexión.

60 Ejemplo comparativo 2 (EC2)

65 El ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1 excepto que la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 102 kPa. El hidrógeno residual del primer reactor se eliminó a un nivel del 99,9% en peso. La operación de la unidad de eliminación de hidrógeno a esta presión produce una expansión de una gama de propiedades de polímero. Como se ve en la tabla 2, el índice de fluidez final y la densidad de EC2

eran bastante similares a un índice de fluidez final y densidad de E2. Se mostró una disminución en el impacto de Charpy en EC2 comparado con E2.

Ejemplo comparativo 3 (EC3)

5 Se produjo un homopolímero en un primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir el polímero a una unidad de eliminación de hidrógeno. La mezcla de reactivos se introdujo en la unidad de eliminación de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El hidrógeno residual se eliminó a un nivel del 97,9% en peso cuando la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 150 kPa. El polímero de bajo peso molecular se transfirió después al segundo reactor para producir un primer polímero de alto peso molecular. En el 10 segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización al alimentar 1-buteno como comonomero. Por último, 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. Se pudo obtener una mejora significativa en el impacto de Charpy a temperatura ambiente al disminuir una 15 densidad del polímero final cuando se produjo copolímero tanto en el segundo como en el tercer reactor.

Ejemplo 3 (E3) (no según la invención)

20 El ejemplo 3 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 3 excepto que la unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 105 kPa. El hidrógeno residual del primer reactor se eliminó a un nivel del 98,8% en peso. El polímero obtenido mediante esta operación de proceso tenía un índice de fluidez de 0,195 g/10 min (carga de 5 kg) menor que tal valor obtenido de EC3. Como se ve en la tabla 2, reveló una mejora del equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrogeno residual eliminado aumenta comprado con las propiedades del ejemplo 25 comparativo 3.

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
Eliminación 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

30 W_A significa porcentaje en peso del polímero en el primer reactor
W_B significa porcentaje en peso del polímero en el segundo reactor
W_C significa porcentaje en peso del polímero en el tercer reactor

Tabla 2

	EC1	E1	E2	EC2	EC3	E3	E4
Polvo							
Ml ₅ , g/10 min	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-
Ml 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
Pella							
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	
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 películas

- 5 Para preparar una película inventiva a partir de las composiciones anteriores, se encontró que una subgama de composiciones de polietileno multimodal que se podrían obtener usando el sistema de reactores inventivo son particularmente preferidas. En detalle, las composiciones adecuadas para formar la película inventiva son como sigue y tienen las siguientes propiedades. Los siguientes ejemplos comparativos se refieren a las composiciones relacionadas con película.
- 10 El ejemplo inventivo E5 se produjo según el proceso inventivo para hacer la composición de polietileno multimodal como se muestra en la tabla 3. Las composiciones de polietileno multimodal aumentan propiedades superiores de la película en particular la capacidad de hacer película fina. La película fina está representada por el bajo espesor de la película tal como 5 micrómetros. También se podría hacer referencia a la capacidad de reducir el calibre del espesor de la película con propiedades equivalentes a espesor de película convencional.

15

Tabla 3: Condición de proceso del ejemplo inventivo 5, E5 (inventivo) y ejemplo comparativo 6, EC6

Condición	Unidad	EC6	E5
1^{er} Reactor			
Relación de separación	%	49-50	45-47
Temperatura	(°C)	81-85	81-85
Presión	kPa	700-750	650-700
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	246	226
2^o Reactor			
Relación de separación	%	6-8	10-12
Temperatura	(°C)	70-75	70-75
Presión	kPa	150-300	150-300
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	0	0
Comonomero	kg/h	0,031	0,010
Alimentación comonomero/etileno		0,018	0,0033
Eliminación de H ₂		99,0	98,9
Tipo de comonomero		1-buteno	1-buteno
3^{er} Reactor			
Relación de separación	%	42-43	42-43
Temperatura	(°C)	70-75	70-75
Presión	kPa	150-300	150-300
Velocidad de flujo de hidrógeno	NL/h	12,85	13,02
Comonomero	kg/h	0,052	0,0152
Alimentación comonomero/etileno	-	0,0048	0,0013
Tipo de comonomero	-	1-buteno	1-buteno

- 20 El ejemplo comparativo 4 (EC4) es la resina comercial EL-Lene™ H5604F con MI₂ de 0,03 g/10 min y densidad de 0,9567 g/cm³. Es el polietileno bimodal producido en un proceso en cascada en suspensión.

- 25 El ejemplo comparativo 5 (EC5) es la mezcla de EC4 con la resina comercial LLDPE, Dow™ Butene 1211, con MI₂ de 1,0 g/10 min y densidad de 0,9180 g/cm³. Es la manera práctica en la producción de películas de obtener mejor resistencia de película, en particular impacto de caída de dardo y resistencia al desgarramiento.

El ejemplo comparativo 6 (EC6) es la composición de polietileno multimodal producida por el proceso inventivo y que tiene la composición y distribución de peso molecular fuera del intervalo específico de composición para película fina.

5 A partir de la composición de moldeo así preparada, se produjo una película de la siguiente manera. Se prepararon películas que tienen diferente grosor y rendimiento en la máquina de soplado de película interna que comprende un extrusor de husillo único que conecta con un aparato de soplado de película tubular. El ajuste de temperatura del extrusor a la boquilla es de 175 a 205°C. La velocidad del husillo y velocidad de inicio del rodillo de presión para preparar diferente espesor de película en cada experimento se define en la tabla 4. La película se produjo a una relación de ampliación de 4:1 y una altura de cuello de 30 cm con diámetro de burbuja de 23 cm y aplanamiento de película de 39 cm.

10 Tabla 4: Experimentos y condiciones para la preparación de películas

Parámetro de película soplada	Experimento 1 (Ex. 1)	Experimento 2 (Ex. 2)	Experimento 3 (Ex. 3)
Espesor de película	12	5	5
Velocidad de husillo (rpm)	85	85	60
Velocidad de inicio de rodillo de presión (rpm)	80	150	95
BUR	4:1	4:1	4:1
Altura de cuello (cm)	30	30	30

Las películas se evaluaron además para procesabilidad y propiedades mecánicas tanto en la dirección de la máquina, MD, como en la dirección transversal, TD como se muestra en la tabla 5.

15 Tabla 5: Propiedades de composiciones de polietileno y películas de las mismas.

Propiedades	EC4	EC5	EC6	E5			
<i>Resina</i>							
Ml ₂ , g/10 min	0,03	0,065	0,08	0,08			
Ml ₂ de LMW	NA	NA	624	715			
Densidad, g/cm ³	0,9567	0,9521	0,9548	0,9566			
Densidad de HMW1, g/cm ³	NA	NA	0,9212	0,9237			
Densidad de HMW2, g/cm ³	NA	NA	0,9464	0,9465			
Mn (g/mol)	7.788	8.298	9.579	9.027			
Mw (g/mol)	240.764	276.362	284.257	232.875			
Mz (g/mol)	1.817.918	1.956.827	1.666.188	1.403.576			
PDI	30,9	33,3	29,7	25,8			
Resistencia del fundido a rotura, N	0,28	0,25	0,22	0,26			
Relación de estrechamiento por contracción a rotura	10,5	12,2	12,8	12,5			
<i>Película</i>							
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 1	Ex. 1	Ex. 1	Ex. 2
Rendimiento, kg/h	16,0	NA	12,8	19,1	18,8	19,7	19,9
Espesor de película, micras	12	5	5	12	12	12	5
Velocidad de husillo, rpm	85	85	60	85	85	85	85
Velocidad de inicio de rodillo de presión, rpm	80	150	95	80	80	80	150
Razón de ampliación, BUR	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Estabilidad de burbuja	Buena	Rotura de Burbuja	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Impacto de caída de dardo, g	105	-	113	140	150	159	108
Resistencia a la tracción a rotura (MD), kg/cm ²	722	-	889	428	826	895	1068
Resistencia a la tracción a rotura (TD), kg/cm ²	501	-	574	320	484	745	499
Elongación a rotura (MD), %	266	-	52	161	226	417	192
Elongación a rotura (TD), %	510	-	388	390	554	605	365
Resistencia al desgarramiento (MD), g	4,14	-	8,4	7,8	4,74	6,6	2,3
Resistencia al desgarramiento (TD), g	50	-	14	49	47	60	27
Energía de punción, N-cm/u	26	-	39	21	31	31	46

20 El ejemplo inventivo 5, E5, muestra propiedades superiores de película de 12 micras preparada mediante las mismas condiciones comparada con los ejemplos comparativos EC4, EC5 y EC6. En particular, la resistencia al impacto de caída de dardo, resistencia a la tracción de la película en ambas direcciones y resistencia a la punción. La película también se produce con mayor rendimiento.

- 5 Se realizó un experimento adicional para hacer una película fina a 5 micras en el experimento 2. El ejemplo inventivo E5 muestra mejor capacidad de estiramiento a mayor rendimiento que se puede estirar fácilmente en película de 5 micras con buena estabilidad de burbuja y buena resistencia mecánica. El mismo experimento se aplicó al ejemplo comparativo EC4, sin embargo, se encontró de repente rotura de burbuja. Fue posible hacer película de 5 micras con EC4 solo en el caso de disminuir el rendimiento reduciendo la velocidad del husillo y la velocidad de inicio del rodillo de presión como se hizo en el experimento 3. Esto también está relacionado con el estrechamiento por contracción a rotura medido por rheoten. El ejemplo inventivo 1 E5 tiene mayor estrechamiento por contracción a rotura comparado con el ejemplo comparativo EC4.
- 10 Además, las propiedades de la película de 5 micras hecha mediante el ejemplo inventivo E5 en el experimento 2 también son equivalentes a la película de 12 micras hechas mediante EC4 con el experimento 1, en particular la resistencia al impacto de caída de dardo, resistencia a la tracción a rotura y resistencia a la punción. Esto también indicaba la capacidad para disminuir el calibre del espesor de la película sin sacrificio de propiedades mecánicas.
- 15 También fue posible obtener buenas propiedades mecánicas sin el uso de LLDPE en comparación con el ejemplo comparativo EC5.

Estos resultados apoyan que la composición de polietileno multimodal proporciona mejor equilibrio de resistencia mecánica con alto rendimiento para la preparación de películas finas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno multimodal obtenible mediante un proceso para producir una composición de etileno multimodal, que comprende:

- (a) polimerizar etileno en ausencia de comonómero en un medio de hidrocarburo inerte en el primer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en mol con respecto al gas total presente en la fase vapor en el primer reactor para obtener un homopolímero de polietileno de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000 a 90.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/m³, que tiene un MI₂ según ASTM D 1238 de 500 a 1.000 g/10 min, o un homopolímero de polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000 a 150.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/m³, que tiene MI₂ según ASTM D1238 de 0,1 a 10 g/10 min;
- (b) eliminar en la unidad de eliminación 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;
- (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C₄ a C₁₂ en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) 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
- (d) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C₄ a C₁₂ en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en mol, preferiblemente del 0,1-60% en mol con respecto al gas total presente en la fase 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 (Mw) de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un segundo polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, en forma de un homopolímero o copolímero,

en un sistema de reactores para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, que comprende:

- (1) un primer reactor, en donde la temperatura en el primer reactor varía desde 65 a 90°C y el primer reactor se opera a una presión entre 250 y 900 kPa;
- (2) una unidad de eliminación de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, preferiblemente seleccionado de bomba de vacío, compresor, ventilador, eyector o una combinación de los mismos, el equipo de despresurización permite ajustar una presión de operación a una presión en un intervalo de 100-200 kPa (abs);
- (3) el segundo reactor; y
- (4) un tercer reactor,

la composición de polietileno multimodal comprende:

- (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 43 al 52 por ciento en peso, lo más preferido del 44 al 50 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de bajo peso molecular;
- (B) del 8 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 18 por ciento en peso, lo más preferido del 10 al 15 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto; y
- (C) del 30 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 37 al 47 por ciento en peso, lo más preferido del 39 al 45 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto, en donde

la densidad del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto y el segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto están en el intervalo de 0,920 a 0,950 g/m³, y

en donde la distribución de peso molecular de la composición de polietileno multimodal es desde 20 a 28, preferiblemente desde 24 a 28, medida por cromatografía de permeabilidad en gel.

2. La composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en donde el equipo de despresurización permite ajustar la presión de operación en la unidad de eliminación 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).

ES 2 754 386 T3

3. La composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1 o 2, en donde la unidad de eliminación de hidrógeno contiene además una columna de extracción para la separación del hidrógeno y un diluyente líquido.
- 5 4. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la eliminación es la eliminación del 98,0-99,8% del hidrógeno, más preferiblemente del 98,0-99,5% y lo más preferiblemente del 98,0 al 99,1%.
- 10 5. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la presión de operación en la unidad de eliminación de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs), más preferiblemente 104-130 kPa (abs), y lo más preferido de 105 a 115 kPa (abs).
- 15 6. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso desde 150.000 a 400.000 g/mol, preferiblemente desde 200.000 a 350.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad de gel.
- 20 7. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en número desde 5.000 a 15.000 g/mol, preferiblemente desde 7.000 a 12.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad de gel.
- 25 8. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z desde 1.000.000 a 3.000.000 g/mol, preferiblemente desde 1.000.000 a 2.500.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad de gel.
- 30 9. La composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno multimodal tiene una densidad desde 0,950 a 0,962 g/m³, preferiblemente desde 0,953 a 0,959 g/m³, según ASTM D 1505, y/o Ml₂ de 0,03 a 0,15 g/10 min, preferiblemente de 0,03 a 0,10 g/10 min.
10. Película que comprende la composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene un espesor de 4 a 40 µm, preferiblemente de 4 a 30 µm, y lo más preferiblemente de 4 a 20 µm.