

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 384**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**B65D 83/14** (2006.01)  
**B65D 83/16** (2006.01)  
**C08F 2/01** (2006.01)  
**C08F 2/12** (2006.01)  
**C08F 2/18** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016 E 16188343 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3293213**

54 Título: **Contenedor de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.04.2020**

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:

**CHATDAO, SUK-EM;**  
**NATTAPORN, SUCHAO-IN;**  
**WATCHAREE, CHEEVASRIRUNGRUANG;**  
**WARACHAD, KLOMKAMOL y**  
**BOONYAKEAT, THITISAK**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 755 384 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

Contenedor de polietileno multimodal

- 5 La presente invención se refiere a un sistema de reactor para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, un proceso para producir una composición de polietileno multimodal usando dicho sistema de reactor, una composición de polietileno multimodal obtenible de esta manera y un contenedor preparado a partir de la misma.
- 10 La demanda de resinas de polietileno se usa cada vez más en una diversidad de aplicaciones. Como se requiere un alto rendimiento de polietileno para un plástico relativamente nuevo, se ha desarrollado una tecnología de proceso de polimerización para apoyar la producción de nuevos materiales poliméricos. Para equilibrar la procesabilidad y las propiedades físicas de los copolímeros de etileno, se ha investigado el desarrollo del proceso de polimerización multimodal.
- 15 En el estado de la técnica anterior, la polimerización de polietileno multimodal se emplea para producir polímeros que tienen diferentes pesos moleculares creando cada fracción de resina en reactores separados. Se produce una fracción de bajo peso molecular en un reactor que usa un exceso de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero adecuado para proporcionar una buena procesabilidad del polímero final. Una fracción de alto peso molecular que influye en las propiedades físicas y se produce en condiciones de polimerización con baja concentración de 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, todo el hidrógeno del primer reactor debe eliminarse antes de que el polímero en suspensión polimerizado pase a un segundo reactor en el que tiene lugar la producción de polímero de alto peso molecular.
- 20 El documento WO 2008/049551 A1 desvela una composición de moldeo de polietileno multimodal para producir tuberías que tienen propiedades mecánicas mejoradas.
- 25 El documento WO 2004/056921 A1 desvela composiciones de moldeo por soplado de polietileno para producir contenedores pequeños.
- 30 El documento US 6.713.561 desvela un compuesto de moldeo de polietileno con una relación ESCR/rigidez mejorada y una velocidad de hinchamiento mejorada y un método para preparar el mismo.
- 35 El documento US2010/0092709 A1 describe un proceso para preparar copolímeros de polietileno bimodal. La polimerización en un segundo reactor se opera a una temperatura alta con una baja razón de comonomero a etileno y una baja razón de hidrógeno a etileno para obtener resinas que tienen una resistencia al agrietamiento por tensión y una resistencia a la fusión mejoradas.
- 40 El documento US 6.716.936 B1 describe un proceso para producir copolímeros de polietileno bimodal. Un segundo reactor se opera en condiciones de polimerización de polietileno empobrecido en hidrógeno dirigiendo una corriente de suspensión de polietileno desde un primer reactor hasta un sistema de eliminación de hidrógeno. La polimerización tanto en el primer como en el segundo reactor se opera en el punto de burbuja usando propano o isobutano como disolvente ligero. El proceso es adecuado para la producción de un polietileno bimodal para resinas altamente homogéneas de alto peso molecular.
- 45 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 gas de hidrógeno residual del primer reactor convirtiendo hidrógeno en etano que conduce a una baja concentración de hidrógeno en el segundo reactor. Usando esta técnica, el coste del consumo de materia prima, tanto de hidrógeno como de etileno, se incrementa debido a la conversión de gases sin reaccionar.
- 50 El documento US 2003/0191251 A1 desvela un proceso para eliminar el hidrógeno residual de una suspensión de polímero usando dos tambores instantáneos colocados entre reactores en cascada que usan disolvente ligero como diluyente. Se requiere la adición de disolvente de reposición a la salida del primer tambor instantáneo para evitar que la bomba de transferencia de suspensión se bloquee. Adicionalmente, es necesario calentar el disolvente de reposición antes de transferir la suspensión al siguiente tambor instantáneo.
- 55 El documento EP 1 655 334 A1 desvela la producción de un polímero de etileno multimodal que se produce en un proceso multifásico con un catalizador de Ziegler-Natta basado en  $MgCl_2$ . Las fases de la polimerización se realizan en el siguiente orden para lograr en primer lugar un polímero de peso molecular ultra alto, seguido de lograr un polímero de bajo peso molecular, y finalmente lograr un polímero de alto peso molecular en la última etapa. El catalizador de polimerización se carga en una etapa de prepolimerización para crear una fracción de peso molecular ultra alto.
- 60 El documento WO 2013/144328 describe una composición de polietileno multimodal de alta densidad que se produce usando un catalizador de Ziegler-Natta para su uso en aplicaciones de moldeo. Se produce una pequeña
- 65

fracción de polietileno ultra alto de menos del 15 % en peso en un tercer reactor.

5 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 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.

10 El documento WO 2013/113797 describe un proceso para la preparación de polietileno que comprende tres etapas posteriores principales de etileno polimerizado y al menos otra  $\alpha$ -olefina para obtener 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.

15 Aunque muchos procesos para preparar polietileno multimodal son conocidos y han sido descritos, todavía existe la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la polimerización multimodal, particularmente para mejorar aún más las propiedades mecánicas de las composiciones de polietileno.

20 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar un sistema de reactor y un proceso para preparar polietilenos multimodales que superen los inconvenientes de la técnica anterior, en particular para mejorar el rendimiento de una unidad de eliminación de hidrógeno comprendida en dicho reactor.

25 Es un objeto adicional proporcionar una composición de polietileno multimodal que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular con propiedades mecánicas mejoradas, tales como la resistencia al impacto Charpy.

30 En el estado de la técnica se conocen muchos contenedores de polímeros diferentes. El tamaño de tales contenedores alcanza desde una capacidad volumétrica de varios ml hasta varios miles de litros. Los contenedores respectivos más pequeños son los llamados contenedores convencionales, por ejemplo para almacenar pasta de dientes, champú, jabón líquido etc. El tamaño de estos contenedores convencionales es generalmente de 0,25 l a 10 l. También se conocen en el estado de la técnica los llamados bidones, que tienen un tamaño de aproximadamente 10 a 40 litros, particularmente para almacenar gasolina. Otro ejemplo de contenedores conocidos en el estado de la técnica, que tienen un tamaño de aproximadamente 40 a 120 litros, son tanques de combustible. Adicionalmente, contenedores abiertos por arriba y barriles, que tienen un volumen de aproximadamente 120 a 35 500 litros también se conocen en el estado de la técnica, tal como contenedores intermedios a granel que pueden tener un tamaño de 1.000 litros y mayor.

40 El documento US 2014/0030460 A1 está relacionado con un polímero a base de etileno y la preparación de un contenedor de plástico hueco moldeado a partir del mismo. El polímero comprende diferentes polímeros de propiedades específicas.

45 El documento EP 2 668 231 B1 está relacionado con una composición de polietileno multimodal. Además se desvela el uso de la composición para moldeo por soplado para producir una serie de contenedores domésticos e industriales.

50 El documento US 8802768 B2 desvela una composición de polímero multimodal y su uso para el moldeo por soplado. Esta divulgación se refiere particularmente a contenedores que tienen un volumen de aproximadamente 100 a 200 l.

55 El documento US 2010/0301054 A1 está relacionado con una composición de moldeo de polietileno para producir contenedores huecos mediante termoformado y contenedores para combustible producidos con la misma. Se menciona que los contenedores tienen un tamaño de aproximadamente 20 a 200 l.

60 El documento WO 2012/069400 A1 está relacionado con un polietileno trimodal para su uso en moldeo por soplado. Se desvela en el mismo la preparación de una diversidad de contenedores que tienen un tamaño de 10 a 150 l.

65 El documento EP 1 576 049 B1 desvela una composición de polietileno para producir barriles. Los tambores preparados de esta manera tienen una capacidad en un intervalo de 50 a 250 l, es decir, los llamados contenedores de tamaño medio.

El documento EP 1 576 047 B1 muestra una composición de moldeo por soplado de polietileno para producir contenedores pequeños que tienen una capacidad de 200 a 5.000 ml.

El documento EP 1 578 862 B1 está relacionado con una composición de moldeo por soplado de polietileno para producir bidones. Los bidones tienen un tamaño de 2 a 20 l, es decir, son los llamados contenedores de pequeño tamaño.

El documento WO 2009/003627 A1 desvela una composición de moldeo de polietileno para moldeo por soplado de pequeñas piezas moldeadas por soplado de baja densidad y la preparación de contenedores que tienen un volumen de 250 a 5.000 ml.

- 5 Los contenedores moldeados por soplado tienden gradualmente a reemplazar a los contenedores metálicos con condiciones de servicio más severas. Por lo tanto, el desarrollo de la composición de polietileno que ha mejorado las propiedades mecánicas (resistencia al impacto, rigidez, ESCR), así como procesabilidad (grado de hinchamiento, resistencia a la fusión) es esencial.
- 10 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de polietileno para producir contenedores y contenedores que pueden obtenerse de esta manera superando los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, el objetivo de esta invención es formular una composición de polietileno que tenga las propiedades mecánicas y el comportamiento de procesamiento más adecuados para producir contenedores huecos con un volumen entre 0,25-2000 litros por moldeo por extrusión o por un proceso de termoformado. La composición
- 15 polimérica de la invención proporciona una resistencia mecánica más superior que la técnica anterior. Además, la invención da una razón de hinchamiento más alta que otras tecnologías multimodales anteriores. En conclusión, la composición de polietileno de esta invención proporciona un excelente equilibrio entre las propiedades mecánicas y el comportamiento de procesamiento sobre el polímero del estado de la técnica anterior.
- 20 Este objetivo se logra según la invención de acuerdo con el objeto de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones subordinadas.

En primer lugar, el objetivo se logra mediante un contenedor que comprende una composición de polietileno multimodal obtenible mediante un proceso, para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactor para un proceso de polimerización de polietileno multimodal del sistema de reactor, que comprende;

- 25 (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, soplante, eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización ajustar una presión de operación a una presión en un intervalo de
- 30 100-200 kPa (abs);
- (c) el segundo reactor; y
- (d) un tercer reactor;
- comprendiendo el proceso;
- 40 (i) polimerizar etileno en ausencia de comonomero para obtener un homopolímero en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema catalítico, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno en una cantidad de 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 de 20.000 a 90.000 g/mol, una densidad de  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$  y un  $MI_2$  de 10 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  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$  y un  $MI_2$  de 0,1 a 10 g/10 min;
- 45 (ii) eliminar en la unidad de eliminación de hidrógeno del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla de la 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;
- 50 (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina  $C_{4-12}$  en el segundo reactor en presencia de un sistema catalítico, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso 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 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
- 55 (iv) polimerizar etileno y, opcionalmente, comonomero de  $\alpha$ -olefina  $C_{4-12}$  en el tercer reactor en presencia de un sistema catalítico, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo de 0,1-70 % en moles, preferiblemente 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
- 60 peso de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol
- 65 o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular

promedio en peso de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol;

comprendiendo la composición de polietileno multimodal;

5 (A) de 40 a 65 por ciento en peso, frecuentemente de 40 a 55 por ciento en peso, más preferido de 45 a 52 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;

10 (B) de 10 a 40 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 30 por ciento en peso, más preferido de 12 a 25 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto; y

(C) de 10 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 25 a 45 por ciento en peso, más preferido de 30 a 40 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto;

15 en donde el contenedor tiene una capacidad volumétrica de 500 l a 2.000 l.

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), más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs)

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

"Ausencia sustancial" en este sentido significa que el hidrógeno solo está comprendido en el tercer reactor en una cantidad que no puede evitarse por medios técnicos.

25 La mezcla de la suspensión obtenida del primer reactor y sometida a la etapa de eliminación de hidrógeno en la unidad de eliminación 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. Adicionalmente, la mezcla de la suspensión obtenida del primer reactor está saturada con hidrógeno independientemente de la  
30 cantidad de hidrógeno utilizada en el primer reactor.

Preferiblemente, la eliminación es la eliminación del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno, y más preferiblemente del 98,0 al 99,5 % en peso, más preferido de 98,0 a 99,1 % en peso.

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

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

45 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 peso molecular ultra alto descritos en la presente memoria 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.

50 En una realización preferida, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 200.000 a 400.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.

Adicionalmente, se prefiere, que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de 8.000 a 25.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 20.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.

55 Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.200.000 a 4.000.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.

60 Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,945 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>, de acuerdo con ASTM D 1505 y/o un MI<sub>5</sub> de 0,01 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 5 g/10 min, y/o un MI<sub>21</sub> de 0,2 a 230 g/10 min, preferiblemente de 1,0 a 115 g/10 min.

De manera más preferida, el contenedor se puede obtener por moldeo por soplado, laminado o termoformado.

65 En cuanto al contenedor de la invención, se prefiere que el contenedor comprenda sustancialmente la composición de polietileno multimodal de la invención, lo que significa que el contenedor comprende constituyentes adicionales solo en cantidades que no afectan a las propiedades del contenedor con respecto a la resistencia mecánica, razón

de hinchamiento y equilibrio entre propiedades mecánicas y comportamiento de procesamiento.

Un contenedor en términos de la presente invención es una herramienta básica que crea un espacio parcial o totalmente cerrado que puede usarse para contener, almacenar y transportar objetos o material.

5 El tamaño del contenedor es el contenedor a granel intermedio (IBC, del inglés *Intermediate Bulk Container*), que contiene un volumen de más de 500 litros. La forma del IBC es generalmente cúbica por ventajas de apilamiento y transporte. Es lo que se llama "moldeo por soplado grande".

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

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

15 Las realizaciones mencionadas anteriormente que se prefieren dieron como resultado propiedades mecánicas aún más mejoradas de la composición de polietileno multimodal obtenida. Los mejores resultados se lograron combinando dos o más de las realizaciones preferidas anteriores. Análogamente, las realizaciones mencionadas anteriormente para ser más preferidas o las más preferidas dieron como resultado la mayor mejora de las propiedades mecánicas.

20 Sorprendentemente, se descubrió que al usar el sistema de reactor de la invención para producir una composición de polietileno multimodal de la invención mediante el proceso de la invención, se puede formar un contenedor de la invención (usando la composición de la invención) que es superior al estado de la técnica anterior. En particular, se descubrió que la composición de la invención de polietileno multimodal permite formar un contenedor que tiene una  
25 alta resistencia mecánica, una buena razón de hinchamiento y un excelente equilibrio entre las propiedades mecánicas y el comportamiento de procesamiento.

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

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, lo que es ventajoso para diversas aplicaciones de productos que incluyen moldeo por inyección, moldeo  
35 por soplado y extrusión. El catalizador para producir la resina de polietileno multimodal de esta invención se selecciona de un catalizador de Ziegler-Natta, podría usarse un catalizador de sitio único que incluye catalizador basado en metalloceno y un catalizador no basado en metalloceno o basado en cromo, preferiblemente un catalizador de Ziegler-Natta convencional o catalizador de sitio único. El catalizador se usa típicamente junto con cocatalizadores que son bien conocidos en el estado de la técnica.

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

50 La polimerización en el primer, segundo y tercer reactores se realiza en diferentes condiciones de proceso. Estos pueden ser la variación en la concentración de etileno e hidrógeno en la fase de vapor, temperatura o cantidad de comonomero que se alimenta a cada reactor. Las condiciones apropiadas para obtener un homo- o copolímero respectivo de propiedades deseadas, en particular del peso molecular deseado, se conocen bien en el estado de la  
55 técnica. El experto en la materia está capacitado sobre la base de su conocimiento general para elegir las condiciones respectivas sobre esta base.

Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Preferiblemente, se produce polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio en el primer reactor, mientras que  
60 se produce polietileno de alto peso molecular o polietileno de peso molecular ultra alto en el segundo y tercer reactores, respectivamente.

El término primer reactor se refiere a la fase en la que se produce el polietileno de bajo peso molecular (LMW) o el polietileno de peso molecular medio (MMW). El término segundo reactor se refiere a la fase en la que se produce el  
65 primer polietileno de peso molecular alto o ultra alto (HMW1). El término tercer reactor se refiere a la fase en la que se produce el segundo polietileno de alto peso molecular o peso molecular 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 número (Mn) de 1.000-10.000 g/mol y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000-90.000 g/mol.

5 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 (Mn) de 9.000-12.000 g/mol y un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000-150.000 g/mol.

10 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 (Mw) 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 ultra 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.

15 El LMW o MMW se produce en el primer reactor en ausencia de comonómero para 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 para obtener polietileno LMW de alta densidad o polietileno MMW que tiene una densidad  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$  y un  $MI_2$  en el intervalo de 10-1000 g/10 min para LMW y de 0,1-10 g/10 min para MMW. Para obtener la densidad y el  $MI$  diana en el primer reactor, se controlan y ajustan las condiciones de polimerización. La temperatura en el primer reactor varía 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 a etileno en la fase de vapor se puede variar dependiendo del  $MI$  diana. Sin embargo, la razón molar preferida varía entre 0,01-8,0, más preferiblemente 0,01-6,0. El primer reactor funciona a una presión entre 250 y 900 kPa, preferiblemente 400-850 kPa. Una cantidad de hidrógeno presente en la fase de vapor del primer reactor está en el intervalo de 0,1-95 % en moles, preferiblemente 0,1-90 % en moles.

30 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 tambor instantáneo conectado con un equipo de despresurización que incluye preferiblemente una o la combinación de bomba de vacío, compresor, soplante y eyector donde la presión en el tambor instantáneo se reduce para que el gas volátil, sin reaccionar y el hidrógeno se eliminen de la corriente de la suspensión. La presión de operación de la unidad de eliminación de hidrógeno generalmente varía entre 103-145 kPa (abs), preferiblemente 104-130 kPa (abs) en la que se puede eliminar de 98,0 a 99,8 % en peso de hidrógeno, preferiblemente de 98,0 a 99,5 % en peso y lo más preferido de 98,0 a 99,1 % en peso.

40 En la presente invención, cuando se elimina de 98,0 a 99,8 % en peso de hidrógeno y la polimerización se produce en estas condiciones de contenido de hidrógeno, se puede lograr de esta manera un polímero de peso molecular muy alto, y se mejora la resistencia al impacto Charpy y el módulo de flexión. Sorprendentemente, se descubrió que trabajando fuera del intervalo de 98,0 a 99,8 % en peso de eliminación de hidrógeno, el efecto de la invención de obtener un polímero de peso molecular muy alto y mejorar el impacto de Charpy y el módulo de flexión no se pudo observar en la misma medida. El efecto fue más pronunciado en los intervalos mencionados como preferidos.

45 Las condiciones de polimerización del segundo reactor son notablemente diferentes de las del primer reactor. La temperatura en el segundo reactor varía entre 65-90 °C, preferiblemente 68-80 °C. La razón molar de hidrógeno 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 sobrante del primer reactor que permanece en la corriente de la suspensión después de someterlo a evaporación instantánea en la unidad de eliminación de hidrógeno. La presión de polimerización en el segundo reactor varía entre 100-3000 kPa, preferiblemente 150-900 kPa, más preferiblemente 250-400 kPa.

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

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

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

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

- 5 Para obtener la densidad diana y el MI diana en el tercer reactor, se controlan y ajustan las condiciones de polimerización. Sin embargo, las condiciones de polimerización del tercer reactor son notablemente diferentes de las del primer y segundo reactores. La temperatura en el tercer reactor varía entre 70-90 °C, preferiblemente 70-80 °C. El hidrógeno se alimenta opcionalmente al tercer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La razón molar de hidrógeno a etileno se puede variar dependiendo del MI diana. Sin embargo, la razón molar preferida varía entre 0,01-2,0. La presión de polimerización en el tercer reactor varía entre 150-900 kPa, preferiblemente 150-600 kPa, y se controla mediante la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

- 15 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.

20 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 en gránulos.

#### Definición y métodos de medición

- 25 MI<sub>2</sub>, MI<sub>5</sub>, MI<sub>21</sub>: El índice de fluidez (MI) del polietileno se midió de acuerdo con ASTM D 1238 y se indicó en g/10 min que determina la capacidad de fluidez del polímero en condiciones de ensayo a 190 °C con una carga de 2,16 kg, 5 kg y 21,6 kg, respectivamente.

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

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

- 40 Se disolvieron aproximadamente 8 mg de muestra en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C durante 90 min. Entonces la solución de muestra, 200  $\mu$ l, se inyectó en la GPC de alta temperatura con IR5, un detector de infrarrojos (Polymer Char, España) con un caudal de 0,5 ml/min a 145 °C en la zona de la columna y 160 °C en la zona del detector. Los datos se procesaron mediante el software GPC One®, Polymer Char, España.

#### Viscosidad intrínseca (IV)

- 45 El método de ensayo cubre la determinación de la viscosidad de la solución diluida de HDPE a 135 °C o Polietileno de Peso Molecular Ultra Alto (UHMWPE) a 150 °C. La solución polimérica se preparó disolviendo el polímero en Decalina con un estabilizador al 0,2 % p/vol (Irganox 1010 o equivalente). Los detalles se dan para la determinación de la IV de acuerdo con ASTM D2515.

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

- 55 Resistencia al impacto Charpy<sup>a</sup>: La resistencia al impacto Charpy se determina de acuerdo con ISO179 a 23 °C, y se muestra en unidades de kJ/m<sup>2</sup>.

- 60 Resistencia al impacto Charpy<sup>b</sup>: La resistencia al impacto Charpy se mide de acuerdo con ISO179-1/1eA en una muestra de moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2. El área de la sección transversal de la muestra es de 4 x 10 mm. Se hace una muesca en V en la muestra usando un ángulo de 45°. Después de hacer la muesca, el área transversal restante es de 4 x 8 mm. En el experimento, los ensayos se realizan a una temperatura de 23 °C y -40 °C dependiendo de la aplicación.

- 65 Módulo de flexión: Se preparó la muestra y se realizó el ensayo de acuerdo con ISO178. Los ensayos de flexión se realizaron utilizando una máquina de ensayo universal equipada con un dispositivo de flexión de tres puntos.

Contenido de comonómero: Se usó RMN de <sup>13</sup>C cuantitativa para determinar el contenido de comonómero en el



copolímero de polietileno. Se identificaron y calcularon las señales características correspondientes a la incorporación de Buteno-1 y/o Hexeno-1 para obtener la cantidad de comonomero en el polímero.

#### Ensayo de fluencia de muesca completa (FNCT)

5

La FNCT<sup>b</sup> se realiza en el experimento de acuerdo con el método ISO16770 en un entorno de agua pura.

#### Mediciones de hinchamiento del extruido por micrómetro láser

- 10 La razón de hinchamiento se mide usando una extrusora de un solo tornillo, HAAKE PolyLab Rheomex OS a 190 °C. Está equipado con un troquel capilar con una longitud de 0,25 mm, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 45°, y se utiliza un dispositivo láser para medir el hinchamiento del extruido a una distancia de 70 mm desde la salida del troquel. La muestra se funde en un solo tornillo a 190 °C y se extruye a una velocidad de cizalla controlada de 1.400 1/s. La razón máxima de hinchamiento del troquel se calcula por la razón de hinchamiento del troquel y el diámetro del troquel capilar.

15

#### Endurecimiento por alargamiento (eh)

- 20 El valor de endurecimiento por alargamiento se utiliza para representar la resistencia al alargamiento en estado fundido que implica una mejor capacidad de moldeo para los contenedores. Se determina utilizando el reómetro de esfuerzo controlado modelo DHR3 de TA instrument con SER (reómetro de extensión Sentmanat) de Xpansion instrument. La muestra se prepara en forma rectangular con una dimensión de 0,5 x 6 x 8 mm) usando moldeo por compresión y se monta con geometría SER y se calienta a 140 °C en atmósfera de nitrógeno. Después, el alargamiento transitorio se realiza a una velocidad de alargamiento controlada de 1 y 5 1/s. El valor de endurecimiento por alargamiento (eh) se calcula mediante la razón de la medida de viscosidad de endurecimiento por alargamiento máximo a 1 y 5 1/s y la medida de viscosidad de alargamiento a 0,1 1/s con un tiempo de etapa similar. No hay endurecimiento por alargamiento cuando la razón es igual a 1. Cuanto mayor sea el valor de endurecimiento significa una mayor resistencia al alargamiento en estado fundido.

25

#### Tan delta

- 30 Tan delta es el parámetro que representa la elasticidad del polímero fundido, que influye fuertemente en la razón de hinchamiento del polímero. La Tan delta se determina utilizando el reómetro de esfuerzo controlado modelo DHR3 de TA instrument. La geometría es Placa-Placa de 25 mm de diámetro en el espacio de medición de 1 mm. La cizalla oscilatoria dinámica se realizó en atmósfera de nitrógeno a 190 °C. Tan (delta) 600 es la razón calculada del módulo de pérdida (G'') y el módulo de almacenamiento (G')
- 35 a una frecuencia angular de 600 rad/s.

35

### **Parte experimental y ejemplos**

#### ***Ejemplos relacionados con la composición***

40

- La preparación de polietileno de densidad media o alta se realizó en tres reactores en serie. Se alimentaron etileno, hidrógeno, hexano, catalizador y TEA (trietil aluminio) como cocatalizador a un primer reactor en la cantidad mostrada en la tabla 1. Se usó un catalizador de Ziegler-Natta disponible en el mercado. La preparación del catalizador se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente de Hungría 08 00771r. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para fabricar 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 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 (abs) donde el hidrógeno residual se eliminó más del 98 % en peso pero no más del 99,8 % en peso del hexano antes de transferirlo a un segundo reactor de polimerización. Se alimentaron un poco de hexano fresco, etileno y/o comonomero 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, comonomero, hexano y/o hidrógeno al tercer reactor.

50

#### **Ejemplo Comparativo 1 (EC1)**

- Se produjo un homopolímero en el primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir dicho polímero a la unidad de eliminación de hidrógeno. La mezcla de reactivo se introdujo en la unidad de eliminación de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El hidrógeno residual se eliminó en un 97,6 % en peso cuando la unidad de eliminación de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces al segundo reactor para producir un primer polímero de alto peso molecular. Por último, el polímero producido del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de alto peso molecular. En tercer lugar, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonomero.

60

65

**Ejemplo 1 (E1)**

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 hizo funcionar a una presión de 115 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se eliminó en un 98,0 % en peso. En la Tabla 2 se muestran las propiedades características de estos polímeros multimodales. Como se puede ver, se observó una mejora del equilibrio de rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrógeno residual eliminado aumentó en comparación con las propiedades del Ejemplo Comparativo 1.

**Ejemplo 2 (E2)**

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 hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El hidrógeno residual del primer reactor se eliminó en una extensión del 99,1 % en peso. El funcionamiento de la unidad de eliminación de hidrógeno a esta presión conduce a una expansión del intervalo de propiedades del polímero. Tal como se observa en la Tabla 2, un índice de fluidez final de E2 fue menor que un índice de fluidez final de EC1, lo que dio como resultado una mejora de la resistencia al impacto Charpy mientras 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 que la unidad de eliminación de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 102 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se eliminó hasta un 99,9 % en peso. El funcionamiento de la unidad de eliminación de hidrógeno a esta presión conduce a una expansión del intervalo de propiedades del polímero. Tal como se observa en la Tabla 2, el índice de fluidez final y una densidad de EC2 fueron bastante similares a un índice de fluidez final y una densidad de E2. Se mostró una disminución de la resistencia al impacto Charpy en EC2 en comparación con E2.

**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 una unidad de eliminación de hidrógeno. La mezcla de reactivo se introdujo en la unidad de eliminación de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El residuo de hidrógeno se eliminó hasta un 97,9 % en peso cuando la unidad de eliminación de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces a un segundo reactor para producir un polímero de peso molecular ultra alto. En el segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonomero. Por último, 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. Se podría obtener una mejora significativa en la resistencia al impacto Charpy a temperatura ambiente disminuyendo la densidad del polímero final cuando se produjo 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 que la unidad de eliminación de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se eliminó hasta un 98,8 % en peso. El polímero obtenido mediante esta operación del proceso tenía un índice de fluidez de 0,195 g/10 min (5 kg de carga) más bajo que el valor obtenido de EC3. Tal como se observa en la Tabla 2, se reveló una mejora del equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrógeno residual eliminado 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 dicho polímero a la unidad de eliminación de hidrógeno. La unidad de eliminación 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 eliminó hasta un 98,9 % en peso. El polímero de peso molecular medio se transfirió entonces al segundo reactor para producir un primer polímero de peso molecular ultra alto. Por último, el polímero producido del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de peso molecular ultra alto. El segundo y tercer reactores funcionan en condiciones de polimerización de polietileno empobrecido en hidrógeno. El polietileno de peso molecular ultra alto procesable *in situ* producido por esta operación del proceso conduce a una excelente mejora de la resistencia al impacto Charpy mientras se mantiene el módulo de flexión. Se sabía que no podía medirse MI21 del UHMWPE convencional con una IV muy alta. El Ejemplo Inventivo E4 con una IV de 9 dl/g muestra una buena capacidad de fluidez más allá de la técnica conocida.

Tabla 1

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4
W <sub>A</sub> , %	55	55	55	55	45	45	30
W <sub>B</sub> , %	20	20	20	20	25	25	30
W <sub>C</sub> , %	25	25	25	25	30	30	40
<b>Primer reactor</b>							
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	97,7	98,8	98,9
<b>Segundo reactor</b>							
Tipo de polimerización	Homo	Homo	Homo	Homo	Copo	Copo	Homo
Temperatura, °C	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
<b>Tercer reactor</b>							
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	600,05	601,19	720,60
Hidrógeno, g	0	<b>0,001</b>	0,001	0,001	<b>0</b>	0,001	0
1-buteno, g	35,5	30,01	30,03	30,04	60,01	60,04	0

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

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

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

5

Tabla 2

	CE1	E1	E2	CE2	CE3	E3	E4
<b>Polvo</b>							
Ml <sub>5</sub> , g/10 min	0,474	0,372	0,240	0,242	0,275	0,200	-
Ml <sub>21</sub> , g/10 min	13,83	10,80	7,38	7,23	6,40	4,81	0,145
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9565	0,9578	0,9555	0,9567	0,9441	0,9438	0,9534
IV, dl/g	-	-	-	-	-	-	9,00
Mw	276.413	244.279	291.295	319.487	252.160	306.468	868.813
Mn	8.877	8.724	8.843	8.472	8.016	7.637	24.107
Mz	2.788.607	2.370.678	3.401.041	4.135.007	1.638.224	2.643.953	5.112.060
PDI	31,14	28,00	32,94	37,71	31,46	40,13	36,04
<b>Microgránulos</b>							
Ml <sub>5</sub> , g/10 min	0,436	0,410	0,232	0,199	0,298	0,195	-
Ml <sub>21</sub> , g/10 min	14,46	11,68	7,876	6,696	7,485	4,604	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9577	0,9574	0,9568	0,9566	0,9442	0,9440	-
IV, dl/g	2,97	3,03	3,52	3,64	3,12	3,37	-
% de Cristalinidad, %	64,70	67,24	64,78	66,16	57,49	54,05	68,23
Impacto Charpy <sup>a</sup> 23 °C, kJ/m <sup>2</sup>	23,5	29,9	35,3	30,5	47,9	50,9	84,4
Módulo de flexión, MPa	1.130	1.210.	1.123.	1.123.	727	785	1.109

### Ejemplos relacionados con la composición

10

Para preparar un contenedor de la invención a partir de la composición de la invención anterior, se encontró sorprendentemente que se prefiere particularmente el subintervalo de la composición de polietileno multimodal que podría obtenerse usando el sistema de reactores de la invención. En detalle, se encontró que la composición adecuada para formar el contenedor de la invención es la siguiente y tiene las siguientes propiedades. Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se refieren a la composición relacionada con el contenedor.

15

Se incluyen en los ejemplos composiciones de polietileno para contenedores pequeños, medianos y grandes.

**Aplicaciones para contenedores pequeños (no de acuerdo con la invención)**

5 La composición de polietileno para aplicación en bidones y botellas se incluye en los ejemplos para contenedores pequeños. En la tabla 3 se muestran las condiciones del proceso y las propiedades del polímero. Los Ejemplos Inventivos E5, E6 y E7 se compararon con los Ejemplos Comparativos EC4, EC5 y EC6 para bidones. El Ejemplo Inventivo E8 se comparó con los Ejemplos Comparativos EC7 para botellas. En la Tabla 4 se muestran las propiedades físicas y mecánicas.

15 El Ejemplo Inventivo E5, E6, E7 y E8 se produjeron con el proceso de la invención para fabricar una composición de polietileno multimodal. El comonomero de 1-buteno se aplica para la copolimerización del Ejemplo Inventivo E5, E6 y E8 mientras que se usa 1-hexeno en el Ejemplo Inventivo E7.

El Ejemplo Comparativo EC4 era la resina comercial Marlex® HXM50100 que usa catalizador de cromo en el proceso Chevron Phillips Loop Slurry PE.

20 El Ejemplo Comparativo EC5 es la composición de polietileno multimodal producida por el proceso de la invención y que tiene la composición fuera del intervalo específico de composición para contenedores.

El Ejemplo Comparativo EC6 y EC7 eran composiciones de polietileno multimodal seleccionadas de los documentos US 2006/0074194 A1 y WO2004/056921 A1, respectivamente.

25 **Tabla 3: Condición del proceso y propiedades del polímero del Ejemplo Inventivo E5, E6, E7 y E8 y el Ejemplo Comparativo, EC4, EC5, EC6 y EC7.**

Condiciones de polimerización								
	Ejemplo Comparativo 4	Inventivo 5	Inventivo 6	Inventivo 7	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Inventivo 8
<b>1<sup>os</sup> Reactores</b>								
Razón de división (%)	N/A	47-48	50-52	50-52	50-52	45	46	44-46
Temperatura (°C)	N/A	81-85	81-85	81-85	81-85	N/A	N/A	81-85
Presión (kPa)	N/A	500-600	600-700	600-700	700-800	N/A	N/A	500-600
Hidrógeno (l/h)	N/A	95-100	135-140	80-85	161-165	N/A	N/A	130-135
<b>2<sup>os</sup> Reactores</b>								
Razón de división (%)	N/A	20-21	17-18	12-14	6-8	29	32	17-18
Temperatura (°C)	N/A	70-75	70-75	70-75	70-75	N/A	N/A	70-75
Presión (kPa)	N/A	150-300	150-300	150-300	150-300	N/A	N/A	150-300
Comonomero/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N/A	0,001-0,002	0,001-0,002	0,001-0,002	0,004-0,005	N/A	N/A	0,002-0,003
Eliminación de H <sub>2</sub> (%)	N/A	98,96	98,97	98,97	98,91	N/A	N/A	98,97
<b>3<sup>os</sup> Reactores</b>								
Razón de división (%)	N/A	31-32	29-31	37-38	40-42	26	22	37-39
Temperatura (°C)	N/A	70-75	70-75	70-75	70-75	N/A	N/A	70-75
Presión (kPa)	N/A	150-300	150-300	150-300	150-300	N/A	N/A	150-300
Hidrógeno (l/h)	N/A	30-35	11-15	4-7	0-2	N/A	N/A	35-40
Alimentación Comonomero/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N/A	0,01-0,015	0,01-0,015	0,1-0,15	0,009-0,011	N/A	N/A	0,002-0,0025
<b>Propiedades del polímero</b>								
Mw	213.927	287.680	289.586	344.356	N/A	N/A	N/A	231.117
Mn	18.152	14.134	13.654	11.505	N/A	N/A	N/A	11.044
Mw/Mn	11,79	20,41	21,21	29,93	N/A	N/A	N/A	20,93
Mz	1.879.128	1.881.789	1.870.039	2.829.938	N/A	N/A	N/A	1.872.020
Tipo de comonomero	1-Hexeno	1-Buteno	1-Buteno	1-Hexeno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno
Contenido de comonomero (% en moles)	0,28	0,45	0,42	0,47	N/A	N/A	N/A	0,47

**Tabla 4. Propiedades del polímero del Ejemplo Inventivo, E5, E6, E7 y E8 y el Ejemplo Comparativo, EC4, EC5, EC6 y EC7.**

<b>Propiedades físicas</b>								
	<b>Ejemplo Comparativo 4</b>	<b>Inventivo 5</b>	<b>Inventivo 6</b>	<b>Inventivo 7</b>	<b>Ejemplo Comparativo 5</b>	<b>Ejemplo Comparativo 6</b>	<b>Ejemplo Comparativo 7</b>	<b>Inventivo 8</b>
IM <sub>5</sub> (g/10 min)	0,263	0,307	0,286	0,222	0,236	0,400	0,950	1,15
Ml <sub>21</sub> (g/10 min)	7,44	7,02	7,47	7,45	7,51	N/A	N/A	N/A
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9520	0,9536	0,9553	0,9552	0,9546	0,9540	0,9570	0,9557
<b>Propiedades mecánicas</b>								
Impacto Charpy 23 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	23,4	23,6	23,8	30,9	22,83	16	12,3	11,8
Módulo de flexión (MPa)	931	1.006	1.037	1.010	949	N/A	N/A	1.124
<b>Propiedades de procesamiento</b>								
Razón de hinchamiento a $\gamma = 1400 \text{ s}^{-1}$	295 %	214 %	206 %	209 %	125 %	135 %	142 %	233 %
Valor de endurecimiento por alargamiento (eh) a una velocidad de 1 1/s	1,17	1	1	1,10	1	N/A	N/A	1
Valor de endurecimiento por alargamiento (eh) a una velocidad de 5 1/s	1,09	1	1	1,08	1	N/A	N/A	1
Tan (delta) a 600 rad/s	0,512	0,435	0,433	0,452	0,364	N/A	N/A	0,550

- 5 El polietileno producido con catalizador de cromo era generalmente conocido por su resistencia al fundido y razón de hinchamiento altas a las que contribuyen la ramificación de cadena larga, mientras que las propiedades mecánicas son aceptables para aplicaciones en contenedores. Las propiedades mecánicas de las invenciones, incluido el módulo de flexión y la resistencia al impacto Charpy, eran superiores a las de las técnicas anteriores (EC4 y EC6), especialmente cuando se utilizó 1-hexeno como comonomero en el componente del 2º y 3º reactores. El Ejemplo
- 10 Inventivo E7 también mostró una resistencia a la fusión equivalente a EC4 según lo determinado por la tasa de endurecimiento por alargamiento. El equilibrio de procesamiento y propiedades mecánicas fue aportado por las porciones de peso molecular ultra alto en las composiciones de polietileno multimodal de la invención. La mayor elasticidad de la composición de polietileno multimodal se detectó en la composición de la invención determinada por tan delta.

15 Se encontró una diferencia significativa cuando la composición de peso molecular ultra alto en el 2º reactor es superior al 10 % en peso. Esto se vio obviamente al comparar los resultados de los Ejemplos Inventivos (E5 y E6) con el Ejemplo Comparativo (EC5) producido usando el proceso de la invención. El equilibrio mecánico del módulo de flexión y el impacto Charpy de EC5 está de acuerdo con la ventaja del proceso de la invención, sin embargo, la

20 razón de hinchamiento es drásticamente más baja que la invención cuando la composición está fuera del intervalo de la reivindicación.

25 La evidencia respalda que el intervalo específico de composición de polietileno multimodal juega un papel importante en la razón de hinchamiento y proporciona un buen equilibrio de resistencia mecánica con propiedades de procesamiento para contenedores pequeños de moldeo por soplado.

#### **Aplicaciones para contenedores medianos y grandes**

- 30 La composición de polietileno para aplicaciones de tanques de combustible y contenedores intermedios a granel (IBC) se incluye en los ejemplos para contenedores medianos y grandes. En la tabla 5 se muestran las condiciones del proceso y las propiedades del polímero. Los Ejemplos Inventivos E9, E10 y E11 se compararon con los Ejemplos Comparativos EC8, EC9 y EC10. En la Tabla 6 se muestran las propiedades físicas y mecánicas.

Los Ejemplos Inventivos E9, E10 y E11 se produjeron con el proceso de la invención para fabricar una composición de polietileno multimodal. El comonómero de 1-buteno se aplica para la copolimerización del Ejemplo Inventivo E9 y E10, mientras que el 1-hexeno se usa en el Ejemplo Inventivo E11.

5 El Ejemplo Comparativo EC8 y EC9 eran resinas comerciales que usan catalizador de cromo en el proceso Chevron Phillips Loop Slurry PE. El EC8 y el EC9 son Novatec® HB111R y Titanex® HM4560UA, respectivamente.

10 El Ejemplo Comparativo EC10 era una composición de polietileno multimodal seleccionada del documento US 8.802.768 B2.

**Tabla 5. Condición de proceso del Ejemplo Inventivo, E9, E10, E11 y Ejemplo Comparativo, EC8, EC9 y EC10.**

Condiciones de polimerización						
	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Inventivo 9	Inventivo 10	Inventivo 11	Ejemplo Comparativo 10
<b>1<sup>os</sup> Reactores</b>						
Razón de división (%)	N/A	N/A	47-49	48-50	50-52	50
Temperatura (°C)	N/A	N/A	81-85	81-85	81-85	N/A
Presión (kPa)	N/A	N/A	500-550	550-600	600-700	N/A
Hidrógeno (l/h)	N/A	N/A	145-150	155-160	80-85	N/A
<b>2<sup>os</sup> Reactores</b>						
Razón de división (%)	N/A	N/A	19-21	19-21	12-14	27
Temperatura (°C)	N/A	N/A	70-75	70-75	70-75	N/A
Presión (kPa)	N/A	N/A	150-300	150-300	150-300	N/A
Comonómero/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N/A	N/A	0,002-0,0025	0,002-0,0025	0,001-0,002	N/A
Eliminación de H <sub>2</sub> (%)	N/A	N/A	99,02	99,08	98,97	N/A
<b>3<sup>os</sup> Reactores</b>						
Razón de división (%)	N/A	N/A	30-32	30-32	37-38	23
Temperatura (°C)	N/A	N/A	70-75	70-75	70-75	N/A
Presión (kPa)	N/A	N/A	150-300	150-300	150-300	N/A
Hidrógeno (l/h)	N/A	N/A	6-10	11-15	4-7	N/A
Alimentación comonómero/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N/A	N/A	0,05-0,06	0,05-0,06	0,1-0,15	N/A
<b>Estructura del polímero</b>						
Mw	278.486	251.179	279.068	254.592	344.356	-
Mn	16.086	12.552	13.429	11.770	11.505	-
Mw/Mn	17,31	20,02	20,78	21,63	29,93	-
Mz	2.957.950	2.506.738	1.536.565	1.509.257	2.829.938	-
Tipo de comonómero	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Buteno	1-Buteno	1-Hexeno	1-Buteno
Contenido de comonómero (% en moles)	0,47	0,39	0,74	0,63	0,47	N/A

**Tabla 6 Propiedades del polímero del Ejemplo Inventivo E9, E10, E11 y Ejemplo Comparativo EC8, EC9 y EC10.**

Propiedades físicas						
	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Inventivo 9	Inventivo 10	Inventivo 11	Ejemplo Comparativo 10
MI <sub>5</sub> (g/10 min)	0,194	0,302	0,256	0,258	0,222	N/A
MI <sub>21</sub> (g/10 min)	6,03	7,11	6,02	5,58	7,45	4,40
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9477	0,9499	0,9484	0,9516	0,9552	0,948
<b>Propiedades mecánicas</b>						
Resistencia al impacto Charpy 23 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	28,9	22,1	30,6	24,9	30,9	N/A

	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Inventivo 9	Inventivo 10	Inventivo 11	Ejemplo Comparativo 10
Resistencia al impacto Charpy - 40 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	12,3	8,8	12,4	12,9	18,9	N/A
Módulo de flexión (MPa)	835	847	866	914	1.010	N/A
FNCT <sup>b</sup> , agua (h)	70	N/A	> 700	N/A	N/A	N/A
<b>Propiedades de procesamiento</b>						
Razón de hinchamiento a $\dot{\gamma} = 1400 \text{ s}^{-1}$	285 %	290 %	193 %	189 %	209 %	163 %
Valor de endurecimiento por alargamiento (eh) a una velocidad de 1 1/s	1,16	1,01	1	1	1,10	1
Valor de endurecimiento por alargamiento (eh) a una velocidad de 5 1/s	1,11	1,05	1	1	1,08	1
Tan ( $\delta$ ) a 600 rad/s	0,532	0,485	0,407	0,411	0,407	-

5 Las invenciones para contenedores medianos y grandes muestran una tendencia similar de los resultados a los de contenedores pequeños. El Ejemplo Comparativo EC8 y EC9 producido mediante catalizador de cromo con comonomero de 1-hexeno proporciona una alta resistencia a la fusión y una razón de hinchamiento con un intervalo aceptable de propiedades mecánicas. Los Ejemplos Inventivos E9 y E10 con comonomero de 1-buteno proporcionan propiedades mecánicas equivalentes que incluyen módulo de flexión y resistencia al impacto Charpy como los del Ejemplo Comparativo EC8 y EC9 y más allá de las técnicas anteriores cuando se aplicó 1-hexeno como comonomero en la copolimerización del 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> componentes del reactor como se muestra en el Ejemplo Inventivo E11. FNCT<sup>b</sup> de la invención es obviamente mayor que en las técnicas anteriores.

10 La resistencia al alargamiento en estado fundido también era equivalente a los Ejemplos Comparativos, EC8 y EC9, que es más alto que el polietileno multimodal comparativo EC10. La razón de hinchamiento de la composición de polietileno multimodal como Ejemplo Comparativo EC10 fue menor que la de la invención, mientras que las propiedades mecánicas en la solicitud de patente US 8.802.768 B2 no se pueden comparar con los resultados de las pruebas de la invención.

15 El buen equilibrio de procesamiento y propiedades mecánicas fue aportado por las porciones de peso molecular ultra alto en las composiciones de polietileno multimodal de la invención.

20 La evidencia respalda que el intervalo específico de composición de polietileno multimodal juega un papel importante en la razón de hinchamiento y proporciona un buen equilibrio de resistencia mecánica con propiedades de procesamiento para contenedores de moldeo por soplado de tamaño medio y grande.

## REIVINDICACIONES

1. Contenedor que comprende una composición de polietileno multimodal obtenible por un proceso, para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactor para un proceso de polimerización de polietileno multimodal del sistema de reactor, 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, soplante, eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización 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;
- comprendiendo el proceso;
- (i) polimerizar etileno en ausencia de comonómero para obtener un homopolímero en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema catalítico, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad de 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 de 20.000 a 90.000 g/mol, una densidad de  $\geq 0,965$  g/cm<sup>3</sup> y un MI<sub>2</sub> de 10 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/cm<sup>3</sup> y un MI<sub>2</sub> de 0,1 a 10 g/10 min;
- (ii) eliminar en la unidad de eliminación de hidrógeno del 98,0 al 99,8 % en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla de la suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>4-12</sub> en el segundo reactor en presencia de un sistema catalítico, 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 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 de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- (iv) polimerizar etileno y, opcionalmente, comonómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>4-12</sub> en el tercer reactor en presencia de un sistema catalítico, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo de 0,1-70 % en moles, preferiblemente 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 de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol
- o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular promedio en peso de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol;
- comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- (A) de 40 a 65 por ciento en peso, frecuentemente de 40 a 55 por ciento en peso, más preferido de 45 a 52 por ciento en peso, del polietileno de bajo peso molecular;
- (B) de 10 a 40 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 30 por ciento en peso, más preferido de 12 a 25 por ciento en peso, del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto; y
- (C) de 10 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 25 a 45 por ciento en peso, más preferido de 30 a 40 por ciento en peso, del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto;
- en donde el contenedor tiene una capacidad volumétrica de 500 l a 2.000 l.
2. El contenedor de acuerdo con 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), más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs).
3. El contenedor de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la unidad de eliminación de hidrógeno contiene además una columna de separación para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
4. El contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la eliminación es la eliminación de 98,0-99,8 % en peso del hidrógeno, más preferible de 98,0-99,5 % en peso, y más preferido de 98,0 a 99,1 % en peso.



5. El contenedor de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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).
- 5 6. El contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 200.000 a 400.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.
- 10 7. El contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en número de 8.000 a 25.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 20.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.
- 15 8. El contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.200.000 a 4.000.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación en gel.
- 20 9. El contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,945 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>, de acuerdo con ASTM D 1505 y/o un MI<sub>5</sub> de 0,01 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 5 g/10 min, y/o un MI<sub>21</sub> de 0,2 a 230 g/10 min, preferiblemente de 1,0 a 115 g/10 min.
10. Contenedor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se puede obtener por moldeo por soplado, laminado o termoformado.