

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 793**

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)  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016** **E 16188318 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3293205**

54 Título: **Proceso para la preparación de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2020**

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:

**PIYAWAN, TIYAPIBOONCHALYA;**  
**PATCHARIN, SAMPHAWAMONTRI y**  
**WARACHAD, KLOMKAMOL**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**Observaciones:**

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

ES 2 758 793 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**

Proceso para la preparación de polietileno multimodal

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de polietileno multimodal usando un sistema de reactores.

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 WO 2008/049551 A1 divulga una composición de moldeado de polietileno multimodal para producir tuberías.

El documento US2010/010163 A1 divulga una composición de moldeado de polietileno para producir partes acabadas moldeadas por inyección.

30 El documento EP 2 354 184 A1 divulga una composición de moldeado de polietileno y discute las propiedades mecánicas del 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 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.

40 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.

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 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.

50 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 una bomba de transferencia de suspensión. Además, es necesario solvente de reposición caliente antes de transferir la suspensión en el siguiente recipiente de vaporización.

55 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 prepolymerización para hacer una fracción de peso molecular ultra alto.

60 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.

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 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.

10 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  $\alpha$ -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.

15 Incluso aunque se conocen muchos procesos para preparar polietileno multimodal 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.

20 Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de reactores y un proceso para preparar polietileno multimodal que supere 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.

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

El objeto se logra mediante un proceso para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, que comprende:

- 30 (a) un primer reactor;  
 (b) una unidad de eliminación de hidrógeno 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, soplador, eyector o una combinación de los mismos, el equipo de despresurización permite ajustar una presión de operación a una presión en un intervalo de 10-200 kPa (abs);  
 35 (c) el segundo reactor; y  
 (d) un tercer reactor;

el proceso comprende:

- 40 (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 que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000 a 90.000 g/mol o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000 a 150.000 g/mol; en  
 45 donde el polietileno de bajo peso molecular, respectivamente el polietileno de peso molecular medio, tiene una densidad  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ , y el polietileno de bajo peso molecular tiene  $MI_2$  en el intervalo de 10 a 1.000 g/10 min y el polietileno de peso molecular medio tiene  $MI_2$  en el intervalo 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  
 50 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  $\alpha$ -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  
 55 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  $\alpha$ -olefina 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 1-70% en mol, preferiblemente del 1-60% en mol con  
 60 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 homopolímero o copolímero de 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.  
 65

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.

“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.

10 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.

Preferiblemente, la eliminación es eliminación 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.

20 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).

25 Preferiblemente, la etapa (a) produce el polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio, la etapa (c) produce polietileno de alto peso molecular o el polietileno de peso molecular ultra alto, y la etapa (d) produce polietileno de alto peso molecular o el polietileno de peso molecular ultra alto, siempre que solo una de las etapas (c) y (d) produzca polietileno de alto peso molecular y la otra de las etapas (c) y (d) produzca polietileno de peso molecular ultra alto.

30 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polietileno de bajo peso molecular, o 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.

35 En el presente documento se describe una composición de polietileno multimodal obtenible mediante el proceso inventivo, que comprende:

- (A) de 30 a 65 partes en peso del polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio;
- (B) de 5 a 40 partes en peso del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de peso molecular ultra alto; y
- 40 (C) de 10 a 60 partes en peso del segundo polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de peso molecular ultra alto.

45 La composición de polietileno multimodal puede tener un peso molecular promedio en peso desde 80.000 a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 150.000 a 3.000.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.

La composición de polietileno multimodal puede tener un peso molecular promedio en número desde 5.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 a 80.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.

50 La composición de polietileno multimodal puede tener un peso molecular promedio Z desde 1.000.000 a 10.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 8.000.000 g/mol, medido por cromatografía de permeabilidad en gel.

La composición de polietileno multimodal puede tener una densidad de 0,930 a 0,965 g/cm<sup>3</sup> según ASTM D 1505 y/o un índice de fluidez  $MI_5$  desde 0,01 a 50 g/10 min, y/o  $MI_{21}$  desde 0,05 a 800 g/10 min y/o una viscosidad intrínseca desde 1,5 a 30 medida según ISO 1628-3.

55 En formas de realización preferidas del proceso inventivo “comprender” es “consistir en”.

En formas de realización preferidas “partes en peso” es “porcentaje en peso”.

60 Las formas de realización anteriores mencionadas que son preferidas produjeron propiedades mecánicas incluso más mejoradas de la composición de polietileno multimodal obtenida. 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.

El proceso inventivo usa 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.

5 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 base de metaloceno y catalizador 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.

10 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 comonómero de  $\alpha$ -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.

15 La polimerización en el primer, el segundo y el tercer reactor se realiza en diferentes condiciones de proceso. Estas pueden ser la variación en concentración de etileno e hidrógeno en la fase vapor, la temperatura o cantidad de comonómero 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. Preferiblemente, se produce polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio en el primer reactor, mientras que se produce polietileno de peso molecular alto o ultra alto en el segundo y tercer reactor respectivamente.

20 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).

25 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.

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

35 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.

40 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 ( $M_w$ ) de más de 150.000 a 5.000.000 g/mol.

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

50 Para obtener las propiedades mejoradas de polietileno, 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 70-90°C, preferiblemente 80-85°C. Se alimenta hidrógeno al primer reactor de modo que se controle el peso molecular del polietileno. 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 0,01-95% molar, preferiblemente el 0,01-90% molar.

55 Antes de ser alimentado al segundo reactor, la suspensión obtenida en el 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 una combinación de bomba de vacío, compresor, soplador 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 polietileno 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 65-90°C, preferiblemente 68-80°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 comonomero de  $\alpha$ -olefina para formar polietileno HMW1 en presencia del polietileno LMW o MMW obtenido del primer reactor. El comonomero de  $\alpha$ -olefina que es útil para la copolimerización incluye C<sub>4-12</sub>, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

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

El HMW2 se produce en el tercer reactor por copolimerización de etileno con opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina en presencia de LMW o MMW y HWM1 obtenidos del primer y segundo reactor. El comonomero de  $\alpha$ -olefina que es útil para la copolimerización incluye C<sub>4-12</sub>, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

Con el fin de obtener la densidad 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 presión de polimerización en el tercer reactor varía desde 150-900 kPa, preferiblemente 150-600 kPa, y está controlada por la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

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

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

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

MI<sub>2</sub>, MI<sub>5</sub>, MI<sub>21</sub>: El índice de fluidez (MI) 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.

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.

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.

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.

5

#### Viscosidad intrínseca (IV)

El método de prueba cubre la determinación de la viscosidad de solución diluida de HDPE a 135°C o 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.

10

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.

15

Resistencia al choque de Charpy: La resistencia al choque de Charpy se determina según ISO179 a 23°C y se muestra en la unidad kJ/m<sup>2</sup>.

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.

20

### **Experimental y ejemplos**

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 comercial disponible. La preparación de catalizador adecuado se describe, por ejemplo, en la patente húngara con número de solicitud 0800771R. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para hacer un polietileno de peso molecular bajo o medio. 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 (abs) 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 comonómero 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, comonómero, hexano y/o hidrógeno en el tercer reactor.

25

30

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 (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió después 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 tercero se llevó a cabo una copolimerización al alimentar 1-buteno como comonómero.

40

45

#### 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 operó a una presión de 115 kPa (abs). 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 comparado con las propiedades del ejemplo comparativo 1.

50

55

#### 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 operó a una presión de 105 kPa (abs). 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

5 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 (abs). 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 de EC2 era bastante similar a un índice de fluidez final de E2. Se mostró una disminución en el impacto de Charpy en EC2 comparado con E2.

#### Ejemplo comparativo 3 (EC3)

10 Se produjo un homopolímero en un primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir tal 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 (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió después al segundo reactor para producir un primer polímero de alto peso molecular. En el segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización al alimentar 1-buteno como comonomero. Por último, el polímero 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 densidad del polímero final cuando se produjo copolímero tanto en el segundo como en el tercer reactor.

#### 20 Ejemplo 3 (E3)

25 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, se revela una mejora del equilibrio rigidez-impacto cuando el porcentaje de hidrogeno residual eliminado aumenta comprado con las propiedades del ejemplo comparativo 3.

#### 30 Ejemplo 4 (E4)

35 Se produjo un homopolímero en el primer reactor para obtener una porción de peso molecular medio antes de transferir tal polímero a una unidad de eliminación de hidrógeno. La unidad de eliminación de hidrógeno se operó a una presión de 105 kPa (abs) para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El hidrógeno residual del primer reactor se eliminó a un nivel del 98,9% en peso. El polímero de peso molecular medio se transfirió después al segundo reactor para producir un primer polímero de peso molecular ultra alto. Por último, el polímero producido en el segundo reactor se transfirió a un tercer reactor para crear un segundo polímero de peso molecular ultra alto. El segundo y tercer reactores se operan en polimerización de polietileno empobrecido en hidrógeno. El polietileno de peso molecular ultra alto procesable in situ se produce mediante esta operación de proceso produce una mejora excelente de la resistencia al choque de Charpy mientras que aún mantenía el módulo de flexión. Se sabía que el UHMWPE convencional con IV muy alta era incapaz de que se midiera  $M_{121}$ . El ejemplo inventivo E4 con IV de 9 dl/g muestra buena capacidad de flujo más allá de la técnica conocida.

Tabla 1

	EC1	E1	E2	EC2	EC3	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	97,9	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	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	600,02	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

- 5 W<sub>A</sub> significa porcentaje en peso del polímero en el primer reactor  
W<sub>B</sub> significa porcentaje en peso del polímero en el segundo reactor  
W<sub>C</sub> significa porcentaje en peso del polímero en el tercer reactor

Tabla 2

	EC1	E1	E2	EC2	EC3	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>Pella</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	
Cristalinidad, %	64,70	67,24	64,78	66,16	57,49	54,05	68,23
Charpy, 23°C, kJ/m <sup>2</sup>	23,5	29,9	35,3	30,5	47,9	50,9	84,4
Módulo de flexión, MPa	1.130	1.210.	1.123.	1.123.	727	785	1.109

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores para un proceso de polimerización de polietileno multimodal, que comprende:
- 5
- (a) un primer reactor;
  - (b) una unidad de eliminación de hidrógeno organizada entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, preferiblemente seleccionado de una bomba de vacío, compresor, soplador, eyector o una combinación de los mismos, el
  - 10 equipo de despresurización permite ajustar una presión de operación a una presión en el intervalo de 100-200 kPa (abs);
  - (c) el segundo reactor; y
  - (d) un tercer reactor;
- 15 comprendiendo el proceso:
- (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 metalloceno, 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 que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000 a 90.000 g/mol o un polietileno de peso molecular medio que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000 a 150.000 g/mol; en donde el polietileno de bajo peso molecular, respectivamente el polietileno de peso molecular medio, tiene una densidad  $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ , medida según ASTM D 1505, y el polietileno de bajo peso molecular tiene  $MI_2$  medido según las condiciones de ensayo de ASTM D 1238 en el intervalo de 10 a 1.000 g/10 min y el polietileno de peso molecular medio tiene  $MI_2$  en el intervalo 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;
  - 20 (c) polimerizar etileno y opcionalmente comonomero de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_{12}$  en el segundo reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metalloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio 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 comonomero de  $\alpha$ -olefina en el tercer reactor en presencia de un sistema catalizador, seleccionado de catalizador Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 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 que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) 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 (Mw) de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol.
  - 25
  - 30
  - 35
  - 40
  - 45
2. El proceso 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).
- 50
3. El proceso 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.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la eliminación es la eliminación del 98,0-99,7% del hidrógeno, más preferiblemente del 98,0-99,5% y lo más preferiblemente del 98,0 al 99,1%.
- 55
5. El proceso 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).