

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 704**

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 23/04 (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 16188319 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019** **EP 3293206**

54 Título: **Tubería de polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2020

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:

NATTHAPORN, SUCHAO-IN y
WARACHAD, KLOMKAMOL

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

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

ES 2 767 704 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tubería de polietileno multimodal

La presente invención se refiere a una composición de polietileno multimodal, así como al uso de la tubería formada usando dicha composición de polietileno multimodal.

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

10 En la técnica anterior, se emplea polimerización de polietileno multimodal para producir polímeros que tienen pesos moleculares diferentes creando cada fracción de resina en reactores separados. Se produce una fracción de bajo peso molecular en un reactor usando un exceso de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero adecuado para proporcionar buena procesabilidad del polímero final. Una fracción de alto peso molecular que tiene influencia en las propiedades físicas y se produce en condiciones de polimerización con baja 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, debe extraerse todo el hidrógeno del primer reactor antes de que el polímero en suspensión polimerizado se haga pasar a un segundo reactor en el que tiene lugar la producción de polímero de alto peso molecular.

20 El documento US2010/0092709 A1 describe un procedimiento para preparar copolímeros de polietileno bimodal. La polimerización en un segundo reactor se hace funcionar a alta temperatura con una baja razón de comonomero con respecto a etileno y una baja razón de hidrógeno con respecto a etileno para obtener resinas que tienen resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia del fundido mejoradas.

25 El documento WO 2008/049551 A1 da a conocer una composición de moldeo de polietileno multimodal para producir tuberías, en la que la composición de moldeo de polietileno de distribución de masa molecular multimodal comprende tres homopolímeros y copolímeros diferentes en cantidades específicas y se prepara usando un catalizador de Ziegler en un procedimiento de polimerización en fase sólida y comprende adicionalmente un compuesto de polioxilo orgánico o un compuesto de polihidroxilo orgánico en una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso.

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

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

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

45 El documento EP 1 655 334 A1 da a conocer la producción multimodal de un polímero de etileno que se produce en un procedimiento en múltiples fases con un catalizador de Ziegler-Natta basado en $MgCl_2$. Las fases de la polimerización se realizan en el siguiente orden para conseguir en primer lugar un polímero de ultra alto peso molecular, seguido por conseguir un polímero de bajo peso molecular, y finalmente conseguir un polímero de alto peso molecular en la última etapa. El catalizador de polimerización se carga en una etapa de prepolimerización para obtener una fracción de ultra alto peso molecular.

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

55 El documento US 2009/0105422 A1 describe un procedimiento para producir un polietileno multimodal. La polimerización se lleva a cabo en tres reactores en cascada, en los que el peso molecular del polímero en cada reactor se controla mediante la presencia de hidrógeno. La concentración del 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.

5 El documento WO 2013/113797 describe un procedimiento para la preparación de polietileno que comprende tres etapas principales subsiguientes de etileno polimerizado, y al menos otra de α -olefina, para conseguir el polietileno con, respectivamente, un polímero de etileno de peso molecular más bajo, un primer polímero de etileno de peso molecular más alto y un segundo polímero de etileno de peso molecular más alto, según la secuencia de un primer reactor, un segundo reactor y un tercer reactor.

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

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

15 Un objeto adicional es proporcionar una composición de polietileno multimodal que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tenga propiedades mecánicas mejoradas, tales como el índice de Charpy.

20 Se conoce bien en la técnica que las tuberías de polietileno se usan ampliamente en diversas aplicaciones industriales, en las que los fluidos pueden estar o no a presión. Según la norma ISO 9080, se haría una nueva designación de presión para PE para alcanzar los requisitos de PE125. Esto significa que las tuberías tienen una resistencia mínima requerida (MRS) de 12,5 MPa durante 50 años a 20°C sin fracturarse. Con el fin de mejorar la resistencia a la presión hidrostática del PE100 convencional al rendimiento de PE125, se requiere o bien una mayor ordenada en el origen o bien una pendiente disminuida de la ductilidad.

También se conoce y se da a conocer la incorporación de un polímero de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) en una composición de polietileno como copolímero, por ejemplo, los documentos WO 2007/042216, WO 96/18677 y WO 2006/092378.

25 El documento EP 1201713 A1 dio a conocer la combinación de una fracción de polietileno de alto peso molecular que contiene un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,928 g/cm³ y una fracción de polietileno de bajo peso molecular que comprende un polietileno de alta densidad con una densidad de al menos 0,969 g/cm³.

30 La combinación del 10% de polietileno UHMW en el 90% de HDPE bimodal usando una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria a través de extrusión se notificó en el documento EP 2743 305 A1. Sin embargo, se requirió la extrusión durante al menos 3-4 veces para dispersar la matriz de UHMW y HDPE. Este es también el principal problema para el HDPE que contiene UHMWPE en la polimerización bimodal notificada en el documento EP 1417260 B1. Por estos motivos, el contenido del polietileno UHMW debe referirse a cargas limitadas.

35 Por tanto, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una tubería formada por una composición de polietileno multimodal que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tenga propiedades mecánicas mejoradas y que permita que la tubería resista un esfuerzo de pared de 12,5 MPa a 20°C sin fracturarse. Se desea producir un UHMWPE en una matriz de polietileno multimodal de alta densidad en cargas relevantes comercialmente sin extrusión múltiple. Además, la ventaja de la incorporación de UHMW en la tubería de PE multimodal es la resistencia al pandeo para mantener dimensiones uniformes alrededor de la pared de la tubería frente al flujo por gravedad del polímero fundido durante la extrusión de la tubería.

40 Estos objetos se logran de acuerdo con la invención según el contenido de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones dependientes.

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

45 (a) un primer reactor;

(b) una unidad de extracción de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, seleccionado preferiblemente de una bomba de vacío, un compresor, un soplador, un eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización ajustar una presión de funcionamiento a una presión en un intervalo de 100 a 200 kPa (abs);

50 (c) el segundo reactor; y

(d) un tercer reactor;

comprendiendo el procedimiento;

- (i) polimerizar etileno en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20.000 a 90.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un Ml_2 en el intervalo 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, que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un Ml_2 en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min;
- (ii) extraer en la unidad de extracción de hidrógeno del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla en suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonómero de α -olefina de C4 a C12 en el segundo reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonómero de α -olefina de C4 a C12 en el tercer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, e hidrógeno, en el que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en moles, preferiblemente del 0,1-60% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el tercer reactor u opcionalmente ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 50 al 60 por ciento en peso del polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio;
- (B) del 10 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 15 por ciento en peso del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- (C) del 25 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 30 al 38 por ciento en peso del segundo copolímero de polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular, en la que la razón Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw con respecto al peso molecular promedio en número Mn de la composición de polietileno multimodal es desde 10 hasta 40, preferiblemente de 20 a 30, en la que Mw y Mn se determinan respectivamente mediante cromatografía de permeación en gel,
- en la que la composición de polietileno multimodal tiene una cristalinidad de al menos el 60%, preferiblemente desde el 60 hasta el 70% determinada mediante calorimetría diferencial de barrido.
- Preferiblemente, el equipo de despresurización permite ajustar la presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs), preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs).
- Preferiblemente, la unidad de extracción de hidrógeno contiene además una columna de agotamiento para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
- “Ausencia sustancial” a este respecto significa que el hidrógeno sólo está comprendido en el tercer reactor en una cantidad que no puede evitarse por medios técnicos.
- La mezcla en suspensión obtenida del primer reactor y sometida a la etapa de extracción de hidrógeno en la unidad de extracción de hidrógeno contiene todos los constituyentes sólidos y líquidos obtenidos en el primer reactor, en particular el polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio. Además, la mezcla en suspensión obtenida del primer reactor se satura con hidrógeno independientemente de la cantidad de hidrógeno usada en el primer reactor.
- Preferiblemente, la extracción es extrayendo el 98,0-99,8% en peso de hidrógeno, y más preferible del 98,0 al 99,5% en peso, y lo más preferido del 98,0 al 99,1% en peso.
- Preferiblemente, la presión de funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y más preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferido de 105 a 115 kPa (abs).
- Preferiblemente, la etapa (a) da como resultado el polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio, la etapa (c) da como resultado polietileno de alto peso molecular o el polietileno de ultra alto peso molecular,

y la etapa (d) da como resultado polietileno de alto peso molecular o el polietileno de ultra alto peso molecular.

5 El peso molecular promedio en peso (M_w) del polietileno de bajo peso molecular, el polietileno de peso molecular medio, el polietileno de alto peso molecular y el polietileno de ultra alto peso molecular descritos en el presente documento están en el intervalo de 20.000-90.000 g/mol (bajo), más de 90.000-150.000 g/mol (medio), más de 150.000-1.000.000 g/mol (alto) y más de 1.000.000-5.000.000 g/mol (ultra alto), respectivamente.

En una realización preferida, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 200.000 hasta 400.000 g/mol, preferiblemente de 250.000 a 350.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

10 Además, se prefiere que la composición de polietileno multimodal tenga un peso molecular promedio en número de desde 8.000 hasta 20.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 15.000 g/mol medido mediante cromatografía de permeación en gel.

Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de desde 800.000 hasta 3.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 2.500.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.

15 Preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de desde 0,945 hasta 0,965 g/cm³ preferiblemente desde 0,958 hasta 0,963 g/cm³ según la norma ISO 1183 y/o un índice de flujo del fundido MI_5 de desde 0,1 hasta 0,4 g/10 min, preferiblemente desde 0,15 hasta 0,3 g/10 min,

20 En otra realización, la composición de polietileno multimodal tiene un periodo de repetición de laminillas promedio que comprende una parte cristalina y una parte amorfa, en la que la parte cristalina tiene un grosor promedio de al menos 7,2 nm y la parte amorfa tiene un grosor promedio de al menos 19 nm.

Lo más preferiblemente, la composición de polietileno multimodal tiene una temperatura alfa de al menos 60°C, preferiblemente de al menos 63°C, más preferiblemente de 63 a 70°C, lo más preferido desde 63 hasta 65°C.

Finalmente, el objeto se logra mediante el uso de una tubería que comprende la composición de polietileno multimodal inventiva para aplicaciones a una presión de al menos 12,5 MPa.

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

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

30 Las realizaciones mencionadas anteriormente como preferidas 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. Asimismo, las realizaciones que se mencionó anteriormente que son más o las más preferidas dieron como resultado la mayor mejora de las propiedades mecánicas.

35 Los polímeros de polietileno multimodal se conocen bien en la técnica. Un sistema de polietileno multimodal normalmente consiste en un componente de alto peso molecular (HMW) y un componente de bajo peso molecular (LMW). El componente HMW contribuye a las buenas propiedades mecánicas para el sistema, mientras que el componente LMW proporciona buena procesabilidad. Pueden lograrse propiedades mecánicas mejoradas aumentando el peso molecular del componente HMW. La combinación de un polímero de polietileno multimodal de alta densidad específico con un componente de polietileno de ultra alto peso molecular de copolímero particular y una parte de polietileno de alto peso molecular de copolímero puede dar como resultado un polímero que proporciona las propiedades de equilibrio que cumplen los requisitos de PE125 y buen crecimiento de grietas lento (SCG) con buena resistencia al pandeo.

40

Además, estos componentes pueden combinarse de manera homogénea con la incorporación de pesos moleculares muy altos.

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

50 El polietileno empobrecido en hidrógeno del primer reactor afecta a la polimerización de alto peso molecular en los reactores posteriores. En particular, el alto peso molecular conduce a propiedades mecánicas mejoradas del polietileno, que es la ventaja para diversas aplicaciones de productos que incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión. El catalizador para producir la resina de polietileno multimodal de esta invención se selecciona de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de sitio único que incluye catalizador basado en metalloceno y catalizador no basado en metalloceno, o basado en cromo que podrían usarse, preferiblemente catalizador convencional de Ziegler-Natta o catalizador de sitio único. El catalizador se usa normalmente junto con cocatalizadores que se conocen bien en la técnica.

- El hidrocarburo inerte es preferiblemente hidrocarburo alifático incluyendo hexano, isohexano, heptano, isobutano. Preferiblemente, se usa hexano (lo más preferido n-hexano). En el primer reactor se polimerizan el catalizador de coordinación, etileno, hidrógeno y opcionalmente comonomero de α -olefina. Todo el producto obtenido del primer reactor se transfiere entonces a la unidad de extracción de hidrógeno para extraer del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno, gas sin reaccionar y algunos compuestos volátiles antes de alimentarse al segundo reactor para continuar la polimerización. El polietileno obtenido del segundo reactor es un polietileno bimodal que es la combinación del producto obtenido del primer reactor y del segundo reactor. Este polietileno bimodal se alimenta entonces al tercer reactor para continuar la polimerización. El polietileno multimodal (trimodal) final obtenido del tercer reactor es la mezcla de los polímeros de los reactores primero, segundo y tercero.
- La polimerización en los reactores primero, segundo y tercero se lleva a cabo en diferentes condiciones de procedimiento. Como resultado, el polietileno obtenido en cada reactor tiene un peso molecular diferente. Preferiblemente, en el primer reactor se produce polietileno de bajo peso molecular o polietileno de peso molecular medio, mientras que en los reactores segundo y tercero respectivamente se produce polietileno de alto peso molecular o polietileno de ultra alto peso molecular.
- El término primer reactor se refiere a la fase en la que se produce el polietileno de bajo peso molecular (LMW) o el polietileno de peso molecular medio (MMW). El término segundo reactor se refiere a la fase en la que se produce el primer polietileno de alto o ultra alto peso molecular (HMW1). El término tercer reactor se refiere a la fase en la que se produce el segundo polietileno de alto peso molecular o ultra alto peso molecular (HMW2).
- El término LMW se refiere al polímero de polietileno de bajo peso molecular polimerizado en el primer reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20.000-90.000 g/mol.
- El término MMW se refiere al polímero de polietileno de peso molecular medio polimerizado en el primer reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 90.000-150.000 g/mol.
- El término HMW1 se refiere al polímero de polietileno de alto o ultra alto peso molecular polimerizado en el segundo reactor que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 5.000.000 g/mol.
- El término HMW2 se refiere al polímero de polietileno de alto o ultra alto peso molecular polimerizado en el tercer reactor que tiene el peso molecular promedio en peso (Mw) de más de 150.000 a 5.000.000 g/mol.
- El LMW o MMW se produce en el primer reactor en ausencia de comonomero para obtener un homopolímero.
- Para obtener las propiedades mejoradas del polietileno de esta invención, se polimeriza etileno en el primer reactor en ausencia de comonomero para obtener polietileno MMW o polietileno LMW de alta densidad que tiene una densidad $\geq 0,965 \text{ g/cm}^3$ y un Ml_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 objetivo y el MI en el primer reactor, se controlan y se ajustan las condiciones de polimerización. La temperatura en el primer reactor oscila entre 70-90°C, preferiblemente 80-85°C. El hidrógeno se alimenta al primer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno en la fase de vapor puede variarse dependiendo del MI objetivo. Sin embargo, la razón molar preferida oscila entre 0,01-8,0, más preferiblemente 0,01-6,0. El primer reactor se hace funcionar a una presión de entre 250 y 900 kPa, preferiblemente de 400-850 kPa. La cantidad de hidrógeno presente en la fase de vapor del primer reactor está en el intervalo del 0,1-95% en moles, preferiblemente del 0,1-90% en moles.
- Antes de alimentarse al segundo reactor, la suspensión obtenida del primer reactor que contiene polietileno LMW o MMW preferiblemente en hexano se transfiere a una unidad de extracción de hidrógeno que puede tener un tambor para destilación súbita conectado con un equipo de despresurización que incluye preferiblemente uno o la combinación de bomba de vacío, compresor, soplador y eyector, donde la presión en el tambor para destilación súbita se reduce de modo que el gas volátil, sin reaccionar y el hidrógeno se extraen de la corriente de suspensión. La presión de funcionamiento de la unidad de extracción de hidrógeno normalmente oscila entre 103-145 kPa (abs), preferiblemente 104-130 kPa (abs) en la que puede extraerse del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno, preferiblemente del 98,0 al 99,5% en peso y lo más preferido del 98,0 al 99,1% en peso.
- En esta invención, cuando se extrae del 98,0 al 99,8% en peso de hidrógeno y la polimerización transcurre en estas condiciones de contenido de hidrógeno, puede lograrse así un polímero de peso molecular muy alto, y se mejoran la resistencia al impacto de Charpy y el módulo de flexión. Se encontró sorprendentemente que al trabajar fuera del intervalo del 98,0 al 99,8% en peso de extracción de hidrógeno, no pudo observarse en el mismo grado el efecto inventivo de obtener polímero de peso molecular muy alto y mejorar el impacto de Charpy y el módulo de flexión. El efecto fue más pronunciado en los intervalos mencionados como preferidos.
- Las condiciones de polimerización del segundo reactor son notablemente diferentes de las del primer reactor. La temperatura en el segundo reactor oscila entre 65-90°C, preferiblemente entre 68-80°C. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno no se controla en este reactor ya que el hidrógeno no se alimenta al segundo reactor. El hidrógeno en el segundo reactor es el hidrógeno que queda del primer reactor que permanece en la corriente en suspensión después de someterse a destilación súbita en la unidad de extracción de hidrógeno. La presión de polimerización en el segundo reactor oscila entre 100-3000 kPa, preferiblemente 150-900 kPa, más

preferiblemente 150-400 kPa.

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

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

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

El HMW2 se produce en el tercer reactor mediante la polimerización de etileno con opcionalmente comonomero de α -olefina en presencia de LMW o MMW y HMW1 obtenidos de los reactores primero y segundo. El comonomero de α -olefina que es útil para la copolimerización incluye C₄₋₁₂, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

Para obtener la densidad objetivo y el MI objetivo en el tercer reactor, se controlan y se ajustan las condiciones de polimerización. Sin embargo, las condiciones de polimerización del tercer reactor son notablemente diferentes de las de los reactores primero y segundo. La temperatura en el tercer reactor oscila entre 68-90°C, preferiblemente 68-80°C. Se alimenta opcionalmente hidrógeno al tercer reactor para controlar el peso molecular del polietileno. La razón molar de hidrógeno con respecto a etileno puede variarse dependiendo del MI objetivo. Sin embargo, la razón molar preferida oscila entre 0,01-2,0. La presión de polimerización en el tercer reactor oscila entre 250-900 kPa, preferiblemente 250-600 kPa, y se controla mediante la adición de gas inerte tal como nitrógeno.

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

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

Definiciones y métodos de medición

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

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

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

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

Viscosidad intrínseca (IV): El método de ensayo cubre la determinación de la viscosidad de la disolución diluida de HDPE a 135°C o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) a 150°C. La disolución polimérica se preparó disolviendo el polímero en decalina con estabilizador al 0,2% p/v (Irganox 1010 o equivalente). Se facilitan los detalles para la determinación de IV según la norma ASTM D2515.

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

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

Cristalinidad: La cristalinidad se usa frecuentemente para la caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D 3418. Las muestras se identificaron mediante la temperatura pico y la entalpía, así como se calculó el % de cristalinidad a partir del área del pico. Peso molecular e índice de polidispersidad (PDI): El peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio Z (Mz) en g/mol se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El

índice de polidispersidad se calculó mediante Mw/Mn. Se disolvieron alrededor de 8 mg de muestra en 8 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160°C durante 90 min. Entonces se inyectó la disolución de muestra, 200 µl, en la GPC de alta temperatura con IR5, un detector de infrarrojos (Polymer Char, España) con una velocidad de flujo de 0,5 ml/min a 145°C en la zona de columna y de 160°C en la zona de detector. Los datos se procesaron mediante el software GPC One®, Polymer Char, España.

Esfuerzo a la fluencia: Los ensayos de tracción se realizaron alargando una muestra y midiendo el portador de carga siguiendo la dimensión de la muestra usando una máquina de ensayos Universal. A partir de la curva de esfuerzo-deformación pueden extraerse una variedad de propiedades de tracción. El esfuerzo de tracción a la fluencia es el punto con un aumento en la deformación que no da como resultado un aumento en el esfuerzo.

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

Grosor de laminillas (L): Se analizaron los parámetros de estructura mediante análisis de rayos X de sincrotrón en términos de la medición de dispersión de rayos X de ángulo pequeño, SAXS y difracción de rayos X de ángulo amplio, WAXD. La energía de la radiación de rayos X es de 9 KeV con la longitud de onda de 0,1540 nm. Todas las muestras (polvo de polietileno) se precalentaron a 170°C durante 5 minutos y luego se comprimieron en una placa de aluminio de 1,0 x 1,0 x 0,5 cm³ a la misma temperatura bajo presión a 30 MPa durante 4 minutos. Tras esto, todas las muestras se extrajeron inmediatamente a temperatura ambiente.

El periodo de repetición de laminillas promedio se determinó mediante el uso de la representación gráfica de las intensidades de dispersión corregidas de Lorenz en función del vector de dispersión tal como sigue:

$$L = \frac{2\pi}{q_m}$$

donde L es el periodo de repetición de laminillas promedio y q_m es la posición de pico máxima del vector de dispersión.

Se calcularon otros parámetros de estructuras incluyendo un grosor cristalino promedio (L_c) y un grosor amorfo promedio (L_a) por medio de la función de correlación unidimensional (ID) normalizada. La ecuación es la siguiente:

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z + z') - \langle \eta \rangle] \rangle = 2 \int_0^{\infty} (\pi)^{-1} q^2 I(q) \cos(qz) dq$$

donde $\langle \rangle$ se designa como el promedio del conjunto. $\eta(z)$ y $\langle \eta \rangle$ son la densidad electrónica a lo largo de la densidad laminar normal y la electrónica promedio, respectivamente. q es el vector de dispersión y $I(q)$ es la intensidad en la posición q . Finalmente, L_c se estima a partir de la representación gráfica entre $K(z)$ y z tal como se muestra en la figura a continuación. El grosor amorfo puede evaluarse usando esta ecuación: $L = L_c + L_a$.

Análisis mecánico dinámico (DMA): Se realizaron mediciones de DMA en modo de tracción usando un instrumento de TA Q800. Se precalentó la muestra a 170°C durante 5 minutos y luego se comprimió a presión (30 bar) a 170°C durante 4 minutos. Se cortó la muestra en la forma rectangular de 0,65 x 2 x 0,05 cm³. Se cargó la muestra con recorrido de fuerza al 125% y se moduló la deformación con una amplitud del 0,03% a una frecuencia de 40 Hz. Se cambió la temperatura de manera continua a una velocidad de calentamiento de 1°C/min desde -70°C hasta 120°C. El resultado obtenido a partir de DMA es una temperatura de procedimiento de relajación α .

Módulo de endurecimiento por deformación $\langle G_p \rangle$: El módulo de endurecimiento por deformación puede determinarse según la norma ISO 18488:2015(E). En resumen, se preparó una hoja comprimida a partir de granza compuesta usando moldeo por compresión a 180°C. El grosor de la hoja comprimida estará en el intervalo de 0,3+0,05/-0,03 mm. Tras presionar, las muestras se recocieron a 120±2°C durante 1 hora. Entonces, se enfrió lentamente la muestra hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de menos de 2°C/min. Se punzonaron las muestras de prueba a partir de las hojas sometidas a presión siguiendo la norma ISO 1872-2. La medición es en principio un ensayo de tracción convencional con una célula de carga de 200 N. Antes de someter a ensayo, la muestra se mantuvo a 80°C durante 30 min para permitir el equilibrio térmico. La muestra de ensayo se extiende a velocidad constante de 20±2 mm/min hasta que la deformación real alcanza 12.

El módulo de endurecimiento por deformación $\langle G_p \rangle$ se calcula como el cociente diferencial promedio:

El promedio abarca los N cocientes diferenciales:

$$\langle Gp \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i}$$

El cálculo de $\langle Gp \rangle$ se realiza normalmente entre la razón de estiramiento de 8 y 12 y se expresa en la unidad MPa.

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

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

Resistencia a la presión: La resistencia a la presión se evaluó en tuberías de 32 mm de SDR 11 producidas por prensas extrusoras CINCINNATI según la norma ISO 1167. El tiempo hasta el fallo se determina en horas.

Ensayos experimentales y ejemplos

- 10 Ejemplos relacionados con la composición de polietileno multimodal

La preparación de polietileno de densidad media o alta se realizó en tres reactores en serie. Se alimentaron etileno, hidrógeno, hexano, catalizador y cocatalizador de TEA (trietilaluminio) a un primer reactor en las cantidades mostradas en la tabla 1. Se usó un catalizador de Ziegler-Natta disponible comercial. La preparación del catalizador se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente húngara 08 00771r. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo para obtener un polietileno de bajo peso molecular o un polietileno de peso molecular medio. Todo el polímero en suspensión polimerizado del primer reactor se transfirió entonces a una unidad de extracción de hidrógeno para extraer el gas sin reaccionar y algo de hexano del polímero. La presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno se varió en un intervalo de 100 a 115 kPa (abs), donde el hidrógeno residual se extrajo en más del 98% en peso pero no en más del 99,8% en peso de hexano antes de transferirse a un segundo reactor de polimerización. Se alimentaron algo de hexano, etileno y/o comonomero recientes al segundo reactor para producir el primer polietileno de alto peso molecular (HMW1). Todo el polímero polimerizado del segundo reactor se alimentó al tercer reactor que produce el segundo polietileno de alto peso molecular (HMW2). Se alimentaron etileno, comonomero, hexano y/o hidrógeno al tercer reactor.

Ejemplo comparativo 1 (EC1)

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

Ejemplo 1 (E1) (no según la invención)

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

Ejemplo 2 (E2) (no según la invención)

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

Ejemplo comparativo 2 (EC2)

- 50 El ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo comparativo 1, excepto en que la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 102 kPa (abs). El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo en una cantidad del 99,9% en peso. El funcionamiento de la unidad de extracción de

hidrógeno a esta presión conduce a una expansión de una variedad de propiedades del polímero.

Tal como se observa en la tabla 2, la velocidad de flujo del fundido final y la densidad de EC2 fueron bastante similares a la velocidad de flujo del fundido final y la densidad de E2. Se demostró una disminución de la resistencia al impacto de Charpy en EC2 en comparación con E2.

5 Ejemplo comparativo 3 (EC3)

Se produjo un homopolímero en un primer reactor para obtener una porción de bajo peso molecular antes de transferir el polímero a la unidad de extracción de hidrógeno. La mezcla de reactantes se introdujo en la unidad de extracción de hidrógeno para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El residuo de hidrógeno se extrajo en una cantidad del 97,9% en peso cuando la unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a la presión de 150 kPa (abs). El polímero de bajo peso molecular se transfirió entonces a un segundo reactor para producir un polímero de ultra alto peso molecular. En el segundo reactor, se llevó a cabo una copolimerización alimentando 1-buteno como comonómero. Finalmente, el copolímero bimodal *in situ* del segundo reactor se transfirió a un tercer reactor para crear una porción de copolímero de alto peso molecular. Las propiedades características de estos polímeros multimodales se muestran en la tabla 2. Pudo obtenerse una mejora significativa en la resistencia al impacto de Charpy a temperatura ambiente al disminuir la densidad del polímero final cuando se produjo el copolímero tanto en el segundo como en el tercer reactor.

Ejemplo 3 (E3) (no según la invención)

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

Ejemplo 4 (E4)

Se produjo un homopolímero en el primer reactor para obtener una porción de peso molecular medio antes de transferir tal polímero a la unidad de extracción de hidrógeno. La unidad de extracción de hidrógeno se hizo funcionar a una presión de 105 kPa (abs) para separar la mezcla sin reaccionar del polímero. El residuo de hidrógeno del primer reactor se extrajo en una cantidad del 98,9% en peso. El polímero de peso molecular medio se transfirió entonces al segundo reactor para producir un primer polímero de ultra alto peso molecular. Finalmente, el polímero producido del segundo reactor se transfirió al tercer reactor para crear un segundo polímero de ultra alto peso molecular. Los reactores segundo y tercero se hacen funcionar en condiciones de polimerización de polietileno empobrecido en hidrógeno. El polietileno de ultra alto peso molecular procesable *in situ* que se produce mediante esta operación de procedimiento conduce a una excelente mejora de la resistencia al impacto de Charpy mientras se mantiene aún el módulo de flexión. Se sabía que en el UHMWPE convencional con IV muy alta no podía medirse el MI21. El ejemplo inventivo E4 con IV de 9 dl/g muestra una buena capacidad de flujo del fundido más allá de la técnica conocida.

Tabla 1

| | EC1 | E1 | E2 | EC2 | EC3 | E3 | E4 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|
| W _A , % | 55 | 55 | 55 | 55 | 45 | 45 | 30 |
| W _B , % | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | 25 | 30 |
| W _C , % | 25 | 25 | 25 | 25 | 30 | 30 | 40 |
| Primer reactor | | | | | | | |
| Tipo de polimerización | Homo. | Homo. | Homo. | Homo. | Homo. | Homo. | Homo. |
| Temperatura, °C | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Presión total, kPa | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 |
| Etileno, g | 1.100,72 | 1.100,70 | 1.100,86 | 1.100,74 | 900,30 | 900,30 | 540,50 |
| Hidrógeno, g | 1,62 | 1,62 | 1,55 | 1,55 | 2,97 | 2,99 | 1,34 |
| Presión, kPa (abs) | 150 | 115 | 105 | 102 | 150 | 105 | 105 |
| Extracción de hidrógeno, % | 97,6 | 98,0 | 99,1 | 99,9 | 97,9 | 98,8 | 98,9 |
| Segundo reactor | | | | | | | |
| Tipo de polimerización | Homo. | Homo. | Homo. | Homo. | Copo. | Copo. | Homo. |
| Temperatura, °C | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Presión total, kPa | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 400 |
| Etileno, g | 400,52 | 400,81 | 400,35 | 400,06 | 500,17 | 500,31 | 540,36 |
| Hidrógeno, g | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1-buteno, g | 0 | 0 | 0 | 0 | 18,84 | 18,91 | 0 |
| Tercer reactor | | | | | | | |
| Tipo de polimerización | Copo. | Copo. | Copo. | Copo. | Copo. | Copo. | Homo. |
| Temperatura, °C | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 80 |
| Presión total, kPa | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 600 |
| Etileno, g | 500,74 | 500,11 | 500,30 | 500,63 | 600,02 | 601,19 | 720,60 |
| Hidrógeno, g | 0 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0,001 | 0 |
| 1-buteno, g | 35,05 | 30,01 | 30,03 | 30,04 | 60,01 | 60,04 | 0 |

W_A significa porcentaje en peso de polímero en el primer reactor

W_B significa porcentaje en peso de polímero en el segundo reactor

W_C significa porcentaje en peso de polímero en el tercer reactor

Tabla 2

| | EC1 | E1 | E2 | EC2 | EC3 | E3 | E4 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Polvo | | | | | | | |
| MI ₅ ^a , g/10 min | 0,474 | 0,372 | 0,240 | 0,242 | 0,275 | 0,200 | - |
| MI ₂₁ ^a , g/10 min | 13,83 | 10,80 | 7,38 | 7,23 | 6,40 | 4,81 | 0,145 |
| Densidad, g/cm ³ | 0,9565 | 0,9578 | 0,9555 | 0,9567 | 0,9441 | 0,9438 | 0,9534 |
| IV, dl/g | | - | - | - | - | - | 9,00 |
| Mw | 276.413 | 244.279 | 291.295 | 319.487 | 252.160 | 306.468 | 868.813 |
| Mn | 8.877 | 8.724 | 8.843 | 8.472 | 8.016 | 7.637 | 24.107 |
| Mz | 2.788.607 | 2.370.678 | 3.401.041 | 4.135.007 | 1.638.224 | 2.643.953 | 5.112.060 |
| PDI | 31,14 | 28,00 | 32,94 | 37,71 | 31,46 | 40,13 | 36,04 |
| Granza | | | | | | | |
| MI ₅ ^a , g/10 min | 0,436 | 0,410 | 0,232 | 0,199 | 0,298 | 0,195 | - |
| MI ₂₁ ^a , g/10 min | 14,46 | 11,68 | 7,876 | 6,696 | 7,485 | 4,604 | - |
| Densidad ^a , g/cm ³ | 0,9577 | 0,9574 | 0,9568 | 0,9566 | 0,9442 | 0,9440 | - |
| IV, dl/g | 2,97 | 3,03 | 3,52 | 3,64 | 3,12 | 3,37 | - |
| % de Cristalinidad, % | 64,70 | 67,24 | 64,78 | 66,16 | 57,49 | 54,05 | 68,23 |
| Impacto de Charpy, 23°C, kJ/m ² | 23,5 | 29,9 | 35,3 | 30,5 | 47,9 | 50,9 | 84,4 |
| Módulo de flexión, MPa | 1.130 | 1.210 | 1.123 | 1.123 | 727 | 785 | 1.109 |

5 Ejemplos relacionados con la tubería

Se secó el producto de PE multimodal de obtención del tercer reactor y se envió el polvo resultante a una operación de acabado donde se combinó con negro de carbono al 2-2,5% en peso en una prensa extrusora a 210°C bajo atmosfera de nitrógeno con 2000 ppm de estearato de Ca/Zn y 3000 ppm de estabilizadores de fosfato/fenol impedido, y luego se convirtió en granza. La densidad y el MI se obtuvieron usando las resinas convertidas en granza.

Se produjo una tubería de plástico extruyendo polímero fundido a través de una hilera anular. La tubería se forma haciendo pasar el producto extruido fundido a través de un manguito de dimensionamiento y luego a un tanque de enfriamiento donde se pulveriza agua sobre la superficie exterior. La solidificación avanza desde la superficie exterior radialmente hacia el interior.

15 El ejemplo inventivo 5 (E5), el ejemplo inventivo 6 (E6) y el ejemplo comparativo 4 (EC4) se sintetizaron mediante tecnología multimodal siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y se usó 1-hexeno como comonomero. El ejemplo comparativo 5 se preparó mediante tecnología bimodal que contenía LMW y HMW con comonomero de 1-hexeno. El ejemplo comparativo, EC5, se seleccionó del ejemplo 7 del documento EP 1417260 B1.

20 Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero se muestran en las tablas 3-4, respectivamente. Los resultados de los ensayos y los análisis se aplicaron y se registraron en el compuesto.

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

| Condición | Unidad | Ejemplos | | | |
|-----------------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Ejemplo inventivo 5 (E5) | Ejemplo inventivo 6 (E6) | Ejemplo comparativo 4 (EC4) | Ejemplo comparativo 5 (EC5) |
| 1^{er} reactor | | | | | |
| Razón de fraccionamiento | % | 49-50 | 54-56 | 55-57 | 53-56 |
| Temperatura | °C | 81-85 | 81-85 | 81-85 | 81-85 |
| Presión | Bar | 6,0-7,0 | 6,0-7,0 | 6,0-7,0 | 7,0-8,0 |
| Velocidad de flujo de hexano | l/h | 62,5 | 70,6 | 70,4 | 30 |
| Velocidad de flujo de etileno | l/h | 1416,1 | 1566,0 | 1566,0 | 1351,9 |
| Velocidad de flujo de hidrógeno | NI/h | 110,6 | 122,1 | 129,96 | 180 |
| Velocidad de flujo de catalizador | g/h | 6,4 | 6,5 | 6,3 | 1,6 |
| 2^o reactor | | | | | |
| Razón de fraccionamiento | % | 10-12 | 11-13 | 10-12 | 43-47 |
| Temperatura | °C | 70-75 | 70-75 | 70-75 | 70-75 |
| Presión | Bar | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 |
| Velocidad de flujo de hexano | l/h | 148,6 | 156,7 | 156,6 | 714 |
| Velocidad de flujo de etileno | l/h | 1051,0 | 1051,0 | 1051,0 | 2332,2 |
| Velocidad de flujo de hidrógeno | NI/h | 0 | 0 | 0 | 1,5 |
| Comonómero | kg/h | 0,25 | 0,28 | 0,33 | 0,5 |
| Extracción de hidrógeno | % | 98,92 | 98,77 | 98,82 | 97,2 |
| Presión de destilación súbita | Bar | 0,052 | 0,068 | 0,061 | 0,02-0,04 |
| Tipo de comonómero | - | 1-hexeno | 1-hexeno | 1-hexeno | 1-buteno |
| 3^{er} reactor | | | | | |
| Razón de fraccionamiento | % | 38-40 | 31-33 | 31-33 | - |
| Temperatura | °C | 70-75 | 70-75 | 70-75 | - |
| Presión | Bar | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 | 1,5-3,0 | - |
| Velocidad de flujo de hexano | l/h | 164 | 172 | 172 | - |
| Velocidad de flujo de etileno | l/h | 2090 | 1760 | 1752 | - |
| Velocidad de flujo de hidrógeno | NI/h | 8,4 | 1,4 | 1,03 | - |
| Comonómero | kg/h | 0,91 | 0,6 | 0,72 | - |
| Tipo de comonómero | - | 1-hexeno | 1-hexeno | 1-hexeno | - |

5 E5 y E6 muestran mayor resistencia a la presión a 20°C en diversos valores de esfuerzo circunferencial de desde 12,0 hasta 13,2 MPa que los ejemplos comparativos. Aunque E5, E6 y EC4 se produjeron a partir del procedimiento inventivo, hay una composición específica de polietileno multimodal para potenciar las propiedades superiores en resistencia a la presión. El periodo de repetición de laminillas (L) más grueso, el grosor amorfo (La) y el grosor cristalino (Lc) de E5 y E6 garantizan la rigidez de la estructura cristalina, dando como resultado la resistencia a la presión superior. Los resultados obtenidos apoyan el efecto de la parte de ultra alto peso molecular con una distribución y contenido de comonómero de 1-hexeno adecuados para las propiedades del polímero. Según los resultados de DMA, también se observó una temperatura alfa mayor en E5 y E6 que en EC5. La mayor temperatura alfa significa mayor fuerza en la parte cristalina del polímero.

10

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

| Propiedad | Unidad | Ejemplos | | | | |
|---|-------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Ejemplo inventivo 5 (E5) | Ejemplo inventivo 6 (E6) | Ejemplo comparativo 4 (EC4) | Ejemplo comparativo 5 (EC5) | Ejemplo comparativo 6 (EC6) |
| 1^{er} reactor | | | | | | |
| MFR ₂ ^a | g/10 min | 118 | 204 | 224 | 340 | NA |
| 2^o reactor | | | | | | |
| MFR ₂ ^a | g/10 min | 6,44 | 2,24 | 2,377 | NA | NA |
| Densidad ^a | g/cm ³ | 0,9527 | 0,9636 | 0,9587 | NA | NA |
| 3^{er} reactor (compuesto negro) | | | | | | |
| Densidad ^b | g/cm ³ | 0,9595 | 0,9594 | 0,9557 | 0,959 | 0,951 |
| MFR ₅ ^b | g/10 min | 0,275 | 0,222 | 0,167 | 0,21 | 0,21 |
| Contenido de 1-buteno | % en moles | - | - | - | - | 0,45 |
| Contenido de 1-hexeno | % en moles | 0,52 | 0,61 | 0,77 | 0,77 | - |
| Cristalinidad | % | 60,75 | 60,45 | 55,68 | 59,72 | NA |

ES 2 767 704 T3

| | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------|--------------|--------------|---------|--------------|--------------|
| Mw | g/mol | 275426 | 254894 | 268019 | 267811 | 226400 |
| Mn | g/mol | 12323 | 11990 | 13021 | 10136 | NA |
| Mz | g/mol | 1827733 | 1392473 | 1523043 | 186469 | NA |
| PDI | - | 22,35 | 21,26 | 20,58 | 26,4 | 15,61 |
| Esfuerzo a la fluencia | MPa | 26,11 | 25,35 | 22,64 | 24,21 | 24,25 |
| Eta747 | Pa.s | 995 | 995 | 1348 | 842 | NA |
| L mediante rayos X | nm | 28,72 | 26,78 | 25,83 | NA | NA |
| Lc mediante rayos X | nm | 7,33 | 7,23 | 7,10 | NA | NA |
| La mediante rayos X | nm | 21,38 | 19,55 | 18,72 | NA | NA |
| Temperatura alfa | °C | 63,93 | 63,46 | NA | 58,17 | NA |
| <Gp> mediante Kiwa | - | 44,77 ± 0,96 | 58,81 ± 1,12 | NA | 74,21 ± 3,79 | NA |
| Impacto de Charpy (23°C) | kJ/m ² | 19,8 | 25,1 | 49,9 | 33,69 | NA |
| Impacto de Charpy (0°C) | kJ/m ² | 13,3 | 16,7 | 35,9 | 25,46 | NA |
| Impacto de Charpy (-30°C) | kJ/m ² | 6,59 | 8,07 | 16,1 | 11,37 | NA |
| Resistencia a la presión a 20°C | | | | | | |
| 13,2 MPa | h | 246 | 108 | 22 | NA | 81,17 |
| 13,0 MPa | h | 284 | 146 | 54 | NA | 8,6 y 214,93 |
| 12,6 MPa | h | 1569 | 317 | 127 | NA | NA |
| 12,4 MPa | h | > 2500 | 1157 | 162 | 156 | NA |
| 12,0 MPa | h | > 2500 | > 2500 | 278 | 208 | NA |

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno multimodal que puede obtenerse mediante un procedimiento para producir una composición de polietileno multimodal en un sistema de reactores para un procedimiento de polimerización de polietileno multimodal, comprendiendo el sistema de reactores:
- 5 (a) un primer reactor;
- (b) una unidad de extracción de hidrógeno dispuesta entre el primer reactor y un segundo reactor que comprende al menos un recipiente conectado con un equipo de despresurización, seleccionado preferiblemente de una bomba de vacío, un compresor, un soplador, un eyector o una combinación de los mismos, permitiendo el equipo de despresurización ajustar una presión de funcionamiento a una presión en un intervalo de 100 a 200 kPa (abs);
- 10 (c) el segundo reactor; y
- (d) un tercer reactor;
- comprendiendo el procedimiento;
- (i) polimerizar etileno en un medio hidrocarbonado inerte en el primer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno en una cantidad del 0,1-95% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el primer reactor para obtener un polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20.000 a 90.000 g/mol, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un M₁₂ en el intervalo 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, que tiene una densidad $\geq 0,965$ g/cm³ y un M₁₂ en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min;
- 15 (ii) extraer en la unidad de extracción de hidrógeno del 98,0 al 99,8% en peso del hidrógeno comprendido en una mezcla en suspensión obtenida del primer reactor a una presión en el intervalo de 103-145 kPa (abs) y transferir la mezcla residual obtenida al segundo reactor;
- 20 (iii) polimerizar etileno y opcionalmente comonomero de α -olefina de C4 a C12 en el segundo reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, y en presencia de hidrógeno en una cantidad obtenida en la etapa (b) para obtener un primer polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un primer polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol en forma de un homopolímero o un copolímero y transferir una mezcla resultante al tercer reactor; y
- 25 (iv) polimerizar etileno, y opcionalmente comonomero de α -olefina de C4 a C12 en el tercer reactor en presencia de un sistema de catalizador, seleccionado de catalizador de Ziegler-Natta o metaloceno, e hidrógeno, en el que la cantidad de hidrógeno en el tercer reactor está en un intervalo del 0,1-70% en moles, preferiblemente del 0,1-60% en moles con respecto al gas total presente en la fase de vapor en el tercer reactor u opcionalmente ausencia sustancial de hidrógeno para obtener un segundo polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 150.000 a 1.000.000 g/mol o un segundo homopolímero o copolímero de polietileno de ultra alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de más de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, comprendiendo la composición de polietileno multimodal;
- 30 (A) del 40 al 65 por ciento en peso, preferiblemente del 50 al 60 por ciento en peso del polietileno de bajo peso molecular o el polietileno de peso molecular medio;
- (B) del 10 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 15 por ciento en peso del primer polietileno de alto peso molecular o el primer polietileno de ultra alto peso molecular; y
- 35 (C) del 25 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 30 al 38 por ciento en peso del segundo copolímero de polietileno de alto peso molecular o el segundo polietileno de ultra alto peso molecular, en la que la razón Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw con respecto al peso molecular promedio en número Mn de la composición de polietileno multimodal es desde 10 hasta 40, preferiblemente de 20 a 30, en la que Mw y Mn se determinan respectivamente mediante cromatografía de permeación en gel,
- 40 en la que la composición de polietileno multimodal tiene una cristalinidad de al menos el 60%, preferiblemente desde el 60 hasta el 70% determinada mediante calorimetría diferencial de barrido.
- 50 2. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1, en la que el equipo de despresurización permite ajustar la presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno a una presión en el

- intervalo de 103-145 kPa (abs), preferiblemente de 104-130 kPa (abs), lo más preferiblemente de 105 a 115 kPa (abs).
- 5 3. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación 1 ó 2, en la que la unidad de extracción de hidrógeno contiene además una columna de agotamiento para la separación de hidrógeno y un diluyente líquido.
 4. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la extracción es extrayendo el 98,0-99,8% en peso de hidrógeno, más preferible el 98,0-99,5% en peso, y lo más preferido del 98,0 al 99,1% en peso.
 - 10 5. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la presión de funcionamiento en la unidad de extracción de hidrógeno está en el intervalo de 103-145 kPa (abs), más preferiblemente de 104-130 kPa (abs), y lo más preferido de 105 a 115 kPa (abs).
 - 15 6. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 200.000 hasta 400.000 g/mol, preferiblemente de 250.000 a 350.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.
 - 20 7. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio en número de desde 8.000 hasta 20.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 15.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.
 - 25 8. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un peso molecular promedio Z de desde 800.000 hasta 3.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000.000 a 2.500.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel.
 9. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de desde 0,945 hasta 0,965 g/cm³, preferiblemente desde 0,958 hasta 0,963 g/cm³, según la norma ISO 1183 y/o un índice de flujo del fundido MI₅^b de desde 0,1 hasta 0,4 g/10 min.
 - 30 10. Composición de polietileno multimodal según la reivindicación cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno multimodal tiene un periodo de repetición de laminillas promedio que comprende una parte cristalina y una parte amorfa, en la que la parte cristalina tiene un grosor promedio de al menos 7,2 nm y la parte amorfa tiene un grosor promedio de al menos 19 nm.
 - 35 11. Composición de polietileno multimodal según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una temperatura alfa de la composición de polietileno multimodal es de al menos 60°C, preferiblemente de al menos 63°C, más preferiblemente de 63 a 70°C, lo más preferido desde 63 hasta 65°C.
 12. Uso de una tubería que comprende la composición de polietileno multimodal según cualquier reivindicación anterior para aplicaciones a una presión de al menos 12,5 MPa.