

- 5. MAR. 1960

258337



258337

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Mayo de 1.960, con el N<sup>o</sup> 258.337.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamerica-  
rica, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados -  
Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO O MEZCLAS DE  
ETILENO"

Este invento se refiere a un método y un aparato -  
para producir polímeros y copolímeros de olefinas sólidos,  
de peso molecular elevado. Más particularmente, el  
invento se refiere a polímeros de etileno y copolímeros-  
de etileno con otros compuestos insaturados polimeriza-  
bles con el mismo.

5

Es sabido, por la patente americana 2.825.721, que-  
pueden producirse polímeros y copolímeros únicos por con-  
tacto de una o más olefinas con un catalizador que con-  
tiene como ingrediente esencial óxido de cromo, incluyen

10

258337



do preferiblemente una cantidad sustancial de cromo hexavalente. El óxido de cromo está asociado, por lo menos, con otro óxido, particularmente escogido entre sílice, alúmina circona y óxido de torio. La alimentación de olefina utilizada para la polimerización es, por lo menos, una olefina seleccionada entre 1-olefinas que tienen un máximo de 8 átomos de carbono por molécula y no tienen ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4. Entre los ejemplos de olefinas que pueden polimerizarse por el método descrito figuran: etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1,3-butadieno. Pueden prepararse también copolímeros, tales como copolímeros etileno-propileno y copolímeros etileno-butadieno, utilizando el catalizador que contiene óxido de cromo. La temperatura para la reacción de polimerización está comprendida, en general, entre los límites de unos 37,77° C. a unos 260° C., siendo preferida frecuentemente una temperatura comprendida entre los límites de 135° C. a 190,5° C. para la polimerización de etileno. Las olefinas se polimerizan en presencia de un diluyente hidrocarbonado, por ejemplo, un compuesto acrílico, alicíclico o aromático que es inerte.

Se sabe también que hay unos límites críticos de temperatura de polimerización, dentro de los límites amplios indicados arriba, en los que se pueden lograr rendimientos incrementados de polímeros de etileno de alto peso molecular, que son insolubles en el diluyente hidrocarbonado. Este polímero se forma en asociación con el catalizador de polimerización y se suspende en el diluyente líquido en forma de partículas sólidas. En toda la

258337



Memoria Descriptiva presente, la denominación "polímero-  
de forma de partícula" se empleará para designar dichos-  
polímeros insolubles de etileno.

5 En la preparación de polímero de forma de partícu-  
la, han surgido dificultades como consecuencia de la ten-  
dencia del polímero a acumularse sobre superficies de --  
reacción, frecuentemente en tales cantidades que obligan  
eventualmente a parar el reactor hasta que puede retirarse  
10 se el polímero. Se han ensayado, con éxito variable, --  
reactores de tanques con agitación que contienen diver-  
sas disposiciones de equipo, tal como agitadores, obstá-  
culos y serpentines refrigerantes, sin que hayan propor-  
cionado una combinación adecuada para uso en todos los -  
aspectos. Entre las combinaciones ensayadas figuran: (1)  
15 impulsores de dos y tres turbinas sobre un eje común con  
obstáculos radiales verticales colocadas alrededor de la  
pared del reactor; (2) dos hélices cubiertas, una situa-  
da encima y otra debajo de una turbina; (3) hélices con-  
y sin obstáculos fijos; (4) dos turbinas sobre impulso--  
20 res de un eje común con obstáculos radiales que compren-  
den grupos de alimentación verticales; (5) tubo de tiro-  
de pared sólida con dos y tres hélices dentro del tubo -  
de tiro; y (6) tubo de tiro de pared sólida con hélices-  
y obstáculos radial colocados dentro del tubo de tiro.

25 Se han encontrado muchas dificultades con estas con-  
figuraciones de reactor. Parece que todas las condiciones  
que originaban la formación de un torbellino y por tanto  
producen una fase gaseosa en el reactor, conducían a la-  
formación de depósitos de polímero fundido sobre las su-  
30 perficies del reactor, debido a la transferencia térmica



258337

5 inadecuada en las zonas que están fuera del contacto con el diluyente líquido. Una vez que comenzaban estos depósitos, solían continuar desarrollándose hasta que el reactor quedaba atascado con polímero. Los depósitos de polímeros se formaban también en zonas no agitadas, detrás de los soportes de obstáculos, collares de tuberías y otros objetos irregulares, y entre tubos y grupos de tubos cuando se utilizaban éstos. El tubo de tiro con obstáculo radial en el tubo dió algún resultado satisfactorio pero, incluso con esta disposición, no pudo alcanzar un funcionamiento totalmente de confianza, a causa de que las partículas tendían a sedimentarse cuando la papi-  
10 lla del reactor cambiaba de dirección y pasaba alrededor del fondo del tubo de tiro.

15 Un objeto de este invento es proporcionar un método y un aparato mejorados para producir polímeros de forma de partícula sólidas, de peso molecular elevado.

20 Otro objeto de este invento es proporcionar un método y aparato mejorados para reducir el ensuciamiento de las superficies de reacción en la polimerización de etileno y mezclas de etileno con otros hidrocarburos insaturados para formar polímeros de forma de partícula.

25 Estos y otros objetos del invento se comprenderán más fácilmente por la descripción y discusión detalladas que siguen.

30 De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para polimerizar etileno y un hidrocarburo insaturado, por lo menos, polimerizable con el mismo, que comprende poner en contacto el material monómero con un catalizador de óxido de cromo subdividido, en pre



258337

sencia de un diluyente hidrocarbonado líquido, a una temperatura tal que sustancialmente la totalidad del polímero producido es insoluble en dicho diluyente y en forma de partículas sólidas de polímero, hacer fluir el catalizador, el diluyente y el material monómero en una zona de reacción de trayectoria continua, cerrada, uniforme, a una velocidad en los límites de flujo altamente turbulento, y retirar producto polímero de dicha zona de reacción.

El presente invento proporciona también un aparato que comprende un reactor tubular de bucle cerrado que tiene curvas suaves y libre de obstrucciones en el interior del mismo, medios de entrada para introducir material monómero, catalizador de polimerización y diluyente hidrocarbonado líquido en dicho reactor, medios para mover continuamente el contenido de dicho reactor a través del mismo a una velocidad en los límites de flujo altamente turbulento, y medios de salida para retirar producto polímero sólido de dicho reactor.

En un aspecto del invento, el movimiento del contenido de la zona de reacción se proporciona por dos hélices separadas entre sí sobre un árbol de accionamiento común, que lleva asociados paletas de enderezamiento separadas radialmente, que sobresalen perpendicularmente desde la pared interna del reactor y en posición adyacente a dichas hélices.

En otro aspecto, la reacción de polimerización se verifica en un reactor de bucle cerrado tubular, dispuesto verticalmente, siendo dicho reactor de sección transversal uniforme y sustancialmente libre de obstrucción,

258337



conteniendo por lo menos un medio para proporcionar movimiento de gran velocidad del contenido del reactor a través de dicho reactor.

5 Puede prepararse polímero de forma de partícula a partir de olefinas, tales como etileno, y a partir de -- mezclas de etileno con otros hidrocarburos insaturados, -- por ejemplo, mezclas de etileno con pequeñas cantidades de 1-olefinas más elevadas, tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno. Entre los ejemplos de comonómeros 10 que pueden emplearse con etileno están las 1-olefinas -- que no tienen ramificación más cerca del doble enlace -- que la posición 4, y diolefinas conjugadas y no conjugadas. La reacción de polimerización se realiza en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido que es inerte 15 en la reacción de polimerización y en el que es insoluble el polímero bajo condiciones de reacción. Entre los diluyentes adecuados figuran parafinas, tales como las -- que tienen de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, y -- preferiblemente de 3 a 8, por ejemplo, butano normal, -- 20 pentano normal, isopentano, hexano normal y decano normal; hidrocarburos cíclicos saturados, tales como ciclohexano, ciclopentano y metilciclopentano y metilciclohexano. La temperatura de reacción de polimerización varia 25 rá según sea el diluyente líquido que se emplee en cada caso particular y según los reaccionantes olefínicos. Sin embargo, en general, la polimerización se realiza a una temperatura no mayor de 110° C, preferiblemente entre 107,2° C. y 65,5° C. Los reaccionantes olefínicos se ponen en contacto en la zona de polimerización con una 30 suspensión de catalizador de óxido de cromo subdividido,



258337

5 en el diluyente hidrocarbonado líquido, bajo las tempera-  
turas antes mencionadas y bajo presiones convenientes pa-  
ra mantener el diluyente en fase líquida. La concentra-  
ción del catalizador en la zona de reacción puede variar  
dentro de amplios límites; sin embargo, generalmente, va-  
riará entre los límites de 0,001 a 5 % en peso, basado -  
sobre el diluyente hidrocarbonado líquido.

El invento se describirá ahora, a modo de ejemplo, -  
con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

10 La figura 1 es un alzado frontal de un reactor de-  
bucle tubular verticalmente dispuesto, adecuado para po-  
ner en práctica el invento; y

15 La figura 2 es una sección transversal por 2-2- de  
la figura 1 que muestra la disposición de las hélices --  
del reactor y las paletas de enderezamiento.

20 Con referencia a los dibujos, el reactor 2, que es  
de forma oblonga, está construido de secciones de tubo -  
recto con pestañas y codos, que están unidos entre sí pa-  
ra proporcionar una trayectoria de flujo continuo que es  
25 tá sustancialmente libre de obstrucciones. El reactor es  
tá provisto de camisa por secciones 4, cada una de las -  
cuales contiene una entrada 6 y salida 8 para la intro--  
ducción y retirada, respectivamente, de un flúido de cam-  
bio térmico. Hay dispuestos conductos 22 y 24, para la -  
30 introducción de catalizador y diluyente, y reaccionante-  
olefina, respectivamente, y el conducto 26 se utiliza pa-  
ra retirar el producto de reacción. Se provee un drenaje  
28, en la parte inferior del reactor, para la retirada -  
del contenido del reactor y para su inspección, limpieza,  
etc. Hay dispuestos termo-pares 10, a intervalos separa-

258337



dos para apreciar la temperatura en el interior del reactor. Existen medios para transmitir una medición de la temperatura del reactor en 12 a un controlador registrador de temperatura (no representado) que puede utilizarse para controlar la temperatura del reactor. Pueden usarse varios métodos de control, incluyendo el fluido de intercambio térmico a las camisas 4, control de la cantidad de reaccionante o reaccionantes que entran en el reactor o control de la cantidad de catalizador que entra en el reactor. Una tobera verticalmente dispuesta, 14, contiene un árbol de accionamiento 16, que se conecta con hélices 18 dispuestas en una rama vertical del reactor. Pueden proveerse medios adecuados (no representados) fuera del reactor, para accionar el árbol de accionamiento 16 y las hélices 18. Se produce una agitación considerable por hélices 18, y ésta se convierte en parte en energía de flujo disponiendo paletas de enderezamiento 20, formadas por placas metálicas que sobresalen perpendicularmente desde la pared interna del reactor y en posición adyacente a las hélices 18. La paletas de enderezamiento, que pueden estar construídas de chapa de acero ordinario, están separadas de modo radial y uniforme (separadas 120°) sobre la pared interna del reactor.

En el aparato de las figuras 1 y 2, la rama vertical en que están situadas las hélices 18, es de diámetro mayor que el resto del reactor; sin embargo, si se desea, la totalidad del reactor puede ser de sección transversal sustancialmente uniforme. Las diversas partes que constituyen el reactor están construídas para proporcionar una superficie interna continua lisa que presente



258337

una mínima obstrucción al flujo. Las únicas obstrucciones de alguna importancia en el reactor son las hélices 18 y las paletas de enderezamiento 20. Como se ha mencionado anteriormente, el reactor particular representado está -  
5        construido de secciones con pestaña; sin embargo, puede usarse también un reactor parcial o completamente soldado.

10        Al poner en práctica el procedimiento de polimerización en el aparato de las figuras 1 y 2, se hace una papilla, de un catalizador de polimerización, tal como óxido de cromo que contenga cromo hexavalente asociado con sílice-alúmina, en un diluyente, tal como pentano normal, y se introduce en el reactor 2 a través del orificio 22. Después de entrar en el reactor, el catalizador  
15        y el diluyente son arrastrados en el contenido del reactor que se mueve rápidamente, pasando en sentido descendente a través de la sección de propulsión formada por hélices 18 y paletas de enderezamiento 20. Es preferible que el reaccionante olefina, por ejemplo etileno, se introduzca en el reactor por un punto de máxima turbulencia, con el fin de conseguir buen contacto entre este material y el catalizador subdividido fluyente. Por esta razón, el etileno se introduce preferiblemente entre hélices 18 que determinan una región de alta turbulencia.  
20        A medida que los reaccionantes, el catalizador, el diluyente y también el producto de reacción polímero pasan desde la sección de propulsión, una porción de la turbulencia comunicada por las hélices se convierte por paletas de enderezamiento 20, en energía de flujo, proporcionando así una corriente de alta velocidad que sale de es  
25  
30

258337



ta sección. Para mantener el polímero de forma de partícula que resulta de la reacción de polimerización, en suspensión en el contenido fluyente del reactor, es necesario mantener la velocidad en el reactor dentro de los límites de flujo altamente turbulento. La denominación "turbulento" se utiliza aquí en el sentido corriente que tiene en Hidráulica, es decir, definiendo un flujo que es no lineal o no aerodinámico. Ordinariamente, el flujo flúido en términos del número corriente de Reynold.

10

Diámetro x velocidad x densidad

viscosidad

15

es "lineal" o aerodinámico a valores hasta de aproximadamente 1200, y "turbulento" a valores por encima de 2200. Entre estos dos valores, hay una región de transición, en la que el flujo puede ser aerodinámico o turbulento, dependiendo de factores, tales como la aspereza de las paredes que limitan la trayectoria de flujo. En la preparación de polímero de forma de partícula, se ha encontrado que el funcionamiento del reactor únicamente en la región de flujo turbulento no impide la depositación de polímero. Para proporcionar un sistema que trabaje de modo continuo y durante períodos prolongados, se ha encontrado que es necesario mantener el contenido del reactor en un estado altamente turbulento, muy por encima de las condiciones de flujo normalmente turbulento. Así, por ejemplo, empleando un reactor de 25,40 cm. de D. I. como en el ejemplo específico que se describe más adelante, es necesario emplear velocidades de flúido del contenido del reactor de 1,82 metros/segundo, que corresponde a un número de Reynold de aproximadamente de 2.000.000, y pre

20

25

30

258337



feriblemente por encima de 3,04 metros/segundo (número -  
de Reynold 3.300.000). Las velocidades de flujo y, por -  
tanto, los números de Reynold empleados en el sistema va-  
riarán según sean los monómeros particulares que se poli-  
mericen, el diluyente empleado, el diámetro del reactor-  
y las condiciones de la reacción de polimerización. El -  
número de Reynold mínimo que se usa es aproximadamente -  
1.000.000 y preferiblemente mayor de 2.000.000. El núme-  
ro máximo de Reynold puede llegar hasta 25.000.000- --  
35.000.000 o más; sin embargo, el consumo de fuerza au-  
menta rápidamente a valores más altos y se prefiere ope-  
rar en los límites inferiores.

La conversión del etileno en polímero tiene lugar-  
cuando la mezcla de catalizador, diluyente y olefina pa-  
sa a través del bucle del reactor y vuelve a los puntos-  
originales de introducción de estos materiales. De modo-  
periódico o continuo, según se desee, se retira producto  
de reacción del reactor a través del orificio 26. El --  
efluente de la reacción se somete a tratamiento poste-  
rior (no representado) para la separación de polímero, -  
catalizador, diluyente y olefina sin reaccionar, por ---  
cualquiera de los procedimientos conocidos. La reacción-  
de polimerización se realiza preferiblemente en los lími-  
tes de temperatura de 107,2° C. a 65,5° C., y bajo pre-  
sión suficiente para mantener el diluyente en estado lí-  
quido. La temperatura de reacción se controla convenien-  
temente controlando la velocidad de flujo de fluido re-  
frigerante que pasa a través de secciones de cambio tér-  
mico 4.

Un problema de primera importancia en el manteni---

258337



miento del polímero de forma de partícula en mezcla con el contenido del reactor y evitando por tanto la deposición de dicho polímero sobre las superficies del reactor, se presenta en las partes del reactor en las que el flujo está en un plano horizontal o sustancialmente horizontal. Cuando los reaccionantes se pasan en una dirección vertical, ascendente o descendente, se encuentra poca dificultad para impedir la deposición de polímero. Por esta razón, el reactor tiene preferiblemente posición vertical y además se diseña, de modo preferible, para que procure un máximo de flujo en la dirección vertical y un mínimo de flujo en la dirección horizontal. Esto se consigue haciendo un reactor alto de longitud horizontal corta. Usualmente, el reactor es de un tamaño tal que proporciona una longitud vertical comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 20 veces la longitud horizontal del reactor.

Aunque los dibujos han ilustrado medios de hélice para comunicar flujo al contenido del reactor, está dentro del alcance del invento proporcionar otros tipos de fuerza motriz. Por ejemplo, las hélices pueden ser reemplazadas por una bomba de tipo de impulsor. Con una bomba convenientemente diseñada, es decir, que proporcione un máximo de energía de flujo, puede reducirse o eliminarse por completo el uso de paletas de enderezamiento en el reactor. Puede utilizarse cualquier accionamiento corriente, incluyendo un motor, turbina, etc. para accionar las hélices, la bomba u otros medios motores dispuestos para mover el contenido del reactor.

Los datos siguientes se presentan como ilustración



del invento.

258337

EJEMPLO

5

Se prepararon homopolímero de etileno y copolímero-etileno-buteno, de forma de partículas, en un reactor de bucle cerrado tubular, que tenía una capacidad de unos - 360 litros. Los polímeros se prepararon en presencia de pentano normal y un catalizador que contenía aproximadamente 2,5 % en peso de cromo como óxido de cromo, conteniendo cromo hexavalente, con sílice-alúmina.

10

Las condiciones empleadas en la preparación de los polímeros fueron como sigue:

TABLA I

Condiciones del reactor	Homopolímero de etileno	Copolímero etileno-buteno-1
Presión, hg./cm. <sup>2</sup>	30,1	29,7
Temperatura ° C.	98,8	91,6
Temperatura de camisa, ° C.		
Entrada	88,8	80,5
Salida	92,2	83,3
Concentración de catalizador &, peso %	0,0310	0,0042
Sólidos en el reactor &, peso %	22	15,3
<u>Velocidades de flujo</u>		
Etileno, MCNH	11,32	10,75
Buteno-1, gph	-	0,45
Pentano normal diluyente, gph	9,4	15,0
Papilla catalítica, gph	5,6	&&
Peso % sólidos	0,25	-
Contenido del reactor, m./segundo	1,89	1,89
Número de Reynold &&&	2.000.000	2.000.000
Producto polímero, kg./h.	9,87	6,80
& Basado sobre diluyente pentano normal		
&& 1,5 gr. catalizador/hora		
&&& Aproximado.		

El polímero de forma de partículas preparado en - los ensayos anteriores tenía las siguientes propiedades.



258337

TABLA II

Propiedades	Homopolímero de etileno	Copolímero etileno-buteno-1
Cenizas, peso %	0,10	0,00
Índice de fusión (1)	0,60	2,09
Densidad, gr./cc. (2)	0,956	0,938
Impacto Izod, (3) Kgm/2,5 cm, aprox.	3,04	2,22
Rigidez kg./cm. <sup>2</sup> (4)	11.480	4.900
Resistencia a la tracción, kg./cm. <sup>2</sup> (5)	280,7	196,7
Elongación, % (6)	78	528
Agrietado de esfuerzo ambiente, horas (7)	330	1000
Temperatura de resistencia cero, ° C (8)	123,3	114,4

- 20 (1) Se utilizó el método de ASTM D-1238-52T, a excepción de que la muestra de polímero se deja extruir desde el aparato de ensayo durante 9 minutos en cuyo momento el producto extruido se corta con una espátula. El extruido se corta nuevamente al cabo de 11 minutos. Se pesa el corte de 9 a 11 minutos. Este peso se multiplica por 5 y se expresa como valor del índice de fusión. Este ensayo se realiza bajo condiciones de carga elevada (21.600 gramos).
- 25
- 30 (2) Determinada colocando una muestra del tamaño de un guisante cortada de una plancha moldeada por compresión, del polímero, en una probeta graduada, con tapón de vidrio, de 50 ml. Se añadieron tetracloruro de carbono y metilciclohexano a la probeta graduada, desde buretas, en tal proporción que la muestra que daba suspendida en la solución. Durante la adición de los líquidos, se agitaba la probeta para asegurar una mezcla íntima. Cuando la mezcla suspende precisamente la muestra, se traslada una porción del líquido a un pequeño tubo de ensayo y se coloca sobre la plataforma de una balanza Westphal, bajando el flotador de vidrio hasta que se introduzca en aquel. Cuando la temperatura que indica el termómetro del flotador está comprendida entre 22,7 y 25,5° C., se ajusta la balanza hasta que el fiel está en el cero. El valor indicado sobre la escala se toma como peso específico.
- 35
- 40
- 45 (3) Determinado por el método de ASTM D-256-47T.
- (4) Determinada por el método de ASTM D-747-58.
- (5) Determinada por el método de ASTM D-638-52T.
- (6) Determinada por el método de ASTM D-638-52T.
- 50 (7) Las muestras de ensayo para las pruebas de agrietamiento de esfuerzo ambiente, se troquelaron de planchas moldeadas por compresión de un espesor de 0,317 cm. ± 0,012. Las dimensiones de estas muestras eran de 3,81 cm. ± 0,25 cm. por 1,27 cm. ± 0,005 cm. A cada muestra se le dió una imperfección controlada de 1,90 cm. ± 0,012 cm. de largo y 0,05-0,06 cm.
- 55

258337



5 de profundidad paralela a los bordes longitudinales de la muestra y centrada sobre una de las caras anchas. Cada una de las 10 muestras de ensayo se dobló en forma de un lazo con el defecto controlado sobre el lado externo y se insertó en un soporte una sobre otra de manera que las muestras no se tocaran entre sí. El soporte se insertó luego en un tubo que se llenaba hasta aproximadamente 1,27 cm. por encima de la muestra colocada en la parte superior, con un alcohol-aril-poli-etilenoglicol (Igepal CO-630, General Dyestuff Corp., New York, New York), agente tensioactivo, que se había ajustado a una temperatura de  $23 \pm 1,1^{\circ}$  C. El tubo se tapó luego y se colocó en un baño a temperatura constante a  $50 \pm 0,5^{\circ}$  C. Los defectos controlados no se dejaban tocar al tubo durante el ensayo. Las muestras de ensayo se examinaban a intervalos y toda grieta visible a simple vista se interpretaba como fallo, exclusive la extensión del defecto controlado. El número de defectos se representó gráficamente en función del logaritmo del tiempo y se dibujaba la línea mejor a través de estos puntos. El tiempo de agrietado esfuerzo,  $F_{50}$ , es el tiempo en horas tomado de la curva en cinco fallos. Este ensayo es análogo al que está descrito en Industrial and Engineering Chemistry 43, 117-121 (1951).

25 (8) Se cortó una muestra de ensayo de película de --  
0,010-0,012 cm. para proporcionar una muestra de, --  
aproximadamente, 6,35 cm. de larga y 0,63 cm. de --  
ancha en la sección de ensayo central. La muestra se suspendió verticalmente en una estufa que se calentó gradualmente por una corriente de aire circulante. Se fija un peso al extremo del fondo de la muestra y se coloca una escala de medición de tal manera que el fondo del peso está justo con el cero de la escala. La temperatura se aumenta a razón  $1,11^{\circ}$  C. por minuto. La temperatura a que se alarga la muestra 2,54 cm. es la temperatura de no resistencia.

30 El homopolímero de etileno se preparó durante un ensayo continuo de 21 días durante el cual no se presentaron problemas debidos a la depositación de polímero en el reactor. El copolímero etileno-buteno-1 se preparó durante un ensayo de 33 días en el que no hubo problema de depositación de polímero en el reactor. Durante estas --  
40 pruebas, las velocidades de flujo y los números de Reynold en el reactor fueron suficientes para mantener las partí  
50

258337



culas de polímero en suspensión.

Además de las pruebas anteriores, se hizo una prueba de resistencia de duración de 6 semanas (copolímero - etileno-buteno-1) después de la cual se abrió el reactor y se encontró que estaba sustancialmente libre de depósitos de polímero.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A., el 10 de Junio de 1.959, bajo el número 819.391, se acoge a los beneficios del artículo 51 -- del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1. Un procedimiento para polimerizar etileno o una mezcla de etileno y por lo menos, un hidrocarburo insaturado polimerizable con el mismo, que comprende poner en contacto el material monómero con un catalizador de óxido de cromo subdividido, en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido, a una temperatura tal que sea insoluble en dicho diluyente sustancialmente la totalidad -- del polímero producido, y en forma de partículas sólidas de polímero, caracterizado por hacer fluir el catalizador, diluyente y material monómero en una zona de reacción de trayectoria continua, cerrada, uniforme, a una velocidad comprendida entre los límites de flujo altamente turbu--

258337



lento, y retirar producto polímero de dicha zona de reacción.

5 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de polimerización se realiza a una temperatura no mayor de 110° C.

10 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la reacción de polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre los límites de 65,5° C. y 107,2° C.

15 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que la concentración de catalizador en la zona de reacción se mantiene dentro de los límites de 0,0001 a 5 por ciento en peso, basado sobre el diluyente hidrocarbonado líquido.

20 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho de que se mantiene una velocidad de flujo que corresponde a un número de Reynolds de, por lo menos, 1.000.000.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el material monómero es etileno o etileno y buteno-1, y el diluyente es pentano normal.

25 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador es conocido per se y comprende óxido de cromo que contiene cromo hexavalente asociado, por lo menos, con un óxido adicional, seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de circonio y óxido de -  
30



258337

torio.

5 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza la reacción de polimerización en un aparato que comprende un reactor tubular de bucle cerrado que tiene dobleces uniformes y libre de obstrucciones en el interior del mismo, medios de entrada para introducir material monómero, catalizador de polimerización y diluyente hidrocarbonado líquido al mencionado reactor, medios para mover continuamente el contenido de dicho reactor a través del mismo a una velocidad dentro de los límites de flujo altamente turbulento, y medios de salida para retirar producto polímero sólido de dicho reactor.

15 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que dichos medios para mover el contenido del reactor comprenden, por lo menos, una hélice de tipo de paletas.

20 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se dispone un par de hélices de tipo de paletas sobre un árbol de accionamiento común y paletas de enderezamiento separadas radialmente y que sobresalen perpendicularmente desde la pared interna del reactor están colocadas adyacentes a dichas hélices.

25 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que dichas paletas de enderezamiento están situadas entre dichas hélices y aguas abajo de dichas hélices.

30 12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-11, caracterizado por el hecho de



258337

que el reactor está dispuesto verticalmente.

13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-12, caracterizado por el hecho de que dichos medios de entrada están situados en un punto donde existe máxima turbulencia dentro del reactor.

5

14. Un procedimiento para polimerizar etileno o -- mezclas de etileno.


Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 JUL 1960

Attestado en Madrid  


G.D.S. 

