

323019

3 FEB.



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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en  
99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A. re-  
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA  
RESINA DE POLIOLEFINA"

=====

Inventores: Howard Linton Wilson, William Hayes  
Palmer, Richard Jay French y Charles  
John Wolfenberger.

Prioridad: Solicitud de Patente en Estados Unidos  
nº 430,114 del 3 febrero 1965.

323019



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de resinas de poliolefinas, y más particularmente a un procedimiento para la producción de resinas de polietileno de cadena ramificada substancialmente homogéneas que tengan una amplia distribución polimodal de peso molecular y que posean características deseables para las resinas de grado eléctrico, tales como revestimientos de cables y aplicaciones de recubrimientos similares para distintas piezas y objetos eléctricos y mecánicos. - - - - -

Es conocida la producción de resinas de polietileno que tengan amplias distribuciones de peso molecular empleando, por ejemplo, sistemas de reacción de tipo autoclave tubular o agitado. Tal reacción puede realizarse en una sola región de reacción a diferentes temperaturas de reacción. Alternativamente, pueden producirse resinas de polietileno, que posean una distribución de peso molecular relativamente amplia, en sistemas de reacción que comprendan dos o más recipientes de reacción independientes que pueden conectarse en serie, o que pueden descargar en un recipiente o separador receptor común, como se describe en la patente norteamericana n° 2,868,762. - - - - -

Es el objeto de esta invención proporcionar un procedimiento mejorado para polimerizar etileno u otras olefinas en regiones de reacción múltiples, por el cual pueden

323019



3 FEB 1958

5. obtenerse resinas de poliolefinas que tengan distribuciones polimodales de peso molecular, así como la producción de resinas de polietileno que posean superiores características de tratamiento y de resistencia al agrietado por esfuerzos ambientales facilitando su utilización en revestimientos de grado eléctrico y en aplicaciones de formación de películas y moldeo por insuflado. - - - - -

10. Las resinas de poliolefinas, preferentemente resinas de polietileno de cadena ramificada, que tienen amplias distribuciones polimodales de peso molecular, se preparan según la presente invención haciendo pasar inicialmente una primera corriente de la olefina, por ejemplo gas de etileno, bajo una presión desde aproximadamente 700 a 2,700 atm, longitudinalmente a través de una primera región de reacción mantenida a temperaturas desde aproximadamente 150 a 260°C. La polimerización dentro de la primera región de reacción se cataliza por la adición de un primer catalizador, que tiene su eficacia principal para catalizar la reacción a temperaturas desde aproximadamente 190 a 245°C, en aquella. Simultáneamente se hace pasar una segunda corriente de gas de olefina longitudinalmente a través de una segunda región mantenida a temperaturas desde aproximadamente 230 a 275°C, manteniéndose la corriente de gas bajo presiones por lo menos de 70 atm menores que la presión de la corriente de gas alimentada a través de la primera región de reacción, y preferentemente a presiones desde aproximadamente 650 a 1,200 atm. La polimerización se cataliza en la segunda región de reacción por la

15.

20.

25.

323019



adición, en ella, de un segundo catalizador que posee su actividad catalítica óptima a temperaturas desde 245 a 290°C.

5. El producto de reacción formado al final de la primera región de reacción se saca de ésta y se alimenta en la segunda región de reacción en un punto intermedio de su longitud, mezclándose con la mezcla de reacción en la segunda región en la proporción desde aproximadamente 3.3 a 20 partes en peso de tal producto de reacción por cada parte de la mezcla de reacción. La mezcla de productos compuestos así formada se saca entonces del final de la segunda región de reacción, y se separa, de los componentes alimentados no reaccionados, el polietileno u otra resina deseada de poliolefina.

15. Se ha hallado que las resinas de polietileno así producidas comprenden mezclas substancialmente homogéneas de fracciones de polietileno que poseen amplias distribuciones polimodales de peso molecular, las cuales distribuciones son más amplias que las que pueden producirse utilizando sistemas de reacción que impliquen la polimerización dentro de una sola región de reacción. Además, el carácter polimodal de las distribuciones de peso molecular así alcanzado mejora la tratabilidad de tales resinas, poseyendo, los materiales resinosos, superficies más uniformes y presentando fracturas de fusión menores que las resinas similares que posean distribuciones continuas de peso molecular. - - - - -

25. Se ha hallado además que alimentado el producto de reacción desde la primera región de reacción directamente a la segunda región de reacción, empleando las condiciones parti-

323019

3



culares especificadas anteriormente, se efectúa una mezcla mejorada de las distintas fracciones resinosas, que no podría efectuarse por fabricación separada de los componentes de la mezcla seguida de mezcla mecánica de los mismos. - - -

- 5. Se supone que, bajo las condiciones de alta presión de mezcla mantenidas dentro de la segunda región de reacción (a presiones desde aproximadamente 650 a 1200 atm), se obtiene una mezcla "solución" de los dos componentes, lo que proporciona una homogeneidad subatancial de la mezcla producto.
- 10. En contraste con ello, cuando, por ejemplo, se preparan componentes resinosos similares en regiones de reacción independientes y se mezclan descargándolos en un recipiente separador común (tales recipientes se mantienen, clásicamente, bajo aproximadamente 200 atm de presión), los componentes existen en fases separadas sin la homogeneidad substancial alcanzada según la práctica de la presente invención. Por proporcionar así una mezcla más íntima de las fracciones de polietileno del producto resinoso, el presente procedimiento elimina la necesidad de manipular por separado tales fracciones
- 15. en un equipo de proceso empleado subsiguientemente, por ejemplo, en recipientes separadores, extrusores o grageadores. - - - - -
- 20.

Se ha descubierto adicionalmente que las resinas de polietileno producidas según el presente procedimiento poseen una superior resistencia al agrietado por esfuerzos ambientales. Tal característica es de notable importancia para las

25.

3 FEB.



5. aplicaciones de moldeo por insuflado, y para los recubrimientos de grado eléctrico, que no deben agrietarse o dejar pasar agua cuando se emplean para fines de aislamiento o similares. Los productos de polietileno producidos a partir de resinas que emplean el procedimiento de la invención poseen además deseables propiedades de flujo, recuperación plástica y superficies extruídas relativamente uniformes. - - - - -

10. En los planos anexos se ilustran esquemáticamente formas y aparatos preferidos para realizar el procedimiento de la presente invención, en los cuales planos: - - - - -

La figura 1 es un diagrama de flujo, parcial y esquemático, de un sistema preferido para realizar el procedimiento de la presente invención; - - - - -

15. la figura 2 es un diagrama esquemático similar al de la figura 1, que ilustra un sistema alternativo para efectuar el procedimiento de la invención; y - - - - -

la figura 3 es un esquema total preferido del proceso, que comprende el sistema de reacción de la realización de la invención ilustrado en la figura 1. - - - - -

20. Preferentemente, la invención se realiza alimentando una primera corriente de gas etileno a través de una conducción 11 en una región de reacción que se extiende longitudinalmente, definida por un reactor 12 de resina de base, mientras que se alimenta simultáneamente una segunda corriente de gas etileno a través de una conducción 13 en una segunda región de reacción que se extiende longitudinalmente, definida por un reactor 14 de cera. El régimen y temperatura de la ali-

25.



5. mentación de gas etileno y los parámetros de presión, temperatura y catalizador de la reacción se determinan de tal manera, como se indica más completamente a continuación, que se produzca una fracción de resina de base que tenga un peso molecular relativamente alto y un bajo índice de fusión en el reactor de resina de base, y una fracción de cera que tenga un peso molecular relativamente bajo y un alto índice de fusión en el reactor de cera. - - - - -

10. Según la invención, el producto de reacción producido en el reactor de resina de base se saca del mismo a través de la conducción 15 y se alimenta en el reactor 14 de cera. Este último está dividido, por ejemplo por medio de un tabique 16, en una zona 17 superior o de reacción y en una zona 18 inferior o de mezcla. Si se desea, puede proveerse

15. también un tabique en el reactor de resina de base, que divida a éste en un par de zonas de reacción. Preferentemente, el producto de reacción procedente del reactor de resina de base se introduce en la zona 18 de mezcla del reactor de cera por el punto 19, como se ilustra en la figura 1. De esta

20. manera, la polimerización en el reactor de cera es substancialmente completa en la zona 17 de reacción del mismo, teniendo lugar solamente mezcla de la resina de base procedente del reactor 12 y de la resina de cera formada en tal zona de reacción en la zona de mezcla del reactor 14. Restrindiendo así la reacción a la parte superior del reactor de

25. cera, se evita la producción incontrolada de polímero de alto índice de fusión en la zona 18 de mezcla, por lo que se regula exactamente el equilibrio de productos extraídos del



reactor de cera a través de la conducción 21 y se minimizan las variaciones de lote a lote en el producto resinoso final. - - - - -

- 5. Alternativamente, la resina de base extraída del reactor 12 puede alimentarse en la zona 17 de reacción del reactor de cera por un punto 22, como se ilustra en la figura 2 de los planos. En tal realización, el producto de reacción que contiene resina de base se somete a una ulterior polimerización dentro de la zona 17, lo que dá por resultado
- 10. la formación de una fracción mayor del material de bajo peso molecular y de alto índice de fusión. Por realizarse así una proporción mayor de la polimerización a las temperaturas de reacción más altas empleadas en el reactor 14 de cera, pueden mejorarse también las propiedades ópticas del producto resinoso. - - - - -
- 15.

- 20. Empleando cualquiera de los sistemas de reacción ilustrados en las figuras 1 y 2, la relación longitud respecto a diámetro (L/D) de cada reactor, las temperaturas y presiones de la mezcla de reacción que se hace pasar a través de los mismos, la naturaleza y proporciones de los catalizadores mezclados con las mezclas de reacción correspondientes, y la proporción relativa del producto de reacción que contiene resina de base sacado del reactor 12 y de la mezcla de reacción que contiene cera formada dentro del
- 25. reactor 14 y mezclada con aquélla, se establecen a los valores especificados posteriormente, para proporcionar una mezcla de resinas que tiene la deseada distribución bimodal de peso molecular y que posee las características mejoradas



indicadas anteriormente. - - - - -

5. Por lo tanto, el reactor de resina de base y el reactor de cera se proyectan cada uno con una relación L/D de por lo menos aproximadamente 11:1, y preferentemente desde aproximadamente 15:1 a 20:1, para obtener la conversión óptima del gas de alimentación de etileno respecto al producto resinoso de reacción y para minimizar, sino evitar, una ulterior polimerización en las conducciones de salida de los correspondientes reactores o en el separador al que se alimenta finalmente el producto de reacción. - - - - -

10.

15. La corriente de gas de alimentación de etileno, alimentada en el reactor 12 de resina de base a través de la conducción 11, y la segunda corriente de gas de alimentación de etileno, alimentada en el reactor 14 de cera a través de la conducción 13, deben mantenerse a presiones particulares elevadas para facilitar la producción de polímeros de etileno de cadena ramificada de la manera conocida en la técnica. Específicamente, la corriente de gas de alimentación, alimentada al reactor de resina de base, se mantiene bajo una presión desde aproximadamente 700 a 2,700 atm, mientras que la corriente de gas de alimentación de etileno alimentada en el reactor de cera se mantiene bajo una presión desde aproximadamente 650 a 1,200 atm. Además, la mezcla de reacción del reactor de resina de base se mantiene a una presión que es por lo menos aproximadamente 70 atm y, preferentemente, desde aproximadamente 140 atm hasta tanto como 900 atm por encima de la presión de la mezcla de reacción en el reactor de cera, a fin de mantener el flujo apropiado a través del sistema de reacción. - - - - -

20.

25.

323019-3



La corriente de gas de alimentación de etileno introducida en el reactor de resina de base se alimenta a éste con un régimen desde aproximadamente 5,300 a 16,500 Kg por hora mientras que la corriente de gas de alimentación de etileno introducida en el reactor 14 de cera se alimenta a éste con un régimen desde aproximadamente 325 a 4,250 Kg por hora. Si se desea, pueden añadirse también, a las corrientes de gas de alimentación de etileno, modificadores tales como isobutileno, propileno, n-butano o propano. Los regímenes de alimentación se controlan, junto con las temperaturas y presiones de reacción y las composiciones de los catalizadores y sus regímenes de alimentación para determinar las proporciones de producto requeridas en cada reactor que, cuando se mezclen en la zona de mezcla del reactor de cera, proporcionarán una mezcla substancialmente homogénea de acuerdo con aquéllas. - - - - -

Se ha hallado que la conversión de etileno a polietileno en las dos regiones de reacción varía directamente en 0.07 % por diferencia de grado centígrado entre la temperatura de gas de alimentación y la temperatura de descarga del recipiente de reacción. En otras palabras, cuando se alimenta etileno al reactor de resina de base al régimen de 11,000 Kg/h, por ejemplo, la conversión puede aumentarse en 25 Kg/h por cada aumento de 3°C del incremento de temperatura. Por otra parte, la utilización de temperaturas disminuidas de gas de alimentación da por resultado la producción de productos resinosos cuyas características ópticas y cuyas otras características no son iguales a las obtenidas cuando se emplean

323019-3 FEB 1953



temperaturas superiores de gas de alimentación. En consonancia con las anteriores exigencias, las temperaturas de las corrientes de gas de alimentación de etileno introducidas en cada uno de los reactores 12 y 14 pueden estar en el intervalo desde aproximadamente 24° a 120°C. - - - - -

5.

La masa de reacción se mantiene, durante el paso a través del reactor 12 de resina de base, a temperaturas de dentro del intervalo desde aproximadamente 150° a 260°C, mientras que la mezcla de reacción que se hace pasar a través del reactor 14 de cera se mantiene a temperaturas de dentro del intervalo de aproximadamente 230° a 275°C. De esta manera, se produce, a las temperaturas de reacción relativamente bajas del reactor de resina de base, una fracción de polietileno de bajo índice de fusión y de peso molecular relativamente alto, mientras que se produce, a las temperaturas de reacción relativamente altas de dentro del reactor de cera, una fracción de cera de alto índice de fusión y de peso molecular relativamente bajo. Se producen así simultáneamente una fracción de resina de base que tiene un índice de fusión desde aproximadamente 0.001 a 2.0 y una fracción de cera que tiene un índice de fusión desde aproximadamente 10<sup>3</sup> a 10<sup>5</sup>. - - - -

10.

15.

20.

Las temperaturas de reacción mantenidas en los reactores de resina de base y de cera pueden regularse por cualesquiera medios apropiados, por ejemplo, por medios externos intercambiadores de calor y/o por medios agitadores apropiados que proporcionan una mezcla radial y/o de extremo a extremo a través de los mismos. Las temperaturas de reacción pueden establecerse así de acuerdo con cualquiera perfiles predeter-

25.

323019<sup>3</sup> FEB.



minados de temperatura; por ejemplo, perfiles de temperatura planos, tales como se utilizan generalmente para la producción de resinas de polietileno que tengan distribuciones de peso molecular relativamente estrechas, o un perfil discontinuo u otro destinado a efectuar la producción de un producto resinoso que tenga una distribución de peso molecular relativamente amplia. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

Independientemente del perfil particular de la temperatura que pueda emplearse en los reactores de resina de base y de cera, es preferible disponer la zona de mezcla 18 en el extremo de salida del reactor 14 de cera para garantizar un control exacto sobre la temperatura final de la mezcla producto que sale de tal reactor a través de la conducción 21. Ello es necesario dado que las características de entalpía del etileno son tales que producen un marcado incremento de temperatura de la mezcla producto cuando ésta fluye del reactor a un separador de alta presión mantenido a presión notoriamente más baja. Alimentando el producto de reacción de temperatura relativamente baja, procedente del reactor de resina de base, a la zona 18, como se describe más completamente a continuación, y mezclando perfectamente la mezcla de reacción en tal zona, se establece una temperatura de reacción final substancialmente uniforme no mayor de aproximadamente 290°C y se minimiza el ulterior incremento de la temperatura y la consiguiente polimerización continuada. Si la temperatura de salida de la mezcla de reacción en el reactor de cera no se controlara así, las temperaturas incontroladas en la conducción 21 de salida del reactor, o en el separador subsiguiente, podrían dar por resultado la polimerización continuada en

3230193



estos dispositivos, o la descomposición explosiva de la corriente producto. - - - - -

5. Si se desea, puede proveerse un ulterior control de la temperatura de la corriente efluente, extraída del reactor de cera, por medio de la inyección de gas de alimentación de etileno frío en la base del reactor. Tal alimentación de gas puede servir para apagar la reacción y para evitar con ello condiciones incontroladas. - - - - -

10. A fin de catalizar la polimerización realizada en el reactor de resina de base, se añade a la mezcla de reacción por lo menos un catalizador de polimerización de etileno que tenga su máxima actividad a temperaturas desde aproximadamente 190° a 245°C. Tal catalizador puede ser cualquier catalizador clásico iniciador de cadena libre de radical, 15. como por ejemplo un peróxido, perbenzoato o peracetato orgánico, conocidos como particularmente eficaces para catalizar la polimerización de etileno a las temperaturas indicadas. Los catalizadores típicos que pueden utilizarse comprenden el peróxido de metiletilcetona, el peróxido de di-t-butilo, 20. el hidroperóxido de t-butilo, el perbenzoato de t-butilo y el peracetato de t-butilo. - - - - -

25. El citado catalizador se añade convenientemente a la mezcla de reacción dentro del reactor de resina de base en una corriente líquida en un vehículo clásico de hidrocarburo inerte, por ejemplo, un queroseno refinado u otro hidrocarburo inerte. Convenientemente, se añaden así a la mezcla de reacción desde aproximadamente 0.2 a 2.0, y preferentemente desde aproximadamente 0.2 a 0.5 Kg por hora del catali-

323019

3 FEB



zador. - - - - -

De una manera similar, se añade preferentemente otro catalizador o catalizadores iniciadores de cadena libres de radical, a la mezcla de reacción en el reactor 14 de cera para fomentar la reacción en él. Se añaden así solo los catalizadores que tengan óptimas actividades catalíticas para fomentar la polimerización de etileno a temperaturas desde aproximadamente 245° a 260°C. Están incluidos en los catalizadores que pueden utilizarse así, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de metiletilcetona, el hidroperóxido de p-mentano y el hidroperóxido de t-butilo. Tal catalizador o catalizadores pueden añadirse de la misma manera que los catalizadores añadidos a la mezcla en el reactor de resina de base y se añaden convenientemente en una cantidad desde aproximadamente 0.05 a 1.35 y preferentemente desde aproximadamente 0.2 a 1.1 Kg por hora. - - - - -

A fin de producir una mezcla de resinas substancialmente homogénea según la presente invención, el producto de reacción que contiene resina de base procedente del reactor 12 se introduce directamente en la mezcla de reacción de dentro del reactor 14 en la proporción de aproximadamente 3.3 a 20, y preferentemente de aproximadamente 10 a 18 partes en peso de tal producto de reacción por parte de la mezcla de reacción formada en el reactor de cera. Según una forma preferida de la invención se mezclan así desde aproximadamente 850 a 2,660 Kg por hora del producto de reacción procedente del reactor de resina de base con aproximadamente desde 57 a 680 Kg por hora de la mezcla de reacción formada en el

323019<sup>3</sup>



- reactor de cera. Como se ha indicado anteriormente, se considera que las dos fracciones de polietileno forman así una mezcla "solución" que tiene un índice de fusión compuesto, desde tan poco como 0.07 hasta tanto como aproximadamente 25 y que comprende desde aproximadamente 5 a 23 % en peso de una fracción de cera que tiene un índice de fusión desde aproximadamente  $10^5$  a  $10^6$ , el índice de fusión de la fracción de resina de base de la misma. La corriente producto que contiene tal mezcla y el gas de alimentación de etileno no reaccionado se saca del reactor de cera y la resina producto se separa convenientemente de la misma. - - - - -
- 5.
- 10.

- Un sistema particularmente preferido para realizar el procedimiento de la presente invención se ilustra en la figura 3 de los planos. Como se indica allí, se introduce una primera corriente de gas etileno a través de la conducción 11 en el reactor 12 de resina de base, simultáneamente con la introducción de una segunda corriente de alimentación de gas etileno a través de la conducción 13 en el reactor 14 de cera. Se alimenta un primer catalizador en el reactor de resina de base a través de una o más de las entradas 23a, 23b o 23c, espaciadas longitudinalmente, del mismo para fomentar la polimerización dentro de tal reactor, mientras se introduce un segundo catalizador a través de las conducciones 24a o 24b en el reactor de cera para fomentar la reacción en él. Preferentemente, de acuerdo con la forma preferida de la invención, el catalizador introducido en el reactor de resina de base comprende perbenzoato de t-butilo en una cantidad desde aproximadamente 0.2 a 0.5 Kg por hora,
- 15.
- 20.
- 25.

323019

-3



mientras que el catalizador introducido en el reactor de cera comprende peróxido de di-t-butilo, introducido en tal reactor en una cantidad de entre 0.2 a 1.1 Kg por hora. - - - - -

- 5. El producto de reacción formado dentro del reactor 12 de resina de base se saca a través de la conducción 15 y se alimenta en el reactor 14 de cera por el punto 19 según el sistema reactor de la figura 1. Tal producto de reacción se mezcla con la mezcla de reacción producida en el
- 10. reactor de cera en la zona 18 de mezcla del mismo definida debajo del tabique 16. El producto compuesto de reacción se saca después a través de la conducción de salida 21 y se alimenta a un separador de alta presión para bajar la presión y para separar el gas de alimentación de etileno
- 15. residual a través de la conducción 26 de reciclado. - - - -

- 20. La corriente que contiene el producto se saca del separador de alta presión a través de la conducción de salida 27 y se alimenta en una tolva de extrusión 28 que alimenta un sistema extrusor y grageador 29. Los gases residuales de alimentación de etileno son separados del producto resinoso en la tolva de extrusión a través de la conducción 31. - - - - -

- 25. El gas de etileno reciclado a través de la conducción 26, así como el gas separado extraído a través de la conducción 31, se hacen pasar a través de cierto número de refrigeradores y filtros de reciclo 32 y se reciclan a través de compresores 33 y 34 hacia los reactores individuales

323019 -3



para una ulterior polimerización. Si se requiere, se alimenten gas de alimentación de etileno preparado y los modificadores apropiados, a través de las conducciones 35 y 36, respectivamente, y se mezclan con el etileno reciclado para  
5. constituir la corriente de gas de alimentación del reactor.-

Los ejemplos siguientes ilustran realizaciones preferidas del procedimiento de la presente invención, realizadas en sistemas de reacción similares a los descritos anteriormente con respecto a la figura 3. - - - - -

10.

Ejemplo I

Como se ilustra en el esquema de flujo de la figura 3, se alimentó una primera corriente de gas de alimentación de etileno a una temperatura de 53°C a través de la conducción 11 en el reactor 12 de resina de base a un regimen de 12,400  
15. Kg por hora. Simultáneamente con ella, se añadió un catalizador de perbenzoato de t-butilo en una cantidad de 0.458 Kg por hora, a la mezcla de reacción de dentro de tal reactor, a través de las entradas de catalizador 23a, 23b y 23c. La mezcla de reacción se mantuvo dentro del reactor de resina  
20. de base a una temperatura de 227°C y bajo una presión de aproximadamente 1,800 atm. Se extrajo, a través de la conducción 15 y hacia la zona de mezcla 18 del reactor de cera, una corriente producto que contenía 1,629 Kg por hora de una fracción de resina de polietileno que tenía un índice de  
25. fusión de aproximadamente 0.001 y 10,730 Kg por hora de gas etileno. - - - - -

De una manera similar se alimentó una segunda corrien-

323019

23



te de gas etileno a través de la conducción 13 hacia el reactor de cera, manteniéndose tal corriente a una temperatura de 57°C y alimentándose el reactor a un régimen de 1,382 Kg por hora. Se añadieron a la mezcla de reacción de dentro

5. del reactor de cera, a través de las entradas 24a y 24b de catalizador, 0.32 Kg por hora de un catalizador de peróxido de di-t-butilo. La presión de dentro del reactor de cera se mantuvo a aproximadamente 820 atm y la mezcla de reacción se agitó de forma que se mantuviera una temperatura de reac-

10. ción de 275°C dentro de la zona 17 de reacción encima del tabique 16, y una temperatura de 255°C dentro de la zona 18 de mezcla debajo del tal tabique. Se formaron con ello, en la zona 18, 360 Kg por hora de una fracción de polietileno que tenía un índice de fusión estimado de 6,000, y se mezclaron

15. con el producto que contenía polietileno procedente del reactor de resina de base. - - - - -

El producto compuesto se sacó del reactor de cera a través de la conducción 21 a una temperatura de 262°C. El producto contenía 11,730 Kg por hora de gas etileno y 1.990 Kg

20. por hora de una mezcla de polietileno, incluyendo 1,628 Kg por hora de la fracción de polietileno producida en el reactor de resina de base y 360 Kg por hora de la fracción de polietileno producida en el reactor de cera. La mezcla compuesta así producida comprendía 18.1% de cera y tenía un índice

25. compuesto de fusión de 0.11. - - - - -

El producto de reacción se rebajó a una presión de 224 atm dentro del separador de alta presión sacándose 25,545 Kg por hora de etileno y 1,990 Kg por hora de la mezcla compues

323019



ta que contenía polietileno a través de la conducción 27 y alimentándose a la tolva de extrusión 28 donde se separó el etileno. Los restantes 1,990 Kg del producto se alimentaron entonces al extrusor y grageador para su utilización. -

- 5. Se reciclaron 11,240 Kg por hora de gas etileno a través de la conducción 26 procedente del separador de alta presión y se mezclaron con 2,875 Kg por hora de gas de etileno preparado alimentado a través de la conducción 35 (no se mezcló modificador con la corriente de reciclo). La corriente
- 10. compuesta se recicló a un régimen de 14,100 Kg por hora, mientras se mantenía a una temperatura de 17°C y bajo una presión de 224 atm. Se hicieron pasar, a través del compresor 33 y 34, fracciones apropiadas de tal corriente y después de ello se alimentaron a través de las conducciones 11 y 13 de
- 15. entrada en los reactores correspondientes para una ulterior reacción. - - - - -

Ejemplos II-V

- 20. Se prepararon mezclas adicionales de resina compuesta, de la manera descrita generalmente en el ejemplo I. Los parámetros del proceso se variaron, como se indica en las Tablas I y II siguientes, en las que aparecen, en este orden, los valores de cada dato para las porciones del reactor de resina de base y del reactor de cera del sistema de reacción.

- 25. Los procesos de los ejemplos II, IV y V se realizaron empleando el sistema de reacción ilustrado en la figura 1 para producir distribuciones bimodales de peso molecular de las resinas. Sin embargo, en el ejemplo III se utilizó un

323019

E3 FE



sistema de reacción que comprendía un tabique entre los extremos del reactor de resina de base y se introdujeron, en cada una de las cuatro zonas definidas dentro de los reactores, corrientes independientes de catalizador. De esta manera, se obtuvo un producto de resina que tenía diferente distribución polimodal de peso. - - - - -

Tabla I

PARAMETROS DE PROCESO EMPLEADOS EN LOS EJEMPLOS II Y III

Ejemplo	II	III
10. Catalizador	A/B	C/D/B/B
Régimen catalizador (kg/h)	0.47/0.7	0.96/0.2 0.11/0.2
Temperatura salida reactor (°C)	226/274	264/283
15. Temperatura media reactor (°C)	226/274	193/278
Presión reactor (atm)	2,090/680	1,520/840
Temperatura gas alimentación (°C)	48/48	106/103
20. Régimen gas alimentación (Kg/h)	12,400/1500	1,170/2,220
Régimen producción Calc. (kg/h)	1,540/346	1,560/335
Fracción cera producida (%)	18.1	17.0
25. Índice fusión cera est.	25,000	6,000
Índice fusión producto	0.12	0.13

A = catalizador de perbenzoato de t-butilo

B = catalizador de peróxido de di-t-butilo

C = carbonato peroxidicarbonato de diisopropilo

30. D = perisobutirato de t-butilo

323019



Tabla II

PARAMETROS DE PROCESO EMPLEADOS EN LOS EJEMPLOS IV Y V

Ejemplo	IV	V
Catalizador	A/B	A/B
5. Régimen catalizador (kg/h)	0.2/0.2	0.31/1.05
Temperatura salida reactor (°C)	228/275	226/270
10. Temperatura media reactor (°C)	227/275	227/275
Presión reactor (atm)	2,100/860	2,040/680
Temperatura gas alimentación (°C)	49/49	51/49
15. Régimen gas alimentación (Kg/h)	12,160/1,500 (+)	12,200/1,310 (++)
Régimen producción Calc. (kg/h)	1,930/335	1,570/294
Fracción cera producida	17.48	15.42
Indice fusión cera est.	6,000	30,000
20. Indice fusión producto	0.14	0.13

A = catalizador de perbenzoato de t-butilo

B = catalizador de peróxido de di-t-butilo

(+) = la alimentación fresca reaccionada en este ejemplo contenía 0.59% de modificador ciclohexano

25. (++) = la alimentación fresca reaccionada en este ejemplo contenía 1.45% de comonomero de acetato de vinilo.

30. Si bien la descripción anterior se ha dirigido principalmente a la homopolimerización de etileno, el procedimiento y el aparato de la presente invención pueden utilizarse en la interpolimerización de etileno u otras olefinas gaseosas con cualesquiera compuestos apropiados etilénicamente no

323019

3 FEB. 1968



saturados conocidos para copolimerizar con aquéllos. Se sobrentenderá por ello que, si bien la descripción se refiere principalmente, por cuestiones de conveniencia, a la homopolimerización preferida de etileno, el procedimiento de la presente invención incluye dentro de su marco tanto la homopolimerización como la interpolimerización de etileno y otras olefinas gaseosas, según el proceso descrito. - - -

N O T A

Se declaren de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para la producción de una resina de poliolefina, tal como una resina de polietileno substancialmente homogénea, que tenga una amplia distribución polimodal de peso molecular, caracterizado por: (a) hacer pasar una primera corriente de gas de olefina bajo una presión de 700 a 1,200 atm longitudinalmente a través de una primera región de reacción mantenida a temperaturas de dentro del intervalo desde 150° a 260°C; (b) añadir un primer catalizador, capaz de catalizar la polimerización de dicha olefina a temperaturas de dentro del intervalo desde 190° a 245°C a la mezcla de reacción dentro de dicha primera región; (c) hacer pasar una segunda corriente de gas de olefina bajo una presión desde 650 a 1,200 atm, siendo por lo menos dicha presión de 70 atm menor que la presión de la corriente de gas de olefina alimentada a través de la primera región de reac

323019

-3 FEB.



- ción, longitudinalmente a través de una segunda región de reacción mantenida a temperaturas de dentro del intervalo desde 230<sup>o</sup>a 275<sup>o</sup>C; (d) añadir un segundo catalizador, capaz de catalizar la polimerización de dicha olefina a temperaturas de dentro del intervalo de 245<sup>o</sup> a 290<sup>o</sup>C, a la mezcla de reacción dentro de dicha segunda región; (e) sacar la mezcla de reacción del final de dicha primera región y alimentarla en dicha segunda región de reacción en un punto entre sus extremos, mezclándose uno con otro el producto de reacción procedente de dicha primera región y la mezcla de reacción de dicha segunda región, en la proporción de 3.3 a 20 partes en peso de dicho producto de reacción por parte de dicha mezcla de reacción; y (f) sacar el producto compuesto de reacción del extremo de dicha segunda región y separar del mismo la deseada resina de poliolefina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer catalizador se añade a la mezcla de reacción en la etapa (b) en una cantidad de 0.2 a 2.0 Kg por hora y porque el segundo catalizador se añade a la mezcla de reacción en la etapa (d) en una cantidad desde 0.05 a 1.35 Kg por hora. - - - - -

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho primer catalizador se elige entre el peróxido de metiletiletetona, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, perbenzoato de t-butilo y peracetato de t-butilo; y porque dicho segundo catalizador se elige entre el peróxido de di-t-butilo, peróxido de metiletiletetona, hi

25.

323019



droperóxido de p-mentano e hidroperóxido de t-butilo. - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cada una de dichas regiones de reacción es de forma general cilíndrica y tiene una relación de longitud respecto a diámetro de por lo menos 11:1; porque dicha primera corriente de gas de olefina se alimenta a la primera región de reacción a un régimen desde 5,300 a 16,500 Kg por hora, mientras se mantiene a temperaturas de dentro del intervalo desde 24 a 120°C; y porque dicha segunda corriente

5. de gas de olefina se alimenta a la segunda región de reacción a un régimen desde 325 a 4,250 Kg por hora, mientras se mantiene a temperaturas de dentro del intervalo desde 24 a 120°C. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha segunda región de reacción está subdividida en dos zonas que se extienden longitudinalmente, una primera zona de reacción en la cual se alimenta dicha segunda corriente de gas de olefina y una segunda zona de mezcla en la que se inyecta la mezcla de reacción desde el extremo de

15. dicha primera región. - - - - -

20.

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA DE POLIOLEFINA". - - - - -

323019

-3 FEB.



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 3 FEB. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.

323019



FIG. 1.

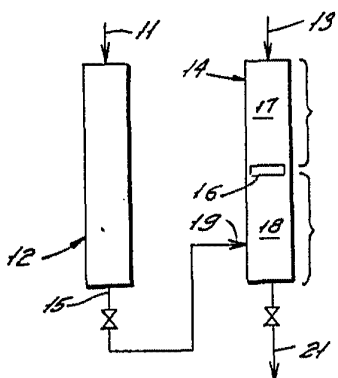


FIG. 2.

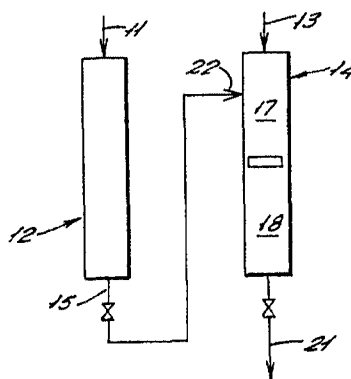
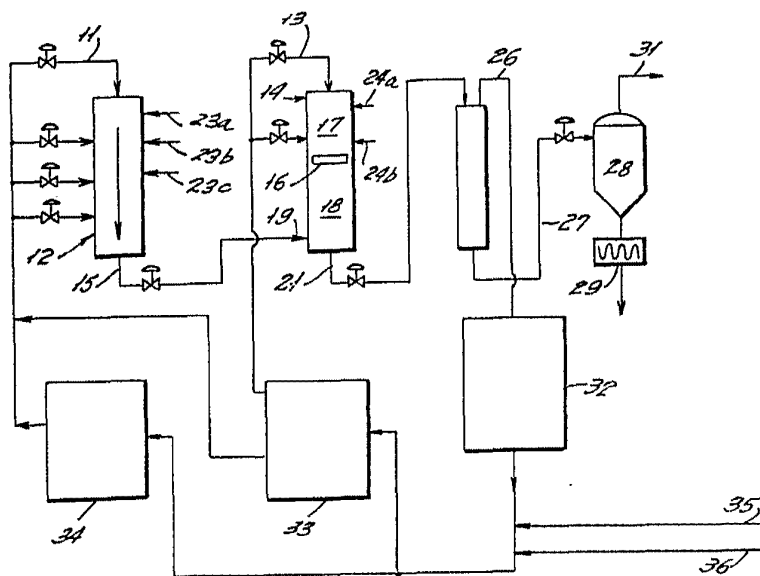


FIG. 3.



BARCELONA, 3 FEB. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL