



24 OCT

Nº 323.495

323495

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KOPPERS COMPANY, INC.

RESIDENCIA: 436 Seventh Avenue, Pittsburgh,

Pennsylvania, EE.UU.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE

APARATO PARA LA POLIMERIZACION DE

ETILENO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 436.125 del 1.3.65.

323495 2A



1

Esta invención se refiere a un procedimiento mejo-
rado para polimerizar etileno bajo altas temperaturas y pre-
siones a fin de producir un polietileno modificado que posee
mejores propiedades ópticas.

5

Se polimeriza el etileno calentando el etileno ba-
jo temperaturas y presiones reguladas en presencia de canti-
dades catalíticas de catalizadores productores de radicales
libres, tales como el oxígeno ó compuestos orgánicos que se
descomponen a la temperatura de polimerización o por debajo
de ésta, para generar radicales libres. La densidad y el pe-
so molecular del polímero producido, según refleja el índice
de fusión, es función de la temperatura y de la presión a --
las cuales se polimeriza el etileno. La densidad y el peso
molecular del polímero determina el uso al que puede desti-
narse un polímero de etileno determinado. Así, es particular-
mente importante que se regule apropiadamente el índice de -
fusión.

10

15

20

Ordinariamente, la regulación del índice de fusión
se lleva a efecto polimerizando el etileno en presencia de
un agente de transferencia en cadena ó telógeno, por ejemplo
un alcano inferior, tal como el butano. La transferencia en
cadena comprende la terminación del desarrollo de cadenas po-
liméricas y la inhibición de la ramificación de cadena, limi-
tándose así el peso molecular final del material.

25

El índice de fusión del polímero producido puede
regularse haciendo variar la cantidad de agente de transfe--
rencia en cadena presente durante la polimerización, usual--
mente mediante mezcla de diversas cantidades de agente de
transferencia en cadena con el gas de etileno, antes de la -
polimerización. Los polímeros producidos en presencia de los

30

- 3 -
323495



1 agentes de transferencia en cadena se caracterizan por ciertas mejoras en las propiedades físicas, tales como facilidad de proceso, opacidad, densidad, rigidez, límite aparente de elasticidad, estirado de película y resistencia al desarrollo.
5 llo.

En una operación común, el etileno, contentivo de catalizador y de una cantidad predeterminada de telógeno, se introduce en la primera porción de un reactor tubular, donde se calienta para iniciar la polimerización. A continuación, la polimerización constituye una reacción exotérmica y es necesario enfriar las partes siguientes del reactor para mantener una temperatura máxima constante. Según sean las condiciones específicas de la reacción, por ejemplo, la temperatura y presión máximas, 10-16 por ciento del etileno incluido en el reactor se convierte en polietileno a cada pasada por el reactor. Se extraen el etileno y el polietileno por el extremo del reactor y la mayor parte del etileno no convertido se recicla al reactor. Se habrá convertido asimismo el etileno en polietileno. Por consiguiente, se añade también continuamente etileno de refresco, a fin de mantener la provisión de etileno a través del reactor.
10
15
20

Se ha comprobado que la concentración de telógeno no permanece constante a través del reactor, sino que aumenta en el curso de la reacción. La razón de este aumento es la de que, mientras una porción de 10-16 por ciento del etileno se polimeriza en polietileno, el polietileno contiene solamente 1/2 mol aproximadamente de telógeno por mol de polímero. Así pues, el telógeno en sí mismo no se consume en forma mensurable y el etileno restante posee un contenido más alto de telógeno. Este cambio en el nivel de telógeno a lo -
25
30



1 largo del reactor es suficiente para ocasionar un considera-
ble esparcimiento en cuanto a la distribución de peso molecu-
lar del polímero producido. Las concentraciones más bajas de
telógeno existentes en el extremo delantero del reactor pro-
ducen un polímero de bajo índice de fusión (alto peso molecu-
5 lar) mientras que a las concentraciones superiores de telóge-
no en el extremo de salida del reactor, se produce un políme-
ro de alto índice de fusión (bajo peso molecular). La tenden-
cia de las temperaturas más bajas en el extremo anterior del
10 reactor a producir un material de bajo índice de fusión, me-
jora este resultado. Así, los polímeros de alto y de bajo ín-
dices de fusión presentan un índice medio de fusión que es evi-
dentemente apropiado para un fin particular, y no obstante,
ofrecen una gran amplitud en la distribución de peso molecu-
15 lar. Las propiedades físicas del polímero producido, medidas
por el valor de opacidad que es función de las propiedades
de transparencia del polímero, son, por ejemplo, adversamen-
te afectadas por límites amplios de peso molecular. El valor
de opacidad es crítico para aplicaciones de embalaje o enva-
20 sado con película de polietileno; la película ha de aparecer
transparente ó, de lo contrario, no podrá utilizarse para en-
vases. Esto exige un valor de opacidad de 15 ó inferior. Ba-
jo condiciones normales de operación, se producen con fre-
cuencia valores de opacidad de 20 o superiores. Para hacer -
25 utilizable tal producto para aplicaciones en película ha de
refinarse posteriormente, por ejemplo mediante laminado.

El valor de opacidad puede representarse por el -
término M_w/M_n , según se ve en el gráfico de la figura 1. El -
término M_w/M_n es una medida del grado de una ramificación de
30 cadena larga en el polímero, siendo M_w el peso molecular me-

323495



1 dio en peso, y M_n el peso molecular medio en número. El valor
del peso molecular medio en peso es fuertemente influido por
el material de alto peso molecular presente, mientras que el
valor del peso molecular medio en número es fuertemente in--
5 fluido por el material presente de bajo peso molecular. Por
consiguiente, el término M_w/M_n es función directa de la dis-
tribución del peso molecular, y según decrece la proporción,
va indicando una reducción de la distribución de peso molecu-
lar. Según muestra el gráfico, al ir decreciendo la razón, -
10 va decreciendo el valor de la opacidad.

Con arreglo a esta invención, se produce polietile-
no con mejores propiedades ópticas mediante el mantenimiento
de la concentración de telógeno a lo largo de un reactor tu-
bular de polietileno esencialmente constante. El etileno ali-
15 mentado se divide en dos porciones. Una de las porciones, --
contentiva de la deseada concentración de telógeno para la -
polimerización se introduce por el extremo de admisión del -
reactor. La segunda porción, que contiene una concentración
más baja del telógeno es inyectada en el reactor, por puntos
20 espaciados sucesivos, a lo largo del mismo. Después, según -
tiende a aumentar la concentración de telógeno en el etileno
no polimerizado, debido a la conversión de una parte del eti-
leno en polietileno, las adiciones subsiguientes mantienen -
esencialmente constante la concentración de telógeno.

25 Resulta ventajoso utilizar el método de regulación
de la concentración de telógeno objeto de esta invención en
conjunción con los sistemas de inyección de gas frío y de in-
yección de catalizador líquido.

30 Se prefiere, conforme a esta invención, operar a -
las más altas presiones prácticas, ya que a tales presiones

323495



1 prácticas, ya que a tales presiones pueden obtenerse conver-
siones más altas y mejores propiedades del producto. La pre-
sión de la reacción puede oscilar entre 15.000 y 50.000 lb.
pulg² (1054,6 y 3515,3 kg/cm²) y es dictada en alto grado por
5 las exigencias de densidad del polietileno que se esté produ-
ciendo. Los polímeros de más elevada densidad requieren por
lo general presiones superiores. Se consiguen excelentes re-
sultados a presiones de entre 20.000 y 35.000 lb.pulg² (1406,1
10 y 2460,7 kg/cm²). El límite superior de la presión de reac-
ción se determina por las resistencias mecánicas del equipo,
tal como los tubos del reactor y el compresor, etc.

La temperatura que debe utilizarse en esta inven-
ción es dictada por lo general por las propiedades que se de-
seen en el producto final. La temperatura de la reacción --
15 afecta a las propiedades del polímero y la temperatura opera-
cional máxima afecta al grado de reacción. En el procedimien-
to objeto del invento, se obtienen resultados excelentes con
una temperatura máxima de 220 a 300°C, si bien se obtienen -
las más altas conversiones en los grados superiores de este
20 margen. La aplicación de temperaturas más bajas proporciona
un producto de mayor densidad. Para iniciar la polimerización
se calienta el etileno hasta una temperatura de 120-190°C, -
según sea el catalizador empleado.

La concentración de catalizador presente durante
25 la polimerización puede utilizarse para mantener la tempera-
tura de reacción que se desee. Las cantidades exactas de ca-
talizador necesarias para alcanzar una determinada tempera-
tura varían con la presión de la polimerización. Con presio-
nes de 15.000 a 23.000 lb.pulg² (1054,6 a 1617,1 kg/cm²) se
30 utilizan aproximadamente 3-15 partes en peso por millón, ba

323495²



18

sañas en el etileno del catalizador. Cuando las presiones alcanzan un nivel de 35.000 lb.pulg² (2460,7 kg/cm²) solo se precisan 0,1-2,5 partes por millón de catalizador.

5

Es ventajoso utilizar un componente catalizador líquido como catalizador primario, en la práctica de esta invención. Entre los catalizadores líquidos útiles se hallan cualesquiera catalizadores generadores de radicales libres, normalmente líquidos u orgánicos, o cualesquiera catalizadores orgánicos normalmente sólidos, generadores de radicales libres, disueltos en un disolvente orgánico adecuado, sensiblemente inerte. Son catalizadores particularmente útiles -- los compuestos peroxídicos tales como el peróxido de laurilo el peróxido de diciterciaributilo, el dicarbonato de diisopropilperoxi, el peróxido de dietilo, el peróxido de dimetilo, el hidrperóxido de terciaributilo, los azo-catalizadores, tales como el azobisisobutironitrilo, y las oximas, tales como la acetoxima.

10

15

20

25

El componente catalizador líquido suele ser, aunque no necesariamente, disuelto en un diluyente orgánico líquido prácticamente inerte. Se prefieren como diluentes los hidrocarburos alifáticos y aromáticos; el benceno es un medio excelente para el catalizador en la producción de polietileno de una calidad consistentemente elevada. Otros diluentes útiles son el hexano, el ciclohexano, el tolueno, el heptano la nafta disolvente y similares. Cuando se utiliza un diluyente inerte como vehículo para el catalizador, éste comprende aproximadamente entre 1 y 50 moles por ciento de la solución total.

30

Entre los telógenos útiles en la práctica de la invención figuran los alcanos inferiores, por ejemplo metano,

323495

2



1 etano, propano, butano, olefinas, como buteno-1, buteno-2,
y alcanos cíclicos, por ejemplo, ciclohexano e hidrógeno. Se
emplea el telógeno en concentraciones de entre 0,5 y 10 por
5 ciento en volumen, basado en el etileno. La cantidad de teló
geno empleada se determina de modo que se obtenga un produc-
to que posea el peso molecular deseado y, por consiguiente,
las deseadas propiedades físicas para un uso final particular.
Resultan útiles para el revestimiento de alambres los políme
ros de etileno que poseen un índice de fusión de 0,2 (alto
10 peso molecular), los que tienen un índice de fusión de 1,5-2
son apropiados para la producción de película; y aquellos -
que presentan un índice de fusión de 8-40 (bajo peso molecu-
lar) son materiales propios para moldeado y revestimiento de
papel. El material de alto peso molecular se produce en las
15 concentraciones más bajas de telógeno.

En el nuevo procedimiento, solo se hace entrar por
el extremo de admisión del reactor el gas de reciclado que
ya contiene la deseada concentración de telógeno para la po-
limerización. El etileno de refresco que sustituye al etile-
no convertido en polietileno se mezcla con una cantidad de -
20 telógeno tal que el etileno de refresco presenta una concen-
tración menor de telógeno que el gas de reciclado. La corrien-
te de etileno de refresco se subdivide a continuación según
se requiere, se mezcla con catalizador y se inyecta por pun-
25 tos seleccionados a lo largo del reactor. Si se desea, puede
mezclarse etileno de refresco con el gas de reciclado e in-
troducirse con el mismo. En tal caso, se ajusta la cantidad
de telógeno añadida al etileno nuevo, adecuadamente, para dar
la concentración de telógeno deseada. La proporción peso del
30 gas de reciclado alimentado por la admisión del reactor res-

- 9 323495



1 pecto a la corriente de etileno de refresco es de entre 9:1
y 1:5. El número de puntos de inyección oscilará entre 2 y -
10, según sea la proporción aplicada.

5 Los citados y los posteriores objetos y nevas caracte-
rísticas de la invención aparecerán más claramente en la -
siguiente descripción detallada, considerada en conexión con
los planos que se acompañan. Ha de tenerse en cuenta, sin em-
bargo, que no se pretende que estos planos sean una defini-
ción del invento, sino que se dan tan solo a fines ilustrati-
10 vos.

La figura 1 es una ilustración gráfica de la rela-
ción existente entre la opacidad y la distribución de peso -
molecular del polietileno.

15 La figura 2 es un esquema del conjunto del procedi-
miento objeto de la invención y

La figura 3 es una ilustración gráfica de la con-
centración de telógeno en los diversos puntos del reactor.

20 Con referencia a continuación a la figura 2, dire-
mos que el etileno de reciclado fluye desde la cámara colec-
tora de baja presión 13 por la línea 11 hasta el compresor
15 y, a continuación, por la línea 17 hasta la línea 19, don-
de se mezcla con el etileno de reciclado a alta presión des-
de una cámara colectora de alta presión 21. La corriente de
reciclado se comprime a continuación en un hipercompresor 23
25 hasta la presión de reacción y fluye por la línea 25 hasta -
la sección de precaldeo 27 del reactor 29. La presión en la
línea 25 se regula por el regulador de presión 26.

30 El etileno de refresco, por una línea 31, desde -
una fuente (no representada) y un telógeno por una línea 33,
se mezclan en la línea 35 y fluyen hasta el precompresor 37,

323495 2A



1 y por la línea 39 hasta el hipercompresor 41, donde se comprime la mezcla hasta la presión de reacción, y después por el refrigerador 43 donde se enfria la mezcla hasta aproximadamente 0 a 50°C. Se divide a continuación la corriente de etileno de refresco en cuatro corrientes 45, 47, 49 y 50.

5 En la forma estructural representada, se hacen entrar catalizadores y un vehículo diluyente inerte, si se desea, desde unos tanques de depósito adecuados (no representados) a través de la bomba de catalizador líquido 51. Las corrientes de etileno de refresco 45, 47 y 49 se unen con los catalizadores líquidos procedentes de las corrientes 44, 46 y 48, iniciándose el flujo del catalizador por la apertura de las válvulas 53, 55 y 57. El etileno de la línea 50 no contiene catalizador, siendo su propósito el permitir el mantenimiento de condiciones constantes de temperatura en el reactor como se describe en la solicitud igualmente pendiente, nº 347.585. El etileno de refresco de las líneas 45, 47 y 49 que ahora contiene telógeno y catalizador pasa a través de los mezcladores rociadores 59, 61 y 63, ilustrados en detalle en la solicitud nº 347.585 para proporcionar una dispersión sensiblemente uniforme de gotitas finamente divididas de catalizador líquido en el etileno de refresco. El etileno de refresco contentivo de un telógeno es inyectado a continuación dentro de unos tubos 30 del reactor 29 en los puntos de inyección 64, 65, 67, 69, 71 y 71a.

25 La cantidad exacta de catalizador, telógeno y etileno que se introduce en el reactor 29 se regula automáticamente por las válvulas 60, 66, 68, 70, 72 y 72a. La presión relativa entre el etileno de reciclado y la corriente de etileno fresco en las líneas 25 y 42 respectivamente se regula

30

323495

24



1 mediante la válvula 73 que es accionada por el regulador de presión 75.

5 El etileno continua polimerizándose a través del reactor 29, pero no todo el etileno se polimeriza. La mezcla de gas etileno y polímero pasa por la válvula de escape de alta presión 77, hasta la cámara de alta presión 21. La mayor parte del gas etileno no convertido y del telógeno, es separada del polímero y dirigida nuevamente al reactor por la línea de reciclado a alta presión 19. Se deja pasar a continuación el polietileno y el etileno y telógeno restantes a la cámara colectora de baja presión 13 por la línea 79 mediante la válvula 81. Se separan el etileno y el telógeno restantes del polímero y vuelven por la línea 11 al precompresor 15. Una porción del etileno de reciclado de baja presión puede ser mezclada con el etileno de refresco en la línea 35 por medio de la válvula de apertura 83. Una parte del etileno de reciclado escapa como gas sobrante por la línea 85 mediante la válvula 86 para extraer las impurezas que, en caso contrario, se consolidarían en el sistema.

20 Se recupera el polietileno de la cámara colectora 13 y queda entonces listo para un nuevo proceso.

25 Como ilustración del invento, diremos que se polimerizó etileno a una presión de 23.000 lb.pulg² (1617,1 kg/cm²) en un reactor tubular tal como se ha ilustrado en la figura 2. Se hizo pasar el total de 9.000 libras de etileno (4082,3 kg) por un reactor tubular en una hora. De este total, 6.000 lb/h. (2721,5 kg/h.) fue etileno de reciclado procedente de la cámara colectora de alta presión 21 que se hizo pasar a la sección de precaldeo 27 del reactor. Las restantes 3.000 lb/h. (1360,7 kg/h) de etileno consistentes en

30



1 1.400 lb/h. (635,04 kg/h.) de etileno de refresco y 1.600 /
lb/h. (725,76 kg/h.) de etileno de reciclado procedente de
la cámara colectora de baja presión 13, se enfriaron hasta
los 50°C en el refrigerador 43 y se inyectaron en puntos de
5 inyección espaciados, seleccionados, a lo largo del reactor.
Los catalizadores de peróxido, descritos más lejos, fueron
mezclados con las partes gaseosas frías de la alimentación
de etileno antes de su inyección en el reactor, en cantida-
des suficientes para mantener una temperatura operacional -
10 máxima en el reactor de 250°C. El total de catalizador aña-
dido al reactor correspondía a 5 partes en peso por millón,
basadas en la alimentación total de etileno.

Se hizo pasar etileno de refresco a la línea 35 a
razón de 1.400 lb/h. (635,04 kg/h.) (17600 pies cúbicos stan-
15 dard por hora (498 m³/h.) donde se mezcló con 1.600 lb/h.
(725,76 kg/h.) (20.180 pies cúbicos standard por hora). (571
m³/h.) de gas de reciclado procedente de la línea 11 y que
contenía 74,5 lb/h. (33,78 kg/h) (462 pies cúbicos standard
por hora) (13,066 m³/h.) de butano. Se añadió butano de re-
20 fresco en una cantidad de 11,6 lb/h. (4,25 kg/h.) (72,2 pies
cúbicos standard por hora) (2,041 m³/h.) a la línea 35 por
la línea 33 para dar una concentración total de butano en el
gas frío que se hizo pasar al precompresor 37, de 1,42 por -
cien en volumen. El etileno de reciclado procedente de la cá-
25 mara colectora de alta presión 21 pasó por la línea 19 al hi-
percompresor 23 donde fue comprimido hasta una presión de --
23.000 lb/pulg.² (1617,1 kg/cm²). El etileno de reciclado -
en la línea 25, en una cantidad de 6.000 lb/h. (2721,5 kg/h)
contenía 2,29 por ciento en volumen de butano que era la con-
30 centración de butano del etileno en la salida del reactor.

323495 24



1 El etileno de reciclado en la línea 25 pasó a la sección 27
de precaldeo del reactor 29 a una temperatura aproximadamen-
te 80°C. En la sección de precaldeo 27, subió la temperatura
5 de la corriente de gas de alimentación hasta aproximadamente
155°C por medio de agua en una camisa de agua, no representa-
da.

La parte gaseosa fría del etileno alimentado por
la línea 39, después de enfriarse en el refrigerador 43 has-
ta los 50°C, fue dividida en cuatro corrientes 45, 47, 49 y
10 50. Se introdujo el etileno de la línea 50, al que no se aña
dió catalizador, en el segundo tubo de la sección de precal-
deo del reactor en el punto de inyección 64, en una cantidad
de 350 libras (158,75 kg) de etileno por hora. Se bombeó ca-
talizador peroxídico líquido situado en unos depósitos (no -
15 representados) por las líneas 44, 46 y 48, por medio de una
bomba de catalizador líquido 51 y se inyectó en las líneas -
45, 47 y 49. Fue inyectado un primer catalizador (peracetato
de t-butilo en solución al 3% en peso en benceno) a razón de
0,52 lb/h. (0,2275 kg/h.) en la corriente de etileno 49, con-
20 sistente en un flujo de 1.250 lb/h. (567,0 kg/h.) de etile-
no. El etileno de la línea 49 que contenía el catalizador -
fue pasado a continuación por un mezclador-rociador 63, que
hizo que el catalizador líquido se dispersara uniformemente
en forma de finas gotitas en el etileno. Se dividió después
25 el etileno de la línea 49 en dos partes, y se hicieron pasar
las mismas al interior del reactor 29 por los puntos de inyec-
ción 71 y 71a, a razón de 650 y 600 lb/h. (294,83 y 272,15
kg/h), respectivamente. Se inyectó una segunda solución cata-
lítica (perbenzoato de t-butilo en solución al 2,3 por cien-
30 to en peso, en benceno), a razón de 0,14 lg/h. (0,063 kg/h.)

323495^{2A}



1 en la corriente de etileno 47 por la línea 46. La corriente
de etileno 47 consistía en un flujo de 600 lb/h. (272,15 kg/
h.) de etileno que se hizo pasar por un mezclador-rociador -
61 después de inyectarse la solución catalítica, para disper
5 sar el catalizador en forma de finas gotitas en la corriente
de etileno. Se hizo pasar a continuación la corriente de eti
leno al reactor 29, por el punto de inyección 69. Se inyectó
una tercera solución de catalizador, que era una mezcla 50:
50 en peso de dos soluciones catalíticas (perbenzoato de t-
10 butilo en una solución de benceno al 2,3 por ciento en peso
y peróxido de t-butilo en una solución en benceno al 1,2 por
ciento en peso), inyección que se practicó a razón de 0,04
lb/h. (0,018 kg/h.) en la corriente de etileno 45 por la lí-
nea 48. La corriente de etileno 45 consistía en un caudal de
15 800 lb/h. (362,90 kg/h.). Una vez que el catalizador quedó
uniformemente dispersado en la corriente de etileno mediante
paso por el mezclador-rociador 59, se dividió la corriente -
de etileno en dos porciones iguales de 400 lb/h. (181,43 kg/
h.) y se inyectaron las corrientes resultantes en el reactor
20 por los puntos de inyección 67 y 65.

El polietileno contentivo de etileno fue periodi-
camente extraído del reactor por medio de la válvula 77, pa-
sando a la cámara colectora de alta presión 21, donde una má
xima parte del etileno no polimerizado derivó a la línea 19.
25 La parte restante del etileno con el polietileno producido -
fue extraída por la línea 79 mediante apertura de la válvula
81, hasta la cámara colectora a baja presión 13. En la cáma-
ra colectora a baja presión 13, se extrajo el resto del eti-
leno no reaccionado por la línea 11 y se recuperó el polieti
30 leno de la cámara colectora 13, después de lo cual quedó lis

323495



1 to para un nuevo proceso. El polímero producido presentaba una densidad de 0,924 un índice de fusión de 2, una opacidad de 9,0 por ciento y una razón de distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 57.

5 La concentración de telógeno en el reactor antes y después de cada punto de inyección se determinó tomando muestras de la mezcla de polimerización y se halló que no disminuía materialmente por el efecto de cualquier incorporación de telógeno en el polímero, si bien disminuía continuamente la cantidad de etileno por conversión en polietileno. La ta
10 bla I que figura a continuación muestra los resultados obtenidos.

TABLA I

	<u>Concentración de butano % en volumen</u>
15	Entrada del reactor 2,29%
	Antes de la primera inyección 2,29
	Después de la primera inyección 2,27
	Antes de la segunda inyección 2,35
20	Después de la segunda inyección 2,25
	Antes de la tercera inyección 2,33
	Después de la tercera inyección 2,26
	Antes de la cuarta inyección 2,34
	Después de la cuarta inyección 2,27
25	Antes de la quinta inyección 2,34
	Después de la quinta inyección 2,28
	Antes de la sexta inyección 2,34
	Después de la sexta inyección 2,28
	Salida del reactor 2,29

30 Como puede verse, la variación entre las concentra

323495



1 ciones máxima y mínima de telógeno es solamente de 0,10 por
ciento y la desviación máxima desde el promedio de concen-
tración de telógeno a lo largo del reactor (2,30) fue tan -
solo de 0,05. En un reactor ordinario, aumenta gradualmente
5 la concentración de telógeno, de modo que la concentración
es mucho mayor en el extremo de salida del reactor. Se ha -
representado gráficamente la diferencia en la figura 3, don-
de la línea AB representa la concentración de telógeno en el
ejemplo. La línea CB representa la variación de concentra-
10 ción de telógeno, en la que todo el etileno contiene un 2 -
por ciento en volumen de concentración de telógeno y es ali-
mentado por la abertura de admisión del reactor. Como puede
verse, la concentración de telógeno en este caso aumenta -
gradualmente hasta un 2,3 por ciento en volumen de telógeno
15 o una elevación del 0,3 por ciento.

En cuanto antecede, ha quedado descrito un proce-
dimiento por el que puede producirse un polietileno que --
ofrece excelentes propiedades óticas y otras propiedades -
físicas. Esto se realiza mediante un método y un aparato en
20 los que se mantiene el nivel de telógeno del reactor esen-
cialmente constante. Ello aporta los mencionados beneficios
en propiedades físicas debido a la facultad de producir un
polímero que presenta una distribución en peso molecular -
extraordinariamente estrecha.

25 En resumen, la patente de invención que se solici-
ta recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento y su correspondiente aparato -
para la polimerización de etileno, en una extensa zona de
30 polimerización, en presencia de un catalizador productor -

323495 24



1
5
10
15
20
25
30

de radicales libres, y un telógeno, caracterizado el procedimiento porque comprende las fases de dividir el etileno - que se trata de polimerizar en dos porciones, ajustar la - concentración de telógeno en cada parte de modo que la segunda parte contenga una concentración de telógeno menor - que la primera parte, calentar dicha primera parte hasta - una temperatura suficiente para iniciar la polimerización de etileno hasta dar polietileno, e inyectar dicha segunda porción en la primera porción indicada en puntos espaciados sucesivos a lo largo de la referida zona de polimerización de modo que al tiempo que va produciéndose la polimerización del etileno en polietileno y mientras la concentración de - telógeno en dicha primera porción tiende a aumentar, se -- mantiene la concentración de telógeno esencialmente constante mediante introducción de dicha segunda porción conten ti va de la indicada concentración menor de telógeno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se comprime el etileno a una - presión de entre 15.000 y 50.000 lib/pulg.2 (1054,6 y 3515,3 kg/cm2).

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que se calienta la primera porción hasta una temperatura de entre 120 y 190°C, para - iniciar la polimerización.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivin dicaciones precedentes caracterizado por el hecho de que - la segunda porción se enfría hasta una temperatura de entre 0 y 50°C.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivin dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que



1 la primera porción fluye a través de la zona extendida de polimerización, a una temperatura de entre 220 y 300°C.

5 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la segunda porción se divide en 2 a 10 corrientes.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción en peso de la primera porción respecto a la segunda porción es de entre 9:1 y 1:5.

10 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha primera porción posee un contenido de telógeno de entre 0,5 y 10 por ciento en volumen, basado en el etileno.

15 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se utiliza el catalizador productor de radicales libres en una cantidad de 0,1 a 15 partes en peso por millón, basada en el peso total del etileno.

20 10. Procedimiento y su correspondiente aparato para la polimerización de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado el aparato porque comprende un reactor tubular, medios para ajustar la concentración de telógeno en cada porción de manera que la segunda porción contenga una concentración de telógeno más baja que la primera porción, medios para calentar dicha primera porción hasta una temperatura de entre 220 y 300°C para la polimerización de etileno en polietileno y medios para inyectar dicha segunda porción en la citada primera porción en puntos sucesivos espaciados, de modo que mientras
25
30 la concentración de telógeno en dicha primera porción tien

323495

24 OCT



1 de a aumentar debido a la polimerización del etileno en po
lietileno, se mantiene la concentración de telógeno esen--
5 cialmente constante mediante introducción de dicha segunda
porción contentiva de la mencionada concentración inferior
de telógeno.

10 11. Aparato según la reivindicación 10, caracte
rizado por la existencia de medios para calentar la primera
porción hasta una temperatura de entre 120 y 190°C para ini
ciar la polimerización del etileno en polietileno, y de me
dios para enfriar la segunda porción de dicho etileno hasta
una temperatura de entre 0 y 10°C, así como medios para in-
yectar la segunda porción en la primera porción por 2 a 10
puntos espaciados.

15 12. Aparato según las reivindicaciones 10 u 11,
caracterizado por la existencia de medios destinados a com
primir el etileno a una presión de 15.000 a 50.000 lb/pulg.
2 (1054,6 a 3515,3 kg/cm²).

20 13. Aparato según cualquiera de las reivindica-
ciones 10, 11 ó 12, caracterizado por el hecho de que el -
mencionado reactor tubular presenta una sección de precaldeo
y polimerización, y por el hecho de que existen medios des
tinados a hacer fluir dicha primera porción de etileno has
ta la sección de precaldeo de dicho reactor.

25 14. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solici-
ta: "PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA LA PO
LIMERIZACION DE ETILENO".

323495_{2A}



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 24 febrero 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

323495

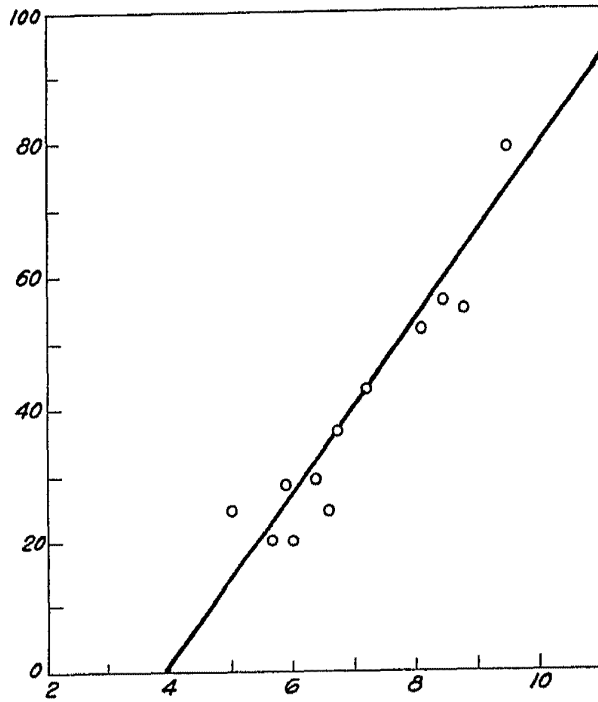


FIG. 1

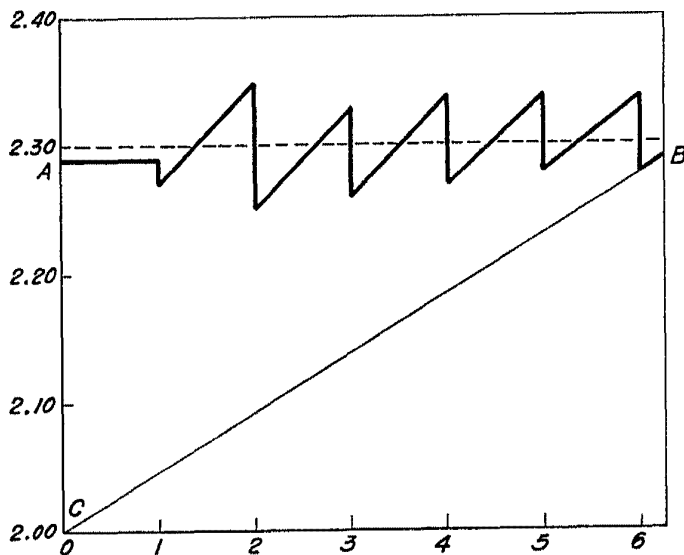


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 24 DE Febrero DE 19 60
BERNARDO UNGRIG
P. P.



323495

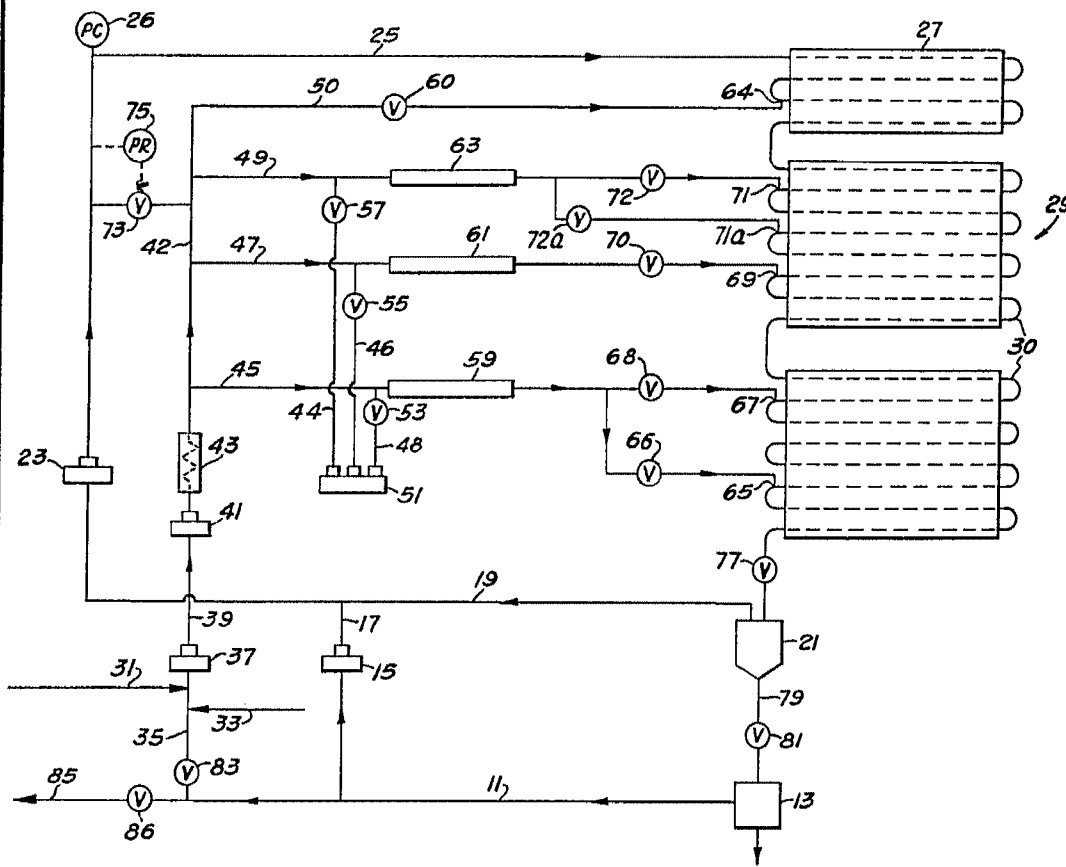


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 24 DE febrero DE 1938

BERNARDO UNGRÍA
P. P.

Edo. (such legend)