

15



En la práctica usual de un procedimiento de polimerización de etileno continua, a alta presión, iniciada por radicales libres, una corriente de alimentación de etileno se pone en contacto con un iniciador de polimerización del etileno, generador de radicales libres, en una zona de polimerización a una presión de polimerización, generalmente mayor de 700 kg/Cm² manom., y típicamente mayor de 1260 kg/cm² manom., y a una temperatura de iniciación de polimerización generalmente mayor de 93°C, y típicamente mayor de 149°C. De la zona de polimerización se retira continuamente una mezcla de polimerización que comprende polietileno y etileno no polimerizado, en cantidad sustancialmente igual al caudal de alimentación de etileno; se recupera de ella el producto polietileno; y se recircula a la zona de polimerización un gas etileno que no ha reaccionado.

Los iniciadores de polimerización generadores de radicales libres que se emplean en la polimerización del etileno tienen normalmente unos periodos de sedimentación relativamente cortos. Así, los iniciadores adecuados que se pueden emplear tienen periodos de sedimentación de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 min, y deseablemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 min a 85°C, según se determina por el método de Doehnert y Mageli, Modern Plastics, 36, 142 (febrero 1959). Por ejemplo, en la tabla A se relacionan varios de los iniciadores que son preferidos en la polimerización del etileno.

380772



Tabla A

Iniciador	Periodo de sedimentación a 85°C, min.
Peróxido de lauroílo	30
5 Peróxido de decanoílo	30
Peróxido de caprililo	30
Peroxipivalato de terc-butilo	15
alfa,alfa'-azobisisobutironitrilo	40
Peróxido de pelargonilo	30

10 Además de los anteriores, entre otros iniciadores que se pueden emplear en la polimerización del etileno se incluyen el peróxido de diterc-butilo, peracetato de terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo.

15 Los iniciadores empleados en el procedimiento de polimerización se introducen en la zona de polimerización inicial o primera, de forma usual, por ejemplo disolviendo el iniciador en un disolvente adecuado, e inyectando directamente la solución de iniciador en la zona de polimerización. Dado que la reacción de polimerización es exotérmica,

20 existirá ordinariamente un gradiente de temperatura dentro de la zona de polimerización, imperando temperaturas generalmente más bajas en un punto de contacto inicial entre la corriente de alimentación de etileno y el iniciador de polimerización, e imperando temperaturas generalmen

25 te más altas aguas abajo de tal punto. Después de un corto tiempo de inducción empieza la polimerización de la alimentación de etileno, y el grueso de la propagación de cadena y crecimiento de cadena tiene lugar dentro de una porción relativamente bien definida de la zona de polimerización.

30 El etileno que no ha reaccionado, y el polímero de



etileno, se hacen pasar desde la primera zona de polimerización a la segunda zona de polimerización, donde se continúa la polimerización del etileno.

5 Hasta ahora se han empleado en la polimerización del etileno reactores tipo autoclave, agitados, de dos zonas. La distribución de pesos moleculares del polímero producido en este reactor de dos zonas es de naturaleza bimodal, estando aparente, como partes de la distribución de pesos moleculares del polímero producto, la población de pesos
10 moleculares asociada con cada una de las dos zonas del reactor.

Las resinas de polietileno polímero en que la distribución de pesos moleculares del polímero de etileno es de naturaleza normal o de Gauss, y más ancha que la típica distribución bimodal de la resina de dos zonas de autoclave,
15 presentan propiedades de fluidez superiores. Las resinas de polietileno que tienen una distribución de pesos moleculares que es de naturaleza tipo Gauss y ancha, pueden ser extruídas en forma de película con menos requisitos de
20 potencia, menor presión en el cabezal, y menos generación de calor debida a cizalla, y admiten un intervalo más amplio de condiciones en el extrusor (tales como temperatura de la masa fundida, relación de soplado, etc.) con menos
25 variación de las propiedades ópticas y de resistencia de la película extruída producida.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un aparato perfeccionado para polimerizar etileno.

30 La presente invención proporciona un aparato para la realización de un procedimiento perfeccionado para polime-

75



rizar etileno, mediante el cual se modifica la distribución bimodal de pesos moleculares de un polímero típico de dos zonas, aproximándose a una distribución de pesos moleculares más ancha, más parecida a la de Gauss.

5 La presente invención proporciona también un aparato perfeccionado para polimerizar etileno, con lo que aumenta sustancialmente la conversión de monómero a polímero producto.

10 Otros objetos, ventajas y características de la invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, por la descripción y dibujos siguientes.

15 En virtud de la invención, el etileno es polimerizado en secuencia, en una serie de al menos tres zonas de polimerización interconectadas, agitadas, con control individual de la temperatura de cada zona, proporcionando mayor eficacia del iniciador, mayor producción y conversión, y un producto polímero de etileno que tiene una distribución de pesos moleculares que es de naturaleza más tipo Gauss. Preferiblemente, la polimerización se efectúa en
20 un reactor tipo autoclave vertical, provisto de un eje rotatorio central y placa separadora rotatoria situada a lo largo del eje, para dividir a la región interior del reactor en al menos cuatro zonas verticales, con medios de paso de interconexión entre zonas adyacentes. Cada zona contiene unos medios de agitación o mezcla, y más preferiblemente unos primeros medios de agitación, destinados a crear un efecto de mezcla localizado intenso, y unos segundos medios de agitación para obtener un efecto de mezcla por
25 transporte entre la entrada y la salida.

30 En otra realización de la invención, se puede intro

15 JUN



ducir en una zona de polimerización situada aguas abajo un telogén o telógeno o un comonómero usuales, capaces de copolimerizarse con el etileno, para interrumpir el crecimiento o copolimerizarse selectivamente con un segmento de la distribución de pesos moleculares, sustancialmente sin efecto alguno sobre la polimerización efectuada en la zona o zonas de aguas arriba.

Al dividir en al menos tres zonas la zona de reacción de polimerización del autoclave usual, se obtiene dentro de la zona de polimerización un efecto de mezcla sustancialmente perfeccionado. Con el efecto de mezcla perfeccionado se obtiene un control perfeccionado de la temperatura del procedimiento de la reacción de polimerización. Además, se ha observado que mediante el procedimiento y aparato de la invención se han aumentado sustancialmente las eficacias de los iniciadores, y se han obtenido caudales de alimentación de etileno sustancialmente mayores, con mayor conversión. El mayor número de zonas controladas de la reacción de polimerización, conseguido por el procedimiento en múltiples zonas, proporciona un control positivo de la distribución de pesos moleculares en el polímero de etileno producido.

En el funcionamiento de los reactores de polimerización tipo autoclave usuales, se ha observado de vez en cuando que se han alcanzado temperaturas del reactor excesivamente altas, debido a problemas mecánicos y de funcionamiento típicos, pero no planificados. Usualmente, como resultado de estos fenómenos tienen lugar reacciones de descomposición. Al aumentar el número de zonas de polimerización de la manera proporcionada por la presente invención, las

11.6.70

380772

15 JUN.



reacciones de descomposición que tienen lugar normalmente en el reactor tipo autoclave usual son retardadas, ya que la mayor mezcla efectuada en las zonas de polimerización contribuye a una rápida disipación de estos "puntos calientes", antes de que lleguen al nivel de energía necesario para que tenga lugar la reacción autoaceleradora de descomposición.

Por la práctica de la invención se obtienen resinas de polímero de etileno que tienen propiedades de fluidez perfeccionadas. Por ejemplo, en los procedimientos de transformación en que se utilizan productos obtenidos en un reactor de polimerización de cuatro zonas se requieren en el cabezal del extrusor unas presiones menores que las necesarias para productos obtenidos en el reactor de dos zonas, más usual. Además, en la fabricación de películas a partir de productos producidos por el procedimiento de la invención, se ha puesto en evidencia que se necesitan equipos de menos intensidad eléctrica o menos potencia, en comparación con los requisitos de potencia para las resinas preparadas en el reactor de dos zonas, más usual.

Con los aparatos de polimerización de múltiples zonas, de la presente invención, se consigue un perfeccionamiento sustancial de las propiedades ópticas de la película de resina. Como se demostrará más adelante, por el aparato de la invención se obtiene un perfeccionamiento sustancial de la nebulosidad y del brillo, en comparación con el aparato más usual de polimerización en dos zonas. Además de un perfeccionamiento de las propiedades ópticas, se pone en evidencia un perfeccionamiento significativo de las propiedades de resistencia en los productos de múltiples



zonas, cuando se comparan con los de dos zonas, más usuales.

Breve descripción del dibujo

5 El dibujo es una vista, parcialmente en sección rec-
ta, de un reactor tipo autoclave vertical que contiene un
eje rotatorio central, con tres placas de separación rota-
torias, situadas a lo largo del eje proporcionando un reac-
tor de polimerización en cuatro zonas.

Descripción de la invención

10 Haciendo referencia al dibujo, se muestra un reactor
cilíndrico para alta presión, que contiene un eje 11 ro-
tatorio cuyo eje central coincide con la línea central lon-
gitudinal del reactor 10. Como se muestra en el dibujo, el
eje 11 que gira en sentido de las agujas del reloj está
15 montado dentro de un conjunto 12 de montaje por cojinete,
en el fondo del reactor 10.

A lo largo de y en relación fija con el eje 11 rota-
torio están situados unos medios 13, 14 y 15 de separación.
Como se ilustra en el dibujo, cada uno de los medios 13,
20 14 y 15 de separación comprende una placa 16 circular, y
un faldón 17 dependiente de la placa 16, en relación de pa-
ralelismo respecto a la pared 18 interior vertical del reac-
tor 10. La longitud del faldón 17, y la distancia entre el
faldón 17 y la pared 18 interior del reactor 10, se ajus-
25 tan de manera que se evite el efecto de mezcla o flujo por
retorno desde una zona inferior a una zona vertical supe-
rior. Los medios 13, 14 y 15 de separación dividen a la re-
gión interior del reactor en cuatro zonas independientes y
de volumen sustancialmente igual, 19, 20, 21 y 22.

30 Dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22 es-



15 JUN

5 tán situados unos medios de agitación grande o intensa, tal como un aspa 23 de hoja plana, con el fin de proporcionar una región de intenso efecto de mezcla dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, en proximidad relativamente grande a los medios 13, 14 y 15 de separación, y a la parte superior del reactor 10. El movimiento de rotación del aspa 23 proporciona una región de intensa agitación o efecto de mezcla, dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, de manera que se efectúa un contacto íntimo entre las corrientes de alimentación de iniciador de polimerización y de monómero a cada una de las zonas de polimerización.

10 A lo largo del eje 11 rotatorio, y dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, están situadas unas paletas 25, de manera que proporcionan un efecto de mezcla por transporte de la entrada a la salida, dentro de cada una de dichas zonas. Como se muestra en el dibujo, aunque no hay que limitarse a ello, se mantiene un ángulo de aproximadamente 10° entre el plano horizontal y el borde de ataque de las paletas 25, con lo cual, en combinación con los medios 13, 14 y 15 de separación, se proporciona eficazmente el efecto de mezcla por transporte de la entrada a la salida, dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, sin efecto de mezcla por retorno entre zonas adyacentes.

15 Para asegurar un control de temperatura dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, se depositan dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22 unos medios para medir la temperatura, tales como termopares situados dentro de los alojamientos 28 para termopar. A lo largo del eje 11, contiguos a las puntas interiores de los alojamien

tos 28, y dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, se sitúan unos medios 26 de limpiador por cuchilla. El movimiento de rotación de los medios 26 de limpiador por cuchilla proporciona una acción de limpieza alrededor de los alojamientos 28 para termopar, y proporciona así una medida más sensible de la temperatura de la mezcla de monómero, polímero e iniciador.

Cada uno de los medios 13, 14 y 15 de separación, aspas 23, paletas 25, y medios 26 de limpiador por cuchilla, están fijados en su posición a lo largo del eje 11 rotatorio mediante unos elementos 27 espaciadores. Unos medios 24 de conducto ponen en comunicación en exterior del reactor 10 y cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22. El extremo abierto interior de los medios 24 de conducto está situado preferiblemente en la región adyacente a los medios 26 de limpiador por cuchilla y medios 23 de aspa, de manera que se efectúe una mezcla intensa e íntima entre el iniciador y/o monómero que entran por los medios 24 de conducto, y la mezcla de polímero, monómero e iniciador que están dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22.

El aparato de polimerización de la invención se dirige a la homopolimerización de etileno y a la copolimerización de etileno con otras alfa-olefinas y/o con comonómeros etilénicamente insaturados tales como los acrilatos, metacrilatos, fumaratos, maleatos, itaconatos de alcohol, y acetato de vinilo. La concentración de etileno en el polímero de etileno producto, que se retira del procedimiento de polimerización, constituirá normalmente al menos aproximadamente el 50% en peso del polímero producto. El comonómero, si se emplea, se puede introducir independientemente en la



5 primera zona 19 de polimerización, o con la alimentación de etileno al reactor, o bien, si se prefiere, se puede introducir en una zona o zonas de aguas abajo del reactor de polimerización, por cualquiera de los medios 24 de conducto.

10 El control de temperatura dentro de cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22, se puede efectuar controlando el caudal de iniciador de polimerización generador de radicales libres introducido en cada una de las zonas 19, 20, 21 y 22 por los medios 24 de conducto.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Enero de 1968, bajo el Núm. 701.459, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

20 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:

25 1ª.- Aparato para polimerizar etileno, caracterizado por un recipiente cilíndrico alargado para alta presión; medios de separación situados dentro de dicho recipiente, con lo que el interior de dicho recipiente es dividido en al menos tres zonas, coincidiendo el eje central de cada una de dichas zonas con el eje interior de dicho recipiente; medios de paso interconectados entre zonas adyacentes

11.6.70

380772



de dicho recipiente; medios de mezcla por transporte, situados dentro de cada una de dichas zonas; medios de primer conducto, de entrada, en comunicación con un extremo de dicho recipiente; medios de segundo conducto, de entrada, en comunicación con cada zona de dicho recipiente, y medios de tercer conducto, de salida, en comunicación con el extremo opuesto de dicho recipiente.

2º.- Aparato según la reivindicación 1, donde dichos medios de separación y dichos medios de mezcla por transporte, están montados, de forma que pueden girar, sobre y en relación fija respecto a un eje rotatorio central, que se extiende sustancialmente a través de cada una de dichas zonas.

3º.- Aparato según la reivindicación 1 ó 2, donde el interior de dicho recipiente está dividido en cuatro zonas.

4º.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se sitúan medios de agitación intensa dentro de cada una de dichas zonas.

5º.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dichos medios de segundo conducto de entrada están en comunicación con una región adyacente a dichos medios de mezcla intensa.

6º.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dichos medios de separación comprenden una placa rotatoria con un faldón dependiente de ella, el cual se extiende desde la periferia exterior de dicha placa.

7º.- Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde se sitúan unos medios sensibles a la tempe-

19



ratura dentro de cada una de dichas zonas, y adyacentes a dichos medios de mezcla intensa.

8^a.- Aparato para polimerizar etileno.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

19 AGO. 1970

P.A.

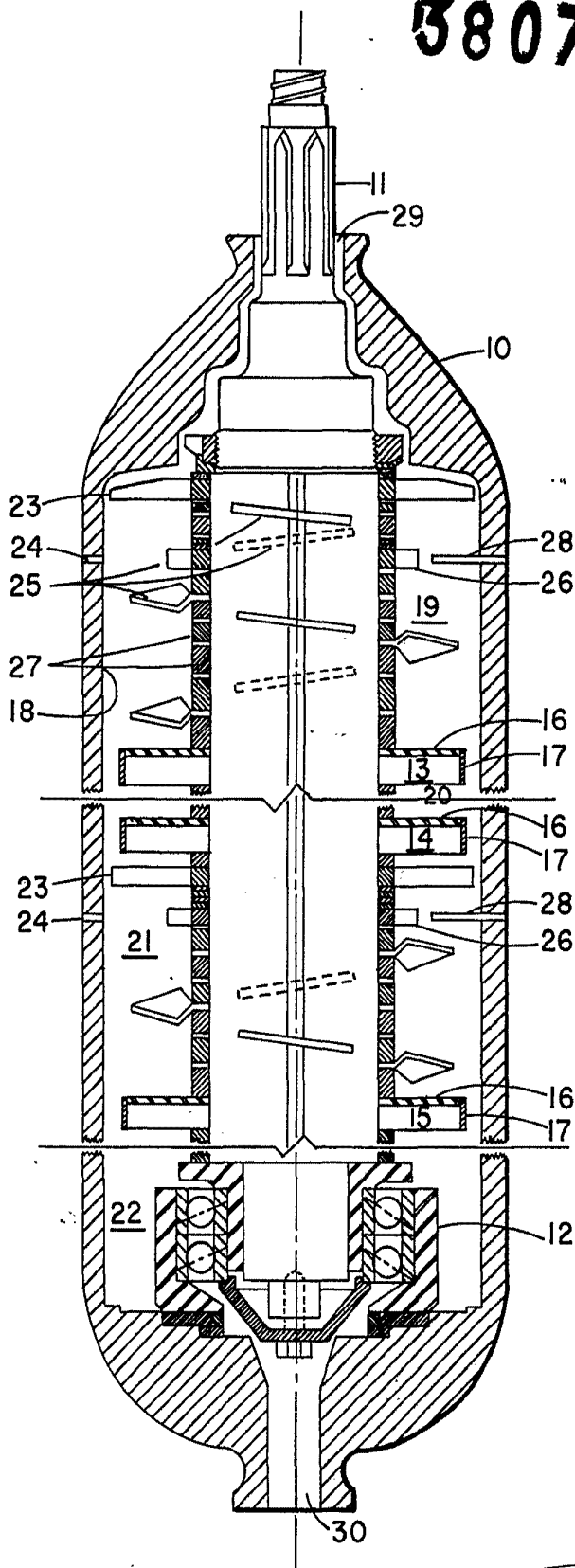
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES
de Fodak

20.6.70 AVS.

380772

P-45-121

380772 19



Alberto de Eizaburo
Por Poder.
[Signature]