



PATENTE DE INTRODUCCION

374241

374241

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DEL ETILENO CON UN CATALIZADOR DE OXIDO DE NIQUEL SOBRE CARBON MAS METAL ALCALINO-TERREO".

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., entidad española, con domicilio en P^o de la Castellana, nº 20. MADRID-1.

374241



5. Esta invención se refiere a un proceso para la conversión del etileno en productos de hidrocarburos similares a la cera y a la grasa, resinosos, normalmente sólidos por contacto con un metal alcalinotérreo y un catalizador que comprende esencialmente óxido de níquel extendido sobre un carbón activo tal como un carbón vegetal de coco activo.

10. Un objeto de nuestra invención es proporcionar nuevos catalizadores altamente útiles para la preparación de polímeros de alto peso molecular a partir de mezclas de gas que contienen etileno. Otro objeto es proporcionar un proceso a relativamente baja temperatura y baja presión para la conversión del etileno con rendimientos importantes en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular que tienen pesos moleculares comprendidos por encima de 300. Estos y otros objetos de nuestra invención aparecerán en la descripción que sigue de la misma.

15. De forma resumida, el proceso inventivo comprende la conversión del etileno con rendimientos importantes en polímeros de alto peso molecular que tienen un peso molecular de por lo menos 300 y comprendiendo los polímeros etilénicos resinosos, similares a la grasa, a la cera y correosos, contactando el etileno con calcio u otros metales alcalinotérreos y un catalizador sólido que comprende esencialmente un óxido de níquel-carbón activado conteniendo una menor proporción, usualmente entre 0,1 y 20 por ciento aproximadamente, de óxido de níquel (calculado como níquel) y una proporción mayor de carbón activado, preferentemente un carbón vegetal de coco. Seguidamente se hará referencia al catalizador como catalizador

20.

25.

30.

374241



4 DIC. 1963

- de níquel. La contactación del etileno, el catalizador de níquel y el metal alcalinotérreo se efectúa a temperaturas comprendidas dentro de la gama de aproximadamente 25°C y 250°C. Resulta altamente deseable suministrar a la zona de reacción un medio líquido que sirva tanto de medio de reacción como de disolvente para los productos de reacción sólidos. Los medios de reacción líquidos - apropiados para la polimerización comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, tolueno o xilenos. Se puede efectuar la conversión del etileno en ausencia de un medio de reacción líquido o disolvente y el catalizador conteniendo productos de conversión polímeros sólidos acumulados puede ser tratado de vez en cuando, dentro o fuera de la zona de conversión, para efectuar la eliminación de los productos de conversión del mismo y, si es necesario, la reactivación o regeneración del catalizador para su posterior utilización. La presión parcial de etileno en la zona de reacción puede variar entre aproximadamente la presión atmosférica y 1054,5 Kg/cm², o incluso presiones más altas, pero normalmente se efectúa a presiones comprendidas entre aproximadamente 14,060 y 351,53 Kg/cm², o mas frecuentemente a 70,30 Kg/cm² aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La práctica del proceso de la presente invención conduce a unos polímeros de etileno de un peso molecular que varía dentro de amplios límites y de propiedades físicas y mecánicas inherentes, que dependen de la selección de las condiciones de trabajo. El proceso inventivo está caracterizado porque posee una extremada -
- 30.



374241

- flexibilidad tanto en lo que respecta a las condiciones de trabajo como en lo que respecta a los productos que se pueden obtener por el mismo. Así el presente proceso puede ser efectuado dentro de unas gamas de temperatura y presión que varían enormemente. La práctica del presente proceso puede conducir a unos homopolímeros de etileno similares a la grasa que tienen un peso molecular aproximado comprendido entre 300 y 700, homopolímeros de etileno similares a la cera que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) comprendida entre 1.000 y 10.000 aproximadamente, y homopolímeros de etileno resinosos y correosos que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 $\left[\frac{\eta}{\eta_{relativa}-1} \times 10^5 \right]$. Por el término "polietileno resinoso y correoso" tal como se utiliza aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad por debajo de -50°C . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque superior a 2,976 kilogramos por m por cada 25,4 mm de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente (25°C) del 100%.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se puede añadir al etileno otros materiales reactivos, particularmente propileno u otros hidrocarburos mono-olefínicos tales como n-butilenos, isobutilenos, t-butileno; acetileno, butadieno, isopreno, y similares, habitualmente en proporciones comprendidas entre 1 y 25% en peso aproximadamente, basado en el peso de etileno.

25.

Una característica importante de la presente invención es el empleo de un metal alcalinotérreo, a saber berilio, magnesio, calcio, estroncio o bario. Puede

30.

374241



- mos emplear mezclas de los metales alcalinotérreos o aleaciones comprendiendo metales alcalinotérreos. La inclusión del metal alcalinotérreo con un catalizador de níquel resulta en rendimientos más altos de polímeros sólidos de etileno. El catalizador de níquel, cuando se emplea con el calcio u otro metal alcalinotérreo, funciona bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, se prolonga la vida del catalizador de polimerización de níquel y se puede producir fácilmente polímeros que tienen grados deseables de propiedades físicas y químicas.
- 5.
- 10.

- La proporción de promotor de calcio u otro metal alcalinotérreo empleada en nuestro proceso puede variar entre 0,01 y 10 partes aproximadamente en peso por parte en peso de catalizador de níquel (peso total de catalizador sólido). Usualmente se emplea el calcio en proporciones comprendidas entre 0,5 y 2,0 partes en peso - aproximadamente por parte en peso de catalizador de níquel. Las proporciones óptimas pueden ser fácilmente determinadas en casos específicos, por simples ensayos en pequeña escala con las materias de carga específicas, medio de reacción líquido, medio de reacción: relación de catalizador, catalizador, temperatura, presión y naturaleza del producto que se desee.
- 15.
- 20.

- El componente de níquel del catalizador se extiende sobre una mayor proporción de un carbón activado. Así, podemos emplear carbones vegetales activados derivados de los materiales celulósicos, particularmente el carbón vegetal de coco, que tienen unas áreas superficiales comprendidas entre 700 y 1200 metros cuadrados -
- 25.
- 30.



374241

aproximadamente por gramo, volúmenes de poros de aproximadamente 0,53 a 0,58 cc. por gramo y diámetros de poros de aproximadamente 20 a 30 A., y, en algunos casos, pequeñas cantidades de óxígeno combinado. El carbón vegetal activado u otro soporte de carbón puede ser pretratado con ácido nítrico antes de su utilización como soporte de catalizador con el fin de eliminar los materiales básicos, por ejemplo, según se ha descrito en la solicitud de Patente de los EE.UU., a nombre de E.F. Peters, número provisional 164.825, presentada el 27 de Mayo de 1950, ahora Patente de los EE.UU. número 2.692.295.

La preparación de los catalizadores de níquel soportados sobre carbón activado, particularmente carbón vegetal de coco, es bien conocida en la especialidad y los métodos de preparación no forman parte de la presente invención. Usualmente preferimos preparar el catalizador por una técnica barata, sencilla y eficaz, que será descrita brevemente en lo que sigue.

Un método apropiado de preparación del catalizador comprende la absorción del nitrato de níquel a partir de una solución acuosa sobre un carbón activo poroso tal como un carbón vegetal adecuado en una cantidad suficiente para producir el contenido de níquel deseado en el catalizador acabado. El carbón vegetal conteniendo la sal de níquel absorbida es tratado térmicamente a continuación a temperaturas comprendidas entre 200 y 350°C. aproximadamente, para producir la descomposición del nitrato de níquel con el fin de formar óxido de níquel, convenientemente por calentamiento bajo un vacío parcial tal como de 1 a 20 mm. de mercurio (presión absoluta) o en presen



374241

4 DIC

cia de vapor o por aplicación de calor, vacío y vapor, según es conocido en la especialidad. El catalizador resultante comprende principalmente óxido de níquel extendido sobre carbón vegetal.

5. Aunque el catalizador de níquel puede contener entre 0,1 y 20 por ciento en peso aproximadamente de níquel (calculado como níquel metálico), habitualmente empleamos un catalizador conteniendo entre 3 y 10 por ciento en peso aproximadamente de níquel.
10. El soporte de carbón activado parece desempeñar un papel único en el catalizador. Otros soportes que podrían ser considerados como equivalentes a primera vista, reducen considerablemente o destruyen virtualmente el poder del catalizador para producir polímeros sólidos a partir del etileno, es decir los soportes de alúmina y sílice como el kieselguhr.

Si se desea emplear el catalizador de níquel en forma de nódulos suficientemente grandes para ser retenidos sobre un tamiz de 20 mallas o de por lo menos -
20. aproximadamente 2,54 mm en su dimensión mayor, es deseable nodulizar el catalizador de níquel con entre aproximadamente 50 y 95 por ciento en peso, basado en el peso total del nódulo, de un material de carga de óxido de metal tal como la alúmina, titanía, circonita o sílice.
25. Se puede emplear el catalizador de níquel en varias formas y tamaños, por ejemplo bajo forma de polvo, gránulos, microesferas, torta de filtro molida, grumos, o nódulos conformados. Una forma conveniente en la que se puede emplear los catalizadores es como gránulos
30. de un tamaño comprendido entre aproximadamente 20-100 mg

374241



llas por cada 25,4 mm.

5. Aunque se puede polimerizar el etileno para producir polímeros normalmente sólidos en presencia de catalizadores de carbón vegetal-óxido de níquel-metal alcali-notérreo incluso a temperatura ambiente, preferimos emplear temperaturas comprendidas entre aproximadamente 75°C. y 150°C.

10. Las presiones de reacción pueden variar dentro de la gama de 1,054 Kg/cm² de presión parcial de etileno a la máxima que se puede emplear económicamente en un equipo comercial apropiado, por ejemplo hasta una presión tan elevada como 2109 Kg/cm². Una gama de presión parcial de etileno conveniente para la fabricación de polímeros sólidos mediante el empleo del presente catalizador está comprendida entre 14,060 y 351,53 Kg/cm² aproximadamente, lo que constituye una ventaja evidente, con relación a los procesos de polimerización del etileno comerciales a alta presión que al parecer precisan unas presiones de trabajo comprendidas entre 1406,1 y 3515 Kg/cm² aproximadamente.

15. La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende con preferencia etileno esencialmente. Las materias de carga de etileno pueden contener hidrocarburos inertes, como en las corrientes de gas de refinería, por ejemplo, metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es preferible emplear unas materias de carga de etileno tan puro y concentrado como sea posible obtener. Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos del azufre en contacto con el catalizador.

20.

25.

30.

374241



- El tiempo de contacto o la velocidad especial empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a otras variables, catalizadores, - el tipo específico de producto deseado y el grado de conversión del etileno deseado en cualquier serie o paso dado sobre el catalizador. En general, esta variable puede ser ajustada fácilmente para obtener los resultados deseados. En las operaciones en las que se hace fluir en continuo la materia de carga de olefina dentro y fuera de contacto con el catalizador sólido, las velocidades espaciales horarias del líquido apropiadas se seleccionan habitualmente entre aproximadamente 0,1 y 10 volúmenes, con preferencia entre 0,5 y 5 aproximadamente ó 2 volúmenes aproximadamente de solución de olefina en un medio de reacción líquido, que es habitualmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno o xilenos; tetralina u otro hidrocarburo cicloalifático, tal como el ciclohexano o decalina (decahidronaftaleno).
- 5.
- 10.
- 15.

- La cantidad del etileno en tal solución puede estar comprendida entre 2 y 50% en peso aproximadamente, con preferencia entre 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente o, por ejemplo entre aproximadamente 5 y 10 por ciento en peso. Cuando se reduce la concentración de etileno en el medio de reacción líquido por debajo del 2 por ciento en peso aproximadamente, el peso molecular y la viscosidad de fusión de los productos polímeros tienden a caer bruscamente. En general, la velocidad de polimerización del etileno tiende a aumentar - cuando se aumenta la concentración del etileno en el medio de reacción líquido. Sin embargo, la velocidad de
- 20.
- 25.
- 30.

374241



5. polimerización del etileno para formar polímeros normalmente sólidos, de alto peso molecular es con preferencia tal que no dé dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan de manera notable la solubilidad de los mismos - en dicho medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción, usualmente de hasta 5-7 por ciento en peso aproximadamente, excluidas las cantidades de productos polímeros que son absorbidos selectivamente por el catalizador. Aunque se puede usar concentraciones de etileno superiores al 10 por ciento en peso en el medio de reacción líquido, las soluciones de polímero de etileno superiores al 5-10% en el medio de reacción resultan muy viscosas y difíciles de manipular y puede tener lugar un grave agrietamiento o fisuración de las partículas o fragmentos del catalizador, resultando en el arrastre del catalizador bajo forma de polvos finos con la solución de los productos de polimerización y una pérdida considerable de catalizador del reactor.
- 10.
- 15.

20. En las operaciones en serie, se emplea unos periodos de trabajo comprendidos entre media y 20 horas aproximadamente y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como consecuencia de la reacción de conversión de olefina.

25. Las materias de carga de olefina pueden ser polimerizadas en la fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con los catalizadores de metales alcalinotérreos y níquel. Después de completar la reacción de polimerización deseada resulta ya posible tratar el catalizador de níquel para la recuperación de los productos de polimerización sólidos, por ejemplo por
- 30.

374241



5. extracción con disolventes apropiados. Sin embargo, con el fin de obtener velocidades más elevadas de conversión de olefinas y con vistas a eliminar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es altamente preferible efectuar la conversión de la olefina en presencia de medios de reacción líquidos apropiados. También se puede emplear el medio de reacción líquido como medio de contactación de la olefina con el catalizador preparando una solución de las materias de alimentación de olefina en el medio de reacción líquido y contactando la solución resultante con el catalizador de polimerización.
- 10.

El medio de reacción líquido funciona a modo de disolvente para eliminar parte del producto normalmente sólido de la superficie catalizadora.

15. Se puede emplear varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que son líquidas y prácticamente inertes bajo las condiciones de polimerización del presente proceso. Se puede emplear miembros de la serie de hidrocarburos aromáticos, particularmente los hidrocarburos aromáticos mono nucleares, a saber el benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas de xileno-p-cimeno. También se puede emplear el tetrahidronaftaleno. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como el etilbenceno, etiltolueno, etilxilenos, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno,
20. distilbencenos, isoamilbenceno y similares. Se puede obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos apropiados por la extracción selectiva de las naftas aromáticas, procedentes de las operaciones de hidroformación tales como --
25. destilados o productos residuales, procedentes de las --
- 30.

374241



fracciones de ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.

5. También podemos emplear ciertos naftalenos alquílicos que son líquidos bajo las condiciones de reacción de polimerización, por ejemplo, el 1-metilnaftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno, y similares, o fracciones producidas comercialmente conteniendo estos hidrocarburos.

10. También se puede emplear ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como un medio de reacción de hidrocarburo líquido en el presente proceso. Así, podemos emplear varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) - que son líquidos bajo las condiciones de reacción de polimerización y que no se craquean de manera sensible bajo las condiciones de reacción, Se puede emplear bien alcanos o cicloalcanos puros o mezclas que se pueden obtener en el comercio, desprovistas de venenos catalizadores. Por ejemplo, podemos emplear naftas o kerosenos de primera destilación conteniendo alcanos y cicloalcanos. Específicamente, podemos emplear alcanos líquidos o licuados tales como el n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, isooctano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecaldas, dimetildecaldas y similares.

15. 20. 25.

También podemos emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido comprendiendo olefinas líquidas, por ejemplo, n-hexenos, ciclohexeno, octenos, hexadecanos y similares.

30. Los productos de polimerización normalmente só

374241



5. lidos que son retenidos sobre la superficie catalizadora o polímeros de etileno similares a la grasa pueden funcionar por si mismos en cierto modo como un medio de reacción de hidrocarburo licuado, pero es altamente deseable añadir a los mismos un hidrocarburo reductor de la viscosidad, - tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.

10. El medio de reacción de hidrocarburo líquido deberá ser liberado de los venenos antes de su utilización: en la presente invención por un tratamiento con ácidos, por ejemplo con ácido p-toluenosulfónicos anhidro, ácido sulfúrico, o por tratamientos equivalentes, por ejemplo con haluros de aluminio, u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrico maleico, calcio, hidruro cálcico, sodio
15. u otros metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos, hidruro de aluminio de litio, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidro-refinación), filtración a través de una columna de granos de cobre o metal del grupo 8^a, etc., o por combinaciones de tales tratamientos.

20. Hemos purificado los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de 8 por ciento de MoO₃ sobre catalizador de Al₂O₃ y LiAlH₄ (50 cc. xileno-³lg. catalizador-0,2 g. LiAlH₄) a presión atmosférica, seguido de -
25. la destilación de los xilenos. Se puede lograr una purificación aun más efectiva del disolvente por calentamiento del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o NaH más 8 por ciento en peso de catalizador de MoO₃-Al₂O₃ en un recipiente a presión.

30. Se puede realizar fácilmente el control de la temperatura durante el curso del proceso de conversión



374241

5. del etileno debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa de líquido que tiene una capacidad térmica relativamente alta. El medio de reacción de hidrocarburo líquido puede ser refrigerado por intercambio térmico dentro o fuera de la zona de reacción.

10. Cuando se emplea disolventes tales como los xilenos puede tener lugar alguna ligera alquilación de los mismos por el etileno bajo las condiciones de reacción. El alquilado se elimina con grasa en el presente proceso, puede ser separado del mismo por destilación fraccionada y, si se desea, se puede volver a la zona de polimerización.

15. Los siguientes ejemplos específicos son facilitados con el fin de ilustrar pero no de limitar indebidamente nuestra invención. Las operaciones de los ejemplos fueron efectuadas en recipientes a presión de acero inoxidable de 250 cc. de capacidad provistos de un dispositivo agitador de accionamiento magnético que fue girado a través del líquido en el recipiente con el fin de obtener una buena contactación del etileno y los componentes del catalizador.

Ejemplo 1

25. Se cargó la autoclave con 100 cc. de tolueno deshidratado y descarbonatado que había sido destilado recientemente, 1 g. de polvo de calcio y 1 g. de catalizador de níquel. Se preparó este catalizador por evaporación de una solución de 10% de nitrato de níquel mientras se agitaba un carbón vegetal activado de coco, de 8-14 mallas por 2,54 cm, hasta quedar depositado todo el nitrato de níquel sobre el soporte. Se secó el cataliza-

30.

374241



- dor a 110°C. y luego se calentó en vapor a presión atmosférica mientras se elevaba gradualmente la temperatura de 100°C a 290°C. Se produjo la descomposición del nitrato de níquel sobre el carbón vegetal para formar un catalizador comprendiendo esencialmente NiO sobre carbón vegetal.
5. Se calentó el contenido de la autoclave con agitación a 153°C. mientras se mantenía una presión parcial de 14,060 Kg/cm² de hidrógeno y luego se inyectó etileno a una presión parcial de 60,8 Kg/cm². Luego se continuó la
10. reacción durante 20 horas. Una vez concluida la reacción se refrigeró el contenido del reactor a temperatura ambiente, se ventiló la presión a la presión atmosférica y se eliminó y extrajo con xilenos calientes el catalizador de níquel conteniendo polietilenos absorbidos. La solución
15. de xilenos calientes se refrigeró a temperatura ambiente para precipitar un polímero de etileno resinoso y correo- so que fue filtrado y el filtrado fue evaporado para dejar un residuo de polietileno sólido similar a la grasa. La reacción dio 3,3 g. por g. del catalizador de níquel
20. de un polímero sólido de etileno que tenía una gravedad específica (24/4°C.) de 0,955, una plasticidad Williams de 17,0 y una viscosidad de fusión de 1×10^4 (método de Dienes y Clemm, J. Appl. Phys. 17, 458-71 (1946). El rendimiento de polietilenos sólidos similares a la gra-
25. sa fue de 1,65 g. por g. del catalizador de níquel.

En marcado contraste con los resultados anteriores están los resultados que se obtuvieron en el siguiente experimento en el que no se empleó promotor. La carga del reactor fue la misma que en el ejemplo anterior pero

30. no se incluyó promotor y se observó que el rendimiento de

374241

4 DIC. 1969



polietilenos sólidos fue de solamente 0,01 g. por g. y el rendimiento de polietilenos sólidos similares a la grasa fue de solamente 0,05 g. por g. del catalizador sólido. El periodo de reacción, como antes, fue de 20 horas.

5.

En otra prueba de control se cargó el reactor con 100 cc. del tolueno purificado, 2 g. del catalizador de carbón vegetal con 5% de óxido de níquel, se calentó con agitación a 131°C. y luego se presionizó con etileno a una presión parcial de 63,90 Kg/cm². La duración de la operación fue de 20,5 horas. La reacción sólo dio una traza de polietilenos sólidos y 0,25 cc. de un polímero líquido por gramo del catalizador de níquel.

10.

Ejemplo 2

Se cargó el reactor con 100 cc. de tolueno purificado, 1 g. de fragmentos de bario y 1 g. de catalizador de níquel que tenía la misma composición y que se preparó por el mismo método que el catalizador de níquel del Ejemplo 1. Se calentó el contenido del reactor con agitación a 150°C. y luego se introdujo el etileno a una presión parcial de 58,34 Kg/cm². Se continuó la reacción durante 21 horas. Los productos de reacción fueron tratados como en el Ejemplo 1. El rendimiento de polietilenos sólidos fue de 1,68 g. por g. de catalizador de níquel. Los polietilenos sólidos de alto peso molecular tenían una gravedad específica (24/4°C) de 0,955 y una viscosidad de fusión de $4,7 \times 10^5$. La reacción dio también 1 g. de polietilenos sólidos similares a la grasa por gramo del catalizador de níquel.

15.

20.

25.

30.

37424 140



Ejemplo 3

Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se reemplaza el calcio por 2,2 g. de estroncio. Se trata los productos como antes para producir polímeros sólidos de etileno.

5.

Ejemplo 4

Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se reemplaza el calcio por aproximadamente 0,75 g. de magnesio. Se trabaja los productos como en el Ejemplo 1 para separar los polietilenos sólidos producidos por el proceso.

10.2

En operaciones en gran escala se puede emplear el esquema del proceso de fabricación mostrado en la solicitud a nombre de E. Field y M. Feller, número provisional 324.612, presentada el 6 de Diciembre de 1952. Hay que hacer constar que los polietilenos de peso molecular más alto producidos en nuestro proceso son absorbidos selectivamente por el catalizador de níquel y pueden ser retirados de los mismos por extracción con disolventes.

15.

Los polímeros producidos por el proceso de esta invención puede ser sometidos a cualquier tratamiento posterior que se desee, para adecuarlos a los usos específicos o darles las propiedades deseadas. De este modo, se puede extruir los polímeros, molerlos mecánicamente, transformarlos en películas o colarlos, o convertirlos en esponjas o látex. Se puede incorporar a los polietilenos antioxidantes, estabilizadores, cargas, modificadores de viscosidad, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc., y/o en los subproductos de alquilatos o "grasas". Se puede emplear los polietilenos como materiales de revestimiento, ligantes, etc.,

20.

25.

30.

374241



5. Los polímeros producidos por el proceso de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen altas viscosidades específicas se pueden mezclar con los polietilenos de peso molecular inferior para dar rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas a los mismos. Los productos resinosos sólidos producidos por el proceso de la presente invención se pueden mezclar igualmente, en cualquier proporción deseada, con aceites de hidrocarburos, ceras tales como la parafina o ceras de petrolato, con ceras de ésteres, con polibutilenos --

10. de alto peso molecular, y con otros materiales orgánicos. Se puede disolver o dispersar pequeñas proporciones comprendidas entre 0,01 y 1 por ciento aproximadamente de los diversos polímeros de etileno producidos por el proceso de la presente invención en aceites lubricantes de

15. hidrocarburos para aumentar el índice de viscosidad y reducir el consumo de aceite cuando se emplea aceites mezclados en los motores; se puede mezclar mayores cantidades de polietilenos con aceites de varias clases y para varios fines.

20.

Los productos que tienen un peso molecular de 50.000 ó más producidos por la presente invención, pueden ser empleados en pequeñas proporciones para aumentar considerablemente la viscosidad de aceites de hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes gelificantes para

25. tales aceites.

Los polímeros producidos por el presente proceso pueden ser sometidos a tratamientos modificadores químicos, tales como de halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por tratamiento con

30.



374241

cloruro de sulfuro o una mezcla de bióxido de azufre y cloro, sulfonación, y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.

NOTA

5. La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DEL ETILENO CON UN CATALIZADOR DE OXIDO DE NIQUEL SOBRE CARBON MAS METAL ALCALINOTERREO", citándose como Fuente de Procedencia: Patente americana nº 2.802.814 de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:
- 10.2

REIVINDICACIONES

15. 1ª.- Proceso para la pblimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, que consiste en contactar el etileno con un metal alcalinotérreo y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de óxido de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón activo a
20. una temperatura comprendida entre 25°C y 250°C aproximadamente y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.

25. 2ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 1ª, que consiste en contactar el etileno con un metal alcalinotérreo y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de óxido de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón activo en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura comprendida entre 25°C
30. y 250°C aproximadamente y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.

374241



5. 3ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª, en el que dicho catalizador comprende entre 0, 1 y 20 por ciento en peso de níquel aproximadamente.
10. 4ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón más metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el calcio.
15. 5ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el bario.
20. 6ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el estroncio.
25. 7ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el magnesio.
30. 8ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 2ª en el que dicho medio es un hidrocarburo aromático.
- 9ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 1ª, que consiste en contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura comprendida entre



374241

- 25°C y 250°C aproximadamente, bajo una presión parcial de etileno de por lo menos 1,054 Kg/cm² aproximadamente con un metal alcalinotérreo y un catalizador que comprende esencialmente óxido de níquel en una proporción comprendida entre 3 y 10 por ciento en peso aproximadamente, calculado como níquel elemental, soportado sobre un carbón activo, estando comprendida la relación en peso de dicho metal alcalinotérreo a dicho catalizador de níquel entre 0,01 y 10 aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.
- 5.
- 10.
- 10^a.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 9^a en el que la relación en peso del metal alcalinotérreo al catalizador de níquel está comprendida entre 0,5 y 2 aproximadamente.
- 15.
- 11^a.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 1^a, - que consiste en: contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo aromático de bajo punto de ebullición a una temperatura comprendida entre 75°C y 150°C aproximadamente bajo una presión parcial de etileno de por lo menos 35,15 Kg/cm² aproximadamente, con un metal alcalinotérreo y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de óxido de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón vegetal de coco activado, estando comprendida la relación en peso de dicho metal alcalinotérreo a dicho catalizador de níquel entre 0,5 y 2 aproximadamente, y separar un polímero de
- 20.
- 25.
- 30.

374241

14 DIC



etileno resinoso así producido.

5. 12ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 9ª en el - que dicho metal alcalinotérreo es el calcio.

13ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 9ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el bario.

10. 14ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 9ª en el - que dicho metal alcalinotérreo es el estroncio.

15. 15ª.- Proceso para la polimerización del etileno con un catalizador de óxido de níquel sobre carbón mas metal alcalinotérreo, según la reivindicación 9ª en el que dicho metal alcalinotérreo es el magnesio.

20. 16ª.- PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DEL ETILENO CON UN CATALIZADOR DE OXIDO DE NIQUEL SOBRE CARBON MAS METAL ALCALINOTERREO".

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

-23-

374241



sente Memoria, que consta de veintitres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Diciembre de 1969

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CASPERHO
P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorquera