

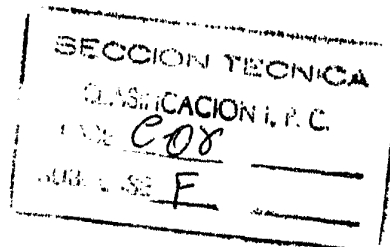
O.G.: 18.748/CR.

4 DIC



PATENTE DE INTRODUCCION

374242



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN METAL ALCALINO".

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., de nacionalidad española, con domicilio en Paseo de la Castellana nº 20 - MADRID-1.



Esta invención se refiere a un nuevo proceso para la polimerización del etileno en presencia de metales alcalinos y catalizadores de óxido de metal del subgrupo 5.

- 5. Un objeto de nuestra invención es proporcionar nuevos catalizadores y promotores 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 nuevo proceso para la polimerización del etileno en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular.
- 10. Otro objeto más de nuestra invención es proporcionar un nuevo proceso para la conversión de mezclas de gas que comprenden esencialmente etileno en materiales plásticos o resinosos, sólidos, de alto peso molecular.

- 15. Otro objeto más es proporcionar un proceso a relativamente baja temperatura y baja presión para la conversión de los gases que contienen etileno en materiales resinosos o plásticos de alto peso molecular. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con una monoolefina normalmente gaseosa tal como el propileno, para dar nuevos materiales resinosos. Estos y otros objetos de nuestra invención resultarán evidentes por la descripción que sigue de la misma.
- 20.
- 25.

- 30. De forma resumida, el proceso inventivo comprende la conversión del etileno principalmente en polímeros resinosos de alto peso molecular, normalmente sólidos y en polímeros similares a la grasa por contacto con un metal alcalino (Li, Na, K, Rb, o Cs) y vanadia u otro óxido de



- metal del subgrupo 5, preferentemente soportado sobre un óxi-
do de metal difícilmente reducible tal como sílice, alúmina
activada, titania, circonita, arcillas y similares. El proce-
so inventivo se efectúa a temperaturas comprendidas entre -
5. 75°C. y 325°C. aproximadamente, y a presiones comprendidas
entre la atmosférica y 1054,5 Kg/cm², aproximadamente, o -
más elevadas. preferentemente entre 14,060 y 35,15 Kg/cm² -
aproximadamente, o aproximadamente a 70,30 Kg/cm². Los mate-
riales normalmente sólidos producidos por la conversión ca-
10. talítica tienden a acumularse sobre y dentro del cataliza-
dor sólido. Es 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 adecuados para la polimerización
15. comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidro-
carburo aromático tal como el benceno, tolueno o xilenos. -
La conversión del etileno se puede efectuar en ausencia de
un medio de reacción líquido o disolvente y el catalizador
conteniendo los productos de conversión polímeros, sólidos,
20. acumulados, puede ser tratado de vez en cuando, dentro o -
fuera de la zona de conversión para efectuar la retirada de
los productos de conversión y, si es necesario, puede ser -
reactivado o regenerado el catalizador para su posterior -
utilización.
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 propiedades físicas y
mecánicas inherentes, que dependen de la selección de las -
condiciones de trabajo. El proceso inventivo está caracteri-
30. zado por poseer una extremada flexibilidad tanto en lo que

- 4 - 374242



- respecta a las condiciones de trabajo como en lo que respecta a los productos que se puede obtener por el mismo. Así el presente proceso puede ser efectuado dentro de unas gamas de temperatura y presión que varían considerablemente. 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 $\left[\frac{\eta}{\eta_{relativa}} - 1 \right] \times 10^5$. 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 2,97 Kg por metro 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. Se puede emplear el proceso de la presente invención para efectuar la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con propileno, u otros hidrocarburos monocolefínicos tales como n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno, acetileno, butadieno, isopreno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre 1 y aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de etileno.
10. La proporción de sodio u otro metal alcalino con relación al catalizador de óxido de metal del subgrupo 5 (peso total de catalizador sólido) puede variar entre aproximadamente 0,05 y 2,5 partes por peso, pero usualmente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



está comprendida entre 0,5 y 1 partes aproximadamente en peso por parte en peso del catalizador del subgrupo 5. - Las proporciones óptimas pueden ser determinadas fácilmente en ejemplos específicos por simples ensayos en pequeña escala.

5.

La proporción relativa de soporte con respecto al óxido de metal catalítico no es crítica y puede variar a través de una escala relativamente grande de modo que cada componente esté presente en cantidades de por lo me-

10.

nos aproximadamente 1 por ciento en peso. Las relaciones usuales óxido de metal:soporte están comprendidas entre aproximadamente 1:20 y 1:1, o aproximadamente 1:10. Podemos emplear catalizadores de óxido de metal-sílice acondi-

15.

cionados compuestos a base de sílice conteniendo aproximadamente de 1 a 80%, preferentemente de 5 a 35% aproximadamente, o aproximadamente 10%, de vanadia u otro óxido de metal catalítico del subgrupo 5 soportado sobre el mismo.

20.

Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores, alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circonita. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del sub-

25.

grupo 5 se puede incorporar a la base catalizadora de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base catalizadora y/o el catalizador acabado pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se puede emplear el cobalto, calcio, magnesio, cobre y sales de

30.

cinc de ácido vanádico sobre un soporte de óxido de metal -

- 6 - 374242



difícilmente reducible y se tratan preferentemente con hidrógeno bajo condiciones apropiadas para efectuar su reducción parcial antes de su utilización en nuestro proceso.

5. La vanadia u otro catalizador de óxido de metal del subgrupo 5 se somete a un tratamiento de reducción o de acondicionamiento antes de su utilización en el proceso de polimerización. El tratamiento de acondicionamiento o de reducción se efectúa preferentemente con hidrógeno aunque también se puede emplear otros agentes reductores tales como el monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.), bioxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogenables, etc., Se puede emplear el hidrógeno como agente reductor a temperaturas comprendidas entre 350°C. y 850°C. aproximadamente, aunque se emplea más a menudo a temperaturas comprendidas entre 450°C. y 650°C. La presión parcial de hidrógeno en la operación de reducción o de acondicionamiento puede variar entre presiones subatmosféricas, por ejemplo incluso 0,007 Kg por cm² (absoluta), y presiones relativamente altas de hasta 210,92 Kg/cm² o incluso más. La operación de reducción más sencilla puede ser efectuada con hidrógeno aproximadamente a presión atmosférica.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se puede usar gases reductores tales como el monóxido de carbono y bioxido de azufre sensiblemente bajo las mismas condiciones que para el hidrógeno. Los hidrocarburos deshidrogenables se emplean usualmente a temperaturas de por lo menos 450°C. aproximadamente y no superiores a 850°C. Son ejemplos de hidrocarburos deshidroge-
- 30.



- 7 - 374242

nables el acetileno, metano y otros hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos, hidrocarburos saturados normalmente líquidos, hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, xilenos y similares, polimetilenos normalmente sólidos, polietilenos o ceras de parafina, y similares.

5.

La reducción parcial del catalizador de óxido de metal en el que está presente el metal en su estado pentavalente se puede efectuar en presencia del promotor de metal alcalino, antes de contactar la combinación de catalizadores con el etileno.

10.

Hemos observado a la vez que se puede eliminar o reducir considerablemente un período de inducción antes de la polimerización del etileno presionizando hidrógeno dentro del reactor que contiene el disolvente, etileno, catalizador de óxido de metal y promotor, por ejemplo a presiones de hidrógeno comprendidas entre aproximadamente 0,70 y 63,27 Kg/cm² aproximadamente, con preferencia a 7,030 - 28,12 Kg/cm². Bajo estas condiciones sólo se reduce a etano una pequeña proporción del etileno.

15.

El hidruro de aluminio de litio, un agente reductor que es excepcionalmente activo, acondiciona y activa los catalizadores que contienen óxidos de metal pentavalente del subgrupo 5 incluso a temperaturas tan bajas como de 35°C., aunque en general, se puede emplear temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C. aproximadamente.

20.

En la práctica, se trata el catalizador con una suspensión de LiAlH₄ en un hidrocarburo líquido a relaciones en peso de 0,2 a 1 aproximadamente de LiAlH₄ a catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H₂) es efectivo en el tratamiento reductor y de acondicionamiento a temperaturas

25.

30.



superiores a los 180°C. aproximadamente y puede ser empleado en las mismas proporciones que el LiAlH_4 . El hidruro cálcico también se puede emplear para efectuar alguna reducción de V_2O_5 soportado sobre alúmina-gamma a 230°C. y temperaturas más altas.

5.

El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es deseable no sólo para el catalizador nuevo, sino que también es necesario para el catalizador que ha quedado relativamente inactivo en la fase de polimerización.

10.

Según se describirá más adelante, el polímero formado en la reacción de polimerización debe ser retirado continua o intermitentemente de las partículas de catalizador, preferentemente por medio de disolventes, y usualmente es necesario o deseable acondicionar una superficie catalizadora

15.

que ha sido así liberada en cierto grado del polímero antes de emplearla nuevamente para efectuar la polimerización.

Cuando ya no se puede hacer el catalizador suficientemente activo por simple retirada del polímero y acondicionamiento con un gas reductor según ha quedado descrito anteriormente,

20.

se puede regenerar por extracción con agua, sales amónicas o ácidos acuosos diluidos, quemando posteriormente los depósitos combustibles con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento. Se puede practicar la destoxicación de los catalizadores por tratamiento con soluciones

25.

acuosas diluidas de perácidos tales como los ácidos permolibdico, pervanádico o pertúngstico, seguido por el acondicionamiento con hidrógeno de los catalizadores.

Se puede emplear el catalizador en varias formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microesferas,

30.

torta de filtro molida, grumos, o nódulos conformados. Una



forma conveniente en la que se puede emplear el catalizador es como gránulos de un tamaño aproximado de 20-100 mallas por cada 25,4 mm.

- Las materias de carga para el presente proceso de polimerización comprenden esencialmente etileno. Las - materias de carga de etileno pueden contener hidrocarburos inertes, tales 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. Cuando la materia de carga contiene propileno así como etileno, ambas olefinas pueden contribuir a la producción de productos - resinosos de alto peso molecular. La relación molar entre el etileno y el propileno puede variar sobre la escala de
5. 10. 15.
- 0,1 a 20 aproximadamente. La materia de carga puede contener otros componentes tales como pequeñas cantidades de hidrógeno y puede contener otros materiales polimerizables tales como el butileno, acetileno, t-butiletileno, etc.

- 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.

- En general, se puede efectuar la polimerización en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre 75 y 325°C. aproximadamente. El aumento de la temperatura de polimerización tiende a reducir el peso molecular medio y la densidad del polímero producido por el proceso. Usualmente se efectúa la polimerización en el presente proceso a temperaturas de por lo menos 175°C. aproximadamente o la gama más estrecha de los 225 a los 275°C. aproximadamente.
25. 30.
- El uso conjunto de temperaturas de polimerización compren-



5. didas entre aproximadamente 230 y 260°C. y un medio de -
reacción de hidrocarburo líquido tal como el benceno, xi
lenos, decalina, o decalinas de metilo es altamente deseable en la producción de polímeros de etileno que tienen viscosidades específicas ($\times 10^5$) comprendidas normalmente entre 10.000 y 30.000.
10. Se ha comprobado que el presente proceso puede ser empleado para la producción de polímeros de etileno de peso molecular relativamente alto a presiones relativamente bajas. El proceso de la presente invención se puede efectuar en cierto grado incluso a presión atmosférica. - El límite más alto que se puede emplear de presión de polimerización viene dictado por consideraciones económicas y limitaciones de equipo y puede ser de 703 a 1406 Kg/cm² aproximadamente, o incluso más. Una gama de presión de polimerización generalmente útil y económicamente deseable está comprendida entre 14,060 y 351,53 Kg/cm², aproximadamente, con preferencia entre 35,15 y 105,45 Kg/cm² aproximadamente, por ejemplo de 70,30 Kg/cm² aproximadamente.
15. El tiempo de contacto o la velocidad espacial - empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a otras variables del proceso, 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 ha-
- 20.
- 25.
- 30.



5. bitualmente 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, o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como decalina (decahidro-naftaleno).

10. La cantidad de etileno en tal solución puede estar comprendida entre 2 y 50% aproximadamente en peso, 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 brusca-
15. mente. 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 polimerización del etileno para formar polí-
20. límeros 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 pro-
25. ductos polímeros que son adsorbidos 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
30.



5. y difíciles de manipular y puede tener lugar un grave agrietamiento o fisuración de las partículas 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. En las operaciones en serie, se emplea unos períodos de trabajo comprendidos entre media y 60 horas aproximadamente y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como consecuencia de la reacción de conversión de olefina.

15. La relación en peso disolvente:catalizador puede variar dentro de la gama de 5 a 3000 aproximadamente, o incluso más para los sistemas de fabricación. El empleo de altas relaciones de disolvente:catalizador, que se hace posible gracias a la presencia de un metal alcalino, es muy importante para la obtención de rendimientos importantes de polímero.

20. Las materias de carga de olefina pueden ser polimerizadas en la fase de gas y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con los metales alcalinos y catalizadores de óxido de metal. Después de completar la reacción de polimerización deseada resulta ya posible tratar el catalizador sólido para la recuperación de los productos de polimerización sólidos, por ejemplo por extracción con disolventes apropiados. Sin embargo, con el fin de obtener velocidades más elevadas de conversión de olefinas y con vistas a retirar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es altamente preferible efectuar la conversión de la olefina en presen

25.

30.



5. cia de un medio de reacción líquido apropiado. También se puede emplear el medio de reacción líquido como medio de contactación de la olefina con el catalizador preparando una solución de la materia de alimentación de olefina en el medio de reacción líquido y contactando la solución resultante con el catalizador de polimerización.

El medio de reacción líquido funciona como disolvente para eliminar parte del producto normalmente sólido de la superficie del catalizador.

10. Se puede emplear varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que son líquidos y prácticamente inertes bajo las condiciones de polimerización del presente proceso. Se puede emplear miembros de las series de hidrocarburos aromáticos, particularmente los hidrocarburos aromáticos mononucleares, 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, isopropilbenceno, secbutilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isocamilbenceno 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 destilados o productos residuales, procedentes de las fracciones de ciclos de alimentación en operaciones de craqueo, etc.

25. También podemos emplear ciertos naftalenos alquílicos que son líquidos bajo las condiciones de la reacción de polimerización, por ejemplo, 1-metilnaftaleno, 2-

30.



374242 4 DIC. 1968

isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y similares, o fracciones producidas comercialmente que contienen estos hidrocarburos.

- 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 puede obtener en el comercio, desprovistos 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 n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecalinas, dimetildecalinas y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

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

- Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos sobre la superficie del catalizador o polímeros de etileno similares a la grasa pueden funcionar por sí 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
- 25.
- 30.



4 DIC.

viscosidad, tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.

5. El medio de reacción de hidrocarburo líquido debería ser liberado de los venenos antes de su utilización en la presente invención por un tratamiento con ácidos, - por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico, o por tratamientos equivalentes, por ejemplo - con haluros de aluminio, u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrido maleico, calcio, hidruro cálcico, sodio 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.
10. Hemos purificado los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de 8 por ciento de MoO₃ sobre catalizador del Al₂O₃ y LiAlH₄ (50 cc. xileno-1g. catalizador 0,2 g. LiAlH₄) a presión atmosférica, seguido de la destilación de los xilenos. Se puede conseguir una purifi-
15. cación aún más efectiva de los disolventes por calentamiento de los mismos a 225°C.-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o NaH más un 8 por ciento de molibdena-alúmina en un recipiente a presión.
20. Se puede realizar fácilmente el control de la - temperatura durante el curso del proceso de conversión 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 den-
25. tro o fuera de la zona de reacción.
- 30.

374242



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

5.

Los siguientes ejemplos específicos son facilitados con el fin de ilustrar pero no de limitar indebidamente la invención. Se llevó a cabo las reacciones de polimerización en un autoclave de acero inoxidable de 250 ml. provista de un dispositivo agitador del tipo de estribo de accionamiento magnético que fue girado dentro de la zona de reacción.

10.

Ejemplo 1

15.

El catalizador que se empleó fue 10 por ciento en peso de V_2O_5 soportado sobre gel de sílice, de 30 a 80 mallas por cada 2,54cm, que fue pre-reducido antes de su utilización con hidrógeno a 350°C. y presión atmosférica durante 16 horas aproximadamente. Se cargó el reactor bajo una capa de hidrógeno con 1g. de catalizador pre-reducido, 0,2 g. de sodio y 100 cc. de benceno químicamente puro deshidratado. Se calentó el contenido del reactor con agitación a 231°C. y luego se presionizó etileno dentro de la mezcla de reacción a una presión parcial inicial de 45 Kg/cm²

20.

25.

Se continuó la reacción durante 44 horas con re-presionización intermitente de etileno dentro del reactor. La reacción dio 3,54 g. por g. del catalizador de vanadia-sílice de un polímero de etileno sólido y correoso que tenía una densidad a 24°C. de 0,9620, una plasticidad Williams de 17 y una viscosidad de fusión de 10⁴ poises (método de Dienes

30.



y Klemm, J. Appl. Phys. 17, 458-78 (1946). La reacción dio también 1,7 g. por g. de catalizador de polietilenos similares a la grasa, sólidos.

5. Cuando se empleó el catalizador de vanadia-sílice sin promotor alguno, no se pudo obtener el polímero de etileno sólido, según se muestra por el siguiente experimento. Se cargó la autoclave con 10 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 soportado sobre gel de sílice, aproximadamente de 40 a 100 mallas por cada 25,4 mm, pre-reducido con hidrógeno a 350°C. y a presión atmosférica durante 16 horas. Se cargó también el reactor con 100cc. de tolueno deshidratado y descarbonatado. Estas operaciones fueron realizadas bajo una capa de hidrógeno. Luego se calentó el contenido del reactor con agitación a 232°C. y luego se introdujo etileno a una presión inicial de 54,48 Kg/cm². Se agitó el contenido del reactor durante 20,5 horas. Esta reacción no dio el polímero de etileno sólido; sólo se obtuvieron 4 g. de un líquido coloreado.
- 10.
- 15.

20. En otra prueba de control, se empleó un catalizador de vanadia-alúmina en ausencia de un promotor, según se muestra en el siguiente experimento. Se cargó el reactor con 10 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 soportado sobre una alúmina gamma, pre-reducido con hidrógeno a 350°C. del mismo modo que los catalizadores de vanadia-sílice antes citados. Se cargó el reactor con 50 cc. de tolueno deshidratado y descarbonatado y se calentó su contenido con agitación a 202°C. Luego se introdujo etileno dentro del reactor a una presión parcial de 59,75 Kg/cm² y se continuó la agitación durante 22 horas. Esta reacción sólo dio
- 25.
30. una cantidad muy pequeña de polímero de etileno sólido.

374242

- 18 -



Ejemplo 2

- Se cargó el reactor con 1 g. del catalizador de vanadia-sílice pre-reducido preparado como en el Ejemplo 1, 0,2 g. de sodio y 100 cc. de decalina que había sido -
5. purificada por tratamiento con gel de sílice. Se realizó todas las operaciones de carga bajo una capa de gas de hidrógeno seco. Se calentó el contenido del reactor con agitación a 230°C. y luego se introdujo etileno dentro de la mezcla de reacción a una presión parcial de 59,75 Kg/cm².
10. Se prosiguió la reacción durante 20,5 horas. Esta operación dio 36 por ciento en peso, basado en el peso del catalizador de vanadia-sílice, de polietilenos sólidos, correosos y 113 por ciento en peso de polietilenos sólidos, similares a la grasa.

15.

Ejemplo 3

- Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se substituye el catalizador de vanadia-sílice del Ejemplo 1 por 10 por ciento en peso de Nb₂O₅ soportado sobre una alúmina activada. El catalizador de niobia se pre-reduce antes de su utilización del mismo modo que el catalizador de vanadia-sílice. Se trata los productos para separar los polietilenos sólidos.
- 20.

Ejemplo 4

- Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se reemplaza el sodio por un tercio de su peso de potasio. Se trata los productos para separar los polietilenos sólidos.
- 25.

Ejemplo 5

- Se cargó el reactor con 1 g. del catalizador de vanadia-sílice pre-reducido preparado como en el Ejemplo 1, 0,3 g. de litio y 100 cc. de tolueno purificado. Se -
- 30.



- calentó el contenido del reactor con agitación a 252°C. y luego se presionizó etileno dentro del reactor a un valor inicial de 44,64 Kg/cm². De vez en cuando se presionizó - etileno dentro del reactor según iba siendo consumido. Se
5. continuó la reacción durante un período de 92 horas, en - el curso del cual la caída de la presión de etileno fue - de 55,18 Kg/cm². La operación dio 1,7 g. por g. de catali- zador de polietileno sólido y correoso, que tenía una den- sidad a 240°C. de 0,9567 y una viscosidad de fusión de -
10. 1,2X10³ poises. La operación dio también 9,7 g. por g. de catalizador de polietilenos sólidos similares a la grasa y algunos toluenos alquilados.

Ejemplo 6

- Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se subg
15. tituye el catalizador de vanadia-sílice del Ejemplo 1 por 10 por ciento en peso de Ta₂O₅ soportado sobre una alúmi- na activada en partes iguales en peso. Se trata la mezcla de reacción para separar el polietileno normalmente sólido.

20. Los polímeros producidos por el proceso de esta invención pueden ser sometidos a los pos-tratamientos que se desee, para adecuarlos a determinados usos o imprimir- les las propiedades deseadas. Así, los polímeros puede ser extruídos, molidos mecánicamente, transformados en pelícu- las o fundidos, o convertidos en esponjas o látex. Se pue
25. de incorporar antioxidantes, estabilizadores, cargas, ex- tendedores, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fun- gicidas, etc., en los polietilenos y/o en los subproductos de alquilatos o "grasas". Los polietilenos pueden ser em-
30. pleados como materiales de revestimiento, barreras de gas,

371012

4 DIC. 1969



ligantes, con un campo de aplicación mayor incluso que -
los polietilenos fabricados según los procesos anteriores.

Los polímeros producidos por el proceso de la
presente invención, especialmente los polímeros que tie-

5. nen altas viscosidades específicas, se pueden mezclar -
con polietilenos de peso molecular inferior para darles
rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas. Los
productos resinosos sólidos producidos por el proceso de
la presente invención se puede mezclar, igualmente, en -
10. cualquier proporción deseada con aceites de hidrocarburo--
ros, ceras, tales como ceras parafínicas o de petrolato,
con ceras de ésteres, con polibutilenos de alto peso mo-
lecular, y con otros materiales orgánicos, Se puede disol-
ver o dispersar pequeñas porporciones comprendidas entre
15. 0,01 y 1 por ciento aproximadamente de los diversos polí-
meros de etileno producidos por el proceso de la presente
invención en aceites lubricantes de hidrocarburos para -
aumentar el índice de viscosidad y para reducir el consu-
mo de aceite cuando se emplea en motores los aceites mez-
clados; se puede mezclar mayores cantidades de polietile-
20. nos con aceites de varias clases y para varios usos.

Los productos que tienen un peso molecular de -
50.000 o más producidos por la presente invención, pueden
sen empleados en pequeñas proporciones para aumentar subg

25. tancialmente la viscosidad de los aceites de hidrocarburos
líquidos fluentes y como agentes de gelificación para ta-
les aceites, La solución de aproximadamente 1 gramo de un
polímero de etileno que tiene una viscosidad específica -
 $X10^5$ de aproximadamente 50.000, aproximadamente en un li--
30. tro de xilenos a una temperatura próxima al punto de ebu-



llición produce una solución extremadamente viscosa.

- Los polímeros producidos por el presente proceso pueden ser sometidos a tratamientos químicos de modificación, tales como de halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfo-halogenación por tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro y bióxido de azufre, sulfonación, y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.
- 5.

N O T A

10. La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre "PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN METAL ALCALINO", citándose como Fuente de Procedencia la Patente americana número 2.795.574, de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:
- 15.

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

- 1ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, que consiste en contactar el etileno con un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente un óxido de un metal del subgrupo 5 de la tabla periódica a una temperatura de reacción de polimerización comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separar un polímero normalmente sólido así producido.
- 20.
- 25.

- 2ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 1ª en el que la relación de dicho metal alcalino a dicho catalizador, en peso, está comprendida -
- 30.

374242

- 22 -



entre 0,05 y 2,5 aproximadamente.

5. 3ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno con un metal alcalino y un catalizador preparado por tratamiento de una menor proporción de un pentóxido de metal del subgrupo 5 soportado sobre una mayor proporción de óxido de metal difícilmente reducible con un gas reductor a una temperatura comprendida entre 350°C y 850°C aproximadamente para producir un óxido de metal del subgrupo 5 de valencia inferior, y separar un polímero normalmente sólido así producido.

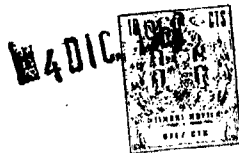
10. 4ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que dicho gas reductor es el hidrógeno.

15. 5ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que la relación de metal alcalino a dicho catalizador, en peso, está comprendida entre 0,05 y 2,5 aproximadamente.

20. 6ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que se efectúa la reacción de polimerización en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido.

25. 7ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es V_2O_5 .

30.



- 8ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es Nb_2O_5 .
5. 9ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es Ta_2O_5 .
10. 10ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho metal alcalino es el sodio.
15. 11ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según reivindicación 6ª en el que dicho metal alcalino es el litio.
20. 12ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho metal alcalino es el potasio.
25. 13ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 1ª, los pasos que consisten en contactar el etileno en una concentración comprendida entre 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente en un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción comprendida entre 200°C y 300°C aproximadamente bajo presión con un metal alcalino y un catalizador preparado por tratamiento de una menor proporción de un pentóxido de metal del -
30. subgrupo 5 soportado sobre una mayor proporción de un -

374242

4 DIC.



5. óxido de metal difícilmente reducible con hidrógeno bajo condiciones adecuadas para efectuar la reducción parcial de dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 mientras está soportado sobre dicho óxido de metal difícilmente reducible, incluyendo dichas condiciones una temperatura comprendida entre 350°C y 850°C aproximadamente, estando comprendida la relación en peso de dicho metal alcalino a dicho catalizador entre 0,05 y 2,5 aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.
10. 14ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico de bajo punto de ebullición.
15. 15ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 14ª en el que dicho hidrocarburo es el benceno.
20. 16ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho metal alcalino es el sodio.
25. 17ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho metal alcalino es el litio.
30. 18ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho metal alcalino es el potasio.

4 DIC. 1969



19ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho metal alcalino es - el sodio y dicho pentóxido de metal es V_2O_5 .

5. 20ª.- "PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS - CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN METAL ALCALINO".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 4 de Diciembre de 1969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREDO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera