

PATENTE DE INTRODUCCION

374284

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE POLIMERIZACION CON UN CATALIZADOR DE METAL DEL GRUPO  
V-A Y BOROHIDRURO DE METAL"

-----

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., de nacionalidad  
española, con domicilio en Pº de la Castellana, 20.  
MADRID-1.

-----

374284

6 MAR



- Esta invención se refiere a un proceso de polimerización. En un aspecto más específico, esta invención se refiere a un nuevo proceso para la polimerización del etileno, propileno o sus mezclas en presencia de borohidruros de metal alcalino y un material catalítico sólido conteniendo un óxido de un metal del grupo V-A de la tabla periódica, a saber uno o más de los óxidos de V. Nb o Ta.
- 5.
- Un objeto de la 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 nuevo proceso para la polimerización del etileno en polímeros resinosos de alto peso molecular y polímeros similares a la grasa y a la cera. Otro objeto 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.
- 10.
- 15.
- 20.
- Otro objeto más de la invención es proporcionar unas sustancias extremadamente activas para la acción de los catalizadores sólidos que comprenden un óxido de un metal del grupo V-A de la tabla periódica para la polimerización del etileno en productos resinosos, tenaces, altamente cristalinos. Estos y otros objetos de nuestra invención resultarán evidentes por la descripción que sigue de la misma.
- 25.
- De una manera resumida, el proceso inventivo comprende la conversión del etileno principalmente en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular -
- 30.



374284

por contacto con uno o más de los óxidos de vanadio, - niobio, o tántalo, por ejemplo, un pentóxido de vanadio parcialmente reducido extendido sobre un soporte, y un borohidruro de metal alcalino. El proceso inventivo se

5. efectúa a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 75°C y 325°C., con preferencia entre aproximadamente 130°C y 260°C, y presiones comprendidas entre la atmosférica y 1054,5 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente o más altas, con preferencia entre 14,06 y 35,53 ó 70,30 Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente. Los materiales normalmente sólidos producidos por la conversión catalítica tienden a acumularse sobre y dentro del catalizador sólido. Es deseable suministrar a la zona de reacción un medio líquido que -
10. sirve tanto de medio de reacción como de disolvente - para los productos de reacción sólidos. Los medios -
15. de reacción líquidos apropiados para la polimerización del etileno comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, - tolueno o xilenos. Para la polimerización del propileno,
20. se prefiere los medios de reacción que son alquilables con menor facilidad tales como las cicloparafinas, por ejemplo, el ciclohexano o decalina, o parafinas, por - ejemplo iso-octano.

25. Sin embargo, la conversión de las corrientes de gas que contienen etileno se puede efectuar en ausencia de un medio de reacción líquido o disolvente y el - catalizador conteniendo los productos de conversión -
30. polímera sólidos 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 -

374284<sup>4</sup> -



del mismo y si es necesario, se puede reactivar o regenerar el catalizador para su posterior utilización.

- El proceso inventivo se caracteriza por presentar una extremada flexibilidad tanto en lo que respecta a las condiciones de trabajo como los productos que se puede producir 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 1000 y 10.000 y homopolímeros de etileno resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) de 10.000 a más de 300.000 [ $(\% \text{relativa}-1) \times 10^5$ ]. Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se usa aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque mayor de 2,976 Kg/metro por cada 2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-Máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.
5. las condiciones de trabajo como los productos que se puede producir 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 1000 y 10.000 y homopolímeros de etileno resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) de 10.000 a más de 300.000 [ $(\% \text{relativa}-1) \times 10^5$ ]. Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se usa aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque mayor de 2,976 Kg/metro por cada 2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-Máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.
10. 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 1000 y 10.000 y homopolímeros de etileno resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) de 10.000 a más de 300.000 [ $(\% \text{relativa}-1) \times 10^5$ ]. Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se usa aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque mayor de 2,976 Kg/metro por cada 2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-Máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.
15. viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) de 10.000 a más de 300.000 [ $(\% \text{relativa}-1) \times 10^5$ ]. Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se usa aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque mayor de 2,976 Kg/metro por cada 2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-Máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.
20. un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque mayor de 2,976 Kg/metro por cada 2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-Máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.

- Con la carga de etileno se puede incluir otros materiales polimerizables tales como hidrocarburos monoolefínicos, por ejemplo, propileno, n-butílenos, iso-butileno, t-butil-etileno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre aproximadamente el 1 y 25% en peso, basado en el peso de etileno.
25. materiales polimerizables tales como hidrocarburos monoolefínicos, por ejemplo, propileno, n-butílenos, iso-butileno, t-butil-etileno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre aproximadamente el 1 y 25% en peso, basado en el peso de etileno.

- Los borohidruros de metal alcalino consisten en los borohidruros que tienen la fórmula general  $\text{MBH}_4$ , en la
30. los borohidruros que tienen la fórmula general  $\text{MBH}_4$ , en la



374284  
que Li es lítico, sodio, potasio, rubidio o cesio.

- Otros borohidruros que podemos emplear, por ejemplo, son los de magnesio, berilio, aluminio, torio, hafnio, circonio y uranio. Todos estos borohidruros se caracterizan por su facultad de reducir las sales metálicas polivalentes, por ejemplo, por su facultad de reducir el Ti en  $TiCl_4$  al estado de valencia +3. Estos borohidruros metálicos se caracterizan también por el hecho de que dicho metal tiene una electronegatividad de por lo menos uno -
5. en la escala de Pauling (L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press (1939), p. 64).
- 10.

- El empleo de un borohidruro de metal alcalino en la zona de reacción tiene numerosas consecuencias prácticas importantes, en comparación con los procesos en los que dichos catalizadores de óxido de metal se emplean solos.
15. Así, en presencia del borohidruro de metal alcalino y del catalizador de óxido de metal, se puede emplear el catalizador de óxido de metal del subgrupo sin reducción previa, se puede obtener mayores rendimientos de polímeros sólidos, el catalizador de óxidos de metal puede funcionar -
20. bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, el catalizador de óxido de metal conserva una fuerte actividad de polimerización durante un largo periodo de tiempo (larga vida del catalizador) y se puede producir fácilmente polímeros que tienen la gana deseada de propiedades físicas y químicas controlando las variables de la reacción, etc., según se verá en la descripción detallada y en los ejemplos operativos que siguen.
- 25.

30. La función o funciones del borohidruro de metal

374284<sup>-6-</sup>

6



- alcalino de nuestro proceso no se comprende bien. Los borohidruros de metal alcalino activa la acción de los catalizadores de óxido de metal del grupo V-A para aumentar la productividad (rendimiento de polímero) de dichos catalizadores. Se podría creer que dichos borohidruros funcionan simplemente para reaccionar con los venenos catalizadores que pudieran estar presentes en pequeñas proporciones del orden de - unas pocas partes por millón en el etileno, propileno y/o en el medio de reacción líquido; hemos descubierto, sin embargo, que incluso el uso de etileno extremadamente puro y medio de reacción líquido no produce polímero sólido en -
- 5.
- 10.
- los rendimientos o calidad que pueden ser conseguidos por el proceso de la presente invención.

- En presencia de borohidruros de metal alcalino, los catalizadores de óxido de metal del grupo V-A se pueden extender sobre una gran variedad de óxidos de metal difícilmente reducibles, por ejemplo, sobre alúmina, titanía, circonita; sobre soportes de sílice, tales como gel de sílice, - kieselguhr, diatomita; sílice-alúmina, aluminosilicatos, tales como varias arcillas y tierras blanqueadoras; e incluso carbón adsortivo, que sin embargo no se prefiere. En un proceso práctico, es preferible suministrar un óxido de metal difícilmente reducible para el catalizador de óxido de metal del grupo V-A, por ejemplo alúmina-gamma.
- 15.
- 20.

- La proporción del borohidruro de metal alcalino empleada puede variar entre 0,005 y 2 partes aproximadamente en peso por parte en peso del catalizador de óxido de metal (peso total de catalizador sólido). Se puede determinar fácilmente las proporciones óptimas en ejemplos específicos, por simples ensayos en pequeña escala con las materias de alimentación específicas, el medio de reacción líquido, la
- 25.
- 30.

374284

- 7 -



relación de medio de reacción:catalizador, el catalizador, la temperatura, la presión y la naturaleza del producto - que se desee. Usualmente el  $\text{LiBH}_4$  o  $\text{NaBH}_4$  se emplean en - proporciones comprendidas entre aproximadamente 0,05 y 2 partes en peso por parte en peso de catalizador de óxido -

5. de metal a relaciones comprendidas entre aproximadamente 5 y 2000 volúmenes de medio líquido por parte en peso de catalizador de óxido de metal.

La proporción relativa de soporte con el óxido de metal catalítico no es crítica y puede variar dentro -

10. de una gama relativamente grande de modo que cada componente esté presente en cantidades de por lo menos aproximadamente 1 por ciento en peso. Las relaciones de óxido de metal-soporte usuales están comprendidas dentro de la gama

15. de aproximadamente 1:20 a 1:1, o aproximadamente 1:10. Empleamos catalizadores de óxido de metal-alúmina acondicionados compuestos por una base de alúmina gamma conteniendo aproximadamente de 1 a 80%, con preferencia del 5 al 35%, o aproximadamente 10%, de óxido de metal catalítico soportado

20. sobre el mismo.

Se puede preparar los soportes de alúmina gamma, titanía y circonia para nuestros catalizadores de cualquier modo conocido y los óxidos de vanadia u otro metal del grupo V-A se pueden incorporar igualmente a, o ser depositados

25. sobre el soporte de cualquier modo conocido.

La vanadia u otro compuesto de vanadio-oxígeno, tal como el vanadato de cobalto, se puede incorporar a la - base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo, por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o el catalizador acabado

30.



- pueden ser estabilizados térmicamente por los modos actualmente conocidos para la preparación de catalizadores de hidroformación o hidro-refinación. También se puede emplear el cobalto, calcio, cinc, níquel y sales de cobre de ácidos vanádico, nióbbico, y tantálico, con o sin soporte.
5. Aunque no es necesario efectuar el tratamiento de reducción sobre los catalizadores de óxido de metal cuando se emplean en presencia de un borohidruro de metal alcalino, se prefiere un tratamiento reductor o de acondicionamiento en la elaboración comercial. El tratamiento de -
10. acondicionamiento o reducción del óxido de metal del grupo V-A pentavalente se efectúa preferentemente con hidrógeno aunque se puede emplear otros agentes reductores tales como el monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de
15. carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.), bióxido 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 frecuentemente a temperaturas comprendidas entre 450 y 650°C. La presión parcial
20. de hidrógeno en la operación de reducción o de acondicionamiento puede variar entre las presiones subatmosféricas, por ejemplo incluso 0,007 Kg/cm<sup>2</sup> (absoluta) y presiones relativamente altas de hasta 210,92 Kg/cm<sup>2</sup>, o incluso más.
25. La operación de reducción más sencilla se puede efectuar con hidrógeno simplemente a presión atmosférica aproximadamente. 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 activador
30. de borohidruro de metal reactivo, antes de poner en contacto la combinación de catalizadores con el etileno.

374204

- 9 -



- Hemos observado a veces que un periodo de inducción antes de la polimerización del etileno puede ser eliminado o reducido sustancialmente por presionización de hidrógeno dentro del reactor que contiene el disolvente, etileno, catalizador de óxido de metal y borohidruro,
5. por ejemplo a presiones de hidrógeno comprendidas entre 0,70 y 63,27 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, preferentemente - 7,030 - 28,12 Kg/cm<sup>2</sup>; bajo estas condiciones se reduce a etano una pequeña proporción del etileno.
  10. El hidruro de aluminio de litio, un agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa los catalizadores que contienen óxidos de metales del grupo V-A pentavalentes incluso a temperaturas tan bajas como de 35°C, aunque en general se emplea temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C. aproximadamente. En la práctica, por ejemplo, se trata un catalizador conteniendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre o químicamente combinado (por ejemplo combinado como en CoV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se trata con una suspensión de - LiAlH<sub>4</sub> en un disolvente de hidrocarburo a relaciones en peso de aproximadamente 0,01 a 1 de LiAlH<sub>4</sub> aproximadamente
  15. por peso de catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H<sub>2</sub>) es eficaz para reducir y acondicionar los catalizadores de óxido de metal pentavalente del grupo V-A tal como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a temperaturas superiores a 180°C. aproximadamente y se puede emplear en las mismas proporciones que el LiAlH<sub>4</sub>. Los borohidruros de metal reactivo de la presente invención se pueden emplear igualmente para efectuar la pre-reducción parcial de los catalizadores de óxido de metal del grupo V-A, empleando esencialmente las mismas condiciones que cuando se usa LiAlH<sub>4</sub>.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es útil no solamente para el catalizador nuevo, sino también para el catalizador que ha quedado relativamente inactivo en la fase de polimerización. 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 deseable o necesario acondicionar una superficie catalizadora 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 se ha descrito anteriormente, se puede regenerar por extracción con agua o ácidos acuosos diluïdos, quemando posteriormente los depósitos de combustible con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento.
5. 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 deseable o necesario acondicionar una superficie catalizadora 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 se ha descrito anteriormente, se puede regenerar por extracción con agua o ácidos acuosos diluïdos, quemando posteriormente los depósitos de combustible con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento.
10. Cuando ya no se puede hacer el catalizador suficientemente activo por simple retirada del polímero y acondicionamiento con un gas reductor según se ha descrito anteriormente, se puede regenerar por extracción con agua o ácidos acuosos diluïdos, quemando posteriormente los depósitos de combustible con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento.
15. se puede regenerar por extracción con agua o ácidos acuosos diluïdos, quemando posteriormente los depósitos de combustible con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento.

- Se puede emplear los catalizadores en varias formas y tamaños, por ejemplo como 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 de un tamaño aproximado de 20-100 mallas/25,40 mm. Se puede preparar y usar en nuestro proceso nódulos o gránulos conteniendo el catalizador de óxido de metal y borohidruro de metal sólido.
20. Se puede emplear los catalizadores en varias formas y tamaños, por ejemplo como 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 de un tamaño aproximado de 20-100 mallas/25,40 mm. Se puede preparar y usar en nuestro proceso nódulos o gránulos conteniendo el catalizador de óxido de metal y borohidruro de metal sólido.
25. Se puede preparar y usar en nuestro proceso nódulos o gránulos conteniendo el catalizador de óxido de metal y borohidruro de metal sólido.

- La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende con preferencia esencialmente etileno. Las materias de carga de etileno pueden contener
30. La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende con preferencia esencialmente etileno. Las materias de carga de etileno pueden contener



- hidrógeno e hidrocarburos, 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 lo más puras y concentradas posible. Cuan
5. do la materia de carga contiene propileno así como etileno,  
estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de pro  
ductos resinosos de alto peso molecular.
- Es deseable reducir al mínimo o evitar la intro  
ducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos  
del azufre en contacto con el catalizador.
10. En general, se puede efectuar la polimerización  
en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre  
75°C y 325°C aproximadamente. Usualmente se efectúa la po  
limerización en el presente proceso a temperaturas compren  
didas entre 110°C y 275°C aproximadamente, o la gama más -  
estrecha preferida de los 220 a los 260°C. El uso conjunto  
de temperaturas de polimerización comprendidas entre 220  
y 260°C, y un medio de reacción de hidrocarburo líquido  
tal como benceno, xilenos, decalina o metil decalinas es
15. altamente deseable para la producción de polímeros de eti  
leno normalmente sólidos que tengan viscosidades específi  
cas ( $\times 10^5$ ) comprendidas por término medio entre 5000 y 30.000  
aproximadamente en operaciones continuas con periodos en  
corriente relativamente largos y catalizadores limpios.
20. El presente proceso se puede emplear para la -  
producción de hetero- y homo-polímeros de etileno de peso  
molecular relativamente alto a presiones relativamente -  
bajas. Se puede efectuar el proceso de la presente inven  
ción en cierto grado incluso a presión atmosférica. El lí
25. mite superior de la presión parcial de etileno en el proceso
- 30.



viene dictado por consideraciones económicas y limitaciones de equipo y puede ser de 703 a 1406 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente o incluso más. Una gama de presión de etileno generalmente útil y económicamente deseable está comprendida entre 14,06 y 351,53 Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente, con preferencia comprendida entre 35,15 y 105,45 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, por ejemplo de 70,30 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

El tiempo de contacto o la velocidad espacial - empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a las otras variables del proceso, catalizadores, el tipo específico de producto deseado y el grado de conversión deseado del etileno 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 etileno 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 o 2 volúmenes aproximadamente de solución de etileno en un medio de reacción líquido, que es habitualmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, xilenos o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como la decalina (decahidro-naftaleno). La cantidad de etileno en tal solución puede estar comprendida entre el 2 y 50% en peso aproximadamente, con preferencia entre el 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente o, por ejemplo, entre el 5 y 10 por ciento en peso aproximadamente.

30. Cuando la concentración de etileno en el medio



374284

- de reacción líquido se reduce por debajo del 2 por ciento en peso aproximadamente, el peso molecular y la viscosidad de fusión de los productos polímeros pueden caer bruscamente. 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 polímeros normalmente sólidos, de alto peso molecular, no debe ser tal que 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, excluidas las cantidades de productos 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 y difíciles de manipular y puede tener lugar un grave agrietamiento o fisuración de las partículas o fragmentos de catalizador de óxido de metal sólido, 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.
5. En las operaciones en serie, se emplea unos períodos de trabajo comprendidos entre media y 10 horas, usualmente entre 1 y 4 horas aproximadamente, y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como resultado de la reacción de conversión de etileno.
10. La relación en peso disolvente:catalizador puede
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374284



variar entre 5 y 2000 aproximadamente, o incluso ser más alta para los sistemas de fabricación, preferentemente - entre 50 y 1000 aproximadamente. El empleo de altas relaciones de disolvente:catalizador, que resulta posible - gracias a la presencia de un borohidruro de metal reactivo en la zona de reacción, es muy importante para la obtención de rendimientos considerables de polímero.

5.

Se puede polimerizar el etileno, propileno o sus mezclas en la fase de gas y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con borohidruro de metal alcalino y el catalizador 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 olefina y con vistas a retirar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es deseable efectuar la conversión del etileno en presencia de medios de reacción líquidos apropiados.

10.

15.

20.

Se puede emplear también el medio de reacción líquido - como medio de contactación de la olefina con el catalizador preparando una solución 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 retirar parte del producto normalmente sólido de la superficie del catalizador.

25.

30.

Se puede emplear varias clases de hidrocarburos individuales o sus mezclas que son líquidos y práctica-

374284

- 15 -



- mente inertes bajo las condiciones de reacción 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 metilbenceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltoluenos, etilxilenos, hemimetileno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Se puede obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos apropiadas por la extracción selectiva de las naftas aromáticas, de operaciones de hidroformación tales como destilados o productos residuales, procedentes de las fracciones de ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.

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

- Se puede emplear también ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como 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. Se puede emplear bien alcanos o cicloalcanos puros o mezclas que se puede obtener en el comercio, desprovistas

374284

- 16 -



5. de venenos catalizadores. Por ejemplo podemos emplear naftas o kerosones 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, etil-ciclohexano, decalina, metildecalinas, dimetildecalinas, y similares.

10. También podemos emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido comprendiendo olefinas líquidas, - por ejemplo, n-hexenos, ciclohexeno, 1-octeno, hexadecenos y similares,

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

25. El medio de reacción de hidrocarburo líquido debería ser liberado de los venenos por tratamiento con ácidos, por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o por tratamientos equivalentes, por ejemplo con haluros de aluminio u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrido maleico, calcio, hidruro calcio, sodio u otros metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos, hidruro de aluminio de litio, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidro-refinación),  
30. filtración a través de una columna de granos de cobre o -

374284<sup>17</sup> -



metal del grupo 8<sup>o</sup>, etc., o por combinaciones de tratamientos apropiados.

- Hemos purificado los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de 7,5 por ciento en peso de catalizador de hidroformación de  $\text{MoO}_3$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{LiAlH}_4$  (50 cc. xileno-1 g. catalizador-0,2 g.  $\text{LiAlH}_4$ ) a presión atmosférica, seguido de la destilación de los xilenos.
5. Se puede conseguir una purificación aún más efectiva del disolvente por calentamiento del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o  $\text{NaH}$  más 7,5 por ciento en peso de  $\text{MoO}_3$  sobre alúmina en un recipiente a presión.
- 10.

- El medio de reacción de hidrocarburo líquido está presente en la zona de reacción como una fase líquida - distinta. El control de la temperatura durante el curso del proceso de conversión del etileno se puede realizar fácilmente 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 enfriado por intercambio térmico dentro o fuera de la zona de reacción. Hay que hacer notar sin embargo, que en algunos ejemplos el disolvente puede estar presente como una fase de gas denso.
- 15.
- 20.

- 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 propileno es un agente de alquilación mucho más reactivo que el etileno y cuando está presente el propileno en la alimentación es deseable emplear un disolvente no alquilable tal como la decalina. El alquilato se retira con grasa en el presente proceso, puede ser separado de
- 25.
- 30.



La misma por destilación fraccionada y, si se desea, se puede volver a la zona de polimerización.

5. En las operaciones en proceso continuo, podemos emplear los métodos descritos en la solicitud copendiente de Privilegio de Patente de los E.E.U.U., número Provisional 324.611, presentada el 6 de Diciembre de 1.952.

10. Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar pero no necesariamente limitar la invención reivindicada. El reactor empleado en cada ejemplo fue un recipiente a presión provisto de un mecanismo agitador de accionamiento magnético. Se excluyó el aire del reactor durante el proceso de carga manteniendo un flujo de nitrógeno a través del mismo y el aire residual fué expulsado de la autoclave por una corriente de hidrógeno, antes de continuar la reacción.

15. En los ejemplos, por el término "viscosidad específica" queremos decir  $(\text{viscosidad relativa} - 1) \times 10^5$  y por "viscosidad relativa" queremos decir la relación del tiempo de evacuación de una solución de 0,125 g. de polímero en 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C. a partir de un viscosímetro en comparación con el tiempo de evacuación de 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C. La viscosidad de fusión se determina por el método de Dienes y Klemm, J. Appl. Phys. 17, 458-71 (1946).
- 20.
- 25.

#### Ejemplo 1

30. El catalizador de óxido de metal del grupo V-A fue 10% en peso de  $V_2O_5$  soportado sobre alúmina-gamma, 30-100 mallas parcialmente reducido antes de su uso con hidrógeno molecular a 350°C. a presión atmosférica, durante

374204-19 -



- 16 horas. Se cargó un reactor de 100 ml. con 5 g. del catalizador de óxido de metal, 0,5 g. de  $\text{LiBH}_4$  y 50 cc. de xilenos desoxigenados y deshidratados. Después del ensayo -
5. después de lo cual se inyectó etileno a una presión parcial de  $63,27 \text{ Kg/cm}^2$ . Se continuó la reacción durante 65 minutos, en el curso de los cuales la caída de la presión parcial del etileno fue de  $34,80 \text{ Kg/cm}^2$ . La reacción dió 141 en peso por ciento de polímero de etileno normalmente sólido basado en el peso del catalizador del grupo V-A, junto con 9 por ciento en peso de un polímero de etileno similar a la grasa y 15 por ciento en peso de alquilato de xilenos. Se observó que el polímero podía ser moldeado -
10. para transformarlo en una película tenaz y flexible. El polímero de etileno sólido se caracterizaba por una densidad ( $24^\circ\text{C}.$ ) de 0,9811 y una viscosidad de fusión de  $1,9 \times 10^6$  poises.

- A título de contraste, se ofrece la siguiente tanda, en la que no se empleó activador. Se cargó un -
20. reactor de 250 ml. con 50 cc. de tolueno purificado y 10 g. de un catalizador de 10 por ciento en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ -alúmina que había sido reducido con hidrógeno a  $350^\circ\text{C}.$  durante 16 horas a presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una capa de hidrógeno a  $202^\circ\text{C}.$  y luego se inyectó etileno a una presión -
25. parcial de  $59,76 \text{ Kg/cm}^2$ . La caída de la presión del etileno total durante un periodo de 22 horas fué de sólo  $5,27 \text{ Kg/cm}^2$  y sólo se produjeron cantidades de trazas de polímero sólido y similar a la grasa.

30.

..//..

374284

Ejemplo 2



- Se cargó un reactor de 250 cc; con 100 cc. de -  
tolueno purificado, 0,5 g. de  $\text{LiBH}_4$  y 5 g. de 10 por cien -  
to en peso de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  soportado sobre gel de sílice que -  
había sido reducido con hidrógeno a temperaturas compren -  
didas entre 350°C. y 510°C. y a presión atmosférica du -  
rante 16 horas. Se calentó el contenido del reactor con -  
agitación bajo una atmósfera de hidrógeno a 232°C y luego  
se inyectó etileno a una presión parcial de 55,54  $\text{Kg/cm}^2$ .  
Se continuó la reacción durante 10 horas. La reacción dió  
85 por ciento en peso de polímero de etileno normalmente  
sólido, basado en el peso del catalizador de óxido de tán -  
talo y 57 por ciento en peso de polímero de etileno simi -  
lar a la grasa, sobre la misma base.

Ejemplo 3

- El catalizador del grupo V-A fue 3 por ciento -  
en peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado sobre alúmina gamma, 20-30 ma -  
llas, que fue parcialmente reducido antes de su uso por -  
tratamiento con hidrógeno molecular a 400°C., a presión at -  
mosférica durante 16 horas. Se cargó el recipiente a pre -  
sión de 100 ml. con 5 g. del catalizador del grupo V-A, 0,5  
g. de  $\text{LiBH}_4$  y 50 cc. de tolueno deshidratado y desoxigena -  
do. Después de la reacción se ensayó la presión del reci -  
piente con hidrógeno, se calentó su contenido a 230°C., y -  
después de lo cual se inyectó etileno a una presión parcial  
de 53,43  $\text{Kg/cm}^2$ . Se continuó la reacción durante un periodo  
de 20,5 horas, durante las cuales la presión parcial del -  
etileno descendió 34,80  $\text{Kg/cm}^2$ . La reacción dió aproxima -  
damente 13 por ciento en peso de polímero de etileno sólido,  
junto con 6 por ciento en peso de polímero de etileno similar  
a la grasa. El polímero de etileno sólido se caracterizó -

374284<sup>21</sup> -



por tener una densidad (24°C.) de 0,9623 y una viscosidad específica de 23.700.

Ejemplo 4

5. El catalizador del grupo V-A fue 10 por ciento en peso de  $Nb_2O_5$  soportado sobre gel de sílice, 30-100 mallas, que había sido reducido parcialmente antes de su uso con hidrógeno molecular a 400°C., a presión atmosférica, durante 16 horas. Se cargó un recipiente a presión de 250 ml. con 5 g. de catalizador del grupo V-A, 0,5 g. de  $LiBH_4$
10. y 100 cc. de tolueno deshidratado y desoxigenado. Se ensayó la presión del reactor con hidrógeno, se calentó a 228°C., después de lo cual se inyectó etileno a una presión parcial de 52,73  $Kg/cm^2$ . Se continuó la reacción durante un periodo de 19 horas durante el curso del cual
15. se inyectó etileno intermitentemente para mantener una presión parcial sustancial. La caída de presión parcial del etileno durante la reacción fué de más de 200,74  $Kg/cm^2$ . La reacción dió 445 por ciento en peso de polímero de etileno sólido, basado en el peso del catalizador del grupo
20. V-A, junto con 120 por ciento en peso de polímero de etileno similar a la grasa y algún alquilato de tolueno de punto de ebullición superior a 113-245°C. La densidad del polímero de etileno sólido fue de 0,9632 (24°C) y su viscosidad específica fue de 5000.

25.

Ejemplo 5

30. Se cargó un reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 0,25 g. de  $LiBH_4$  y 1 g. de 10 por ciento en peso de  $V_2O_5$  no reducido soportado sobre gel de sílice. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una atmósfera de hidrógeno a 227°C. y luego se intro-



- dujo etileno a una presión parcial de  $55,18 \text{ Kg/cm}^2$ . Se continuó la reacción durante 20 horas. La reacción dio 600 por ciento en peso de polímero de etileno resinoso, basado en el peso del catalizador de óxido, junto con 135
5. por ciento en peso de polímero de etileno similar a la grasa. La densidad del polímero resinoso a  $24^\circ\text{C}$ . fue de  $0,9641$  y su viscosidad de fusión fue de  $6,1 \times 10^4$ .

- A título de contraste, se ofrece la siguiente tanda, de control en la que no se empleó activador y se
10. aumentó diez veces la concentración del catalizador de óxido. También se empleó catalizador de óxido pre-reducido, por lo que en el experimento descrito inmediatamente antes, se demostró que no se podía obviar la pre-reducción. Se cargó el recipiente de 250 ml. con 100 cc. de
15. tolueno purificado y 10 g. de 10 por ciento en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportado sobre gel de sílice (aproximadamente 40 a 100 mallas por  $25,40 \text{ mm}$ . que había sido reducido con hidrógeno a  $350^\circ\text{C}$  durante 15 horas a presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo
20. una atmósfera de hidrógeno a  $230^\circ\text{C}$ . y luego se inyectó etileno a la presión parcial de  $54,48 \text{ Kg/cm}^2$ . Se observó una ligera caída de presión durante un periodo de 20,5 horas. No se produjo polímero de etileno similar a la - grasa ni sólido, sino solamente un material coloreado,
25. normalmente líquido en la cantidad de 4,0g.

#### Ejemplo 6

- Se cargó un reactor de 250 ml. con 100 cc. de tolueno purificado, 2 g. de  $\text{NaBH}_4$  y 2 g. de 10 por ciento en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  no reducido soportado sobre gel de sílice. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo
- 30.

374284



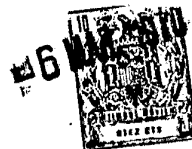
5. una atmósfera de hidrógeno a 232°C. y luego se inyectó etileno a la presión parcial de 54,48 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 20,5 horas. La reacción dió 29 por ciento en peso, basado en el catalizador de óxido, de polímero de etileno resinoso junto con 47 por ciento en peso de polímero de etileno similar a la grasa.

Ejemplo 7

10. Se cargó el reactor de 250 ml. con 100 cc. de tolueno purificado, 1 g. de NaBH<sub>4</sub> y 2 g. de 10 por ciento en peso de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre alúmina-gamma que había sido reducido con hidrógeno a 350°C., durante 16 horas a presión atmosférica (20 mallas por 25,40 mm.). Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una atmósfera de hidrógeno a 243°C. y luego se inyectó etileno a la presión parcial de 59,05 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 19 horas. La reacción dió 20 por ciento en peso, basado en el catalizadores de óxido, de polímero de etileno sólido y 80 por ciento en peso de polímero de etileno similar a la grasa.

Ejemplo 8

20. Se cargó el reactor de 250 ml. con 100 cc. de decalina tratada con gel de sílice, 0,5 g. de LiBH<sub>4</sub> y 5 g. de 10 por ciento en peso de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre gel de sílice que había sido pre-reducido con hidrógeno a 350°C. durante 16 horas a presión atmosférica. Se efectuó la reacción a 201°C., empleando una presión parcial inicial de propileno de 22,49 Kg/cm<sup>2</sup> y una presión parcial de etileno inicial de 40,42 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 21 horas. La reacción dió 117 por ciento en peso, basado en el catalizador de óxido, de polímero sólido y 53 por ciento en peso de polímero similar a la grasa.



374234

Ejemplo 9

Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 0,5 g. de  $LiBH_4$  y 5 g. de  $V_2O_5$  no soportado que había sido pre-reducido con hidrógeno a 350°C, durante 16 horas a presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una atmósfera de hidrógeno a 202°C. y luego se inyectó etileno a una presión parcial de 59,76  $Kg/cm^2$ . Se continuó la reacción durante 20 horas para dar 50 por ciento en peso, basado en el catalizador de óxido, de polímero de etileno similar a la grasa y 5 por ciento en peso de polímero de etileno normalmente sólido.

Los polímeros producidos por el proceso de esta invención pueden ser sometidos a cualquier tratamiento posterior que se desee, para adecuarlos a determinados usos o imprimirles las propiedades deseadas. Así, los polímeros pueden ser extruídos, molidos mecánicamente, transformados en películas o colados o convertidos en esponjas o látex. Se puede incorporar antioxidantes, estabilizadores, cargas, extendedores, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc. a los polietilenos y/o a los subproductos de alquilatos o "grasas". Se puede emplear los polietilenos como materiales de revestimiento, ligantes, etc.

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 más bajo para darles rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas. Los productos resinosos sólidos producidos por el proceso

374284



- de la presente invención se pueden mezclar igualmente en cualquier proporción deseada con aceites de hidrocarburos, ceras tales como las ceras parafínicas o de petrolato, con ceras de ésteres, con polibutilenos de alto peso molecular, y con otros materiales orgánicos.
5. Se puede disolver o dispersar pequeñas proporciones - comprendidas entre el 0,01 y 1 por ciento aproximadamente de los diversos polímeros de etileno producidos por el proceso de la presente invención en aceites -
10. lubricantes de hidrocarburos para aumentar el índice de viscosidad y para 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 usos.
15. Los productos que tienen un peso molecular de 50.000 o más producidos por la presente invención, pueden ser empleados en pequeñas proporciones para aumentar sustancialmente la viscosidad de los aceites de hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes de gelificación para tales aceites.
20. 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 -
25. ejemplo por tratamiento con cloruro de sulfurilo o una mezcla de bióxido de azufre o cloro, sulfonación, y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.

N O T A

30. La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la Legislación,



5. vigente, deberá recaer sobre: "PROCESO DE POLIMERIZACION CON UN CATALIZADOR DE METAL DEL GRUPO V-A Y BOROHIDRURO DE METAL", citándose como Fuente de Procedencia la Patente americana 2.728.757, de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

10. 1ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, proceso que consiste en contactar el etileno a una temperatura de reacción comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente con un borohidruro de metal alcalino y un catalizador de óxido de metal del grupo V-A, y separar un polímero de etileno que tiene un peso molecular de por lo menos 300 aproximadamente así producido.
15. 2ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª en el que dicho borohidruro de metal alcalino es  $\text{NaBH}_4$ .
20. 3ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª en el que dicho borohidruro de metal alcalino es el borohidruro de litio.
25. 4ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es parcialmente pre-reducido antes de su utilización.
30. 5ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, se-



374284

gún la reivindicación 1ª en el que dicho catalizador de óxido de metal del grupo V-A es vanadia.

5. 6ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno con un borohidruro de metal alcalino y con un óxido de un metal del grupo V-A de la tabla periódica en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separar un material de hidrocarburo normalmente sólido así producido.
10. 7ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 6ª en el que dicho óxido es parcialmente pre-reducido antes de su utilización.
15. 8ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 6ª en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.
20. 9ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 6ª en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.
25. 10ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 6ª en el que dicho borohidruro es el borohidruro de litio.
30. 11ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según

374284

- 28 -



la reivindicación 6ª en el que dicho borohidruro es el borohidruro sódico.

5. 12ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo líquido con un borohidruro de metal alcalino y un catalizador de óxido que comprende una menor proporción de un óxido de metal del grupo V-A soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible, estando comprendida la relación en peso de dicho borohidruro a dicho catalizador de óxido entre 0,005 y 2 aproximadamente, a efectuar dicho contacto a una temperatura de reacción comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separar un polímero de etileno sólido resinoso así producido.
- 10.
- 15.

13ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 12 en el que dicha temperatura de reacción está comprendida entre 130°C y 260°C.

20. 14ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno en una concentración comprendida entre 2 por ciento en peso y 5 por ciento en peso aproximadamente en un líquido de hidrocarburo aromático, monocíclico con un borohidruro de metal alcalino y un catalizador de óxido comprendiendo una menor proporción de un óxido de metal del grupo V-A soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible, estando comprendida la relación en peso de dicho borohidruro a dicho catalizador de óxido entre
- 25.
- 30.

374284

- 29 -



0,005 y 2 aproximadamente, efectuar dicho contacto a una temperatura de reacción comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separar un polímero de etileno sólido, resinoso así producido.

5. 15ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14ª en el que dicho catalizador de óxido es parcialmente pre-reducido antes de su utilización.
10. 16ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14 en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es vanadia, dicho óxido de metal difícilmente reducible es sílice y dicho borohidruro de metal alcalino es borohidruro de litio.
15. 17ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14 en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es vanadia, dicho óxido de metal difícilmente reducible es sílice y dicho borohidruro de metal alcalino es borohidruro sódico.
20. 18ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14ª en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es vanadia, dicho óxido de metal difícilmente reducible es alúmina y dicho borohidruro de metal es borohidruro sódico.
25. 19ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14 en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es vanadia, dicho óxido de metal difícilmente re-
- 30.



ducible es alumina y dicho borohidruro de metal es borohidruro de litio.

5. 20ª.- Proceso de polimerización con un catalizador de metal del grupo V-A y borohidruro de metal, según la reivindicación 14ª en el que dicho óxido de metal del grupo V-A es niobia, dicho óxido de metal difícilmente reducible es sílice y dicho borohidruro de metal alcalino es borohidruro de litio.

10. 21ª.- "PROCESO DE POLIMERIZACION CON UN CATALIZADOR DE METAL DEL GRUPO V-A Y BOROHIDRURO DE METAL".

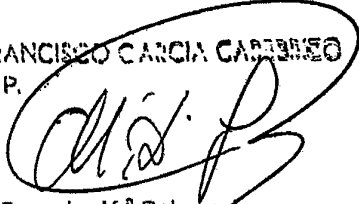
Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara y

Madrid, 5 de Diciembre de 1.969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CARRASCO  
P. P.

  
Firmado: M.ª Dolores Torquera