

O.G. 18.758/ms.

PATENTE DE INTRODUCCION

374286



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON OXIDO DEL
GRUPO 6a".

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

374286



Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento de polimerización. En un aspecto más específico, se relaciona con un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno, propileno o sus mezclas mediante contacto con una mezcla catalítica preparada por mezclado de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo de fórmula general $M(AlH)_{4/2}$, en la que M representa un metal alcalino-térreo, con un material catalítico sólido que contiene un óxido de un metal del grupo 6a (subgrupo izquierdo del grupo 6) de la tabla periódica de Mendeleef, concretamente uno o más de los óxidos de Cr, Mo, W o U.

Un objeto de la invención es proporcionar nuevos y muy útiles catalizadores para la preparación de polímeros de elevado peso molecular a partir de mezclas gaseosas que contienen etileno. Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento de polimerización de etileno y/o propileno, en el que se incrementan grandemente las producciones de polímero sólido, en comparación con las producciones hasta ahora obtenibles exclusivamente mediante el uso de catalizadores de óxido de molibdeno subhexavalente y catalizadores similares. Otro objeto es el de proporcionar un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno y/o propileno en polímeros normalmente sólidos de elevado peso molecular. Otro objeto de nuestra invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la conversión de mezclas gaseosas que comprenden esencialmente etileno o propileno en materiales sólidos resinosos o plásticos de elevado peso molecular.

Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento a temperatura relativamente baja y a baja pre-



- sión para la conversión de gases que contienen etileno en materiales resinosos o plásticos de elevado peso molecular. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la copolimerización de etileno con otros materiales polimerizables para formar nuevos materiales resinosos. -
5. Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros sólidos y elásticos a partir de propileno. Estos y otros objetos de nuestra invención resultarán evidentes con la siguiente descripción de la misma.
- 10.

- Resumiendo, el procedimiento de la invención comprende la conversión de etileno, propileno o sus mezclas principalmente en polímeros resinosos, normalmente sólidos y de elevado peso molecular, mediante contacto con un material catalítico preparado a partir de un óxido metálico del grupo 6a, preferiblemente sustentado sobre un óxido metálico difícilmente reducible, y un hidruro metálico de fórmula $M(AlH_4)_2$, en la que M representa un metal alcalino-térreo. El procedimiento de la invención se efectúa a temperaturas comprendidas entre 130 y 325°C aproximadamente, y preferiblemente entre 180 y 260°C, y a unas presiones comprendidas aproximadamente entre el valor atmosférico y 1054,6 Kg/cm² o superiores, y preferiblemente entre 14,06 y 351,5 Kg/cm² ó aproximadamente 70,3 Kg/cm². Los materiales normalmente sólidos producidos por la conversión catalítica tienden a acumularse sobre el catalizador sólido y dentro del mismo.
15. 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. Ade-
- 20.
- 25.
- 30.



374286-5 DEC 1961

cuados medios de reacción líquidos para la polimerización incluyen varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o xilenos. Para la polimerización de propileno, son preferibles -

- 5. unos medios de reacción menos fácilmente alquilatables, tales como cicloparafinas, por ejemplo ciclohexano o decalina, o parafinas, por ejemplo isoocetano. La conversión de etileno o propileno puede efectuarse en ausencia de un medio de reacción líquido o disolvente y el catalizador que contiene productos de conversión polímeros sólidos acumulados puede tratarse de vez en cuando, dentro o fuera de la zona de conversión, para efectuar la separación de tales productos de conversión del mismo y, si es necesario, la reactivación o regeneración del catalizador para su uso ulterior.
- 10.
- 15.

La práctica del procedimiento de la presente invención conduce a polímeros de niveles de pesos moleculares ampliamente variables y correspondientes propiedades físicas y químicas, dependiendo de la selección de las condiciones de operación. El procedimiento de la invención se caracteriza por una extremada flexibilidad tanto en lo que respecta a las condiciones de operación como a los productos obtenibles mediante él. Así, el presente procedimiento puede realizarse en gamas extremadamente amplias de temperatura y presión. La práctica del presente procedimiento puede dar lugar a homopolímeros etilénicos similares a la grasa que tienen una gama de pesos moleculares aproximada de 300 a 700, homopolímeros etilénicos análogos a la cera que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) comprendida entre 1.000 y

- 20.
- 25.
- 30.



374286 5 DIC

- 10.000, y homopolímeros etilénicos resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 [$(\eta$ relativa -1) $\times 10^5$].
5. Por el término "polietileno resinoso y tenaz", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, queremos indicar un polímero que tiene un punto de fragilidad inferior a -50°C (ASTM, Método D746-51T), una resistencia a los impactos superior a 2,97 Kg por metro por cada 2,54 cm muestra (ASTM, Método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente (25°C) del 100%.

15. El procedimiento de la presente invención puede emplearse para efectuar la copolimerización de etileno con otros materiales polimerizables, por ejemplo propileno. La relación molar entre etileno y propileno puede estar comprendida entre 0,1 y 10 aproximadamente. Puede polimerizarse propileno solamente, mediante el empleo de los catalizadores de la presente invención, en polímeros normalmente sólidos, además de aceites y sólidos similares a la grasa. Otros materiales polimerizables incluyen hidrocarburos monocéfínicos, tales como n-butílenos, iso-butileno, ~~t-butileno~~ etileno y similares, ordinariamente en proporciones comprendidas entre el 1 y el 25% por volumen, aproximadamente, basado en el volumen de etileno.
- 20.

25. Un importante aspecto de la presente invención es el empleo de un catalizador preparado a partir de catalizador que contiene óxido de molibdeno y un hidruro metálico complejo de fórmula $M(\text{AlH})_{42}$, en la que M representa un metal alcalino-térreo, concretamente berilio, magnesio, calcio, estroncio o bario. También podemos emplear
- 30.

374206



- mezclas de dichos hidruros metálicos. El empleo del citado hidruro metálico tiene numerosas e importantes consecuencias prácticas, en comparación con procedimientos en los que se emplean solos dichos catalizadores de óxidos metálicos. Así, en presencia de un catalizador preparado a partir de $M(AlH)_4$ y un óxido metálico del grupo 6a, pueden obtenerse elevadas producciones de polímeros sólidos a partir de etileno, el catalizador que contiene óxido metálico funciona bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, el catalizador citado retiene una fuerte actividad de polimerización durante un largo periodo de tiempo (larga duración del catalizador), - pueden producirse fácilmente polímeros que tienen deseables gamas de propiedades físicas y químicas controlando las variables de la reacción, etc., como se verá en la detallada descripción y en los ejemplos de realización que siguen.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los hidruros aluminicos metálicos alcalino-térreos pueden prepararse por métodos conocidos que no constituyen, por si mismos, parte de la presente invención. Así, pueden prepararse mediante reacciones metatéticas de haluros metálicos alcalino-térreos, especialmente -- bromuros, con hidruros aluminicos metálicos altamente reactivos, por ejemplo los hidruros aluminicos metálicos alcalinos, tales como hidruro aluminico-lítico. Estas reacciones metatéticas se efectúan en un adecuado disolvente, tal como éter dietílico, aunque es posible en ciertos casos usar disolventes tales como dioxano, tetrahidrofurano, etc. El disolvente seleccionado es esencialmente inerte bajo las condiciones de reacción y
- 20.
- 25.
- 30.

374286

15 DIC 1959



funcióna como disolvente para el hidruro aluminico metálico alcalino y el hidruro metálico alcalino-térreo pero, a lo sumo, como disolvente de parte solamente del coproducto haluro metálico alcalino que se forma en la reacción.

5. La función o funciones del hidruro metálico en nuestro procedimiento no se comprenden. Los hidruros metálicos por si solos no son catalizadores para la polimerización de etileno o propileno al objeto de producir polímeros normalmente sólidos y de elevado peso molecular
10. bajo las condiciones aquí descritas. Sin embargo, los hidruros metálicos favorecen la acción de los catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a para incrementar la productividad (producción de polímero) de dichos catalizadores, a veces prodigiosamente. Podría suponerse que
15. los hidruros metálicos complejos funcionan simplemente reaccionando con contaminadores del catalizador que pudieran hallarse presentes en pequeñas proporciones, del orden de algunas partes por millón, en etileno, propileno y/o en el medio de reacción líquido; sin embargo, hemos observado que incluso etileno o propileno extremadamente puros y medio de reacción líquido que han sido
20. puestos en contacto con metal alcalino o dichos hidruros metálicos bajo condiciones de reacción e inmediatamente después han sido puestos en contacto en una zona separada con un catalizador de óxido de molibdeno, no producen
25. polímero sólido con los elevados rendimientos o calidades que pueden alcanzarse mediante el procedimiento de la presente invención.

30. El etileno y/o propileno pueden convertirse en polímeros normalmente sólidos mediante su puesta en con-

374206



- tacto con los catalizadores reivindicados, sin necesidad de una deliberada operación de prereducción, que es esencial cuando se emplean óxidos metálicos del grupo 6a como únicos catalizadores. Antes de nuestra invención, se sabía que los óxidos de molibdeno sub-hexavalentes eran catalizadores para la polimerización de etileno para formar polímeros normalmente sólidos, sólo cuando estaban sustentados sobre los tres óxidos metálicos difícilmente reducibles: gamma-alúmina, óxido de titanio y óxido de zirconio. En presencia de los hidruros metálicos reivindicados, los catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a pueden emplearse no sólo sobre alúmina, óxido de titanio u óxido de zirconio, sino también sobre otros soportes para la polimerización de etileno y/o propileno para formar polímeros normalmente sólidos, por ejemplo soportes de sílice, tales como gel de sílice, kieselguhr, diatomita; sílice-alúmina, aluminosilicatos, tales como varias arcillas y tierras de blanqueo; e incluso carbono absorbente, que sin embargo no es preferible. En un procedimiento práctico, es preferible administrar un soporte de óxido metálico difícilmente reducible para el catalizador de óxido metálico del grupo 6a, por ejemplo gamma-alúmina.

- La proporción de hidruro aluminico metálico alcalino-térreo que se emplee puede variarse entre 0,001 y 2 partes aproximadamente en peso, por parte en peso de catalizador de óxido metálico del grupo 6a (peso total del catalizador sólido), y ordinariamente entre 0,05 y 0,5 partes en peso aproximadamente. Las proporciones óptimas pueden determinarse fácilmente en casos especí-

374286

5 OCT 1954



5. ficos mediante simples ensayos a pequeña escala con los específicos materiales de alimentación, medio de reacción líquido, relación entre medio de reacción y catalizador, catalizador, temperatura, presión y naturaleza del producto que se desee.

10. Las proporciones relativas entre soporte óxido metálico difícilmente reducible y óxido metálico catalítico no son críticas y pueden variarse dentro de una gama relativamente amplia, de tal modo que dicho componente se halle presente en proporciones del 1% en peso aproximadamente, por lo menos. Las relaciones ordinarias de soporte óxido metálico son del orden de 1:20 a 1:1 ó aproximadamente de 1:10. Podemos emplear catalizadores de alúmina-óxido metálico acondicionados, compuestos de una base de gamma-alúmina que contiene aproximadamente del 1 al 80% y preferiblemente del 5 a 35% ó aproximadamente el 10% de óxido metálico catalítico sustentado sobre ella.

20. Los soportes de gamma-alúmina, óxido de titanio y óxido de zirconio para nuestros catalizadores pueden prepararse de cualquier manera conocida y los óxidos de molibdeno u otro metal del grupo 6a pueden incorporarse igualmente o depositarse en la base de cualquier manera conocida, por ejemplo como se describe en las patentes estadounidenses N^os. 2.692.257, de Alex Zletz, y 2.692.258, de Alan K. Roebuck y Alex Zletz, ambas concedidas el 19 de Octubre de 1954. Se obtienen excelentes resultados con catalizadores de óxidos metálicos del tipo convencionalmente empleado para efectuar la hidroformación comercial, empleándose la palabra "hidroformación" en el sentido de

25.

30

374286



procedimientos del tipo descrito en las patentes estadounidenses n^os. 2.320.147, 2.388.536, 2.357.332, etc.

5. El óxido de molibdeno u otros compuestos de molibdeno-oxígeno, tales como molibdato de cobalto, pueden incorporarse en la base del catalizador de cualquier manera conocida, por ejemplo mediante impregnación, coprecipitación, cogelificación y/o absorción, y la base del catalizador - y/o el catalizador acabado pueden estabilizarse térmicamente en las maneras conocidas anteriormente empleadas en
10. la preparación de catalizadores de hidroformación o hidrorrefinado. Los catalizadores de molibdato de cobalto - pueden prepararse como se describe en las patentes estadounidenses N^os. 2.393.288, 2.486.361, etc. Las sales de cobalto, calcio, níquel y cobre de los ácidos crómico, tungstico y uránico, pueden emplearse también, con o sin soporte.
- 15.

20. El catalizador puede estabilizarse con sílice (patentes estadounidenses N^os. 2.437.532-3) o con ortofosfato aluminico (patentes estadounidenses N^os. 2.440.236 y 2.441.297) u otros estabilizadores o modificadores conocidos. El catalizador puede contener óxido cálcico (patentes estadounidenses n^os. 2.422.172 y 2.447.043) ó bien la base puede presentar la forma de una espinela de aluminato de zinc (patente estadounidense n^o 2.447.016) y puede
25. contener apreciables proporciones de óxido de zirconio --- u óxido de titanio (patentes estadounidenses n^os 2.437.531-2) Pueden hallarse presentes óxidos de otras metales, tales como magnesio, níquel, zinc, cromo, vanadio, torio, hierro, etc., en proporciones menores, inferiores al 10% en peso
30. del catalizador total.



374236

5. trióxido metálico del grupo 6a, libre o químicamente combinado, con una suspensión de LiAlH_4 en un disolvente hidrocarburo líquido, a unas relaciones en peso de 0,01 a 1 aproximadamente de LiAlH_4 por peso de catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H_2) es eficaz para reducir y acondicionar catalizadores del grupo 6a hexavalentes, tales como MoO_3 , a temperaturas superiores a unos 180°C , pudiéndose emplear en las mismas proporciones que el LiAlH_4 .
10. La reducción parcial del óxido de molibdeno u otro trióxido metálico del grupo 6a se efectúa hasta una medida en la que el estado de valencia medio del metal catalítico en el catalizador se encuentre comprendido entre 5,5 y 2,0 y preferiblemente entre 3 y 5,0, aproximadamente.
15. El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es deseable no sólo para el catalizador fresco, sino también para un catalizador que ha quedado relativamente inactivado en la operación de polimerización. Como se describirá más adelante, el polímero formado en la reacción de polimerización ha de ser continuo o intermitentemente separado de las partículas de catalizador, preferiblemente por medio de disolventes, siendo ordinariamente necesario o deseable acondicionar una superficie de catalizador que ha sido liberada de este modo en cierta medida de polímero, antes de emplearse de nuevo para efectuar una polimerización. Cuando el catalizador no puede hacerse ya suficientemente activo mediante simple separación de polímero y acondicionamiento con un gas reductor como anteriormente se describe, puede re-
- 20.
- 25.
- 30.

374286



5. generarse mediante extracción con agua, soluciones de sales amónicas o ácidos acuosos diluidos, quemando ulteriormente depósitos combustibles del mismo con oxígeno, seguido de la operación de acondicionamiento. La detoxificación de los catalizadores mediante tratamiento con soluciones acuosas diluidas de perácidos, tales como ácidos permolibdico, pervanádico o pertúngstico, puede practicarse seguida de acondicionamiento con hidrógeno de los catalizadores.

10. Los catalizadores pueden emplearse en varias formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microesferas, pasta de filtro disociada, terrones o pastillas configuradas. Una forma conveniente en que pueden emplearse, es como gránulos de una gama de tamaños comprendida aproximadamente entre 20 y 100 mallas por cada 2,54 cm.

15. Los materiales de carga etilénicos usados en nuestro procedimiento pueden contener hidrógeno e hidrocarburos, como en corrientes gaseosas de refinería, por ejemplo metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es --
20. preferible emplear unos materiales de carga etilénicos -- tan puros y concentrados como sea posible obtener. Cuando el material de carga contiene propileno y etileno, es
25. estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de materiales resinosos de elevado peso molecular. Los materiales de carga propilénicos para nuestro procedimiento pueden estar libres de otras olefinas, pero diluidos -- con propano u otros alcanos de ebullición próxima.

30. Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, dióxido de carbono, agua o com-

374286



puestos de azufre en contacto con el catalizador.

- En general, la polimerización puede efectuarse en el presente procedimiento a temperaturas comprendidas entre 130 y 325°C aproximadamente. El incremento de la temperatura de polimerización tiende a reducir el peso molecular medio y la densidad de los polímeros producidos por el procedimiento. Ordinariamente, la polimerización se efectúa en el presente procedimiento a temperaturas comprendidas entre 180 y 260°C aproximadamente o en la preferida gama más estrecha de 230 a 250°C. El uso conjunto de temperaturas de polimerización comprendidas entre 230 y 250°C aproximadamente y de un medio de reacción hidrocarburo líquido, tal como benceno, xilenos, decalina o decalinas metílicas, es altamente deseable en la producción de polímeros dotados de viscosidades específicas ($\bar{x} \cdot 10^5$) que oscilen por término medio entre 10.000 y 30.000 aproximadamente, en operaciones continuas, con periodos en corriente relativamente largos y catalizadores limpios.
- 5.
- 10.
- 15.
20. El presente procedimiento puede emplearse para la producción de heteropolímeros y homopolímeros de etileno o propileno de peso molecular relativamente elevado, a presiones relativamente bajas. El procedimiento de la presente invención puede efectuarse en cierta medida incluso a presión atmosférica. El límite superior de la presión de polimerización está impuesto por consideraciones económicas y limitaciones de equipo, pudiendo ser de 703,1 Kg/cm², 1406,2 Kg/cm² ó incluso superior. Una gama de presiones de polimerización generalmente útil y económicamente deseable es la comprendida entre 14,06 y
- 25.
- 30.

374206



351,5 Kg/cm² y preferiblemente entre 35,15 y 105,46 Kg/cm² aproximadamente 70,31 Kg/cm².

- El tiempo de contacto o velocidad espacial empleada en el procedimiento de polimerización se seleccionará con referencia a las otras variables de aquél, catalizadores, tipo específico de producto deseado y grado de conversión olefínica deseada en cualquier operación o paso determinado sobre el catalizador. En general, esta variable es fácilmente ajustable para obtener los resultados deseados. En operaciones en las que el material de carga olefínico se hace fluir continuamente en contacto y fuera de contacto con el catalizador sólido, unas velocidades especiales horarias adecuadas del líquido son ordinariamente seleccionadas entre 0,1 y 10 volúmenes aproximadamente, y preferiblemente entre 0,5 y 5, ó aproximadamente 2 volúmenes de solución olefínica en un medio de reacción líquido, que es generalmente un hidrocarburo aromático, tal como benceno, xilenos o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como decalina (decahidro naftaleno). La cantidad de etileno o propileno en tales soluciones puede ser del orden del 2 a 50% en peso aproximadamente, y preferiblemente del 2 al 10% en peso o, por ejemplo, del 5 al 10% en peso aproximadamente. Cuando la concentración etilénica en el medio de reacción líquido disminuye por debajo del 2% aproximadamente, el peso molecular y la viscosidad en estado fundido de los productos polímeros descienden bruscamente. El ritmo de polimerización de olefina tiende a incrementarse cuando se aumenta la concentración de la olefina en el medio de reacción líquido. Sin embargo, el ritmo de polimeriza-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- ción de olefina para formar polímeros normalmente sólidos de elevado peso molecular, no será preferiblemente tal - que se produzcan dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan sustancialmente de la solubilidad de aquéllos en dicho medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción, de ordinario hasta el 5 al 7% en peso aproximadamente, con exclusión de las cantidades de productos polímeros que son selectivamente absorbidas - por el catalizador, Aunque pueden usarse concentraciones olefinicas superiores al 10% en peso en el medio de reacción líquido, las resultantes soluciones de polímero en el citado medio resultan muy viscosas y difíciles de manipular, pudiendo producirse un grave agrietamiento o resquebrajamiento de las partículas o fragmentos sólidos de catalizador de óxido metálico, con el resultado de un arrastre de catalizador como finos con la solución de productos de polimerización y una considerable pérdida de catalizador del reactor.

En operaciones por cargas, se emplean unos periodos de operación comprendidos entre media y diez horas - aproximadamente, y en general entre una y cuatro horas, cargándose el autoclave de reacción con olefina al descender la presión como resultado de la reacción de conversión olefinica.

La relación en peso entre disolvente y catalizador puede variarse entre 5 y 3000 aproximadamente, o incluso más, para sistemas de flujo. El empleo de elevadas relaciones entre disolvente y catalizador, posible por - la presencia de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo en la zona de reacción, es muy importante para ob



374286

15

tener elevadas producciones de polímero.

- Los materiales de carga olefínicas pueden polimerizarse en fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido mediante contacto con catalizadores producidos por mezcla de un hidruro aluminico metálico alcalinotérreo y óxido de molibdeno u otros catalizadores del grupo 6a. Al completarse la deseada reacción de polimerización, es posible entonces tratar el catalizador sólido para la recuperación de los productos de polimerización sólidos, por ejemplo mediante extracción con adecuados disolventes. Sin embargo, en interés de la obtención de incrementados ritmos de conversión olefínica y de una continua retirada de productos de conversión sólidos del catalizador, es deseable efectuar la conversión de la olefina en presencia de adecuados medios de reacción líquidos. El medio de reacción líquido puede emplearse también como medio de contacto de la olefina con catalizador mediante preparación de una solución del material de alimentación olefínico en el medio de reacción líquido y puesta en contacto de la resultante solución con el catalizador de polimerización.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- El medio de reacción líquido funciona como disolvente para la olefina, al objeto de poner ésta en el necesario contacto con la superficie del catalizador y/o desarrollar la cadena polímera olefínica. El medio disuelve parte del producto normalmente sólido de la superficie del catalizador.
- 25.

- Pueden emplearse varias clases de hidrocarburos individuales o sus mezclas que sean líquidas y sustancialmente inertes bajo las condiciones de reacción de polimeri-
- 30.

374286



- zación del presente procedimiento. Pueden usarse miembros de la serie de hidrocarburos aromáticos, particularmente los hidrocarburos aromáticos mononucleares, concretamente benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas de xileno-p-cimeno. También puede usarse tetrahidronaftaleno. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como etilbenceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltoluenos, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodurenc, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Pueden obtenerse adecuadas fracciones de hidrocarburos aromáticos mediante la extracción selectiva de naftas aromáticas, de operaciones de hidroformación como destilados a fondos, de fracciones de materiales cíclicos, de operaciones de cracking, etc.

- También podemos emplear ciertos naftalenos alifáticos que sean líquidos bajo las condiciones de reacción de polimerización; por ejemplo, 1-metilnaftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y similares, o fracciones comercialmente producidas que contengan estos hidrocarburos.

- También pueden emplearse ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como medio de reacción hidrocarburo líquido en el presente procedimiento. Así, podemos emplear varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) que sean líquidos bajo las condiciones de reacción de polimerización y que no craquinen sustancialmente bajo tales condiciones. Pueden usarse alcanos o cicloalcanos puros o mezclas comercialmente obtenibles, liberadas de contaminadores del catalizador. Por ejemplo, podemos usar naftas o querosenos de primera destilación -



374286 15

- que contengan alcanos y cicloalcanos. Específicamente, podemos usar alcanos líquidos o licuados, tales como --
5. n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, isooctano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina metildecaldas, dimetildecaldas y similares.

- También podemos emplear un medio de reacción hidrocarburo líquido que comprenda olefinas líquidas, --
10. 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 etilénicos similares a las grasas, pueden funcionar en cierta medida como medio de reacción --
15. hidrocarburo licuado, pero es altamente deseable añadir un hidrocarburo reductor de la viscosidad, tal como los anteriormente mencionados, a aquéllos, en la zona de reacción.

20. El medio de reacción hidrocarburo líquido deberá liberarse de contaminadores mediante tratamiento ácido, por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o equivalentes tratamientos, por ejemplo con haluros aluminicos, u otros catalizadores
25. Friedel-Crafts, anhídrido, maleico, calcio, hidruro cálcico, sodio u otros metales alcalinos, hidruros metálicos alcalinos, hidruro lítico-alumínico, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidrorrefinado), filtración a través de una columna de granos de cobre o metal
30. del 8º grupo, etc., o mediante combinaciones de tales --

374286



tratamientos.

Pueden efectuarse operaciones de polimerización a gran escala con el equipo y sistemas de tratamiento descritos en la solicitud de patente estadounidense, número de serie nº 324.608.

5.

Lo que sigue son ejemplos ilustrativos solamente, que no pretenden definir o limitar el amplio ámbito de la presente invención.

Ejemplo 1

10.

Se preparó hidruro magnésico-alumínico mediante la reacción de bromuro magnésico, a su vez preparado de magnesio y bromo, con hidruro lítico-alumínico en éter dietílico anhidro (método de E. Wiberg y R. Bauer, Z. Naturforsch 5b, 397 (1950)). El coproducto de bromuro lítico

15.

de esta reacción es sólo parcialmente soluble en el éter y parte del mismo precipita de aquél durante la reacción. El precipitado de bromuro lítico es separado por filtración. El éter se evapora del filtrado por medio de una corriente de nitrógeno seco, seguido de evacuación a

20.

temperaturas de hasta 100°C. La resultante preparación de hidruro magnésico-alumínico contiene aproximadamente un 50% del coproducto, bromuro lítico, que sin embargo no impide que el hidruro magnésico-alumínico funcione

25.

como promotor o cocatalizador con óxidos metálicos del grupo 6a en procedimiento para la polimerización de olefinas.

30.

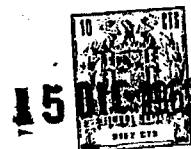
Se cargó un autoclave Magne-Dash de acero inoxidable, de 250 ml de capacidad, provisto de un agitador del tipo de estribo magnéticamente accionado, con 100 cm³ de tolueno purificado bajo un manto de nitrógeno, El tolueno había sido deshidratado y decarbonatado median

374286



- te reflujo con hidruro lítico-alumínico y un 8% en peso de catalizador de alúmina activado con MoO_3 , durante 16 horas a presión atmosférica, seguido de destilación bajo nitrógeno y almacenamiento sobre sodio. El reactor fue
5. cargado también con 1 g de un catalizador preparado mediante reducción parcial de un 8% en peso de MoO_3 sustentado sobre gamma-alúmina con hidrógeno a 480°C y a presión atmosférica durante unas 16 horas. Al reactor se añadió luego 0,52 g del $\text{Mg}(\text{alH})_4$ (que contenía LiBr).
10. Luego se regó el reactor con nitrógeno y se calentó con agitación a 230°C , introduciéndose seguidamente etileno deshidratado y decarbonatado hasta una presión inicial de $81,55 \text{ Kg/cm}^2$. Se continuó la reacción con agitación durante unas 20 horas, volviéndose a introducir etileno
15. a presión en el reactor de vez en cuando. Tras el periodo de reacción, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente, se ventilaron los gases y se trataron los contenidos del recipiente con metanol absoluto, seguido de agua destilada. Luego se abrió el reactor y se extrajo
20. el polímero del catalizador sólido mediante el uso de xilenos calientes. Los polietilenos sólidos de elevado peso molecular fueron precipitados de su solución mediante enfriamiento a temperatura ambiente y separados por filtración de un filtrado de xilenos que contenía polietilenos de inferior peso molecular, similares a las
25. grasas. El polietileno de elevado peso molecular fue secado al aire y luego al vacío a 105°C durante 1 hora. La reacción de polimerización produjo 4,2 g de un polímero de etileno sólido, tenaz y de elevado peso molecular, que tenía una gravedad específica ($d_{24/4^\circ\text{C}}$) de -
- 30.

374206



5. 0,9557 y una viscosidad de estado fundido de $3,1 \times 10^6$ poises, determinada por el método de Dienes y Klemm, J. Applied Phys. 17, 458-71 (1946). Además, se produjo 0,2 g de polietilenos análogos a grasas, solubles en xilenos incluso a temperatura ambiente.

10. En operaciones efectuadas sin ningún promotor, empleando el procedimiento general anteriormente descrito, y utilizando el catalizador de óxido de molibdeno γ -alúmina prerreducido, al 8% en peso, sólo se obtuvo 0,5 g por gramo de catalizador, de un polímero de etileno sólido, a 230°C y a una presión inicial de etileno de 70,3 Kg por cm^2 .

Ejemplo 2

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, usando 0,46 g del preparado de hidruro magnésico-alumínico y 1 g de un catalizador preparado mediante reducción parcial de un 31% en peso de CrO_3 sustentado sobre alúmina activada, con hidrógeno, bajo las mismas condiciones que el catalizador de óxido de molibdeno-alúmina del ejemplo 1.

20. La polimerización produjo 1,65 g de un polímero de etileno que tenía una gravedad específica (d_{24}^{20}) de 0,9642 y una viscosidad en estado fundido de $1,55 \times 10^4$ poises, así como 0,15 g de polietilenos similares a grasas.

Ejemplo 3

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, empleando un equivalente molar de hidruro cálcico-alumínico en lugar del hidruro magnésico-alumínico. Se elaboró la mezcla de reacción como anteriormente, para separar un polímero sólido de etileno.

30.

374286



Ejemplo 4

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, empleando un equivalente molar de hidruro bórico-alumínico en lugar del hidruro magnésico-alumínico. Se elaboró la mezcla de reacción como anteriormente, para separar un polímero de etileno sólido.

Ejemplo 5

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero empleándose, en lugar de etileno, propileno bajo una presión comprendida entre 42,18 y 70,3 Kg/cm² a 232°C. Se extrajo del catalizador de polimerización un polímero sólido de propileno soluble en xilenos calientes, precipitando una fracción del mismo de la solución de xilenos a temperatura ambiente.

15. Los polímeros producidos por el procedimiento de esta invención pueden someterse a cualquier tratamiento secundario que se desee, para adaptarlos a usos particulares o comunicarles propiedades deseadas. Así, los polímeros pueden extrusionarse, molerse mecánicamente, reducirse a película o fundirse o bien convertirse en
20. esponjas o látexes. Pueden incorporarse antioxidantes, estabilizadores, rellenos, extensores, plastificadores, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc., en los polietilenos y/o en los alquilatos subproductos o "grasas". Los polímeros sólidos pueden usarse como películas,
25. tubos, láminas, polvo, gránulos, etc., de igual manera que los polietilenos sólidos anteriormente conocidos.

30. Los polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen elevadas viscosidades específicas, pueden mez

374236E5



- clararse con polietilenos de inferior peso molecular o más elevadamente ramificados para comunicar rigidez y otras propiedades deseadas a aquéllos. Los productos resinosos sólidos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención pueden mezclarse igualmente en cualesquiera proporciones deseadas con aceites hidrocarburos, ceras, tales como parafina o ceras petrolatos, con ceras ésteres, con polibutilenos de elevado peso molecular y con otros materiales orgánicos. Pueden disolverse o dispersarse pequeñas proporciones, comprendidas entre el 0,01 y 1% aproximadamente, de los diversos polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, en aceites lubricantes hidrocarburos, para incrementar el índice de viscosidad y disminuir el consumo de aceite cuando los aceites compuestos se emplean en motores. Pueden componerse mayores proporciones de polietilenos con aceites de varias clases y para varios fines.

- Los productos que tienen un peso molecular de 50.000 ó más, obtenidos por la presente invención, pueden emplearse en pequeñas proporciones para incrementar sustancialmente la viscosidad de aceites hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes gelificadores para tales aceites. La solución de 1 g aproximadamente de un polímero etilénico producido mediante esta invención, que tenía una viscosidad específica $\times 10^5$ de 50.000 aproximadamente, en un litro de xilenos aproximadamente, a una temperatura próxima al punto de ebullición, produjo una solución extremadamente viscosa.

- Los polímeros producidos por el presente pro-

374286



5. cedimiento pueden someterse a tratamientos modificadores químicos, tales como halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación mediante tratamiento con cloruro de sulfurilo, sulfonación y otras reacciones a las que pueden someterse los hidrocarburo.

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 OXIDO DEL GRUPO 6a", citándose -- como Fuente de procedencia: Patente americana nº 2791,576 de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:

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

15. 1ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, que comprende las operaciones de poner en contacto una olefina normalmente gaseosa, seleccionada entre la clase consistente en etileno, propileno y mezclas que contengan etileno y propileno, con una mezcla catalítica preparada mediante mezclado de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo con un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica sustentado sobre un óxido metálico difícilmente reducible, a una temperatura de reacción comprendida entre 130 y 325°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo polímero así producido, que tiene un peso molecular de 300 por lo menos.

20. 2ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 1ª que comprende las operaciones de poner en contacto etileno con
- 25.
- 30.



374206

5. una mezcla catalítica preparada mediante mezclado de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo con un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica sustentado sobre un óxido metálico difícilmente reducible, la realización de dicho contacto en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción de 130a 325°C aproximadamente, y la separación de un polímero etilénico normalmente sólido así producido.

10. 3ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 2ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.

15. 4ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 2ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.

5ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 2ª, en el que dicho hidruro es $Mg(AlH)_4$.

20. 6ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 2ª, en el que dicho hidruro es $Ca(AlH)_4$.

25. 7ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 1ª que comprende de las operaciones de poner en contacto etileno con una mezcla catalítica preparada mediante mezclado de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo con un óxido de un metal seleccionado entre el grupo consistente en cromo, molibdeno y tungsteno, sustentado sobre un óxido metálico difícilmente reducible, la realización de di-

30.

374286

15

DIK



5. cho contacto en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción de 130 a 325°C aproximadamente, y una presión de reacción de 14,06 Kg/cm² patrón aproximadamente, por lo menos, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.

10. 8ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 1ª, que comprende la puesta en contacto de etileno en una concentración del 2 al 10% en peso aproximadamente, en un medio de reacción hidrocarburo, con una mezcla catalítica preparada mediante mezclado de un hidruro aluminico metálico alcalino-térreo con un catalizador que comprende esencialmente una proporción menor de un óxido de un metal seleccionado entre el grupo consistente en cromo, molibdeno y tungsteno, sustentado sobre una proporción mayor de un óxido metálico difícilmente reducible, siendo la relación entre hidruro aluminico metálico alcalino-térreo y catalizador de óxido metálico de 0,005 a 2 aproximadamente en peso, a una temperatura de 130 a 325°C aproximadamente y a una presión comprendida entre 14,06 Kg/cm² y 351,5 Kg/cm² patrón aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.

15. 9ª.- Proceso de polimerización de olefinas con óxido del grupo 6a, según la reivindicación 8ª, en el que el hidruro es hidruro aluminico-magnésico, el medio de reacción líquido es un hidrocarburo aromático y el óxido metálico es óxido de molibdeno sustentado sobre alúmina.

20. 10ª.- "PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON OXIDO DEL GRUPO 6a".

30.

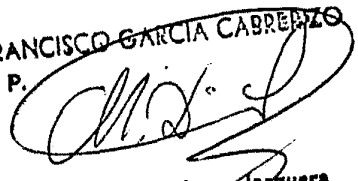


374286

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

Madrid, a 5 de Diciembre de 1969.
UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABREZZO
P. P.


Firmado: M.ª Dolores Jorquera