



PATENTE DE INTRODUCCION

374287

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS CATALIZADA CON
OXIDO DEL GRUPO 6a - HIDRURO METALICO ALCALINO-TERREO"

- - - - -

Solicitante: La Entidad española: UNION ESPAÑOLA DE EX-
PLOSIVOS, S.A., domiciliada en Madrid, P^o de
la Castellana n^o 20.

- - - - -

Fuente de Procedencia: Patente norteamericana n^o 2.731.452,
de la firma Standard Oil Company.

- - - - -

- 2 374287



5 DIC 1958

- Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento de polimerización. En un aspecto más específico, la invención se relaciona con un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno, propileno o sus mezclas, en presencia de un hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr y Ba (metales no radiocativos del grupo 2a) y un material catalítico sólido que contenga 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 ó U.
- 5.
- 10.

- 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 proporcionar un procedimiento de polimerización de etileno, en el que las producciones de polímero sólido resultan grandemente incrementadas en comparación con las hasta ahora obtenibles exclusivamente mediante el uso de catalizadores de óxido de molibdeno subhexavalente y catalizadores similares. Otro objeto es proporcionar un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno en polímeros normalmente sólidos y de elevado peso molecular. Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la conversión de mezclas gaseosas que comprenden esencialmente etileno, en materiales resinosos o plásticos sólidos de elevado peso molecular.
- 15.
- 20.
- 25.

- Otro objeto es proporcionar un procedimiento a temperatura y presión relativamente bajas para la conversión de gases que contienen etileno en materiales plásticos o resinosos de elevado peso molecular. Otro objeto es propor
- 30.



5. cionar un procedimiento para la copolimerización de etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con una monoolefina normalmente gaseosa, tal como propileno, para crear nuevos materiales resinosos. Otro objeto es la provisión de un procedimiento para la preparación de polímeros elásticos y sólidos a partir de propileno. Estos y otros objetos de la 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 óxido metálico del grupo 6a, preferiblemente sustentado sobre un óxido metálico difícilmente reducible, y uno o más de los hidruros de Be, Mg, Ca, Sr y Ba. El procedimiento de la invención se efectúa a temperaturas comprendidas entre 75 y 325°C y preferiblemente entre 130 y 260°C aproximadamente, y a unas presiones comprendidas aproximadamente entre el valor atmosférico y 1054,6 Kg/cm² o superiores, 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. 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. Adecuados 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 unos medios de reacción menos

15. -

20. -

25. -

30. -

- 4 374287



fácilmente alquilatables, tales como cicloparafinas, por ejemplo ciclohexano o decalina, o parafinas, por ejemplo isooctano. 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 productos de conversión del mismo y, si fuese necesario, la reactivación o regeneración del catalizador para su uso ulterior.

La práctica del procedimiento de la presente invención conduce a homopolímeros etilénicos, polímeros propilénicos y copolímeros etilénico-propilénicos de gamas de pesos moleculares ampliamente variables y correspondientes propiedades físicas y mecánicas, 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 unas gamas de temperatura y presión extremadamente amplias. La práctica del presente procedimiento puede conducir a homopolímeros etilénicos análogos a grasas, dotados de una gama de pesos moleculares aproximada de 300 a 700, homopolímeros etilénicos análogos a caras dotados de una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) comprendida entre 1.000 y 10.000 y homopolímeros etilénicos tenaces y resinosos dotados de una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 $[\eta \text{ relativa} - 1) \times 10^5]$. 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 fragilización inferior a -50°C (ASTM, método D746-51T), una resistencia a los impactos superior a 2,97 Kg por cada 2,54 cm de muesca (ASTM, método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente (25°C) del 100%.

- 5.
- El procedimiento de la presente invención puede emplearse para efectuar la copolimerización de etileno con otros materiales polimerizables y particularmente con propileno. El propileno por sí sólo ha sido polimerizado, mediante el empleo de catalizadores de la presente invención, en polímeros elásticos, además de aceites y sólidos similares a grasas. Otros materiales polimerizables incluyen hidrocarburos monoolefínicos tales como n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno y similares, ordinariamente en proporciones comprendidas entre el 1 y el 25% en peso aproximadamente, basado en el peso del etileno.
- 10.
- 15.

- Los hidruros de calcio, estroncio y bario se preparan fácilmente mediante la interacción de hidrógeno con los metales puros. Así, el calcio metálico reacciona fácilmente con hidrógeno a 200°C produciendo CaH_2 . El hidruro cálcico puede prepararse también mediante la reacción de CaO con magnesio e hidrógeno, que produce hidruro cálcico conteniendo MgO . El hidruro estroncico puede prepararse mediante la reacción de un haluro de estroncio con hidruro lítico-alumínico (A.E. Finholt y colaboradores, J. Am. Chem. Soc. 69, 1199-1203 (1947)). Los hidruros de berilio y magnesio pueden prepararse por métodos especiales conocidos en la técnica. Se comprenderá
- 20.
- 25.
- 30.



que los métodos de preparación específicos implicados no forman parte de nuestra invención y que puede emplearse - cualquier método que produzca el deseado hidruro metálico.

Ordinariamente, los hidruros empleados de acuerdo con la presente invención se preparan fuera del reactor, pero - pueden prepararse "in situ" y efectuarse luego la polimerización en el reactor.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El empleo de uno o más de los hidruros de Be, Mg, Ca, Sr y Ba en la zona de reacción tiene numerosas - ventajas prácticas, en comparación con los procedimientos en los que se emplean catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a sin dichos hidruros. Así, cuando se usan tan to los citados hidruros como los catalizadores de óxidos metálicos 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, dicho catalizador conserva una intensa actividad de - polimerización durante un largo período de tiempo (larga duración del catalizador), pueden producirse fácilmente - polímeros dotados de gamas deseables de propiedades físicas y químicas mediante control de las variables de la - reacción, etc., como se verá por la detallada descripción y ejemplos prácticos que siguen.

La función o funciones del hidruro metálico en nuestro procedimiento no se entienden bien. Los hidruros de Be, Mg, Ca, Sr y Ba por sí solos no son catalizadores para la polimerización de etileno o propileno para producir polímeros normalmente sólidos de elevado peso molecular bajo las condiciones aquí descritas. Sin embargo, es-



- tos hidruros metálicos funcionan en cierto modo con los catalizadores óxidos metálicos del grupo 6a incrementando la productividad (obtención de polímero) de dichos catalizadores, a veces prodigiosamente. Podría suponerse que los hidruros metálicos funcionan simplemente reaccionando con contaminadores catalíticos 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; hemos observado, sin embargo, que
5. incluso etileno o propileno y medio de reacción líquido extremadamente puros, que han sido puestos en contacto con hidruro metálico alcalino o con hidruro cálcico bajo condiciones de reacción e inmediatamente después se han puesto en contacto en una zona separada con catalizadores de óxido de molibdeno, no producen polímero sólido con los elevados rendimientos o calidades que pueden conseguirse mediante el procedimiento de la presente invención.
- 10.
- 15.

- Hemos descubierto además que los hidruros metálicos reivindicados activan los catalizadores de óxido de molibdeno de tal manera que podemos obtener polímeros sólidos mediante contacto de etileno con MoO_3 solamente, es decir sin un soporte que funcione incrementando grandemente el área superficial sobre la que se extiende el MoO_3 . El etileno puede convertirse en polímeros normalmente sólidos poniéndolo en contacto con el hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr, Ba y un catalizador de trióxido metálico del grupo 6a, siempre que la temperatura sea suficientemente elevada para convertir dicho trióxido, en parte por lo menos,
- 20.
- 25.
- 30.



- en un óxido inferior, Preferimos emplear un trióxido metálico del grupo 6a parcialmente prerreducido en nuestro procedimiento. Antes de nuestra invención, se sabía que los óxidos de molibdeno subhexavalente 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. Para la polimerización de etileno y/o propileno, para formar polímeros normalmente sólidos en presencia de los hidruros metálicos reivindicados, los catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a pueden extenderse no sólo sobre alúmina, óxido de titanio u óxido de zirconio, sino también sobre otros soportes, por ejemplo gel de sílice, kieselguhr, diatomita; sílice-alúmina, aluminosilicatos, tales como varias arcillas y tierras blanqueadoras; e incluso carbono adsorbente, que sin embargo no es preferible. En un procedimiento práctico, es preferible suministrar un soporte óxido metálico difícilmente reducible para el catalizador de óxido metálico del grupo 6a, por ejemplo gamma-alúmina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La proporción de hidruro metálico empleada en nuestro procedimiento puede variar entre 0,01 y 10 ó más partes aproximadamente, en peso, por parte en peso de catalizador óxido metálico del grupo 6a (peso total del catalizador sólido), y ordinariamente entre 0,1 y 1,0 partes en peso aproximadamente. Las proporciones óptimas pueden determinarse fácilmente en casos específicos mediante simples ensayos a pequeña escala con los específicos materiales de alimentación, medio de reacción líquido, relación entre éste y catalizador, catalizador, temperatura, pre-
- 25.
- 30.



si3n y naturaleza del producto que se desee. Ordinariamente, se emplea CaH_2 en proporciones comprendidas entre 0,5 y 2 partes en peso aproximadamente, por parte en peso de catalizador de 3xido de molibdeno, en relaciones comprendidas entre 5 y 3.000 vol6menes aproximadamente, o m3s, de medio de reacci3n l3quido, por parte en peso de catalizador de 3xido de molibdeno.

Otra importante ventaja de los hidruros met3licos reivindicados, en comparaci3n con metales alcalinos y sus hidruros, es la de que no catalizan la alquilaci3n de medios de reacci3n hidrocarburos arom3ticos por etileno, propileno u otros mon3meros o pol3meros insaturados. Adem3s, los hidruros met3licos reivindicados no catalizan la polimerizaci3n de etileno o reacciones de condensaci3n a materiales pol3meros coloreados, pudiendo producirse f3cilmente un material s3lido blanco y claro.

Las proporciones relativas entre soporte y 3xido met3lico catal3tico no son cr3ticas y pueden variar dentro de una gama relativamente amplia, de tal manera que cada componente se halle presente en proporciones del 1% en peso aproximadamente, por lo menos. Las habituales relaciones entre 3xido met3lico y soporte son del orden de 1:20 a 1:1 3 aproximadamente de 1:10. Podemos emplear catalizadores de 3xidos met3licos y al6mina acondicionados, compuestos de una base de gamma-al6mina que contiene aproximadamente del 1 al 80% y preferiblemente del 5 al 35% 3 aproximadamente el 10% de 3xido met3lico catal3tico sustentado sobre aqu3lla.

Los soportes de gamma-al6mina, 3xido de titanio y 3xido de zirconio para estos catalizadores pueden prepa-

371207



- rarse de cualquier manera conocida y los óxidos de molibdeno u otro metal del grupo 6a pueden incorporarse igualmente en la base, o depositarse sobre ella, de cualquier manera conocida, Se han obtenido excelentes resultados con catalizadores óxidos metálicos del tipo convencionalmente empleado para efectuar la hidroformación comercial, empleándose la palabra "hidroformación" para indicar procedimientos del tipo descrito en las patentes estadounidenses - números 2.320.147; 2.388.536; 2.357.332, etc.
- 5.
10. El óxido de molibdeno u otro compuesto de molibdeno y oxígeno, tal 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 ser térmicamente estabilizados de las maneras conocidas, anteriormente empleadas en la preparación de catalizadores de hidroformación o hidrorefinado. Los catalizadores de molibdato de cobalto pueden prepararse como se describe en las patentes estadounidenses números 2.393.288; 2.486.361, etc. Las sales de cobalto, calcio, níquel y cobre de ácidos crómico, molíbdico, túngstico y uránico pueden emplearse también, con o sin soporte, siendo preferiblemente tratadas con hidrógeno bajo condiciones que efectúan una reducción parcial antes de su uso en nuestro procedimiento.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El catalizador puede estabilizarse con sílice - (patentes estadounidenses números 2.437.532 y 2.437.533) o con ortofosfato aluminico (patentes estadounidenses números 2.440.236 y 2.441.297) u otros conocidos estabilizadores o modificadores. El catalizador puede contener óxido -



- cálcico (patentes estadounidenses números 2.422.172 y -
2.447.043) o bien la base puede presentar la forma de una
espinela de aluminato de zinc (patente estadounidense nº
2.447.016) y puede contener cantidades apreciables de óxi
do de zirconio u óxido de titanio (patentes estadouniden-
ses números 2.437.531 y 2.437.532). Pueden encontrarse -
presentes en **proporciones** menores, inferiores al 10% en -
peso del catalizador total, óxidos de otros metales, como
magnesio, níquel, zinc, cromo, vanadio, torio, hierro, -
etc.
- 5.
- 10.

- Aunque, como queda dicho, no es necesario efec-
tuar ningún tratamiento reductor sobre los catalizadores
de óxidos metálicos cuando se emplean en presencia de -
los hidruros metálicos alcalino-térreos, es preferible -
efectuar un tratamiento de reducción o acondicionamiento
en procesos comerciales. El tratamiento de acondiciona-
miento o reducción del óxido metálico del grupo 6a hexa-
valente se efectúa preferiblemente con hidrógeno, aunque
pueden emplearse otros agentes reductores, tales como mo-
nóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de car-
bono (gas de agua, gas de síntesis, etc.), dióxido de -
azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogena-
bles, etc. El hidrógeno puede emplearse como agente reduc-
tor a temperaturas comprendidas entre 350 y 850°C aproxi-
madamente, aunque con mayor frecuencia se emplea a tempe-
raturas del orden de 450 a 650°C. La presión parcial de -
hidrógeno en la operación de reducción o acondicionamien-
to puede variar entre valores subatmosféricos, por ejem-
plo 0,007 Kg/cm², y presiones relativamente elevadas de -
hasta 210,9 Kg/cm² ó incluso mayores. La operación de re-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ducción más simple puede efectuarse con hidrógeno sencillamente a presión aproximadamente atmosférica.

- La reducción parcial del catalizador óxido metálico en el que el metal se encuentra presente en su estado hexavalente, puede efectuarse en presencia del promotor hidruro metálico reivindicado, antes de poner en contacto la combinación de catalizadores con etileno. A veces hemos observado que puede eliminarse o reducirse sustancialmente un período de inducción antes de la polimerización del etileno, introduciendo a presión hidrógeno en el reactor que contiene al disolvente, etileno, catalizador óxido metálico y promotor hidruro metálico, por ejemplo a unas presiones de hidrógeno comprendidas entre 0,703 y 63,28 Kg/cm² y preferiblemente entre 7,03 y 28,12 Kg/cm² aproximadamente; bajo estas condiciones, sólo se reduce a etano una pequeña proporción del etileno.
- 5.
- 10.
- 15.

- El hidruro lítico-alumínico, agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa a los catalizadores que contienen óxidos metálicos del grupo 6a hexavalentes, incluso a temperaturas tan bajas como de 35°C, aunque en general pueden emplearse temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C aproximadamente. En la práctica, se trata un catalizador, que contiene trióxido metálico del grupo 6a libre o químicamente combinado, con una suspensión de LiAlH₄ en un hidrocarburo líquido, en unas relaciones en peso de 0,2 a 1 aproximadamente entre LiAlH₄ y catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H₂) es eficaz para reducir y acondicionar el trióxido de molibdeno hexavalente u otros catalizado
- 20.
- 25.
- 30.



res trióxidos del grupo 6a a temperaturas superiores a 180°C aproximadamente, pudiendo emplearse en las mismas proporciones que el LiAlH_4 . El hidruro cálcico efectúa cierta reducción del MoO_3 sustentado sobre gamma-alúmina a temperaturas de 265°C y superiores.

5.

El tratamiento de acondicionamiento y reducción del óxido metálico del grupo 6a puede seguirse y controlarse mediante análisis con solución de sulfato cérico-ácido sulfúrico, mediante lo cual puede determinarse con precisión el estado medio de valencia del molibdeno u otro

10.

óxido metálico en el catalizador. En la determinación del estado medio de valencia de metales como el molibdeno en catalizadores tales como MoO_3 parcialmente reducido y sustentado sobre óxidos metálicos difícilmente reducibles, como gamma-alúmina, es necesario conocer el contenido total de molibdeno y el número de miliequivalentes de un reactivo de oxidación standard requerido para reoxidar el

15.

óxido de molibdeno parcialmente reducido a MoO_3 . Un adecuado procedimiento de oxidación consiste en pesar aproximadamente 1 g. de catalizador finamente molido y recién reducido e introducirlo en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml. con tapón de vidrio y añadir 25 ml. de solución 0,1 N de sulfato cérico y 25 ml. de ácido sulfúrico 1:1. Esta mezcla se deja reposar a temperatura ambiente durante cuatro

20.

días con frecuente agitación. Este intervalo se eligió arbitrariamente al principio, pero luego se demostró que era un tiempo más que suficiente para que tuviese lugar la oxidación. Luego se filtra el residuo sólido y se determina el exceso de solución cérica mediante adición de un exceso

25.

de solución ferrosa standard, que a su vez es titulada con

30.



- solución cérica standard usando ortofenantrolina ferrosa como indicador. El total de molibdeno en la muestra se determina disolviendo ésta en una solución de ácido sulfúrico-ácido fosfórico, reduciendo el molibdeno en un reductor Jones, captando la solución reducida en alúmina férrica y titulando el resultante ión ferroso con solución de sulfato cérico standard. Por los valores obtenidos, puede determinarse el estado de oxidación del molibdeno.
- 5.
10. La reducción parcial del óxido de molibdeno u otro trióxido metálico del grupo 6a se lleva a cabo en una medida tal que el estado medio de valencia del metal catalítico en el catalizador se halle comprendido entre 2 y 5,5 aproximadamente, y preferiblemente entre 3 y 5.
15. El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es deseable no sólo para los catalizadores frescos, sino también es necesario para un catalizador que ha quedado relativamente inactivado en la operación de polimerización. Como se describirá más adelante,
20. el polímero formado en la reacción de polimerización ha de ser continua o intermitentemente retirado de las partículas de catalizador, preferiblemente por medio de disolventes, siendo ordinariamente necesario o deseable acondicionar una superficie de catalizador que ha sido así liberada 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 regenerarse mediante extracción con agua,
- 25.
- 30.



sales amónicas o ácidos acuosos diluídos, quemando luego los depósitos combustibles del misio con oxígeno, seguido de la operación de acondicionamiento. Puede practicarse la detoxificación de los catalizadores mediante tratamiento con soluciones acuosas diluídas de perácidos, tales como ácidos permolíbídico, pervanádico o pertúngstico, seguido de acondicionamiento con hidrógeno de los catalizadores.

5. El catalizador puede emplearse en varias formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microesferas, pasta de filtro desmenuzada, terrones o pastillas configuradas. Una forma conveniente en que pueden emplearse los catalizadores es como gránulos de una gama de tamaños comprendida entre 20 y 100 mallas por cada 2,54 cm.

10. El material de carga para el presente procedimiento de polimerización comprende preferible y esencialmente etileno. Los materiales de carga etilénicos pueden contener hidrocarburos inertes, como en corrientes gaseosas de refinería, por ejemplo metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es preferible emplear materiales de carga etilénicos tan puros y concentrados como sea posible. Cuando el material de carga contiene propileno y etileno, estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de materiales resinosos de elevado peso molecular. La relación molar entre etileno y propileno puede variar entre 0,1 y 20 aproximadamente. El material de carga puede contener otros componentes, tales como pequeñas proporciones de hidrógeno y también otros materiales polimerizables, tales como butileno, acetileno, t-butiletileno, etc.

15. Es deseable reducir al mínimo o evitar la intro



ducción de oxígeno, dióxido de carbono, agua o compuestos sulfurados en contacto con el catalizador.

- En general, la polimerización puede efectuarse en el presente procedimiento a temperaturas comprendidas entre 75 y 325°C aproximadamente. El incremento de la temperatura de polimerización tiende a reducir el peso molecular medio y la densidad del polímero producido por el procedimiento. Ordinariamente, la polimerización se efectúa en el presente procedimiento a temperaturas comprendidas entre 110 y 275°C ó en la preferida gama más estrecha de 220 a 260°C aproximadamente. El uso conjunto de temperaturas de polimerización comprendidas entre 230 y 260°C aproximadamente, y un medio de reacción hidrocarburo líquido, tal como benceno, xilenos, decalina o decalinas metílicas, es altamente deseable en la producción de polímeros etilénicos dotados de viscosidades específicas ($\times 10^5$) comprendidas por término medio entre 10.000 y 30.000 aproximadamente, en operaciones continuas con períodos relativamente largos en corriente y catalizadores activos.
- Se ha observado que 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 esta 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 o 1406,2 Kg/cm² ó incluso más. Una gama de presiones de polimerización generalmente útil y económicamente deseable es la comprendida entre 14,06 y
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



351,5 Kg/cm² y preferiblemente entre 35,15 y 105,4 Kg/cm², por ejemplo de 70,3 Kg/cm² aproximadamente.

- El tiempo de contacto o velocidad espacial empleada en el procedimiento de polimerización se seleccionará -
5. con referencia a las otras variables del mismo, catalizadores, tipo específico de producto deseado y magnitud de conversión etilénica deseada en cualquier prueba o paso sobre el catalizador. En general, esta variable es fácilmente -
10. ajustable para obtener los resultados deseados. En operaciones en las que el material de carga olefínico se hace -
15. fluir continuamente en contacto y fuera de contacto con el catalizador sólido, se seleccionan ordinariamente unas adecuadas velocidades espaciales horarias del líquido entre -
20. 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 ordinariamente un hidrocarburo aromático, tal como benceno, xilenos o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como -
25. decalina (decahidronaftaleno).
30. La proporción de etileno o propileno en tal solución puede ser del orden del 2 al 50% en peso aproximadamente, y preferiblemente del 2 al 10% en peso ó, por ejemplo, del 5 al 10% en peso. Hemos observado que, cuando la concentración etilénica en el medio de reacción líquido -
- disminuye por debajo del 2% en peso aproximadamente, el -
- peso molecular y la viscosidad en estado fundido de los -
- productos polímeros descienden bruscamente. El ritmo de -
- polimerización de etileno tiende a aumentar al incrementar se la concentración del etileno en el medio de reacción líquido. Sin embargo, el ritmo de polimerización de etileno

374207



- para formar polímeros normalmente sólidos y de elevado peso molecular no será preferiblemente tal que se produzcan dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan sustancialmente la solubilidad de los mismos en el referido medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción,
5. ordinariamente hasta el 5 al 7% en peso aproximadamente, con exclusión de las cantidades de productos polímeros - que son selectivamente adsorbidas por el catalizador, Aun que pueden usarse concentraciones etilénicas superiores -
10. al 10% en peso en el medio de reacción líquido, las soluciones de polímero etilénico superiores al 5-10% en el citado medio resultan muy viscosas y difíciles de manipular, pudiendo producirse un intenso agrietamiento o cuarteamiento de las partículas o fragmentos sólidos del catalizador
15. de óxido metálico, con el resultado del arrastre de catalizador como finos con la solución de productos de polimerización y grandes pérdidas de catalizador del reactor.

En operaciones por cargas, se emplean períodos de operación comprendidos entre 0,5 y 10 horas aproximadamente y de ordinario entre 1 y 4 horas y el autoclave de reacción se carga con etileno al descender la presión como resultado de la reacción de conversión olefínica.

La relación en peso disolvente:catalizador puede variarse entre 5 y 3.000 aproximadamente, o incluso más -

20. para sistemas de flujo. El empleo de elevadas relaciones disolvente:catalizador, que es posible por la presencia de uno o más de los hidruros de Be, Mg, Ca, Sr y Ba en la zona de reacción, es muy importante para obtener elevadas -

25. producciones de polímero.

30. Los materiales de carga olefínicos pueden polime



rizarse en fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido mediante contacto con los hidruros metálicos reivindicados y catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a. Al completarse la deseada reacción de polimerización es posible 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 superación de productos de conversión sólidos del catalizador, es muy preferible efectuar la conversión de la olefina en presencia de adecuados medios de reacción líquidos. El medio de reacción líquido puede emplearse 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 el contacto de la resultante solución con el catalizador de polimerización.

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

Pueden emplearse varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que sean líquidos y sustancialmente inertes bajo las condiciones de polimerización 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-cimeno. También puede emplearse el tetrahidronaftaleno. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como etilbenceno, isopropilbenceno, secbutilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno,



5. etilxilenos, hemimeliteno, seudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Pueden obtenerse adecuadas fracciones de hidrocarburos aromáticos mediante la extracción selectiva de naftas aromáticos, a partir de operaciones de hidroformación como destilados o fondos, de fracciones de materiales cíclicos de operaciones de cracking, etc.

10. También podemos emplear ciertos naftalenos alquídicos 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.

15. 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 craquinicen sustancialmente bajo tales condiciones. Pueden usarse alcanos o cicloalcanos puros o mezclas comercialmente obtenibles, liberadas de contaminadores de catalizador. Por ejemplo, podemos emplear naftas o querosenos de primera destilación que contengan alcanos y cicloalcanos. Específicamente, podemos

20. emplear alcanos líquidos o licuados, tales como 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.

30. También podemos emplear un medio de reacción -

374007



hidrocarburo líquido que comprende olefinas líquidas, por ejemplo n-hexenos, ciclohexeno, octenos, hexadecenos y si milares.

5. Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos en la superficie del catalizador o polímeros etilénicos similares a grasas, pueden funcionar por sí mismo en cierta medida como medio de reacción hidrocarburo licuado, pero es altamente deseable añadir un hidrocarburo reductor de la viscosidad, tales como los anteriormente mencionados, a aquéllos en la zona de reacción.

15. El medio de reacción hidrocarburo líquido deberá liberarse de contaminadores antes de su uso en la presente invención, mediante tratamiento ácido, por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico o mediante tratamientos equivalentes, por ejemplo con haluros aluminicos, u otros catalizadores 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 del grupo 8, etc., o mediante combinaciones de tales tratamientos.

25. Hemos purificado xilenos C.P. mediante reflujo con una mezcla de catalizador de $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y LiAlH_4 (50 cm^3 de xileno - 1 g. de catalizador - 0,2 g. de LiAlH_4) a presión atmosférica, seguido de destilación de los xilenos. Puede conseguirse una purificación más efectiva aún del disolvente calentándolo a 225-250°C aproximadamente, con sodio e hidrógeno ó NaH en un recipiente a presión.
- 30.



5. El control de la temperatura a lo largo del proceso de conversión de etileno puede efectuarse fácilmente debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa líquida que tiene una capacidad térmica relativamente elevada. El medio de reacción hidrocarburo líquido puede enfriarse mediante cambio térmico dentro o fuera de la zona de reacción.

10. Cuando se emplean disolventes tales como xilenos, puede producirse cierta ligera alquilación de los mismos por el etileno bajo las condiciones de reacción. El propileno es un agente alquilador mucho más reactivo que el etileno y cuando se halla presente aquél en la alimentación, es deseable emplear un disolvente no alquilatable, tal como decalina. El alquilato se separa con grasa en el presente procedimiento, puede separarse de la misma mediante destilación fraccional y, si se desea, puede devolverse a la zona de polimerización.

20. En la adjunta figura se expone un diagrama de flujo ilustrativo que indica un método mediante el cual puede realizarse el procedimiento de nuestra invención. El material de carga olefínico, por ejemplo etileno o una mezcla del mismo con propileno, se pasa a través del compresor 10, en el que se eleva la presión de aquél a un valor adecuado, por ejemplo de 35,15 a 140,6 Kg/cm², pasando luego a la cámara 11, que está provista de un agente desoxigenador adecuado, tal como cobre metálico, a 150°C, y luego a la cámara 12, provista de un agente deshidratante, tal como alúmina adsorbente, sulfato cálcico anhidro, gel de sílice o reactivo secador equivalente. El material de carga secado se pasa desde la cámara 12 a la cámara 13, en la



374287

- que se separa dióxido de carbono de dicho material. La cámara 13 está provista de un adecuado reactivo, por ejemplo hidróxido sódico depositado sobre amianto, o de cualquier otro reactivo decarbonatador eficaz. El material de carga así purificado contiene ordinariamente menos de 50 partes por millón de oxígeno y tiene un punto de rocío inferior a -45°C. El material de carga purificado se pasa luego a un absorbedor 14, en el que encuentra un contraflujo de disolvente. Puede cargarse disolvente o medio de reacción líquido en el absorbedor y en el proceso mediante la bomba 15 a través del conducto 16 provisto de válvula y del cambiador de calor 17, en el que aquél se pone a una adecuada temperatura para la absorción, ordinariamente entre 15 y 35°C - aproximadamente, aunque pueden usarse temperaturas superiores o inferiores; el disolvente de reciclo del conducto 61 puede cargarse también en el absorbedor o bien puede ser el único medio de absorción empleado. En el absorbedor 14, se produce una solución que contiene entre el 2 y el 30% - aproximadamente de olefina, por ejemplo el 7% aproximadamente de etileno, que se retira a través del conducto 18 - provisto de válvula a una cámara de protección 19 para la purificación final. La cámara de protección puede contener un metal activo o hidruro metálico, por ejemplo sodio u otro metal alcalino, un metal alcalino-térreo, un hidruro metálico alcalino o un hidruro metálico alcalino-térreo. La citada cámara de protección puede estar llena de hidruro cálcico. Esta cámara puede funcionar a temperaturas comprendidas entre 100 y 280°C aproximadamente. Si el material de alimentación es de suficiente pureza, la cámara de protección puede ser evitada (mediante conductos no -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



mostrados) e introducirse dicho material directamente en el reactor 25.

Desde la cámara de protección 19, el etileno - y el disolvente se descargan en el conducto 20, y desde 5. éste, a través de la bomba 21, en el calentador 22, en el que aquéllos se ponen a la temperatura de polimerización, por ejemplo entre 200 y 275°C aproximadamente. Desde el calentador 22, la carga se pasa a través del con-- ducto 23 y luego a través del conducto 24 al extremo inferior de la cámara de reacción 25. Aunque puede emplear 10. se una variedad de reactores adecuados, en la adjunta figura se ilustra un autoclave dividido en secciones superior e inferior por el deflector 26. Un mecanismo agitador 27 se proyecta al interior de la porción inferior - del reactor y se disponen adecuados deflectores 28 en 15. las paredes. El mecanismo agitador puede funcionar entre 20 y 1.000 revoluciones por minuto aproximadamente, por ejemplo a unas 650 r.p.m. Por consiguiente, es evidente que en la porción inferior del reactor 25 se consigue un 20. alto grado de entremezclado entre el catalizador, el hidruro metálico, el material olefínico y el medio de reacción líquido. El reactor 25 puede cargarse inicialmente con catalizador óxido metálico del grupo 6a y con hidruro metálico a través de dispositivos de tolva de cierre o 25. equivalentes, pudiéndose añadir intermitentemente cantidades adicionales de catalizador óxido metálico y de hidruro metálico a lo largo de la reacción, en la medida deseada, por medios adecuados.

Si se desea, puede pasarse una porción del disolvente presecado a través del conducto 29 provisto de vál- 30.



- 25 - 374287

- vula y del calentador 30, en el que se pone a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C aproximadamente, a una cámara de contacto 31 provista de deflector 32, mecanismo agitador 33 y una entrada 34 para el hidruro metálico.
5. En el contactor 31 se forma una dispersión íntima de hidruro metálico en disolvente, que se retira de la zona tranquila superior del contactor 31 a través del conducto 35 provisto de válvula, el conducto 34, forzándose mediante la bomba 36 al interior del reactor 25. Un método variante y muy útil de purificación del disolvente en la cámara de contacto 31, consiste en tratar dicho disolvente con un hidruro metálico alcalino, ordinariamente NaH_2 y un óxido metálico del grupo 6a sustentado, por ejemplo MoO_3 -gamma-alúmina al 10% en peso, usando de 3 a 10 partes en peso aproximadamente de óxido metálico sustentado, por parte en peso de hidruro metálico alcalino, a una temperatura de 135 a 270°C aproximadamente, y a unas velocidades espaciales horarias del líquido comprendidas entre 0,5 y 10 aproximadamente.
- 10.
- 15.
20. En el reactor 25, se efectúa la polimerización de etileno o propileno o la copolimerización de etileno con otros materiales polímeros, a temperaturas y presiones adecuadas. La concentración habitual de etileno en el disolvente que penetra en el reactor, es del 10% en peso aproximadamente y el efluente del reactor es de ordinario una solución al 2-5% en peso de dicho polímero en el disolvente. Cuando se desea la preparación de un homopolímero de etileno dotado de una viscosidad específica Staudinger ($\times 10^5$) de 15.000 a 30.000 aproximadamente, una viscosidad en estado fundido de 2×10^5 a 5×10^6 poises aproximada-
- 25.
- 30.



mente, las temperaturas preferidas están comprendidas entre 230 y 275°C aproximadamente. El período de reacción puede variar entre 10 y 100 minutos aproximadamente.

5. Se comprenderá que, en lugar de un reactor, podemos emplear una variedad de ellos en paralelo o en serie. Cuando se emplean los reactores en serie, resultan posibles variaciones en la temperatura y presión, concentración olefínica en el disolvente y concentración de catalizador, de manera que puede ejercerse un mayor control sobre el peso -
10. molecular medio y la gama de pesos moleculares del producto, así como del grado de conversión en cada etapa. Asimismo, mediante el empleo de una serie de reactores múltiples, adecuados conductos de derivación y válvulas, es posible separar cualquier reactor del sistema a efectos de limpieza y reparación:
- 15.

- La porción superior del reactor 25 constituye una zona de asentamiento tranquila en la que se asientan partículas finas de catalizador y de hidruro metálico (no radiactivo, del grupo 2a) desde la solución de producto polímero en el disolvente de reacción y vuelven bajo la fuerza de la gravedad a la porción agitada inferior del reactor. La solución relativamente clara de productos de reacción en el disolvente se retira de la porción superior del reactor 25 a través del conducto 37 y de la válvula de expansión 38, en la que se deja descender la presión a un valor comprendido entre 1,04 y 17,57 Kg/cm². La mezcla producto es descargada de la válvula 38 tangencialmente en un separador, por ejemplo un separador 39 de tipo ciclónico, en el que se mantiene una temperatura de unos 150°C por lo menos. Desde el separador 39 se descarga, a través del conducto 40 pro-
- 20.
- 25.
- 30.



5. visto de válvula, gas que comprende una proporción sustancial de etileno en condición libre de contaminadores. Puede introducirse disolvente caliente en el separador 39 a través del conducto 51 para evitar la separación de polímero sobre las paredes del separador. La solución de polímero en el disolvente (máximo del 5% en peso aproximadamente de polímero) se retira del separador 39 a través del conducto 41 provisto de válvula, al filtro 42, en el que se separan cualesquiera partículas de catalizador finas que hayan podido ser arrastradas, retirándose a través del conducto 43 provisto de válvula. Si se desea, la solución polímera puede someterse a la acción de vibradores ultrasónicos, que efectúan la coagulación de las partículas de catalizador muy finas, de manera que pueden filtrarse más fácilmente.
- 10.
- 15.

- La solución de productos polímeros se retira del filtro 42 a través del conducto 44 al refrigerador 45, en el que su temperatura se ajusta a un valor comprendido entre 90 y 20°C aproximadamente y luego se descarga a través del conducto 46 en el filtro 47. El producto polímero sólido se retira del filtro 47 en 48 y el medio de reacción o disolvente se retira a través del conducto 49, desde donde puede descargarse una porción del sistema a través del conducto 50 provisto de válvula, puede pasarse una porción a través del conducto 51 dotado de válvula, de la bomba 52 y del calentador 53 al separador 39, pudiendo pasarse el resto a través del conducto 54 provisto de válvula, al fraccionador 55.
- 20.
- 25.

- La precipitación del polímero de la solución en el conducto 44 puede inducirse mediante la adición de anti
- 30.

374287



- disolventes, tales como alcoholes, cetonas (acetona), etc., de baja abullición. El producto polímero del presente procedimiento retirado en 48 puede someterse a varios tratamientos para prepararlo para su conversión a un producto industrial acabado. Así, puede someterse a varios tratamientos para separar el disolvente impregnado, puede desmenuzarse o extrusionarse para formar partículas similares a cuerdas, secarse, etc.
- 5.
- En el fraccionador 55, el disolvente o medio de reacción líquido se vaporiza y pasa hacia arriba a través del conducto 56, desde donde puede retirarse una porción del sistema a través del conducto 57 provisto de válvula, pero preferiblemente se pasa a través del conducto 58 provisto de válvula al refrigerador 59, donde su temperatura se lleva a un valor comprendido entre 20 y 80°C aproximadamente, pasándose desde aquél a la bomba 60. Esta bomba fuerza al disolvente a través del conducto 61 provisto de válvula y del cambiador de calor 17 al absorbedor 14, para preparar una solución de material de carga olefínico fresco para el procedimiento de polimerización. Una porción del disolvente se fuerza también mediante la bomba 60 a través del conducto 62 provisto de válvula a la porción superior del absorbedor 63. Los gases reciclados del separador 39 y del conducto 40 se pasan, a través del conducto 63 dotado de válvula, y del compresor 65 a través del conducto 66, a la porción inferior del absorbedor 63, en la que se absorbe selectivamente olefina en el disolvente para producir una solución dotada de una concentración comprendida entre el 2 y el 10% en peso aproximadamente de etileno, que se descarga del absorbedor 63 a través del conducto 67 -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



provisto de válvula, al conducto 20, y desde éste se pasa al reactor 25. Los gases no absorbidos se descargan del absorbedor 63 a través del conducto 68 provisto de válvula.

- Los productos de reacción líquidos que hierven por encima del nivel de ebullición del medio disolvente -
5. pueden descargarse del fraccionador 55 y del proceso a través del conducto 69 provisto de válvula, pero preferiblemente se pasan a través del conducto 70 dotado de válvula a un segundo fraccionador 71. Un subproducto del presente
 10. procedimiento de polimerización, obtenido en un volumen relativamente pequeño cuando se emplea un disolvente hidrocarburo aromático alquilatable, tal como un xileno, es un alquilato formado por reacción de dicho hidrocarburo aromático alquilatable y etileno (o propileno, cuando se em-
 15. plee como componente del material de carga). Los productos hidrocarburos aromáticos alquilatados se vaporizan y fraccionan en la torre 71, desde la que se descargan a través del conducto 72. Ordinariamente es deseable reciclar por lo menos una porción del alquilato a través del
 20. conducto 73 provisto de válvula al conducto 41, para su empleo como diluyente y disolvente en el filtro 42. El resto del alquilato puede descargarse del proceso a través del conducto 74 provisto de válvula o bien puede reciclarse para su empleo como parte del medio de reacción -
 25. líquido en el reactor 25.

- En el procedimiento de polimerización se producen proporciones relativamente pequeñas de polímero olefínicos análogos a grasas y de peso molecular bajo. Los productos análogos a grasas se retiran como fracción de
30. fondo de la torre 71 a través del conducto 75 dotado de

374287



válvula.

- Un método variante de operación que sigue a la filtración de las partículas finas de catalizador en el filtro 42, implica la introducción de la solución diluída de etileno u otros polímeros olefínicos en el disolvente de reacción, por ejemplo benceno, en una torre que contiene agua caliente o una mezcla de agua líquida y vapor de agua a una temperatura suficiente para destilar - por evaporación instantánea el disolvente (o un azeotropo de disolvente y agua) de la solución y producir una - suspensión acuosa del polímero sólido, que contiene aproximadamente del 1 al 5% en peso de polímero. La suspensión acuosa de polímero puede concentrarse por métodos - convencionales para producir una suspensión que contenga aproximadamente del 10 al 15% en peso de polímero, que - luego puede centrifugarse para producir un polímero que contenga una proporción menor de agua, que puede secarse minuciosamente en un equipo convencional. El disolvente que pasa hacia arriba en la operación de destilación por evaporación instantánea puede condensarse, separarse de la capa líquida inferior de agua, redestilarse para secarlo adicionalmente, y por último puede secarse minuciosamente con desecadores, por ejemplo gel de sílice o gel de alúmina, antes de reciclarlo a su almacenamiento o a la zona de reacción de polimerización.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- Los siguientes ejemplos se ofrecen a efectos ilustrativos, pero sin limitar indebidamente la invención reivindicada. Salvo indicación en contrario, las operaciones por cargas se realizaron como sigue. El catalizador era un polvo de 20 a 85 mallas de un 8% en peso de -
- 30.



- MoO₃ sustentado sobre gamma-alúmina. El catalizador de óxido de molibdeno fue prerreducido, salvo indicación en contrario. La prerreducción estandarizada del catalizador de óxido de molibdeno se efectuó con paso de hidrógeno seco a presión atmosférica a través del catalizador -
5. aproximadamente a razón de 5 litros por hora, por 1-10 - gramos de catalizador, durante 16 horas a 480°C, aunque se usaron también otras temperaturas, como se indica en la tabla. Las reacciones se efectuaron en recipientes a
10. presión que tenían unas capacidades de 100 y 250 ml., - provisto cada uno de ellos de un mecanismo de agitación de funcionamiento magnético. El reactor de 100 ml. se - cargó con 50 ml. de disolvente y el reactor de 250 ml. - con 100 ml. de disolvente, por regla general, y luego -
15. con el catalizador de óxido de molibdeno. El espacio de gas en el reactor se cubrió luego con nitrógeno. El hidruro metálico en forma pulverizada se añadió seguidamen- te al recipiente de reacción, tras lo cual se ajustó la cabeza, mientras se mantenía un flujo de nitrógeno para
20. conservar al sistema libre de aire. Salvo indicación en contrario, el hidruro metálico empleado fue CaH₂. Al car- garse catalizador sin reducir en el recipiente de reac- ción, fue simplemente vertido en el mismo sin el uso de nitrógeno. El aire residual se barrió del recipiente de
25. reacción mientras se ensayaba la presión con hidrógeno. El componente final, etileno, se cargó en el recipiente de reacción después de que éste se hubo calentado a la - temperatura de reacción. El agitador del tipo de estribo magnéticamente accionado fue alternativamente elevado y
30. sumergido en la solución a un ritmo suficiente para man-



- tener al catalizador en suspensión. La alimentación olefínica se introdujo de vez en cuando a lo largo de la prueba, para mantener la presión de reacción. Puede superponerse una presión parcial de hidrógeno menor, del orden de 7,03 a 14,04 Kg/cm² aproximadamente, sobre la presión de la olefina cuando la reacción no se inicia con facilidad. Trazando la caída de presión acumulativa contra el tiempo acumulativo, puede seguirse el progreso de una prueba. En muchos casos, podrían haberse obtenido producciones muy superiores, si se hubiese dispuesto la inclusión de una mayor proporción de disolvente en la zona de reacción, puesto que una de las razones de la terminación de la prueba fue el agarrotamiento del mecanismo agitador, debido al hecho de que el polímero de elevado peso molecular se produjo en la zona de reacción en una proporción superior a su solubilidad en el medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los importantes efectos de nuestros promotores de hidruros alcalino-térreos se apreciarán teniendo en cuenta la siguiente información. En una prueba efectuada empleando el procedimiento general anteriormente descrito, usando el catalizador de óxido de molibdeno-gamma-alúmina prerreducido y al 8% en peso, y una relación entre xilenos C.P.: catalizador (ml/g) de 5, sólo se obtuvo 0,5 g, por gramo de catalizador, de polímero etilénico sólido, a 230°C y una presión inicial de etileno de 70,3 Kg/cm², volviéndose a introducir etileno a presión en el reactor hasta que no pudo absorberse ninguna cantidad adicional.
- 20.
- 25.

- Los resultados de los ejemplos son ordinariamente evidentes. Sin embargo, se ofrecerán seguidamente deter
- 30.



- 33 - 374287

minados comentarios para interpretar los resultados. En los ejemplos 1 y 2 se empleó sólo óxido de molibdeno como catalizador. Se observará que en el ejemplo 1, con MoO_3 sin reducir ni sustentar, el hidruro cálcico ejerció una suficiente acción promotora para efectuar la producción de 1 g. aproximadamente de polietileno por gramo de MoO_3 , y que la viscosidad específica del polímero era muy elevada. En el ejemplo 2, en el que la proporción de hidruro cálcico era menor, la producción de polietileno resultó algo reducida, aunque el producto tenía una superior viscosidad específica. Una comparación de los ejemplos 3 y 4 indica que incluso una suave prerreducción de un catalizador de óxido de molibdeno-alúmina tiende a producir un sustancial incremento en la obtención de polietileno y, tal como hemos observado, con mayor frecuencia un producto deseable, es decir uno dotado de una adecuada viscosidad específica. Sin embargo, como se muestra por el ejemplo 5 y mucho más manifiestamente por el ejemplo 8, puede obtenerse una producción comercialmente práctica de polietileno sólido dotado de una adecuada viscosidad específica, mediante el empleo conjunto de un catalizador de hidruro cálcico y óxido de molibdeno-gamma-alúmina sustentado y calcinado.

Se obtuvieron producciones muy elevadas, pero no máximas, de polietileno normalmente sólido en la serie de ejemplos 7 a 14 inclusive. En general, puede decirse que el empleo de disolvente y etileno extremadamente puros conduce a unas obtenciones muy elevadas de producto. Así, en el ejemplo 9, en el que empleamos etileno extremadamente puro (desoxigenado, decarbonatado y deshidratado) y disolvente de xileno, purificado mediante calentamiento

TABLA

Ejemplo	Catalizador g ¹	Redu- do por H ₂ a T ₉ C	MH ₃ , g ²	T ₉ C.	Presión, Kg/cm ³	Disol- vente ml ⁴	Produc- ción de políme- ro só- lido, g/g de catali- zador sólido	10 ² x visco- sidad especi- fica ⁵	Visco- sidad en es- tado fundido por pesos ⁶	Pelí- cula ⁷	10 ⁴ x densi- dad del polí- mero sólido ⁸	Observa- ciones
1	1,0 MoO ₃		0,5	280	70,3/11,9	50X	1,03	12,5	49,3	TF	9.523	CH ₂ /CH ₃ 40%
2	5 MoO ₃		1,0	275	75,4	50X	0,52	30	51,05	TF	9.596	
3	1,0		0,5	262-296	63,28/10,54	100X	1,14	5,5	baja	B	9.800	
4	1,0	400	0,5	232	60,45/9,84	50X	3,9	53,6	72,4	TF	9.601	
5	1,0		0,5	255	66,09/7,73	50X	6,18	39,3	66,2	TF	9.588	Cataliz- dor cal- cinado, no pre- reducido
6	0,25		0,15	255	62,91/8,43	100X	21,8	17,5	42,8	TF	9.632	Reacti- vos muy puros
7	0,25		0,5	256	59,05/11,24	100X	52,4	23,9	62,95	TF	9.637	Idem.
8	0,1	480	0,1	230	70,3	50B	61,9	55	72,1	TF	9.700	Benceno y etile no espe- cialmen- te puri- ficados mediant calent, 26%

374287



TABLA (Continuacion)

Ejemplo	Catalizador g ¹	Reducido por H ₂ T ₂₀	MH ₃ , g ²	T ₂₀	Presion, Kg/cm ³	Disol- vente ml ⁴	Produc- cion de polime- ro só- lido g/g de catali- zador sólido	10 ² x visco- sidad especí- fica ⁵	Visco- sidad en es- tado fundido por ses ⁶	Pelí- cula	10 ⁴ x densi- dad del polí- mero sólido	Obset vacío- nes
9	0,1		0,5	256	60,80/9,49	100X	179	22,7	6 ^{3,7}	TF	9.627	
10	0,64	700	0,5	255	61,16/7,73	100X	19,4	41,1	7 ^{1,2}	TF	9.588	
11	0,6	400	0,5	256	61,16/7,73	100X	25,6	24,2	6 ^{3,4}	TF	9.624	
12	0,47	530	0,5	255	59,05/9,84	100X	29,5	32,9	6 ⁷	TF	9.601	
13	0,47	630	0,5	255	59,75/9,14	100X	24,2	30,1	6 ^{4,6}	TF	9.592	
14	1	480	0,5	256	71,71	100X	16	17,9	5 ^{9,2}	TF	9.664	Cata- liza- dor no calci- nado
15	3	480	2	270-290	272,59	50D	0,22	50		TF	9.695	Pre- sion y tem- pera- tura ele- vadas
16	1,0		0,5	275	68,55/4,9	50D	6	14,5	5 ^{3,45}	TF	9.663	

374287



TABLA (Continuacion)

Ejemplo	Catalizador g ¹	Redu- do por H ₂ a T ₉ C	MH ₃ , g ²	T ₉ C	Presión, Kg/cm ³	Disol- vente ml ⁴	Produc- ción de políme- ro só- lido, g/g de catali- zador sólido	10 ² x visco- sidad espejí- fica ⁵	Visco- sidad en es- tado fundido por 6 seg ⁶	Peli- cula ⁷	10 ⁴ x densi- dad del polí- mero sólido	Observacio- nes
17	2	480	1	200	40,77	50S	1,09					S es 2-metil- 2-buteno.
18	5,0	480	1,0	229	60,80	50S	1,85		66,5		9.569	S es 2-etil- hexeno
19	5	480	2	250	59,05/62,28	100D	1,8					Se añade H ₂ después de la polimeriza- ción
20	1,0		0,5	230	65,38/6,32	50X	2,8	71	73,9	TF	9.554	Adición de un 20% de SiO ₂ al cataliza- dor como ter- cer componen- te
21	{ 1 8Mo-SiO ₂	350	1	255	61,16	100X	8,47	21,5	61	TF	9.679	
22	{ 8 8Mo-Clay	380	1	255	63,28	100X	7,8	28,2	62,4	TF	9.672	
23	4,8 CaMoO ₄	350	1,0	255	70,76	100X	1,77	16,4	9,6	SL.TF	9.639	

374281



TABLA (Continuación)

jemplo	Catalizador g ¹	Redu- do por H ₂ a T°C	MH ₃ , g ²	T°C	Presión, KG/cm ³	Disol- vente ml ⁴	Produc- ción de políme- ro só- lido, g/g de catali- zador sólido	10 ² x visco- sidad espe- cífica ⁵	Visco- sidad en es- tado -fun- dido ⁶ poises	Pelí- cula	10 ⁴ x densi- dad del polí- mero sólido.	Observaciones
24	1,0		0,5	325	64,33/9,49	100D	3,3	4		B		
25	50r ₂ O ₃ -69	375	2	230	59,79	100X	0,57			TF	9.839	
26	Al ₂ O ₃ { 5,0 20WO ₂ -ZrO ₃	445	2,0	253	56,24	100X	1,85	29,9	59,6	TF	9.839	
27	{ 2,0 20WO ₂ -ZrO ₃	450	1,0	203	58,7	50S	2,24	32,7	6 ⁷	TF	9.364	Disolvente iso- octano; adición de 5 cm ³ de pro- pileno durante la prueba. Polímero elástico, adherente y blando S era ciclohexano
28	5,0		1,0	156	35,15	50D	0,28	13,4				
29	5		2,0	155	35,15	50S	0,4	16,6				



TABLA (Continuación)

Ejemplo	Catalizador g ¹	Redu- cido por H ₂ a T ₂ C	MH ₃ , g ²	T ₂ C	Presión, Kg/Cm ³	Disol- vente ml ⁴	Produc- ción de políme- ro só- lido, g/g de catali- zador sólido	10 ² x visco- sidad espejí- fica ⁵	Visco- sidad en es- tado fundido poí- ses ⁶	Pelf- cula ⁷	10 ⁴ x densi- dad del polí- mero sólido.	Observaciones
30	5		2,5	155-200	56,24/70,3	30D	0,5	6,4				D infiltrado a través de SiO ₂ para separar 2 tetralina
31	5 CoMoO ₄	480	2	200	70,3	50D	0,3					
32	1,0		0,5	230	64,68/7,03	45X	2,9	87,5	76,9	TF	9.585	Adición de 5 cm ³ de 3-etil-2-pen- tano durante la prueba.
33	{ 5,0 31%, en peso Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	375	2,0 BaH ₂	233	66,79	100X	0,36		74,4		9.551	

374287



374287

- 1 Salvo indicación en contrario, el catalizador era de un 8% en peso de MoO_3 -gamma-alúmina, ordinariamente de 20 a 85 mallas, prerreducido con hidrógeno a 480°C y durante 16 horas, a 1 atmósfera y 5 l. por hora de H_2 .
5. 2 CaH_2 , salvo indicación en contrario.
- 3 Cuando se muestran dos presiones, la cifra superior es la presión parcial olefínica inicial y la cifra inferior es la presión parcial inicial de hidrógeno.
10. 4 X significa xilenos; B significa benceno; D significa decalina; S significa disolvente especial, identificado en la columna de "Observaciones".
- 5 La viscosidad específica es (viscosidad relativa -1) y la viscosidad relativa es la relación entre el tiempo de eflujo de una solución de 0,125 g. de polímero en 100 cm^3 de xilenos C.P. a 110°C, del viscosímetro, en comparación con el tiempo de eflujo de 100 cm^3 de xilenos de C.P. a 110°C.
15. 6 Determinada por el método de Dienes y Klemm, J. Appl. Phys. 17, 458-71 (1946). La cifra superior se refiere al exponente de 10 veces el número indicado.
- 7 T significa tenaz; F significa flexible, B significa frágil; Sl. significa ligeramente.
20. 8 Polimerización de propileno.
- En el ejemplo 14 se empleó el catalizador en forma de una pasta de filtro de 30 a 100 mallas, que no había sido calcinada en absoluto, No obstante, se obtuvo un rendimiento sorprendentemente elevado de polietileno -
25. 30. de buena calidad, como se observará por la tabla, y la -



374287

- calidad del producto era comercialmente deseable. La producción, de hecho, podría haber sido considerablemente mayor si la acumulación de polietileno sólido en el reactor no hubiese causado el agarrotamiento del mecanismo agitador, forzando la interrupción de la prueba.
5. En el ejemplo 15, se produjo un polietileno sólido de elevada viscosidad específica empleando una presión parcial de etileno de 372,59 Kg/cm² y las temperaturas relativamente elevadas de 270 a 290°C.
10. Seguidamente se hará una breve exposición relacionada con algunos ejemplos en los que la variación más importante fue el disolvente empleado. En el ejemplo 8, el disolvente del benceno se purificó calentándolo con hidruro cálcico a 260°C y el etileno fue igualmente purificado, con el resultado de una producción muy elevada de polietileno sólido que presentaba la viscosidad específica extremadamente elevada (X 10⁵) de 55.000. El polietileno se caracterizó también por una elevada densidad y por su capacidad para formar una película tenaz y flexible.
15. La decalina demostró ser un medio de reacción líquido satisfactorio para la polimerización de etileno, como se observará por los resultados del ejemplo 16. La decalina se ha usado también en otros diversos ejemplos, como se observará en la tabla.
20. En el ejemplo 17, el disolvente era 2-metil-2-buteno. Indudablemente, la producción de polietileno sólido podría haber sido sustancialmente incrementada mediante cuidadosa exploración de las condiciones de reacción para determinar aquéllas que resultasen óptimas. Lo mismo
25. puede decirse del ejemplo 18, en el que el disolvente era
- 30.



374287

2-etilhexeno.

El ejemplo 19 es interesante, en el sentido de que se trató polietileno sólido con hidrógeno para saturarlo.

5. Se dedicará una breve consideración a este punto en ciertos ejemplos en los que la variación importante fue la efectuada en el soporte empleado para el componente catalizador de óxido de molibdeno. En el ejemplo -
10. 20, se añadió un 20% en peso de sílice al catalizador de óxido de molibdeno-gamma-alúmina al 8% en peso. Se observará que se obtuvo una producción bastante buena de polietileno, de una viscosidad específica extremadamente elevada. En el ejemplo 21, se empleó un catalizador de óxido de molibdeno sobre sílice al 8% en peso para obtener una deseable producción de polietileno sólido dotado de propiedades comerciales deseables. Se obtuvieron resultados similares en el ejemplo 22, en el que se empleó óxido de molibdeno al 8% en peso sustentado sobre arcilla de atapulgita. Cuando no se emplea un promotor hidruro,
15. los catalizadores de óxido de molibdeno-sílice no pueden funcionar polimerizando etileno en polímeros sólidos. En el ejemplo 23, el catalizador era molibdato cálcico sin sustentar, prerreducido con hidrógeno a 350°C. Aunque no se intentó definir las condiciones óptimas de operación
20. en el ejemplo 23, se observará no obstante que se obtuvo una sustancial producción de polietileno sólido.

En el ejemplo 24, se obtuvieron resultados satisfactorios a la temperatura de reacción relativamente elevada de 326°C.

30. Ejemplos de óxidos metálicos del grupo 6a dis-

374287



tintos al óxido de molibdeno son el 25 y el 26, en los que se emplearon respectivamente catalizadores de óxido de cromo y óxido de tungsteno sustentados.

5. En el ejemplo 27 se polimerizó etileno sobre un catalizador de óxido de tungsteno-óxido de zirconio en presencia de un disolvente isooctano y se añadieron 5cm³ de propileno líquido a lo largo de la prueba para copolimerizar con el etileno. Se produjo un polímero - comercialmente interesante, de viscosidad específica -
10. relativamente elevada y de densidad relativamente baja, cuyo polímero pudo moldearse en forma de película tenaz y flexible.

15. La polimerización de propileno sobre los catalizadores de la presente invención progresa a un ritmo sustancialmente inferior al de la polimerización de - etileno, como se observará por los datos indicados en - los ejemplos 28, 29, 30 y 31. El polímero propilénico - producido en el ejemplo 28 era un sólido blando, adhe-- rente y elástico.

20. En el ejemplo 32 se obtuvo un producto de viscosidad específica extremadamente elevada, introduciendo 5 cm³ de 3-etil-2-penteno líquido en el reactor para correaccionar con el etileno y producir un polímero capaz de transformarse en una película flexible muy tenaz.

25. En el ejemplo 33, se empleó un catalizador de óxido de cromo-alúmina, promovido por hidruro bórico.

30. Aunque los ejemplos tabulados implican operaciones por cargas, la invención ha sido satisfactoriamente practicada en operaciones de flujo continuo, como se ilustra por el siguiente ejemplo.

374287



Ejemplo 34

- Se empleó un reactor de flujo de 1 litro, del diseño mostrado en la adjunta figura. El material de carga etilénico se purificó cuidadosamente para separar oxígeno, dióxido de carbono y agua y se preparó para su reacción como solución al 10% en peso en xilenos altamente purificados. La solución de etileno en xilenos se pasó a través de una cámara de protección que contenía hidruro cálcico y luego se pasó al reactor que contenía 63 g. de catalizador de óxido de molibdeno-gamma-alúmina al 8% (prerreducido con hidrógeno seco a 480°C, a presión atmosférica, durante 16 horas y a razón de 5 litros de hidrógeno por 1-10 g. de catalizador) y 25 g. de hidruro cálcico. La prueba se efectuó durante un período de 9 horas a 245°C y a una presión parcial de etileno de 70,3 Kg/cm², con el resultado de una conversión total de etileno del 57% en peso. Se bombeó un total de 354 g. de etileno a través del reactor y se computó un 97,6% en peso de etileno durante la operación. Se observó que se producía polímero etilénico normalmente sólido al ritmo medio de 0,24 g. por gramo de catalizador por hora. La distribución de productos fue del 86,1% en peso de etileno convertido en polímero normalmente sólido, 12,6% en peso en polímero similar a grasa y 1,3% en peso en un alquilato de xilenos. La viscosidad en estado fundido del polímero etilénico sólido era de 2 x 10⁶ poises.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Podemos emplear catalizadores de óxidos metálicos del grupo 5a en lugar de óxidos metálicos del grupo 6a en nuestro procedimiento, concretamente óxidos de vanadio, columbio y tantalio, permaneciendo el procedimiento

30.

374207

5 DIC 1957



por lo demás inalterado en todos los aspectos esenciales.

- Los polímeros producidos por el procedimiento - de esta invención pueden someterse al tratamiento secundario que se desee, para adaptarlos a usos particulares o -
5. comunicarles propiedades deseadas. Así, los polímeros pueden extrusionarse, molerse mecánicamente, convertirse en películas o fundirse o bien convertirse en esponjas o látexes. Pueden incorporarse en los polietilenos y/o en los alquilatos o "grasas" subproductos, antioxidantes, estabilizadores, rellenos, extensores, plastificadores, pigmentos insecticidas, fungicidas, etc. Los polietilenos pueden emplearse como materiales de revestimiento, aglutinantes, etc., incluso en una medida más amplia que los polietilenos producidos por procedimientos anteriores.
- 10.
15. Los polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, especialmente los que tienen viscosidades específicas elevadas, pueden mezclarse con los polietilenos de inferior peso molecular para comunicar rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas a los mismos. Los productos resinosos sólidos obtenidos mediante el
20. procedimiento de la presente invención pueden mezclarse - igualmente en cualesquiera proporciones deseadas con aceites hidrocarburos, ceras de parafina o petrolato, con ceras ésteras, con polibutilenos de elevado peso molecular y con
25. otros materiales orgánicos. Pueden disolverse o dispersarse pequeñas proporciones comprendidas entre el 0,01 y el - 1% aproximadamente, de los diversos polímeros de etileno - producidos por el procedimiento de la presente invención, en aceites lubricantes hidrocarburos para incrementar el -
30. índice de viscosidad y disminuir el consumo de aceite cuan

374237



do los aceites compuestos se empleen en motores; pueden componerse mayores cantidades de polietilenos con aceites de varias clases y para varios fines.

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

15. Los polímeros producidos por el presente procedimiento pueden someterse a tratamientos modificados químicos, tales como halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación mediante -- tratamiento con cloruro de sulfurilo, sulfonación y --
20. otras reacciones a las que puedan someterse los hidrocarburos.

N O T A

- La Patente de Introducción, que se solicita -- por diez años, para España, de acuerdo con la vigente --
25. Legislación, deberá recaer sobre "PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS CATALIZADA CON OXIDO DEL GRUPO 6a - HIDRURO METALICO ALCALINO-TERREO", citándose como fuente de Procedencia, la Patente americana nº 2.731.452, de Standard Oil Company (de Indiana), según las caracte-
30. rísticas esenciales de las siguientes:

374207



REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, que comprende las operaciones de poner en contacto una olefina normalmente gaseosa seleccionada entre la clase consistente en etileno, propileno y mezclas que contienen etileno y propileno, con el hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr, y Ba y un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica una temperatura de reacción comprendida entre 75 y 325°C aproximadamente, y la separación de un polímero así producido, que tiene un peso molecular de 300 por lo menos, aproximadamente.

15. 2ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 1ª, en el que dicho óxido es parcialmente prerreducido antes de su uso.

20. 3ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 1ª, que comprende la introducción de una proporción menor de hidrógeno, basado en dicha olefina, antes de haberse iniciado una sustancial polimerización de esta olefina, al objeto de iniciar una rápida y sustancial polimerización de la misma.

25. 4ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según reivindicación 1ª, que comprende las operaciones de poner en contacto etileno con el hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr y Ba y un óxido de un metal del grupo 6a de la

30.

374237



tabla periódica en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido, a una temperatura de reacción de 75 a 325°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.

5. 5ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 4ª, en el que dicho óxido es parcialmente prerreducido antes de su uso.
10. 6ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 4ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.
15. 7ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 4ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.
20. 8ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según reivindicación 1ª, que comprende las operaciones de poner en contacto etileno con el hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr y Ba y un óxido de un metal seleccionado entre el grupo consistente en cromo, molibdeno y tungsteno, en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido, a una temperatura de reacción de 75 a 325°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.
- 30.

374287



5. 9^a.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 8^a, en el que la concentración de etileno respecto a dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es del 2 al 10% en peso aproximadamente.
10. 10^a.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 9^a, en el que dicho óxido es parcialmente prerreducido antes de su uso.
15. 11^a.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según reivindicación 1^a, que comprende la puesta en contacto de etileno, en una concentración comprendida entre el 2 y el 10% en peso aproximadamente, en un medio de reacción hidrocarburo líquido, con el hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr y Ba y un catalizador que comprende 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 el citado hidruro y el referido catalizador óxido metálico de 0,01 a 10 en peso aproximadamente, a una temperatura de reacción de 130 a 260°C aproximadamente y a una presión de reacción comprendida entre 14,06 y 315,5 Kg/cm² patrón, aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.
- 20.
- 25.
- 30.

374287



5. 12ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 11ª, en el que el hidruro es cálcico, el medio de reacción líquido es benceno y el óxido metálico es un óxido de molibdeno prereducido, sustentado por gamma-alúmina.
10. 13ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 11ª, en el que el hidruro es bórico, el medio de reacción líquido es xileno y el óxido metálico es un óxido de cromo prereducido y sustentado por gamma-alúmina.
15. 14ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, que comprende la puesta en contacto de etileno, en una concentración del 2% en peso por lo menos, pero no superior al 10% en peso aproximadamente, en un medio de reacción hidrocarburo líquido, con hidruro cálcico y un catalizador que comprende una proporción mayor de un óxido metálico difícilmente reducible y una proporción menor de un óxido de molibdeno parcialmente prereducido, que tiene un estado de valencia medio comprendido entre 2 y 5,5 aproximadamente, a una temperatura de reacción de 230 a 275°C aproximadamente y una presión de reacción comprendida entre 14,06 y 315,5 kg/cm² patrón aproximadamente, y la separación de un polímero sólido así producido.
20. 15ª.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 14ª, en el que
25. 30.



77897

dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es benceno, el citado óxido de molibdeno está sustentando sobre gamma-alúmina y la relación entre CaH_2 y catalizador de óxido de molibdeno está comprendida entre 0,05 y 10 aproximadamente, en peso.

5.

16^a.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según la reivindicación 1^a, que comprende la puesta en contacto de etileno y propileno con un medio de reacción hidrocarburo líquido, un hidruro de un metal seleccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr y Ba y un catalizador que comprende una proporción mayor de un óxido metálico difícilmente reducible y una proporción menor de trióxido de molibdeno parcialmente prerreducido, a una temperatura de reacción de 75 a 325°C aproximadamente, y la separación de un producto resinoso normalmente sólido así producido.

10.

15.

17^a.- Proceso para la polimerización de olefinas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metálico alcalino-térreo, según reivindicación 1^a, que comprende la puesta en contacto de etileno y propileno en una relación molar comprendida entre 0,1 y 20 aproximadamente, con un medio de reacción hidrocarburo saturado, hidruro cálcico, un trióxido metálico del grupo 6a, sustentado y parcialmente prerreducido, siendo la relación en peso entre el hidruro cálcico y el trióxido de metal del grupo 6a sustentado de 0,05 a 10 aproximadamente, a una temperatura comprendida entre 75 y 325°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarbonoso, resinoso y tenaz así producido.

20.

25.

30.



- 18^a.- Proceso para la polimerización de olefi-
nas catalizada con óxido del grupo 6a - hidruro metáli-
co alcalino-térreo, según reivindicación 1^a, que compren-
de la puesta en contacto de propileno y un medio de reac-
ción hidrocarburo líquido con un hidruro de un metal se-
leccionado entre el grupo consistente en Be, Mg, Ca, Sr,
y Ba y un catalizador que comprende una proporción menor
de un óxido de un metal seleccionado entre el grupo con-
sistente en cromo, molibdeno y tungsteno, sustentado so-
bre una proporción mayor de un óxido metálico difícilmen-
te reducible, a una temperatura de reacción comprendida
entre 75 y 325°C, bajo presión elevada, y la separación
de un material hidrocarburo normalmente sólido así produ-
cido.
15. 19^a.- "PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFI-
NAS CATALIZADA CON OXIDO DEL GRUPO 6a - HIDRURO METALICO
ALCALINO-TERREO".

Según queda sustancialmente descrito en la pre

.../...

- 53 - 374287 P. 50



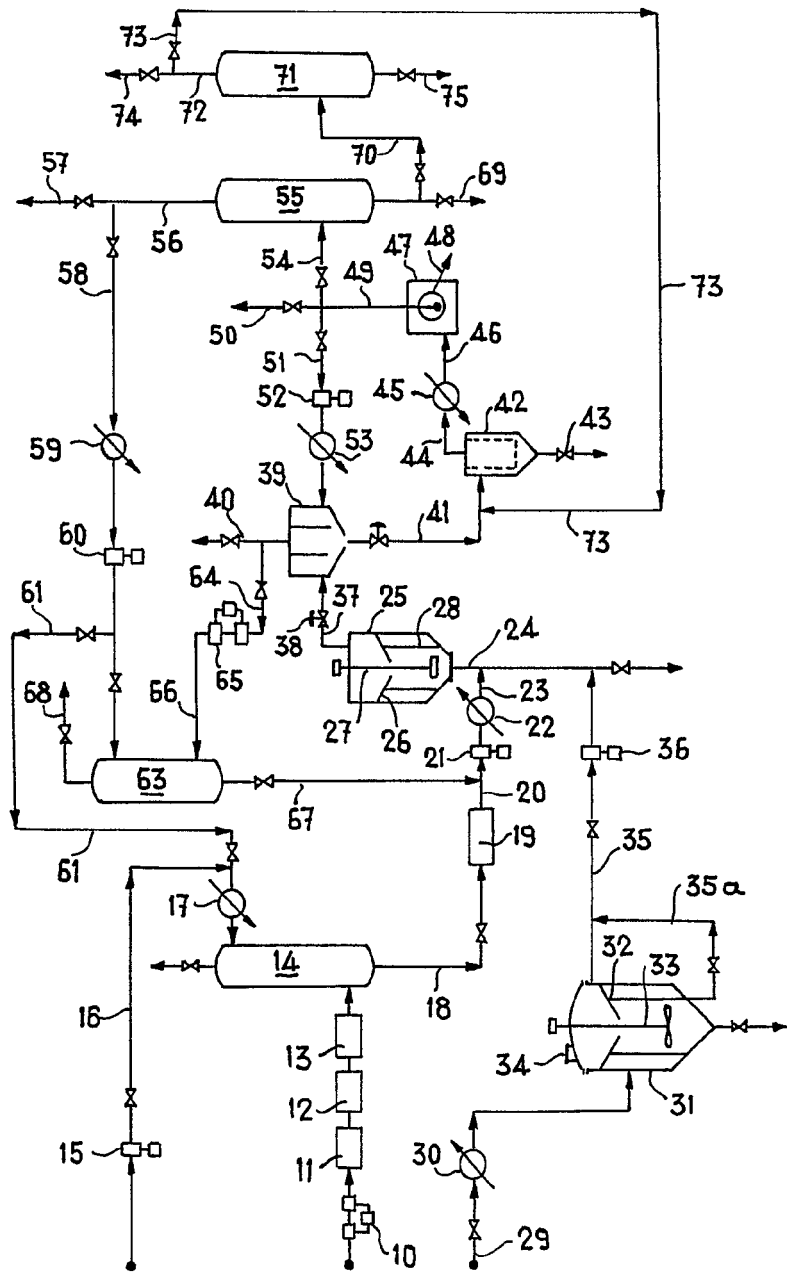
sente memoria que consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara, y dibujos.

Madrid, 5 de Diciembre de 1969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERO
P. P.

Firmado: M^a Dolores Jorquera



5010. 1964

Madrid.
UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.
P. P. FRANCISCO GARCIA CABREDO
P. P.

Escala variable

Firmador: M^a de los Rios Jorquera