



PATENTE DE INTRODUCCION

374289

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE POLIMERIZACION DE ETILENO CON CATALIZADOR  
COMPUESTO DE OXIDO METALICO DEL GRUPO 6a Y UN CARBURO  
ALCALINO-TERREO"

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., de nacionalidad española, con domicilio en P<sup>º</sup> de la Castellana, 20. MADRID-1.

374289

- 2 -

22



Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento de polimerización y particularmente con un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno en presencia de ciertos carburos metálicos y un material 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 ó U.

5.

Un objeto de la invención es proporcionar nuevos y muy útiles catalizadores y especialmente promotores ca-

10.

talizadores 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 obtenciones de polímero sólido son grandemente incrementadas, en comparación con las hasta ahora obtenibles exclusivamente mediante

15.

el uso de óxidos subhexavalentes de metales del grupo 6a. Otro objeto es proporcionar un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno en polímeros normalmente sólidos de elevado peso molecular, incluyendo materiales resinosos o plásticos. Otro objeto es proporcionar un procedimiento relativamente a baja temperatura y a baja presión para la conversión de gases que contienen etileno en materiales resinosos o plásticos de elevado peso molecular. Estos y otros objetos de mi invención resultarán evidentes con la siguiente descripción de la misma.

20.

Resumiendo, el procedimiento de la invención comprende la conversión de etileno principalmente en polímeros de elevado peso molecular y normalmente sólidos, mediante contacto con  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$  ó  $\text{BaC}_2$  y un catalizador que comprende uno o más de los óxidos de cromo, molibdeno, tungsteno o

25.

30.

374289

- 3 -

22



- uradio, por ejemplo un trióxido de molibdeno parcialmente reducido, extendido sobre un soporte. El procedimiento de la invención se efectúa a temperaturas comprendidas entre 100 y 350°C aproximadamente, y con mayor frecuencia entre 200 y 300°C y preferiblemente entre 230 y 280°C, aproximadamente. Las presiones de reacción pueden variarse entre el valor atmosférico y 1054,6 Kg./cm<sup>2</sup> o superiores, preferiblemente entre 14,06 y 351,5 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. 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 de medio de reacción y de disolvente para los productos de reacción sólidos. Adecuados medios de reacción líquidos incluyen varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xilenos. Sin embargo, la conversión de corrientes gaseosas que contienen etileno 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 ulterior uso.
- La práctica del presente procedimiento puede conducir a homopolímeros etilénicos similares a grasas dotados de una gama de pesos moleculares aproximados de 300 a 700, homopolímeros etilénicos análogos a ceras, que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) compreen



5. dada entre 1000 y 10.000 aproximadamente, y homopolímeros etilénicos resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$  de 10.000 a más de 300.000 [ $(\eta_{relativa} - 1) \times 10^5$ ]). Por el término "polietileno resinoso y tenaz", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, me refiero a un polímero que tiene un punto de fragilización inferior a  $-50^{\circ}\text{C}$  - (ASTM, Método D746-51T), una resistencia a los impactos superior a 2,97 Kg.-metro por cada 2,54 cm. de muesca
10. (ASTM, Método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) del 100%.

- El procedimiento de la presente invención puede emplearse para efectuar la copolimerización de etileno - con otros materiales copolimerizables y particularmente con propileno. Otros materiales polimerizables, tales como
15. n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno, perfluoroetileno, 3,3,3-trifluoro-1-propeno, perfluorobutadieno, acetileno, isopreno, etc., pueden cargarse con etileno en la zona - de polimerización, ordinariamente en proporciones comprendidas entre el 1 y el 25% aproximadamente en volumen, basado en el volumen del etileno.
- 20.

- El empleo de carburo cálcico o sus equivalentes en la zona de reacción tiene numerosas e importantes consecuencias prácticas, en comparación con procedimientos en los que dichos catalizadores óxidos metálicos se emplean solos. Así, en presencia de carburo cálcico y catalizador óxido metálico, pueden obtenerse elevadas producciones - de polímeros sólidos a partir de etileno, el catalizador óxido metálico puede funcionar bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, el catali-
- 25.
- 30.



374289

- zador óxido metálico retiene una fuerte actividad de polimerización durante un largo periodo de tiempo (larga duración del catalizador), pueden producirse fácilmente polímeros dotados de deseables niveles de propiedades físicas y químicas mediante control de las variables de reacción, etc., como se verá en la detallada descripción y en los ejemplos de realización que más adelante se exponen.
- 5.
- La función o funciones del carburo en mi procedimiento no se comprenden bien. Así, el carburo cálcico por sí solo no es un catalizador para la polimerización de etileno bajo las condiciones aquí descritas. Sin embargo, el carburo cálcico funciona conjuntamente con los catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a incrementando la productividad (obtención de polímero) de dichos catalizadores, a veces prodigiosamente.
- 10.
- 15.
- El etileno puede convertirse en polímeros normalmente sólidos mediante su contacto con el carburo metálico y un catalizador en el que el metal del grupo 6a se encuentra inicialmente presente como trióxido en lugar de como óxido de metal del grupo 6a subhexavalente, lo cual es esencial cuando no se emplea ningún carburo metálico en la zona de reacción.
- 20.
- Los catalizadores de óxidos metálicos del grupo 6a pueden extenderse o sustentarse sobre óxidos metálicos difícilmente reducibles, por ejemplo sobre alúmina, óxido de titanio, óxido de zirconio, sobre soportes de sílice, tales como gel de sílice, kieselguhr, diatomita y similares; sobre sílice-alúmina, aluminosilicatos, tales como varias arcillas y tierras blanqueadoras; e incluso sobre carbón adsorbente, el cual no es, sin embargo, preferible.
- 25.
- 30.



- La proporción de carburo metálico empleada puede variar entre 0,1 y 10 partes aproximadamente en peso, por parte en peso del catalizador de óxido metálico (peso total de catalizador sólido.); la preferida relación en peso entre carburo metálico y catalizador óxido metálico es
5. tá comprendida entre 0,5 y 5 aproximadamente. Las proporciones óptimas pueden determinarse fácilmente en casos específicos mediante simples ensayos a pequeña escala con los materiales de alimentación específicos, medio de reacción
10. líquido, relación entre medio de reacción y catalizador, catalizador, temperatura, presión y naturaleza de los productos que se deseen. De ordinario, el carburo metálico se emplea en proporciones comprendidas entre 1 y 5 partes en peso aproximadamente, por parte en peso de catalizador de óxido de molibdeno, en unas relaciones entre
15. medio de reacción líquido y catalizador comprendidas entre 5 y 3000 volúmenes aproximadamente, o más, de medio líquido, por parte en peso de catalizador.

- El carburo metálico puede utilizarse de una
- 201 de varias maneras para prolongar la duración del catalizador óxido metálico sustentado. Así, el carburo metálico puede reducirse a pastillas con el catalizador óxido metálico sustentado, antes o después del acondicionamiento, mediante reducción del catalizador óxido metálico como se describe más adelante. El carburo metálico
25. puede introducirse en la zona de reacción como componente separado, es decir, menos íntimamente asociado con el catalizador respecto a la asociación que se obtiene mediante el uso de pastillas disgregadas que comprenden catalizador sustentado y carburo metálico. Cuando el catalizador
- 30.

374289

- 7 -

22



5. óxido se introduce separadamente, el acondicionamiento y la reducción se efectúan antes o después de la adición del carburo metálico. Esto puede usarse también ventajosamente como desecador por contacto y/o promotor en la preparación de la alimentación y medio líquido para la reacción de polimerización.

10. Las proporciones relativas entre soporte y óxido metálico catalítico no son críticas, pudiendo variar dentro de una gama relativamente amplia, de tal manera que cada uno de ellos se encuentre presente en proporciones del 1% en peso aproximadamente, por lo menos. Las habituales relaciones entre óxido metálico y soporte son del orden de 1:20 a 1:1 aproximadamente, o de 1:10 aproximadamente. Se puede emplear catalizadores de alúmina-  
15. óxido metálico acondicionados, compuestos de una base de gamma-alúmina que contiene aproximadamente del 1 al 50%, y preferiblemente del 5 al 35% ó aproximadamente el 10% de óxido metálico sustentado sobre aquélla.

20. Los soportes de gamma-alúmina, óxido de titanio y óxido de zirconio para estos catalizadores pueden prepararse de cualquier manera conocida y los óxidos de molibdeno u otro metal del grupo 6a pueden incorporarse de igual modo, o depositarse, en el soporte, de cualquier manera conocida, por ejemplo como se describe en la  
25. patente estadounidense nº 2.692.257, de Alex Zletz, y la patente estadounidense nº 2.692.258, de Alan K. Roebuck y Alex Zletz, ambas depositadas el 28 de abril de 1.951. Puede emplearse catalizadores de hidroformación del grupo  
30. 6a, usándose la palabra "hidroformación" para indicar procedimiento del tipo descrito en las patentes estadou

374289

22



nidenses Nos. 2.320.147; 2.388.536; 2.357.332, etc.

5. El óxido de molibdeno u otro compuesto de molibdeno-oxígeno puede encontrarse presente como sal, tal como molibdato de cobalto, que puede incorporarse en la base catalítica de cualquier manera conocida, por ejemplo mediante impregnación, coprecipitación, cogelificación y/o absorción, y la base de catalizador y/o catalizador terminado pueden ser térmicamente estabilizador por métodos anteriormente empleados en la preparación de catalizadores de hidroformación o de hidrorrefinado. Los catalizadores de molibdato de cobalto pueden prepararse como se describe en las patentes estadounidenses Nos. 2.393.288; 2.486.361; etc. También pueden emplearse sales de cobalto, calcio, níquel y cobre de ácidos crómico, -
10. tungstico y uránico, con o sin soporte.
- 15.

20. El catalizador puede estabilizarse con sílice (patentes estadounidenses Nos. 2.437.532-3) o con ortofosfato de alúmina (patentes estadounidenses Nos. 2.440.236 y 2.441.297) u otros catalizadores o modificadores conocidos. El catalizador puede contener óxido cálcico (patentes estadounidenses Nos. 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 apreciables proporciones de óxido de zirconio o de titanio (patentes estadounidenses Nos. 2.437.531-2)
25. Pueden encontrarse presentes en proporciones menores, inferiores al 10% en peso del catalizador total, óxidos de otros metales, como magnesio, níquel, zinc, vanadio, torio, hierro, etc.

30. Aunque, como queda dicho, no ha de efectuarse -

374289



- ningún tratamiento de reducción sobre los catalizadores óxidos metálicos cuando se emplean en presencia de los carburos metálicos, es preferible en la práctica comercial un tratamiento de reducción o acondicionamiento. -
5. Este tratamiento de acondicionamiento o reducción del óxido de metal del grupo 6a hexavalente se efectúa preferiblemente con hidrógeno, aunque pueden emplearse otros - agentes reductores, tales como monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.), dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogenables, etc. El hidrógeno puede emplearse como agente reductor a temperaturas comprendidas entre 350 y 850°C aproximadamente, aunque se emplea con más frecuencia a temperaturas del orden de 450 a 650°C. La presión parcial de hidrógeno en la operación de reducción o acondicionamiento puede variar entre presiones subatmosféricas, por ejemplo de incluso 0,007 Kg/cm<sup>2</sup> (absoluta), y presiones relativamente elevadas de hasta 210,9 Kg/cm<sup>2</sup> ó mayores aún.
10. Las operaciones de reducción más simples pueden efectuarse con hidrógeno a presión atmosférica aproximadamente.
15. La reducción parcial del catalizador óxido - metálico en el que el metal se encuentra presente en estado hexavalente, puede efectuarse en presencia del promotor carburo, antes del contacto de la combinación de catalizadores con etileno. Puede eliminarse o reducirse sustancialmente un periodo de inducción, que a veces tiene lugar antes de que se inicie la polimerización del etileno, introduciendo a presión hidrógeno en el reactor -
- 20.
- 25.
- 30.



que contiene al disolvente, etileno, catalizador óxido metálico y carburo metálico, por ejemplo a unas presiones - de hidrógeno comprendidas entre 0,7 y 63,28 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, y preferiblemente entre 7,03 y 28,12 Kg/cm<sup>2</sup>; bajo estas condiciones, una pequeña proporción del etileno se reduce a etano.

- 5.
- El hidruro lítico-alumínico, un agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa a los catalizadores que contienen óxidos metálicos hexavalentes del grupo 6a, incluso a temperaturas tan bajas como de 35°C, aunque en general pueden emplearse unas temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C aproximadamente. En la práctica, por ejemplo, se trata un catalizador que contiene MoO<sub>3</sub> libre o químicamente combinado (por ejemplo, combinado como en CoMoO<sub>3</sub>) con una suspensión de LiAlH<sub>4</sub> en un hidrocarburo líquido con relaciones en peso de 0,2 a 1 aproximadamente de LiAlH<sub>4</sub> por peso de catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H<sub>2</sub>) es eficaz para reducir y acondicionar catalizadores óxidos de metales hexavalentes del grupo 6a, tales como MoO<sub>3</sub>, a temperaturas superiores a unos 180°C, pudiendo emplearse en las mismas proporciones que el LiAlH<sub>4</sub>.

- 10.
- 15.
- 20.
- El tratamiento de acondicionamiento y reducción del óxido metálico del grupo 6a (en ausencia del promotor - de carburo metálico) puede seguirse y controlarse por análisis con solución de sulfato cármico -ácido sulfúrico, por medio de lo cual puede determinarse con precisión el estado de valencia medio del óxido de molibdeno o de otro metal - en el catalizador. Para determinar el estado de valencia - medio de metales como el molibdeno en catalizadores tales - como MoO<sub>3</sub> parcialmente reducido y sustentado sobre óxidos - metálicos difícilmente reducibles, tales como gamma-alúmina,
- 25.
- 30.

374289 - 11 -



- es necesario conocer el contenido total del molibdeno y el número de miliequivalentes de un reactivo de oxidación - standard requerido para reoxidar el óxido de molibdeno - parcialmente reducido a  $\text{MoO}_3$ . Un adecuado procedimiento
5. 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 de sulfato cérico 0,1 N y 25 ml de ácido sulfúrico 1:1. Esta mezcla se deja reposar a
10. temperatura ambiente durante 4 días con frecuente agitación. Este intervalo se seleccionó de manera arbitraria inicialmente, pero luego demostró ser un tiempo más que suficiente para que tuviese lugar la oxidación. El residuo sólido es luego filtrado y se determina el exceso
15. de solución cérica mediante adición de un exceso de solución ferrosa standard, que a su vez es titulada con solución cérica standard usando ortofenantrolina ferrosa como indicador. El total de molibdeno en la muestra se determina disolviendo ésta en una solución de ácido
20. sulfúrico - ácido fosfórico, reduciendo el molibdeno en un reductor Jones, captando la solución reducida en alumbre férrico y titulando el resultante ion ferroso con solución standard de sulfato cérico. De los valores obtenidos, puede determinarse el estado de oxidación del
25. molibdeno.

La reducción parcial del trióxido de metal - del grupo 6a se efectúa hasta una medida en que el estado de valencia medio del metal en el catalizador terminado quede comprendido dentro del orden de 2 a 5,5 -

30. y preferiblemente de 3 a 5, aproximadamente.



- El polímero formado en la reacción de polimerización ha de ser retirado continua o intermitentemente - de las partículas del catalizador, preferiblemente por - medio de disolventes, siendo ordinariamente necesario -
5. o deseable acondicionar una superficie de catalizador que ha sido así liberada en cierta medida de polímero, antes de que se emplee de nuevo para efectuar una polimerización. Cuando el catalizador ya no puede hacerse suficientemente activo por simple separación de polímero y acondiciona-
10. miento con un gas reductor, como anteriormente se describe, puede regenerarse mediante extracción con agua, sales amónicas o ácidos acuosos diluidos, quemando seguidamente los depósitos combustibles del mismo con oxígeno, seguido de las operaciones de incorporación de carburo metálico
15. y acondicionamiento, como se describe anteriormente. Puede practicarse la detoxificación de los catalizadores mediante tratamiento con soluciones acuosas diluidas de perácidos tales como ácidos permolibdico, pervanádico o pertúngstico, seguido de acondicionamiento con hidrógeno de los
20. catalizadores e incorporación de promotor de carburo metálico.

- Los catalizadores pueden emplearse en varias - formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microsferas, pasta de filtro desmenuzada, terrones o pastillas configuradas. Una forma conveniente en la que pueden emplearse los catalizadores es como gránulos de una -
25. gama de tamaños de 20 a 100 mallas por cada 2,54 cm aproximadamente.

- El material de carga para el presente procedimiento de polimerización comprende preferible y esencial-
- 30.



374289

- mente etileno. Los materiales de carga etilénicos pueden contener hidrocarburos inertes, tales como en las corrientes gaseosas de refinería, por ejemplo metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es preferible emplear
5. unos materiales de carga etilénicos tan puros y concentrados como puedan obtenerse. 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
10. y propileno puede variarse dentro de la gama comprendida entre 0,1 y 20 aproximadamente. El material de carga puede contener otros componentes, tales como dióxido de azufre, monóxido de carbono, pequeñas proporciones de hidrógeno, etc., pudiendo contener otros materiales polimerizables, tales como butileno, acetileno, t-butiletileno,
15. isopreno, etc.

- Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, dióxido de carbono, agua o compuestos de azufre orgánicos en contacto con el catalizador.
- 20.

- En general, la polimerización puede efectuarse en el presente procedimiento a temperaturas de 100 a - 350°C aproximadamente. El incremento de la temperatura de polimerización tiende a reducir el peso molecular -
25. medio y la densidad del polímero producido por el procedimiento. Ordinariamente, la polimerización se efectúa en el presente procedimiento a temperaturas de 200 a - 300°C ó en la preferida gama más estrecha de 230 a 280°C aproximadamente. El uso conjunto de temperaturas de po
30. limerización de 200 a 300°C aproximadamente y un medio



de reacción hidrocarburo líquido tal como benceno, tolueno, xilenos, decalina o decalinas metílicas, es altamente deseable en la producción de polímeros etilénicos dotados de viscosidades específicas ( $\times 10^5$ ) que varían por término medio de 10.000 a 30.000 aproximadamente, en operaciones continuas.

El procedimiento de la presente invención - puede realizarse incluso a presión atmosférica, aunque generalmente se realiza a presiones de 14,06 Kg/cm<sup>2</sup> ó superiores. El límite superior de la presión de polimerización viene impuesto por consideraciones económicas y limitaciones de equipo, pudiendo ser de 703,1 Kg/cm<sup>2</sup>, 1406,2 Kg/cm<sup>2</sup> ó incluso superior. Una gama de presiones de polimerización generalmente útil y económicamente deseable es la comprendida entre 35,15 y 351,5 Kg/cm<sup>2</sup> y preferiblemente entre 35,15 y 140,62 Kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo de 70,3 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

El tiempo de contacto o velocidad espacial - que se emplea en el procedimiento de polimerización se seleccionará con referencia a las otras variables del mismo, catalizadores, tipo específico de producto deseado y grado de conversión etilénica deseado en cualquier operación o paso determinados sobre el catalizador. En general, esta variable es fácilmente ajustable para obtener los resultados deseados. En operaciones en las que el material de carga etilénico se hace fluir continuamente en contacto y fuera de contacto con el catalizador sólido, unas adecuadas velocidades espaciales horarias de líquido se seleccionan ordinariamente entre 0,1 y 10 volúmenes, preferiblemente 0,5 a 5 ó 2 volúmenes aproxima

374289<sup>15</sup> -



- madamente de solución etilénica en un medio de reacción líquido, que es generalmente un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xilenos o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como decalina (decahidronaftaleno). La proporción de etileno en tales soluciones puede ser del orden del 2 al 50% en peso, 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% en peso aproximadamente, el peso molecular y la viscosidad en estado fundido de los productos polímeros descienden marcadamente. El ritmo de polimerización de etileno tiende a aumentar al incrementarse la concentración del etileno en el medio de reacción líquido. Sin embargo, el ritmo de polimerización de etileno para formar polímeros normalmente sólidos, de elevado peso molecular, no deberá ser tal que se produzcan dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan sustancialmente su solubilidad en el citado medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción, ordinariamente hasta el 5-7% en peso aproximadamente, con exclusión de las cantidades de productos polímeros que son selectivamente adsorbidas por el catalizador. Aunque pueden usarse concentraciones etilénicas superiores al 10% en peso en el medio de reacción líquido, unas soluciones de polímero etilénico superiores al 5-10% en el medio de reacción resultarán muy viscosas y difíciles de manipular, pudiéndose producir ordinariamente un grave agrietamiento o cuarteamiento de las partículas o fragmentos sólidos de catalizador de óxido metálico, con el resultado del arrastre de catalizador
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374289



como fijas con la solución de los productos de polimerización, y una gran pérdida de catalizador del reactor.

5. En operaciones por cargas, se emplean periodos de operación comprendidos entre media y diez horas aproximadamente, de ordinaria entre 1 y 4 horas, cargándose el autoclave de reacción con etileno adicional al descender la presión como resultado de la reacción de conversión de etileno.

10. La relación en peso entre disolvente y catalizador puede variarse entre 5 y 3.000 aproximadamente, o incluso más, para sistemas de reacción continuos. El empleo de elevadas relaciones entre disolventes y catalizador, que es posible por la presencia de carburo cálcico en la zona de reacción, es muy importante para evitar el ensuciado del catalizador por producto de reacción resinosos.

15. El etileno puede polimerizarse en fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido mediante contacto con carburo cálcico (o carburos similares) 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, para obtener unos incrementados ritmos de conversión etilénica y para la continua retirada de productos de conversión sólidos del catalizador, es deseable efectuar la conversión de etileno en presencia de adecuados medios de reacción líquidos. El medio de reacción líquido puede emplearse también como medio de contacto del etileno con catalizador, preparando una solución de etileno en el citado medio de reacción líquido y poniendo en contacto la resultante

20.

25.

30.



374209

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.

5. Pueden emplearse varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que sean líquidas y sustancialmente inertes - bajo las condiciones de reacción 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-p-cimeno. También puede emplearse el tetrahidronaftaleno. Además, yo puedo emplear hidrocarburos aromáticos tales como etil benceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno, etil-xilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Pueden obtenerse adecuadas fracciones de hidrocarburos aromáticos mediante la extracción selectiva de naftas aromáticos, de operaciones de hidrogenación como destilados o fondos, de fracciones de materiales cíclicos de operaciones de cracking, etc.
- 10.
- 15.
- 20.

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

30. También pueden emplearse ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como medio de reacción hidrocarburo líquido en el presente procedimiento. Así, puedo emplear

374289

22 EN 1970

5. varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) - que sean líquidos bajo las condiciones de reacción de poli-  
merización y que no se agrieten sustancialmente bajo dichas  
condiciones. Pueden utilizarse alcanos o cicloalcanos puros  
o mezclas comercialmente obtenibles, liberadas de conta-  
minadores de catalizador. Por ejemplo, yo puedo emplear  
naftas o querosones de primera destilación que contengan  
alcanos y cicloalcanos. Específicamente, puede emplear -  
alcanos líquidos o licuados, tales como n-pentano, n-hexano,  
10. 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetil-  
pentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclo-  
hexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, me-  
tildecalinas, dimetildecalinas y similares.

15. También puede emplearse un medio de reacción -  
hidrocarburo líquido que comprende olefinas líquidas, por  
ejemplo n-hexenos, ciclohexeno, 1-octeno, hexadecenos y  
similares.

20. Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos sobre la superficie del cataliza-  
dor o polímeros etilénicos similares a grasas pueden fun-  
cionar en cierta medida como medio de reacción hidrocarburo  
licuado, pero es altamente deseable añadir un hidrocarburo  
reductor de viscosidad, tales como los anteriormente men-  
cionados, a dicho medio en la zona de reacción.

25. El medio de reacción hidrocarburo líquido deberá  
liberarse de contaminadores antes de su uso en la presente  
invención mediante tratamiento con ácido, por ejemplo con  
ácido p-toluenosulfónico anhídrido, ácido sulfúrico, ácido  
fosfórico, o por tratamientos equivalentes, por ejemplo  
30. con haluros aluminicos u otros catalizadores Friedel-Crafts,



- anhidrido 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<sup>a</sup>, etc., o mediante combinaciones de tales tratamientos.
5. Los xilenos C.P. pueden purificarse mediante -  
reflujo con una mezcla de catalizador de  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{LiAlH}_4$  (50 cm<sup>3</sup> de xileno - 1 g de catalizador - 0,2 g de  $\text{LiAlH}_4$ ) a presión atmosférica, seguido de destilación de los xilenos. Puede conseguirse una purificación más efectiva aún del disolvente calentándolo aproximadamente a -  
225 - 250°C con sodio e hidrógeno ó NaH en un recipiente a presión.
10. El control de la temperatura a lo largo del procedimiento de conversión de etileno puede efectuarse fácilmente debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa líquida dotada de una capacidad térmica relativamente elevada. El medio de reacción hidrocarburo líquido puede enfriarse mediante cambio térmico indirecto dentro -  
o fuera de la zona de reacción.
15. Cuando se emplean disolventes tales como xilenos, puede producirse cierta alquilatación de los mismos mediante el etileno bajo las condiciones de reacción. El propileno es un agente alquilatador mucho más reactivo -  
que el etileno y, cuando se encuentra presente propileno 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 ella mediante destilación fraccional y, si se desea,
- 20.
- 25.
- 30.

374289



puede devolverse a la zona de polimerización.

5. El procedimiento de esta invención puede realizarse con equipo convencional, por ejemplo en recipientes a presión provistos de agitadores, para efectuar el contacto del catalizador y el carburo con el medio de reacción líquido y el etileno. Para una operación en fase vapor, pueden usarse capas fijas o fluidicadas de catalizador - en pastillas o pulverizado, respectivamente, en torres de reacción de diseño convencional.
10. La solución de polietileno sólidos o interpolímero de etileno con un monómero puede recuperarse enfriando dicha solución a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C aproximadamente, y con mayor frecuencia de 20 a 30°C y filtrando el polímero precipitado. La precipitación del polímero sólido de la solución puede inducirse también mediante adición de antidisolventes, por ejemplo alcoholes, cetonas, etc.
15. Como variante, la solución de polímero sólido puede mezclarse con agua caliente y vapor de agua sobrecalentado para efectuar una rápida vaporización del disolvente del polímero sólido. La suspensión acuosa de polímero puede concentrarse por métodos convencionales para producir una suspensión que contiene aproximadamente del 10 al 15% en peso de polímero, que ulteriormente puede -
20. centrifugarse para producir un polímero que contiene una proporción menor de agua, pudiendo secarse luego minuciosamente en un equipo convencional.
25. Los siguientes ejemplos se destinan a ilustrar la invención, pero sin limitarla.
30. Los ejemplos se efectuaron en un autoclave de



- 100 ml provisto de un agitador del tipo de estribo magnéticamente accionado, que se movía alternativamente a través del medio de reacción líquido, manteniendo en suspensión al catalizador y al promotor de carburo. En cada
5. ejemplo (a excepción del nº 5) se empleó un catalizador - de un 8% en peso de óxido de molibdeno sobre gamma-alúmina, prerreduciéndose antes de su uso con una corriente de hidrógeno seco a presión atmosférica y a 480°C, pasando - dicho hidrógeno a razón de unos 5 litros por hora sobre
10. 1 a 5 g de catalizador durante un total de 16 horas. Se empleó xileno purificado como medio de reacción líquido en los ejemplos 1 a 4. El material de carga etilénico - era un producto comercial que había sido deshidratado - sobre sulfato cálcico anhidro y descarbonatado mediante
15. contacto con hidróxido sódico - amianto.

- Los importantes efectos de los promotores de carburo se apreciarán teniendo en cuenta la siguiente - información. En una operación en la que se empleó el - mismo procedimiento que en los ejemplos, usando el mismo
20. catalizador y disolvente, se obtuvo 0,5 g de polímero etilénico sólido por gramo de catalizador de óxido de molibdeno - alúmina a 230°C y una presión parcial etilénica de 70,3 Kg/cm<sup>2</sup>, continuándose la reacción hasta que no pudieron absorberse más cantidades de etileno -
25. en la mezcla de reacción.

#### Ejemplo 1

- Se cargó el autoclave con 1 g del catalizador de óxido de molibdeno - alúmina prerreducido (polvo de 20 a 85 mallas), 1 g de carburo cálcico comercial y 50 cm<sup>3</sup>
30. de xilenos purificados, se desplazó el aire con hidrógeno



- y se calentó el contenido del reactor a 254°C, después de lo cual se inyectó etileno a una presión inicial de 59,4 Kg/cm<sup>2</sup>. Se volvió a introducir etileno a presión en el autoclave de vez en cuando para mantener la presión inicial. El periodo de reacción total fué de 21 horas. Después de la reacción, se dejó enfriar el autoclave a temperatura ambiente, se purgó gas a presión atmosférica, se abrió el autoclave y se mezcló cuidadosamente su contenido con agua. Se transfirió una mezcla del catalizador y del polímero humedecido con xilenos disolventes a un filtro y se lavó con xilenos a temperaturas ambiente. Luego se extractó continuamente el precipitado con xilenos hirvientes para extraer el polímero sólido del catalizador. Al completarse la extracción, la solución caliente de polímero sólido en xilenos fué vertida en un volumen igual de acetona para precipitar el polímero sólido. Este procedimiento produjo 4,2 g de un polímero etilénico sólido blanco y tenaz, que se transformó en una película tenaz y flexible. La viscosidad específica del polímero era de 17.700, su viscosidad en estado fundido era de  $5 \times 10^5$  poises y la densidad a 24°C era de 0,964. El primer filtrado producido en el proceso de elaboración de polímero contenía pequeñas proporciones de polímeros etilénicos similares a grasas y algunos xilenos alquilatados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

#### Ejemplo 2

- Se cargó el autoclave con 1 g del catalizador de óxido de molibdeno - alúmina prerreducido (pólvo de 20 a 80 mallas), 3 g de carburo cálcico comercial triturado y 50 cm<sup>3</sup> de xilenos purificados. Los métodos de
- 30.

374239-



- realización de la reacción y de elaboración del producto fueron iguales a los del ejemplo 1. La reacción se efectuó a 255°C y a una presión parcial etilénica de 61,86 Kg/cm<sup>2</sup> durante 280 minutos. La reacción produjo
5. 3,82 g de un polímero etilénico blanco y tenaz que se transformó en una película flexible y tenaz, junto con pequeñas proporciones de polímero etilénico similar a la grasa y de xilenos alquilados. El polímero etilénico sólido tenía una viscosidad en estado fundido de
10.  $7,4 \times 10^6$  poises y una densidad a 24°C de 0,962.

Ejemplo 3

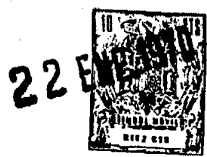
- Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero se empleó carburo bórico en lugar del carburo cálcico. La elaboración de los productos de reacción para obtener el polímero etilénico sólido se efectuó
15. como en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

- Se empleó carburo estróncico en lugar del carburo cálcico del procedimiento del ejemplo 1, para producir un polímero etilénico sólido.
- 20.

Ejemplo 5

- Se cargó el reactor con 1 g de óxido de molibdeno al 8% en peso sustentado sobre gamma-alúmina, que había sido calcinada pero no prerreducida, 2,0 g de carburo cálcico y 50 cm<sup>3</sup> de tolueno purificado, calentándose con agitación a 300°C. Luego se inyectó etileno en el reactor a una presión parcial de 26,36 Kgs/cm<sup>2</sup>. La caída de presión total del etileno durante 21 horas fué de 39,72 Kg/cm<sup>2</sup>, con el resultado de la
25. producción de 1,37 g de polímero etilénico sólido por
- 30.



374289

gramo del catalizador de óxido de molibdeno sustentado.

5. Puedo emplear catalizadores de óxidos metálicos del grupo 5a en lugar de los óxidos metálicos del grupo 6a en el presente procedimiento, concretamente óxidos de vanadio, columbio y tantalio, permaneciendo el procedimiento por lo demás inalterado en todos los aspectos esenciales.

10. Los polímeros producidos mediante el procedimiento de esta invención pueden someterse a cualquier tratamiento secundario que pueda desearse, para adaptarlos a usos particulares o comunicarles propiedades deseadas. Así los polímeros pueden extrusionarse, molerse mecánicamente, transformarse en películas o fundirse o convertirse en esponjas ó látexes. Pueden incorporarse

15. antioxidantes, estabilizadores, rellenos, extensores, plastificadores, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc., en los copolímeros de polietileno o etileno y/o en los alquilatos o "grasas" subproductos. Los polietilenos pueden emplearse como materiales de revestimiento,

20. aglutinantes, etc., en una medida mayor aún que los polietilenos producidos por procedimientos anteriores.

25. Los polímeros producidos por el procedimiento de la presente invención, especialmente los polímeros - dotados de elevadas viscosidades específicas 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 procedimiento de la presente invención pueden mezclarse igualmente en cualquiera

30. proporciones deseadas con aceites hidrocarburos, ceras

374289



- tales como parafínicas o de 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 el 1% aproximadamente de algunos de los diversos polímeros de etileno 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.
- 5.
- 10.

- Los productos que tienen un peso molecular de 50.000 ó más, obtenidos mediante 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 dotado de una viscosidad específica  $\times 10^5$  de 50.000 aproximadamente en 1 litro de xilenos y a una temperatura próxima al punto de ebullición, produce una solución extremadamente viscosa.
- 15.
- 20.

- Los polímeros producidos por el presente procedimiento pueden someterse a tratamientos modificadores químicos, tales como halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación, por ejemplo mediante tratamiento con cloruro de sulfurilo, sulfonación y otras reacciones a las que pueden someterse los hidrocarburos.
- 25.

N O T A.

30. La Patente de Introducción, que se solicita por

374289<sup>6</sup> -

22 ENE 1950

- veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO DE POLIMERIZACION DE ETILENO CON CATALIZADOR COMPUESTO DE OXIDO METALICO DEL GRUPO 6a Y UN CARBURO ALCALINO-TÉRREO", citándose -
5. como Fuente de Procedencia la Patente americana número 2.710.854, de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

10. 1ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, que comprende la puesta en contacto de etileno con un carburo de un metal seleccionado entre el grupo consistente en calcio, estroncio y bario y un catalizador que comprende esencialmente un
15. óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica a una temperatura de reacción comprendida entre 100 y - 350°C aproximadamente, y la separación de un polímero así producido, que tiene un peso molecular de 300 aproximadamente, por lo menos.
20. 2ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 1ª, en el que dicho óxido es parcialmente prerreducido antes de su uso.
25. 3ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según reivindicación 1ª, que comprende la puesta en contacto de etileno con un carburo de un metal seleccionado entre el grupo consistente
30. en calcio, estroncio y bario y un catalizador que -

22 ENE



374-27-200

- comprende esencialmente un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido, a una temperatura de reacción comprendida entre 100 y 350°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo normalmente sólido así producido.
- 5.
- 4ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 3ª, en el que dicho óxido es parcialmente prerreducido antes de su uso.
- 10.
- 5ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 3ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.
- 15.
- 6ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 3ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.
- 20.
- 7ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según reivindicación 1ª, que comprende la puesta en contacto de etileno en un medio de reacción hidrocarburo líquido con carburo cálcico y un catalizador que comprende esencialmente un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica a una temperatura de reacción comprendida entre 200 y 300°C aproximadamente, y a una presión de reacción de 14,06 Kg/cm<sup>2</sup> patrón aproximadamente, por lo menos, y la separación de un material hidrocarburo resinoso nor
- 25.
- 30.



374229

malmente sólido, así producido.

5. 8ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 7ª, en el que dicho catalizador comprende esencialmente óxido de molibdeno sustentado sobre un soporte de óxido metálico difícilmente reducible, teniendo el molibdeno de dicho óxido de éste una valencia positiva comprendida entre 2 y 5,5 aproximadamente.
10. 9ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según reivindicación 1ª 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 un carburo de un metal seleccionado entre el grupo consistente en calcio, estroncio y bario y un catalizador que comprende esencialmente una proporción menor de un óxido de un metal del grupo 6a de la tabla periódica sustentado sobre una proporción mayor de un óxido metálico difícilmente reducible, a una temperatura de reacción comprendida entre 200 y 300°C aproximadamente y a una presión de reacción de 14,06 Kg/cm<sup>2</sup> a 315,5 Kg/cm<sup>2</sup> patrón aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo resinoso normalmente sólido así producido.
15. 10ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 9ª, en el que el carburo es cálcico, el medio de reac-

22 ENE 1910

374289<sup>29</sup> -

5. ción líquido es un hidrocarburo aromático, el catalizador comprende esencialmente óxido de molibdeno, en el que el molibdeno tiene una valencia positiva comprendida entre 2 y 5,5 aproximadamente, y la relación entre carburo cálcico y dicho catalizador es de 0,1 a 10 aproximadamente.
10. 11ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 10ª, en el que el óxido metálico difícilmente reducible es gamma-alúmina.
15. 12ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según reivindicación 1ª que comprende la puesta en contacto de etileno con un carburo de un metal seleccionado entre el grupo consistente en calcio, estroncio y bario y un catalizador que comprende esencialmente un óxido de molibdeno en presencia de un medio de reacción hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción comprendida entre 100 y 20. 350°C aproximadamente, y la separación de un material hidrocarburo normalmente sólido así producido.
25. 13ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según reivindicación 12ª, en el que dicho óxido es parcialmente reducido antes de su uso.
30. 14ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación



12ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.

5. 15ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que dicho medio de reacción hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.

10. 16ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que dicho óxido de molibdeno está sustentado sobre una proporción mayor de un óxido metálico difícilmente reducible.

15. 17ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 16ª, en el que dicho óxido metálico difícilmente reducible es gamma-alúmina.

20. 18ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que el carburo metálico es cálcico.

25. 19ª.- Proceso de polimerización de etileno con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que el carburo metálico es bórico.

30. 20ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que el carburo metálico es estróncico.



374289

5. 21ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo - 6a y un carburo alcalino-térreo, según la reivindicación 12ª, en el que dicho óxido de molibdeno está sustentado sobre una proporción mayor que un óxido metálico difícilmente reducible, el carburo metálico es cálcico y la relación en peso entre el carburo cálcico y el catalizador de óxido de molibdeno es de 0,5 a 5 aproximadamente.
10. 22ª.- Proceso de polimerización de etileno - con catalizador compuesto de óxido metálico del grupo - 6a y un carburo alcalino-térreo según reivindicación 1ª, que comprende la puesta en contacto de etileno con un carburo de un metal seleccionado entre el grupo consistente en calcio, estroncio y bario y un catalizador que comprende esencialmente un óxido de molibdeno, a una temperatura de reacción comprendida entre 100 y 350°C aproximadamente, y la separación de un polímero así producido, que tiene un peso molecular de 300 aproximadamente, por lo menos.
15. 23ª.- "PROCESO DE POLIMERIZACION DE ETILENO CON CATALIZADOR COMPUESTO DE OXIDO METALICO DEL GRUPO 6a Y UN CARBURO ALCALINO-TERREO".
20. Según queda sustancialmente descrito en la -

..//..



374289

presente Memoria, que consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid. 5 de Diciembre de 1.969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera