



PATENTE DE INTRODUCCION

374429

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE CONVERSION DEL ETILENO Y/O PROPILENO EN POLIMEROS SOLIDOS EN PRESENCIA DE OXIDOS DE METALES DEL GRUPO 6a Y METALES ALCALINOS".

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

374429

- 2 -



- Este invento se refiere a un nuevo proceso de polimerización, a nuevos productos originados por polimerización. Más específicamente, este invento se refiere a un nuevo proceso de polimerización del etileno, propileno ó sus mezclas en presencia de un metal alcalino y un material catalítico sólido que contenga un óxido de un metal del Grupo 6a (sub-grupo de la izquierda del Grupo 6) de la Tabla Periódica de Mendelejef, por ejemplo, uno de los óxidos de Cromo, Molibdeno, Wolframio ó Uranio. Uno de los objetivos de nuestro invento es el de suministrar nuevos y altamente eficaces y útiles catalizadores para la preparación de polímeros de elevado peso molecular a partir de mezclas gaseosas que contiene etileno. Otro objetivo es el de proporcionar un proceso de polimerización del etileno cuyos rendimientos en polímero sólido esté notablemente incrementado, frente a los rendimientos obtenidos hasta ahora mediante el empleo de óxidos sub-hexavalentes del Grupo 6a de metales. Otro objetivo es proporcionar un nuevo proceso para la polimerización del etileno y su conversión en polímeros sólidos, generalmente, de elevado peso molecular. Otro objetivo más de nuestro invento es el de proporcionar un nuevo proceso para la conversión de mezclas gaseosas, compuestas primordialmente por etileno, en materiales sólidos resinosos ó materiales plásticos de elevado peso molecular.
5. Un ulterior objetivo es de proporcionar un proceso de baja presión y temperatura relativamente baja para la conversión de gases que contienen etileno en materiales resinosos ó plásticos de elevado peso molecular. Otro objetivo de este invento es el de proporcionar un proceso para la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- sobre todo con una mono-olefina generalmente gaseosa tal como el propileno, para la obtención de nuevos materiales resinosos. Estos y otros varios objetivos de nuestro invento se pondrán de manifiesto mediante la siguiente descripción. En resumen, este proceso original comprende -
5. principalmente la conversión del etileno en polímeros sólidos cuyo peso molecular generalmente es elevado, mediante contacto con un metal alcalino y uno o más óxidos de -
cromo, molibdeno, tungsteno ó uranio, por ejemplo, un trió
 10. xido de molibdeno parcialmente reducido, extendido sobre un soporte. Aún cuando preferimos utilizar metales alcalinos como tales, podríamos utilizar igualmente compuestos de diversas aleaciones ó compuestos similares a las aleaciones, por ejemplo, los diversos siliciuros de los metales alcalinos. Este proceso original se realiza a temperaturas comprendidas entre los 75°C y aproximadamente los 325°C., preferiblemente entre 130°C y 260°C, y a presiones comprendidas entre las atmosféricas y 1054,6 Kg/cm² ó más, preferiblemente entre 14,06 y 351,5 Kg/cm², ó aproximadamente alrededor de las 70,3 Kg/cm². Los materiales,
 15. normalmente sólidos, producidos por conversión catalítica tienden a acumularse sobre y a penetrar en el catalizador. Resulta deseable facilitar a la zona de reacción con un medio líquido que sirva, no sólo como medio de reacción, sino
 20. que sirva igualmente como disolvente de los productos sólidos originados mediante esa reacción. Entre los medios -
adecuados de reacción líquidos en la polimerización del etileno se incluyen diversos hidrocarburos, sobre todo los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, tolueno ó xileno (dimetilbenceno). Para la polimerización del propileno,
 - 25.
 - 30.



- se prefieren medios de reacción menos alquilizables tales - como las cicloparafinas, por ejemplo, el ciclohexano ó decahidronaftalina ó parafinas, por ejemplo, iso-octano. Sin embargo, la transformación de gases que contienen etileno ó propileno pueden efectuarse en ausencia de un medio líquido de reacción o disolvente y el catalizador que contiene productos sólidos acumulados por conversión polimérica puede ser tratado de vez en cuando, dentro o fuera de la zona de transformación, con el fin de eliminar los productos originados por dicha transformación y si ello fuera necesario, para reactivar ó regenerar el catalizador para su empleo ulterior.
- 5.
- 10.

- La práctica del proceso de este invento conduce a los homopolímeros del etileno, polímeros del propileno y copolímeros del etileno-propileno con gamas muy variables de pesos moleculares y concomitantes propiedades físicas y mecánicas que dependen de la selección de las condiciones existentes durante la operación. Este ingenioso proceso se caracteriza por su extremada flexibilidad tanto en lo que a dichas condiciones se refiere, como a la serie de productos que puede originar. Así pues, este proceso se puede realizar en una amplísima gama de temperaturas y presiones. La práctica del presente proceso puede conducir homopolímeros tipo grasa del etileno, que poseen una gama de pesos moleculares que va de 300 a 700; homopolímeros de aspecto céreo del etileno, con una viscosidad específica aproximada ($\times 10^3$), entre 1.000 y 10.000 y duros, homopolímeros resinosos del etileno con una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 [$(\eta \text{ relativa} - 1) \times 10^5$]. Al especificar la denominación "polietileno duro y resinoso" tal como
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374429⁻⁵⁻



se utiliza en las presentes especificaciones y reclamaciones, queremos decir un polímero cuya temperatura de fragilidad está por debajo de los -50°C (Método D746-51T de - ASTM), resistencia al choque superior a 2,97 Kgm. por cada 2,54 cm. de ranura (Método D256 - 47T, ASTM Máquina Izod) y un coeficiente mínimo de alargamiento a temperatura ambiente (25°C) del 100%.

5.

Se puede utilizar el proceso del presente invento para llevar a cabo la copolimerización del etileno con otros

10.

metales polimerizables, sobre todo con el propileno. El propileno por sí solo ha sido polimerizado, mediante el empleo de los catalizadores del presente invento, en un polímero sólido. Otros materiales polimerizables incluyen hidrocarburos

15.

mono-olefínicos tales como los n-butilenos, isobutilenos, t-butiletileno, y similares, generalmente en proporciones comprendidas aproximadamente entre 1 y 25% por peso, basado en el peso del etileno.

20.

Una de las principales características del presente invento está en el empleo conjunto como catalizador de un óxido de metal del grupo 6a y un metal alcalino, por ejemplo, litio, sodio, potasio, rubidio ó cesio. Podemos utilizar también mezclas de metales alcalinos, por ejemplo el eutéctico, sodio-potasio, ó bien aleaciones que llevan metales alcalinos. El empleo de un metal alcalino en la zona de reacción, tiene numerosas, importantes y práctica consecuencias, en comparación con aquellos procesos en los que

25.

se utilizan catalizadores de óxidos de metales, sin metales alcalinos. Así pues, en presencia de ambos, metales alcalinos y catalizadores de óxidos de metales, se pueden obtener

30.

del etileno altos rendimientos de polímeros sólidos, dado que



- el catalizador de óxidos de metales puede funcionar perfectamente en presencia de grandes cantidades de un medio líquido de reacción, el catalizador de óxido de metal mantiene - durante mucho tiempo su potencial de polimerización (prolongada vida catalizadora); pueden producirse unos polímeros cuyas gamas de características físicas y químicas sean las requeridas controlando las variables de la reacción, etc., como se verá en la detallada descripción y ejemplos que vienen a continuación.
- 5.
10. La función ó funciones de los metales alcalinos en nuestro proceso, no están bien comprendidas. Los metales alcalinos no son exclusivamente catalizadores para la polimerización del etileno ó propileno para obtener polímeros - normalmente sólidos de elevado peso molecular, bajo las condiciones aquí descritas. Con todo, los metales alcalinos promueven la acción de los catalizadores de óxidos de metales - del Grupo 6a para incrementar la productividad (rendimiento en polímero) de dichos catalizadores, cosa que a veces hacen prodigiosamente. Se podría suponer que los metales alcalinos
- 15.
20. funcionan meramente para reaccionar con venenos del catalizador que pudieran estar presentes en reducidas proporciones del orden de sólo unas pocas partes por millón, en el etileno, propileno y/ó en el medio líquido de reacción; sin embargo, hemos comprobado que incluso utilizando en grado extremadamente puro el etileno, propileno y medio líquido de reacción
- 25.
30. que han estado en contacto con metales alcalinos bajo condiciones de reacción y que posteriormente se pusieron en contacto con una zona aparte con un catalizador de óxido de molibdeno, no logra producir polímeros sólidos con tan gran rendimiento ni de igual calidad que los que se pueden producir - mediante el proceso del presente invento.

374429

- 7 -



- Hemos descubierto además, que los metales alcalinos activan de tal forma a los catalizadores de óxido de molibdeno, que ello nos permitió, por vez primera en lo que a nosotros respecta, obtener polímeros sólidos poniendo al -
5. etileno en contacto con el MoO_3 , por ejemplo, sin un soporte que contribuya notablemente a incrementar la zona de superficie sobre la cual está extendido el MoO_3 . Otro efecto sorprendente e inesperado fué el de que el etileno se puede convertir en polímeros normalmente sólidos poniéndolo en -
10. contacto con un metal alcalino y un óxido catalizador sólido en el que el metal del grupo 6a esté inicialmente presente en forma de trióxido, más que como óxido subhexavalente de metal del grupo 6a, lo cual es esencial cuando no se utiliza un metal alcalino en la zona de reacción. Antes de nuestro invento, los óxidos subhexavalentes del molibdeno eran -
15. conocidos como catalizadores para la polimerización del etileno y su conversión en polímeros normalmente sólidos sólo cuando estaban soportados en tres óxidos de metales difícilmente reducibles; titanita, circonita y alúmina. En presencia de metales alcalinos, los catalizadores de óxidos de metales del grupo 6a se pueden emplear no sólo en soportes -
20. de alúmina, titanita ó circonita, sino también sobre una enorme variedad de otros soportes para la polimerización del etileno y/ó propileno para la formación de polímeros -
25. normalmente sólidos, por ejemplo, soportes de sílice, de gel de sílice, kieselguhr, diatomeas, silicato de alúmina y silicatos de aluminio, tales como diversas arcillas y tierras blanqueadoras e incluso carbón absorbente, el cual sin embargo no se prefiere. En un proceso práctico, es preferible
30. proporcionar un óxido de metal difícilmente reducible para



- los catalizadores de óxidos de metales del grupo 6a, por ejemplo la alúmina-gamma. La proporción de metales alcalinos utilizada se puede variar desde aproximadamente 0.001 hasta casi 2 partes por peso por parte del peso del catalizador óxido de metal (peso total del catalizador sólido).
5. La actividad promotora de los metales se incrementa a medida que aumenta su peso atómico. Se pueden determinar las proporciones óptimas en casos específicos, mediante experimentos a pequeña escala con las alimentaciones específicas, medio líquido de reacción, temperatura, presión y naturaleza del producto que se desea. Generalmente se utiliza sodio en proporciones que oscilan entre 0.01 y aproximadamente 2 partes por peso por parte del peso del catalizador de molibdeno en relaciones comprendidas entre casi 5 y unos
10. 3.000 volúmenes ó más de medio líquido por parte del peso del catalizador óxido de metal.
- 15.

- Las proporciones relativas de soporte al óxido de metal catalítico no son críticas y se pueden variar en una gama relativamente amplia de tal forma que cada componente esté presente en cantidades de al menos aproximadamente 1 por ciento en peso. Las relaciones de proporción usuales de los óxidos de metales se encuentran en la gama de aproximadamente el 1:20 al 1:1, es decir, casi 1:10.
20. Debemos utilizar catalizadores de óxidos de metales de alúmina acondicionada, compuestos por bases de alúmina-gamma con
25. teniendo aproximadamente del 1 al 80%, preferiblemente del 5 al 35%, ó aproximadamente el 10%, de óxidos de metales catalíticos ahí soportados.

- Los soportes de alúmina-gamma, titanita y circonita para nuestros catalizadores se pueden preparar de cual-
- 30.

374429

- 9 -

31 MAY.



- quiere manera conocida, y los óxidos de molibdeno ó de otro metal del grupo 6a podrían incorporarse a, ó depositarse - sobre, el soporte de cualquier manera conocida, por ejemplo, como se describe en la solicitud de Patente U.S.A, número
5. 223.641 de Alex Zletz y la solicitud de Patente U.S.A. nº 223.643 de Alan K. Roebuck y Alex Zletz, ambas depositadas el 28 de abril de 1.951. Se han logrado excelentes resultados con molibdeno-alúmina, cromo-alúmina y tungsteno-alúmina que, pueden ser catalizadores del tipo utilizado para realizar
10. el hidroformado, empleándose la palabra "hidroformado" para significar los procesos similares al tipo descrito en las Memorias de Patentes USA 2.320.147 - 2.388.536 y 2.357.332, etc. El molibdeno, ó cualquier otro compuesto de óxígeno y molibdeno, tal como el molibdato de cobalto, pueden ser incorporados a la base catalítica de cualquier manera conocida
15. tal como, por impregnación, coprecipitación, cogelificación y/ó absorción y la base catalítica y/ó catalizador acabado pueden ser estabilizados en su base de las maneras conocidas hasta ahora y utilizadas en la preparación de catalizadores
20. de hidroformado ó la de hidrosrefinado. Los catalizadores de molibdato de cobalto se pueden preparar tal como se describe en las Memorias de Patentes U.S.A. 2.393.288 - 2.486.361, etc. Las sales de cobalto, calcio, níquel y cobre de los ácidos crómico, tungsténico y uránico también se pueden emplear, con
25. ó sin soporte.

El catalizador puede ser estabilizado con sílice - (Memoria de Patente USA 2.437.532-3), ó con ortofosfato aluminico (Memoria de Patente U.S.A. 2.440.236 y 2.441.297) ó bien cualquier otro estabilizador ó modificador conocido. El catalizador puede contener óxido de calcio (Patentes USA. números

30.



374429

2.423.172 y 2.447.043), ó la base puede estar bajo la forma de aluminato de zinc espinela (Patente U.S.A. 2.447.016) y también podría contener apreciables cantidades de circonio ó de titanio (Patente USA. 2.437.531-2). Oxidos de otros metales tales como el magnesio, nickel, zinc, vanadio, torio, hierro, etc., podrían estar presentes en cantidades menores, por debajo de 10 peso por ciento del catalizador total.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Aunque, tal como se especifica arriba, no es necesario efectuar ningún tratamiento reductor a los catalizadores de óxidos de metales, siempre que se utilicen en presencia de un metal alcalino, en el procesado comercial se prefiere un tratamiento reductor ó de acondicionamiento. El tratamiento de acondicionamiento ó de reducción de los óxidos de metales hexavalentes del grupo 6a, se realiza preferentemente con hidrógeno, pese a que también se pueden emplear otros agentes reductores tales como el monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (agua, gas, gas de síntesis, etc.) dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos dehidrogenables, etc., pueden emplearse. Se puede utilizar el hidrógeno como agente reductor a temperaturas entre los 350°C y aproximadamente 850°C. La presión parcial del hidrógeno en la operación de reducción ó acondicionamiento se puede cambiar de presiones subatmosféricas, por ejemplo incluso 0,007 Kg/cm² (absoluta), a presiones relativamente elevadas que llegan hasta de 210,9 Kg/cm², e incluso mayores. La operación de reducción más simple se puede realizar sencillamente con hidrógeno a una presión similar a la de la atmósfera.

La reducción parcial del catalizador de óxido de metal en la que halla presente el metal en su estado hexava-



- lente, puede llevarse a cabo en presencia de un álcali promotor, antes de poner en contacto la combinación del catalizador con el etileno. En ocasiones hemos podido observar que se puede eliminar ó reducir sustancialmente un periodo de inducción previo a la polimerización del etileno introduciendo hidrógeno a presión en el reactor que contiene el disolvente, etileno, catalizador de óxido de metal y metales alcalinos, por ejemplo, a presiones del hidrógeno entre aproximadamente 0,703 y casi -
5. 63,28 Kg/cm², preferiblemente entre 7,03-28,12 Kg/cm²; bajo éstas condiciones, una pequeña proporción del etileno queda reducida a etano.
10. El hidruro de aluminio y litio, agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa a los catalizadores que contengan óxidos de metales hexavalentes del grupo 6a incluso a temperaturas tan bajas como la de 35°C, pese a que suele utilizarse a temperaturas generales comprendidas entre los 100 y los 300° C. Por ejemplo, en la práctica, un catalizador que contenga, ya sea en estado libre ó combinado, MoO₃ (por ejemplo combinado como en el CoMoO₄), se le trata con una suspensión de LiAlH₄ en un hidrocarburo disolvente líquido con unas relaciones ó proporciones de pesos aproximadas desde 0.01 hasta 1 LiAlH₄ por peso del catalizador sólido. El hidruro sódico (ó sodio más H₂) resulta eficaz en la reducción y acondicionamiento de catalizadores hexavalentes de los óxidos de metales del grupo 6a tales como el MoO₃ a temperaturas aproximadamente superiores a los 180° C, pudiéndose emplear en las mismas -
15. 20. 25. 30. El tratamiento de acondicionamiento y reducción de



- los óxidos de metales del grupo 6a, se puede seguir y controlar mediante un análisis con una solución de sulfato cérico, ácido sulfúrico, mediante la cual se puede determinar con toda exactitud el estado medio de valencia bien del molibdeno ó de cualquier otro óxido de metal del catalizador.
5. Al determinar el estado medio de valencia de metales tales como el molibdeno en catalizadores tales como el MoO_3 parcialmente reducido, soportado sobre óxidos de metales de difícil reducción como la alúmina-gamma, es necesario conocer el contenido total de molibdeno y el número de miliequivalentes de reactivo patrón de oxidación requeridos para reoxidar el molibdeno parcialmente reducido a MoO_3 . Un adecuado procedimiento de oxidación consiste en pesar aproximadamente un gramo de catalizador finamente molido y recién reducido y verterlo en un frasco Erlenmeyer de 250 mililitros, añadiéndole 25 mililitros de solución 0.1 N de sulfato cérico y 25 mililitros de ácido sulfúrico 1:1. Se deja reposar esta mezcla durante cuatro días a temperatura ambiente, agitándola con frecuencia. Al principio se escogió este intervalo arbitrariamente, pero más tarde se comprobó que era más que suficiente este tiempo para que tuviera lugar la oxidación. Después se filtra y elimina el residuo sólido y el exceso de solución cérica determinada mediante la adición de un exceso de solución patrón de sulfato ferroso, la cual se valora a su vez con una solución cérica patrón utilizando como indicador ortofenantrolina ferrosa. El total de molibdeno contenido por la muestra se determina disolviendo dicha muestra en una solución ácida de ácido fosfórico, reduciendo el molibdeno mediante un reductor Jones, recogiendo la solución reducida en alumbre férrico y valorando el ión
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ferros: resultante con una solución de sulfato cérico normal. A partir de los valores obtenidos, se puede determinar el estado de oxidación del molibdeno.

- Se lleva a cabo la reducción parcial de la molibdena u otro trióxido de metal del grupo 6a hasta el punto en que el estado de valencia medio del metal catalítico del catalizador se halle dentro de la gama de aproximadamente - 5,5 a 2, preferentemente entre 3,0 y 5,0 aproximadamente.
5. El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es necesario no sólo para el catalizador nuevo, sino que es igualmente preciso para el catalizador que ha quedado relativamente inactivo en la fase de polimerización. Según se describirá más adelante, el polímero formado en la reacción de polimerización debe ser retirado continua o intermitentemente de las partículas de catalizador, preferentemente por medio de disolventes y es usualmente necesario o deseable acondicionar una superficie catalizadora que ha sido así liberada, en cierto grado, del polímero antes de emplearla nuevamente para efectuar la polimerización. Cuando ya no es posible hacer el catalizador suficientemente activo por simple retirada del polímero y acondicionamiento con un gas reductor según se ha descrito anteriormente, puede ser regenerado por extracción con agua, sales amónicas o ácidos acuosos diluidos, quemando posteriormente los depósitos combustibles del mismo con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento. Se puede practicar la destoxificación de los catalizadores por tratamiento con soluciones acuosas diluidas de perácidos tales como ácido permolíbídico, pervanádico o per-túngstico, seguido del acondicionamiento con hidrógeno de los catalizadores.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Se puede emplear los catalizadores en varias formas y tamaños, por ejemplo bajo forma de polvo, gránulos, microsferas, torta de filtro molida, grumos, ó nódulos conformados. Una forma conveniente en la que se puede -

5. emplear los catalizadores es como gránulos de un tamaño medio comprendido entre 20-100 mallas por cada 2,54 cm.aprox.

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

10. hidrógeno e hidrocarburos, como en las corrientes de gas de refinería, por ejemplo, metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es preferible emplear materias de carga de etileno lo más puras y concentradas que se pueda obtener. Cuando la materia de carga contiene propileno así

15. como etileno, estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de productos resinosos de elevado peso molecular.

Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos

20. del azufre en contacto con el catalizador.

En general, se puede efectuar la polimerización en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre 75°C y 325°C aproximadamente. Usualmente, se efectúa la -

25. polimerización en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre 110°C. y 275°C. aproximadamente o la gama más estrecha preferida de los 220 a 260°C. aproximadamente. El uso conjunto de temperaturas de polimerización comprendidas entre 230 y 260°C aproximadamente y un medio de -

30. reacción de hidrocarburo líquido tal como el benceno, xilenos, decalina, o metil decalinas es altamente deseable para la producción de polímeros de etileno que tengan -



viscosidades específicas ($\times 10^5$) comprendidas por término medio entre 10.000 y 30.000 aproximadamente en las operaciones continuas con periodos en corriente relativamente largos y catalizadores activos.

5. Se ha comprobado que el presente proceso puede ser empleado para la producción de hetero- y homopolímeros de etileno de peso molecular relativamente elevado a presiones relativamente bajas. Se puede efectuar el proceso de la presente invención en cierto grado incluso a presión atmosférica.
10. El límite superior de la presión parcial de etileno en el proceso viene dictado por consideraciones económicas y limitaciones de equipo y puede ser de 703 Kg/cm², 1406 Kg/cm², o incluso más. Una gama de presión de etileno generalmente útil y económicamente deseable está comprendida entre 14,06 y 351,53 Kg/cm² aproximadamente, con preferencia entre 35,15 y 105,46 Kg/cm², por ejemplo a 70,30 Kg/cm², aproximadamente.
15. El tiempo de contacto o la velocidad espacial empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a las otras variables del proceso, catalizadores, el tipo de específico de producto deseado y el grado de conversión del etileno deseado en cualquier serie o paso dado sobre el catalizador. En general, esta variable puede ser ajustada fácilmente para obtener los resultados deseados. En las operaciones en las que se hace fluir en continuo la materia de carga de etileno dentro y fuera de contacto con el catalizador
20. sólido, las velocidades espaciales horarias del líquido apropiadas se seleccionan habitualmente entre 0,1 y 10 volúmenes aproximadamente, con preferencia entre 0,5 y 5 volúmenes aproximadamente o 2 volúmenes aproximadamente de solución de etileno en un medio de reacción líquido, que es usualmente un -
- 25.
- 30.



- hidrocarburo aromático tal como benceno, xilenos o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como decalina (decahidronaftaleno). La cantidad de etileno en tales soluciones puede estar comprendida entre el 2 y 50% en peso,
5. con preferencia entre el 2 y 10% en peso aproximadamente o, por ejemplo, entre el 5 y 10% en peso aproximadamente. Hemos observado que cuando se reduce la concentración de etileno en el medio de reacción líquido por debajo de aproximadamente el 2 por ciento en peso, el peso molecular y la
10. viscosidad de fusión de los productos polímeros descienden bruscamente. La velocidad de polimerización del etileno - tiende a aumentar cuando se aumenta la concentración del etileno en el medio de reacción líquido. Sin embargo, la velocidad de polimerización del etileno para formar polí-
15. meros normalmente sólidos, de elevado peso molecular debe ser tal que no dé dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan de manera notable la solubilidad de los mismos en dicho medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción, usualmente de hasta 5-7 por ciento en peso apro-
20. ximadamente, excluidas las cantidades de productos polímeros que son adsorbidas selectivamente por el catalizador. Aunque se puede usar concentraciones de etileno superiores al 10 por ciento en peso en el medio de reacción líquido, las soluciones de polímero de etileno superiores al 5-10% en
25. el medio de reacción resultan muy viscosas y difíciles de manipular y puede tener lugar un grave agrietamiento o fisuración de las partículas o fragmentos del catalizador de óxido de metal sólido, resultando en el arrastre del catalizador -
30. bajo forma de polvos finos con la solución de productos de polimerización y una pérdida considerable de catalizador del reactor.



5. En las operaciones en serie, se emplea unos - períodos de trabajo comprendidos entre media y 10 horas aproximadamente, usualmente entre 1 y 4 horas aproximadamente, y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como consecuencia de la reacción de conversión de etileno.
10. La relación en peso disolvente: catalizador - puede variar dentro de la gama de 5 a 3000 aproximadamente, o incluso más elevada para los sistema del proceso de fabricación. El empleo de relaciones muy altas disolvente: catalizador, que resulta posible gracias a la presencia de un metal alcalino en la zona de reacción, es muy importante para la obtención de altos rendimientos de polímero.
15. Se puede polimerizar el etileno en la fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con los catalizadores de metal alcalino y óxido de metal del grupo 6a. Después de completar la reacción de polimerización deseada resulta ya posible tratar el -
20. catalizador sólido para la recuperación de los productos de polimerización sólidos, por ejemplo por extracción con disolventes apropiados. Sin embargo, con el fin de obtener velocidades más elevadas de conversión de etileno y con vistas a eliminar continuamente los productos de
25. conversión sólidos del catalizador, es deseable efectuar la conversión del etileno en presencia de medios de reacción líquidos apropiados. También se puede emplear el medio de reacción líquido como medio de contactación del etileno con el catalizador preparando una solución de etileno en
30. el medio de reacción líquido y contactando la solución resultante con el catalizador de polimerización.



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

- Se puede emplear varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que son líquidas y prácticamente inertes bajo las condiciones de reacción de polimerización del presente proceso. Se puede emplear miembros de las series - de hidrocarburos aromáticos, particularmente los hidrocarburos aromáticos mononucleares, a saber el benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas de xileno-p-cimeno. También se puede emplear el tetrahidronaftaleno. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como el etilbenceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, sec-butyl benceno, t-butylbenceno, etiltoluenos, etilxilenos, hemimetileno, seudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Se puede obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos apropiadas por la extracción selectiva de las naftas aromáticas, a partir de las operaciones de hidroformación tales como destilados o productos residuales procedentes de las fracciones de ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.

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

- También se puede emplear ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como medio de reacción de hidrocarburo líquido en el presente proceso. Así, podemos emplear varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) que son líquidos

374429



- bajo las condiciones de reacción. Se puede emplear bien alcanos o cicloalcanos puros o mezclas que se puede obtener en el comercio, desprovistas de venenos catalizadores. Por ejemplo, podemos emplear naftas o kerosenos de primera destilación conteniendo alcanos y cicloalcanos.
5. Específicamente, podemos emplear alcanos líquidos o licuados tales como n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano, (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecalinás, dimetildecalinás y similares.
- 10.

- También podemos emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido comprendiendo olefinas líquidas, por ejemplo, n-hexenos, ciclohexeno, 1-octeno, hexadecenos y similares.
- 15.

- Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos sobre la superficie del catalizador o polímeros de etileno similares a la grasa pueden funcionar por sí mismos, en cierto grado, como un medio de reacción de hidrocarburo licuado, pero es altamente deseable añadir a los mismos un hidrocarburo reductor de viscosidad, tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.
- 20.

- El medio de reacción de hidrocarburo líquido deberá ser liberado de los venenos por tratamiento de ácidos, por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico, ácido sulfúrico, o por tratamientos equivalentes, por ejemplo con haluros de aluminio u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrido maleico, calcio, hidruro cálcio, sodio u otros metales alcalinos, hidruros de metal alcalino, hidruro de
- 25.
- 30.



aluminio de litio, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidro-refinación), filtración a través de una columna de granos de cobre o metal del grupo 8^a, etc., o por combinaciones de tales tratamientos.

5. Hemos purificado los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de catalizador de $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y LiAlH_4 (50 c.c. xileno-1 g. catalizador-0,2 g. LiAlH_4) a presión atmosférica, seguido de la destilación de los xilenos. Se puede lograr una purificación aún más efectiva del disolvente por calentamiento del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o NaH en un recipiente a presión.

15. Se puede realizar fácilmente el control de la temperatura durante el curso del proceso de conversión del etileno debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa de líquido que tiene una capacidad térmica relativamente alta. El medio de reacción de hidrocarburo líquido puede ser enfriado por intercambio térmico dentro o fuera de la zona de reacción. Hay que hacer constar, sin embargo, que en algunos casos el disolvente puede estar presente como una fase gaseosa densa.

20. Cuando se emplea disolventes tales como los xilenos, puede tener lugar alguna alquilación de los mismos por el etileno bajo las condiciones de reacción. El propileno es un agente alquilante mucho más reactivo que el etileno y cuando está presente el propileno en la alimentación es deseable emplear un disolvente no alquilatable tal como la decalina. El alquilato se retira con grasa - en el presente proceso, puede ser separado de la misma - por destilación fraccionada y, si se desea, se puede volver

374429

- 21 -



a la zona de polimerización.

- En la figura que se acompaña se muestra un diagrama ilustrativo del proceso de fabricación que indica un método por el que se puede efectuar el proceso de nuestra invención. La materia de carga olefínica, etileno o una mezcla de etileno-propileno, pasa a través de un compresor 10 en el que se eleva su presión a un valor apropiado, por ejemplo, entre 35,15 y 140,61 Kg/cm², luego a la cámara 11, que está provista de un agente desoxigenante apropiado tal como cobre metálico a 150°C, luego dentro de la cámara 12 que está provista de un reactivo deshidratante tal como alúmina adsortiva, sulfato cálcico anhidro, gel de sílice o reactivos de secado equivalentes, luego se pasa la materia de carga secada desde la cámara 12 a la cámara 13 donde se elimina el bióxido de carbono de la materia de carga. La cámara 13 está provista de un reactivo apropiado, por ejemplo, hidróxido depositado sobre amianto o con cualquier otro reactivo descarbonatante eficaz. La materia de carga puede ser secada posteriormente si es necesario después de abandonar la cámara 13. La materia de carga así purificada contiene usualmente menos de 50 partes por millón de oxígeno y presenta un punto de rocío inferior a -45°C. Luego se pasa la materia de carga purificada a una torre de absorción 14, donde se encuentra con una contracorriente de disolvente. El disolvente o el medio de reacción líquido puede ser cargados en la torre de absorción y en el proceso por la bomba 15 a través de la tubería provista de válvulas de compuerta 16 y el cambiador térmico 17, con lo que se disponen a una temperatura apropiada para la absorción, usualmente entre 15 y 35°C.



- aproximadamente aunque se puede usar temperaturas superiores e inferiores; también se puede cargar el disolvente reciclado procedente de la tubería 61 en la torre de absorción o puede ser el único medio de absorción empleado.
5. En la torre de absorción 14 se produce una solución que contiene entre 2 y 30 por ciento de olefina aproximadamente, por ejemplo 7 por ciento en peso de etileno, y es retirada a través de la tubería dotada de válvulas de compuerta 18 dentro de 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 alcalinotérreo, un hidruro de metal alcalino o un hidruro de metal alcalinotérreo. Un material preferido para usar en la cámara de protección es el hidruro cálcico. Se puede hacer funcionar la cámara de protección a temperaturas comprendidas entre 100°C. y 280°C. aproximadamente. Si la materia de alimentación tiene una pureza suficiente, la cámara de protección puede ser derivada (por tuberías no mostradas) para desembocar directamente dentro del reactor 25.
- 10.
- 15.
- 20.
- A partir de la cámara de protección 19 se descarga el etileno y el disolvente dentro de la tubería 20, y luego a través de la bomba 21 dentro del calentador 21 con lo que son dispuestos a la temperatura de polimerización, por ejemplo, entre 200 y 275°C. aproximadamente. A partir del calentador 22 se pasa la carga a través de la tubería 23, y luego a través de la tubería 24 dentro del extremo inferior de la cámara de reacción 25. Aunque se puede emplear diversos reactores apropiados, en la figura que se acompaña se ilustra un autoclave dividida en secciones -
- 25.
- 30.



- superior e inferior por el deflector 26. Un mecanismo agitador 27 sobresale dentro de la porción inferior del reactor y en las paredes se ha previsto deflectores apropiados 28. El mecanismo agitador puede ser accionado -
5. entre 20 y 1000 R.P.M., aproximadamente, por ejemplo a 650 R.P.M., aproximadamente. Resultará evidente, por consiguiente que se consigue un alto grado de mezclado entre el catalizados, el metal alcalino, el material olefínico y el medio de reacción líquido en la porción inferior del
10. reactor 25. Se puede cargar inicialmente el reactor 25 con el catalizador de óxido de metal del grupo 6a y el metal - alcalino a través de dispositivos de tolva de cierre o equivalentes, y se puede añadir más cantidades de catalizador de óxido de metal y metal alcalino intermitentemente durante el curso de la reacción, según se desee, por medios apropiados.
- 15.

- Si se desea, se puede pasar una porción del disolvente previamente secado a través de la tubería con - válvulas de compuerta 29 y el calentador 30, con lo que se
20. dispone a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C. aproximadamente, dentro de una cámara de puesta en contacto 31 formada por el deflector 32, el mecanismo agitador 33 y una entrada 34 para el metal alcalino. En el contactor 31 se forma una dispersión o solución íntima de metal
25. alcalino en disolvente y es retirada de la zona superior, relativamente tranquila del contactor 31 a través de una tubería provista de válvulas de compuerta 35 dentro de - la tubería 24 y es impulsada por la bomba 36 dentro del reactor 25. Un método variante y muy útil de purificación
30. del disolvente en la cámara de puesta en contacto 31 con-



- siste en tratar dicho disolvente con un hidruro de metal alcalino, usualmente NaH y un óxido de metal del grupo 6a soportado, por ejemplo 10 por ciento en peso de MoO₃-alúmina gamma, usando aproximadamente de 3 a 10 partes en peso de óxido de metal soportado por parte en peso de hidruro de metal alcalino, a una temperatura comprendida entre 135 y 270°C. aproximadamente y a velocidades espaciales horarias del líquido comprendidas entre 1/2 y 10 aproximadamente.
- 5.
10. En el reactor 25, se efectúa la polimerización del etileno, o la copolimerización del etileno con otros materiales polímeros tales como el propileno, a temperaturas y presiones apropiadas. La concentración usual de etileno en el disolvente que entra en el reactor es de aproximadamente el 10 por ciento en peso y el efluente procedente del reactor es usualmente una solución de 2-5 por ciento en peso de polímero sólido en el disolvente. Cuando se desea preparar un homopolímero de etileno que tenga una viscosidad de fusión comprendida dentro de la gama de 2×10^5 a 5×10^6 poises, las temperaturas preferidas están comprendidas entre 230 y 275°C. El periodo de reacción puede variar entre 10 y 100 minutos aproximadamente.
- 15.
- 20.
25. Se comprenderá que en vez de un reactor podemos emplear varios reactores en paralelo o en serie. Cuando se emplea los reactores en serie, son posibles las variaciones de temperaturas y presión, concentración de olefina en el disolvente, y concentración de catalizador por lo que se puede ejercer un mayor control sobre el peso molecular medio y la gama de peso molecular del producto, así como del grado de conversión de cada fase. Igualmente, mediante el empleo
- 30.



un cierto número de reactores ramificados, tuberías de derivación apropiadas y válvulas, resulta posible desconectar cualquier reactor del sistema con vistas a su limpieza y reparación.

5. La porción superior del reactor 25 constituye una zona de reposo de sedimentación en la que las partículas finas de catalizador y el metal alcalino se depositan a partir de la solución de producto polímero en el disolvente de reacción y vuelven por la fuerza de la gravedad a la porción inferior agitada del reactor. La
10. solución relativamente transparente de productos de reacción en disolvente es retirada de la parte superior del reactor 25 a través de la tubería 37 y la válvula de expansión 38, con lo que se permite el descenso de la presión a un valor comprendido entre 1,054 y 17,57 Kg/cm²
15. aproximadamente. La mezcla del producto se descarga desde la válvula 38 tangencialmente dentro de un separador, por ejemplo el separador 39 de tipo ciclónico, con lo que se mantiene una temperatura de por lo menos 150°C aproximadamente. A partir del separador 39 se descarga un gas -
20. que comprende una porción importante de etileno en una condición desprovista de venenos a través de la tubería provista de válvulas 40. En el interior del separador 30 se puede introducir un disolvente caliente a través de la
25. tubería 51 con el fin de impedir la separación del polímero sobre las paredes del separador.

- La solución de polímero en disolvente (máximo de aproximadamente 5 por ciento en peso de polímero) es retirada del separador 39 a través de la tubería provista de -
30. válvulas 41, dentro del filtro 42, por lo que todas las -



partículas finas de catalizador que hayan podido ser arrastradas, son separadas y retiradas a través de la tubería dotada de válvulas 43. Si se desea, la solución polímera puede ser sometida a la acción de vibradores ultrasónicos, que efectúan la coagulación de las partículas de catalizador muy finas con el fin de permitir que sean filtradas más fácilmente.

La solución de producto polímero es retirada del filtro 42 a través de la tubería 44 dentro del enfriador 45, con lo que se ajusta su temperatura a un valor comprendido entre 90°C y 20°C aproximadamente y luego es descargada a través de la tubería 43 dentro del filtro 47. El producto polímero sólido es retirado del filtro 47 en 48 y el disolvente o medio de reacción es retirado a través de la tubería 49, por donde se puede descargar una porción a partir del sistema a través de la tubería provista de válvulas 50, una porción puede pasar a través de la tubería provista de válvulas 51, la bomba 52 y el calentador 53 dentro del separador 39 y el resto puede pasar a través de la tubería provista de válvulas 54 dentro del fraccionador 55.

Se puede iniciar la precipitación del polímero a partir de la solución en la tubería 44 por la adición de antidisolventes tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición, por ejemplo propano, alcoholes, cetonas (acetona), etc. El producto polímero del presente proceso retirado en 48 puede ser sometido a varios tratamientos para prepararlo para la conversión en un producto industrial acabado. Así, puede ser sometido a varios tratamientos para eliminar el disolvente embebido, puede ser triturado o extrusionado para formar partículas en forma de cordón, secado, etc.



- En el fraccionador 55 se vaporiza el disolvente o el medio de reacción líquido y pasa por encima a través de la tubería 56, de donde puede ser retirada una porción del sistema a través de la tubería provista de válvulas
5. 57, pero pasa preferentemente a través de la tubería provista de válvulas 58 dentro del enfriador 59, donde se dispone su temperatura a un valor comprendido entre 20 y 80°C aproximadamente, de donde pasa a la bomba 60. La bomba 60 impulsa el disolvente a través de la tubería provista de
10. válvulas 61 y el cambiador térmico 17 dentro de la torre de absorción 14 para preparar una solución de materia de carga de etileno nueva para el proceso de polimerización. Una parte del disolvente es también impulsada por la bomba 60 a través de la tubería provista de válvulas 62 dentro de la
15. porción superior de la torre de absorción 63. Los gases reciclados del separador 39 y la tubería 40 pasan a través de la tubería provista de válvulas 64 y el compresor 65 a través de la tubería 66 dentro de la porción inferior de la torre de absorción 63, en la que el etileno es absorbido selectivamente en el disolvente para producir una solución que
20. tiene una concentración comprendida entre el 2 y 10 por ciento en peso de etileno aproximadamente, que es descargada de la torre de absorción 63 a través de la tubería provista de válvulas 67 dentro de la tubería 20, de donde pasa al reactor 25. Los gases no absorbidos son descargados de la torre de absorción 63 a través de la tubería provista de válvulas
25. 68.

Los productos de reacción líquidos que tiene un punto de ebullición superior a la gama de ebullición del medio disolvente pueden ser descargados del fraccionador 55 y

30.



- el proceso a través de la tubería provista de válvulas 69, pero pasan preferentemente a través de la tubería provista de válvulas 70 dentro de un segundo fraccionador 71. Un subproducto producido en un volumen relativamente pequeño
5. en el presente proceso de polimerización, cuando se emplea un disolvente de hidrocarburo aromático alquilatable tal como un xileno, es un alquilato producido por reacción de dicho hidrocarburo aromático alquilatable y etileno -
10. (o propileno, cuando se emplea éste como componente de la materia de carga). Los productos de hidrocarburos aromáticos alquilados son vaporizados y fraccionados en la torre 71, de la que son descargados a través de la tubería 72. Usualmente es deseable reciclar por lo menos una parte del alquilato a través de la tubería provista de válvulas 73 en la tubería 41 para su empleo como disolvente en el filtro 42. El
15. resto del alquilato puede ser descargado del proceso a través de la tubería provista de válvulas 74 o puede ser reciclado para su empleo como parte del medio de reacción líquido en el reactor 25.
20. En el proceso de polimerización se produce proporciones relativamente pequeñas de polímeros de etileno similares a la grasa de bajo peso molecular. Los productos similares a la grasa son retirados como fracción residual de la torre 71 a través de la tubería provista de válvulas 75.
25. Un método de trabajo variante siguiendo la filtración de las partículas finas de catalizador en el filtro 42 comprende la introducción de la solución diluída de polímeros de etileno en el disolvente de reacción, por ejemplo benceno, dentro de una torre que contiene agua caliente o una mezcla
30. de agua líquida y vapor a una temperatura suficiente para -



- la destilación rápida del disolvente (o un azeotropo de disolvente y agua) de la solución y para producir una pasta acuosa del polímero sólido que contiene aproximadamente de 1 a 5 por ciento en peso de polímero. La pasta acuosa de polímero puede ser concentrada por métodos convencionales para dar una pasta que contiene aproximadamente del 10 al 15 por ciento en peso de polímero, que puede ser centrifugada posteriormente para dar un polímero que contiene una menor proporción de agua, que puede ser secado completamente en un equipo convencional. El disolvente que pasa por encima en la operación de destilación rápida puede ser condensado, separado de una capa líquida inferior de agua, re-destilado para secarlo posteriormente y finalmente puede ser secado completamente con desecantes, por ejemplo gel de sílice o gel de alúmina, antes del reciclado para el almacenaje o para la zona de reacción de polimerización.
- Los ejemplos que siguen son facilitados con el fin de ilustrar pero no de limitar indebidamente la invención reivindicada. A menos que se indique lo contrario, el procedimiento general empleado en las operaciones por etapas fue como sigue. El catalizador fue 8 por ciento en peso de MoO_3 de 20-85 mallas, soportado sobre alúmina gamma. El catalizador de molibdeno fue pre-reducido a menos que se indique lo contrario. La reducción previa del catalizador de molibdena fué llevada a cabo con hidrógeno seco pasando a presión atmosférica a través del catalizador aproximadamente a 5 litros por hora por 1-10 g. de catalizador por espacio de 16 horas a 480°C . Las reacciones fueron llevadas a cabo en un recipiente a presión de una capacidad de 100 cc.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- provis-to de un mecanismo agitador de accionamiento mag-nético. El reactor fué cargado con 50 cc. de disolvente y posteriormente con el catalizador de molibdena previa-mente reducida. Cuando se empleó 100 cc. de disolvente,
5. se usó un autoclave de 250 cc. El espacio de gas del reactor fué protegido luego con nitrógeno. Luego se añadió al recipiente de reacción el metal alcalino en partículas, después de lo cual se montó la tapa mientras se mantenía un flujo de nitrógeno para conservar el sistema desprovisto de aire. Cuando se cargó el catalizador sin reducir en el recipiente de reacción, el mismo fue simplemente vertido en él sin usar nitrógeno. El aire residual fue eliminado del recipiente de reacción mientras se comprobaba la presión con hidrógeno. El componente
10. final, etileno, fue cargado en el recipiente de reacción después de haber sido calentado éste a la temperatura de reacción. El agitador de estribo magnéticamente accionado fué elevado y sumergido alternativamente a través de la solución a una cadencia suficiente para mantener el catalizador en suspensión. De vez en cuando se introdujo etileno durante el curso de operación con el fin de mantener la presión de reacción. Se puede superponer una pequeña presión parcial de hidrógeno del orden de 7,030-14,06 Kg/cm², aproximadamente sobre la presión de etileno
15. cuando la reacción tiene dificultades para comenzar fácilmente. Trazando la caída de presión acumulativa contra el tiempo acumulativo, se puede seguir el avance de una operación de presión. En muchos casos se podría haber obtenido rendimientos mucho mayores, en caso de haber
20. tomado las medidas necesarias para la inclusión de una mayor proporción de disolventes en la zona de reacción, puesto que una de las razones de la terminación de la ope-



ración fue el atascamiento del mecanismo agitador debido al hecho de que se produjo el polímero de alto peso molecular en la zona de reacción en una cantidad que rebasaba su solubilidad en el medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción.

5.

Los importantes efectos de nuestros activadores de metal alcalino podrán ser apreciados teniendo en cuenta la siguiente información. En las operaciones llevadas a cabo sin activadores, empleando el procedimiento de trabajo general

10.

descrito anteriormente, empleando el 8 por ciento en peso de catalizador de molibdena-alúmina gamma previamente reducida y una relación de xilenos químicamente puros: catalizador (ml./g.) de 5, sólo se obtuvieron 0,5 g. por g. de catalizador de polímero de etileno sólido a 230°C, y 70,30 Kg/cm² de presión de etileno inicial.

15.

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

Ejem. Catali. Metal T°C. Presión Kg/cm². Disolvente ml⁴. Rendimiento de polímero sólido g/g. Catáliz. Alca-lino g². Viscosidad de fusión, Polises. Película⁷ 10⁴/Densidad del polímero sólido. Observaciones

Ejem. plo.	Catali. g ¹	Metal Alca-lino g ²	T°C.	Presión Kg/cm ²	Disolvente ml ⁴	Rendimiento de polímero sólido g/g.	Viscosidad de fusión, Polises	Película ⁷	10 ⁴ /Densidad del polímero sólido.	Observaciones
1...	0,5	0,5	230	71	150X	7,1	Ins.	TF	9,756-9,858	Cantidad inicial de disolvente. El disolvente total fue de 2.500 ml.
2...	1	0,5	230	70,3	140X	6,66	41,9-58,8	TF	9,850-9,900	
3...	0,1	0,1	230	70,3	50X	6,7	64,6	TF	9,678	
4...	0,1	0,1	230	70,2	100X	49,6	...	TF	9,615-9,776	
5...	0,1	0,1	232	49,21/27,42	100X	51,8	44,7-68,5	TF	9,441-9,597	
6...	0,5	0,2	230	35,5	100X	8,6	69	TF	9,570	
7...	3,0	0,2	180	16,87/5,62	150X	1,06	Ins.	TF	9,475	
8...	1,0	0,1	277	69,6/7,03	30D	5,85	19,3	TF	9,671	
9...	1,0	0,1	253	67,79/7,73	100D	6	25,3	81, TF	9,676	
10...	1,0	0,1	325	67,79/7,73	100D	7,3	4,1	B	...	
11...	1,0	0,1	283	56,24/7,03	50X	4,25	8,6	B	9,688	
12...	1,0	0,1	275	43,58/30,93	50B	7,0	38	TF	9,513	
13...	1,0	0,1	276-282	35,15/39,36	50B	4,6	13,5	B	9,695	
14...	1,0	0,05	255	65,03/9,14	50X	5,26	23,7	TF	9,634	
15...	1,0	0,1	270	67,11/5,64	100T	6,36	27,5	TF	9,643	
16...	1,0	0,1	232	66,41/5,99	50X	2,28	63	TF	9,538	50% molibdena-alumina reducida con H ₂ . Adición de 5 cc de 2-etil-1-hexeno. Adición de 5 cc de 2-metil-2-buteno. Catálizador de ComoC. Reducción del catalizador con H ₂ a 700 ^o C.
17...	1,0	0,1	232	65,03/7,03	95X	4,23	50	TF	9,557	
18...	1,0	0,1	233	59,9/11,24	45X	4,02	62,4	TF	9,547	
19...	1,0	0,1	230	62,91/7,03	100X	8,51	29,8	TF	9,581	
20...	1,0	0,1	230	62,91/8,08	50X	4,10	82,3	TF	9,988	

374429



...///...

Ejem plo.	Catalizador. g/l	Metal Alcealino g/l	T°C.	Presión Kg./cm ²	Disolvente ml.	Rendimiento de polímero sólido g./g. de catalizador sólido.	10 ² X Viscosidad específica ca. 5	Viscosidad de fusión, Póises	Película 10 ⁴ /densidad del polímero sólido.	Observaciones
21...	1.0	0.1	100-199	27,42-56-24/ 0,7-5,2	50D	0.08				Alimentación de propileno. Catalizador de - Como 4. Se calentó el recipiente a la temperatura de reacción/1000 libras de H ₂ durante 1 h.
22...	3.0	1.0	256	64,68	100X	2.41	22	6.8 ⁶	9.670	
23...	0.5	0.2Li	253	61,11	100X	29.8	12.6	6.54	9.651	
24...	1.0	0.1X	254	58,39	100X	1.96	16.2	5.84	9.789	
25...	0.1	0.32	230	42,18	50B	30.0		3.26		
26...	0.1	0.64	230	42,18	50B	21.		3.26		
27...	5.0	0.6	200	42,18	30D	0,62	41.6	6.66	9.440	
28...	2.0 (W)	0.5	150-203	72,05	50D	1,45	113,0	1.8 ⁶	9.377	Adición de 30 cc de 2-buteno.
29...	2.0 (W)	0.5	148	30,93/35,15	30D	0,34	113,6		9.381	Adición de 20 cc de 2-buteno.
30...	5.0 (Gr)	0.5	233	67,79	50X	0.26		1.3 ⁶		Adición de propileno CH ₃ /CH ₃ Catalizador reducido en H ₂ a 375°C.

374429





- ¹Cr representa un catalizador de cromia-alúmina que contiene 31 por ciento en peso de cromia; W representa un catalizador de tungstia conteniendo la composición 20 por ciento en peso de WO_3 -90 por ciento en peso de ZrO_2 .
5. ²Metal sodio a menos que se indique lo contrario.
- ³Cuando sólo se da una presión, ésta es la presión parcial inicial de etileno. Cuando se da dos presiones, la presión de la derecha es la presión parcial inicial de hidrógeno.
- ⁴X representa xilenos, B representa bencenos, D representa decalina, T representa tetralina.
10. ⁵La viscosidad específica es (viscosidad relativa-1) y la viscosidad relativa es la relación del tiempo de evacuación de una solución de 0,125 g. de polímero en 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C. desde el viscosímetro en comparación con el tiempo de evacuación de 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C.
15. ⁶Determinada por el método de Dienes y Klemm, J. Appl. Phys.17, 458-71 (1946). La indicación facilitada se refiere al exponente de 10 veces el número dado.
20. ⁷TF significa tenaz y flexible; B significa quebradizo; Sl significa ligeramente.
- Los activadores de metales alcalinos permiten emplear relaciones de disolvente:catalizador muy altas mientras que mantienen unas velocidades de polimerización relativamente altas, lo que a su vez permite la elaboración en continuo y una larga vida del catalizador resultando además en la producción de rendimiento mucho más elevados de polietileno sólido por peso de catalizador de óxido de metal empleado.
25. Aunque los resultados de varios ejemplos son usualmente patentes, seguidamente se facilitará una breve interpretación.
- 30.

374429

- 35 -



tación de los diversos ejemplos y algunas comparaciones.

Los rendimientos superiores de polietileno mostrados en algunos de los ejemplos han/y pueden ser reproducidos a voluntad. No obstante se facilita otros ejemplos que

5. muestran rendimientos inferiores para ilustrar las facetas peculiares de la invención, aunque resultará evidente que - en algunos casos no se realizó usualmente los ajustes ordinarios necesarios para obtener los mayores rendimientos posibles de polímero. Desde el punto de vista industrial, los procesos aquí descritos pueden ser realizados fácilmente para producir por lo menos 50 partes en peso de polietileno sólido por parte en peso de catalizador de óxido de metal.
- 10.

- En el ejemplo 4, se observará que el empleo de xilenos cuidadosamente purificados, incluso a la relación extremadamente alta de 1000 ml. por g. de catalizador, resultó en un rendimiento muy grande de polímero que pudo ser transformado en una película tenaz y flexible. Se fraccionó el producto para producir un polímero que tenía una viscosidad de fusión de $5,6 \times 10^7$ poises y una viscosidad específica $\times 10^5$ de 98.600 y un segundo polímero que tenía una viscosidad de fusión de $4,0 \times 10^8$ poises.
- 15.
- 20.

- Para su comparación con el ejemplo 4, se puede hacer referencia a los Ejemplos 1 y 2, en los que las relaciones de disolvente:catalizador (ml/g.) fueron de 300 y 2500 respectivamente.
- 25.

- Se empleó una gran variedad de disolventes para efectuar la polimerización cuyos resultados se facilitan. Así, el xileno fué empleado en muchos ejemplos, por ejemplo, 4 y 5. El benceno fué empleado, por ejemplo, en los Ejemplos 12, 13, 25 y 26.
- 30.



La decalina fué empleada en una serie de ejemplos (8, 9, y 10) a temperaturas ascendentes, y en otros ejemplos (21, 27, 28 y 29). La tetralina fué empleada como medio líquido de reacción en el ejemplo 15.

5. Se varió la relación en peso de sodio: catalizador, en un cierto número de ejemplos con éxito, siendo de 0,05 en el Ejemplo 14, 0,33 en el Ejemplo 22, 0,1 en muchos ejemplos (por ejemplo, en 15 y 19), 0,5 en el Ejemplo 2, y 1,0 en los Ejemplos 1, 4, 5 y otros ejemplos. Se obtuvieron
10. buenos rendimientos de polímero sólido (30 g. y 21g. respectivamente, por g. de catalizador de óxido de metal) en los Ejemplos 25 y 26 en los que las proporciones de Na:óxido de metal fueron de 3,2 y 6,4.
15. En el ejemplo 17, se emplearon 5 cc. de 2-etilhexeno y se observará que el polímero se caracterizó por altas viscosidades específicas y de fusión así como por la producción de una película tenaz y flexible. Se obtuvieron resultados similares en el ejemplo 18 en el que se añadieron 5 cc. de 2-metil-buteno durante el curso de la operación.
20. Se ilustra la copolimerización del etileno con propileno en el Ejemplo 29, en el que el catalizador consistió en 20 por ciento en peso de tungstia y circonita reducida por hidrógeno a 450°C. El polímero era blando y de consistencia gomosa y no fundió ni a 300°C. En el ejemplo 28
25. se empleó el mismo catalizador para producir un polímero tenaz y flexible a partir de etileno y 2-buteno. En el ejemplo 27, se obtuvieron los datos a partir de la copolimerización del etileno con 2-buteno en decalina en presencia de 8 por ciento en peso de torta de filtro de molibdena-alúmina
30. que había sido reducida previamente con hidrógeno a 480°C. y presión atmosférica.

374429 37 -



En el ejemplo 21 se facilita un ejemplo de la polimerización del propileno, en el que se empleó un catalizador de molibdato de cobalto. Se observará por el rendimiento de polímero sólido que el propileno se polimeriza a una velocidad mucho más lenta que el etileno en el presente proceso.

5.

En el ejemplo 16, se empleó un catalizador de 50 por ciento en peso de molibdena previamente reducida sobre un soporte de alúmina gamma para la polimerización del etileno, e igualmente, en el ejemplo 19, se empleó con éxito un catalizador de molibdato de cobalto. En los ejemplos 28 y 29 se emplearon catalizadores de tungstia y de cromia en el ejemplo 30.

10.

El litio metálico resultó ser un buen activador para la polimerización del etileno en el ejemplo 23. El potasio también resultó ser un activador satisfactorio (ejemplo 24), empleado en una baja relación con respecto a la molibdena-alúmina.

15.

Aunque la mayor parte de los ejemplos fueron efectuados a 230°C., aproximadamente, se estudiaron temperaturas mucho más bajas, como se observará por los Ejemplos 7 y 21, y también temperaturas superiores, como se observará por los Ejemplos 13 y 10. En general, el aumento de la temperatura de reacción mientras se mantiene constantes las otras variables de la reacción tiende a reducir algo la viscosidad específica del polímero sólido (comparar los ejemplos 9, 8 y 10), mientras se reduce la temperatura de reacción con relación al valor óptimo en un caso dado reduce la velocidad de polimerización.

20.

25.

En el ejemplo 20 se empleó una temperatura relativamente alta para reducir el catalizador de molibdena-alúmina (700°C.).

30.



En numerosos ejemplos se muestra la adición de hidrógeno al reactor.

- El ejemplo 2 fué una operación de tandas múltiples en vez de una operación estrictamente por tandas, manteniendo el catalizador dentro del reactor mientras se retiraba de vez en cuando una solución de producto en xilenos y era reemplazada por una solución de etileno en xilenos. Antes de completar este ejemplo, se había puesto en contacto aproximadamente 2500 ml. de disolvente con la misma carga de catalizador.
- 5.
- 10.

Ejemplo 31

- Nuestro proceso ha sido practicado también con éxito en operaciones en continuo, empleando un autoclave agitada de 1 litro del diseño mostrado en la figura que se acompaña. En la operación del proceso de fabricación, se pasó una solución de 9 por ciento en peso de etileno en benceno a través de un reactor de protección conteniendo hidruro cálcico a 199°C., luego dentro de la autoclave agitada conteniendo 35 g. de 8 por ciento en peso de molibdena-alúmina gamma previamente reducida y 16 g. de sodio. La temperatura de reacción fué de 243°C., la presión fué de 112,49 Kg/cm², la relación en peso sodio:catalizador fué de 0,46 y el periodo continuo fué de 15 horas. La conversión del etileno en polímero sólido fué de 10,9 g. por gl de catalizador. Los productos totales que fueron producidos fueron 381 g. de polímero de etileno sólido, 7,7 g. de polímero de etileno similar a la grasa y 4,2 g. de productos de alquilación de benceno, representando al 97,9 por ciento en peso de conversión del etileno en polímero sólido. El porcentaje de conversión, basado en el etileno usado, fue de 36,2. El polietileno sólido
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tenía una viscosidad de fusión de $2,28 \times 10^6$ poises.

5. Podemos emplear catalizadores de óxido de metal del grupo 5a en lugar de los catalizadores de óxido de metal del grupo 6a en nuestro proceso, a saber óxidos de vanadio, columbio y tántalo, manteniendo de otro modo invariable el proceso en todos los aspectos esenciales.

10. Los polímeros producidos por el proceso de esta invención pueden ser sometidos a cualquier tratamiento posterior que se desee, para adecuarlos a los usos específicos o darles las propiedades deseadas. Así pues, los polímeros pueden ser extruídos, molidos mecánicamente, transformados en películas o colados o convertidos en esponjas o látex. Se puede incorporar a los polietilenos, antioxidantes, estabilizadores, cargas, modificadores de viscosidad, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc., y/o
15. a los subproductos de alquilatos o "grasas". Los polietilenos pueden ser empleados como materiales de revestimiento, ligantes, etc., con un campo de aplicación incluso más amplio que los polietilenos fabricados de acuerdo con los procesos anteriores.
- 20.

25. Los polímeros producidos por el proceso de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen altas viscosidades específicas, se pueden mezclar con los polietilenos de peso molecular inferior para darles rigidez o flexibilidad y otras propiedades deseadas. Los productos resinosos sólidos producidos por el proceso de la presente invención se pueden mezclar igualmente, en cualquier proporción deseada, con aceites de hidrocarburos, ceras tales como la parafina o ceras de petrolato, con ceras de ésteres, con
30. polibutilenos de alto peso molecular, y con otros materiales



- orgánicos. Se pueden disolver o dispersar pequeñas -
proporciones comprendidas entre 0,01 y 1 por ciento -
aproximadamente de los diversos polímeros de etileno
producidos por el proceso de la presente invención en
5. aceites lubricantes de hidrocarburos para aumentar el
índice de viscosidad y reducir el consumo de aceite -
cuando se emplea aceites mezclados en los motores; se
puede emplear mayores cantidades de polietilenos con
aceites de varias clases y para varios fines.
10. Los productos que tienen un peso molecular
de 50.000 o más, producidos por la presente invención,
pueden ser empleados en pequeñas proporciones para au-
mentar considerablemente la viscosidad de los aceites -
de hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes gelifi-
cantes para tales aceites. La solución de aproximadamente
15. 1 gramo de un polímero de etileno producido por esta in-
vención, que tiene una viscosidad específica $\times 10^5$ de apro-
ximadamente 50.000 en aproximadamente un litro de xilenos
a una temperatura próxima al punto de ebullición produce
20. una solución extremadamente viscosa.
- Los polímeros producidos por el presente pro-
ceso pueden ser sometidos a tratamientos modificadores
químicos, tales como de halogenación, halogenación seguida
de deshalogenación, sulfohalogenación, por ejemplo, por -
25. tratamiento con cloruro de sulfurilo, sulfonación y otras
reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.
- N O T A
- La Patente de Introducción, que se solicita -
por diez años, para España, de acuerdo con la Legislación
30. vigente, deberá recaer sobre: "PROCESO DE CONVERSION DEL



374429

ETILENO Y/O PROPILENO EN POLIMEROS SOLIDOS EN PRESENCIA DE OXIDOS DE METALES DEL GRUPO 6a Y METALES ALCALINOS", citándose como Fuente de Procedencia la Patente americana, número 2.691.647, de Standard Oil (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:

5.

REIVINDICACIONES

1ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, que comprende las etapas de: poner en contacto una olefina normalmente gaseosa del tipo etileno, propileno y mezclas que contengan etileno y propileno con un metal alcalino y un óxido de metal del grupo 6a de la Tabla Periódica a una temperatura de reacción entre unos 75°C y aproximadamente 325°C., y separando el hidrocarburo normalmente sólido que así se produce.

10.

15.

2ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1, en la que dicho óxido se pre-reduce parcialmente antes de su utilización.

20.

3ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1, que comprende la introducción de una menor proporción de hidrógeno basado en dicha olefina, antes de que se haya efectuado la polimerización sustancial de esa olefina, con el fin de comenzar una rápida y sustancial polimerización de la mencionada olefina.

25.

4ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales

30.



- del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1, cuyas etapas comprenden poner en contacto al etileno con un metal alcalino y un óxido de metal del grupo 6a de la Tabla Periódica en presencia de un medio reactivo de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separando el hidrocarburo normalmente sólido que así se produce.
- 5.
- 5ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 4ª, en la que dicho medio reactivo de hidrocarburo líquido se pre-reduce parcialmente antes de su utilización.
- 10.
- 6ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 4, en la que dicho medio reactivo de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.
- 15.
- 7ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 4, en la que dicho medio reactivo de hidrocarburo es un hidrocarburo monocíclico aromático.
- 20.
- 8ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1ª, que comprende poner en contacto al etileno con un metal alcalino y un óxido de metal elegido del grupo compuesto por cromo, molibdeno y tungsteno en presencia de un medio reactivo de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción entre casi 75°C. y aproximadamente 325°C., y separando un hidrocarburo normalmente sólido que así se produce.
- 25.
- 20.



5. 9ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1, que comprende; poner en contacto el etileno con una concentración entre 2 por ciento en peso y aproximadamente 10 por ciento en peso en un medio reactivo de hidrocarburo líquido con un metal alcalino y un óxido de metal del grupo 6a de la Tabla Periódica a una temperatura de reacción entre casi 230° y casi 275°C. y a una presión de reacción de casi -
10. 14,06 Kg./cm² y separando un hidrocarburo resinoso normalmente sólido que así se produce.

15. 10ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 9ª, en la que dicho óxido es parcialmente/prereducido antes de su utilización.

20. 11ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1ª, que comprende: poner en contacto al etileno en concentración entre un 2 por ciento en peso y un 10 por ciento en peso en un medio reactivo de hidrocarburo líquido, con - un metal alcalino y una menor proporción de un óxido de metal elegido del grupo compuesto por cromo, molibdeno y -
25. tungsteno sostenidos en una mayor proporción de un óxido de metal de difícil reducción, a una temperatura de reacción entre casi 230°C y casi 275°C y a una presión de reacción de entre 14,06 Kgs./cm² y 70,3 Kg/cm², y separando el hidrocarburo resinoso normalmente sólido que aquí se produce.

30. 12ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propi-

374429



- lenc en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 11ª, en la que el metal alcalino es el sodio, el medio reactivo líquido es un hidrocarburo aromático, el óxido de metal es un óxido prereducido de molibdeno y la proporción de sodio con relación al óxido de molibdeno está entre un 0.001 y un 10.
5. 13ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 11, en la que el metal alcalino es el sodio, el medio reactivo líquido es benceno y el óxido de metal es un óxido pre-reducido de molibdeno sostenido por alúmina-gamma.
10. 14ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 11, en la que el metal alcalino es el litio, el medio reactivo líquido es benceno y el óxido de metal es un óxido pre-reducido de molibdeno soportado sobre alúmina-gamma.
15. 15ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1ª, que comprende poner en contacto al etileno en concentración de por lo menos 2 por ciento en peso pero no más de un 10 por ciento en peso en un medio reactivo de hidrocarburo líquido con sodio y un catalizador que comprende una mayor proporción de un óxido de metal de difícil reducción y una proporción menor de un óxido parcialmente prereducido de molibdeno que tiene un estado medio de valencia entre 2 y 5,5 a una temperatura de reacción entre unos 130°C y unos
20. 25. 30.

374429⁻⁴⁵ -



260° y a una presión de reacción entre 14,06 Kg/cm² y 351,5 Kg/cm² y separando el polímero sólido así producido.

5. 16ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 15, en la que el dicho medio reactivo de hidrocarburo líquido es el benceno, el referido óxido de molibdeno está sostenido sobre alúmina-gamma y la proporción sodio:molibdeno del catalizador está entre un 0.001 y un 10, en peso.
10. 17ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyo proceso comprende simultáneamente poner en contacto al etileno y propileno con un medio reactivo de hidrocarburo líquido, un metal alcalino y un catalizador compuesto en su mayor parte por un óxido de metal de difícil reducción y otra menor proporción de un trióxido parcialmente pre-reducido de un metal del grupo 6a de la Tabla Periódica a una temperatura de reacción entre casi 75°C y casi 325°C, y separando el producto normalmente sólido producido mediante dicha polimerización.
15. 18ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 17, en la que el óxido de metal del grupo 6a es el molibdeno.
20. 19ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1ª, que comprende poner en contacto simultáneamente al etileno y al propileno con decalina (decahidronaftalina), sodio, un trióxido parcialmente pre-reducido de molibdeno que tiene un estado -
- 25.
- 30.



5. medic de valencia entre casi 2 y casi 5,5 la proporción de peso de dicho sodio con dicho trióxido sostenido de molibde no siendo de casi 0.001 y casi 10 soportado sobre alúmina gamma, a una temperatura de reacción entre unos 75°C y unos 325°C, y separando un hidrocarburo duro y resinoso así producido.
10. 20^a.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 1a, que comprende: poner en contacto al etileno con metal alcalino y un óxido de cromo en presencia de un medio reactivo de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción entre casi 75°C y casi 325°C, separándose así el hidrocarburo normalmente sólido que se produce.
15. 21^a.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner al etileno con un metal alcalino y un óxido de molibdeno en presencia de un medio reactivo de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción entre unos 75°C., y unos 325°C, separándose luego el hidrocarburo normalmente sólido así producido.
20. 22^a.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner el etileno en contacto con un metal alcalino y un óxido de tungsteno en presencia de un medio reactivo de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción entre unos 75°C., y unos 325°C., separándose después el hidrocarburo sólido así producido.
25. 23^a.- Proceso de conversión del etileno y/o propi-
- 30.

374429 47 -



- lenc en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner en contacto al etileno con un metal alcalino y una menor proporción de un óxido de cromo sostenido sobre una mayor proporción
5. de un óxido de metal difícilmente reducible a una temperatura de reacción comprendida entre unos 75°C y unos 325°C., separándose posteriormente el hidrocarburo normalmente sólido que así se produce.
- 24ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación 23, en el que el catalizador óxido se pre-reduce parcialmente - antes de su utilización.
- 10.
- 25ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner en contacto al etileno y a un medio reactivo de hidrocarburo líquido, con un metal alcalino y una proporción menor de óxido de molibdeno sostenido por una mayor proporción de óxido de
- 15.
20. metal de difícil reducción a una temperatura de reacción comprendida entre unos 75°C y unos 325°C, separándose el hidrocarburo normalmente sólido así producido.
- 26ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación
- 25.
- 25, en la que el catalizador óxido se pre-reduce parcialmente antes de su utilización.
- 27ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner
- 30.



en contacto el etileno y a un medio reactivo de hidrocarburo sólido con un metal alcalino y una menor proporción de un óxido de tungsteno sostenido por una mayor proporción de un óxido de metal de difícil reducción a una temperatura de -
5. reacción comprendida entre unos 75°C. y unos 325°C, tras lo cual se separa el hidrocarburo normalmente así producido.

28ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, según la reivindicación
10. 27, en la que el catalizador óxido se pre-reduce parcialmente antes de su utilización.

29ª.- Proceso de conversión del etileno y/o propileno en polímeros sólidos en presencia de óxidos de metales del grupo 6a y metales alcalinos, cuyas etapas son: poner
15. en contacto el propileno con un metal alcalino y un óxido de metal del grupo 6a de la Tabla Periódica de Mendeleief a una temperatura de reacción comprendida entre unos 75°C., y unos 325°C., separándose así el hidrocarburo producido.

30ª.- PROCESO DE CONVERSION DEL ETILENO Y/O PROPI
20. LENO EN POLIMEROS SOLIDOS EN PRESENCIA DE OXIDOS DE METALES DEL GRUPO 6a Y METALES ALCALINOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente

..//..

374429



Memoria, que consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 Diciembre 1.969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CASPAREZO
P. P.

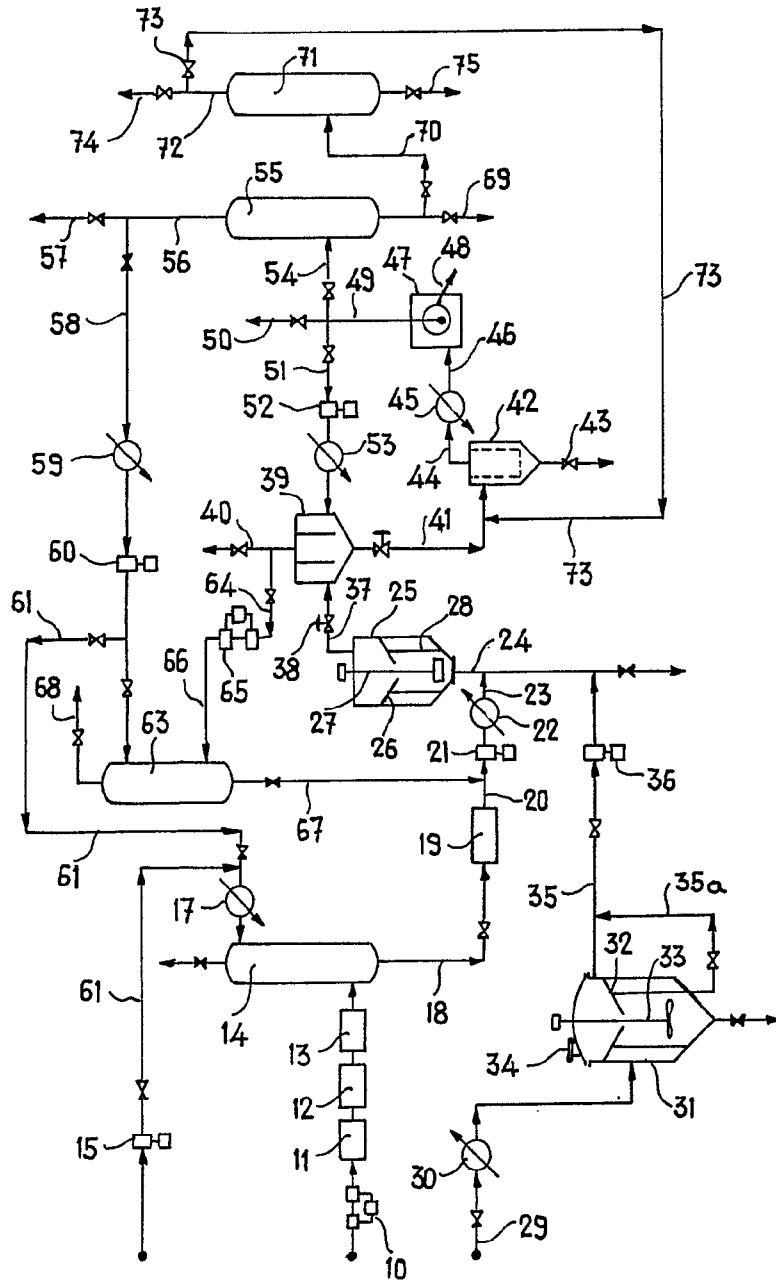
Firmado: M.ª Dolores Jorquera

374429

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS S.A.

- Hoja única

374429



Madrid, 10 de Julio de 1963
UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.
P. P. ...

Escala variable

... 1963 ...