

AÑO 1958

Expediente núm. 241257



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

UNION CARBIDE CORPORATION, de nacionalidad norteamericana domiciliado en 30 East Forty-Second Street, Nueva York, N.Y., E.U.A.

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES CATALITICAS

Nº 7254

Agente Sr. RIZADUNU

241257

P - 16.899

B-9003-P.



16 AGO. 1958

241257

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 30 East Forty-Second Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS INFERIORES".

---

Esta invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de olefinas de bajo peso molecular y a un catalizador para uso en dicho procedimiento.

Hasta ahora, la polimerización del etileno para obtener polímeros sólidos se ha venido realizando mediante el uso de la técnica de polimerización a alta temperatura y alta presión, descrita por primera vez en 1.937, en la patente inglesa: No. 471.590. Se han descrito polímeros de etileno preparados por dicho procedimiento, que tienen una densidad de 0,91-0,92, a 23°/23°C, y una temperatura de fusión de 105°C-115°C.

241257



Se han propuesto también procedimientos de polimerización para olefinas bajas, especialmente etileno, que no dependen del uso de presiones o temperaturas altas y que han dado pos resultado homopolímeros de etileno sólidos, con una densidad considerablemente mayor, comprendida entre 0,94 y 0,96, y con temperaturas de fusión mucho mayores, a saber, desde 125°C. a 135°C. En tales procedimientos conocidos, se han utilizado varios compuestos metálicos como catalizadores de polimerización del etileno. Uno de los catalizadores usados es un aluminio-trialquilo activado con un compuesto reducible de un metal de los grupos IV-B, V-B, o VI-B, del Sistema periódico de los elementos. Otro catalizador de polimerización del etileno es un óxido reducible de un metal del grupo VI soportado sobre un material activo o activador. Los polietilenos obtenidos por los procedimientos de baja presión anteriormente descritos no tienen resistencia al impacto satisfactoria (ver "Polyethylene", páginas 366, 367, de Raff y Allison, publicado por Interscience Publishers Inc, New York, 1956). Además, tales polietilenos contienen cantidades relativamente grandes de polietilenos de peso molecular bajo y también cantidades significativas de polietilenos de peso molecular extraordinariamente elevado.

De acuerdo con nuestra invención, una composición catalítica para la polimerización de olefinas bajas comprende un trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburo, un compuesto organometálico de un metal del grupo II-B, IV-A o V-A del Sistema Periódico de los Elementos y, por lo menos, una cantidad en indicios de un compuesto o compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos, o un compuesto o compuestos solubles en hidrocarburos, o un compuesto o compuestos solubles en hidrocarburo, obtenidos por la reacción de un compuesto de vanadio con un

241257



aluminio-trihaluro.

La invención incluye también un procedimiento para polimerizar olefinas bajas que comprende poner en contacto una olefina baja con una composición catalítica, según se ha descrito arriba, en la que la composición catalítica se disuelve o se dispersa en un líquido hidrocarbonado inerte, prácticamente exento de oxígeno, de azufre y de compuestos de oxígeno y azufre.

Se ha encontrado ahora que puede obtenerse polietileno de alta densidad que comprende una mezcla de homopolímeros de etileno de pesos moleculares de los homopolímeros comprendidos dentro de límites relativamente estrechos, polimerizando etileno en contacto con una dispersión o una solución en una composición catalítica disuelta en hidrocarburo inerte que comprende prácticamente tres componentes, siendo uno de los componentes un trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburo, el segundo componente, un compuesto organometálico o un compuesto organometálico sustituido por halógeno, en el cual el halógeno está unido directamente al metal, de un metal escogido entre los grupos II-B, IV-A y V-A, de la Tabla Periódica de los Elementos, y un tercer componente, presente solo en cantidades mínimas calculadas con relación al peso de los dos componentes primeros, es un compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo, o un compuesto de vanadio que puede convertirse en soluble en hidrocarburo por reacción con los otros componentes del catalizador.

Entre los trihaluros de aluminio que han resultado particularmente eficaces como componentes del primer grupo, figuran el tribromuro de aluminio y el tricloruro de aluminio. El trifluoruro de aluminio es ineficaz, a causa de que es inso-

241257



luble en los hidrocarburos. El empleo de triyoduro de aluminio como uno de los componentes del catalizador implica rendimientos muy bajos de polietileno. Se ha encontrado, además, que los trihaluros de aluminio son únicos en estas composiciones catalíticas y no pueden reemplazarse satisfactoriamente por otros ácidos de Lewis.

Los compuestos órgano-metálicos del segundo componente se ilustran por los órgano-compuestos de los siguientes metales:

	<u>Grupo II-B</u>	<u>Grupo IV-A</u>	<u>Grupo V-A</u>
10	Cinc Cadmio Mercurio	Germanio Estafío Plomo	Antimonio Bismuto.

La porción hidrocarbonada de estos compuestos órgano-metálicos está constituida preferiblemente por grupos alquilo o arilo, en particular, grupos fenilo que generalmente favorecen los rendimientos elevados de polímeros. Como compuestos órgano-metálicos representativos típicos, útiles como segundo miembro de la composición del catalizador, además de los que figuran en los ejemplos, están los siguientes; advirtiéndose, sin embargo, que la lista debe considerarse como ejemplo y no restringida a los compuestos útiles

25	di-n-butilcinc dimetilcinc di-o-tolilcinc dibutilcadmio di-isoamilcadmio dibencilmercurio di-isoamilmercurio di-n-hexilmercurio ditolilmercurio
30	amiltrifenilgermanio

241257



5  
benciltrifenilgermano  
butiltrifenilgermano  
hexabencildigermano  
hexafenildigermano  
tetra-isoamilgermano  
dibencildietilestaño  
dietildi-isobutilestaño  
dietildifenilestaño  
dimetildietilestaño  
bromuro de trifenilestaño  
hexaetil-di-estaño  
hexafenildi-estaño  
feniltribencilestaño  
tetra-n-amilestaño  
tetraciclohexilestaño  
tribenciletilestaño  
tetraetilplomo  
tetra-n-propilplomo  
10 trietilantimonio  
trifenilantimonio  
trietilbismutina.

15 Los compuestos órgano-metálicos preferidos, según se determina por los rendimientos elevados de polietilenos por unidad de peso de composición catalítica son los de estaño, mercurio y bismuto. La eficacia catalítica máxima se ha obtenido generalmente utilizando los compuestos órgano-metálicos de estaño que tienen la fórmula  $\text{SnR}_n\text{X}_m$  en donde R es ari-  
20 lo, X es cloro o bromo, n vale 3 ó 4, m es cero o uno, y  $n + m$  es igual a 4.

20 El tercer componente del catalizador, es decir, un compuesto de vanadio, es preferiblemente uno que sea soluble en un líquido hidrocarbonado inerte. Son ejemplos de tales líquidos hidrocarbonados: benceno, ciclohexano, decano, isooctano, metilciclohexano, butano, propano o heptano. Alternati-  
25 vamente, puede utilizarse un compuesto susceptible de formar un compuesto soluble en hidrocarburo por interacción con el trihaluro. Puede utilizarse un calentamiento moderado hasta la temperatura de reflujo del líquido hidrocarbonado, con el fin de acelerar esta reacción.

30 Entre los compuestos de vanadio solubles en hidrocarburo

241257



ro, que son adecuados, figuran: oxitricloruro de vanadio, tribromuro de vanadio, tetracloruro de vanadio y pentafluoruro de vanadio.

5 Como ejemplos de compuestos de vanadio que forman productos solubles en hidrocarburo por interacción con haluro de aluminio, al calentar juntos los dos componentes en presencia o ausencia del hidrocarburo están: dicloruro de vanadio, dibromuro de vanadio, dicloruro de di-ciclo-pentadienilvanadio, pentóxido de vanadio y oxidicloruro de vanadio.

10 Aunque el vanadio es un elemento de transición, otros elementos de transición no pueden sustituirle en esta invención. El empleo de sales metálicas tales como tetracloruro de titanio y tetracloruro de circonio, cuando se utilizan en lugar del compuesto de vanadio, manteniendo idénticas

15 todas las demás condiciones de esta invención, no dá polímero.

Si los dos primeros componentes (haluro de aluminio y compuestos organometálicos) de la composición catalítica se emplean en ausencia del compuesto de vanadio, no activan la polimerización de etileno para dar polímero sólido.

20 Sin embargo, la presencia en la composición catalítica de meros indicios del tercer componente, es decir, un compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo, activa la totalidad de la composición catalítica con lo cual el etileno, al entrar en contacto con la misma, se polimeriza rápidamente dando lugar a polietileno de elevada densidad, resistente al impacto, y tenaz.

25 La acción activadora que manifiestan cantidades mínimas del compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo en combinación con los otros dos componentes, para efectuar la

30

241257



5 polimerización catalítica del etileno, no se extiende a sus combinaciones con solamente uno de los otros componentes, ni tampoco se extiende a compuestos de aluminio-alquilo que en mezclas con cantidades grandes, por ejemplo, relaciones equimolares, de haluro de vanadio, son, como es sabido, composiciones catalíticas activas para la polimerización del etileno.

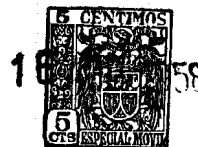
10 Esto se demuestra por los siguientes datos experimentales obtenidos haciendo burbujear gas etileno a una velocidad de flujo de 1,5 litros por minuto, por un recipiente de vidrio que contenga 700 ml, de ciclohexano mantenido a 50°C. durante 30 a 60 minutos. En cada experimento, según se indica en la tabla I, se examinaron en efecto (caso de que existiera) para favorecer la polimerización del etileno, diferentes concentra-  
15 ciones y componentes catalíticos.



241257

Experimento	Saluro de aluminio	Compuesto órgano metálico.	Compuesto de Vanadio soluble en hidrocarruro.	Resultados
1	Ninguno	0,5 gr. aluminio-tri-isobutilo	6,0 mg. tribromuro de vanadio	No hay polimerización
2	Ninguno	0,25 gr. aluminio-tri-isobutilo	0,3 mg. tribromuro de vanadio	No hay polimerización
3	Ninguno	1,75 gr. aluminio-tri-isobutilo	0,3 mg. tribromuro de vanadio	No hay polimerización
4	Ninguno	0,6 gr. tetrafenil-estaño	0,3 mg. tribromuro de vanadio	No hay polimerización
5	2,0 gr. tribromuro de aluminio	Ninguno	0,3 mg. tribromuro de vanadio	No hay polimerización
6	2,0 gr. tribromuro de aluminio, (puros indicios de VBr eliminados por doble destilación)	0,6 gr. tetrafenil-estaño.	Ninguno	No hay polimerización
7	2,0 gr. tribromuro de aluminio	0,6 gr. tetrafenil-estaño	0,3 mg. tribromuro de vanadio.	Polimerización rápida que da un polietileno resistente al impacto de gran densidad.

241257



En general, las composiciones catalíticas eficaces de la presente invención comprenden aquellas composiciones en las cuales el haluro de aluminio y el compuesto órgano-metálico juntos constituyen la porción ponderal preponderante de la composición, y el compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo, que actúa como activador, se encuentra presente solo en cantidades mínimas. Se obtienen polietilenos de linealidad y distribución de peso molecular deseadas, utilizando, preferiblemente, una concentración molar desde 0,0005 a 0,05 moles del compuesto de vanadio por mol de haluro de aluminio. A concentraciones de vanadio mayores de 0,05 moles por mol de  $AlX_3$ , el producto polímero resultante tiene una distribución de peso molecular más amplia y/o mayor ramificación de cadena. Pueden utilizarse concentraciones de vanadio menores de 0,00002 moles por mol de  $AlX_3$ , pero, como es natural, en tales sistemas el catalizador es mucho más susceptible de envenenamiento.

Las cantidades mínimas de los compuestos de vanadio solubles en hidrocarburo no necesitan añadirse como entidades separadas para formar una composición catalítica eficaz, puesto que tales compuestos de vanadio se han encontrado presentes en cantidades suficientes para producir polimerización como impurezas normales en todas las calidades técnicas y prácticamente en todas las calidades de los haluros de aluminio que se denominan en el comercio "químicamente puras", hasta ahora examinadas. Esto no es nada sorprendente puesto que según se sabe, no se han hecho intentos para eliminar por completo en el producto comercial, a partir de alúmina o bauxita, producto intermedio utilizado en la producción de los haluros, cantidades mínimas de vanadio o sus compuestos.

241257

16



Una característica única de este sistema catalítico es el uso extraordinariamente eficaz del compuesto de vanadio. Parece que cada molécula de vanadio activa la producción de muchas moléculas de polímero. Por ejemplo, en un experimento, 5 0,00041 milimoles de  $VBr_3$ , 20 milimoles de  $AlBr_3$  puro, que había sido tratado para eliminar todos los compuestos de vanadio, y 5 milimoles de tetrafenil-estaño, se dispersaron en 4 litros de ciclohexano. Al hacer pasar etileno en esta mezcla, a 60° C., se obtuvieron 142 gramos de polietileno. El 10 peso molecular promedio en peso de este polietileno fue 250.000. Como el peso molecular promedio en número no puede ser mayor que el peso molecular promedio en peso, los 142 gramos de polímero producidos en este experimento, corresponden, por lo menos, a 0,57 milimoles de polietileno. Esto significa que el átomo de vanadio promedio ha participado en la 15 producción de más de 1000 moléculas de polietileno.

Además, se ha encontrado que la velocidad de polimerización puede ser afectada por la concentración de vanadio. Cuando se varía la concentración de vanadio dentro de amplios 20 límites (desde aproximadamente 5 mg. a 0,03 mg. por litro de diluyente hidrocarbonado), la velocidad de formación de polímero aumenta con la concentración creciente de vanadio.

Por otra parte, a diferencia de otros sistemas catalíticos indicados para la polimerización del etileno, los 25 componentes catalíticos aquí descritos pueden disolverse o dispersarse en un diluyente hidrocarbonado y, usualmente, pueden filtrarse a través de un filtro bacterial (tamaño de poro 1-2 micrones) bajo una atmósfera de argón, sin que haya disminución de actividad o bien que aquélla sea pequeña. Por 30 ejemplo, un matraz de reacción de fondo redondo, de 3 bocas,



1938

241257

de un litro, se equipó con agitador todo de vidrio, un filtro gacterial y un tubo en Y al cual se adaptaba un tubo de entrada de gas y un condensador. El filtro bacterial trabajaba bajo 900 mm. de presión, utilizándose una tubería de nitrógeno separada para suministrar una atmósfera inerte. Además, se introducía nitrógeno por una abertura situada en la manga del agitador y se dejaba salir burbujeando a través de una trampa de mercurio (carga de 5 mm.) unida a la parte superior del condensador. La tubería de etileno estaba provista de un respiradero controlado situado justamente encima del tubo de entrada de gas. Con esta respiración o escape la línea de etileno se mantiene bajo presión de etileno, incluso cuando éste no está entrando en el reactor. Después de purgar todas las tuberías de gas, se añadieron 600 ml. de ciclohexano al recipiente y se hirvió para eliminar indicios de agua. El catalizador pre-mezclado, 0,2 gr.  $\text{AlCl}_3$  0,2 gr. de tetrafenil-estaño, 0,5 mg. de  $\text{VCl}_4$  en 125 ml. de ciclohexano, se calentó a reflujo durante 15 minutos y luego se añadió al filtro. Al llegar este momento se había parado el flujo de etileno al matraz de reacción y se introdujo una corriente de nitrógeno para impedir el revestimiento del fondo del filtro con polietileno. La filtración exigió aproximadamente una hora y media, cambiando la solución a color ligeramente amarillento en este tiempo. Durante la totalidad de la adición, el ciclohexano contenido en el matraz se mantuvo a la temperatura de reflujo para tener alejado al oxígeno, y el contenido del filtro se calentó con una lámpara infrarroja para impedir la precipitación del catalizador. Una vez terminada la filtración, se introdujo etileno y se dejó enfriar la reacción. Se obtuvo un rendimiento de 11,2 gramos de polietileno. Esta so-

241257

16



lubilidad del catalizador o dispersión fina parece ser desco-  
nocida en cualquier otro de los catalizadores de polimeriza-  
ción de etileno a baja presión descritos. Esta solubilidad del  
catalizador o dispersión fina da lugar, como es lógico, a la  
5 máxima uniformidad posible en la distribución del catalizador  
y, probablemente es responsable, por lo menos en parte, de la  
elevada productividad que se consigue y de la distribución del  
peso molecular entre límites estrechos, del polietileno produ-  
cido.

10 La proporción de trihaluro de aluminio a compuesto  
órgano-metálico en la composición catalítica no es fundamen-  
tal. Por ejemplo, puede variarse la relación molar de haluro  
de aluminio: compuesto órgano-metálico desde aproximadamente  
1:20 a 20:1. Razones económicas prescriben usualmente una re-  
15 lación molar haluro de aluminio: compuesto órgano metálico en-  
tre 5:1 y 1:1.

Los haluros de aluminio y los haluros de vanadio an-  
hidros son generalmente higroscópicos; por lo tanto, hay que  
tener especial cuidado en excluir el agua. La exposición de  
20 estos dos componentes del catalizador a la acción del aire  
o del oxígeno tendrá que evitarse también, puesto que esto  
puede disminuir considerablemente el rendimiento polímero.  
Sin embargo, una vez que los componentes del catalizador se  
han mezclado con el diluyente hidrocarbonado, puede ser bene-  
25 ficiosa una pequeña cantidad de oxígeno en el sistema. Por  
ejemplo, cuando las composiciones catalíticas se utilizan pa-  
ra polimerizar etileno que contenga aproximadamente 50-3000  
partes por millón de oxígeno, el polímero resulta en forma de  
partículas menores que cuando se utiliza una fuente de etile-  
30 no que contenga 0-25 p.p.m. de oxígeno. En algunos casos, las

241257



partículas menores son convenientes. Por ejemplo, el polímero en forma de partículas pequeñas se trata más eficazmente durante el lavado de lodos para quitar los residuos catalíticos.

5 La polimerización aquí descrita puede realizarse en presencia de un diluyente inerte que es líquido a la temperatura y presión de reacción, y que está seleccionado entre los hidrocarburos alifáticos saturados (por ejemplo, propano, decano), cicloalifáticos saturados (por ejemplo ciclopentano) y aromático (por ejemplo benceno) y, aunque sirve como disolvente para el etileno no necesita funcionar necesariamente como tal para el polímero de etileno. El diluyente debe purificarse para eliminar impurezas reactivas, tales como acetileno y compuestos que contengan sustituyentes altamente polares (es decir, nitrilos y análogos), oxígeno, azufre, hidrógeno activo (es decir, alcoholes, agua, aminas) o insaturación olefínica no-terminal (por ejemplo, ciclohexeno, buteno-2) que reaccionan con el catalizador y, como consecuencia, le inactivan. Son hidrocarburos particularmente adecuados, por ejemplo, metilciclohexano, ciclohexano, hexano, heptano, 15 ixi-octano, pentano y queroseno muy purificado.

20 La polimerización de etileno utilizando las composiciones de catalizador aquí descritas puede realizarse fácilmente cargando etileno prácticamente libre de acetileno, cetonas, agua, y otros de los contaminantes indicados arriba como reactivos con el catalizador, en una dispersión de la composición de catalizador en un disolvente hidrocarbonado inerte adecuado, que se mantiene a una temperatura comprendida entre 10 y 140° C., aproximadamente, y a presiones desde 25 la inferior a la atmosférica hasta unos 70,30 kg/cm<sup>2</sup>. Pueden 30

241257

13



5

10

utilizarse gases inertes tales como nitrógeno y argón en mezcla con el etileno para dar presiones parciales de etileno de menos de 1 atmósfera. Un método para reducir el peso molecular promedio de polímero consiste en usar presiones parciales de etileno de menos de una atmósfera. Si se desea, pueden usarse presiones mayores, pero generalmente no se necesitan para obtener buenos rendimientos de polímero. En general, el polímero de etileno se forma como precipitado de partículas de tamaño irregular que pueden separarse del diluyente hidrocarbonado por filtración. Las partículas de polietileno filtradas pueden lavarse con líquidos polares adecuados, tales como agua o alcoholes, particularmente etanol y propanol, para eliminar residuos de catalizador.

15

20

Los homopolímeros de etileno preparados en presencia de esta composición catalítica son todos de peso molecular relativamente elevado. Tal como se practica normalmente, esta invención suele dar rendimientos de polietilenos que tienen índices de fusión de menos de 10 a 190°C., aunque pueden obtenerse productos que tienen índices de fusión que lleguen hasta 100. El "ensayo de índice de fusión" se determina de acuerdo con el método de la ASTM, D-1238-52T.

25

30

El valor del índice de fusión del polietileno depende hasta cierto punto de la concentración del catalizador en el hidrocarburo líquido. Se obtienen normalmente polietilenos con un índice de fusión de menos de 0,1, polimerizando etileno en presencia de menos de 12 milimoles de composición catalítica total por litro de hidrocarburo líquido. Las concentraciones de catalizador mayores dan productos de índice de fusión mayor. El índice de fusión del polietileno puede aumentarse también utilizando temperaturas de reacción superiores a 80°C., concen-



tracciones de oxígeno de más de 500 p.p.m. en la carga de etileno, y aditivos tales como HCl.

5 La eficacia de las composiciones de catalizador utilizadas a una temperatura de polimerización de 60 a 65° C. ya a presión atmosférica ha alcanzado, pues, un valor de hasta 300 Kgs. de polietileno por Kg. de composición catalítica total, calculado sobre una concentración catalítica total de 0,75 a 2,0 milimoles por litro de disolvente con una relación de catalizador de 2,5 moles de cloruro de aluminio por mol de tetrafenil estaño y 0,005 milimoles de tetracloruro de vanadio 10 por litro de disolvente. La productividad expresada en kgrs. de polímero por Kg. de catalizador, disminuye cuando la concentración de catalizador aumenta más allá de aproximadamente 10 milimoles por litro de disolvente hidrocarbonado. Las mejores 15 eficacias catalíticas se obtienen entre los límites de 0,75 a 3,0 milimoles por litro de disolvente. Debido a las limitaciones prácticas que resultan de la presencia de impurezas en el sistema, las concentraciones del catalizador menores de 0,50 milimoles por litro de disolvente son difíciles de trabajar y, por tanto, la eficacia del catalizador puede quedar re- 20 bajada por envenenamiento. En un sistema que utilice reactivos purificados con más rigor, pueden utilizarse concentraciones de catalizador menores de 0,50 milimoles por litro de disolvente.

25 La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos:

#### EJEMPLO I

En un matraz de 3 litros, provisto de agitador, tubo de entrada de gas, termómetro, y refrigerante de reflujo, 30 se ponen trifenildismutina (0,69 gr.) y ciclohexano purifica-

241257



do (2 litros). La mezcla se calienta a ebullición para eliminar los indicios de agua. Después se para el calentamiento y, para desalojar el aire del sistema, se hace burbujear etileno a través de la mezcla de reacción, mientras la solución se  
5 enfría a 60°C. Luego se añaden 85 ml. de una solución de ciclohexano que contiene tricloruro de aluminio (0,5 gr.) y tetracloruro de vanadio (3 mg.) . La solución está a 80°C. Se regula la corriente de etileno (aproximadamente 3 litros por minuto) para mantener una presión ligeramente positiva sobre  
10 el sistema.

Al cabo de 30 minutos, con el sistema de reacción a una temperatura de 60 a 65°C., se forman 28 gr. de polietileno como partículas insolubles de un espesor promedio de 1,27 cm. Se añade a la vasija de reacción isopropanol (750 ml.)  
15 y se separa el polímero por filtración. Se lava una vez el polímero sobre un embudo de vacío con isopropanol (1 litro) y 2 veces con cantidades de 1 litro de metanol, con agitación, y finalmente se lava con un litro de acetona. Se seca al aire durante 1 día y, finalmente, se seca en vacío a una temperatura  
20 comprendida entre 40 y 60°C., durante la noche. Este polímero tiene un contenido de grupos metilo menor de 0,05% en peso; una densidad de 0,957 (recocido) y un índice de fusión menor de 0,01.

Utilizando el procedimiento general descrito en el ejemplo 1 con diferentes concentraciones de catalizador se obtienen rendimientos de polietileno que se indican en los ejemplos  
25 siguientes:

#### EJEMPLO 2

Haciendo pasar etileno sobre trifenilfosfina (2,05 gr),  
30 disuelta en ciclohexano purificado (2 litros) y añadiendo te-

241257

18



5 tracloruro de vanadio (5 mg.) y 425 ml. de una solución en ciclohexano de triclóruo de aluminio de la misma concentración que en el ejemplo 1, resultan 12 gramos de polietileno lineal sólido que tiene un contenido de metilo menor de 0,05 % en peso y un índice de fusión de menos de 1,01.

EJEMPLO 3

10 Haciendo pasar etileno sobre trifenilarsina (2,4 gr.) disuelta en ciclohexano (2 litros), y añadiendo tetracloruro de vanadio (5 mg.) y 425 ml. de una solución de triclóruo de aluminio en ciclohexano de la misma concentración que en el ejemplo 1, resultan 2 gramos de polietileno lineal sólido que tiene un contenido de metilo menor de 0,05% en peso y un índice de fusión de menos de 0,01.

EJEMPLO 4

15 Haciendo pasar etileno sobre trifenilestibina (2,75 gr.) disuelta en ciclohexano (2 litros) y añadiendo tetracloruro de vanadio (5 mg.) y 425 ml. de una solución de triclóruo de aluminio en ciclohexano, resultan 17 gr. de polietileno lineal con un índice de fusión menor de 0,01.

EJEMPLO 5

20 Un matraz de tres bocas, de tres litros de capacidad, se equipa con un tubo de entrada de gas, un refrigerante de reflujo, y un agitador mecánico. Se carga el matraz con ciclohexano purificado (1400 ml.) y difenil mercurio (1,42 gr., 4 milimoles). Se aumenta la temperatura a 65°C. y se hace burbujear etileno a través del sistema durante varios minutos para eliminar los contaminantes volátiles. Se añade a la vasi-

241257 16



ja de reacción una solución de ciclohexano que contiene tribromuro de aluminio redestilado (3,2 gr., 12 milimoles) y tetracloruro de vanadio (10 mg.). La polimerización del etileno comienza en seguida y continúa a buena velocidad. Se mantiene la corriente de etileno a razón de 1,5 litros por minutos durante 2 horas. Al cabo de este tiempo, se enfría la reacción con isopropanol y el polímero se lava hasta que queda libre de catalizador convirtiéndole de nuevo en una papilla con isopropanol. El rendimiento de polímero seco, esponjoso, es de 45 gr. Este polímero tiene un índice de fusión de menos de 0,01 y un contenido de metilo de menos de 0,05 por ciento, en peso.

#### EJEMPLO 6

Un matraz de tres bocas, de un litro de capacidad, se equipa con un tubo de entrada de gas, un refrigerante de reflujo y un agitador mecánico. Se carga el matraz aproximadamente con 450 ml. de ciclohexano, 45 ml. de una solución de difenilcinc en hidrocarburo que contenga 1,08 milimoles de difenilcinc, y tribromuro de aluminio de calidad técnica (2 gr., 7,5 milimoles) que contenga aproximadamente 0,01% en peso de bromuro de vanadio. Se hace burbujear etileno a través del sistema y se observa una absorción moderada de etileno durante un periodo de 15 minutos, aumentando la temperatura desde 27° C. a 38° C. Se mantiene la corriente de etileno durante 10 minutos más. Al cabo de este tiempo, la reacción se enfría con isopropanol y el polímero se lava para dejarle libre de catalizador. El rendimiento de polímero seco es 4 gr. Tiene un índice de fusión menor de 0,01 y un contenido de metilo de menos de 0,05 por ciento en peso.

241257



1958

EJEMPLO 7

Un autoclave revestido de vidrio, de 38 litros se purga con etileno para eliminar el aire y la humedad y se carga con ciclohexano purificado (14,06 kg.), tetrafenilestaño (11 gr.) y un bromuro de aluminio de calidad técnica (61,5 gr.) que contiene 0,01 por ciento en peso de bromuro de vanadio. Se hace pasar etileno por el autoclave para mantener una presión de 1,75 kg/cm<sup>2</sup>, durante 2,3 horas, estando comprendida la temperatura del sistema de reacción entre 78 y 84°C. Al cabo de este tiempo, el catalizador se inactiva por adición de isopropanol, y el polímero que se ha formado se deja libre de catalizador, lavando con isopropanol. El rendimiento de polímero seco, esponjoso, es de 1,4 kg. teniendo una densidad, "recocido", de 0,954 y un contenido de metilo demasiado bajo para ser detectado por absorción infrarroja a 7,25 micrones.

Los límites de las propiedades de varios lotes de polietileno obtenido según el ejemplo 7 son los siguientes:

	Índice de fusión	0,04-0,06
20	Módulo de tensión @ 1% elongación y a 23°C.	8928,1-9209,3 kg./cm <sup>2</sup> .
	Módulo de tensión @ 1% elongación y a 100°C.	1166,98-1778,59 kg./cm <sup>2</sup>
	Límite de elasticidad a 23°C.	236,2 kg/cm <sup>2</sup>
25	Límite de elasticidad a 100°C.	65,3 kg/cm <sup>2</sup>
	% elongación a la rotura a 23°C.	110
	% elongación a la rotura a 100°C.	432
30	Resistencia tensil a 23°C.	250,97 kg./cm <sup>2</sup> .

241257



	Resistencia tensil a 100°C.	81,5 kg./cm <sup>2</sup>
	Temperatura de rotura (80% de las muestras ensa- yadas no presentan fallos)	menor de - 105°C.
5	Constante dieléctrica 50 megaciclos a 23°C.	2,37
	Factor de disipación 50 megaci- clos a 23°C.	40 x 10 <sup>-5</sup>
	% de cenizas	Nada
	Análisis infrarrojo:	
10	Insaturación interna trans. (% C = C)	0,040
	Insaturación terminal (% C = C)	0,008
	Metileno colgante	Nada
	Carbonilo (% > C = O)	0,001

La sustitución de una cantidad equivalente de cloru-  
15 ro de trifenilestano en lugar del componente tetrafenilesta-  
ño del ejemplo 7, da también un polietileno duro, tenaz, sien-  
do la velocidad de polimerización prácticamente la misma.

En los ejemplos subsiguientes 8 a 11, se utilizó una  
calidad técnica de bromuro de aluminio. Este bromuro de alu-  
20 minio contenía como impureza 0,01% en peso de bromuro de va-  
nadio, según se determina por medición espectrográfica.

#### EJEMPLO 8

Un matraz de 5 litros, de 3 bocas, se equipó con un  
tubo de entrada para la introducción de etileno, un agitador  
25 mecánico y un refrigerante de reflujo. El matraz se cargó  
con ciclohexano purificado (3,75 litros) y tetrafenil plomo  
(5 gramos). La temperatura de la solución se elevó a 60°C.  
y se hizo pasar etileno por el matraz a la velocidad de 1,5  
litros por minuto. Se disolvió bromuro de aluminio (6 gramos)

241257



958

5 en ciclohexano (200 ml.) y se agregó la solución al matraz de reacción. Al cabo de un periodo de reacción de 3 horas y 20 minutos, la solución se añadió sobre metanol; el polímero que se había formado se separó por filtración, se lavó de nuevo con metanol y se secó. El rendimiento de polímero de etileno sólido fué de 3,8 gr.; el polímero tenía un índice de fusión de menos de 0,1 y un contenido de metilo menor de 0,05 % en peso.

#### EJEMPLO 9

10 El procedimiento y condiciones de reacción son los mismos que se han descrito en el ejemplo 8, con la excepción de que el catalizador está constituido por tetraetil estaño (4 gramos) y bromuro de aluminio (6 gr.) y que el tiempo de reacción es de 2 horas. El rendimiento de polímero sólido es  
15 15,6 gr.

#### EJEMPLO 10

20 El procedimiento es el mismo que para el ejemplo 8, pero la composición catalítica está constituida por bromuro de aluminio (17 gr.) y tetrafenilgermanio (4,3 gr.) Con un periodo de reacción de 2 y 1/2 horas, el rendimiento de polímero de etileno sólido es 2,3 gr.

#### EJEMPLO 11

25 El procedimiento es el mismo que para el ejemplo 8 pero estando constituida la composición catalítica por bromuro de aluminio (17 gr.) y tetraetilgermanio (10 gr.). Con un periodo de reacción de 2 horas, el rendimiento de polímero de etileno sólido es 21,1 gramos.

Los homopolímeros de etileno preparados con las compo-

241257



siciones catalíticas de los ejemplos anteriores tienen muy poca ramificación, como se evidencia por la absorción de grupo metilo a  $7,25 \mu$  en el espectro infrarrojo del polímero. El contenido de metilo varía desde 0,7 aproximadamente por

5 ciento hasta una cantidad demasiado pequeña para poder ser detectada (menor de 0,05 por ciento). Generalmente, el contenido de grupo metilo de los polímeros de etileno preparados en presencia de la composición catalítica es menor de 0,1 por

10 ciento y, por tanto, no es mayor que el contenido de grupos metilo en el polimetileno preparado a partir de diazometano.

Más pruebas de la linealidad de los polímeros se aportan por sus puntos de fusión, que están comprendidos entre los límites de  $130^{\circ}\text{C.}$  a  $136^{\circ}\text{C.}$ , en contraste con  $128^{\circ}\text{C.}$  para un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento catalítico de Ziegler;  $137^{\circ}\text{C.}$  para polimetileno preparado a

15 partir de diazometano, y  $109^{\circ}\text{C.}$  para DYNH-1, que es un polietileno de alta presión, comercial, de la casa Bakelite Company. La densidad de los polímeros preparados en presencia de las composiciones catalíticas aquí descritas varía desde apro-

20 ximadamente 0,94 a aproximadamente 0,96, según el peso molecular y el grado de "recocido".

Una distribución típica de moléculas de polímero en un polietileno preparado de acuerdo con el proceso aquí descrito se ilustra por los datos de fraccionamiento del polietileno preparado de acuerdo con el ejemplo 7. Este polietileno,

25 60 gramos, se disolvió en 1500 ml. de etilbenceno, y el fraccionamiento se realizó a  $115^{\circ}\text{C.}$  Inicialmente, se agregaron 1500 ml. de alcohol amílico a esta solución, para alcanzar un punto de turbidez. Las fracciones se precipitaron añadiendo

30 volúmenes crecientes de alcohol amílico normal. La primera

241257



fracción requiere en general de 50 a 100 ml. Las cuatro o cinco fracciones últimas se obtienen rebajando la temperatura del baño en lugar de añadir grandes cantidades de disolvente. Las viscosidades intrínsecas de las fracciones se determinaron en tetralina a 130<sup>o</sup> C. La tabla II presenta los datos y muestra la elevada concentración característica de componentes de peso molecular moderadamente altos (viscosidad intrínseca de 1,6 a 2,8) presentes en el polietileno preparado con ayuda de las composiciones catalíticas aquí descritas, y el contenido mínimo de componentes de peso molecular bajo (viscosidad intrínseca 0 a 1,0) y extraordinariamente alto (viscosidad intrínseca por encima de 2,8).

TABLA II

Fracción	Peso % de polímero	Viscosidad intrínseca
a	1	0,4
b	1	0,8
c	4.5	1.2
d	12	1.6
e	13	2.0
f	52	2.4
g	16	2.8

En general, los polietilenos preparados en presencia de la composición catalítica aquí descrita presentan distribuciones análogas de componentes polímeros porque estos polietilenos contienen menos de un total de 10 % en peso de polímeros de bajo peso molecular, con una viscosidad intrínseca en tetralina comprendida entre 0,0 y 0,8, y además, contienen menos de 5 % en peso de polímeros de peso molecu-

241257



lar alto, con una viscosidad intrínseca en tetralina de más de 2,8. El contenido mínimo de polímeros de etileno de bajo peso molecular da como resultado que el polietileno tenga, en forma moldeada, mayor resistencia al impacto y mayor tenacidad a temperaturas por debajo de cero.

5 Este modelo de distribución no se ha encontrado en polistilenos de densidad alta análoga preparados en presencia de composiciones catalíticas anteriormente conocidas, efectivas para la polimerización del etileno. Los polietilenos de tipo de alta densidad que hasta ahora se han descrito por otros, cuando se fraccionan de un modo análogo, muestran todos una cantidad considerable de polímero de peso molecular relativamente bajo, y cantidades, gradualmente decrecientes, de polímeros de peso molecular mayor, incluyendo fracciones de peso molecular mucho más alto que las presentes en los polietilenos de esta invención.

10 La tabla III ilustra un análisis de fraccionamiento típico de un polietileno preparado en presencia de un catalizador tipo Ziegler, es decir, una mezcla de un aluminio-trialquilo y un haluro de titanio.

241257



TABLA III

	<u>Fracción</u>	<u>Peso % de polímero</u>	<u>Viscosidad intrínseca</u>
	a	38	0.4
	b	20.5	0.8
5	c	11.5	1.2
	d	6.0	1.6
	e	5.5	2.4
	f	3.5	2.8
	g	3.5	3.2
10	h	2.5	4.0
	i	1.5	4.4
	j	1.5	4.8
	k	1.0	5.2

15 Otro sistema catalítico para la polimerización de polietileno se basa en un óxido reducible de un metal del grupo VI asociado con un soporte catalítico activo o activador, denominado a veces procedimiento Phillips, y que se describe más particularmente en la patente belga 530.617. La  
20 tabla IV explica el análisis fraccional de un polietileno preparado en presencia de un sistema catalítico de esta clase.



TABLA IV

24 1257

	<u>Fracción</u>	<u>Peso % de polímero</u>	<u>Viscosidad intrínseca</u>
	a	21.5	0.4
	b	20.5	0.8
5	c	13	1.2
	d	8.5	1.6
	e	7.5	2.0
	f	8.5	2.4
	g	6.5	2.8
10	h	4	3.2
	i	3	3.6
	j	2.5	4.0
	k	2	4.4
	l	1.5	4.8
15	m	1	5.2
	n	0.5	5.6

Los homopolímeros de etileno preparados en presencia de las nuevas composiciones catalíticas aquí descritas son útiles para la producción de artículos moldeados, películas extruidas y fibras, y particularmente para las aplicaciones que requieren una resistencia sustancial al calor, retención de la flexibilidad a bajas temperaturas y rigidez sustancial.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



241257

5 12. - un procedimiento para polimerizar olefinas inferiores, que comprende poner en contacto una olefina inferior con una composición catalítica que comprende un trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburos líquidos, un compuesto órgano-metálico de un metal de los grupos II-B, IV-A ó V-A del Sistema Periódico de los Elementos y por lo menos una cantidad traza de un compuesto o compuestos de vanadio solubles en hidrocarburos, o un compuesto o compuestos solubles en hidrocarburos obtenidos por la reacción de un compuesto de vanadio con un trihaluro de aluminio y la disolución o dispersión de la composición catalítica en un líquido hidrocarburado inerte sustancialmente libre de oxígeno, azufre o compuestos de oxígeno o azufre.

15 22. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, en el cual el compuesto de vanadio está presente en una cantidad entre 0,00002 y 0,05 moles por ciento de trihaluro de aluminio.

20 32. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, en el cual la reacción molar de trihaluro de aluminio al compuesto órgano-metálico está entre 1:20 y 20:1.

42. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, en el cual el compuesto órgano-metálico es un compuesto de mercurio.

25 52. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, en el cual el compuesto órgano-metálico es un compuesto de estaño.

62. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, en el cual el compuesto órgano-metálico es un compuesto de bismuto.

30 72. - Un procedimiento según se reivindica en el punto



241257

1º, en el cual el compuesto órgano-metálico contiene halógeno unido directamente al átomo de metal.

5 8º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º ó 5º, en el cual el compuesto órgano-metálico es un compuesto de estaño que tiene la fórmula  $\text{SnR}_n\text{X}_m$  donde R es un grupo arilo, X es cloro o bromo, n es 3 ó 4, m es 0 o 1 y la suma de n y m es 4.

10 9º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º, 5º ú 8º, en el cual el compuesto órgano-metálico es tetrafenilestaño.

10º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto de vanadio es oxitricloruro de vanadio, tribromuro de vanadio, tetracloruro de vanadio o pentafluoruro de vanadio.

15 11º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la composición catalítica se disuelve o dispersa en un grado tal que el tamaño de partículas de la misma sea lo bastante pequeño para pasar a través de un filtro bacterial.

20 12º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la olefina inferior es etileno.

25 13º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 140º C.

14º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la polimerización se lleva a cabo a una presión manométrica de hasta 70 Kgs/cm<sup>2</sup>.

30 15º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se añade oxígeno con



241257

etileno hasta que la concentración total de oxígeno esté entre 50 y 3000 partes por millón de etileno.

16a. - Un procedimiento para polimerizar olefinas inferiores.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 AGO 1958

P. A.

Director de la Oficina