

P.- 18.089

B-1240-Q
Rochecha I

10 JUL 1959



248374

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 42 Street, Nueva York, N.Y., Estados
Unidos de América, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO".

Esta invención se refiere a un sistema catalítico comple-
tamente soluble en hidrocarburo para activar la polimerización
rápida de etileno a temperaturas y presiones de reacción relati-
vamente bajas para formar polímeros de etileno normalmente sólidos
5 que tienen un grado elevado de linealidad de la estructura
de la cadena molecular, peso molecular elevado y distribución
estrecha del peso molecular.

Se han propuesto muchos métodos para polimerizar etileno
a polímeros normalmente sólidos. La primera de estas técnicas
10 fué la polimerización a presión elevada y temperatura elevada,
que daba polímeros de densidad relativamente baja, por ejemplo,
0,91 a 0,92, y con una temperatura de fusión de 105 a 115°C.

248374



Otras técnicas más modernas que se han sugerido recientemente, no dependen del uso de presiones y temperaturas elevadas pero, en cambio, emplean ciertos sistemas catalíticos para producir polímeros a temperaturas ambientes y presiones bajas.

5 Estos polímeros se caracterizan generalmente por tener una densidad algo mayor que la de los productos de alta presión y, además, tienen en general temperaturas de fusión mayores, por ejemplo, de 125 a 135° C. La mayoría de estos nuevos procedimientos han empleado varios compuestos metálicos como catali-

10 zadores de polimerización. Entre estas técnicas están las propuestas por el profesor Karl Ziegler, que emplea un trialkilaluminio activado por un compuesto metálico de transición reducible del grupo IV-B, V-B o VI-B del Sistema Periódico de los Elementos como catalizador de polimerización. Los catali-

15 zadores más generalmente empleados de éstos, conocidos comúnmente como catalizador Ziegler, han sido los compuestos trialkilaluminio, tales como tri-isopropil aluminio y tri-isobutil aluminio, con un tetrahaluro de titanio o de vanadio. Además de una densidad mayor, los polímeros producidos por estos catalizadores se han caracterizado en general por la resisten-

20 cia al impacto, menor que la que caracteriza a los polietilenos de tipo más antiguo obtenidos por las técnicas de polimerización a presión elevada. Además, estos polietilenos contienen una distribución de peso molecular extremadamente amplia y

25 contienen cantidades relativamente grandes de polietilenos de peso molecular bajo, así como cantidades importantes de polímeros de peso molecular extremadamente elevado.

El sistema catalítico empleado en la técnica de polimerización Ziegler, sin embargo, permitía el uso de temperaturas

30 y presiones menores y significó un progreso importante en la

248374



10 JUN 6

técnica de obtener polímeros de mayor cristalinidad y mayor densidad. Sin embargo, se han presentado numerosos problemas por el uso de tales catalizadores, entre los cuales el problema principal es el de la insolubilidad de los catalizadores per se. Se ha reconocido que el compuesto organo- aluminico en presencia de un haluro metálico de transición origina una reducción del metal de transición contenido en el haluro a una valencia menor, con la creación de un radical libre. En un sistema de esta naturaleza, la reducción del metal de transición contenido en el haluro disminuye su solubilidad hasta un punto en el cual precipita de la mezcla, con lo que resulta un sistema catalítico insoluble en hidrocarburo. Como estos catalizadores tienen que utilizarse en un disolvente hidrocarbonado, para que sean efectivos en la activación de la polimerización del etileno, el catalizador insoluble es catalíticamente activo solamente sobre su superficie resultando difícil de separarle del polímero producido. Aunque se dispone de técnicas que permiten separar este catalizador insoluble del polímero, dichas técnicas no solamente son caras sino que a veces, resulta muy difícil asegurar un polietileno de alta pureza que está exento de residuo de catalizador. Además, la insolubilidad del sistema catalítico da como resultado velocidades de polimerización solo moderadas y rendimientos de polímero relativamente pequeños, referidos al peso del catalizador empleado.

Se ha propuesto más recientemente, en nuestra solicitud co-pendiente N° de serie 647.932, depositada el 25 de Marzo de 1957, emplear un sistema de polimerización único de tres componentes, que dará un sistema catalítico soluble en hidrocarburo y producirá polímeros no solamente a velocidades de polimerización extraordinariamente altas, sino que conseguirá

248274 10/16

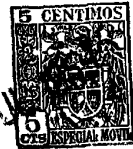


también un polímero con un peso molecular muy elevado y una distribución de peso molecular estrecha. En este sistema, se ha encontrado que un catalizador de tres componentes, compuesto de un trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburo, un compuesto organometálico del grupo II-B, IV-A y V-A, por ejemplo tetrabutyl-estaño, difenil-mercurio, tetrafenil estaño, tetraetil-plomo o trifenil-bismuto, y un compuesto de vanadio que es soluble en un líquido hidrocarbonado inerte o un compuesto de vanadio que forme un compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo por interacción con el trihaluro de aluminio, activaría la polimerización de etileno para dar un polietileno lineal, de peso molecular elevado. Este sistema catalítico es único y completamente diferente del que emplea un trialquil-aluminio, puesto que el sistema catalítico se hace soluble y los polímeros producidos de este modo poseen propiedades físicas que los diferencian de los obtenidos por la técnica Ziegler.

En esta nueva técnica de polimerización se han descubierto algunas características bastante importantes. En primer lugar, se ha encontrado que el compuesto de vanadio podría estar presente en cantidades extraordinariamente pequeñas. En general, las cantidades de 0,0005 a 0,05 moles de compuesto de vanadio por mol de haluro de aluminio han dado resultados extraordinariamente satisfactorios. En segundo lugar, se ha encontrado que el titanio, que es también un haluro de metal de transición, no es efectivo en el sistema catalítico, demostrando así que existen algunas diferencias desconocidas entre los compuestos de metal de transición, y que no han sido equivalentes como catalizadores para esta reacción de polimerización.

En este sistema catalítico perfeccionado, se consiguen

248374



10 JUN 1956

rendimientos de polietileno mucho mayores, por kg de catali-
zador, debido, principalmente a la solubilidad del sistema
catalítico. Por otra parte, el peso molecular promedio del po-
límero es en general mayor de 65.000 y frecuentemente llega
5 hasta 125.000, en vez de 5000 a 15.000 para los polímeros Zie-
gler. Además, los polímeros tienen una estrecha distribución
del peso molecular y contienen cantidades pequeñas de ceras
extraíbles, generalmente menores de 0,5 %, en vez de 2 a 6 %
para los polímeros Ziegler. Los polímeros son también extraor-
10 dinariamente lineales, conteniendo en general menos de un gru-
po metilo por cada 1000 átomos de carbono. Estos grupos metilo
son generalmente los grupos terminales de cadenas polímeras.
Esto significa, tomando como base el peso, que estos polímeros
no contienen más de 0,1 %, aproximadamente, de grupos metilo en
15 peso.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un
catalizador más barato que el descrito en la solicitud de pa-
tente americana antes mencionada, número de Serie 647.932.

De acuerdo con la presente invención, hemos encontrado
20 ahora otro sistema catalítico soluble en hidrocarburo, que es
efectivo para la polimerización de etileno consiguiendo un po-
límero de peso molecular promedio elevado y distribución estre-
cha del peso molecular. El sistema catalítico de la presente
invención comprende una combinación de tres componentes, cada
25 uno de los cuales es fundamentalmente necesario en la combina-
ción para conseguir los polímeros.

Un componente de este sistema de polimerización es un
trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburo, por ejemplo,
tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio y trioduro de
30 aluminio. El último de estos es algo menos activo desde el pun-

24837

10



to de vista catalítico que los dos primeros. El trifluoruro de aluminio es en general ineficaz, a causa de la insolubilidad en los hidrocarburos. Estos trihaluros de aluminio son únicos en este sistema catalítico y no pueden sustituirse satisfactoriamente por otros ácidos Lewis.

Un segundo componente de este sistema catalítico es un dihaluro de aluminio orgánico que tiene la fórmula $R-Al-X_2$ en la que R es un grupo hidrocarbonado, y X es un halógeno que tiene un peso atómico mayor de 35,0, es decir, cloro, bromo y yodo, y preferiblemente cloro o bromo. Aún cuando R puede ser cualquier grupo hidrocarbonado, es decir, aromático, alifático o alicíclico, nosotros preferimos los radicales hidrocarbonados alquílicos inferiores tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; los grupos hidrocarbonados aromáticos inferiores, tales como fenilo, toliilo, bifenilo y naf-tilo, y los grupos de hidrocarburos halogenados, inertes. Preferimos particularmente el dicloruro de fenil-aluminio, el dibromuro de fenil-aluminio y los dihaluros de alquilaluminio inferiores.

En este sistema, es conveniente que los compuestos $R-Al-X_2$ sean prácticamente puros, y sobre todo, que estén exentos de compuestos tales como los alcóxidos y los hidruros, que tienen tendencia a disminuir la solubilidad del sistema.

El tercer componente del catalizador de la presente invención es un compuesto de vanadio soluble en un líquido hidrocarbonado inerte que es de valencia de vanadio + 2 (o puede reducirse a ella), o un compuesto que forma un compuesto de vanadio soluble en hidrocarburo por interacción con el trihaluro de aluminio. Entre dichos compuestos solubles, reducibles, figuran el tetracloruro de vanadio, el tetrabromuro de vanadio,

248374



5 el pentafluoruro de vanadio, el oxitricloruro de vanadio y el tribromuro de vanadio. Otros compuestos de vanadio que forman productos solubles en hidrocarburo por interacción con trihaluros de aluminio son, por ejemplo, los compuestos de vanadio tales como dicloruro de vanadio y dibromuro de vanadio, dicloruro de dicitlopentadienilvanadio, pentóxido de vanadio y oxidicloruro de vanadio. Como es natural, se reconoce que pueden emplearse en esta invención otros compuestos de vanadio que se reducen, o pueden reducirse, a una valencia de vanadio de + 2, y que son solubles, o pueden solubilizarse, en hidrocarburos inertes.

15 Lo mismo que sucede con la invención a que se refiere muestra solicitud co-pendiente Nº de Serie 647.932, el vanadio es único en este sistema catalítico. El uso de sales metálicas, tales como tetracloruro de titanio, cuando se emplean en sustitución de los compuestos de vanadio, bajo las condiciones de polimerización de esta invención, no dará polímeros de etileno sólidos.

20 El trihaluro de aluminio es necesario para solubilizar la mezcla catalítica total. Por ejemplo, se ha determinado que, dentro de los límites de esta invención, la presencia solamente del compuesto de dihaluro órgano-alumínico y el compuesto de vanadio puede producir una mezcla visiblemente insoluble en un disolvente hidrocarbonado, que se elimina con facilidad del disolvente por centrifugación. Sin embargo, 25 la adición del trihaluro de aluminio en las cantidades que más adelante se especifican, puede solubilizar la composición catalítica resultante en el disolvente hidrocarbonado, dando una solución verdadera, según se demuestra porque no hay efecto Tyndall. Incluso el espectro de absorción ultravioleta de 30

24837410



la solución acusa bandas de absorción distintas, con muy poca dispersión. Por otra parte, esta solución puede filtrarse a través de un filtro bacteriológico y puede centrifugarse durante varias horas sin que produzca ningún precipitado ni sólidos recuperables. Naturalmente, podrían añadirse éstos componentes en cantidades mayores que sus límites de solubilidad. Sin embargo, no se pretende ésto ni tampoco es conveniente.

Sin que se pretenda adherirse a ninguna teoría particular, nuestra opinión es que este catalizador extraordinariamente activo para la preparación de polimeros de etileno resulta de una reducción del vanadio al estado bivalente. Se ha establecido que, bajo condiciones de polimerización con este sistema catalítico, el compuesto de vanadio, tal como VCl_4 , se reduce al estado bivalente en unos minutos o menos a $65^\circ C.$, y que no se produce nueva reducción ni tiene lugar ningún cambio, incluso después de 4 meses, aunque el sistema catalítico sigue siendo catalíticamente activo. En estas condiciones, solo se manifiesta una débil actividad catalítica por parte de los compuestos V^{+3} .

Debido a la complejidad extrema del sistema, resulta muy difícil realizar experimentos adicionales para caracterizar las especies activas. De todos modos, se ha determinado que el VCl_2 y el VBr_2 , por sí mismos, no favorecen la polimerización bajo las condiciones usuales y son completamente insolubles en la mayoría de los disolventes, por ejemplo ciclohexano, en los que es soluble la composición catalítica. Se ha encontrado, sin embargo, que los trihaluros de aluminio originan la disolución del VCl_2 en el disolvente, pero que la mezcla no presenta actividad catalítica. Esto sugiere claramente una formación de complejo entre los haluros de aluminio

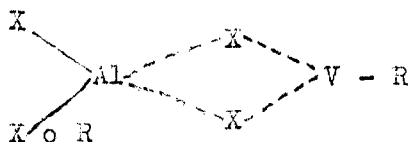


248374

10

y el compuesto de vanadio. La electronegatividad del estado bivalente del vanadio (1,2 para V^{+2} comparada con 1,1 para V^{+5}) indica que si está ligado al carbono (electronegatividad 2,2) el enlace sería de carácter completamente iónico, de manera que, de todos los compuestos de vanadio, el estado bivalente formaría los compuestos órgano-vanádicos de máxima estabilidad. Además, se ha supuesto que la cadena polímera de etileno crece desde el vanadio, y que el grupo hidrocarbonado se uniría probablemente al vanadio al principio. Por consiguiente, se esperaba, que se formase un compuesto órgano-vanádico. Sin embargo, cuando se agrega $VOCl_4$ a un compuesto de trialquilaluminio en ciclohexano, con intención de formar un compuesto órgano-vanádico, resulta un sistema insoluble heterogéneo.

El descubrimiento de que la combinación del trihaluro de aluminio, el dihaluro órgano-alumínico y el compuesto vanádico da, sorprendentemente, un sistema catalítico soluble y muy activo, indica que tiene lugar la formación de complejo. Aparentemente, este complejo abarca el trihaluro de aluminio o el dihaluro órganoalumínico y el compuesto vanádico en la forma probable de RVX , donde R es el grupo orgánico del dihaluro órganoalumínico y X es un halógeno. El complejo más probable y el que nosotros creemos que es el catalizador activo en la reacción de polimerización verdadera, tiene probablemente la estructura



Suponemos, por otros estudios que hemos realizado, que el polímero etilénico se forma por atracción polar del monómero al vanadio electropositivo, seguida de migración del grupo R a un

248314

10



extremo de la molécula etileno polarizada. Esta reacción se repite luego varias veces hasta que se forman cadenas poliméricas largas.

Hemos encontrado que, con los sistemas catalíticos de la presente invención, los polímeros de etileno que así se obtienen no solamente son de peso molecular mayor sino que se consiguen además con una productividad basada en el metal de transición, considerablemente mejorada con relación a la de la mezcla catalítica insoluble Ziegler de compuesto órgano aluminico y compuesto de metal de transición. Por experimentos que ilustran el proceso de la presente invención, se aseguran productividades del orden de 500.000 partes de polímero por parte de vanadio, mientras que el catalizador de haluro metálico de transición-triorgano-aluminico, corriente, de la técnica de Ziegler, consigue solamente una productividad de 100 a 1000 partes de polímero por cada parte de metal de transición.

Además, este procedimiento asegura un homopolímero de etileno altamente lineal, con un grado de ramificación menor de una rama por cada 1000 átomos de carbono. En la mayoría de nuestros polímeros, la ramificación será menor de una rama por cada 2000 átomos de carbono. Tal como se determina por análisis infrarrojo a longitud de onda 7,25 micrones, el contenido de metilo en peso es menor de 0,2 %, y disminuye a medida que aumenta el peso molecular del polímero. Los grupos metilo son principalmente grupos terminales de las cadenas poliméricas. Además, estos polímeros tienen una pequeña cantidad (por ejemplo, menor de 2 %) de coras de peso molecular bajo, según se determina por extracción con ciclohexano hirviente. Si se opera dentro de los límites preferidos según se explica más adelante, los homopolímeros de etileno producidos tendrán, en

248374



general, menos de 1 % de ceras extraíbles con ciclohexano.

La viscosidad intrínseca de estos polímeros será, por regla general, menor de 3,5, determinada en tetralina a 125° C., en tanto que la viscosidad intrínseca de los polímeros más convenientes está comprendida entre los límites de 1,0 y 2,5. En general, los polietilenos preparados por los catalizadores de la presente invención presentan la distribución estrecha de peso molecular que se encuentra en los polímeros de nuestra solicitud Nº de Serie 647.932. Los polietilenos de la presente invención contienen menos de 10 % en peso de polímeros con una viscosidad intrínseca de tetralina entre 0 y 0,4, y generalmente menor de 5 % en peso de polímeros de peso molecular elevado, con una viscosidad intrínseca en tetralina mayor de 3,1. La mayor parte de nuestros polímeros tendrá viscosidad intrínseca entre 1,0 y 2,5.

Este patrón de distribución no se ha encontrado en polietilenos de elevada densidad análoga preparados en presencia de composiciones catalíticas anteriormente conocidas efectivas para la polimerización de etileno. Los polietilenos de tipo de alta densidad que se han descrito hasta ahora en esta técnica presentan una cantidad considerable de polímero de peso molecular relativamente bajo, y cantidades gradualmente decrecientes de polímeros de peso molecular más elevado, incluyendo fracciones de peso molecular mucho mayor que las presentes en los polietilenos de esta invención.

La tabla I ilustra un análisis fraccional típico de un polietileno preparado en presencia de un catalizador tipo Ziegler, a saber, una mezcla de un triálquilaluminio y un haluro de titanio.

248374



TABLA I

	<u>Fracción</u>	<u>% en peso de polimero</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

Otro sistema catalítico para polimerizar polietileno se basa en un óxido reducible de un metal del grupo VI asociado con un soporte catalítico activo o promotor, procedimiento que suele llamarse de Phillips, y se describe con más detalle en la patente belga 530.617. La tabla II reproduce el análisis fraccional de un polietileno preparado en presencia de un sistema catalítico de este tipo.

TABLA II

	<u>Fracción</u>	<u>% en peso de polimero</u>	<u>Viscosidad intrínseca</u>
	a	21,5	0,4
	b	20,5	0,8
25	c	13	1,2
	d	8,5	1,6
	e	7,5	2,0
	f	8,5	2,4
	g	6,5	2,8
30	h	4	3,2

248374 10



	i	3	3,6
	j	2,5	4,0
	k	2	4,4
	l	1,5	4,8
5	m	1	5,2
	n	0,5	5,6

Como consecuencia de la distribución estrecha del peso molecular de los polietilenos de la presente invención, estos polimeros son superiores en muchos aspectos a los polimeros obtenidos por las técnicas Ziegler o Phillips, particularmente por su mayor tenacidad y mejor resistencia al agrietamiento por tensión. Bajo pruebas idénticas para rotura de esfuerzo ambiente a 50° C., muestras de polietileno Ziegler dieron como mínimo 50% de fallos después de 50 horas, mientras que nuestro polietileno no alcanzó 50 % de fallos incluso después de 500 horas. En este ensayo, las muestras que se han envejecido durante 7 días a 70° C. en un horno o estufa se cortan en forma de "U" y se mantienen a 50° C. El tiempo que transcurre hasta un 50 % de fallos de las muestras es una indicación del grado de resistencia a la rotura por esfuerzo ambiente.

En la composición de la presente invención es necesario que el compuesto vanádico soluble en hidrocarburo esté presente solo en cantidades muy pequeñas. Se consiguen polietilenos lineales de peso molecular elevado y distribución molecular estrecha apetecidos, utilizando concentraciones molares de 0,0001 a 0,05 moles de compuesto vanádico por mol de los compuestos de aluminio. A concentraciones de vanadio mayores de 0,05 moles por mol de compuestos de aluminio, el producto resultante tiene una distribución de peso molecular más amplia

248374

10 JUL



y/o mayor ramificación de cadena. Pueden usarse concentraciones de vanadio menores de 0,0005 pero son mucho más susceptibles a los venenos.

5 Se ha encontrado también que es necesario tener por lo menos tres moles del compuesto dihaluro organoaluminico en la mezcla catalítica por mol de compuesto vanádico soluble para iniciar la reacción. Para sostener velocidades de polimerización rápidas, hay que utilizar un exceso del dihaluro organoaluminico. Si se desea, el dihaluro organoaluminico puede añadirse en incrementos durante la polimerización para sostener
10 la reacción. Generalmente, las cantidades grandes de dihaluro organoaluminico, tal como 1000 moles o más por mol del compuesto vanádico, sirven para estabilizar la mezcla catalítica, sin perjudicar el proceso. La relación de la cantidad de trihaluro de aluminio a la cantidad del dihaluro organoaluminico
15 empleada en este proceso no es muy crítica pero debe ser suficiente para que el sistema catalítico, o por lo menos una parte del mismo, sea sustancialmente soluble en el disolvente hidrocarbonado inerte. En general, las cantidades de 0,2
20 moles, por lo menos, del trihaluro de aluminio por mol de dihaluro organoaluminico solubilizarán de modo efectivo una parte sustancial de los otros dos componentes para que la mezcla resulte catalíticamente activa para velocidades de polimerización prácticas. Nosotros empleamos, preferiblemente,
25 cantidades de 0,5 moles o más del trihaluro de aluminio por mol del compuesto de dihaluro organoaluminico. Sin embargo, las cantidades excesivas del trihaluro de aluminio no tienen objeto prácticamente. Los resultados más convenientes que se consiguen con el sistema catalítico de la presente invención
30 son aquellos en que la relación molar de trihaluro de aluminio

248374



a dihaluro organoaluminico está comprendida entre 1:1 y 3:1.

5 Como estos componentes catalíticos son de naturaleza higroscópica, hay que tener especial cuidado para excluir el agua de la mezcla de reacción. Análogamente, la exposición del catalizador al aire o al oxígeno debe evitarse, puesto que es-
to disminuiría considerablemente el rendimiento del polimero. Sin embargo, una vez que los componentes catalíticos se han mezclado con el diluyente hidrocarbonado, puede ser beneficio-
sa una pequeña cantidad de oxígeno en el sistema de reacción. 10 Por ejemplo, cuando las composiciones catalíticas se utilizan para polimerizar etileno en presencia de 50-3000 partes por millón de oxígeno, el polimero se forma en partículas mucho menores que en condiciones análogas cuando solamente hay pre-
sente de 0 a 25 partes por millón de oxígeno. Las partículas 15 menores son ventajosas en algunos casos, particularmente porque las partículas menores se pueden lavar y tratarse de modo más eficaz para eliminar los residuos de catalizador.

20 La polimerización de la presente invención se realiza en presencia de un líquido inerte que sirve como disolvente para la mezcla catalítica. El disolvente tiene que ser líquido a las temperaturas y presiones de reacción utilizadas, y ha de ser un hidrocarburo saturado alifático, alicíclico o aromático, o un derivado hidrocarbonado halogenado inerte. La cantidad de diluyente presente no es fundamental.

25 Una característica muy ventajosa es el hecho de que puede usarse una concentración mayor de componentes catalíticos al mismo tiempo que se asegura la solubilidad completa del catali-
zador en el disolvente, incluso hasta 0,1 mol del compuesto vanádico por litro del disolvente más los compuestos de alumi-
nio. Esta característica es particularmente importante porque 30

248374 10 J



se necesita emplear menos disolvente en la técnica de polimerización, debido a la actividad elevada del sistema catalítico. Son hidrocarburos particularmente adecuados para este proceso de polimerización los disolventes hidrocarbonados saturados tales como hexano, ciclohexano, heptano, isooctano, pentano, 5 queroseno y metilciclohexano, aun cuando pueden emplearse otros disolventes inertes tales como benceno, tolueno, clorobenceno y bromobenceno. Es particularmente conveniente purificar el disolvente hidrocarbonado para eliminar impurezas tales como 10 acetileno, componentes muy polares tales como nitrilos, compuestos que contienen oxígeno, azufre, e hidrógeno activo, tales como alcohol, agua, aminas y mercaptanos; y compuestos insaturados olefinicos no terminales, por ejemplo, ciclohexeno y buteno-2, que reaccionarán con el catalizador y servirán para 15 inactivar o envenenar la mezcla catalítica.

La polimerización de etileno utilizando las composiciones catalíticas aquí descritas puede realizarse fácilmente poniendo en contacto etileno prácticamente libre de los contaminantes señalados arriba, con una solución o una dispersión de la 20 composición catalítica en un disolvente inerte adecuado, según se ha descrito antes, y manteniendo la mezcla a una temperatura de 10 a 150° C. y a presiones comprendidas desde inferiores a la atmosférica hasta 4 atmósferas absolutas o más. Pueden utilizarse en mezcla con el etileno gases inertes, por 25 ejemplo nitrógeno y argon, para dar presiones parciales de etileno de menos de una atmósfera. Un método para reducir el peso molecular promedio del polímero consiste en utilizar una presión parcial de etileno de menos de 1 atmósfera. Si se desea, pueden utilizarse presiones mayores pero generalmente no se 30 necesitan para conseguir buenos rendimientos de polímero. Por

248374 10



regla general, el polimero de etileno se forma como precipitado de partículas de tamaño irregular que pueden separarse por filtración del diluyente hidrocarbonado. Las partículas de polimero filtradas pueden lavarse con líquidos inertes que son no-disolventes para el polimero o con líquidos polares adecuados, tal como agua o alcoholes, particularmente etanol y propanol, para eliminar residuos de catalizador. En este proceso es particularmente adecuado el lavado con hidrocarburos, a causa de la solubilidad de la composición catalítica. Nosotros preferimos, por razones de índole práctica, realizar la polimerización a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 70° C.

En algunos casos, el polimero de etileno según se forma puede disolverse en el disolvente hidrocarbonado, a causa de que la polimerización se realiza a temperaturas mayores (por ejemplo, por encima de 110° C.). En tales casos, el enfriamiento de la solución, por ejemplo por debajo de 80° C., produce la precipitación del polimero.

Los homopolimeros 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 polietilenos que tienen un índice de fusión de menos de 10, medido a 190° C., aun cuando pueden obtenerse productos que tienen índices de fusión que llegan hasta 100. El ensayo del "índice de fusión" se realiza de acuerdo con el método de ensayo de la ASTM, D-1238-52T.

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 por polimerización

248374

10 JUN 1954



de etileno en presencia de menos de 12 milimoles de composición catalítica total por litro de líquido hidrocarbonado. Las concentraciones catalíticas mayores dan productos de índices de fusión mayor. El índice de fusión del polietileno puede aumentarse también utilizando temperaturas de reacción mayores de 60° C., proporcionando concentraciones de oxígeno mayores de 500 partes por millón en la carga de etileno, y añadiendo otros aditivos y "terminadores" de cadena tales como cloruro de hidrógeno, a la carga de etileno.

La productividad, expresada en gramos de polímero por gramo de catalizador, se reduce cuando la concentración catalítica pasa de 10 milimoles por litro de disolvente hidrocarbonado. Las eficiencias máximas se obtienen entre los límites de 0,75 y 3,0 milimoles de catalizador total por litro. Debido a limitaciones prácticas que resultan de la presencia de impurezas en el sistema, es difícil trabajar con concentraciones de catalizador inferiores a 0,50 milimoles por litro y la eficiencia del catalizador puede resultar perjudicada por envenenamiento. En un sistema que utilice reactivos purificados de modo más riguroso, pueden utilizarse fácilmente concentraciones de catalizador menores de 0,50 milimoles por litro.

Es particularmente significativo que estas composiciones catalíticas son inefectivas para la homopolimerización de olefinas distintas de etileno a polímeros sólidos. El propileno, el buteno-1, el isobutileno y el octeno-1 no pueden homopolimerizarse a sólidos con el catalizador de esta invención. Sin embargo, pueden conseguirse con este sistema catalítico copolímeros de etileno y otras olefinas superiores. Estos copolímeros contienen hasta 20 % en peso de propileno o cantidades molares comparables de olefinas superiores. Por lo tanto, tal

248374



como se emplea aquí, la denominación polímeros de etileno se entiende que abarca no solamente los homopolímeros de etileno sino también copolímeros de etileno que tienen hasta 15 moles % de hidrocarburos olefínicos superiores.

- 5 Las propiedades físicas de los homopolímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención estén comprendidas en general, dentro de los límites siguientes:

	Índice de fusión	menor de 0,2, generalmente menor de 0,05.
10	Módulo de tracción 1 % kg. por cm. cuadr. elongación a 23° C.	8450 a 10.500
	Módulo de tracción 1% kg. por cm. cuadrado elongación a 100° C.	1050 a 2100
	Resistencia límite a 23° C., kg. por cm. cuadrado	210 a 280
	Elongación % a 23° C.	30-250
15	Resistencia a la tracción a 23° C. kg. por cm. cuadrado	210 a 280
	Constante dieléctrica (50Mc) a 23° C.	2,2-2,4
	Temperatura de fragilidad (80 % de las muestras ensayadas no presentan fallo)	Por debajo de -70° C. y generalmente menor de -105° C.

- Aún cuando estas cifras se indican únicamente como típicas de la mayoría de los polietilenos producidos de acuerdo con la presente invención, se sobrentenderá por los expertos en esta técnica que los cambios en las variables operativas del proceso pueden influir, y frecuentemente influyen en las propiedades físicas del polímero producido. Por lo tanto, no pretendemos que estas propiedades representen las más convenientes o las definitivas para los polímeros de etileno preparados por nuestra invención, sino que se dan únicamente para fines ilustrativos. Hay que advertir, sin embargo, que estos valores promedios son considerablemente mayores que los conseguidos por las técnicas Ziegler utilizando un cataliza-
- 20
- 25
- 30

248374



dor de alquil-aluminio-haluro de metal de transición, que no es soluble en el hidrocarburo inerte.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar la invención, aunque se sobrentenderá que los ejemplos no limitan en modo alguno la invención, como por lo demás se describe.

EJEMPLO I

Un matraz de 3 litros, provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo y tubo para entrada de gas, se carga con un litro de ciclohexano. Se burbujea nitrógeno seco a través del diluyente durante 15 minutos, para eliminar los contaminantes volátiles, y se añaden al matraz 20 milimoles de dicloruro de metil aluminio, 5 milimoles de tricloruro de aluminio y 0,03 milimoles de $VOCl_4$. La solución toma un color rosa débil. Se burbujea después etileno a través de la solución contenida en el matraz, a presión atmosférica y temperatura ambiente, a la velocidad de un litro por minuto (medida a la temperatura ambiente). El calor de reacción eleva la temperatura hasta $50^{\circ} C$. La mezcla se mantiene aproximadamente a esta temperatura, durante 60 minutos. Después se enfría la reacción añadiendo isopropanol, incluso aunque el desprendimiento de calor indique que la polimerización está todavía en marcha. El polímero precipita del ciclohexano y se lava con acetona y se seca dando 32 gramos de un polímero que tiene un índice de fusión de 0,001 medido a $190^{\circ} C$. A partir de este índice de fusión, se calcula que el polímero tiene un peso molecular promedio de 100.000-125.000. El polímero contiene aproximadamente 1,0 % de ceras que se pueden extraer con ciclohexano hirviendo. El espectro de absorción infrarrojo a 7,25 micrones indica que prácticamente no hay ramificación de metilo (menor de 0,03 %). El módulo de tracción del polímero es 9200 kg. por

248374₁₀



cm. cuadrado, la resistencia a la tracción es de 270 kg. por cm. cuadrado y el alargamiento porcentual a la rotura, 210 %.

EJEMPLO II

Este experimento se realizó por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo I, utilizando 1400 ml. de ciclohexano, 1,5 milimoles de dicloruro de fenilaluminio, 1 milimol de tricloruro de aluminio y 0,025 milimoles de tetracloruro de vanadio. Se roció etileno a través de la solución durante una hora a una velocidad de flujo de 1 litro por minuto a 60° C. La reacción se enfrió con isopropanol y el polímero se lavó y se secó. El rendimiento de polímero fué de 14 gr. El polímero tiene un índice de fusión de 0,07, tal como se determina utilizando un peso 10 veces mayor del normal en el método standard de determinación del índice de fusión por el procedimiento D-1238-52T de la ASTM. El espectro infrarrojo indica un contenido de metilo menor de 0,05 % en peso.

EJEMPLO III

Se carga un matraz de 250 ml. con 200 ml. de ciclohexano, 228 milimoles de dibromuro de butilaluminio, 58 milimoles de tribromuro de aluminio y 20 milimoles de tetracloruro de vanadio. El tetracloruro de vanadio se añade en pequeños incrementos y se reduce rápidamente por completo al estado bivalente dando una solución de color rosa claro, y no precipita. Esta solución de color rosa claro es un catalizador activo para la polimerización de etileno.

(A) Se añaden 2 ml. de la solución anterior sobre 300 ml. de heptano en presencia de un exceso de etileno a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se produce polimerización rápida del etileno y en 5 minutos el matraz está lleno

248374 10



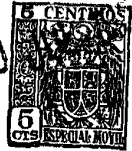
con una papilla gelatinosa de polimero. Se recuperan 5 gramos de polietileno que tiene un índice de fusión de 0,05.

(B) Se agrega una gota de la solución catalítica activa sobre una solución de 5 milimoles de dibromuro de butilaluminio y 2 milimoles de tribromuro de aluminio en un litro de heptano a 70° C. y se rocía etileno sobre la solución, a razón de un litro por minuto, durante una hora. La reacción se enfría con isopropanol y el polimero se aísla y se seca. Se obtienen 10 gramos de polimero con un índice de fusión de 0,01. En este caso, el rendimiento de polimero es aproximadamente 20.000 gr. de polimero por cada gramo de haluro de vanadio.

EJEMPLO IV

Se calienta una muestra de dicloruro de vanadio sólido en tribromuro de aluminio a reflujo durante una hora, se enfría y se diluye la papilla con ciclohexano dando una solución final que contiene 0,3 gr. de $AlBr_3$ por ml. de solución. La totalidad prácticamente de los compuestos de aluminio se disuelve en el ciclohexano, pero solo una pequeña porción del dicloruro de vanadio disuelto con el resto queda como precipitado en el fondo del matraz. Esta solución de ciclohexano es de color rojo y contiene 0,5 mg. de vanadio bivalente por milimetro de solución. Se agregan luego 10 mililitros de la solución sobre una solución de 15 milimoles de dibromuro de fenilaluminio en 1 litro de ciclohexano. Se burbujea etileno a través de esta solución a razón de un litro por min. a 50° C. La polimerización comienza inmediatamente y continúa a una buena velocidad aumentando la temperatura a 60° C., por la reacción exotérmica. La reacción se enfría con isopropanol después de una hora, mientras la polimerización está todavía en marcha.

248374¹⁹



El rendimiento de polimero es de 35 gramos, con un índice de fusión de 0,08.

EJEMPLO V

5 Un matraz de 5 litros equipado como en el ejemplo I, y que contiene dos litros de ciclohexano, se carga con 18 milimoles de dibromuro de isobutilaluminio y 4 milimoles de tribromuro de aluminio. Se burbujea etileno a través de la mezcla a una velocidad de 2 litros por minuto. Durante la adición de
10 etileno, se agregan gradualmente, durante un periodo de una hora, incrementos de una solución de 1 milimol de tetracloruro de vanadio disuelto en 200 ml. de ciclohexano. La temperatura de la mezcla de reacción es la ambiente al empezar la adición del etileno y tricloruro de vanadio, y al terminar la hora de
15 reacción, la temperatura ha subido a 60° C.

El polimero se separa por filtración del ciclohexano, se lava y se seca. El rendimiento es 91 gramos de un polimero que tiene un índice de fusión de 0,008.

20 Los homopolimeros 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 aquellas aplicaciones que exigen una sustancial resistencia al calor, retención de la flexibilidad a bajas temperaturas y rigidez sustancial.

25 Esta solicitud que corresponde a la presenta en los Estados Unidos de América el 11 de Abril de 1958, bajo el Número 727.793, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

248374



NOTA

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

- 5 1º.- Un procedimiento para polimerizar etileno a polímero sólido que comprende poner en contacto un gas que contiene etileno con una composición catalítica que comprende, como uno de los componentes, un trihaluro de aluminio soluble en hidrocarburo; como segundo componente, un dihaluro órgano-alumínico
10 de un halógeno que tenga un peso atómico mayor de 35,0, y, como tercer componente, un compuesto de vanadio en el que por lo menos una porción del vanadio presente tiene una valencia de + 2.
- 2º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 en el que la composición catalítica se pone en contacto
15 con el gas que contiene etileno en presencia de un líquido inerte.
- 3º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 y 2 en el que el compuesto de vanadio es un compuesto
20 de vanadio soluble en hidrocarburo, reducible, que contiene halógeno directamente unido al átomo de vanadio.
- 4º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que el dihaluro órgano-alumínico tiene la fórmula $R AlX_2$, donde R es un grupo hidrocarbonado
25 inferior y X es un halógeno que tiene un peso atómico superior a 35,0.
- 5º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 4 en el que la temperatura se mantiene entre
30 $10^{\circ} C.$ y $150^{\circ} C.$, aproximadamente.
- 6º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivin-

248374

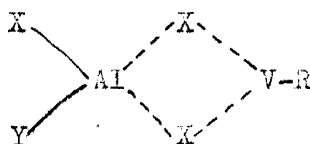


dificaciones 1 a 5, en el que el dihaluro organoaluminico es dicloruro de fenilaluminio o dibromuro de fenilaluminio.

5 7º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 6 en el que el compuesto de vanadio es un tetraheluro de vanadio.

10 8º.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de vanadio está presente en una cantidad, por lo menos, de 0,0001 moles por mol de compuestos de aluminio combinados y en el que el dihaluro organoaluminico esté presente, por lo menos, en una cantidad de tres moles por mol del compuesto de vanadio.

15 9º.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el cual el trihaluro de aluminio, el dihaluro de organoaluminico y el compuesto de vanadio, al combinarse, producen un complejo de aluminio-vanadio que tiene la estructura



20 donde Y es un miembro escogido del grupo constituido por X y R, siendo X un halógeno que tiene un peso atómico mayor de 35,0 y R un grupo hidrocarbureador.

10º.- Un procedimiento para polimerizar etileno.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

10 JUL 1959

Alberto de Elzaburu
Por Poder