



30 5285

305285

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY

con domicilio en Toledo, Ohio, EE.UU. Madison Avenue 105
de nacionalidad Norteamericana

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO
O CLORURO DE VINILO"

de la que es inventor, Sr. Edgardo Santiago

Reivindicandose la prioridad de las Patentes depositadas en EE.UU. el 25 de Octubre de 1.963 bajo los N^{os}. 318.834 y 318.786

30 5285²⁴



Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la polimerización de etileno. En especial, el invento se refiere al empleo de un tri (trialkilsilil) vanadiato o de un tetrakis (trialkilsiloxi) titanio en combinación con un agente reductor como co-catalizador para polimerizar compuestos olefínicos en polímeros sólidos de elevado peso molecular. En otro aspecto, el invento se refiere a una nueva composición catalizadora.

10 Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo procedimiento para preparar polietileno sólido en grandes cantidades.

Otro objeto de este invento proporcionar un nuevo procedimiento para polimerizar etileno obteniendo un polímero sólido, utilizando un catalizador, cuyo principal componente no sea altamente sensible al envenenamiento por el agua y pueda manejarse fácilmente en la atmósfera.

15 Otro aspecto del invento es proporcionar una nueva composición catalizadora.

Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento para polimerizar cloruro de vinilo.

Otros objetos, así como otros aspectos y ventajas del invento, resultarán evidentes tras el estudio de la especificación que figura a continuación.

25 De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, en virtud del cual se pone en contacto el etileno con una mezcla catalizadora que contenga o un tri (trial

30



30 525

2

5 kilsilil) vanadiato o un tetrakis (trialkilsilo-
xi) titanio, en los que cada grupo alkilo contenga de 1 a 6 átomos de carbono, y un agente reductor, especialmente un agente reductor organometálico.

10 Los componentes de silil-vanadiato y siloxi-
titanio de los catalizadores de acuerdo con el invento son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y es conveniente realizar la polimerización del etileno mientras que el silil-vanadiato o el siloxititanio estén, por lo menos, parcialmente disueltos en un disolvente inerte, en el cual debe estar también íntimamente disperso o disuelto el agente reductor. Sin embargo, no es necesario
15 emplear un disolvente o diluyente para obtener la polimerización del etileno en un polímero sólido.

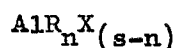
20 Los ejemplos de diluentes inertes adecuados que pueden emplearse comprenden los disolventes orgánicos tales como benceno, tolueno, n-heptano, ciclohexano y tetracloruro de carbono.

25 Los ejemplos de compuestos organometálicos agentes de reducción comprenden los alquilos o arilos de metales alcalinos, tales como amilsodio, butillitio, fenil sodio, etc. y asimismo los compuestos orgánicos de los metales alcalinotérreos, térreos, tierras raras o cinc, tales como dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dietilcinc, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de butilmagnesio y similares. Especialmente útiles son los compuestos de aluminio, especialmente el trietilaluminio y el tripropilaluminio. Otros
30



30 5285

compuestos de aluminio útiles comprenden el trioc-
tilaluminio, triisobutilaluminio, tridodecilalu-
minio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de die-
tilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloru-
5 ro de etilaluminio, fluoruro de dipropilaluminio,
fluoruro de diisobutilaluminio, dihidruro de eti-
laluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de
diisobutilaluminio, etc. Los agentes reductores or-
ganometálicos preferidos componentes de la compo-
10 sición catalizadora son compuestos de la fórmula



En la que R es un grupo alquilo que contenga de 2
a 8 átomos de carbono, X es un halógeno con un nú-
15 mero atómico de 17 a 35 y n es un entero de 1 a 2.

Los componentes catalizadores de sililvana-
diato del invento pueden prepararse por gran nú-
mero de procedimientos. Vease, por ejemplo, Orlov
y otros, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 122, 246 (1958);
20 Chamberlain y otros, Journal of Organic Chemistry,
27, 3321 (1962), y la Patente Norteamericana núme-
ro 2.863.891 (1958) a Granchelli y otros.

Los componentes catalizadores de siloxitita-
nio del invento también se pueden preparar de di-
25 versas maneras. Vease, por ejemplo, English y o-
tros, J. Am. Chem. Soc., 77, 170 (1955); Zeitler
y otros. J.A. Chem. Soc., 79, 4616 (1957); Dolgov
y otros, Izvets. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel khim.
Nauk (1957), 1935; Bradley y otros, Chem. & Ind.
30 (Rev.) (1958), 17 y 1231; Adrianov y otros, Dokl.



30 52 60

Akad. Nauk S.S.S.R., 122 (1958) 393.

Generalmente, se emplean como catalizadores cantidades aproximadamente equimolares de los compuestos de sililvanadiato o siloxititanio y del agente reductor. Sin embargo, cualquier cantidad del agente reductor resulta eficaz para producir alguna polimerización, y la relación del vanadiato o titanato con el agente reductor puede variarse ampliamente, ya que un gran exceso del agente reductor no destruye la eficacia de la combinación catalizadora para producir polietileno sólido.

Se ha comprobado con sorpresa que los vanadiatos de alkilsililo y los compuestos de tetrakis (tialkil siloxi) titanio del invento son componentes catalizadores muy activos, incluso aunque los compuestos arílicos correspondientes, tales como el tris (trifenilsilil)vanadiato y el tetrakis (trifenilsiloxi)titanio se ha descubierto que o son ineficaces o solamente producen cantidades mínimas de polímero en la polimerización intentada de etileno.

Los ejemplos específicos siguientes de este invento, son solamente aclaratorios y no han de tomarse como limitadores de dicho invento, en ningún modo.

EJEMPLO 1.-

Un frasco de vidrio de fondo esférico, se cargó con alrededor de 0,3 g. de tris (tri-n-butilsilil)vanadiato, 300 c.c. de n-heptano, y 0,5 c.c. de cloruro de dietilaluminio; todos estos materia-

24 OCT



30 5283

les estaban prácticamente secos y se cargaron en el orden citado bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La mezcla se calentó a 57,2°C y luego se sometió a presión con etileno hasta alcanzarse una
5 presión absoluta de 1,4 kg/cm². La calefacción se interrumpió y la formación de polímero fué evidente desde el momento en que se introdujo el etileno. El etileno seintrodujo durante un periodo de dos horas interrumpiendose en este momento, a
10 causa de la masa del polímero formado. Sin embargo, en este momento, la carividad catalítica y la velocidad de polimerización eran muy elevadas.

El polímero se purificó por filtración, hhirviendo con agua que contenía HCl, se lavó nuevamente
15 con agua y luego se lavó finalmente con acetona. El polímero mojado se secó luego durante la noche en un horno de vacío a unos 80°C. El polietileno sólido obtenido, pesó 21,6 g.

Un espectro infrarrojo del polietileno, acubandas de absorción prácticamente idénticas a las
20 encontradas en un espectro de un polietileno lineal tipo Zeigler, comercial, de densidad elevada, denominado Hifax 1600 E. Una mezcla del polímero se moldeó por compresión en forma de película a
25 240°C, bajo una presión absoluta de 700 kg/cm². Una pequeña porción de una película de 0,003 de pulgada así preparada, se colocó entre placas de vidrio en un aparato Fischer-Johns para puntos de fusión, y se determinó un grado de fusión como la
30 temperatura en la que empezó la clarificación de

24 00



la película de polímero, y la temperatura en que
cesa la ulterior clarificación. La gama de fu-
siones así obtenida, fue de 137 a 142. Una pelí-
cula de 0,01 de pulgada, preparada análogamente
5 y proyectada de acuerdo con una modificación del
procedimiento de la Sociedad Americana de Ensayo
de Materiales 762-60T, se utilizó para la deter-
minación de la densidad. La densidad determinada
se calculó para 22,8°C y se determinó en una mues-
10 tra sin recocer. Debe observarse que la densidad
de un polietileno es típicamente algo inferior pa-
ra una muestra sin recocer que en el caso de una
muestra recocida, como se comprenderá. La densi-
dad así determinada, era de 0,93 g/c.c.

15 La polimerización se repitió pero sustituyendo
por 0,5 c.c. de trietilaluminio los 0,5 c.c.
de cloruro de etilaluminio. De este modo, en las
mismas condiciones, solo se formó una pequeña can-
tidad de polietileno.

20 Se intentó repetir las dos polimerizaciones
anteriores, pero sustituyendo en cada uno de los
casos 0,5 g, de tris(trifenilsilil)vanadiato, en
lugar de los 0,5 g. de tris(tri-n-butilsilil)vana-
diato. No se produjo polímero apreciable en el ca-
25 so de emplear cloruro de dietilaluminio como coca-
talizador y solamente una traza de polímero se pro-
dujo en el caso en que se empleó trietilaluminio
como cocatalizador.

EJEMPLO II.-

30 Se cargó un frasco de vidrio de fondo esfé-



30 5285

rico con alrededor de 0,3 g. de tris(tri-n-propil-
siliil)vanadiato, 300 c.c. de n-heptano y 0,5 c.c.
de cloruro de dietilaluminio, con todos estos ma-
teriales prácticamente secos e introducidos en el
5 órden indicado bajo una atmósfera de nitrógeno se-
co. La mezcla se calentó a 57,2°C y mediante eti-
leno se sometió a un aumento de presión hasta al-
canzar la presión absoluta de 1,4 kg/cm². Se in-
terrompió el caldeo y la formación de polímero re-
10 sultó evidente desde el momento en que seintrodu-
jo el etileno. Este se introdujo durante 2 horas
interrumpiendose al cabo de este tiempo, a causa
del volumen del polímero formado. Sin embargo, en
este momento, la actividad catalítica y el grado de
15 polimerización eran muy elevados.

El polímero se purificó por filtración, ebu-
llición con agua que contenía ácido clorhídrico,
nuevo lavado con agua y luego lavado final con ace-
tona. El polímero húmedo se secó luego durante la
20 noche en un horno de vacío a unos 80°C. El poli-
etileno sólido obtenido, pesaba 27 g.

En el caso de este polímero, también el es-
pectro infrarrojo acusaba que el polietileno te-
nía una densidad elevada y era de cadena lineal.
25 El grado de fusión determinado de igual modo que
el discutido en el Ejemplo I, era de 135-140. Ade-
más la densidad determinada del mismo modo usado
en el Ejemplo I, era de 0,933 g/cc.

La polimerización se repitió pero sustitui-
30 yendo los 0,5 c.c. de cloruro de etila-luminio por



0,5 c.c. de trietilaluminio. De este modo, en las mismas condiciones, se formaron 10 g. de polietileno.

EJEMPLO III.-

5 Un freasco de vidrio de fondo esférico, se cargó con alrededor de 0,4 g. de tris(trietilsilil)vanadiato, 300 c.c. de n-heptano y 0,5 c.c. de cloruro de dietilaluminio; todos estos materia-
10 les estaban prácticamente secos y se introdujeron en el orden indicado, bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La mezcla se calentó a 57,2°C y luego se sometió a presión hasta alcanzar la presión absoluta de 1,4 kg/cm². Se interrumpió el caldeo y la formación de polímero resultó evidente desde el
15 momento en que se introdujo el etileno. Este se introdujo durante un periodo de 2 horas y se interrumpió al cabo de dicho periodo a causa del volumen del polímero formado. Sin embargo, en este momento la actividad catalítica y el grado de poli-
20 merización era muy elevados.

El polímero se purificó por filtración, ebullición con agua que contenía HCl, nuevo lavado con agua y luego lavado final con acetona. El polímero húmedo, se secó durante la noche en un horno de
25 vacío, a unos 80°C. El polietileno sólido obtenido pesaba 25,2 g.

En el caso de este polímero, el espectro infrarrojo acusó también que el polietileno tenía una elevada densidad y era de cadena lineal. El punto
30 de fusión determinado del mismo modo que se descri-



be en el Ejemplo I, era de 135°C. También la densidad, determinada de la misma forma que en el Ejemplo I, era de 0,931 g/c.c..

La polimerización se repitió, pero sustituyendo los 0,5 c.c. de cloruro de etilaluminio, por 0,5 c.c. de trietilaluminio. De este modo, en las mismas condiciones, se formaron 10,9 g. de polietileno.

EJEMPLO IV.-

Se repitió el ejemplo II excepto que el monómetro suministrado a la presión absoluta de 1,4 kg/cm² era cloruro de vinilo en lugar de etileno. Encada caso, o sea, utilizando como cocatalizadores, cloruro de dietilaluminio y trietilaluminio, se obtuvo una pequeña cantidad de cloruro de polivinilo, conformado por el espectro infrarrojo.

EJEMPLO V.-

Un frasco de vidrio, de fondo esférico, se cargó con aproximadamente 0,25 g. de tetrakis(tri-n-propilsiloxi)titanio, 300 c.c. de n-heptano y 0,5 c.c. de cloruro de dietilaluminio, todos los materiales prácticamente secos e introducidos en el orden indicado, bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La mezcla se calentó a 57,2°C y se sometió a presión con etileno hasta alcanzar una presión absoluta de 1,4 kg/cm². El caldeo se suprimió y la formación de polímero resultó evidente desde el momento de introducir el etileno. Este se introdujo durante un periodo de 2 horas y se interrumpió en dicho momento a causa del volumen del



3. 2. 0. 0. 3
polímero formado. Sin embargo, en ese momento, la actividad catalítica y el grado de polimerización, eran muy elevados.

5 El polímero se purificó por filtración, ebullición con agua que contenía HCl, lavado con agua y finalmente lavado con acetona. El polímero húmedo se secó a continuación durante la noche en un horno de vacío a unos 80°C. El polietileno sólido obtenido, pesaba 19,2 g.

10 Un espectro infrarrojo del polietileno, mostró bandas de absorción prácticamente idénticas a las acusadas en un espectro de un polietileno de cadena lineal, de densidad elevada, comercial, tipo Zeigler, denominado Hifax 1600 E. Una muestra
15 tra del polímero se moldeó por compresión en forma de película, a 240°C. sometida a una presión de 700 kg/cm². Una pequeña proporción de película de 0,003 de pulgada así preparada, se colocó entre placas de vidrio de un aparato Fischer-Johns
20 para puntos de fusión, y se determinó un campo de fusión como la temperatura en la que empezó la clarificación de la película de polímero y la temperatura en que cesa la ulterior clarificación. El punto de fusión así obtenido, fué de 143°C. Una
25 película de 0,01 de pulgada se preparó análogamente y se proyectó de acuerdo con una modificación del procedimiento de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales 762-60T, para determinar la densidad. La densidad determinada se calculó para 22,8°C y
30 se determinó en una muestra sin recocer. Debe ob-



335260

servarse que la densidad de un polietileno es clásicamente algo inferior para una muestra sin recoger que en el caso de una muestra recocida, como se comprenderá. La densidad así determinada, fué
5 de 0,942 g/c.c.

La polimerización se repitió pero sustituyendo los 0,5 c.c. de cloruro de etilaluminio por 0,5 c.c. de trietilaluminio. De este modo, en las mismas condiciones, solo se formó una pequeña cantidad de polietileno.
10

Se intentó repetir las dos polimerizaciones anteriores, pero sustituyendo en cada caso, los 0,5 g. de tetrakis-(tri-n-propilsiloxi)titanio por 0,5 g. de tetrakis(trifenilsiloxi)titanio. En ninguno de los casos se produjo cantidad apreciable de polímero.
15

EJEMPLO VI.-

Un frasco de vidrio, de fondo esférico, se cargó con alrededor de 0,25 g. de tetrakis(tri-n-butilsiloxi)titanio, 300 c.c. de n-heptano y 0,05 c.c. de cloruro de dietilaluminio; todos los materiales prácticamente secos e introducidos en el orden indicado bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La mezcla se calentó a 57,2°C y luego se sometió a presión con etileno, hasta alcanzar la presión absoluta de 1,4 kg/cm². Se interrumpió el caldeo y la formación de polímero fué evidente desde que se introdujo el etileno. Este se introdujo durante un periodo de 2 horas y se interrumpió al final del mismo a causa del volumen del po-
20
25
30



3 5285 24

límero formado. Sin embargo, en ese momento, la actividad catalítica y el ritmo de polimerización eran elevados.

5 El polímero se purificó por filtración, ebullición con agua que contenía HCl, lavado posterior con agua y, finalmente, lavado con acetona. El polímero húmedo se secó durante la noche en un horno de vacío a unos 80°C. El polietileno sólido obtenido, pesaba 17,7 g.

10 También en el caso de este polímero, el espectro infrarrojo acusó que el polietileno era de elevada densidad y de cadena lineal. El campo de fusión, determinado del mismo modo descrito en el Ejemplo V, era 148-155. La densidad, determinada
15 también como en el Ejemplo V, era de 0,931 g/c.c.

Se repitió la polimerización, pero sustituyendo los 0,5 c.c. de cloruro de etilaluminio, por 0,5 c.c. de trietilaluminio. De este modo, en las mismas condiciones, se formaron unos pocos gramos
20 de polietileno.

EJEMPLO VII.-

Se repitió el Ejemplo VI pero en todos los casos sustituyendo el tetrakis(tri-n-butilsiloxi) titanio, por tetrakis(trietilsiloxi)titanio; los
25 resultados fueron análogos, excepto que en todos los casos se formó apreciablemente menos polietileno.

En el caso del polímero preparado con Et_2AlCl como cocatalizador, el espectro infrarrojo evidenció que el polietileno era un polietileno de den-
30

30 5283

24 00



sidad elevada y de cadenalineal. El punto de fusión determinado del mismo modo descrito en el ejemplo V, era de 150°C. La densidad, determinada también como en el Ejemplo V, era de 0,946 g/c.c.

5 EJEMPLO VIII.-

Se repitió el Ejemplo V, excepto que el monómero suministrado a 1,4 kg/cm² de presión absoluta, era el cloruro de vinilo en lugar de etileno, y el cocatalizador era el cloruro de dietilaluminio. Se
10 produjo una pequeña cantidad de cloruro de polivinilo, como confirmó el espectro infrarrojo.

Los polímeros sólidos obtenidos de acuerdo con este invento, son polietilenos y cloruros de polivinilo de peso molecular elevado, bien conocidos
15 como útiles en muchos artículos comerciales, especialmente para la fabricación de cuerpos moldeados, tales como botellas, jarros, etc. por métodos tales como el moldeo por inyección y por compresión.

20 La naturaleza exacta de las mezclas catalizadoras de este invento, no es conocida, pero se cree que el agente reductor reacciona verdaderamente con el componente de vanadiato de sililo o el componente de titanio, para producir un compuesto que ten-
25 ga vanadio en una valencia inferior al estado pentavalente, o que tenga titanio de una valencia inferior al estado tetravalente.

Como resultará evidente para los técnicos en la materia, pueden introducirse en este invento
30 modificaciones teniendo en cuenta la descrip-



30 5285

ción anterior y sin separarse del espíritu y alcance del mismo, o de las reivindicaciones adjuntas.

N O T A

5 Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de las Patentes depositadas en Estados Unidos el 25 de Octubre de 1.963 bajo los números 318.834 y
10 318.786, los puntos siguientes:

1.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, que comprende el poner en contacto íntimo el etileno o el cloruro de vinilo con una mezcla catalizadora de un tris(trialkilsilil)vanadiato o tetrakis(trialkilsiloxi)titanio, y un agente reductor para dicho compuesto vanadiato o de titanio; el contacto citado se continúa hasta realizarse la polimerización del monómero.

20 2.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según la reivindicación 1, en el que el grupo alquilo del mencionado tris(trialkilsilil)vanadiato, y del citado tetrakis(trialkilsiloxi)titanio, contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

25 3.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según reivindicaciones 1 y 2, en el que la mezcla catalizadora contiene una solución de un tris(trialkilsilil)vanadiato
30 o tetrakis(trialkilsiloxi)titanio, en un líquido



30 5285

orgánico inerte, diluente; y el agente reductor citado se halla íntimamente dispersado en el diluente.

4.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente reductor citado es un compuesto organo-metálico.

5.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente reductor indicado es un compuesto de la fórmula $AlR_nX(3-n)$ en la que R es un grupo alkilo que contiene de 2 a 8 átomos de carbono; X, un halógeno con un número atómico de 17 a 35 y n , un entero de 1 a 2.

6.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según la reivindicación 5, en el que el mencionado agente reductor es cloruro de dietilaluminio o cloruro de etilaluminio.

7.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tetrakis(trialkilsiloxi)titanio, es tetrakis(trietilsiloxi)titanio, tetrakis(tripropilsiloxi)titanio o tetrakis(tributilsiloxi)titanio.

8.- Procedimiento para la polimerización de etileno o cloruro de vinilo, según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tris(trialkilsilil)vanadiato es tris(trietilsilil)vanadiato, tris(tripropilsilil)vanadiato o tris(tributilsilil)vanadiato.

3 05 285



9.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO O CLORURO DE VINILO.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, y se reivindica en su Nota.

5 Esta memoria consta de diez y siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Octubre de 1.964

OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY

P. A.
LEONIS TO BOTELLA MONTOYA
P. P.

