

ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A 1
	21	454.633	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		28-12-1976	

P.- 64.782

C-10585-SP

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	644.814		29-12-75		E.U.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UNA CARGA DE MONOMEROS QUE CONTIENE ETILENO"

71	SOLICITANTE (S)
	UNION CARBIDE CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Fredrick John Karol

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

FUNDAMENTO DE LA INVENCION1.- Campo de la invención

La invención se refiere a la polimerización catalítica de etileno, solo o con otros monómeros  $\alpha$ -olefínicos.

2.- Descripción de la Técnica Anterior

La Patente de Estados Unidos 3.709.853 describe el uso de un compuesto bis-ciclopentadienil-cromo (II) soportado sobre un óxido inorgánico, como catalizador para la polimerización de etileno, solo o con otras  $\alpha$ -olefinas.

La actividad de polimerización de estos catalizadores, sin embargo, tiende a disminuir rápidamente después que el catalizador ha sido usado de una a dos horas. Los polímeros de etileno preparados con este catalizador, además, tienden a tener un peso molecular muy alto, es decir, a tener valores del índice de fusión relativamente muy bajos, a menos que el catalizador se use con hidrógeno. La respuesta del catalizador al hidrógeno, sin embargo, como regulador del índice de fusión, es muy alta, haciendo difícil controlar fácilmente las propiedades del índice de fusión del polímero bajo procedimientos de polimerización comerciales a gran escala.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado en la actualidad que puede polimerizarse etileno, solo o con otras  $\alpha$ -olefinas, obteniéndose rendimientos elevados de polímeros que tienen contenidos de residuo de catalizador relativamente bajos y un intervalo relativamente amplio de propiedades del índice

1 de fusión, cuyas propiedades son relativamente fáciles de controlar, usando catalizadores térmicamente estables formados depositando compuestos bis(indenil)-Cr y bis(fluoro fenil)-Cr sobre ciertos soportes de óxidos inorgánicos.

5 Los rendimientos de polímero que pueden obtenerse mediante el uso de estos catalizadores pueden ser del orden de aproximadamente  $\geq$  10.000 kg de polímero por kg de metal cromo en el catalizador soportado. Los catalizadores se usan en presencia, como regulador del índice de fusión, de hidrógeno, solo, o con ciertos compuestos ciclopentadiénicos.

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de mayor estabilidad térmica con el que pueden prepararse con facilidad polímeros de etileno que poseen un intervalo relativamente amplio de valores del índice de fusión, con rendimientos elevados, durante un periodo de reacción relativamente largo.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar catalizadores para la polimerización de etileno que tienen una respuesta suficiente a los reguladores del índice de fusión fácilmente usables, permitiendo la preparación fácil de polímeros de etileno que tienen un intervalo de valores del índice de fusión relativamente amplio.

20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar tales catalizadores que proporcionan una flexibilidad adicional del proceso mediante la exhibición de una temperatura de polimerización óptima diferente de los catalizadores descritos en la Patente de Estados Unidos 3.709.853.

#### DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

30 Conforme a las enseñanzas de la presente inven-

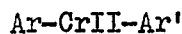
1 ción el catalizador para la polimerización de etileno de-  
seado se prepara depositando compuestos orgánicos de cromo  
de anillos condensados seleccionados, sobre soportes de óxi-  
do inorgánico seleccionados.

5 Compuesto orgánico de cromo soportado sobre un óxido incor-  
gánico

La especie de catalizador comprende compuestos or-  
gánicos de cromo de anillos condensados seleccionados, de-  
positados sobre ciertos soportes de óxido inorgánico.

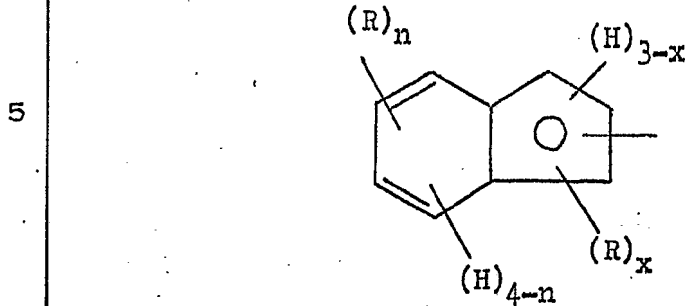
10 Se usa aproximadamente de 0,001 a 25% o más, en  
peso, del compuesto organometálico sobre el soporte, basa-  
do en el peso combinado del compuesto organometálico y el  
soporte de óxido inorgánico. La cantidad del compuesto or-  
ganometálico que puede depositarse sobre el soporte varía,  
15 según el soporte particular usado y la temperatura de acti-  
vación o deshidratación de tal soporte. Típicamente, se usa  
aproximadamente de una cuarta parte a la mitad de la can-  
tidad del compuesto organometálico que podría depositarse  
sobre el soporte, para facilitar la introducción del com-  
20 puesto en los reactores, pero pueden usarse extremos en las  
cantidades comprendidos entre cero y la saturación total  
del soporte, sin efecto adverso sobre las propiedades fi-  
nales del polímero.

25 Los compuestos orgánicos de cromo de anillos con-  
densados que se emplean en la presente invención tienen la  
estructura

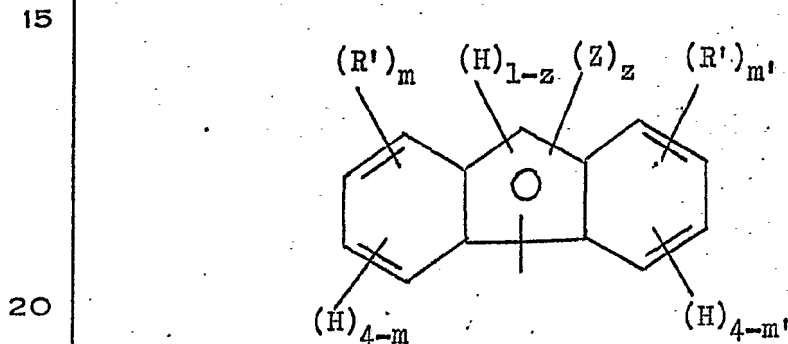


30 en la que Ar y Ar' son iguales o diferentes y son radicales

1 indenilo de estructura



10 en la que los R son radicales hidrocarbonados, iguales o diferentes, de  $C_1$  a  $C_{10}$  inclusive, y n es un número entero de 0 a 4, inclusive, y x es 0, 1, 2 ó 3, y radicales fluo-  
renilo de la estructura



25 en la que los R pueden ser radicales hidrocarbonados, iguales o diferentes, de  $C_1$  a  $C_{10}$ , inclusive, y m y m' pueden ser números enteros, iguales o diferentes, de 0 a 4 inclusive, y Z es H o R', y z es 0 ó 1. Los radicales hidrocar-  
bonados R y R' pueden ser saturados o insaturados, y pueden incluir radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclo-  
30 pentilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

1            Los compuestos orgánicos de cromo de anillos con  
densados que pueden ser usados sobre los soportes de óxido  
inorgánico conforme a la presente invención, pueden ser  
preparados según se describe en "Advances in Organometallic  
5    Chemistry" ("Avances en la Química de Compuestos Organome-  
tálicos") por J.M. Birmingham, F.G.A. Stone y R. West, Eds.,  
Academic Press, Nueva York, 1964, páginas 377-380, cuya  
descripción se incorpora en esta Memoria como referencia.

10           Los materiales de óxido inorgánico que pueden ser  
usados como soporte de los compuestos organometálicos, son  
materiales que tienen un área superficial elevada, esto es,  
un área superficial comprendida entre aproximadamente 50 y  
aproximadamente 1.000 metros cuadrados por gramo. Los óxi-  
dos inorgánicos que pueden ser usados incluyen sílice,  
15    alúmina y sílice-alúmina.

          Debido a que los compuestos organometálicos son  
sensibles a la humedad, el soporte del catalizador debe se-  
carse completamente antes de ponerle en contacto con el com-  
puesto orgánico de cromo. Esto se hace normalmente por ca-  
20    lentamiento o desecación previa del soporte de catalizador  
con un gas inerte antes del uso. Se ha encontrado que la  
temperatura de desecación tiene un efecto apreciable sobre  
la productividad relativa del sistema catalítico y sobre  
la distribución de pesos moleculares y el índice de fusión  
25    del polímero producido.

          La desecación o activación del soporte puede ser  
efectuada a casi cualquier temperatura hasta aproximadamen-  
te su temperatura de sinterización durante un periodo de  
tiempo al menos suficiente para eliminar del soporte el  
30    agua absorbida evitando al mismo tiempo un calentamiento

1 tal que elimine del soporte la totalidad del agua químicamen  
te unida. El paso de una corriente de gas inerte a través  
del soporte durante la desecación ayuda al desplazamiento  
del agua del soporte. Temperaturas de desecación comprendi-  
5 das entre aproximadamente 200°C y 1000°C durante un periodo  
de tiempo corto, de cuatro horas aproximadamente o así, de-  
ben ser suficientes si se usa un gas inerte bien seco, y no  
se permite que la temperatura sea tan elevada que elimine  
completamente los grupos hidroxilo, químicamente unidos,  
10 existentes sobre la superficie del soporte.

Puede usarse cualquier calidad de soporte pero se  
prefiere sílice de densidad intermedia (DI) que tiene un  
área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por  
gramo y un diámetro de poro de aproximadamente 160 a 200 Å.  
15 Otras calidades tales como la sílice G-951, denominada de  
este modo por W.R. Grace y Co., que posee un área superfi-  
cial de 600 metros cuadrados por gramo y un diámetro de poro  
de 65 Å, son bastante satisfactorios. Los soportes pueden  
tener un volumen de poro ( $N_2$ ) de aproximadamente 1,0 a 2,5 o  
20 más cc/g. Son de esperar variaciones en el control del indi-  
ce de fusión y en la productividad de polímero, entre grados  
o tipos diferentes de soportes.

Los catalizadores soportados pueden ser preparados  
mediante una técnica de suspensión en que el soporte selec-  
25 cionado y apropiadamente secado, se añade bajo condiciones  
que excluyen la presencia de aire y humedad, a una solución  
que contiene el compuesto orgánico de cromo y disolvente,  
para formar una suspensión. La suspensión puede ser agitada  
durante un periodo de hasta 4 horas aproximadamente para  
30 obtener una buena adsorción del compuesto orgánico de cromo

1 sobre el soporte.

El catalizador soportado puede usarse en forma de suspensión o como una pasta semisólida, o como un polvo que fluye libremente. Para formar la pasta o polvo seco, el disolvente puede ser filtrado, escurrido o evaporado de la suspensión bajo condiciones que excluyan el oxígeno y la humedad para proporcionar la forma deseada del catalizador.

El catalizador soportado, seco, también puede ser preparado convenientemente en ausencia de disolvente mediante deposición directa en estado de vapor (sublimación) del compuesto orgánico de cromo sobre un soporte seco. Esto puede efectuarse sencilla y convenientemente mezclando el compuesto orgánico de cromo y el soporte bajo una atmósfera inerte seca, y reduciendo después la presión para hacer que el compuesto orgánico de cromo sublime y se adsorba sobre el soporte.

Deben tomarse precauciones para evitar que el catalizador soportado tenga contacto con humedad o aire, que son venenos de catalizador.

Se usa aproximadamente de 0,1 a 0,00001 % en peso del catalizador soportado por mol de monómero a polimerizar. La cantidad de catalizador que se emplea puede variar según el tipo de procedimiento de polimerización que se emplee y la cantidad de venenos de catalizador en el sistema.

#### Los monómeros

Puede polimerizarse etileno solo, conforme a la presente invención, o puede interpolimerizarse con una o más de otras alfa-olefinas que contengan entre 3 y aproxima-

1 damente 12 átomos de carbono inclusive. Los otros monómeros  
α-olefinicos pueden ser mono-olefinas o di-olefinas no con-  
jugadas.

5 Las mono-α-olefinas que pueden ser interpolimeri-  
zadas con etileno pueden incluir propileno, 1-buteno, 1-pen-  
teno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-etil-  
-1-buteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 4,4-dimetil-1-pen-  
teno, 4,4-diethyl-1-hexeno, 3,4-dimetil-1-hexeno, 4-butil-1-  
octeno, 5-etil-1-deceno, 3,3-dimetil-1-buteno, y semejantes.  
10 Entre las diolefinas que pueden ser usadas están 1,5-hexa-  
dieno, dicitopentadieno, etiliden-norborneno, y otras dio-  
lefinas no conjugadas.

#### 15 Los polímeros

Los polímeros que se preparan conforme a las ense-  
ñanzas de la presente invención son materiales sólidos que  
poseen densidades comprendidas entre aproximadamente 0,945  
y 0,970 inclusive, e índices de fusión de aproximadamente  
20 0,1 a 100 o más.

Los polímeros preferidos son los homopolímeros de  
etileno. Los interpolímeros contendrán al menos 50 % en peso  
y preferiblemente al menos 80% en peso, de etileno.

#### 25 La Reacción de Polimerización

Una vez formados los catalizadores, la reacción de  
polimerización se efectúa poniendo en contacto la carga de  
monómero, y sustancialmente en ausencia de venenos de cata-  
lizador, con una cantidad catalítica del catalizador a una  
30

1 temperatura y a una presión suficientes para iniciar la reac-  
ción de polimerización. Si se desca, puede usarse un disol-  
vente orgánico como diluyente y facilitar el manejo de los  
materiales.

5 La reacción de polimerización se lleva a cabo a  
temperaturas comprendidas entre aproximadamente 30°C o menos  
hasta aproximadamente 200°C o más, dependiendo en gran mane-  
ra de la presión de operación, la presión de la carga de mo-  
nómero total, el catalizador particular que se está utilizan-  
10 do y su concentración. La temperatura de operación seleccio-  
nada depende también del índice de fusión del polímero de-  
seado, dado que tal temperatura es asimismo un factor para  
ajustar el peso molecular del polímero. Preferiblemente, la  
temperatura está comprendida entre aproximadamente 30°C y  
15 aproximadamente 100°C en el proceso convencional de suspen-  
sión o "formación de partículas" que se efectúa en un medio  
disolvente orgánico inerte. Como con la mayor parte de los  
sistemas catalíticos, el uso de temperaturas de polimeriza-  
ción más altas tiende a producir polímeros de peso molecular  
20 promedio en peso inferior, y por consiguiente polímeros de  
índice de fusión más alto.

La presión puede ser cualquier presión suficiente  
para iniciar la polimerización de la carga de monómero y  
puede estar comprendida entre una presión inferior a la  
25 atmosférica, usando un gas inerte como diluyente, y una pre-  
sión superior a la atmosférica de hasta aproximadamente  
70.000 kg/cm<sup>2</sup>.man. o más, pero la presión preferida está  
comprendida entre la presión atmosférica y aproximadamente  
70 kg/cm<sup>2</sup>.man. Por regla general se prefiere una presión  
30 comprendida entre 1,40 y 56 kg/cm<sup>2</sup>.man.

1 Cuando se emplea un medio disolvente orgánico inerte en el procedimiento de esta invención, éste debe ser uno que sea inerte con respecto a todos los otros componentes y productos del sistema de reacción y que sea estable en las  
5 condiciones de reacción que se usan. Sin embargo, no es necesario que el medio disolvente orgánico inerte sirva de disolvente para el polímero producido. Los disolventes orgánicos inertes que pueden ser usados incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, tales como hexano, heptano, pentano,  
10 isopentano, isooctano, queroseno purificado y semejantes, hidrocarburos cicloalifáticos saturados, tales como ciclohexano, ciclopentano, dimetilciclopentano y metilciclohexano y semejantes, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y semejantes e hidrocarburos clorados  
15 tales como clorobenceno, tetracloroetileno, orto-diclorobenceno, y semejantes. Los medios disolventes particularmente preferidos son ciclohexano, pentano, isopentano, hexano y heptano.

20 Cuando se prefiere efectuar la polimerización hasta un alto nivel de sólidos como se indica más adelante, es deseable, como es lógico, que el disolvente sea líquido a la temperatura de reacción. Por ejemplo, cuando se opera a una temperatura que es inferior a la temperatura de solución del polímero en el disolvente, el procedimiento puede  
25 ser esencialmente un proceso de polimerización en suspensión en el que el polímero realmente precipita del medio de reacción líquido y en el que el catalizador está suspendido en una forma finamente dividida.

30 Este sistema de suspensión depende, como es lógico, del disolvente particular empleado en la polimerización

1 y de su temperatura de solución para el polímero preparado.  
Por consiguiente, en la realización de "forma de partícula"  
es lo más deseable operar a una temperatura que sea inferior  
a la temperatura de solución normal del polímero en el di-  
5 solvente seleccionado. Por ejemplo, el polietileno prepara-  
do aquí puede tener una temperatura de solución en ciclohe-  
xano de aproximadamente 90°C, mientras que en pentano su  
temperatura de solución puede ser de 110°C aproximadamente.  
Es característico de este sistema de polimerización de "for-  
10 ma de partícula" que es posible un alto contenido de sólidos  
del polímero incluso a temperaturas bajas, si se proporciona  
agitación suficiente para que pueda efectuarse una mezcla  
adecuada del monómero con la masa de polimerización. Parece  
ser que mientras que la velocidad de polimerización puede  
15 ser ligeramente más lenta a temperatura inferior, el monó-  
mero es más soluble en el medio disolvente, contrarrestan-  
do de este modo la tendencia a velocidades de polimeriza-  
ción bajas y/o rendimientos de polímero bajos.

También es característico de los procesos en sus-  
20 pensión que el monómero muestra tener características sus-  
tanciales de solubilidad incluso en la porción de sólidos  
de la suspensión, de modo que en tanto en cuanto se manten-  
ga una agitación adecuada y se mantenga la temperatura de  
polimerización, puede proporcionarse un intervalo amplio de  
25 tamaños de las partículas sólidas en la suspensión. La ex-  
periencia ha mostrado que la técnica de suspensión puede  
producir un sistema que tiene más del cincuenta por ciento  
de contenido de sólidos, con tal que se mantengan condicio-  
nes de agitación suficiente. Es particularmente preferible  
30 operar el proceso de suspensión en el intervalo de 30-40

1 por ciento en peso de sólidos del polímero.

La recuperación del polímero del medio disolvente se reduce, en esta realización, a una simple filtración y/u operación de secado y no se necesita consumir esfuerzos en  
5 limpiar el polímero y en la separación y purificación del catalizador. La concentración residual de catalizador en el polímero es tan pequeña que puede ser dejada en el polímero.

Quando el disolvente sirve de medio de reacción principal es deseable, como es lógico, mantener el medio disolvente sustancialmente anhidro y desprovisto de cualquier posible veneno de catalizador tal como la humedad y el oxígeno, redestilando o purificando de otro modo el disolvente antes de su uso en este procedimiento. El tratamiento con un material absorbente tal como sílices de área superficial  
10 elevada, alúminas, tamices moleculares y materiales semejantes, es beneficioso para eliminar los indicios de contaminantes que pueden reducir el grado de polimerización o envenenar el catalizador durante la reacción de polimerización.

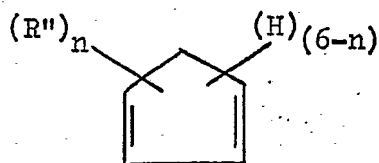
20 Efectuando la reacción de polimerización en presencia de hidrógeno, que parece actúa como agente de transferencia de cadena, el peso molecular del polímero puede ser controlado adicionalmente.

La experiencia ha mostrado que puede usarse hidrógeno en la reacción de polimerización en cantidades que  
25 varían entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de monómero olefínico.

Más flexibilidad puede ser obtenida en el intervalo de los valores del índice de fusión de los polímeros que  
30 se preparan con el catalizador de la presente invención, si

1 el catalizador se usa en presencia de un compuesto ciclo  
pentadiénico, así como en presencia de hidrógeno. El com-  
puesto ciclopentadiénico a emplear a este respecto es uno  
que tiene la estructura

5



10

en la que  $n$  es de 0 a 6, y preferiblemente de 0 a 1, y  $R''$   
es un radical hidrocarbonado de  $C_1$  a  $C_{10}$ . El radical hi-  
drocarbonado  $R''$  puede ser saturado o insaturado, y puede  
incluir radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos ta-  
15 les como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclopen  
tilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

15

Aproximadamente se usa de 0,05 a 10 y preferible  
mente aproximadamente de 0,25 a 1,0 moles del compuesto ci-  
clopentadiénico por mol del compuesto de anillo condensado  
20 que se emplea en la composición catalítica de la presente  
invención. Aun cuando el hidrógeno sólo se pone normalmen-  
te en contacto con la composición catalítica en el reci-  
piente de la reacción de polimerización, el compuesto ciclo-  
pentadiénico puede añadirse a la composición catalítica o  
25 hacerse reaccionar con ésta antes o después de la carga de  
la composición catalítica en el recipiente de reacción. Se  
piensa que el compuesto ciclopentadiénico, cuando se pone  
en contacto con, o se usa para tratar, los compuestos de  
anillos condensados soportados sobre el óxido inorgánico,  
30 desplaza, con ligandos ciclopentadienilo, a algunos de los

25

30

1 ligandos de radical hidrocarbonado que se encuentran pre-  
 presentes en las composiciones a base de un compuesto cíclico  
 fundido, soportado, de la presente invención. El compuesto  
 ciclopentadiénico puede añadirse a los sistemas catalíti-  
 5 cos de la presente invención antes, a la vez, o después de  
 la adición del compuesto de anillos condensados al soporte  
 de óxido inorgánico activado.

La homo- o inter-polimerización de etileno con  
 los catalizadores de esta invención puede ser efectuada  
 10 también en un procedimiento de reacción en lecho fluido.  
 Un ejemplo de un reactor de lecho fluido y un procedimien-  
 to que puede ser usado para este propósito, se describe  
 en la Patente del Reino Unido 1.253.063 cuya descripción  
 se incorpora aquí como referencia.

15 Los ejemplos siguientes están destinados a ilus-  
 trar la presente invención y no han de interpretarse como  
 limitación a la extensión de la misma.

El método analítico usado para determinar la in-  
 saturación en los polímeros producidos en los ejemplos des-  
 20 critos más adelante consistió en determinar la densidad óp-  
 tica de las bandas del infrarrojo apropiadas y usando las  
 ecuaciones siguientes:

$$\% \text{ de insaturación vinílica} = \frac{(A_{11,02}) (198)}{t (\mu\text{m})}$$

$$\% \text{ de insaturación trans} = \frac{(A_{10,40}) (282)}{t (\mu\text{m})}$$

$$\% \text{ de grupos metileno pen-} = \frac{(A_{11,27}) (232)}{t (\mu\text{m})}$$

1 en las que:

A = Absorbancia

t = Espesor, en  $\mu\text{m}$ , de una muestra de polímero en forma de película

5 grupos vinilo/1000 átomos de C en el polímero = % de vinilo x 5,19

insaturación trans/1000 átomos de C en el polímero = % de trans x 5,39

10 grupos metileno pendientes/1000 átomos de C en el polímero = % pendiente de metileno x 5,39

La densidad se determina mediante ASTM D-1505, acondicionándose la placa de ensayo durante una hora a 120°C para permitir que se aproxime a la cristalinidad de equilibrio.

15 El índice de fusión (IF) se determina mediante ASTM D-1238, con el polímero medido a 190°C, e indicándose los valores de ensayo como décigramos por minuto.

20 El índice de fusión a alta carga (IFAC) se determina mediante ASTM D-1238 tomándose las medidas mientras el polímero está sometido a un peso que es 10 veces el usado en el Índice de Fusión.

Proporción del flujo en

fusión (PFF)

$$= \frac{\text{INDICE DE FUSION A ALTA CARGA}}{\text{INDICE DE FUSION}}$$

25

#### EJEMPLOS 1 a 7

##### A. Preparación de catalizadores

30 Se prepararon siete catalizadores. Cada catalizador se preparó depositando 18 ó 22 miligramos de bis(in

1 denil)cromo II sobre 0,4 gramos de un soporte de sílice ac  
tivada. El compuesto orgánico de cromo se depositó sobre el  
soporte añadiendo el soporte a 100 ml de hexano, y añadien  
do después el compuesto orgánico de cromo al sistema y agi  
5 tando luego el sistema a temperatura ambiente durante 30  
a 60 minutos aproximadamente. El soporte tenía un área su  
perficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gra  
mo y había sido activado por calentamiento a 600 u 800°C  
durante  $\geq$  18 horas. La cantidad de bis(indenil)cromo II, y  
10 la temperatura de activación del soporte, usadas para ca  
da catalizador, se describe en la Tabla I.

B. Estudios de actividad en la polimerización  
de etileno

Cada uno de los catalizadores antes preparados  
15 se usó para homopolimerizar etileno durante 1,0 a 2,5 ho  
ras a una temperatura de  $\geq$  90°C y una presión de  $\geq$  11,9  
kg/cm<sup>2</sup>.man. La presión se suministró mediante la alimenta  
ción de etileno, suplementada en algunos casos por una car  
ga de hidrógeno. Las reacciones de polimerización fueron  
20 llevadas a cabo bajo condiciones de polimerización en sus  
pensión en 500 ml de n-hexano. La tabla I que figura segui  
damente indica también los kg/cm<sup>2</sup>.man. de H<sub>2</sub> (si hay) los  
kg/cm<sup>2</sup>.man. de etileno, el tiempo de polimerización en mi  
nutos y la temperatura de polimerización en °C que fueron  
25 empleados en cada reacción de polimerización. La Tabla I  
cita también, en lo que respecta a los polímeros resultan  
tes, el rendimiento en gramos, el índice de fusión (IF) en  
decigramos por minuto, el índice de fusión a alta carga  
(IFAC) en decigramos por minuto, la proporción del flujo  
30 en fusión (PFF) y el % en peso de sustancias que pueden ex

1 traerse (18 horas en ciclohexano hirviente) y la densidad en gramos por centímetro cúbico.

5 La Tabla II que figura seguidamente, indica varias de las propiedades microestructurales de los polímeros de los Ejemplos 6 y 7. Estas propiedades son las proporciones de cada uno de los grupos  $(\text{CH}_3)$ ,  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ ,  $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$  y  $(>\text{C}=\text{CH}_2)$  que se encuentran presentes por 1000 átomos de carbono en los polímeros.

10 Los resultados que se indican en la Tabla I muestran que los catalizadores empleados en los Ejemplos 1-7 pueden ser usados para proporcionar rendimientos elevados de polímero. Cuando se usan con hidrógeno, como en los Ejemplos 1-5; los catalizadores proporcionan polímeros que poseen un grado amplio de valores del índice de fusión en  
15 comparación con los valores del índice de fusión de los polímeros preparados en los Ejemplos 6-7 sin el uso de hidrógeno.

20 En todos los ejemplos descritos en la Memoria, la suspensión del catalizador soportado, en hexano, se añadió como tal al recipiente de polimerización.

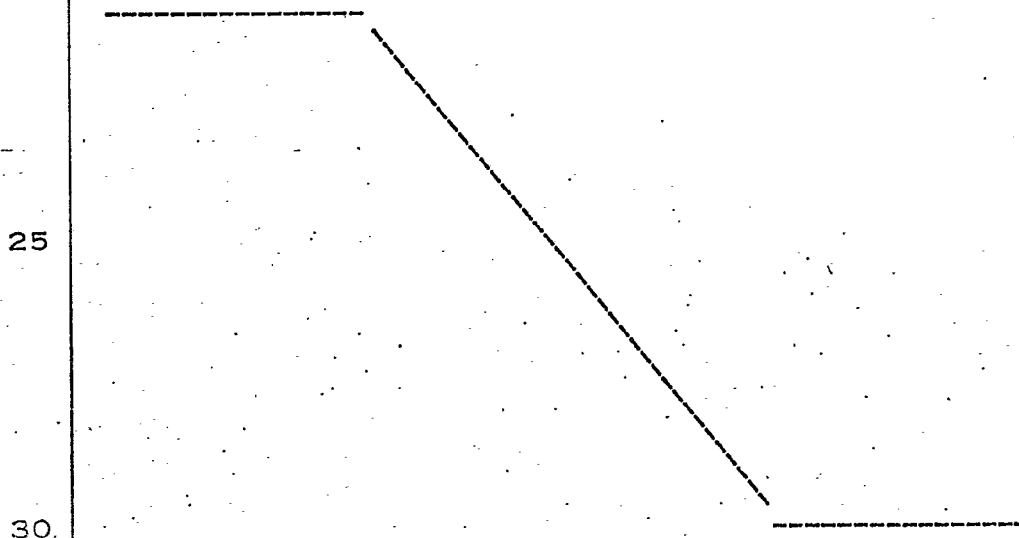


TABLA I  
ESTUDIOS DE POLIMERIZACION CON BIS(INDENIL)-CROMO SOPORTADO

Ejem- plo	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr, mg	Tempe- ratura de ac- tivación del so- porte	H <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup> man.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , kg/cm <sup>2</sup> man.	Tiem- po Min.	Temp. °C.	Rendi- mien- to g	IF dg/min	IFAC dg/ min	PFF	% de sus- tancias que pue- den ex- traerse con ci- clohexano	Den- sidad g/cc
1	18	600	4,2	11,9	150	90	112	1,6	67	42	--	--
2	18	800	4,2	11,9	120	90	97	1,9	80	42	--	--
3	22	600	4,2	11,9	90	90	119	1,6	78	49	5,7	--
4	22	600	7	11,9	90	90	177	13	424	32	--	--
5	22	600	10,5	14	120	90	148	50	--	--	--	--
6	22	600	--	14	60	134	60	0,02	3,4	--	17	0,953
7	22	600	--	14	60	151	53	0,16	39	244	42	--

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA II

MICROESTRUCTURA DE POLIETILENOS PREPARADOS CON CATALIZADORES DE (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cr SOPORTADOS

Polímero del ejemplo	CH <sub>3</sub> /10000	$\left[ \text{-CH=CH-} \right] / 10000$	$\left[ \text{-CH=CH}_2 \right] / 10000$	$\left[ \text{-C=CH}_2 \right] / 10000$
6	5,8	1,0	0,87	0,05
7	9,0	1,9	1,7	indicios

EJEMPLOS 8 a 13A. Preparación de Catalizadores

Se prepararon seis catalizadores. Cada catalizador se preparó depositando 7,5, 15 ó 30 miligramos de bis(indenil)cromo II sobre 0,1, 0,2 ó 0,4 gramos de un soporte de sílice activada como se describe en los Ejemplos 1 a 7. El soporte tenía un área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramos y había sido activado por calentamiento a 600°C durante  $\geq$  horas. La cantidad de soporte y de bis(indenil)cromo II usadas para cada catalizador se describen en la Tabla III.

B. Estudios de Productividad con bis(indenil)cromo soportado

Cada uno de los catalizadores preparados anteriormente se usó para homopolimerizar etileno durante 1,5 a 5,0 horas a 90°C y una presión de 14 ó 21 kg/cm<sup>2</sup>.man. La presión se suministró mediante la carga de etileno. Las reacciones de polimerización fueron efectuadas bajo condiciones de polimerización en suspensión en 500 ml de n-hexano.

La tabla III que figura seguidamente cita también el tiempo de polimerización en horas, y la presión de etileno en kg/cm<sup>2</sup>.man. que se empleó en cada reacción de polimerización. La Tabla III indica también, con respecto a los polímeros resultantes, el rendimiento, en gramos, y las partes por millón de residuo de metal cromo en los polímeros.

TABLA III

## ESTUDIOS DE PRODUCTIVIDAD CON BIS(INDENIL)CROMO SOPORTADO

Ejemplo	$C_9H_7)_2Cr$ mg	Sílice g	Tiempo de reacción (horas)	$C_2H_4$ kg/cm <sup>2</sup> .man.	Rendimiento de polímero	Cromo en el polí- mero ppm.
8	30	0,4	1,5	14	214	26
9	30	0,4	2,0	14	251	22
10	15	0,2	4,8	21	291	10
11	15	0,4	3,4	21	311	9
12	7,5	0,1	5,0	21	266	5
13	15	0,4	4,0	21	261	11

Los resultados de los Ejemplos 8-13 indicados en la Tabla III demuestran que los catalizadores usados en tales ejemplos pueden ser empleados durante tiempos de reacción relativamente largos proporcionando rendimientos elevados de polímero que tenía un contenido de residuo del catalizador relativamente bajo.

#### EJEMPLOS 14 a 18

##### A. Preparación de catalizadores

Se prepararon cinco catalizadores. Cada catalizador se preparó depositando 25 ó 30 miligramos de bis(fluorenil)cromó II sobre 0,4 gramos de un soporte de sílice activada según se ha descrito en los Ejemplos 1 a 7. El soporte tenía un área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo y había sido activado por calentamiento a 600°C durante  $\geq 18$  horas. La cantidad de bis(fluorenil)cromó II usada para cada catalizador se describe directamente en la Tabla IV.

##### B. Reacciones de polimerización con bis(fluorenil)cromó soportado.

Cada uno de los catalizadores preparados anteriormente se usó para homopolimerizar etileno, durante 1,5 a 2,5 horas a una temperatura de  $\geq 90^\circ\text{C}$  y una presión de  $\geq 11,9$  kg/cm<sup>2</sup>.man. La presión se suministró mediante la carga de etileno, suplementada en algunos casos por una carga de hidrógeno. Las reacciones de polimerización fueron efectuadas en el disolvente que contenía el catalizador, preparado como se ha indicado anteriormente en el párrafo A.

1 La Tabla IV que figura seguidamente, indica las presiones de  $H_2$  en  $kg/cm^2$ .man.(si es que hay  $H_2$ ), la presión de etileno en  $kg/cm^2$ .man., el tiempo de polimerización en minutos, que se empleó en cada reacción de polimerización.

5 La tabla IV cita también, en lo que respecta a los polímeros resultantes, el rendimiento en gramos, el índice de fusión (IF) en decigramos por minuto, el índice de fusión a alta carga (IFAC) en decigramos por minuto, la proporción del flujo en fusión (PFF) y el % en peso de sustancias que  
10 pueden extraerse (18 horas en ciclohexano hirviente).

La Tabla V que figura seguidamente indica diversas de las propiedades microestructurales del polímero (virgen) sin extraer y del polímero extraído de los Ejemplos 14, 15, 17 y 18. Estas propiedades son las proporciones de cada uno  
15 de los grupos ( $CH_3$ ), ( $-CH=CH-$ ), ( $-CH=CH_2$ ) y ( $-C=CH_2$ ) que se encuentran presentes por 1000 átomos de carbono en los polímeros.

Los resultados de los Ejemplos 14-18, en particular los descritos en la Tabla IV, demuestran que los catalizadores empleados en tales ejemplos pueden ser usados para  
20 producir rendimientos de polímero relativamente elevados durante tiempos de polimerización relativamente largos, y que los catalizadores pueden ser usados en presencia de hidrógeno para proporcionar polímeros que tienen un intervalo rela-  
25 tivamente amplio de valores del índice de fusión.

TABLA IV

ESTUDIOS DE POLIMERIZACION CON BIS(FLUORENIL)-CROMO SOPORTADO.

Ejem- plo No.	(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cr mg	H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup> man.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/cm <sup>2</sup> man.	Tiem- po, min.	Rendi- miento g	IF dg/min	IFAC dg/min	PPF	Sustancias que pueden extraerse con ciclohexano, %
14	50	0	16,1	90	89	NF	NF	--	2,0
15	50	2,1	14	90	72	0,16	9,2	57	---
16	25	4,2	11,9	90	33	0,75	40	53	---
17	50	4,2	11,9	150	92	0,99	65	66	5,5
18	50	7	14	90	65	3,0	173	58	---

30

25

20

15

10

5

1



EJEMPLOS 19 a 26A. Preparación de catalizadores

Se prepararon ocho catalizadores. Cada catalizador se preparó depositando o bien 20 mg (0,071 milimoles) de bis(indenil)cromo,  $(C_9H_7)_2Cr$  ó 10 mg (0,055 milimoles) de bis(ciclopentadienil)cromo,  $(C_5H_5)_2Cr$ , sobre 0,4 gramos de un soporte de sílice activada, según se ha descrito en los Ejemplos 1-7. Se usaron tres soportes de sílice diferentes. El Soporte I era una calidad DI de sílice que tenía un área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y un diámetro de poro promedio de  $200 \text{ \AA}$ . Había sido activada por calentamiento a  $800^\circ\text{C}$  durante  $\geq 18$  horas. El Soporte II era el mismo que el Soporte I con excepción de que había sido activado a  $600^\circ\text{C}$  durante  $\geq 18$  horas. El Soporte III era una calidad DI de sílice que tenía un área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y un diámetro de poro promedio de  $160 \text{ \AA}$ . Había sido activada por calentamiento a  $600^\circ\text{C}$  durante  $\geq 18$  horas.

B. Tratamiento térmico de los catalizadores

Una vez preparados los catalizadores según se ha descrito anteriormente, algunos de ellos fueron sometidos a un tratamiento térmico de  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  o  $150^\circ\text{C}$ , durante 0,2, 1, 2 ó 3 horas para simular el uso del catalizador bajo condiciones de temperatura de polimerización de etileno elevada.

C. Reacciones de polimerización

Después de preparar los catalizadores según se ha descrito anteriormente en los párrafos A y B, fueron usados cada uno de ellos para homopolimerizar etileno a  $90^\circ\text{C}$  duran-

1 te 0,5 ó 1,0 hora a una presión de 18,2 kg/cm<sup>2</sup>.man. suminis-  
trada por etileno a 14 kg/cm<sup>2</sup>.man. e hidrógeno a 4,2 kg/cm<sup>2</sup>.  
man. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo  
bajo condiciones de polimerización en suspensión en 500 ml  
5 de n-hexano.

La Tabla VI que figura a continuación describe, en  
lo que respecta a cada experimento, el compuesto de cromo y  
el tipo de soporte usado en cada catalizador, el tratamien-  
to de envejecimiento por calor, si es que se lleva a cabo,  
10 usado para cada compuesto de cromo soportado, el tiempo de  
reacción usado y el rendimiento de polímero.

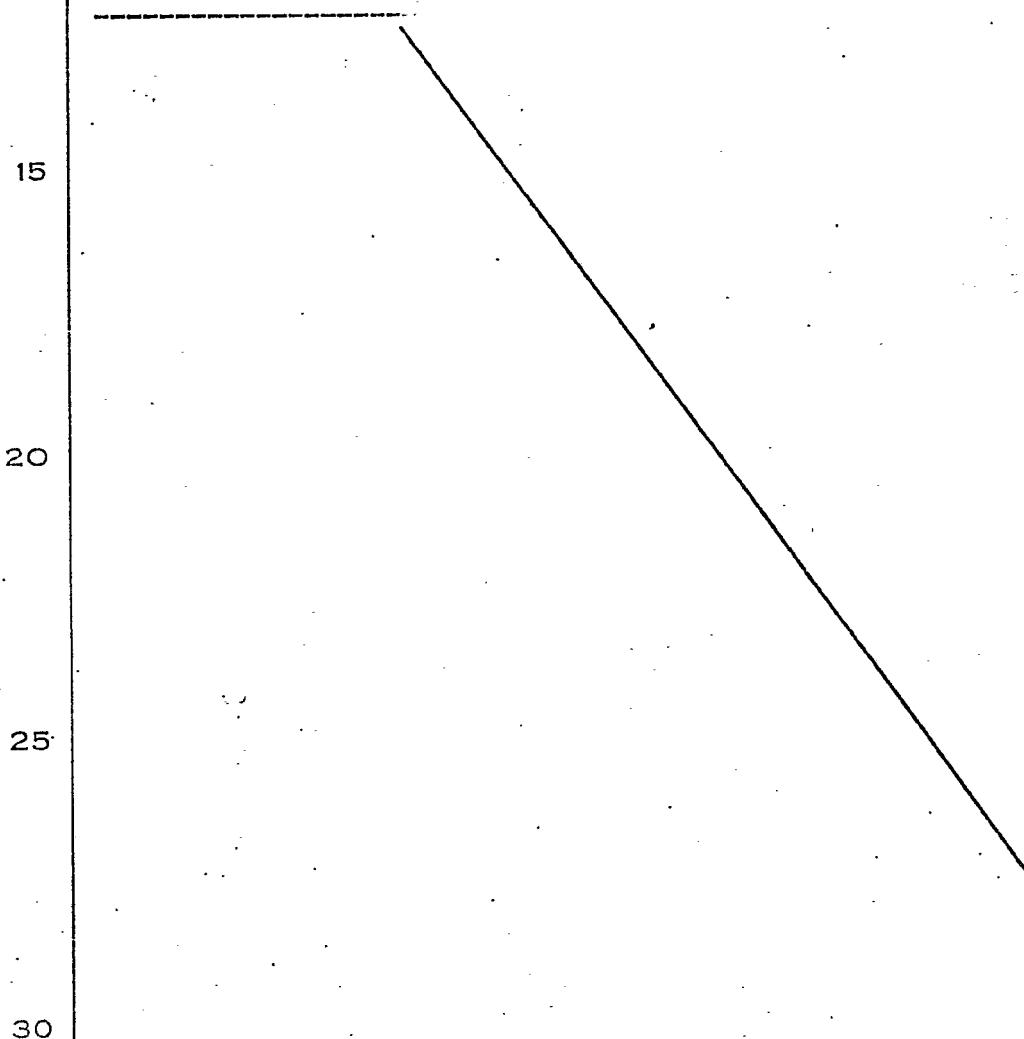


TABLA VI

## ESTUDIOS DE ENVEJECIMIENTO POR CALOR

Ejemplo	Compuesto de cromo	Tipo de soporte	Tratamiento de envejecimiento °C hora	Tiempo de reacción, horas	Rendimiento de polímero, gramos
19	$(C_9H_7)_2Cr$	I	ninguno	1,0	110
20	$(C_9H_7)_2Cr$	I	90°/2 hr.	1,0	125
21	$(C_9H_7)_2Cr$	I	120°/3 hr.	1,0	96
22	$(C_9H_7)_2Cr$	II	ninguno	1,0	136
23	$(C_9H_7)_2Cr$	II	90°/3 hr.	1,0	111
24	$(C_5H_5)_2Cr$	III	ninguno	0,5	96
25	$(C_5H_5)_2Cr$	III	90°/1 hr.	0,5	26
26	$(C_5H_5)_2Cr$	III	150°/0,2 hr.	0,5	10

30 25 20 15 10 5 1

1 Los resultados de los Ejemplos 19 a 26 descritos  
en la Tabla VI demuestran que los sistemas catalíticos de la  
presente invención, es decir, los de los Ejemplos 19 a 23,  
son más estables térmicamente que los de los Ejemplos 24 a  
5 26 que emplean un compuesto de cromo diferente. Los catali-  
zadores de los Ejemplos 24 a 26 proporcionan una disminución  
acusada de rendimientos, en comparación con los catalizado-  
res de los Ejemplos 19 a 23, después de una historia térmica  
relativamente larga.

#### 10 EJEMPLOS 27 a 37

##### A. Preparación de catalizadores con compuesto ciclopentadiénico

15 Se prepararon once catalizadores. Cada cataliza-  
dor se preparó depositando o bien 20 mg (0,071 milimoles)  
de bis(indenil)cromo,  $(C_9H_7)_2Cr$ , ó 10 mg (0,055 milimoles)  
de bis(ciclopentadienil)cromo,  $(C_5H_5)_2Cr$ , sobre 0,4 gramos  
de un soporte de sílice activada como se describe en los  
20 Ejemplos 1-7. Se usaron dos soportes de sílice diferentes.  
El soporte IV era una calidad DI de sílice que tenía un área  
superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y un diámetro de poro promedio  
de  $200 \text{ \AA}$ . Había sido activada por calentamiento a  $600^\circ\text{C}$  du-  
rante  $\geq 18$  horas. El Soporte V era una calidad DI de sílice  
25 que tenía un área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y un diámetro  
de poro promedio de  $160 \text{ \AA}$ . Había sido activada por calenta-  
miento a  $600^\circ\text{C}$  durante  $\geq 18$  horas. Una vez colocado el com-  
puesto cíclico fundido sobre el soporte, se añadieron di-  
versas cantidades de ciclopentadieno a la suspensión en he-  
30 xano del catalizador soportado.

### B. Reacciones de polimerización

Una vez preparados los catalizadores según se ha descrito anteriormente fueron usados cada uno de ellos para homopolimerizar etileno a 90°C durante 0,5 ó 1,0 hora a una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> de etileno y bajo una carga de hidrógeno de 2,1 ó 4,2 kg/cm<sup>2</sup>. Las reacciones de polimerización fueron efectuadas bajo condiciones de polimerización en suspensión en 500 ml de n-hexano.

La Tabla VII que figura a continuación describe, en lo que respecta a cada experimento, el compuesto de cromo, el tipo de soporte y la cantidad de ciclopentadieno (como proporción molar de compuesto de ciclopentadieno/Cr, Cp/Cr), si le hay, usado con cada catalizador, el tiempo de reacción y la presión de H<sub>2</sub> usada; y el rendimiento y el índice de fusión (IF) en decigramos por minuto, del polímero producido.

Los resultados de los Ejemplos 27 a 34 descritos en la Tabla VII demuestran las ventajas de usar un compuesto ciclopentadiénico con los catalizadores de la presente invención para los fines de proporcionar polímeros que tienen un amplio intervalo de valores del índice de fusión, mientras que los resultados de los Ejemplos 35 a 37 demuestran que un compuesto ciclopentadiénico ejerce pequeño efecto o no tiene efecto sobre las propiedades del índice de fusión de los polímeros preparados con el catalizador a base de compuesto de bis(ciclopentadienil)cromo.

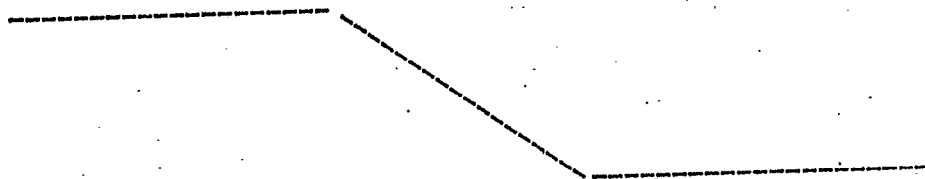


TABLA VII

## EFECTO DE LA ADICION DE CICLOPENTADIENO A BIS(INDENIL)-CROMO SOPORTADO

Ejemplo	Compuesto de cromo	Tipo de soporte	Rotación de Cp/Cr	Tiempo de reacción, hrs.	H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup> man.	Rendimiento to gramos	IF, dg/min
27	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0	1,0	4,2	110	0,19
28	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0	1,0	4,2	153	0,32
29	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0	1,0	4,2	136	0,62
30	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0	1,0	4,2	137	0,62
31	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0,25	1,0	4,2	151	2,1
32	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	0,50	1,0	4,2	123	6,1
33	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	1,0	1,0	4,2	85	19
34	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Cr	IV	10	1,0	4,2	28	9,6
35	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr	V	0	0,5	2,1	96	1,6
36	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr	V	2,2	0,5	2,1	90	2,0
37	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr	V	22	0,5	2,1	38	1,9

EJEMPLOS 38 a 46A. Preparación de catalizadores

Se prepararon nueve catalizadores. En cada caso el catalizador fue preparado depositando, según se ha descrito en los Ejemplos 1-7, 18 mg de bis(indenil)cromo sobre 0,4 gramos de un soporte de sílice activada que era de calidad DI y tenía un área superficial de  $300 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y un diámetro de poro promedio de  $200 \text{ \AA}$ . El soporte se activó por calentamiento a  $600^\circ\text{C}$  durante  $\geq 18$  horas.

B. Estudios de copolimerización de etileno-propileno

Después de preparados los catalizadores según se ha descrito antes, fueron usados o para homopolimerizar etileno o para copolimerizar etileno con propileno. Cada una de las reacciones fue efectuada a  $89-90^\circ\text{C}$  bajo condiciones de polimerización en suspensión en 500 ml de n-hexano.

La Tabla VIII que figura seguidamente describe, con respecto a cada experimento, la cantidad de hidrógeno y etileno usadas (en  $\text{kg}/\text{cm}^2$  de la presión de la carga de gas), la cantidad de propileno usado, si es que se usa algo, (en gramos y en  $\text{kg}/\text{cm}^2$  de la presión del gas cargado), el tiempo de reacción en minutos, y el rendimiento en gramos, el índice de fusión en decigramos por minuto, la proporción del flujo en fusión y la densidad en  $\text{gramos}/\text{cc}$  de cada uno de los polímeros producidos. Los resultados del índice de fusión se indican para condiciones de ensayo de carga normal (IP) y para condiciones de ensayo de carga 10

1 veces normal (10P).

La Tabla IX que figura a continuación describe las propiedades de los polímeros preparados en los Ejemplos 39 y 44 y el % en peso de propileno en los copolímeros de los Ejemplos 41-44.

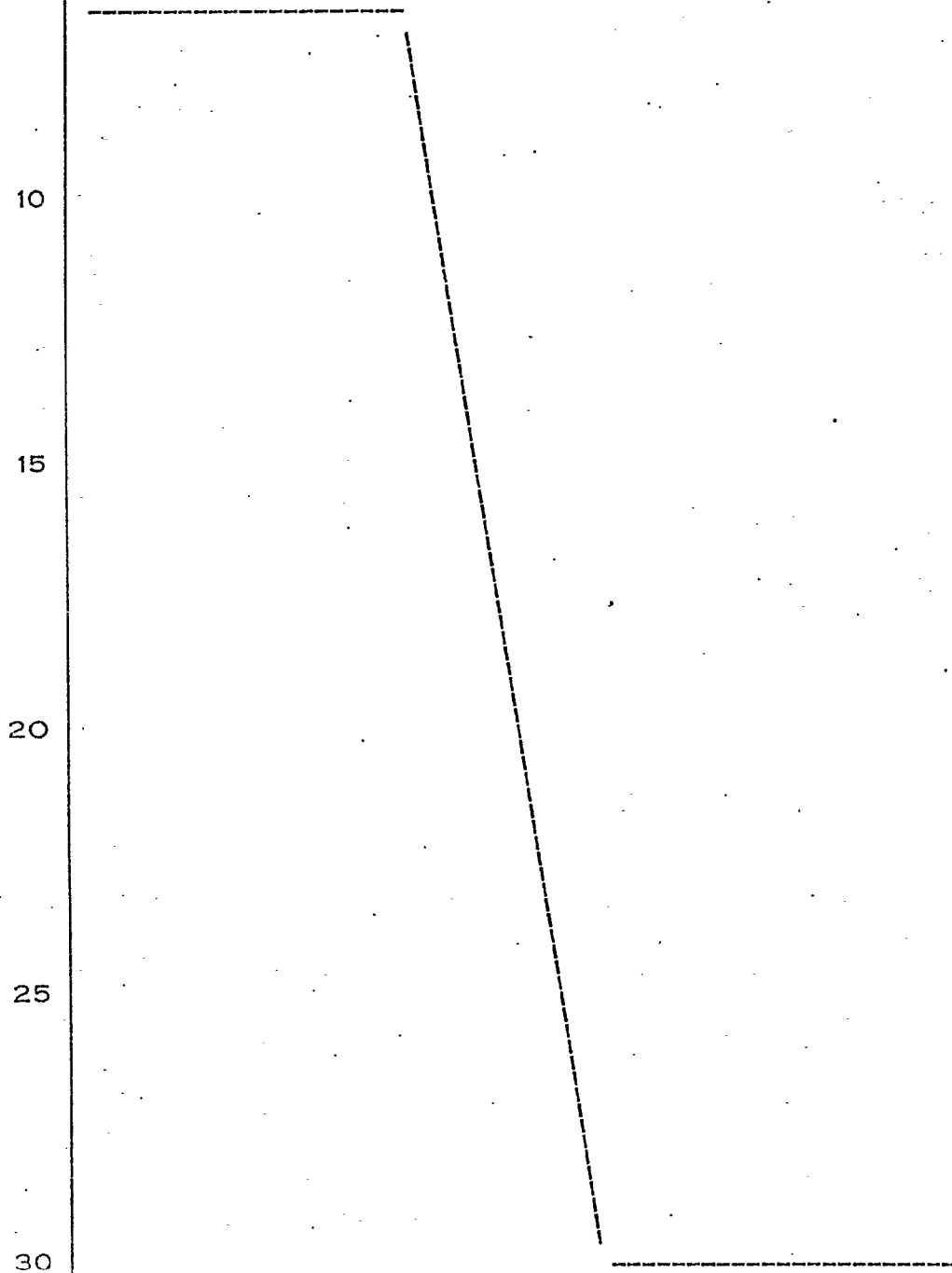


TABLA VIII

Estudios de copolimerización de Etileno-Propileno con catalizadores de Bis(Indenil)Cromo  
soportado

Ejem- plo	H <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup> . man.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , kg/cm <sup>2</sup> . man.	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		Tiempo de reacción, minutos	Rendi- mien- to, gramos	Indice de fusión		Propor- ción de flujo en fusión	Den- si- dad g/cc
			gramos	kg/cm <sup>2</sup> man.			1P	10P		
38	2,1	14	-	-	60	149	-	2,9	-	-
39	2,8	11,2	-	-	60	83	0,52	19	37	0,962
40	2,8	11,2	-	-	90	93	0,58	27	47	0,961
41	2,1	14	34	5,6	30	58	0,08	7	-	-
42	2,1	14	62	8,0	60	68	1,8	88	49	0,933
43	2,1	14	74	10,2	60	109	0,24	14	58	0,933
44	2,1	7,7	28	4,2	90	70	5,7	243	43	0,940
45	2,8	6,3	32	4,9	120	39	85	-	-	0,936
46	2,8	6,6	31	4,6	60	38	55	-	-	0,939

TABLA IX

Ejem- plo	Densi- dad g/cc	Contenido de propileno, % en peso	Contenido de vinilo $\left[ \text{-CH=CH}_2 \right] / 10000$	Contenido de metileno pendien- te $\left[ > \text{C=CH}_2 \right] / 10000$	Contenido de trans $\left[ \text{-CH=CH-} \right] / 10000$
39	0,962	(0,30) #	0,5	0,02	0,1
40	0,961	(0,23) #	0,6	0,2	0,1
41	0,937	2,4	0,2	0,2	0,1
42	0,933	3,9	0,3	0,4	0,2
43	0,933	3,7	0,2	0,3	0,2
44	0,940	3,6	0,2	0,3	0,2

# contenido de metilo (pendiente o terminal)

1 Los resultados de los Ejemplos 38 a 46 descritos  
en las Tablas VIII y IX describen que los catalizadores de  
la presente invención pueden ser usados para preparar un  
rango de productos homopolímeros y copolímeros que tienen  
5 un amplio intervalo de propiedades de índice de fusión y  
densidad, y con buenos rendimientos.

#### EJEMPLOS 47 a 51

##### 10 A. Preparación de Catalizadores

Se prepararon cinco catalizadores. En cada caso  
el catalizador se preparó depositando, según se ha descri  
to en los Ejemplos 1-7, 10 mg de bis(indenil)cromo sobre  
0,4 gramos del soporte activado de los Ejemplos 38 a 46.

##### 15 B. Efecto de la Temperatura de Polimerización

Una vez preparados los catalizadores según se ha  
descrito antes, fueron usados cada uno de ellos para homoc  
polimerizar etileno durante 0,5 ó 1,0 hora a diversas tem  
20 peraturas bajo una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> de etileno y 4,2  
kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>.

La Tabla X que figura seguidamente describe, en  
lo que respecta a cada experimento, la temperatura de reac  
ción y el tiempo, y el rendimiento e índice de fusión de  
25 los polímeros resultantes.

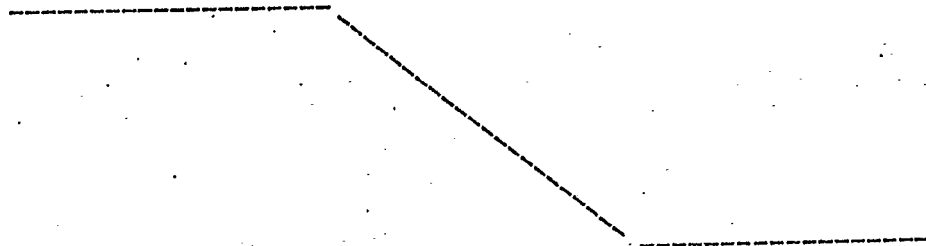


TABLA X

Ejem- plo	Tempera- tura de reacción °C	Tiempo de reac- ción, horas	Rendimien- to gramos	Indice de fusión, dg/min.
47	49	1,0	39	0,01
48	60	1,0	55	0,02
49	75	1,0	60	0,06
50	90	1,0	79	0,35
51	120	0,5	43	5,5

Los resultados de los Ejemplos 47 a 51 descritos en la Tabla X, indican que los catalizadores de la presente invención pueden ser usados para preparar polímeros que poseen un intervalo amplio de propiedades de índice de fusión y con rendimientos relativamente altos, a lo largo de una zona amplia de temperaturas de polimerización.

EJEMPLOS 52 a 56A. Preparación de Catalizadores

Se prepararon cinco catalizadores. En cada caso el catalizador se preparó depositando, según se ha descrito en los Ejemplos 1 a 7, 11,9 ó 23,8 mg de bis(9-metil-fluorenil)cromo,  $(C_{14}H_{11})_2Cr$ , sobre 0,4 gramos del soporte activado de los Ejemplos 38 a 46.

B. Reacciones de Polimerización

Después de preparar los catalizadores según se ha descrito antes, fueron usados cada uno de ellos para homopolimerizar etileno durante 1 ó 2 horas a 90°C bajo con

1 condiciones de polimerización en suspensión en 500 ml de n-  
-hexano.

La Tabla XI que figura a continuación describe,  
con respecto a cada experimento, la cantidad de compuesto  
5 de cromo usado; la cantidad de etileno e hidrógeno, si se  
usó algo, (en  $\text{kg}/\text{cm}^2$  de la presión del gas cargado), el  
tiempo de reacción en horas, y las propiedades siguientes  
de los polímeros producidos; rendimiento en gramos, índice  
de fusión (IF) en decigramos/gramo, índice de fusión a al-  
10 ta carga (IFAC) en decigramos/gramo, relación del flujo en  
fusión (RFF), % de sustancias que pueden extraerse con ci  
clohexano y densidad, en gramos por cc.

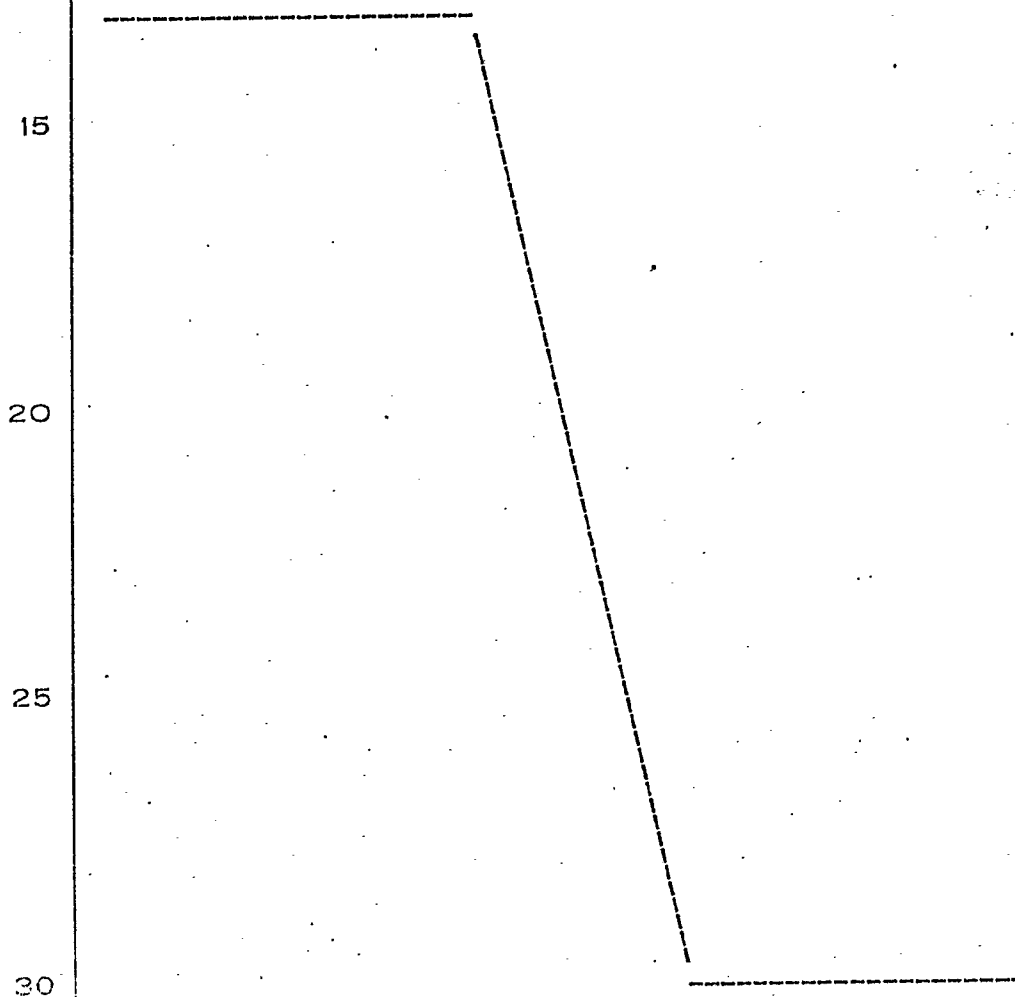


TABLA XI

Ejemplo	$(C_{14}H_{11})_2Cr$ , mg	$H_2$ kg/cm <sup>2</sup> . man.	$C_2H_4$ , kg/cm <sup>2</sup> . man.	Tiempo de reac- ción, hrs.	Rendi- miento gramos	IF dg/min	IFAC dg/min	PPF	% de sus- tancias que pueden extraerse con ciclo- hexano	Den- si- dad
52	11,9	0	200	2	34	-	-	-	-	-
53	23,8	0	200	2	105	-	-	-	1,56	0,9320
54	23,8	20	180	2	99	NF	NF	-	1,52	0,9318
55	23,8	60	210	1	40	NF	0,24	-	2,29	0,9550
56	23,8	100	180	2	90	0,03	1,38	46	-	-

NF = no fluye, índice de fusión 0,0

1 Los resultados de los Ejemplos 52 a 56 descritos  
en la Tabla XI, describen que los catalizadores de la pre-  
sente invención responden al hidrógeno y producen polímeros  
con buenos rendimientos, que tienen un intervalo de pro-  
5 piedades de índices de fusión y de densidad.

Los soportes usados en los Ejemplos que tenían  
un diámetro de poro de  $160 \text{ \AA}$ , tenían un volumen de poro de  
1,2 cc/gramo, y los soportes que tenían un diámetro de po-  
ro de  $200 \text{ \AA}$ , tenían un volumen de poro de 1,65 cc/gramo.

#### 10 REIVINDICACIONES

15  
20 Los puntos de invención propia y nueva, que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que  
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para polimerizar una carga  
de monómeros que contiene etileno por puesta en contacto  
de dicha carga con un catalizador que comprende un compues-  
to orgánico de cromo de estructura  $\text{Ar-Cr II-Ar}'$  en la que  
Ar y Ar' son iguales o diferentes y son radicales indenilo  
o fluorenilo que están sin sustituir o sustituidos con ra-  
30 dicales hidrocarbonados de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  inclusive, soportado  
sobre un óxido inorgánico activado.

