



ES	11	NUMERO	A1
	21	460.163	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		28-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	700.843		29-6-76		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO8F;B01J		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA POLIMERIZAR CATALITICAMENTE ETILENO SOLO O CON UNA O MAS CLEFINAS"

71	SOLICITANTE (ES)	(C-10811-SP)
	UNION CARBIDE CORPORATION	

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

72	INVENTOR (ES)
	Allen Noshay y Frederick John Karol

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P-66.137)
	DCN OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

1 Este invento se refiere a la polimerización de etileno solo o con olefinas en presencia de un compuesto de organo-cromo sobre un soporte de sílice y en particular a soportes de sílice que han sido fluorados.

5 El etileno puede homopolimerizarse o copolimerizarse con otras olefinas a bajas presiones, es decir, menos de 70 kg/cm^2 manométricos o a presiones elevadas, es decir mayores de 70 kg/cm^2 manométricos empleando composiciones de catalizador que comprenden compuestos de organo-cromo depositados sobre soportes de óxidos inorgánicos tales como sílice, sílice-alúmina, óxido de torio u óxido de zirconio.

10 Se ha encontrado necesario anteriormente secar primero los soportes con el fin de separar de ellos la humedad libre y activar a continuación los soportes antes de la deposición sobre ellos del compuesto de metal de transición, a

15 temperaturas de al menos 300°C y preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 500 a 850°C durante períodos de al menos 4-8 horas. Esta etapa de activación separa los grupos OH de los soportes y proporciona lugares activos para la

20 deposición de los compuestos de metal de transición.

Incluso cuando estos catalizadores de polimerización de olefinas se preparan en estas condiciones rigurosas, su utilidad desde un punto de vista comercial está cuestionada porque la reproductibilidad de la composición de catalizador es difícil de controlar y el equipo de activación es apto para efectuar la combustión a largo plazo con empleo de altas temperaturas a las que debe someterse.

25 La técnica anterior no proporciona un método alternativo a baja temperatura para preparar catalizadores de

30 compuesto de organo-cromo sobre un soporte de sílice que

1 proporcionen polímeros de distribución de peso molecular estrecha, aunque manteniendo elevada la actividad de polimerización y la respuesta al hidrógeno.

5 Composiciones de catalizador de un compuesto de organo-cromo comercialmente útiles para la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno con otras α -olefinas han sido preparadas con soportes de sílice que han sido fluorados a una temperatura de 100°C a 400°C con menos del 10% en peso de un agente de fluoración, preferiblemente con 10 1 a 9% en peso de un agente de fluoración basado en el peso del soporte de sílice.

15 Las composiciones de catalizador preferidas de este invento son aquellas en las que sobre los soportes de sílice fluorados antes descritos se han depositado 0,1 a 15% en peso del compuesto de organo-cromo basado en el peso total de dichas composiciones de catalizador. Las composiciones de catalizador más preferidas tienen 0,5 a 10% en peso de compuesto de organo-cromo sobre dichos soportes.

20 Las sílices que pueden emplearse como soporte en la composición de catalizador del presente invento son materiales porosos que tienen una elevada superficie específica, es decir, una superficie específica en el intervalo de 50 a 1000 m² por gramo, y un tamaño de partícula de 25 a 200 micras. Para emplear en un procedimiento con reactor 25 de lecho fluido, las partículas de soporte son preferiblemente capaces de sub-división, que se define como la capacidad de la partícula de soporte de romperse cuando se emplea en un lecho fluidizado como se describe a continuación y en presencia de un polímero que crece sobre ella y con lo que 30 se extiende por si misma para formar muchas partículas que

1 tienen un residuo de catalizador bajo.

5 Puede emplearse cualquier clase de sílice pero se prefieren la sílice de densidad intermedia microesferoidal (DIME) que tiene una superficie específica de 350 m^2 por gramo y un diámetro de poros de 200 Angstroms (clase G-952 de W.R. Grace and Co.), y la sílice de densidad intermedia (DI) que tiene una superficie específica de 285 m^2 por gramo y un diámetro de poros de 164 Angstroms (clase G-56 de W.R. Grace and Co.). Otras clases tales como la sílice G-968 (como se ha diseñado por W.R. Grace and Co.), tienen una superficie específica de 700 m^2 por gramo y un diámetro de poros de 50-70 Angstroms y son satisfactorias. Pueden esperarse variaciones en el control del índice de fusión y en la productividad de polímero entre clases diferentes de soportes de sílice.

15 Cuando se incorpora en un soporte de sílice poroso de elevada superficie específica, como se ha descrito en la presente memoria, el compuesto de organo-cromo forma lugares activos sobre la superficie y en los poros del soporte. Sin desear vincularse a ninguna teoría de polimerización, se cree que los polímeros comienzan a crecer en la superficie del catalizador sobre soporte así como en sus poros. Cuando un polímero que crece en los poros se hace bastante grande en un lecho fluidizado, rompe el soporte con lo que se exponen lugares de catalizador nuevos en los poros internos del catalizador sobre soporte así como en sus poros. El catalizador sobre soporte puede subdividirse por tanto muchas veces durante su vida en un lecho fluidizado y permitir con ello la producción de polímeros de residuos de catalizador bajo, con lo que se elimina la necesidad de recuperar el catalizador

20

25

30

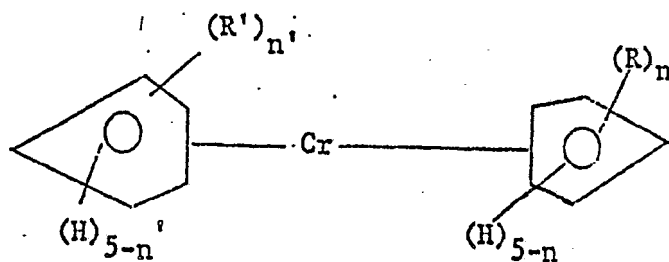
1 de las partículas de polímero. Si el soporte es demasiado
grande, puede resistir la ruptura con lo que se evita la
subdivisión que da como resultado residuos de catalizador.
Además, un soporte grande puede actuar como un sumidero de
5 calor y hacer que se formen puntos calientes en un sistema
de lecho fluidizado.

Un aspecto único de este invento reside en el he-
cho de que la fluoración del soporte de sílice pueda llevar-
se a cabo a temperaturas relativamente bajas tales como 100-
10 -400°C, 200-400°C o 200-300°C. Esto sin embargo no quiere de-
cir que no pueda emplearse una etapa de calentamiento pre-
vio, si se desea, hasta temperaturas de aproximadamente 900°C.
A medida que aumenta la temperatura de fluoración desde
15 100°C a 400°C, la cantidad de agente de fluoración empleada
es menor. Esto se cree que es debido al hecho de que se ne-
cesita poner en contacto menos grupos de silano con el agen-
te de fluoración, puesto que el calentamiento puede efectuar
alguna eliminación de grupos OH del soporte de sílice.

Los agentes de fluoración adecuados incluyen pero
20 no están limitados a los siguientes: HF, $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$, NH_4F ,
 NH_4BF_4 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ y
 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Los agentes de fluoración pueden describirse más
generalmente como cualquier compuesto que proporcionará HF
en las condiciones de activación empleadas. Una lista de ta-
25 les compuestos está descrita en la solicitud de patente ho-
landesa 72-10881, y las patentes de EE.UU. 3.130.188 (Hogan),
y 3.445.367 (Kallenbach).

Los compuestos de organo-cromo empleados en este
invento son compuestos de ciclopentadienilo o ciclopentadie-
30 nilo de anillo condensado unidos por enlaces pi a cromo e

1 incluyen compuestos de cromoceno, tal como, compuestos de
 2 bis(ciclopentadienil)cromo [II] que tienen la estructura:



10 en la que cada uno de R y R' es un radical hidrocarbonado que
 11 tiene de 1 a 20 átomos de carbono y cada uno de n y n' es
 12 un número entero que tiene valores de 0 a 5 inclusive. Los
 13 radicales hidrocarbonados R y R' pueden estar saturados o
 14 insaturados y pueden incluir radicales alifáticos tales como
 15 metilo, propilo, butilo, pentilo o alilo, radicales alicíclicos
 16 tales como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, y
 17 radicales aromáticos tales como fenilo, naftilo y radicales
 18 similares.

19 Los compuestos de cromoceno que pueden emplearse
 20 como catalizadores sobre los soportes de sílice de acuerdo
 21 con el presente invento pueden prepararse como se han descri-
 22 to en las patentes de EE.UU. 2.870.183 y 3.071.605.

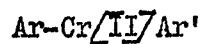
23 Además de los compuestos de organo-cromo antes des-
 24 critos, otros compuestos de organo-cromo que pueden emplear-
 25 se sobre los soportes de sílice del presente invento, como
 26 catalizadores, incluyen los compuestos de bis(indenil)- y
 27 bis(fluorenil)-cromo [II] de anillo condensado descritos en
 28 la solicitud de patente de EE.UU. nº de serie 644.814 presen-
 29 tada el 29 de Diciembre de 1.975.

30 Estos compuestos de anillo condensado sobre sopor-
 te se emplean en cantidades de aproximadamente 0,001 a 25%

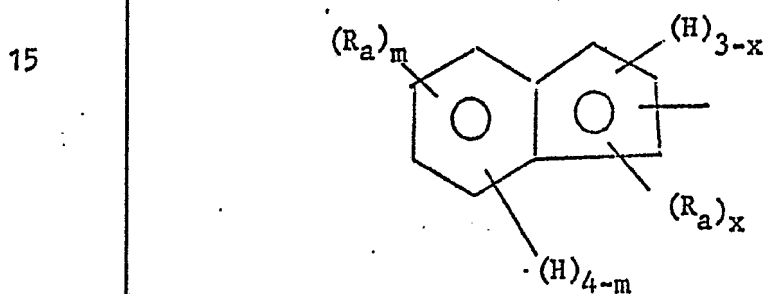
1 o más en peso, basados en el peso combinado del compuesto de anillo condensado y el soporte de sílice.

5 Estos compuestos de anillo condensado pueden depositarse sobre el soporte de sílice del presente invento de la misma forma que los compuestos de cromoceno, como se ha descrito antes. Los compuestos de anillo condensado sobre soporte pueden emplearse como catalizadores de polimerización del etileno.

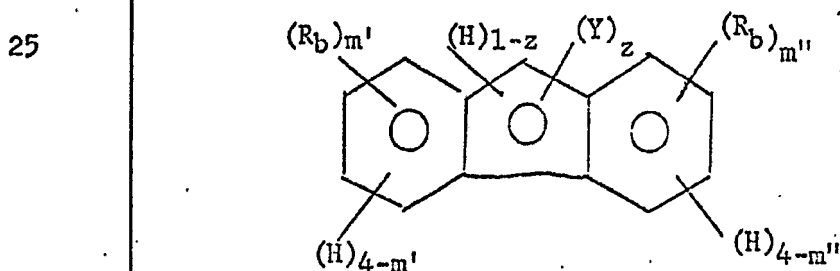
10 Estos compuestos de organo-cromo de anillo condensado tienen la estructura:



en la que Ar y Ar' son iguales o diferentes y son radicales indenilo de la estructura.



20 en la que los radicales Ra son radicales hidrocarbonados iguales o diferentes de C₁ a C₁₀ inclusive, y m es un número entero de 0 a 4, inclusive y x es 0, 1, 2 ó 3, y radicales fluorenilo de la estructura.



30 en la que los radicales Rb pueden ser radicales hidrocarbo-

1 nados 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 in-
clusive, e Y es H o Rb, y z es 0 ó 1. Los radicales hidrocar-
bonados Rb pueden estar saturados o insaturados, y pueden in-
5 cluir radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales co-
mo radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo ciclo-
pentilo, ciclohexilo, alilo, fenilo y naftilo.

Los compuestos de organo-cromo pueden emplearse in-
dividualmente o en combinación unos con otros. Se depositan
10 preferiblemente sobre el soporte de sílice desde una de sus
soluciones. Esto se hace preferiblemente por inmersión del
soporte de sílice en una solución del compuesto de organo-
cromo y evaporando a continuación el disolvente a presiones
reducidas atmosféricas o reducidas. La deposición del com-
15 puesto de organo-cromo se realiza después del tratamiento
de la sílice con el agente de fluoración. Alternativamente,
la deposición del compuesto de organo-cromo puede llevarse
a cabo antes del tratamiento de fluoración.

Aunque 0,1 a 15% en peso del compuesto de organo-
20 cromo puede depositarse sobre el soporte de sílice, se pre-
fiere emplear 10% en peso del compuesto de organo-cromo. La
deposición de 0,5 a 10% en peso del compuesto de organo-cro-
mo corresponde a 0,1 a 3,0% en peso de cromo depositado so-
bre el soporte de sílice basado en el peso combinado del
25 soporte de sílice y el metal cromo.

El etileno puede polimerizarse con el catalizador
del presente invento solo o con una o más alfa-olefinas. Las
alfa-olefinas empleadas para copolimerización con etileno
de acuerdo con el presente invento contienen 3 a 12 átomos de
30 carbono. Estas alfa-olefinas pueden ser mono-olefinas o di-

1 -olefinas no conjugadas.

Los ejemplos de mono-olefinas incluyen propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-etilbuteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-
5 -dimetilpenteno-1, 4,4-dietilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno, 4-butil-1-octeno, 5-etil-1-deceno y 3,3-dimetilbuteno-1. Ilustrativas de las di-olefinas que pueden emplearse se pueden citar 1,5-hexadieno, diciticlopentadieno y etilidennorborneno.

Los polímeros que se preparan de acuerdo con las enseñanzas del presente invento son normalmente materiales
10 sólidos que tienen densidades de 0,945 a 0,970 g/cc inclusive e índices de fusión de 0,1 a 100 decigramos por minuto o más.

Los polímeros preferidos son homopolímeros de etileno. Los interpolímeros contienen al menos 50% en peso y preferiblemente al menos 80% en peso de etileno.
15

La fluoración del soporte de sílice implica dos etapas, a saber, mezcla del agente de fluoración con la sílice seguida por activación a una temperatura de 200°C. o superior. Esta operación de mezcla no es crítica y puede llevarse a cabo por cualquiera de las técnicas de mezcla bien conocidas en este campo. Por ejemplo, un método conveniente consiste en mezclar en seco simplemente el agente de fluoración y la sílice en un dispositivo de volteo durante 30 a 60
20 minutos. Un modo alternativo consiste en una mezcla en húmedo, lo que se lleva a cabo poniendo en suspensión la sílice con una solución de un agente de fluoración, tal como hexafluorosilicato de amonio en agua u otros disolventes y separar el disolvente a 90°C. Esto se hace convenientemente a es
25 cala de laboratorio empleando un único evaporador a vacío
30

1 rotatorio. La temperatura de fluoración empleada para acti-
var el soporte de sílice dependerá del agente de fluoración
empleado y de la concentración del agente de fluoración. Si
5 se supone que la superficie del soporte de sílice contiene
grupos silanol, es decir, $\equiv \text{SiOH}$, la relación entre el flúor
sobre el soporte y los grupos silanol sobre el soporte puede
emplearse como medida del efecto de concentración del agente
de fluoración y la temperatura de activación. Se ha encontra-
do que con hexafluorosilicato de amonio a concentraciones del
10 5%, 4% y 3%, la activación a temperaturas de 200°C, 300°C, y
400°C respectivamente, dió concentraciones razonablemente
constantes de los grupos silanol residuales sobre el sopor-
te de sílice activado. La actividad de polimerización del
etileno era esencialmente idéntica con catalizadores prepara-
dos depositando cromoceno sobre soportes fluorados en es-
15 tas tres condiciones.

El porcentaje del contenido de flúor de las di-
versas sílices fluoradas preparadas se determinó por análi-
sis de activación por neutrones.

20 La eficacia de los catalizadores de polimerización
de etileno que comprenden un compuesto de cromoceno deposi-
tado sobre un soporte de sílice fluorado se demostró tanto
en polimerizaciones a escala de laboratorio efectuadas en
un recipiente a presión como en estudios en instalaciones
25 pilotos efectuados en un reactor de lecho fluidizado. Entre
los criterios empleados para la evaluación de estos catali-
zadores estaban la densidad, la relación de flujo en fusión,
el índice de fusión, el rendimiento, el tamaño de partícula,
la respuesta de hidrógeno y las sustancias extraíbles con ci-
30 clohexano de las polioefinas resultantes obtenidas.

1

La densidad se determinó según la norma ASTM D-1505 y se expresó en gramos por cm^3 . Las placas de ensayo empleadas para esta determinación se acondicionaron durante 1 hora a 120°C para aproximarse a la cristalinidad del equilibrio.

5

El índice de fusión se determinó de conformidad con la norma ASTM D-1238 a 190°C y se expresó en decigramos/minutos.

10

El régimen de flujo se determinó de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a diez veces el peso empleado en ensayo de índice de fusión,

$$\text{Relación del flujo en fusión (RFF)} = \frac{\text{Régimen de flujo}}{\text{índice de fusión}}$$

15

Las sustancias extraíbles con ciclohexano se determinaron determinando el porcentaje de la muestra que se extrae por reflujo de ciclohexano durante 18 horas. Las cifras de extraíbles con ciclohexano son una indicación de las cantidades de polímeros de peso molecular bajo formados con un catalizador particular. Para muchas aplicaciones de empleo final, era evidentemente deseable bajas cantidades de sustancias extraíbles con ciclohexano.

20

El tamaño de partícula se determinó por análisis granulométrico y se expresó en unidades de diámetro en milímetros.

25

La polimerización de etileno solo o unido a comonomeros de alfa-olefinas se realizó poniendo en contacto la carga monómera con una cantidad catalítica de los compuestos de cromoceno soportados sobre sílice fluorada a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización. Si se desea puede emplearse un disolvente orgánico inerte como diluyente y facilitar la manipulación de

30

1 los materiales.

La temperatura de la reacción de polimerización está en el intervalo de 30°C o menos hasta 100°C o mayor, dependiendo en un alto grado de la presión de trabajo, la presión de la carga monómera completa, el sistema de catalizador particular empleado y la concentración del catalizador. La temperatura de trabajo seleccionada depende del índice de fusión del polímero deseado puesto que dicha temperatura es también un factor para ajustar el peso molecular del polímero. Preferiblemente la temperatura está en el intervalo de 30°C a 100°C en el procedimiento de formación en suspensión o en partículas convencional que se realiza en un medio disolvente orgánico inerte. Como con la mayor parte de las reacciones de polimerización con olefinas, las temperaturas de polimerización superiores tienden a producir polímeros de peso molecular medio ponderal más bajo, es decir, polímeros de mayor índice de fusión.

La presión puede ser cualquier presión suficiente para iniciar la polimerización de la carga monómera y puede ser desde presión subatmosférica que emplea un gas inerte como diluyente, a presiones super-atmosféricas de hasta 70.000 kg/cm² manométricos, o mayores. Las presiones preferidas están en el intervalo de la presión atmosférica hasta 70 kg/cm² manométricos. Es incluso más preferido emplear presiones de 1,4 a 56 kg/cm² manométricos.

Cuando se emplea un medio disolvente orgánico inerte en el procedimiento de este invento, debe ser uno que sea inerte a todos los otros componentes y productos del sistema de reacción y sea estable en las condiciones de reacción que se empleen. Sin embargo, no es necesario que el

1 medio disolvente orgánico inerte sirva también como disolven-
te para el polímero producido. Los disolventes orgánicos iner-
tes que pueden emplearse incluyen hidrocarburos alifáticos
5 saturados, tales como, isopenteno, hexano, heptano, isoocta-
no y queroseno purificado; hidrocarburos cicloalifáticos sa-
turados, tales como ciclopentano, ciclohexano, dimetilciclo-
pentano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales
como benceno, tolueno y xilenos; e hidrocarburos clorados ta-
les como clorobenceno, tetracloroetileno y orto-diclorobence-
10 no. Los medios disolventes particularmente preferidos son
ciclohexano, pentano, isopentano, hexano y heptano.

Quando se prefiere realizar la polimerización a un
nivel de sólidos elevado es deseable que el disolvente sea
líquido a la temperatura de reacción. Por ejemplo, cuando
15 se trabaja a una temperatura que es inferior a la temperatu-
ra de solución del polímero y el disolvente, el procedimien-
to puede ser esencialmente un procedimiento de polimeriza-
ción en suspensión en el que el polímero precipita realmen-
te del medio de reacción líquido y en el que el catalizador
20 está en suspensión en una forma finamente dividida.

Este sistema de suspensión naturalmente depende
del disolvente particular empleado en la polimerización y
su temperatura de solución para el polímero preparado. Por
consiguiente en la realización en forma de partículas es más
25 deseable obtener una temperatura que sea menor que la tempe-
ratura de solución normal del polímero en el disolvente se-
leccionado. Por ejemplo, el polietileno preparado puede te-
ner una temperatura de solución en ciclohexano de 90°C, mien-
tras que en pentano su temperatura de solución puede ser
30 110°C. Es característico de este sistema de polimerización

1 en forma de partículas que un contenido de sólidos de políme
ros elevado sea posible incluso a temperaturas bajas si se
proporciona una agitación suficiente de modo que pueda rea-
lizarse una mezcla adecuada del monómero con la masa de po-
5 limerización. Parece que mientras la velocidad de polimeri-
zación puede ser ligeramente más lenta a la temperatura más
baja, el monómero es más soluble en el medio disolvente, con-
trarrestando por lo tanto cualquier tendencia hacia veloci-
dades de polimerización bajas y/o bajo rendimiento de polí-
10 mero.

También es característico del procedimiento en sus-
pensión que el monómero parece tener características de solu-
bilidad sustanciales incluso en la parte sólida de la suspen-
sión en tanto que se proporcione una agitación adecuada, y
15 se mantenga la temperatura de polimerización puede proporcio-
nar un intervalo amplio de tamaño de partículas de sólido en
la suspensión. La experiencia ha mostrado que la técnica en
suspensión puede producir un sistema que tiene más de 50% de
contenido en sólidos siempre que se alcancen esas condicio-
20 nes de agitación suficiente. Es particularmente preferible
trabajar el procedimiento en suspensión en el intervalo de
30 a 40% en peso de sólidos de polímero.

La recuperación del polímero del medio disolvente
se reduce a una simple operación de filtración y/o secado
25 y no necesita gastar esfuerzo en la limpieza del polímero
y la separación o purificación del catalizador. La concentra-
ción residual del catalizador en el polímero es tan pequeña
que puede dejarse en el polímero sin experimentar efectos
perjudiciales.

30 Cuando el disolvente sirve como medio de reacción

1 principal es deseable mantener el medio disolvente sustancial
mente anhidro y libre de cualquier posible veneno de catali-
zador tal como humedad y oxígeno, redestilando o purificando
de otra forma el disolvente antes de emplearlo en este pro-
5 cedimiento. El tratamiento con un material absorbente, tal
como sílices, alúminas, tamices moleculares o similares de
elevada superficie específica es beneficioso para separar
cantidades trazas de contaminantes que pueden reducir la ve-
locidad de polimerización o envenenar el catalizador durante
10 la reacción de polimerización.

Realizando la reacción de polimerización en pre-
sencia de hidrógeno que funciona como un agente de transfe-
rencia de cadena puede además controlarse el peso molecular
del polímero. Este fenómeno se denomina "respuesta al hidró-
15 geno" del catalizador.

La experiencia ha mostrado que el hidrógeno puede
emplearse en la reacción de polimerización en cantidades
que varían entre 0,001 a 10 moles de hidrógeno por mol de
monómero de olefina. Sin embargo para la mayor parte de las
20 reacciones de polimerización, puede obtenerse el intervalo
molecular completo empleando desde 0,001 hasta 0,5 moles de
hidrógeno por mol de monómero.

La homopolimerización o copolimerización de etile-
no con el catalizador de este invento puede realizar también
25 en un procedimiento de reacción en lecho fluido. Un ejemplo
de un reactor de lecho fluido que puede emplearse con este
fin está descrito en la patente del Reino Unido 1.253.063.

El invento se ilustra además en los Ejemplos que
siguen. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser
30 que se especifique otra cosa.

EJEMPLOS 1-4A. PREPARACION DEL SOPORTE DE SILICE FLUORADA

Sílice de la clase G-952 no secada (W.R. Grace and Co.), se puso en suspensión en soluciones acuosas que contenían cantidades variables de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y a continuación se secó por separación del agua a vacío a una temperatura menor de 100°C . La mezcla seca se activó luego por exposición a una temperatura de 200°C durante 24 horas. Esta técnica se empleó para proporcionar muestras de soporte de sílice activadas que habían sido tratadas con 2, 4, y 6% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ basado en el peso de la sílice. Los testigos B y C se preparan con 10 y 20% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ respectivamente.

B. PREPARACION DE CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CROMOCENO SOPORTADOS SOBRE SILICE FLUORADA

Cuatro muestras de catalizadores de polimerización de olefinas se prepararon luego poniendo en suspensión porciones de 0,4 gramos de cada uno de los soportes de sílice activada preparados como en el párrafo anterior con porciones de 20 mg de bis(ciclopentadienil)cromo/II/ (cromoceno) en 100 ml de n-hexano. Las suspensiones se agitaron durante 30 minutos para permitir depositarse al compuesto de cromo sobre los soportes activados. Se preparó el testigo A como en el párrafo anterior a partir de sílice tratada como en A pero sin añadir nada de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Los testigos B y C se prepararon como en el párrafo anterior y fueron los mismos que los Ejemplos excepto que los soportes de sílice se trataron con mayores concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, o sea, 10 y 20% respectivamente.

El testigo D es un catalizador no fluorado que consiste en 20 mg de bis(ciclopentadienil)cromo/II/ en 100 ml

1 de n-hexano depositado sobre 0,4 g de sílice de la clase
G-952 que había sido activada por calentamiento a 600°C du-
rante 24 horas como se ha descrito en la patente de EE.UU.
3.709.853.

5 C. POLIMERIZACION DE ETILENO EN SUSPENSION

Un recipiente de reacción a presión elevada agita-
do que tenía un volumen de 1000 ml se cargó en experimentos
separados con cada una de las cuatro suspensiones de catali-
zador y las cuatro suspensiones testigo descritas en el pá-
rrafo anterior. Después de cargar el recipiente con la mues-
tra de catalizador particular o testigo, el recipiente se
cerró herméticamente y se sometió a presión a 12 kg/cm² ma-
nométricos de etileno y 1,7 kg/cm² manométricos de hidrógeno
dando una presión total de 14 kg/cm² manométricos. Se comenzó
la agitación y la temperatura del reactor subió hasta 60-70°C.
15 C. Se dejó proseguir la polimerización a esta temperatura
durante 60 minutos. El reactor se enfrió a la temperatura
ambiente y se despresurizó.

El rendimiento de polietileno en gramos se regis-
tró para los cuatro ejemplos y los cuatro testigos. Los re-
sultados se tabularon en la Tabla 1. Estos datos demuestran
que la actividad del catalizador depende de la concentración
de (NH₄)₂SiF₆ empleada al tratar el soporte de sílice. La
concentración óptima de (NH₄)₂SiF₆ es aproximadamente el 5%
25 en peso. El catalizador preparado empleando esta concentra-
ción óptima de (NH₄)₂SiF₆ es equivalente a los catalizadores
de cromoceno no fluorados que requieren temperaturas de ac-
tivación elevadas, es decir, 600°C durante 24 horas (testi-
go D). El soporte de sílice no fluorado, testigo A, mostró
30 un rendimiento muy bajo de polietileno como el obtenido en

1 las muestras preparadas con 10 y 20% de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, (testigos B y C respectivamente).

TABLA 1

5 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ SOBRE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CROMOCENO SOPORTADOS SOBRE SILICE

EJEMPLO N°	% EN PESO DE $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ EMPLEADO PARA PREPARAR UN SOPORTE DE SILICE	TEMPERATURA DE ACTIVACION (°C)	RENDIMIENTO DE POLIETILENO DESPUES DE 60 MINUTOS DE POLIMERIZACION, GRAMOS
TESTIGO A	0	200	5
10 1	2	200	33
2	4	200	92
3	5	200	160
4	6	200	99
TESTIGO B	10	200	0
15 TESTIGO C	20	200	0
TESTIGO D	0	600	164

Por tanto los datos muestran que el soporte de sílice contenía menos de 10% en peso de agente de fluoración.

EJEMPLOS 5-16

A. PREPARACION DE SOPORTE DE SILICE FLUORADA

La preparación del soporte de sílice fluorada se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1 con la excepción de que la sílice se mezcló en seco con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en lugar de emplear una solución acuosa de este último. La activación de los soportes de sílice- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ se llevó a cabo de nuevo calentando a aproximadamente 200°C durante 24 horas. Se prepararon así tres tandas separadas de soportes de sílice fluorado empleando 4, 5 y 6% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

1 B. PREPARACION DE CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CROMOCENO SOPORTADOS SOBRE SILICE FLUORADA

5 Las muestras de catalizador de polimerización de olefinas se prepararon poniendo en suspensión cuatro cantidades diferentes de cada uno de los soportes de sílice fluorados preparados en (A) anterior con porciones de 100 ml de n-hexano que contenían 20 mg de cromoceno. Se proporcionaron así suspensiones de catalizador que contenían 5, 2,5, 1,3 y 0,6% en peso de cromoceno sobre soportes de sílice tratados con 4, 5 y 6% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ respectivamente.

10 Se prepararon los testigos E y F como en el Ejemplo 1B a partir de sílice no fluorada activada calentando a 600°C durante 4-8 horas antes de depositar el cromoceno sobre ella. Estos testigos contenían 5% y 2,5% en peso de cromoceno respectivamente.

15 C. POLIMERIZACION DE ETILENO EN SUSPENSION

Los experimentos de polimerización de etileno empleados para evaluar las suspensiones de catalizador y testigos preparados como en el párrafo anterior fueron los mismos que los descritos en el Ejemplo 1 (C) con la excepción de que los rendimientos de polietileno en cada serie se compararon después de un tiempo de polimerización de 30 minutos en lugar de después de 60 minutos.

20 Los datos obtenidos de estas evaluaciones están descritos en la Tabla 2. Demuestran que la carga de cromoceno inferior sobre los soportes de sílice fluorados es beneficiosa para la actividad del catalizador. También demuestran que a niveles óptimos de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y cromoceno, la actividad de estos catalizadores es tan buena o mejor que los catalizadores de cromoceno no fluorados en la técnica anterior. (testigos E y F).

30

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 2

INTERRELACION DE LA CARGA DE CROMOCENO Y LA CONCENTRACION DE $(NH_4)_2SiF_6$ SOBRE CATALIZADORES DE POLIMERIZACION SOPORTADOS SOBRE SILICE

Ejemplo Nº	% en peso de $(NH_4)_2SiF_6$ empleado para preparar el soporte de sílice	Peso en g. del soporte fluorado	% en peso de cromoceno sobre el soporte de sílice fluorado	Temp. de activación (°C.)	Rendimiento de polimerización después de 30 minutos de polimerización, gramos.
5	4,0	0,4	5,0	200	166
6	4,0	0,8	2,5	200	212
7	4,0	1,6	1,3	200	236
8	4,0	3,2	0,6	200	237
9	5,0	0,4	5,0	200	123
10	5,0	0,8	2,5	200	227
11	5,0	1,6	1,3	200	235
12	5,0	3,2	0,6	200	236
13	6,0	0,4	5,0	200	37
14	6,0	0,8	2,5	200	92
15	6,0	1,6	1,3	200	150

1
5
10
15
20
25
30

TABLA 2 (continuación)

Ejemplo Nº	% en peso de (NH ₄) SiF ₆ empleado para preparar el soporte de sílice	Peso en g. del soporte te fluorado	% en peso de cromoceno so- bre el soporte de sílice fluorado	Temp. de activación (°C.)	Rendimiento de poli- merización después de 30 minutos de po- limerización, gramos.
16	6,0	3,2	0,6	200	209
TESTIGO E	0	0,4	5,0	600	205
TESTIGO F	0	0,8	2,5	600	218

1

EJEMPLOS 17-19A. PREPARACION DE SOPORTE DE SILICE FLUORADO

Se prepararon soportes de sílice fluorados empleando diferentes agentes de fluoración. Así empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, se mezclaron en seco sílice de la clase G-952 con 5% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 4,5% en peso de NH_4BF_4 o 6,3% en peso de NH_4F . Se efectuó de nuevo la activación calentando los soportes tratados a 200°C durante 24 horas.

5

10

B. PREPARACION DE CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CROMOCENO SOPORTADO SOBRE SILICE FLUORADA

Se prepararon muestras de catalizador de polimerización de olefinas poniendo en suspensión porciones de 1,6 gramos de cada uno de los soportes fluorados del párrafo anterior A con porciones de 100 ml de n-hexano que contenían 20 mg de cromoceno. Se proporcionaron así suspensiones de catalizador que contenían 1,3% en peso de cromoceno. La suspensión de catalizador testigo G preparada de la misma forma que la testigo E, descrita antes, se empleó como un catalizador activado a temperatura elevada no fluorado representativo.

15

20

C. POLIMERIZACION DE ETILENO EN SUSPENSION

El procedimiento de polimerización descrito en el Ejemplo 1C se llevó a cabo empleando las tres suspensiones de catalizador fluorado del párrafo B que contenían 1,6 gramos de catalizador sólido y la suspensión de catalizador testigo E que contenía 0,4 gramos de sílice. El rendimiento del polímero de etileno, el índice de fusión y la relación de flujo en fusión obtenidas con cada uno de los catalizadores se muestra en la Tabla 3. Estos datos demuestran que los tres agentes de fluoración produjeron catalizadores de poli-

25

30

1 merización comparables que a su vez son comparables con el catalizador testigo G no fluorado.

EJEMPLOS 20-23

A. PREPARACION DE SOPORTE DE SILICE FLUORADO

5 Muestras de sílice de la clase G-952 se pusieron en suspensión con soluciones acuosas que contenían 5,0, 4,0, 3,0, y 1,0% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ basado en el peso de sílice y se secaron a continuación. Las cuatro mezclas secas se activaron luego calentando durante 24 horas a temperaturas
10 de 200°C, 300°C, 400°C y 600°C respectivamente. El catalizador testigo H preparado de la misma forma que el catalizador testigo E descrito antes que se empleó como un catalizador de polimerización activado a temperatura elevada no fluorado representativo.

B. PREPARACION DE CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CROMOCENO SOPORTADOS SOBRE SILICE FLUORADA

Se prepararon catalizadores de polimerización de olefinas poniendo en suspensión muestras de 1,6 gramos de cada uno de los soportes fluorados del párrafo anterior A con porciones de 100 ml de n-hexano que contenía 20 mg de cromoceno. Se proporcionaron así catalizadores que contenían
20 1,3% en peso de cromoceno. Se preparó una suspensión del catalizador testigo H del mismo modo.

C. POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE ETILENO

25 Las suspensiones de catalizador y testigo E preparadas en B se evaluaron empleando el proceeimiento de polimerización descrito en el Ejemplo 1C pero empleando tiempos de polimerización de 30 minutos.

Los datos de estas evaluaciones se presentan en la
30 Tabla 4.

1 Dichos datos muestran que el polietileno preparado
con los catalizadores fluorados a baja temperatura represen-
tados por los Ejemplos 20-22 es similar en propiedades físi-
cas al producido por el catalizador de cromoceno no fluorado
5 de la técnica anterior. La actividad de polimerización fluora-
da puede alcanzarse equilibrando una combinación de concen-
tración de agente de fluoración con la temperatura de acti-
vación. Los datos también muestran que la fluoración a tempe-
ratura elevada (600°C) no ofrece ninguna ventaja en activi-
10 dad sobre la activación a temperatura sin fluoración.

15

20

25

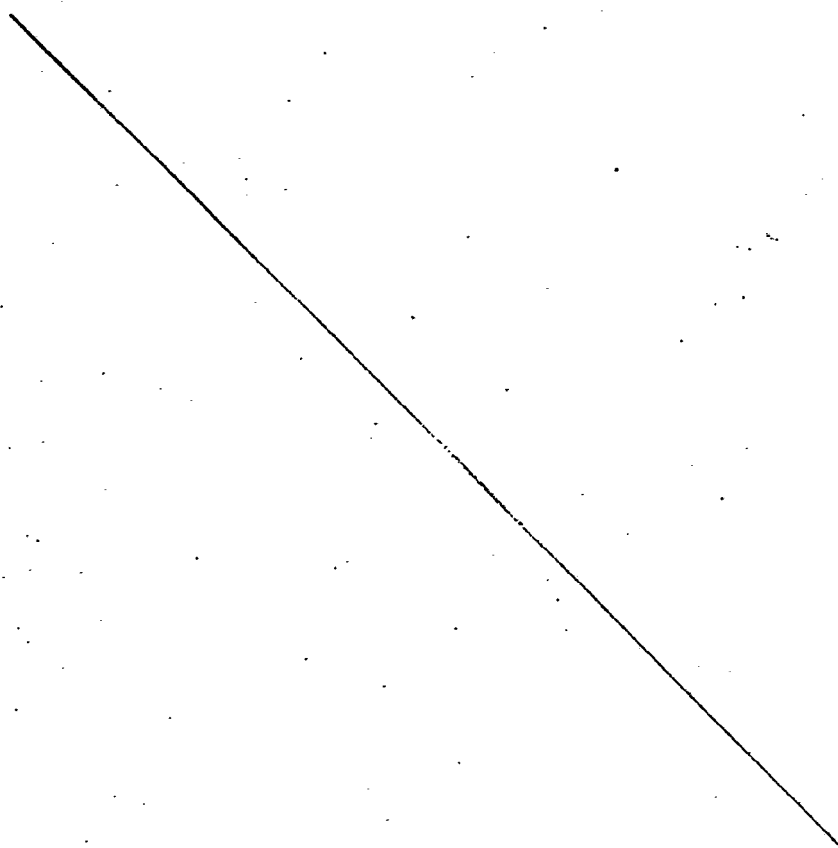


TABLA 3

EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE FLUORACION SOBRE
LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIZACION DE CRO-
MOGENO SOPORTADOS SOBRE SILICE

Ejemplo Nº	Agente de fluoración		Temp. de activación (°C.)	Peso de sílice usado, gramos	Rendimiento de polimeri- zación des- pués de 30 mi- nutos de po- limerización, GRAMOS	Propiedades del polietile- leno producido	
	Compuesto	% de sílice usado para tratar el so- porte de síli- ce (a)				Indice de fusión	Relación de flujo en fu- sión
17	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	5,0	200	1,6	238	0,8	47
18	NH_4BF_4	4,5	200	1,6	208	0,7	42
19	NH_4F	6,3	200	1,6	212	1,2	42
Testigo G	0	0	600	0,4	229	1,0	45

(a) Calculado para proporcionar una relación equivalente constante de F/ SiOH de 0,68

TABLA 4
EFECTO DE LA CONCENTRACION DE $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Y LA TEMPERATURA DE
ACTIVACION SOBRE LA POLIMERIZACION DE ETILENO

Ejemplo Nº	% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ usa do para tratar el soporte de sílice	Temp. de activación (°C.)	Rendimiento de polietile- no después de 30 minutos de polimerización, gramos.	Propiedades del polietileno producido			
				Índice de fusión	Relación de flujo en fu- sión	Densidad % de extrai- bles en ci- clohexano	
20	5,0	200	193	1,7	43	0,957	2,0
21	4,0	300	232	3,2	42	-	-
22	3,0	400	222	1,4	47	0,958	2,7
23	1,0	600	209	2,5	44	0,959	2,3
Testigo H	0	600	195	3,6	38	0,963	1,5

30

25

20

15

10

5

1

EJEMPLOS 24-25

1 Los Ejemplos siguientes demuestran que la mezcla
en húmedo y la mezcla en seco del agente de fluoración con
5 el soporte de sílice proporciona catalizadores de polimeri-
zación de actividad equivalente y polímeros de etileno que
tenían propiedades de flujo en fusión equivalentes.

Una preparación empleó una suspensión acuosa que
contenía 5% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ basado en el peso de la
sílice de la clase G-952 tratada. Después de secar a 90°C
10 a vacío, la muestra se activó durante 24 horas a 200°C.

Una suspensión de 20 mg de cromoceno en 100 ml de
n-hexano se mezcló con 3,2 gramos del soporte de sílice fluo-
rado activado como se ha descrito en los Ejemplos anteriores
y la suspensión se evaluó luego como un catalizador de poli-
15 merización de etileno de la misma forma que se ha descrito
en el Ejemplo 10 excepto que se empleó un tiempo de polime-
rización de 30 minutos. El índice de fusión y la relación
del flujo en fusión del polietileno obtenido se describe en
la Tabla 5.

20 Para comparación se preparó un catalizador voltean-
do en seco 5% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ basado en el peso de sí-
lice de la clase G-952. Esta preparación empleó una activa-
ción de 24 horas a 200°C.

25 Una suspensión de 20 mg de cromoceno de 100 ml de
n-hexano se mezcló con 1,6 gramos del soporte de sílice fluo-
rado preparado por mezcla en seco como se ha descrito antes.
De nuevo la suspensión de catalizador obtenida se evaluó pa-
ra la polimerización de etileno de la misma forma que se ha
descrito en el Ejemplo 10 excepto que se empleó un tiempo
30 de polimerización de 30 minutos. El índice de fusión y la

1 relación del flujo en fusión del polietileno obtenido están
representados en la Tabla 5. Los datos muestran que los ca-
talizadores preparados por mezclado en húmedo y en seco de
la sílice y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ mostraron una actividad muy similar.

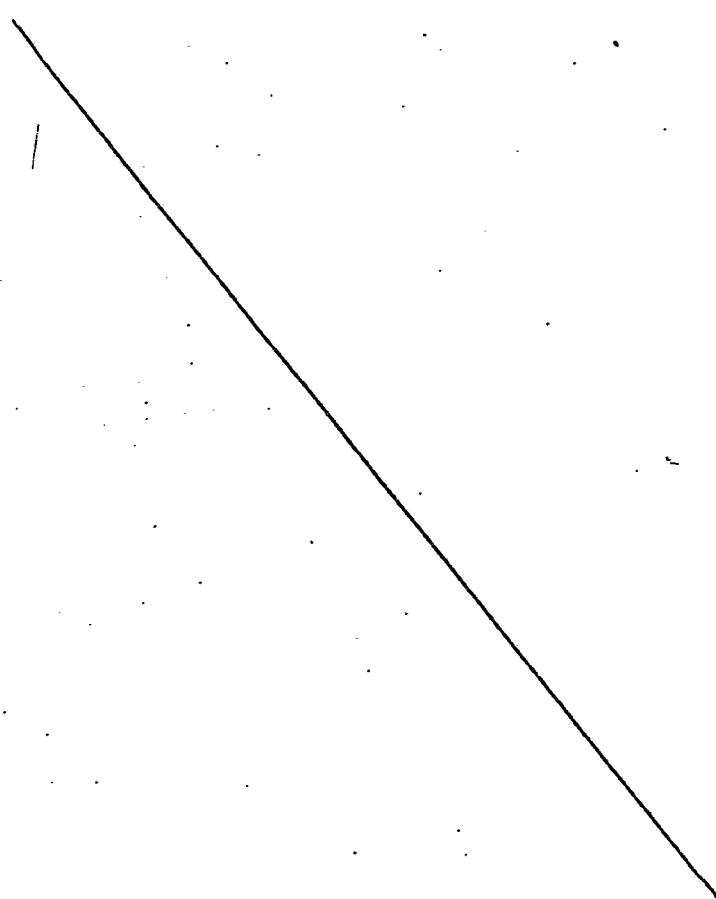
5

10

15

20

25



1
5
10
15
20
25
30

TABLA 5

ACION DE MEZCLA EN SECO Y EN HUMEDO DE SILICE CON (NH₄)₂SiF₆

Ejemplo Nº	% en peso de (NH ₄) ₂ SiF ₆ usado para tra- tar en soporte de sílice	Silice gramos	Forma de mezcla	Temp.de activa- ción, °C	Rendimiento de poliuretano des- pues de 30 minu- tos de polimeri- zación, gramos	Propiedades del polie- tileno producido	
						Indice de fusión	Relación de flujo en fu- sión
24	5	3,2	En húme- do	200	216	1,7	47
25	5	3,2	En seco	200	236	1,2	50

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 6

COPOLIMERIZACION DE ETILENO CON CATALIZADORES FLUORADOS
Propiedades de polimero de etileno producido

Ejemplo No	% en peso de (NH ₄) ₂ SiF ₆ usado para tratar el soporte de sílice	Temp. de activación °C	Propile- no carga do, gra- mos	Tiempo min.	Rendto. gramos	Indice de fusión	Relación de flujo en fusión	Densidad cc./gram
26	4,0	200	0	60	159	2,5	41	0,964
27	4,0	200	39	60	94	4,4	38	0,951
Testigo I	0	600	0	30	168	4,2	41	0,963
Testigo J	0	600	38	60	112	11,2	37	0,955

EJEMPLOS 26-27

1 El comportamiento de los catalizadores fluorados de este invento se determinó también en la copolimerización de etileno con propileno.

5 Un catalizador de cromoceno soportado sobre sílice G-952 fluorado se preparó como en los Ejemplos anteriores, tratando el soporte con 4% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y activando a 200°C. La homopolimerización de etileno y la copolimerización de etileno y propileno se llevaron a cabo luego
10 empleando el procedimiento del Ejemplo 1C. Estas se compararon una con otra y con los testigos I y J que emplearon catalizadores de cromoceno soportados sobre sílice activada a elevada temperatura no fluorada, preparados de la misma forma que la suspensión de catalizador testigo E antes
15 descrito.

Los datos de polimerización presentados en la Tabla 6 demuestran que la copolimerización así como el comportamiento de homopolimerización del catalizador fluorado a
20 baja temperatura es similar al del catalizador activado a alta temperatura no fluorado.

EJEMPLOS 28-30POLIMERIZACIONES DE ETILENO EN LECHO FLUIDO EN INSTALACION
PILOTO

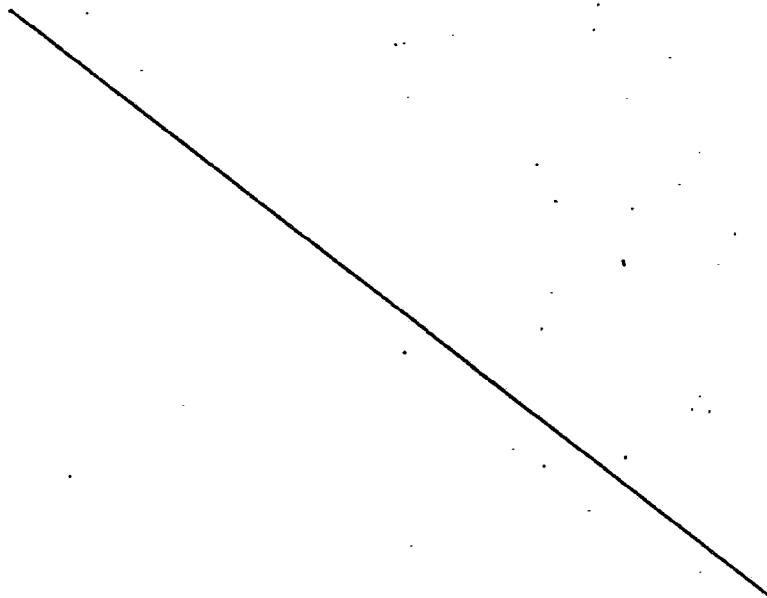
25 Empleando un reactor y procedimiento de lecho fluido como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.687.920, se realizaron varios experimentos que demuestran la utilidad de un catalizador de cromoceno soportado sobre sílice para la polimerización de olefinas a escala de instalación piloto. Las condiciones de trabajo fueron: Una temperatura de reactor de 95°C, una presión total de etileno en el reactor igual
30

1 a 21 kg/cm² manométricos, y una velocidad de polimerización
de 16 kg de polietileno por hora. Los resultados que se des-
criben en la Tabla 7 muestran las variables implicadas y
presentan el rendimiento de polietileno a partir de etileno
5 en términos de la productividad en cromo en kilogramos de
polímero por kilogramos de cromo x 10⁻³, y las propiedades
del polietileno producido.

Estos datos muestran que en condiciones de lecho
fluido, los catalizadores de polimerización de etileno deri-
vado de los soportes de sílice fluorados a bajas temperatu-
10 ras (250°C) con aproximadamente 5% en peso de (NH₄)₂SiF₆ ba-
sado en el peso de sílice proporcionó polímeros de etileno
similares a los preparados por un catalizador no fluorado
de la técnica anterior (testigo K) que debe activarse a tem-
15 peraturas superiores (800°C).

20

25



30 25 20 15 10 5 1

TABLA 7

POLIMERIZACION DE ETILENO EN LECHO FLUIDO EN INSTALACION PILOTO

DATOS PERTINENTES

EJEMPLO N°

	Testigo K	28	29	30
Temp. de activación del soporte de sílice, °C	800	250	250	250
% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ usado para tratar el soporte de sílice	0	4,5	5,0	5,5
% en peso de carga de cromoceno sobre el soporte de sílice	3,3	2,5	2,5	4,8
Productividad del cromo (kg de polietileno/kg de Cr x 10 ⁻³)	334	132	345	240
Relación $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$	0,06	0,10	0,07	0,07
Índice de fusión	5,9	3,8	5,0	7,2
Relación de flujo en fusión	47	47	44	43
% de sustancias extraíbles en ciclohexano	1,6	2,7	1,7	1,4
Densidad, g/cc	0,965	0,964	0,956	0,963
Tamaño de partícula medio del polietileno, mm.	0,406	0,279	0,381	0,381

1

REIVINDICACIONES

5

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

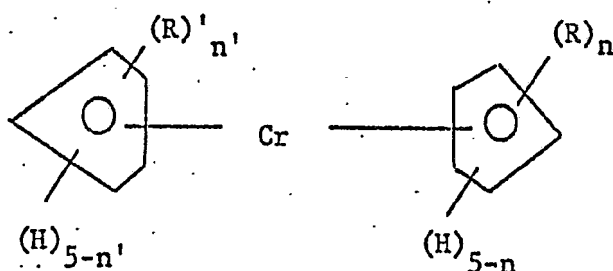
10

1ª.- Un procedimiento mejorado para polimerizar catalíticamente etileno solo o con una o más olefinas, que comprende emplear como medio catalizador una composición de catalizador que contiene al menos un compuesto de organo-cromo depositado sobre un soporte de sílice fluorado con menos del 10% en peso de un agente de fluoración, basado en el peso de dicho soporte, a una temperatura de 100°C a 400°C.

15

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de organo-cromo comprende un compuesto de cromoceno que tiene la estructura:

20



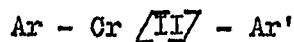
25

en la que cada uno de R y R' es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y cada uno de n y n' es un número entero que tiene valores de 0 a 5.

30

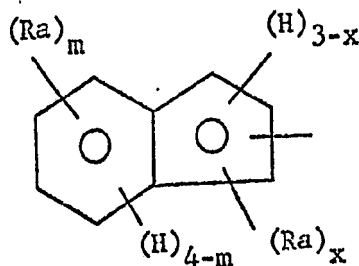
3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de organo-cromo comprende un

1 compuesto de la estructura:



en la que Ar y Ar' son radicales indenilo iguales o diferentes que tienen la estructura:

5

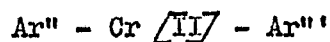


10

en la que cada Ra es un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 10 carbonos, m es un número entero que tiene valores de 0 a 4, y x es un número entero que tiene valores de 0 a 3.

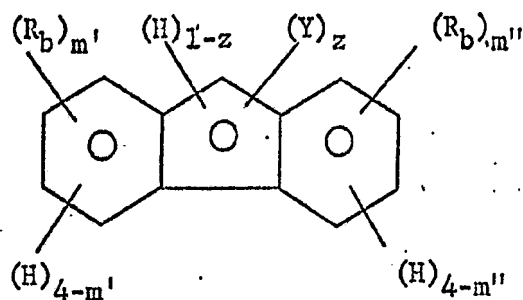
15

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de organo-cromo comprende un compuesto de la estructura:



en la que Ar'' y Ar''' son radicales fluorenilo iguales o diferentes que tienen la estructura:

20



25

en la que cada R_b es un radical hidrocarbonado que tiene 1 a 10 carbonos, cada uno de m' y m'' es un número entero que tiene valores de 0 a 4, Y es H o R_b y z es un número entero que tiene valores de 0 a 1.

30

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-

1 cación 1ª, en el que el agente de fluoración comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que 1 a 9 por ciento en peso de $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6$ basado en el peso de sílice se emplea a una temperatura de 200°C a 400°C.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el agente de fluoración comprende NH_4BF_4 .

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el agente de fluoración comprende NH_4F .

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la cantidad de compuesto de cromoceno depositado sobre el soporte de sílice es 0,5 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición de catalizador total.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el soporte de sílice se flutura a una temperatura de 200°C a 300°C.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la cantidad de agente de fluoración empleada para fluorar el soporte de sílice es 0,5 a < 10 por ciento basado en el peso de sílice.

25 12ª.- Un procedimiento mejorado para polimerizar catalíticamente etileno solo o con una o más olefinas.

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

Esta Memoria consta de TREINTA Y SEIS hojas es-

1 critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL 1977

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder



5

10

15

20

25

30

VAN

