



ESPAÑA

10 ES 11 21	NUMERO <b>467604</b>	10 A1
FECHA DE PRESENTACION 7-3-78		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria conjunta.

# PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO			52 FECHA			53 PAIS		
761.213			21-1-77			EE.UU.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA Nº 466.207		
54 TITULO DE LA INVENCION  "UN METODO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION DE ETILENO"								
71 SOLICITANTE (S) UNION CARBIDE CORPORATION C-11099-SP-1 Div.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América								
72 INVENTOR (ES) Isaac Jacob Levine y Frederick John Karol								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 68.240)								

La presente invención se refiere a catalizadores para la polimerización de etileno y más particularmente a un método para preparar catalizadores de polimerización de cromato de sililo soportados por sílice.

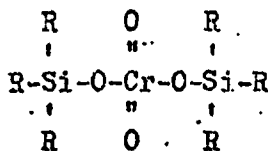
Un catalizador de polimerización de etileno sobre la base de compuestos de cromato de sililo es revelado en la patente estadounidense No. 3.324.101. Sin embargo, los catalizadores revelados en esta referencia producen polímeros de etileno con índices de fusión inferiores a los deseados para aplicaciones especiales.

Son conocidos los catalizadores con contenido de titanio soportados por óxido de cromo para polimerizaciones de etileno pero requieren activación por calentamiento en una atmósfera oxidante a una temperatura superior a 300°C y que llega a los 1000°C. Esta activación es puesta en práctica después del depósito del óxido de cromo sobre el soporte. Véase por ejemplo la patente estadounidense No. 3.622.521 y la solicitud publicada de patente holandesa No. 72-10881.

En la presente invención el soporte de sílice modificado por titanio/aluminio es calentado a temperaturas elevadas previamente al depósito del cromato de sililo.

Se ha descubierto un catalizador para la preparación de polímeros de etileno solamente o de etileno copolimerizado con alfa-olefinas que contienen de tres a aproximada-

mente seis átomos de carbono, que comprende un cromato de sililo con la fórmula:



en la cual R es un radical hidrocarbilo que contiene de 1 a aproximadamente 14 átomos de carbono, adsorbido sobre un soporte de sílice de elevada área superficial previamente tratado térmicamente a una temperatura de 500 a 1000°C, que contiene aluminio y titanio.

Estos catalizadores se pueden utilizar para preparar polímeros etilénicos con elevados índices de fusión, superiores a los catalizadores del arte anterior.

En general, los catalizadores de la presente invención son preparados por tratamiento por calor de un soporte de sílice que contiene aluminio y titanio seguido por el depósito de un cromato de sililo. No se emplea ningún tratamiento por calor del catalizador después de depositar el cromato de sililo sobre el soporte de sílice. La deposición del cromato de sililo sobre el soporte de sílice no es estrechamente crítica. Se ha encontrado que es conveniente depositar el cromato de sililo a partir de una solución del mismo en un solvente orgánico. Los solventes orgánicos apropiados incluyen los alcanos con aproximadamente 5 a 10 átomos de carbono, tales como pentano, hexano, heptano y octano; cicloalcanos

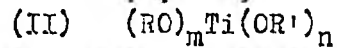
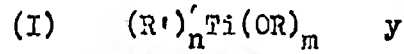
con aproximadamente 5 a 7 átomos de carbono, tales como ciclo-pentano, ciclohexano y cicloheptano; y aromáticos con 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

Los soportes de sílice de elevada área superficial representativos incluyen el sílice microesferoide de densidad intermedia (MSID) con un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo, un diámetro de poro de 200 Å y un tamaño promedio de partícula de 70 micrones (W.R.Grace Grado G-952); teniendo el sílice de densidad intermedia (ID) un área superficial de 300 metros cuadrados por gramo, y un diámetro de poro de 160 Å y un tamaño promedio de partícula de 103 micrones (W.R.Grace Grado G-56); y teniendo el sílice Davison Grado 967 un área superficial de 400 metros cuadrados por gramo y un volumen de poros de 0,90 cm<sup>3</sup>/g. El sílice Davison grado 967 contiene 13 por ciento ponderal de óxido de aluminio.

El aluminio se puede introducir en el catalizador de la presente invención eligiendo, o un sílice con aluminio químicamente combinado presente como en el caso del Davison grado 967, o tratando sílice con una solución de un compuesto de aluminio, tal como el nitrato de aluminio.

Los compuestos de titanio usados para la preparación del catalizador de la presente invención incluyen los referidos en la patente estadounidense No. 3.622.521 y a la solicitud de patente holandesa 72-10881 (las revelaciones de

cuyas publicaciones son incorporadas por esta memoria como referencia). Estos compuestos incluyen a aquellos que poseen las estructuras:



en las cuales  $m$  es 1, 2, 3 ó 4;  $n$  es 0, 1, 2 ó 3 y  $m + n = 4$ ,  $R$  es un alquilo, arilo o cicloalquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$  y combinaciones de los mismos tales como aralquilo y alquilarilo;  $R'$  es  $R$ , ciclopentadienilo y grupos alquenoilo de  $C_2$  a  $C_{12}$ , tales como etenilo, propenilo, isopropenilo o butenilo; y

(III)  $TiX_4$  donde  $X$ , un átomo de halógeno, es flúor, cloro, bromo o yodo.

Los compuestos de titanio incluyen al tetracloruro de titanio, tetraisopropóxido de titanio, y tetrabutóxido de titanio. Los compuestos de titanio son depositados más convenientemente sobre el soporte de sílice a partir de una solución de solvente hidrocarbúrico de los mismos.

La cantidad de titanio en el catalizador de la presente invención es del 2 por ciento ponderal al 30 por ciento ponderal sobre la base del peso de sílice calculado como  $TiO_2$ .

El aluminio es incorporado en el soporte de sílice por tratamiento de dicho soporte de sílice con una solución de un compuesto de aluminio o puede estar presente inicialmente en el precursor de sílice en forma de alúmina. Aunque del 0,01 por ciento al 50 por ciento ponderal de alúmina puede es-

tar presente sobre el soporte total, se prefiere emplear soportes que contienen de 0,05 a 20 por ciento ponderal de alúmina sobre la base del peso del soporte.

Aunque los sustituyentes R en los cromatos de sililo de la presente invención pueden contener de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente contienen alrededor del 3 al 10 átomos de carbono. Son ilustrativos de estos grupos de hidrocarburo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, t-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, decilo, tridecilo, tetradecilo, bencilo, feniletilo, p-metilbencilo, fenilo, toluilo, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, y dimetilnaftilo. Los cromatos de sililo que contienen sustituyentes alquilo son inestables, aunque se los puede usar si se adoptan las debidas precauciones. Son ilustrativos de los cromatos de sililo, pero de ningún modo constituyen una lista exhaustiva o completa de los que se pueden emplear en esta invención, compuestos tales como:

cromato de bis-trifenilsililo,  
cromato de bis-tritolilsililo,  
cromato de bis-trixililsililo,  
cromato de bis-trinaftilsililo, y  
cromato de polidifenilsililo.

Con estos catalizadores se puede emplear optativamente un agente de fluoruración con ventaja cuando se desean cambios en la distribución del peso molecular y la velocidad

de la copolimerización de etileno y un comonomero. Si se usa un agente de fluoruración, se combina con el soporte de sílice antes del depósito de cromato de sililo. Si bien se puede emplear hasta aproximadamente el diez por ciento ponderal de agente de fluoruración, sobre la base del peso de sílice, se prefiere el empleo de aproximadamente 0,05 a 1,0 por ciento ponderal.

Los compuestos de flúor que se pueden usar incluyen al HF, y cualquier compuesto de flúor que rinda HF bajo las condiciones empleadas para la preparación del catalizador. Los compuestos de flúor, aparte del HF, que se pueden emplear son revelados en la solicitud de patente holandesa 72-10881. Estos compuestos incluyen al hexafluorofosfato de amonio, hexafluorosilicato de amonio, tetrafluoroborato de amonio y hexafluorotitanato de amonio. Los compuestos de flúor son depositados convenientemente sobre el soporte de sílice a partir de una solución acuosa de los mismos o por mezcla en seco de compuestos sólidos de flúor con los demás componentes del catalizador durante su preparación.

La presente invención se describe ulteriormente en los ejemplos que siguen. Todas las partes y porcentajes son ponderales, excepto cuando se especifique de otro modo.

TESTIGO 1

A. Preparación del Soporte de Sílice

A. una solución de 1,5 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en 150

ml de agua se le agregó 20 g de sílice Polypor obtenida de la National Petrochemical Company. Esta sílice tenía un tamaño de poro de 250 a 270 Å y una superficie de 370 a 400 metros cuadrados por gramo. La mezcla fue filtrada y se recuperaron 74 ml de filtrado. El residuo de sílice fue entonces secado. Se calentó a 820°C una porción del residuo secado durante 16 horas bajo nitrógeno y se enfrió. La concentración de aluminio del soporte de sílice resultante, calculado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue de 0,5% ponderal.

#### B. Preparación de Catalizador de Polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización mezclando 0,98 g del soporte de sílice preparado en el párrafo precedente A con 50 ml de n-hexano y 0,030 g de cromato de bis-trifenilsililo. Esta mezcla fue agitada bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante 1 hora. La suspensión resultante fue usada como tal para catalizador de polimerización.

#### C. Evaluación del Catalizador de Polimerización

La suspensión del párrafo B precedente fue cargada a un recipiente de reacción de alta presión con agitador, que tenía una capacidad de 1000 ml junto con 500 ml de n-hexano y 40 ml de l-hexano. El recipiente fue entonces sellado y presurizado con etileno hasta una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. La polimerización se dejó que tuviera lugar a 86°C durante 75 minutos. Se obtuvo un rendimiento de 185 g de copolímero de etileno con un índice de fusión de 0,28 dg/min., un ín-

dice de fluencia de 11,7 dg/min, y una densidad de 0,939 gramos por  $\text{cm}^3$ .

#### TESTIGO 2

Se repitió el testigo 1 con la excepción de que se empleó un soporte de sílice de 0,93 g junto con 0,030 g de cromato de bis-trifenilsililo para la preparación del catalizador. Se reemplazó el 1-hexeno por propileno a 1,4  $\text{kg}/\text{cm}^2$  manométrico. Con el empleo del mismo procedimiento de evaluación del catalizador de polimerización se obtuvo un rendimiento de 31 g de copolímero de etileno después de 110 minutos, con un índice de fusión de 2,69 dg/min, un índice de fluencia de 243 g/min y una densidad de 0,904  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

#### TESTIGO 3

Se repitió el testigo 1 con la excepción de que se empleó 0,98 g del soporte de sílice junto con 0,030 g de cromato de bis-trifenilsililo para la preparación del catalizador y no se usó comonomero con el etileno. Empleando el mismo procedimiento de evaluación del catalizador, se obtuvo un rendimiento de 159 g de homopolímero de etileno después de 105 minutos de polimerización. El homopolímero no presentó índice de fusión (melt index) y mostró un índice de fluencia de 1,0 dg/min.

Ejemplo 1

A. Preparación de soporte de sílice

A una solución de 1,50 gramos de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 150 ml de agua, se agregaron 20 gramos de sílice Polypor descrita en Testigo 1. La mezcla fue filtrada y se recuperaron 74 ml de filtrado. El residuo fue entonces secado. Una muestra de 9,3 gramos de este residuo que había sido secado a  $200^\circ\text{C}$  fue suspendida con 100 ml de pentano y luego combinada con 2,8 gramos de tetraisopropóxido de titanio. El solvente fue evaporado y el residuo fue calentado en una atmósfera de oxígeno a  $810^\circ\text{C}$  durante 17 horas, dando el soporte. El contenido de Al, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fue de 0,5% y el contenido de Ti, calculado como  $\text{TiO}_2$ , fue de 7,5%.

B. Preparación de Catalizador de Polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización mezclando 1,0 g del soporte de sílice preparado en el párrafo A precedente con 50 ml de n-hexano y 0,030 g de cromato de bis-trifenilsililo. Esta mezcla fue agitada bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante 1 hora. La suspensión resultante fue usada tal cual, como catalizador de polimerización.

C. Evaluación de Catalizador de Polimerización

La suspensión de catalizador del párrafo B precedente fue cargada en el recipiente de reacción de alta presión con agitador descrito en el Testigo 1 junto con 500 ml de hexano y 40 ml de 1-hexeno. El recipiente fue entonces sellado

y presurizado con etileno a una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. La polimerización se dejó proseguir a 86°C durante 40 minutos. Se obtuvo un rendimiento de 136 g de copolímero de etileno/1-hexeno con un índice de fusión de 2,81 dg/min, un índice de fluencia de 92,1 dg/min y una densidad de 0,932 gramos por centímetro cúbico.

#### Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1 usando el mismo catalizador en suspensión pero con la diferencia que se reemplazó el 1-hexeno cargando 1,4 kg/cm<sup>2</sup> manométrico de propileno al reactor de polimerización. Se dejó proseguir la polimerización durante 90 minutos a 86°C dando un rendimiento de 99 g de copolímero de etileno/propileno con un índice de fusión de 27,5 dg/min y una densidad de 0,895 g/cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 3

##### A. Preparación de soporte de sílice

Una muestra de sílice Polypor descrito en el ejemplo 1 fue secado a 200°C y luego se suspendieron 10,1 gramos de esta sílice con 100 ml de pentano. A esta suspensión se le agregó 0,115 gramo de triisopropóxido de aluminio en solución de tolueno seguido por 3,0 gramos de tetraisopropóxido de titanio. El solvente fue eliminado por evaporación y el residuo fue calentado a 770°C durante 16 horas en una atmósfera de oxígeno. El contenido de Al, calculado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue del 0,3 por ciento ponderal y el contenido de Ti, calculado como TiO<sub>2</sub>,

fue del 7,6 por ciento ponderal.

B. Preparación de Catalizador de Polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización mezclando 1,0 g del soporte de sílice del párrafo precedente A con 0,040 g de cromato de bis-trifenilsililo y 50 ml de hexano. Esta mezcla fue agitada bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante 1 hora. La suspensión resultante fue usada tal cual como catalizador de polimerización.

C. Evaluación de Catalizador de Polimerización

La suspensión del párrafo precedente B fue cargada al recipiente de reacción descrito en el Testigo 1 C, junto con 500 ml de n-hexano. El recipiente fue sellado y presurizado con etileno hasta una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. Después de un tiempo de polimerización de 50 minutos a una temperatura de polimerización de 86°C, se obtuvo un rendimiento de 108 g de homopolímero de etileno con un índice de fluencia de 4,0 dg/min. No hubo flujo en la prueba convencional de índice de fusión. La tabla 1 presenta los datos comparativos.

TABLA 1

COMPARACION DE CATALIZADORES CON TITANIO  
Y SIN EL

Ejemplo			Indice	Indice
No.	Titanio	Comonomero	Fusión	Fluencia
Testigo 1	No	1-hexeno	0,28	11,7
1	Sí	1-hexeno	2,81	92,1 (sigue)

Tabla 1 (continuación)

<u>Ejemplo</u> <u>No.</u>	<u>Titanio</u>	<u>Comonómero</u>	<u>Índice de</u> <u>Fusión</u>	<u>Índice de</u> <u>Fluencia</u>
Testigo 2	No	Propileno	2,69	243
2	Sí	Propileno	27,5	-
Testigo 3	No	Ninguno	sin flujo	1,0
3	Sí	Ninguno	sin flujo	4,0

Ejemplo 4

El procedimiento descrito en el ejemplo 3 fue repetido con la excepción de que se preparó la suspensión del catalizador a partir de 0,96 g del soporte de sílice del párrafo A junto con 0,040 g del cromato de bis-trifenilsililo y 2,1 kg/cm<sup>2</sup> manométrico de hidrógeno cargados al recipiente de reacción y se elevó la presión a 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico con etileno. Usando una temperatura de reacción de 86°C y un tiempo de reacción de 45 minutos, se obtuvo un rendimiento de 17 g de homopolímero de etileno con un índice de fusión de 0,19 dg/min. y un índice de fluencia de 31,0 dg/min. El hidrógeno aumentó el índice de fusión del homopolímero de etileno resultante.

Ejemplo 5

A. Preparación de Soporte de Sílice

El procedimiento descrito en el ejemplo 3 párrafo A fue repetido con modificaciones que consistían en el uso de 9,0 g de sílice Polypor, 0,110 g de trisopropóxido de alumi-

nio, 2,7 g de tetraisopropóxido de titanio y adicionalmente 0,09 g de hexafluorosilicato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Esta mezcla fue luego calentada a  $750^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera de oxígeno durante 17 horas y luego enfriada. El soporte de sílice así preparado tenía un contenido de aluminio, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,3 por ciento ponderal y un contenido de titanio, calculado como  $\text{TiO}_2$ , de 7,8 por ciento ponderal.

B. Preparación del Catalizador de Polimerización

Se preparó una suspensión de catalizador usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, párrafo B, usando 0,93 g del soporte de sílice del párrafo A precedente, 50 ml de n-hexano y 0,04 g de cromato de bis-trifenilsililo.

C. Evaluación del Catalizador de Polimerización

La suspensión de catalizador preparada en el párrafo B precedente fue cargada al recipiente de reacción descrito en Testigo 1 párrafo C junto con 500 ml de n-hexano. El recipiente fue cerrado y presurizado a 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico con etileno. Después de una reacción de 30 minutos a una temperatura de polimerización de  $86^\circ\text{C}$ , se obtuvo un rendimiento de 55 g de homopolímero de etileno sin flujo en el ensayo de índice de fusión y un índice de flujo de 9,5 dg/min.

Ejemplo 6

A. Preparación de Soporte de Sílice

Se secaron a  $200^\circ\text{C}$  12,8 g de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  grado 968 obtenido de la Davison Chemical Company y se suspendieron con

100 ml de pentano. La suspensión luego fue combinada con 3,8 g de tetraisopropóxido de titanio. El solvente fue eliminado y el residuo calentado en una atmósfera de oxígeno a 750°C durante 17 horas y enfriado. El soporte de sílice resultante tenía un contenido de aluminio, calculado como  $Al_2O_3$ , de 13 por ciento ponderal y un contenido de titanio, calculado como  $TiO_2$ , de 7,5 por ciento ponderal.

#### B. Preparación de Catalizador de Polimerización

Se preparó una suspensión de catalizador usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, párrafo B, con el uso de 1,0 g del soporte de sílice preparado en el párrafo A precedente, 50 ml de n-hexano y 0,03 g de cromato de bis-trifenilsililo.

#### C. Evaluación del Catalizador de Polimerización

La suspensión de catalizador preparada en el párrafo B precedente fue cargada al recipiente de reacción descrito en el Testigo 1, párrafo C, junto con 500 ml de n-hexano y 40 ml de l-hexano. El recipiente fue sellado y presurizado con etileno hasta una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. La polimerización se dejó proseguir a 86°C durante 90 minutos. Se obtuvo un rendimiento de 80 g de copolímero de etileno, con un índice de fluencia de 3,4 dg/min y una densidad de 0,933 g/cm<sup>3</sup>. Si bien el índice de fluencia de este copolímero es inferior al de las muestras y Testigos previos, se debe reconocer que el índice de fluencia está influido fuertemente

por la estructura física inherente del soporte de sílice. De tal modo, el índice de fluencia variará con el soporte de sílice particular usado para preparar el catalizador de polimerización de etileno. No obstante, los catalizadores de cromato de sililo modificados por titanio sobre cualquier soporte de sílice dado ofrecerán polímeros de etileno con más alto índice de fluencia que los catalizadores preparados sin tratamiento con titanio.

#### Ejemplo 7

El procedimiento descrito en el ejemplo 6 fue seguido, con la excepción de que se reemplazaron 40 ml de 1-hexano por 1,4 kg/cm<sup>2</sup> manométrico de propileno como comonomero del etileno. El tiempo de reacción fue nuevamente de 90 minutos dando un rendimiento de 85 g de copolímero de etileno/propileno con un índice de fusión de 2,88 dg/min, un índice de fluencia de 137 dg/min y una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 8

##### Polimerización en lecho fluido del etileno

Usando un reactor de lecho fluidizado y un procedimiento revelado en la patente estadounidense No. 3.687.920, se realizaron varias pasadas demostrando la utilidad de los catalizadores de cromato de sililo soportados por sílice de la presente invención para la polimerización de etileno en un reactor de lecho fluidizado. Los datos pertinentes obtenidos de estas pasadas se indican en la Tabla II. La naturaleza de

la técnica de polimerización también afectará al índice de fluencia de los polímeros etilénicos obtenidos con los catalizadores de la presente invención. De este modo se obtienen polímeros etilénicos de menor flujo de fusión en un lecho fluidizado que en un procedimiento de suspensión.

La preparación de los catalizadores usados en estas pasadas se dan a continuación.

Se mezcló sílice Polypor (500 g) con una solución de 18,7 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 3 litros de agua. La mezcla fue filtrada y se recuperaron 1,5 litros de filtrado. El residuo secado a  $200^\circ\text{C}$  fue usado como soporte del catalizador.

El soporte secado fue suspendido con isopentano y se agregó tetraisopropóxido de titanio, 35 g por cada 100 g de soporte. Se hizo luego evaporar el solvente. El residuo fue calentado primero a  $150^\circ\text{C}$  bajo nitrógeno durante 2 horas, luego a  $300^\circ\text{C}$  bajo aire durante 2 horas y finalmente a  $850^\circ\text{C}$  bajo aire durante 8 horas.

Después de enfriar, se suspendió el soporte tratado térmicamente con isopentano y se agregaron 18,4 g de cromato de bis-trifenilsililo. Después de agitar durante una hora, se hizo evaporar el solvente.

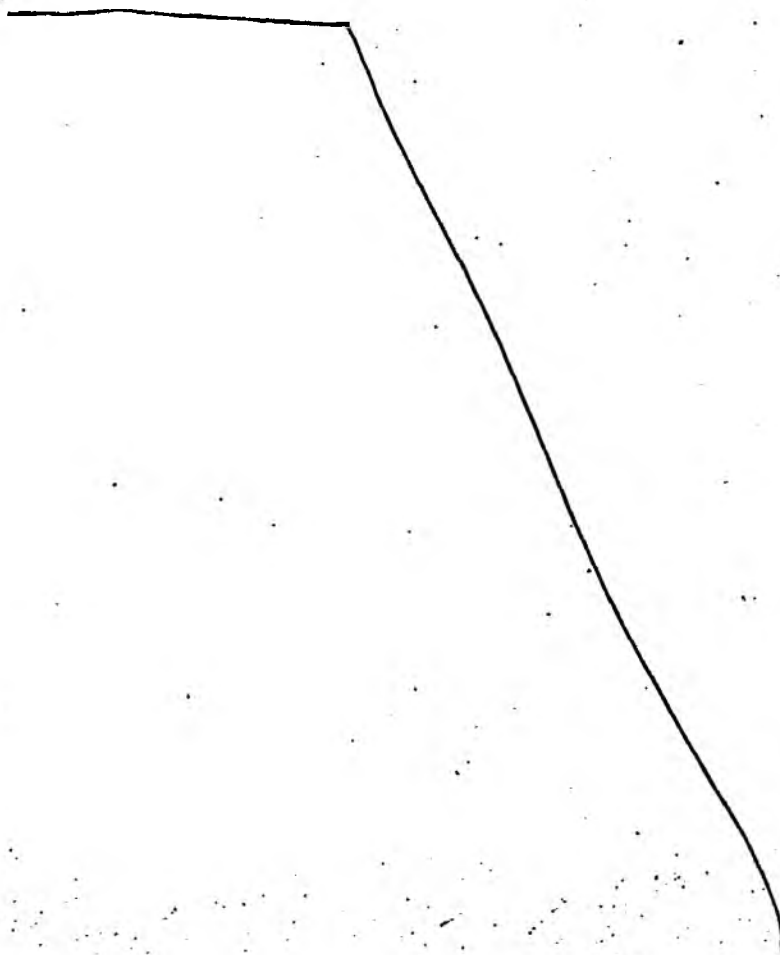
TABLA II  
 USO DE CATALIZADORES DE CROMATO DE SILILO  
 MODIFICADOS POR TITANIO PARA POLIMERIZACION  
DE ETILENO EN LECHO FLUIDIZADO

Condiciones de reacción	Número de pasada				
	1	2	3	4	5
Temp. Reactor °C	95	105	105	104,5	110
Pres. Reactor kg/cm <sup>2</sup> manom.	21	21	21	21	21
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	0,0802	-	0,0544
Comonomero	-	-		buteno	buteno
<u>PROPIEDADES DEL POLIMERO</u>					
Indice de Fusión	-	0,09	-	0,132	0,73
Indice de Fluencia	2,21	9,07	19,6	15,7	56,4
Relación Indice de Fluencia	-	108,0	-	119,0	77,2
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9592	0,9648	0,956	0,949	0,953
Extraíbles de ciclohexano, %	1,13	4,14 v	-	-	-

Se determinó el índice de fusión en conformidad con el ensayo ASTM D-1238 a 190°C y se informó en decigramos/minuto. El índice de fluencia fue determinado de acuerdo con ASTM D-1238 a diez veces el peso usado en el ensayo del índice de

fusión. La relación de flujo de fusión se define como la relación del índice de fluencia al índice de fusión.

Los extraíbles de ciclohexano fueron determinados midiendo el porcentaje de la muestra de polímero etilénico que es extraído refluendo ciclohexano al cabo de 18 horas. Las cifras de extraíbles de ciclohexano son una indicación de la cantidad de polímeros de bajo peso molecular formados con un catalizador particular.



1

5

REIVINDICACIONES

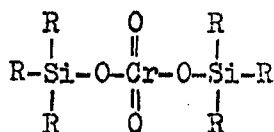
10

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:

15

1ª.- Un método de preparación de un catalizador de polimerización de etileno, caracterizado porque comprende los pasos de: (A) calentar un soporte de sílice de elevada área superficial que contiene aluminio y titanio hasta una temperatura de 50° a 1000°C; (B) enfriar el soporte de sílice, y (C) depositar sobre el soporte de sílice enfriado un cromato de sililo con la fórmula:

20



25

en la cual cada R es un radical hidrocarbilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono.

30

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cromato de sililo es cromato de bistrifenilsililo.

27028

1

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte de sílice contiene de 0,1 a 50% ponderal de aluminio, calculado como  $Al_2O_3$ , de 2 a 20% ponderal de titanio, calculado como  $TiO_2$ , y de 0 a 10% ponderal de un agente de fluoración, todo sobre la base del peso de sílice.

5

10

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sílice tiene un tamaño de poro de 100 a 450 A, un tamaño de partícula promedio de 50 a 200 micrones y un área superficial de 200 a 500 metros cuadrados por gramo.

15

5ª.- Un método de preparación de un catalizador de polimerización de etileno.

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

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

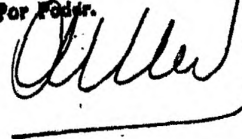
20

Madrid, 07. MAR 1978

P.A.

25

Oscar de Elizabury  
Por Fedr.



30

27028

JgA.