

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	10 A 1
		459.025	
21	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-5-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
21330/76	24-5-76	Gran Bretaña
49183/76	25-11-76	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR ZIEGLER SOPORTADO"

71 SOLICITANTE (S)
BP CHEMICALS LIMITED (GTS/58/KWD/CRP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Britannic House, Moor Lane, Londres, EC2Y 9BU, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Ian Alastair Matheson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.968)

1 La presente invención se refiere a un catalizador de polimerización Ziegler soportado y al uso del catalizador en la polimerización de 1-olefinas.

5 Se conoce desde hace mucho tiempo que las olefinas tales como el etileno pueden polimerizarse poniéndolas en contacto en condiciones de polimerización con un catalizador que comprende un compuesto de un metal de transición, p.ej. tetracloruro de titanio y un cocatalizador o activador, p.ej. un compuesto organometálico tal como aluminio trietil-
10 lo. Generalmente se hace referencia a los catalizadores de este tipo como catalizadores de Ziegler, y a todo lo largo de esta memoria descriptiva se hará referencia a los mismos como tales. Se hará referencia conjunta al catalizador y al cocatalizador como catalizadores de Ziegler activados. La
15 deposición de tales catalizadores sobre materiales soporte tales como carburo de silicio, fosfato de calcio, carbonato de magnesio o carbonato de sodio es también conocida. La Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 969.764 describe un catalizador del tipo de Ziegler soportado que com-
20 prende (a) el producto de la reacción llevada a cabo en un hidrocarburo líquido inerte en ciertas condiciones entre un compuesto de haluro u oxihaluro de un metal del grupo IVa, Va ó VIa del Sistema Periódico, en la versión de Mendeleev, y un óxido inorgánico constituido por partículas finamente
25 divididas y seco (como se define en esta memoria) diferente de sílice, alúmina o alúmina-sílice que tiene un tamaño medio de partícula menor que 1 micra y que tiene grupos hidroxilo superficiales en el mismo, y (b) (como cocatalizador) un compuesto organometálico o un hidruro metálico como se define en dicho lugar. Se dice que ejemplos de óxidos inorgánicos adecuados son dióxido de titanio, dióxido de zirconio,

1 dióxido de torio y dióxido de magnesio.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de Ziegler soportado mejorado.

De acuerdo con ello, la presente invención pro-
5 porciona un catalizador de Ziegler soportado preparado por un procedimiento que comprende tratar un material soporte que contiene magnesio y que contiene al menos algunos gru-
pos hidroxilo con un compuesto de titanio que contiene haló-
geno en presencia de un compuesto de estaño que tiene la
10 fórmula $\text{Sn}(\text{OR}')_m\text{X}_{4-m}$ donde R' es un radical hidrocarbilo, m es 0-4 y X es halógeno.

El material soporte que contiene magnesio emplea-
do en el procedimiento de la presente invención puede ser
cualquiera de tales materiales soporte adecuado para la fa-
15 bricación de catalizadores de Ziegler soportados. Ejemplos de materiales soporte que contienen magnesio son óxido de
magnesio, hidróxido de magnesio e hidroxiclорuro de magnesio.
Se prefiere el óxido de magnesio. Es particularmente prefe-
rido el óxido de magnesio obtenido por descomposición térmi-
20 ca del hidróxido de magnesio.

El material soporte que contiene magnesio tiene
adecuadamente un tamaño de partícula mayor que 1 micra, pre-
feriblemente comprendido dentro del intervalo de 1 a 500 mi-
cras, y lo más preferiblemente comprendido dentro del inter-
25 valo de 1 a 150 micras. Son particularmente preferidos óxi-
dos de magnesio que tienen un área superficial comprendida
dentro del intervalo de 10 a 250 m^2/g y un contenido de gru-
pos hidroxilo menor que 0,2 grupos OH por átomo de Mg.

El material soporte tiene que estar sustancialmen-
30 te exento de humedad.

1 El compuesto de titanio que contiene halógeno em-
pleado en la presente invención es adecuadamente un haluro,
halo-alcóxido u oxihaluro de titanio. Son particularmente
preferidos los compuestos que tienen la fórmula general
5 $Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}$ donde n tiene cualquier valor de 0 a 3 inclu-
sive y R es un grupo hidrocarburado, preferiblemente un gru-
po alcohilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono; por ejem-
plo, tetracloruro de titanio, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OiPr)Cl_3$, o
mezclas de los mismos.

10 Se cree que el compuesto de titanio reacciona con
el material soporte que contiene magnesio o llega a quedar
adsorbido químicamente sobre el mismo, pero se desconoce la
naturaleza exacta de la reacción.

15 La cantidad de compuesto de titanio empleada es
adecuadamente suficiente para dar una concentración de tita-
nio soportado comprendida dentro del intervalo de 0,1 a 30%,
preferiblemente de 0,5 a 15% basada en el peso total de ca-
talizador.

20 Si está presente un grupo hidrocarbilo R' en el
compuesto de estaño, dicho grupo es adecuadamente un grupo
alcohilo, arilo o un grupo alcohol/arilo mixto. Preferible-
mente es un grupo alcohilo que contiene 1-6 átomos de carbo-
no, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo. Cuando está pre-
sente un halógeno X, éste es adecuadamente cloro, bromo o
25 yodo. Se prefiere el cloro. El compuesto de estaño contiene
preferiblemente al menos un átomo de halógeno. Se prefiere
emplear cloruro estánnico, isopropilato tricloroestánnico,
o diisopropilato dicloroestánnico.

30 El material soporte que contiene magnesio se tra-
ta con el compuesto de titanio que contiene halógeno en pre-

1 sencia del compuesto de estaño. El compuesto de estaño pue-
de añadirse al material soporte o al compuesto de titanio o
a una mezcla de éstos con tal que aquél esté presente duran-
te el tratamiento. Preferiblemente, el compuesto de estaño
5 se añade al compuesto de titanio antes de la adición del
material soporte. La cantidad de compuesto de estaño emplea-
da está comprendida adecuadamente dentro del intervalo de
0,2 a 2×10^4 , preferiblemente entre 1 y 1×10^4 milimoles
por kilogramo de material soporte. El cloruro estánnico es
10 líquido y puede dosificarse convenientemente por volumen si
se desea, p.ej. mediante una jeringa. Se prefiere emplear
volúmenes de cloruro estánnico comprendidos dentro del in-
tervalo de 0,1 a 10.000 microlitros por 10 g de soporte.
Son particularmente preferidos volúmenes comprendidos den-
15 tro del intervalo de 0,1 a 50 microlitros por 10 g de sopor-
te, por ejemplo de 0,5 a 15 microlitros por 10 g de soporte.

El material soporte que contiene magnesio puede
tratarse con el compuesto de titanio utilizando cualquiera
de los métodos conocidos empleados en la técnica de la pre-
20 paración de catalizadores de Ziegler soportados. Preferible-
mente, el compuesto de titanio y el material soporte se po-
nen en contacto a una temperatura comprendida en el interva-
lo de 0 a 240°C , y lo más preferiblemente de 60 a 140°C . El
tratamiento se puede llevar a cabo en presencia de un dilu-
25 yente inerte o de un disolvente del compuesto de titanio,
si se desea. Cuando el compuesto de estaño empleado es clo-
ruro estánnico y el compuesto de titanio es tetracloruro de
titanio, los vapores de estos compuestos pueden, si se de-
sea, hacerse pasar a través del material soporte, p.ej. co-

1 mo un lecho fluidizado. Un método particularmente preferido
empleado en la presente invención es calentar el material
soporte con el compuesto de titanio a una temperatura com-
5 prendida en el intervalo de 70 a 100°C durante 1/2 a 5 ho-
ras en presencia de un diluyente inerte o de un disolvente
del compuesto de titanio. Diluyentes inertes adecuados (que
en algunos casos son también disolventes del compuesto del
metal de transición) son, por ejemplo, hidrocarburos alifá-
10 ticos saturados tales como éter de petróleo, butano, penta-
no, hexano, heptano, metil-ciclohexano y ciclohexano e hi-
drocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

El exceso de compuesto de titanio que queda en el
catalizador después del tratamiento se separa preferiblemen-
te del catalizador, por ejemplo, por lavado con disolventes,
15 filtración, centrifugación, u otras técnicas convenientes
que no tengan un efecto perjudicial sobre el catalizador.

Si se desea, puede mezclarse un compuesto donante
de electrones, p.ej. un alcohol o una amina, con el compues-
to de titanio y el material soporte durante la etapa de pre-
20 paración del catalizador soportado. Un catalizador preferi-
do de acuerdo con la invención se obtiene por adición del
compuesto de estaño, por ejemplo, cloruro estánnico, a una
mezcla de tetracloruro de titanio e isopropanol y calenta-
miento a reflujo con el material soporte.

25 Todas las etapas de la preparación del cataliza-
dor se llevan a cabo preferiblemente en ausencia de humedad.

La presente invención proporciona adicionalmente
un procedimiento para polimerización de 1-olefinas que com-
prende poner en contacto, en condiciones de polimerización,
30 el material monómero con el catalizador de Ziegler soporta-

1 do de la presente invención en presencia de un activador del catalizador de Ziegler.

El procedimiento de polimerización de la presente invención puede aplicarse a la polimerización de 1-olefinas p.ej. etileno o propileno o mezclas de olefinas, p.ej. etileno con otras 1-olefinas, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-penteno-1, 1,3-butadieno o isopreno. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de etileno o copolimerización de etileno con hasta 40% en peso (basado en el total de monómeros) de comonómeros, esto es, de una o más de otras 1-olefinas.

Como es el caso con otros catalizadores de Ziegler soportados, el catalizador de la presente invención tiene que activarse con un activador de catalizadores de Ziegler. Los activadores de los catalizadores de Ziegler y los métodos por los cuales se utilizan los mismos para activar los catalizadores de Ziegler son bien conocidos. Ejemplos de activadores de catalizadores de Ziegler son derivados orgánicos o hidruros de metales de los Grupos I, II, III y IV de la Tabla Periódica. Son particularmente preferidos los aluminio-trialcohilos o un haluro de aluminio-alcoholo, p.ej. aluminio-trietilo o -tributilo.

Las condiciones de polimerización pueden estar de acuerdo con técnicas conocidas utilizadas en la polimerización con catalizadores de Ziegler soportados. La polimerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en presencia de un medio de dispersión en el que es soluble el monómero. Como medio de dispersión líquido puede hacerse uso de un hidrocarburo inerte que es líquido en las condiciones de polimerización, o bien el propio monómero o monómeros manteni-

1 dos en estado líquido bajo su presión de saturación. La po-
limerización puede, si se desea, llevarse a cabo en presen-
cia de hidrógeno gaseoso o de otro agente de transferencia
de cadena para variar el peso molecular del polímero produ-
5 cido.

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente
en condiciones tales que el polímero se forma como partícu-
las sólidas suspendidas en un diluyente líquido. Generalmen-
te, el diluyente se selecciona de entre parafinas y ciclo-
10 parafinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono por molé-
cula. Diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, isopenta-
no, isobutano, y ciclohexano. Se prefiere el isobutano.

La polimerización se puede llevar a cabo en condi-
ciones continuas o discontinuas.

15 Los métodos para la recuperación de la poliolefi-
na producida son bien conocidos en la técnica.

El catalizador de polimerización de la presente
invención puede utilizarse para fabricar polímeros y copo-
limeros de etileno de alta densidad que tienen un tamaño de
20 partícula mejorado (p.ej. que contienen menos finos) que
tienen propiedades que los hacen adecuados para el moldeo
por inyección.

La invención se ilustra adicionalmente por los
Ejemplos que siguen:

25 En los Ejemplos, el índice de fluidez ($MI_{2,16}$) y
el índice de fluidez bajo carga elevada ($MI_{21,6}$) se determi-
naron de acuerdo con el método ASTM 1238 utilizando cargas
de 2,16 kg y 21,6 kg respectivamente; las unidades son gra-
mos por cada 10 minutos. La relación de índices de fluidez
30 (MIR) es $MI_{21,6}/MI_{2,16}$. Se incluyen dos ensayos testigo que

1 no están de acuerdo con esta invención, para fines de comparación.

Ejemplo 1A

5 Se agitaron 57 ml de isopropanol y 150 ml de ciclohexano en una atmósfera de nitrógeno seco y se añadieron lentamente 36,4 ml de $TiCl_4$. Mientras que se estaba incorporando gota a gota el $TiCl_4$, se añadió 1 microlitro de
10 $SnCl_4$ con una jeringuilla Hamilton. La solución amarilla resultante se calentó a reflujo durante 2 horas. Se dejó enfriar la solución a 55°C, y se añadieron 10 g de óxido de magnesio "Merck Maglite-D", presecado durante 2 horas a 150°C bajo vacío. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas
15 y la suspensión de catalizador se lavó seis veces con ciclohexano para asegurarse de que la concentración de titanio en el disolvente era menor que 1 g/litro. El volumen se llevó a 500 ml con ciclohexano seco, y el catalizador se manipuló como una suspensión espesa con un contenido de sólidos
20 de 63 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 4,89% de Ti, 37,24% de Cl, y 156 partes por millón de Sn.

Ejemplo 1B

25 Este catalizador se preparó como en el Ejemplo 1A utilizando 2 microlitros de $SnCl_4$. El contenido de sólidos de la suspensión espesa del catalizador era 63 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 3,47% de Ti, 35,40% de Cl, y 183 partes por millón de Sn.

1 Ejemplo 1C

Este catalizador se preparó como en el Ejemplo 1A utilizando 9 microlitros de SnCl_4 . El contenido de sólidos de la suspensión espesa del catalizador era 65 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 7,87% de Ti, 34,40% de Cl, 310 partes por millón de Sn.

10 Ejemplo 1D

Este catalizador se preparó como en el Ejemplo 1A, pero se añadieron 243 mg de $\text{Cl}_3\text{SnOPr}^i$ mientras que se estaba incorporando el TiCl_4 . El volumen de ciclohexano utilizado como disolvente fue 200 ml en lugar de 150 ml. El contenido de sólidos de la suspensión espesa del catalizador era 85 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 6,11% Ti, 35,58% Cl, 1976 partes por millón Sn.

15 Testigo 1

20 Este catalizador se preparó como en el Ejemplo 1A, pero no se añadió cantidad alguna de SnCl_4 . El contenido de sólidos de la suspensión espesa del catalizador era 60 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 3,58% Ti, 33,15% Cl.

25 Ejemplo 2A

30 Se agitaron 57 ml de isopropanol y 150 ml de ciclohexano en una atmósfera de nitrógeno seco y se añadieron lentamente 36,4 ml de TiCl_4 . Mientras que se estaba incorpo-

1 rando el $TiCl_4$, se añadieron 0,3 ml de una solución de
2 $SnCl_4$ en ciclohexano (1% en volumen) por medio de una pipe-
3 ta graduada. Esta cantidad era equivalente a 3 microlitros
4 de $SnCl_4$. La solución amarilla resultante se calentó a re-
5 flujo durante 2 horas. Se dejó enfriar la solución a 55°C,
6 y se añadieron 10 g de dióxido de magnesio Steetley Anscor-
7 -P, presecada durante 2 horas a 150°C bajo vacío. La mezcla
8 se calentó a reflujo durante 3 horas, y la suspensión espe-
9 sa del catalizador se lavó seis veces con ciclohexano para
10 asegurarse de que la concentración de titanio en el disol-
11 vente era menor que 1 g/litro. El volumen se llevó hasta
12 500 ml con ciclohexano seco y el catalizador se manipuló
13 como una suspensión espesa con un contenido de sólidos de
14 40 mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 5,12%
15 Ti, 27,16% Cl, 436 partes por millón Sn.

Ejemplo 2B

20 Este catalizador se preparó como en el Ejemplo
21 2A, pero se añadieron 0,6 ml de una solución de $SnCl_4$ en
22 ciclohexano (al 1% en volumen). Esta cantidad era equiva-
23 lente a 6 microlitros de $SnCl_4$. El contenido de sólidos de
24 la suspensión espesa del catalizador era 38 mg/ml. El aná-
25 lisis del catalizador dió (peso/peso) 5,29% Ti, 22,5% Cl,
26 289 partes por millón de Sn.

Ejemplo 2C

30 Este catalizador se preparó como en el Ejemplo
31 2A, pero se añadieron 7,31 ml de $SnCl_4$. La suspensión del

1 catalizador lavado final era muy espesa y difícil de mani-
pular. El contenido de sólidos de esta suspensión era 37,5
mg/ml. El análisis del catalizador dió (peso/peso) 18,89%
Ti, 22,93% Cl, 8,08% Mg, 6,36% Sn.

5

Testigo 2

Este catalizador se preparó como en el Ejemplo
2A, pero no se añadió SnCl_4 . El contenido de sólidos de la
10 suspensión del catalizador era 42 mg/ml. El análisis del
catalizador dió (peso/peso) 2,35% Ti, 34,10% Cl.

Polimerización

15

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un au-
toclave agitado de acero inoxidable de 2,3 litros. El reac-
tor se purgó con nitrógeno, se calentó a 70°C, y se añadie-
ron después 2 ml de la suspensión espesa del catalizador
con una jeringuilla. Dicha adición fue seguida por la del
20 cocatalizador de aluminio-trietilo en 1 litro de isobutano.
La temperatura se elevó a 85°C. Se aportó la presión reque-
rida de hidrógeno, seguida por la adición de etileno hasta
llevar la presión total del contenido del reactor a 41,4
bares. Se añadió etileno continuamente para mantener la pre-
25 sión durante la reacción. Los datos referentes a la polime-
rización y las propiedades del polímero se muestran en la
Tabla. Puede verse en la Tabla que los experimentos testi-
go produjeron una mayor cantidad de polímero indeseablemen-
te fino que cualquiera de los experimentos de acuerdo con
30 la invención.

TABLA 1

Polimerización de Etileno con Catalizadores Ziegler Modificados con Compuestos de Estaño

Preparación de Catalizador	Compuesto de Estaño Añadido (milimoles/kg de material soporte)	Peso de Catalizador (mg)	Peso de Cocatalizador (mg)	Presión Parcial de H ₂ (atm)	Productividad (kg/kg/h)	MI _{2,16} (g/10 min)	MIR	Tamaño de Partícula del Polímero (% peso/peso)			
								>1000µm	500-1000µm	250-500µm <250µm	
Testigo 1	0	120	251	5,2	4067	2,20	27,2	5,1	68,2	18,7	8,0
1A	SnCl ₄ (0,85)	126	251	6,9	2984	9,54	25,7	4,9	63,6	30,5	1,0
1B	SnCl ₄ (1,71)	126	251	6,9	1960	10,2	25,3	0,9	80,8	17,7	0,6
1C	SnCl ₄ (7,69)	130	251	5,2	738	14,6	36,2	70,8	27,4	1,2	0,6
1D	Cl ₃ SnOPr ⁱ (80)	170	251	6,2	1059	7,98	28,3	32,7	60,8	6,5	nada
Testigo 2	0	84	251	4,1	6350	3,30	27,3	0,3	0,6	73,7	25,4
2A	SnCl ₄ (2,56)	80	251	4,1	4913	6,78	27,9	8,7	85,3	5,3	0,7
2B	SnCl ₄ (5,13)	76	251	5,2	5789	5,76	29,1	72,4	25,0	2,5	0,6
2C	SnCl ₄ (6250)	75	251	6,2	4787	16,3	28,4	78,7	16,7	3,5	1,1

TABLA 1

Polimerización de Etileno con Catalizadores Ziegler Modificados con Comp

Preparación de Catalizador	Compuesto de Estaño Añadido (milimoles/kg de material soporte)	Peso de Catalizador (mg)	Peso de Cocatalizador (mg)	Presión Parcial de H ₂ (bar)
Testigo 1	0	120	251	5, 2
1A	SnCl ₄ (0,85)	126	251	6, 9
1B	SnCl ₄ (1,71)	126	251	6, 9
1C	SnCl ₄ (7,69)	130	251	5, 2
1D	Cl ₃ SnOPr ⁱ (80)	170	251	6, 2
Testigo 2	0	84	251	4, 1
2A	SnCl ₄ (2,56)	80	251	4, 1
2B	SnCl ₄ (5,13)	76	251	5, 2
2C	SnCl ₄ (6250)	75	251	6, 2

Con Compuestos de Estaño

Condi- ción Catal (H ₂ /ar)	Productividad (kg/kg/h)	MI _{2,16} (g/10 min)	MIR	Tamaño de Partícula del Polí- mero (% peso/peso)			
				>1000 μ m	500- 1000 μ m	250- 500 μ m	<250 μ m
2	4067	2,20	27,2	5,1	68,2	18,7	8,0
9	2984	9,54	25,7	4,9	63,6	30,5	1,0
9	1960	10,2	25,3	0,9	80,8	17,7	0,6
2	738	14,6	36,2	70,8	27,4	1,2	0,6
2	1059	7,98	28,3	32,7	60,8	6,5	nada
1	6350	3,30	27,3	0,3	0,6	73,7	25,4
1	4913	6,78	27,9	8,7	85,3	5,3	0,7
2	5789	5,76	29,1	72,4	25,0	2,5	0,6
2	4787	16,3	28,4	78,7	16,7	3,5	1,1

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento para preparar un catalizador Ziegler soportado que comprende tratar un material soporte que contiene magnesio y que contiene al menos algunos grupos hidroxilo con un compuesto de titanio que contiene halógeno en presencia de un compuesto de estaño que tiene la fórmula $\text{Sn}(\text{OR}')_m \text{X}_{4-m}$ en la que R' es un radical hidrocarbilo, m es 0-4 y X es halógeno.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el material soporte que contiene magnesio es óxido de magnesio, hidróxido de magnesio o hidroxidocloruro de magnesio.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el material soporte que contiene magnesio es óxido de magnesio obtenido por descomposición térmica de hidróxido de magnesio.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material soporte tiene un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 1 a 500 micras.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material soporte es óxido de magnesio que tiene un contenido de grupos hidroxilo menor que 0,2 grupos OH por átomo de magnesio.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

1 de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de titanio tiene la fórmula $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ donde n tiene cualquier valor de 0 a 3 inclusive y R es un grupo hidrocarburo.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de titanio empleada es suficiente para dar una concentración de titanio soportado comprendida dentro del intervalo de 0,5 a 15% basado en el peso total de catalizador.

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que m es mayor que 0 (cero) y R' es un grupo alcohilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el compuesto de estaño es isopropilato tricloroestánnico o diisopropilato dicloroestánnico.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1ª-7ª, en el que el compuesto de estaño es cloruro estánnico.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de estaño se añade al compuesto de titanio antes de la adición del material soporte.

25 12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de estaño empleada está dentro del intervalo de 1 milimol a 1×10^4 milimoles por kilogramo de material soporte.

30 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

1 dicación 10ª, en el que la cantidad de cloruro estánnico empleada está dentro del intervalo de 0,1 a 10.000 microlitros por cada 10 g de material soporte.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que la cantidad de cloruro estánnico empleada está dentro del intervalo de 0,5 a 50 microlitros por cada 10 g de soporte.

10 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 60 a 140°C.

15 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está presente durante el tratamiento un compuesto donante de electrones.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que el compuesto donante de electrones es un alcohol o amina.

20 18ª, Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de estaño es cloruro estánnico y el compuesto de titanio es tetracloruro de titanio y el tratamiento se lleva a cabo por adición del cloruro estánnico a una mezcla del tetracloruro de titanio e isopropanol y calentamiento a reflujo de la mezcla total con
25 el material soporte.

19ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR ZIEGLER SOPORTADO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

1 cede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 18 JUN 1977

5

P.A.


Alberto de Elizaburu
Por Poder

10

15

20

25


30
LBG