



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 330**

51 Int. Cl.:  
**C08F 4/654** (2006.01)  
**C08F 4/647** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03104769 .9**  
96 Fecha de presentación : **18.03.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1418186**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

54 Título: **Componentes catalíticos prepolimerizados para la polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **23.03.1998 EP 98200907**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.08.2011**

73 Titular/es: **BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**  
**Via Pergolesi 25**  
**20124 Milano, IT**

72 Inventor/es: **Govoni, Gabriele;**  
**Sacchetti, Mario y**  
**Vitale, Gianni**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 364 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Componentes catalíticos prepolimerizados para la polimerización de olefinas

5 El presente invento se refiere a componentes catalíticos para la polimerización de olefinas,  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, los catalizadores obtenidos y su empleo en la polimerización de dichas olefinas.

10 En particular los componentes catalíticos del presente invento son muy apropiados para la preparación de propileno cristalino (co)polímeros utilizando procesos de (co)polimerización de fase gaseosa, suspensión o masa.

15 Se conoce en el arte componentes catalíticos de alto rendimiento para la polimerización de olefinas y en particular para propileno. Estos se obtienen generalmente soportando, sobre un dihaluro de mangesio, un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones como un agente de control de selectividad. Estos componentes catalíticos se utilizan luego junto con un aluminio alquilo y, opcionalmente, otro compuesto donador de electrones (externo) en la polimerización estereoespecífica de propileno. Dependiendo del tipo de donador de electrones utilizado puede variar la estereorregularidad del polímero. Sin embargo, los catalizadores estereoespecíficos de interés deben poder proporcionar (co)polímeros de polipropileno con índice isotáctico, expresado en términos de insolubilidad en xileno, superior al 90%.

20 Estos componentes catalíticos, y los catalizadores obtenidos de estos, se utilizan ampliamente en las plantas para la (co)polimerización de propileno operando tanto en fase líquida (suspensión o masa) como en fase gaseosa. Sin embargo, el empleo de los componentes catalíticos tal cual no es completamente satisfactorio. Evidentemente, cuando las plantas operan con componentes catalíticos tal cual experimentan problemas tales como la formación de polímeros con morfología irregular y en particular de finos, baja densidad de masa y baja actividad catalítica.

30 Con el fin de resolver estos problemas puede incluirse una línea de prepolimerización adicional, en donde el catalizador se prepolimeriza bajo condiciones controladas, de modo a obtener catalizadores prepolimerizados con buena morfología. Después de prepolimerización los catalizadores también aumentan su resistencia de modo que disminuye la tendencia a romperse bajo las condiciones de polimerización, Como consecuencia se reduce también la formación de finos. Además se mejora la actividad del catalizador y la densidad de masa de los polímeros finales. Sin embargo el uso de esta línea adicional hace que resulten mas complejas y costosas las operaciones y diseño de la planta; en algunos casos es por consiguiente deseable evitarla.

35 Una de las soluciones alternativas es la de suministrar las plantas directamente con un catalizador prepolimerizado que puede prepararse en otro medio. Esta solución requiere la preparación de un catalizador prepolimerizado que reúna ciertas exigencias tales como fácil preparación y manipulación, fácil operabilidad de abastecimiento, ausencia de mínima reducción de actividad con el tiempo (envejecimiento) asociado de preferencia con una alta actividad básica.

40 La USP 5.641.721 describe un método para la preparación de un catalizador prepolimerizado que comprende (i) la preparación de una composición procatalítica depositando un compuesto de metal de transición sobre un soporte apropiado, (ii) mezclar dicha composición procatalítica con una sustancia viscosa y luego prepolimerizar dicha composición procatalítica con un monómero en presencia de dicha sustancia viscosa. La sustancia viscosa tiene una viscosidad entre 1000 y 15000 cP mientras que el monómero utilizado es propileno. Si bien se dice que la actividad catalítica está inalterada después de 5 meses, parece que decrece la selectividad. además la prepolimerización de una sustancia viscosa de esta índole hace que sea compleja la preparación del catalizador prepolimerizado y, en adición, conduce a una baja actividad catalítica. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que llevando a cabo la prepolimerización con un monómero específico es posible obtener un catalizador para la polimerización de olefinas que tenga una alta actividad catalítica, un alto índice isotáctico y que no se vea afectado por el envejecimiento.

55 Por consiguiente un objeto del presente invento es un componente catalítico prepolimerizado para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un grupo de alquilo C1-C12, caracterizado por comprender un componente catalítico sólido, que comprende Ti, Mg, halógeno y un compuesto donador de electrones, siendo apto para proporcionar, bajo condiciones de polimerización corrientes, un homopolímero de propileno con una insolubilidad en xileno a 25°C superior al 90%, que se prepolimeriza con etileno hasta una extensión tal que la cantidad del prepolímero de etileno es inferior a 5 g por g de dicho componente catalítico.

60 En particular los componentes catalíticos comprenden un compuesto de titanio, con por lo menos un enlace Ti-halógeno y el compuesto donador de electrones antes citado soportado sobre un haluro de Mg. Los haluros de magnesio, de preferencia  $\text{MgCl}_2$ , en forma activa utilizados como un soporte para catalizadores de Ziegler-Natta, se conocen ampliamente a partir de la literatura de patentes. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce por estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectro de rayos X en donde la línea de difracción mas

intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y se sustituye por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos inferiores respecto al de la línea mas intensa.

El compuesto de titanio utilizado en el componente catalítico del presente invento es  $TiCl_4$ . El compuesto donador de electrones interno elegido entre alquil, cicloalquil y aril ésteres de ácidos policarboxílicos, por ejemplo ácido ftálico o malónico, teniendo dichos grupos de alquilo, cicloalquilo o arilo de 1 a 18 átomos de carbono.

Un ejemplo de un compuesto donador de electrones preferido es diisobutil ftalato. Sin embargo, como se ha expuesto antes, el compuesto donador de electrones interno debe elegirse de modo que tenga un componente catalítico sólido final capaz de producir, bajo la prueba de polimerización corriente descrita a continuación, un homopolímero de propileno con una insolubilidad en xileno a 25°C superior al 90%.

El componente catalítico sólido se prepara haciendo reaccionar  $TiCl_4$  con un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot pROH$ , en donde p es un número entre 0,1 y 6 y R es un radical hidrocarburo con 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse apropiadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego se enfría rápidamente la emulsión, causando de este modo la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con este procedimiento se describen en USP 4.399.054. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) de modo que se obtenga un aducto en donde el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, de preferencia entre 0,1 y 2,5. El aducto desalcoholado se suspende luego en  $TiCl_4$  frío (generalmente 0°C), la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o mas veces. El compuesto donador de electrones interno puede adicionarse durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . El tratamiento con el compuesto donador de electrones puede repetirse una o mas veces.

La preparación de los componentes catalíticos en forma esférica se describe, por ejemplo, en la patente Europea EP-A-395083.

Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área superficial (con el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500  $m^2/g$  y de preferencia entre 50 y 400  $m^2/g$ , y mas preferentemente entre 100 y 400  $m^2/g$ ; una porosidad total (con el método B.E.T.) superior a 0,2  $cm^3/g$ , de preferencia entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$  y mas preferentemente entre 0,3 y 0,5  $cm^3/g$ . La porosidad (método Hg) debido a poros con radio de hasta 10.000 Å generalmente oscila entre 0,3 y 1,5  $cm^3/g$ , de preferencia entre 0,45 y 1  $cm^3/g$ .

En cualquiera de estos métodos de preparación el compuesto donador de electrones interno deseado puede adicionarse tal cual o, en una forma alternativa, puede obtenerse *in situ* utilizando un precursor apropiado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado por medio de, por ejemplo, reacciones químicas conocidas tales como esterificación, transesterificación, etc. En general el compuesto donador de electrones interno se utiliza en relación molar con respecto al  $MgCl_2$  de 0,01 a 1, de preferencia entre 0,05 y 0,5.

Como se ha expuesto antes el componente catalítico prepolimerizado puede obtenerse prepolimerizando el componente catalítico sólido junto con etileno. La prepolimerización se lleva a cabo normalmente en presencia de un compuesto de Al-alquilo. El compuesto de alquilo-Al (B) se elige, de preferencia, entre los compuestos de trialquil aluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Es también posible utilizar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tal como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$ .

Se ha encontrado particularmente ventajoso llevar a cabo dicha prepolimerización utilizando bajas cantidades de compuesto de alquilo-Al. En particular dicha cantidad puede ser tal que tenga una relación molar Al/Ti entre 0,0001 y 50, de preferencia entre 0,01 y 10 y mas preferentemente entre 0,01 y 1.

Además se ha encontrado también ventajoso llevar a cabo dicha prepolimerización en ausencia de un compuesto donador externo.

La prepolimerización puede llevarse a cabo en fase líquida, (suspensión o solución) o en fase gaseosa a temperaturas generalmente inferiores a 80°C, de preferencia entre -20 y 50°C. Además se lleva a cabo, de preferencia, en un diluyente líquido en particular elegido entre hidrocarburos líquidos. Entre estos se prefiere pentano, hexano y heptano.

Como se ha explicado los componentes catalíticos prepolimerizados obtenidos pueden utilizarse en la polimerización de olefinas, y en particular de propileno, permitiendo obtener alta actividad y polímeros con alta estereorregularidad, alta densidad de masa y muy buena morfología mostrando así su particular idoneidad para los procesos de fase líquida (masa o suspensión) y gaseosa. En adición, como se muestra en los ejemplos, se resuelven los problemas de envejecimiento puesto que la actividad del catalizador permanece inalterada o aún se mejora en algunos casos, después de varios meses de tiempo. Así pues, los componentes catalíticos del invento son particularmente

apropiados para el uso en plantas de polimerización de olefinas de fase líquida o gaseosa operando sin una línea de prepolimerización.

5 En particular dichos procesos de polimerización pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente catalítico prepolimerizado; (B) un compuesto de Al-alquilo del tipo descrito antes y opcionalmente (C) uno o mas compuestos donadores de electrones (externos).

10 Este último puede ser del mismo tipo o puede ser diferente del donador interno descrito antes. Compuestos donadores de electrones externos apropiados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina, cetonas y 1,3-diéteres de la fórmula general (I) dada antes.

15 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula  $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ , en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4;  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$ , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de  $R^5$  y  $R^6$  se eligen entre grupos de alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos y  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , en particular metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, 20 dicitopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano. Además, se prefieren también los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3,  $R^6$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, conteniendo opcionalmente heteroátomos, y  $R^7$  es metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y hexiltrimetoxilano.

25 En particular cuando se utilizan ésteres de ácidos monocarboxílicos, por ejemplo benzoatos como donadores internos el compuesto donador externo también se elige de esta clase p-etoxietil benzoato siendo el mas preferido. En adición puede utilizarse una mezcla de este donador con otro y en particular uno elegido de la clase de compuestos de silicio. En este caso son mas preferidos el metilciclohexildimetoxisilano y dicitopentildimetoxisilano.

30 El compuesto donador de electrones (C) se utiliza en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones de 0,1 a 500, de preferencia entre 1 y 300 y mas preferentemente entre 3 y 100.

35 El procedimiento de polimerización antes descrito puede llevarse a cabo bajo las condiciones de polimerización generalmente conocidas en el arte. Así pues, la polimerización se lleva a cabo generalmente a temperatura entre 20 y 120°C, de preferencia entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 10 MPa, de preferencia entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa, de preferencia entre 1,5 y 4 MPa.

40 En cualquiera de los procesos de polimerización utilizados (polimerización en fase líquida o gaseosa) los componentes formadores del catalizador (A), (B) y opcionalmente (C), pueden pre-contactarse antes de adicionarse al reactor de polimerización. Esta etapa de pre-contacto puede llevarse a cabo en ausencia de olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en una cantidad de hasta 3 g por g de componente catalítico sólido. Los componentes que forman el catalizador pueden ponerse en contacto con un disolvente hidrocarburo inerte líquido tal como propano, n-hexano o n-heptano a una temperatura inferior a alrededor de 60°C y de preferencia 45 entre alrededor de 0°C y 30°C durante un periodo de tiempo entre 10 segundos y 60 minutos.

50 Cuando se utiliza un proceso de polimerización en fase gaseosa este puede llevarse a cabo de conformidad con técnicas conocidas que operan en uno o mas reactores que tienen un lecho fluidificado o mecánicamente agitado. Fluidos inertes tales como nitrógeno o hidrocarburos bajos como propano, pueden utilizarse tanto como un coadyuvante de fluidificación y para mejorar el intercambio térmico dentro de los reactores. En adición pueden utilizarse también técnicas que aumenten la eliminación del calor de reacción que comprende la introducción de líquidos, opcionalmente en mezcla con gas, en los reactores. De preferencia los líquidos son monómeros recién preparados o constituidos. Estas técnicas se describen, por ejemplo, en EP-A-89691, EP-A-241947, USP 5.352.749, WO94/28032 y EPA-695313.

55 Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar mejor el invento sin limitarlo.

## Ejemplos

60 Caracterización

### Determinación del I.X.

65 Se disolvieron 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno bajo agitación a 135°C durante 30 minutos, luego se enfrió la solución hasta 25°C y después de 30 minutos se filtró el polímero insoluble. Se evaporó la solución resultante en

flujo de nitrógeno y se secó y peso el residuo para determinar el porcentaje de polímero soluble y luego, por diferencia, el I.X. %.

#### Procedimiento general para las pruebas de polimerización de propileno estándar

- 5 Se utilizó una autoclave de acero de 4 litros, equipada con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, conductos de alimentación de monómero y camisa termorreguladora. Se cargó el reactor con 0,01 g de componente catalítico sólido y con TEAL, y ciclohexil-metil dimetoxi silano en cantidades tales que proporcionen una relación molar Al/donador de 20. Además se adicionó 3,2 l de propileno y 1,5 l de hidrógeno.
- 10 Se calentó el sistema hasta 70°C durante 10 minutos bajo agitación y se mantuvo bajo estas condiciones durante 120 minutos. Al término de la polimerización se recuperó el polímero mediante la separación de cualquier monómero sin reaccionar y se secó bajo vacío.

#### Determinación del índice de fusión

- 15 ASTM D 1238 condición "L"

#### **Ejemplos 1-2 y ejemplo 3 comparativo**

#### 20 Preparación del componente catalítico sólido

- 25 En un matraz redondo de cuatro cuellos y 500 ml, purgado con nitrógeno, se introdujeron a 0°C 250 ml de  $TiCl_4$ . Mientras se agitaba se adicionaron 10 g de  $MgCl_2 \cdot C_2H_5OH$  microesferoidal conteniendo alrededor del 54% en peso de alcohol. Se calentó el matraz a 40°C y se adicionó luego 6 mmoles de diisobutilftalato. Se elevó la temperatura hasta 100°C y se mantuvo durante dos horas, luego se interrumió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se separó por sifonación el líquido sobrenadante.

- 30 Se repitió el tratamiento con  $TiCl_4$  y se lavó el sólido obtenido seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C y luego se secó bajo vacío. En la tabla 1 se exponen las características de los componentes catalíticos y los resultados del procedimiento de prueba de polimerización de propileno.

#### Prepolimerización de etileno

- 35 Los componentes catalíticos preparados de conformidad con el procedimiento anterior se prepolimerizaron con etileno bajo las condiciones expuestas en la Tabla 2. En el ejemplo comparativo 3 no se llevó a cabo la prepolimerización.

#### Polimerización de propileno

- 40 El catalizador prepolimerizado se utilizó luego en la polimerización de propileno llevada a cabo en una planta de polimerización piloto en masa bajo las condiciones siguientes:

Al/Cat (relación en peso): 8  
 Al/donador (relación en peso): 6  
 45 Donador/cat (relación en peso): 1,3  
 Tiempo (min.): 80  
 Temperatura (°C): 70

Los resultados se muestran en la tabla 3.

#### 50 **Ejemplo 4-5 (no según el invento) y ejemplo 6 comparativo**

#### Preparación del componente catalítico

- 55 Los componentes catalíticos se prepararon de conformidad con el procedimiento del ejemplo 1, pero utilizando etil benzoato en lugar de diisobutilftalato. Las características de los componentes catalíticos y los resultados del procedimiento de prueba de polimerización de propileno se exponen en la tabla 1.

#### Prepolimerización de etileno

- 60 Los componentes catalíticos preparados de conformidad con el procedimiento anterior se prepolimerizaron con etileno bajo las condiciones expuestas en la tabla 2. En el ejemplo 6 comparativo no se llevó a cabo la prepolimerización.

Polimerización de propileno

Los componentes catalíticos obtenidos se utilizaron luego en la polimerización de propileno que se llevó a cabo en una planta de polimerización piloto en masa bajo las condiciones siguientes:

5	Al/Cat (relación en peso):	4,6
	Al/donador (relación en peso):	1,4
	Donador/cat (relación en peso):	3,2
	Tiempo (min.):	80
10	Temperatura (°C):	70

utilizando p-etoxi-etilbenzoato como donador externo. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Ejemplo 7 (no de conformidad con el invento) y ejemplo comparativo 8**

15 Los componentes catalíticos se prepararon de conformidad con el procedimiento del ejemplo 4 pero utilizando 9,9-bis(metoximetil)-fluoreno en lugar de etilbenzoato. Las características de los componentes catalíticos y los resultados del proceso de prueba de polimerización de propileno se exponen en la Tabla 1.

Polimerización de etileno

20 Los componentes catalíticos preparados de conformidad con el procedimiento anterior se prepolimerizaron con etileno bajo las condiciones expuestas en la tabla 2. En el ejemplo 8 comparativo no se llevó a cabo la prepolimerización.

Polimerización de propileno

25 Los componentes catalíticos obtenidos se utilizaron luego en la polimerización de propileno que se llevó a cabo en una planta de polimerización piloto en masa bajo las condiciones siguientes:

30	Al/cat (relación en peso):	13,7
	Tiempo (min.):	80
	Temperatura (°C)	70

sin utilizar un donador externo. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Evaluación de propiedades de envejecimiento

35 Los componentes catalíticos preparados de conformidad con los ejemplos 4 y 5 se probaron respecto de la polimerización de propileno con el fin de evaluar sus propiedades de envejecimiento. Una primera prueba se llevó a cabo después de la prepolimerización y se llevó a cabo una prueba ulterior después de 120 días. Todas las pruebas se llevaron a cabo de conformidad con el procedimiento estándar general pero utilizando p-etoxi-etilbenzoato como donador externo en una cantidad tal que proporcione una relación Al/donador de 1,8. Los resultados se exponen en la tabla 4.

45

TABLA 1

Componentes catalíticos sólidos				
Ejemplo	Ti (%)	Mg (%)	Donador(%)	Xil.Ins.(%)
1	3	18.8	9.6	98.1
2	3.1	18.9	9.5	97.9
comp 3	3	18.9	9.4	98.1
4	4.3	17	13.5	95.9
5	3.4	17.5	13.8	95.6
comp.6	4.1	17.1	13.3	96
7	4.1	15.5	17.2	97
comp.8	"	"	"	"

TABLA 2

Componentes catalíticos prepolimerizados				
Condiciones de prepolimerización				
Ejemplo	Al/cat (wt)	Cat/C2-	Tiempo(min)	Temp.(°C)
1	0.004	1	300	20
2	0.004	1	300	20
comp.3	-	-	-	-
4	0.005	1	300	20
5	0.01	1	300	20
comp.6	-	-	-	-
7	0.005	1	300	20
Comp.8	-	-	-	-

TABLA 3

Resultados de polimerización con los comp. catalíticos prepolimerizados				
Ejemplo	Rendimiento	Xil. Ins.	Densidad de masa	MIL
1	23	96	0.47	1.3
2	24	96	0.48	1.2
comp.3	16	95	0.32	1.4
4	28	95.5	0.43	1.6
5	30	95	0.42	2
comp.6	20	94	0.3	3
7	78	96.3	0.43	1
Comp.8	55	95	0.32	1

TABLA 4

Ejemplo	Envejecimiento (días)	Rendimiento Kg/g	Xil.Ins (%)	Densidad de masa
4	0	38,6	94,4	0,38
4	120	41,4	94,6	0,41
5	0	35,3	94,3	0,385
5	120	36,1	95	0,40

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente catalítico prepolimerizado para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , caracterizado porque comprende un componente catalítico sólido que comprende Mg, Ti, halógeno y un compuesto donador de electrones elegido entre ésteres de alquilo, cicloalquilo o arilo de ácidos policarboxílicos, teniendo dichos grupos de alquilo, cicloalquilo o arilo de 1 a 18 átomos de carbono, obtenidos por reacción en presencia de dicho compuesto donador de electrones, de  $\text{TiCl}_4$  con un aducto de fórmula  $\text{MgCl}_2\text{-pROH}$  en donde p es un número entre 0,1 y 6 y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono, siendo apto dicho componente catalítico para proporcionar bajo condiciones de polimerización de propileno estandar un homopolímero de propileno con una insolubilidad en xileno a  $25^\circ\text{C}$  superior al 90%, y siendo prepolimerizado con etileno hasta una extensión tal que la cantidad del prepolímero de etileno es inferior a 5 g por g de dicho componente catalítico.
- 10 2. Componente catalítico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el donador interno es diisobutil ftalato.
- 15 3. Procedimiento para la preparación del componente catalítico prepolimerizado de conformidad con una de las reivindicaciones 1-2 llevado a cabo prepolimerizando etileno en presencia de un componente catalítico sólido como se ha definido en la reivindicación 1, y de un compuesto de Al-alquilo.
4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde la prepolimerización se lleva a cabo utilizando cantidades de compuesto de alquilo-Al tales que tenga una relación molar Al/Ti entre 0,0001 y 50.
- 20 5. Catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono que comprende un componente catalítico prepolimerizado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, un compuesto de aluminio alquilo y, opcionalmente, uno o mas compuestos donadores de electrones.
- 25 6. Procedimiento para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente catalítico prepolimerizado de conformidad con una de las reivindicaciones 1-2; (B) un compuesto de Al-alquilo y, opcionalmente, (C) un compuesto donador externo.
- 30 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, en donde el donador externo se elige entre compuestos de silicio de fórmula  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)^c$ , en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$ , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos.
8. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6 en donde la olefina es propileno.