



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900357547
Data Deposito	29/03/1994
Data Pubblicazione	29/09/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COMPONENTI E CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DI OLEFINE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

S P H E R I L E N E S.r.l., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte 31.

* * * * *

La presente invenzione riguarda componenti di catalizzatori per la polimerizzazione di olefine, i catalizzatori da essi ottenuti e l'impiego di catalizzatori nella polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è idrogeno o un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico con 1-12 atomi di carbonio.

29 MAR. 1994

MI 94 A / 00596

Un altro aspetto della presente invenzione riguarda i polimeri ottenuti con l'uso di detti catalizzatori.

Dalla letteratura sono noti catalizzatori di coordinazione ottenuti da composti ML_x in cui M è un metallo di transizione in particolare Ti, Zr e Hf, L è un legante coordinantesi al metallo, x è la valenza del metallo ed almeno uno dei leganti L ha struttura ciclo-alcadienilica. Catalizzatori di questo tipo utilizzando composti Cp_2TiCl_2 o Cp_2ZrCl_2 (Cp = ciclo-penta-dienile) sono descritti in USP 2827446 e 2924593. I composti sono impiegati insieme a composti Al-alchilici nella polimerizzazione dell'etilene. L'attività catalitica è molto bassa. Catalizzatori con attività molto elevata sono ottenuti da composti Cp_2ZrCl_2 o Cp_2TiCl_2 e da loro derivati sostituiti nell'anello ciclopentadienilico, in cui l'anello Cp può anche essere condensato con altri anelli, e da composti poliallumos-

sanici contenenti l'unità ripetente $-(R)AlO-$, in cui R è alchile inferiore, preferibilmente metile (USP 4542199 e EP-A-129368).

Catalizzatori del tipo sopra indicato in cui il composto metallocenico contiene due anelli indenilici o tetraidroindenilici legati a ponte con alchileni inferiori o con altri radicali bivalenti sono adatti alla preparazione di polimeri stereoregolari del propilene e di altre alfa olefine (EP-A-185918).

Catalizzatori stereospecifici si ottengono anche da composti diciticlopentadienilici in cui i due anelli sono sostituiti in maniera diversa con gruppi con ingombro sterico tale da impedire la rotazione degli anelli attorno all'asse di coordinazione col metallo.

La sostituzione in opportune posizioni dell'anello pentadienilico dell'indenile o tetraidroindenile fornisce catalizzatori dotati di stereospecificità molto elevata (EP-A-485823, EP-A-485820, EP-A-519237, USP 5132262 e USP 5162278).

I catalizzatori metallocenici sopra descritti forniscono polimeri con distribuzione molto ristretta dei pesi molecolari (M_w/M_n intorno a 2).

Alcuni di questi catalizzatori hanno inoltre la proprietà di formare copolimeri dell'etilene con alfa olefine tipo LLDPE o copolimeri elastomerici etilene/propilene con distribuzione molto uniforme delle unità comonomeriche. Il polietilene LLDPE

ottenuto è inoltre caratterizzato da bassa solubilità in solventi come xilene o n-decano.

Il polipropilene ottenuto con i catalizzatori più stereospecifici sopra indicati presenta una più elevata cristallinità e una maggiore temperatura di deformazione rispetto al polimero ottenibile con i catalizzatori Ziegler-Natta convenzionali.

Tuttavia questi catalizzatori metallocenici presentano una notevole difficoltà rispetto alla possibilità di essere impiegati nei processi industriali di produzione delle poliolefine non realizzati in soluzione, derivante dal fatto che essi sono solubili nel mezzo di reazione in cui vengono preparati e nel mezzo liquido di polimerizzazione.

Al fine di poter utilizzarli in processi di polimerizzazione non effettuati in soluzione i catalizzatori devono essere supportati su opportuni supporti che conferiscano al polimero proprietà morfologiche adatte.

Vengono utilizzati supporti di varia natura comprendenti, tra gli altri, ossidi metallici porosi quali silice o supporti polimerici porosi quali polietilene, polipropilene e polistirene. Anche gli alogenuri di magnesio vengono impiegati come supporto. In alcuni casi vengono impiegati anche come controione di una coppia ionica in cui il composto metallocenico fornisce il catione ed un composto tipo l'alogenuro di Mg fornisce l'anione.

La supportazione tende però ad abbassare notevolmente l'attività dei catalizzatori.

Nella domanda giapponese No. 168408/88 (pubblicata il 12.7.1988) è descritto l'uso di cloruro di magnesio quale supporto di composti metallocenici tipo Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ a formare con Al-trialchile e/o polimetilallumosano (MAO) catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene. Il componente comprendente il cloruro di magnesio viene preparato per comacinazione con il composto metallocenico operando anche in presenza di composti elettron-donatori oppure supportando il metallocene su un addotto liquido di MgCl_2 con un alcool e successiva reazione con AlEt_2Cl . I catalizzatori non sono dotati di attività sufficientemente elevata riferita a MgCl_2 .

Catalizzatori comprendenti un composto metallocenico tipo Cp_2ZrCl_2 supportato su MgCl_2 in forma sferica e parzialmente complessato con un composto elettron-donatore sono descritti in USP 5106804.

Le prestazioni di questi catalizzatori sono superiori a quelle descritte nella domanda giapponese No. 168408/88 ma non sono ancora tali da permettere di ottenere polimeri contenenti residui del catalizzatore sufficientemente bassi. La quantità di composto di Zr supportato su MgCl_2 è relativamente bassa (il rapporto Zr/Mg nel catalizzatore è inferiore a circa 0,05).

I catalizzatori richiedono inoltre l'uso di polimetilal-

lumossano (MAO) e non sono attivi con Al-alchili tipo Al-trietile. Le rese rispetto al MAO non sono comunque elevate.

La domanda EP-A-318048 descrive catalizzatori in cui un componente solido comprendente un composto di Ti supportato su di un cloruro di magnesio avente particolari caratteristiche di area superficiale e di porosità ed eventualmente un composto elettron-donatore, viene impiegato con composti benzilici di Ti o Zr oppure con composti metallocenici tipo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ e bis-(indenil)- $\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ a formare catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene e del propilene. Il rapporto in peso metallocene/cloruro di magnesio è molto elevato (maggiore di 1) per cui è necessario rimuovere il metallocene dal polimero che si ottiene. I catalizzatori sono impiegati in processi condotti in presenza di un mezzo liquido di polimerizzazione.

La domanda EP-A-439964 descrive catalizzatori bimetallici adatti alla preparazione di polimeri dell'etilene con distribuzione ampia di pesi molecolari (M_w/M_n tra 4 e 14) ottenuti supportando un metallocene su un componente solido contenente un composto di Ti supportato su cloruro di magnesio.

Come co-catalizzatore viene impiegato MAO o sue miscele con Al-alchile. Vengono impiegati anche Al-trialchili da soli ma l'attività catalitica è bassa. Le rese di questi catalizzatori misti in cui operano centri attivi derivanti sia dal composto di Ti supportato su MgCl_2 che dal composto metallocenico sono molto elevate quando i catalizzatori sono impiegati in un

mezzo idrocarburico; sono invece basse quando la polimerizzazione viene effettuata in fase gas.

La domanda EP-A-522281 descrive catalizzatori ottenuti da Cp_2ZrCl_2 supportato su cloruro di magnesio e da miscele di Al-trialchile e composti fornenti anioni stabili tipo dimetilani-linio-tetrakis-(penta-fluorofenil)borato. I catalizzatori vengono preparati per macinazione dei componenti e vengono impiegati in test di polimerizzazione in presenza di un solvente (toluene) con rese in polietilene riferite a MgCl_2 dell'ordine di 9000 g/g.

Nella domanda EP-A-509944 sono descritti catalizzatori impieganti composti tipo anilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato o acidi di Lewis quali MgCl_2 assieme ad alogenuri metallocenici prereagiti con composti Al-alchilici.

Il cloruro di magnesio viene sottoposto a macinazione prima di essere contattato con il composto metallocenico pre-reagito. Le rese in polimero riferite all'alogenuro di Mg non sono elevate.

Si sono ora trovati componenti di catalizzatori atti a formare catalizzatori dotati di attività particolarmente elevata ed in grado di produrre polimeri con proprietà morfologiche controllate tali da permettere l'uso dei catalizzatori anche in processi in fase gas a letto fluidizzato.

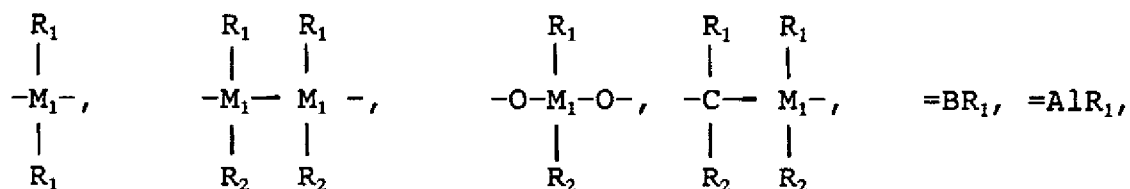
I componenti dell'invenzione sono ottenuti mettendo a contatto un composto di un metallo di transizione M scelto tra

Ti, V, Zr e Hf contenente almeno un legame M- π con un prepolimero ottenuto per polimerizzazione di una o più olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è idrogeno o un alchile cicloalchile o arile con 1-12 atomi di carbonio, e/o di uno o più di- o polieni, con un catalizzatore di coordinazione comprendente un composto di Ti o V supportati su un alogenuro di magnesio sotto forma di particelle aventi dimensione media dei cristalliti inferiore a 300 Å. Il supporto polimerico viene preparato in quantità da 0.5 a 2000 g per g di componente solido, preferibilmente in quantità da 5 a 500 g per g, più preferibilmente in quantità da 10 a 100 g per g di componente solido. Il composto di Ti, V, Zr o Hf comprende in particolare almeno un legante L coordinato al metallo M avente una struttura mono o policiclica contenente elettroni π coniugati. Detto composto di Ti, V, Zr o Hf è scelto di preferenza tra componenti aventi struttura:

- $\text{Cp}^I\text{MR}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c$ (I)
- $\text{Cp}^I\text{Cp}^I\text{MR}^1_a\text{R}^2_b$ (II)
- $(\text{Cp}^I\text{-A}_c\text{-Cp}^I)\text{M}^1\text{R}^1_a\text{R}^2_b$ (III)

in cui M è Ti, V, Zr o Hf; Cp^I e Cp^I , uguali o diversi tra loro, sono gruppi ciclopentadienilici, anche sostituiti; due o più sostituenti su detti gruppi ciclopentadienilici possono formare uno o più anelli aventi da 4 a 6 atomi di carbonio; R^1 , R^2 e R^3 uguali o differenti, sono atomi di idrogeno, alogeno, un gruppo alchilico o alcossilico con 1-20 atomi di carbonio, arilico, alchilarilico, o arilalchilico con 6-20 atomi

di carbonio, un gruppo acilossi con 1-20 atomi di carbonio, un gruppo allilico, un sostituito contenente un atomo di silicio; A è un ponte alchenilico o avente struttura scelta tra:



-Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR₁, =PR₁, =P(O)R₁, in cui M₁ è Si, Ge, o Sn; R₁ e R₂, uguali o differenti, sono gruppi alchilici con 1-4 atomi di carbonio o arilici con 6-10 atomi di carbonio; a, b, c sono, indipendentemente, numeri interi da 0 a 4; e è un intero da 1 a 6 e due o più dei radicali R¹, R² e R³, possono formare un anello. Nel caso in cui il gruppo Cp sia sostituito, il sostituito è preferibilmente un gruppo alchilico con 1-20 atomi di carbonio.

Composti rappresentativi aventi formula (I) comprendono:

- (Me₅Cp)MMe₃, (Me₅Cp)M(OMe)₃, (Me₅Cp)MCl₃, (Cp)MCl₃,
 (Cp)MMe₃, (MeCp)MMe₃, (Me₃Cp)MMe₃, (Me₄Cp)MCl₃, (Ind)MBenz₃,
 (H₄Ind)MBenz₃, (Cp)MBu₃.

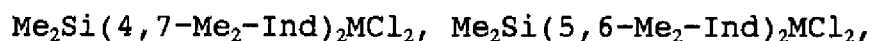
Composti rappresentativi aventi formula (II) comprendono:

- (Cp)₂MMe₂, (Cp)₂MPh₂, (Cp)₂MEt₂, (Cp)₂MCl₂, (Cp)₂M(OMe)₂,
 (Cp)₂M(OMe)Cl, (MeCp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂MMe₂,
 (Me₅Cp)₂MMeCl, (Cp)(Me₅Cp)MCl₂, (1-MeFlu)₂MCl₂,
 (BuCp)₂MCl₂, (Me₃Cp)₂MCl₂, (Me₄Cp)₂MCl₂, (Me₅Cp)₂M(OMe)₂,
 (Me₅Cp)₂M(OH)Cl, (Me₅Cp)₂M(OH)₂, (Me₅Cp)₂M(C₆H₅)₂,
 (Me₅Cp)₂M(CH₃)Cl, (EtMe₄Cp)₂MCl₂, [(C₆H₅)Me₄Cp]₂MCl₂,

$(Et_5Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)Cl$, $(Ind)_2MCl_2$, $(Ind)_2MMe_2$,
 $(H_4Ind)_2MCl_2$, $(H_4Ind)_2MMe_2$, $\{[Si(CH_3)_3]Cp\}_2MCl_2$,
 $\{[Si(CH_3)_3]_2Cp\}_2MCl_2$, $(Me_4Cp)(Me_5Cp)MCl_2$.

Composti rappresentatori di formula (III) comprendono:

- $C_2H_4(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$,
 $Me_2SiCp_2MCl_2$, $Me_2SiCp_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$,
 $Me_2Si(Flu)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$, $Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(H_4Flu)_2MCl_2$, $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Et-5-iPr-Cp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-5-EtCp)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-5-Me-Cp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-EtInd)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-t-butyl-Ind)MCl_2$,
 $Me_2Si(2-iPr-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MMe_2$, $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2C(Flu)CpMCl_2$,
 $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$, $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(H_4Ind)M(NMe_2)OMe$,
 $Isopropiliden-(3-t-butylCp)(Flu)MCl_2$, $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$,
 $MeSi(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$,
 $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$, $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$, $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$,



Nelle formule semplificate sopra riportate i simboli hanno i seguenti significati:

- Me=metile, Et=etile, iPr=isopropile, Bu=butile, Ph=fenile, Cp= ciclopentadienile, Ind=indenile, H₄Ind=4,5,6,7-tetraidroindenile, Flu=fluorenila, Benz=benzile, M= Ti, Zr o Hf, preferibilmente Zr.

Composti del tipo $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ ed i loro metodi di preparazione sono descritti rispettivamente nella domande europee EP-A-485822 e 485820 la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento.

Composti del tipo $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-t-butil-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ e del tipo $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-benzoindenile})\text{ZrCl}_2$ ed il loro metodo di preparazione sono descritti rispettivamente nel brevetto USP 5132262 e nella domanda di brevetto EP-A-549900 la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento.

I catalizzatori impiegati per la preparazione del prepolimero comprendono di preferenza un alogenuro, in particolare un cloruro o un alogenoalcolato di Ti o V supportati su cloruro di Mg avente dimensione media dei cristalliti inferiore a 300 Å e preferibilmente inferiore a 150 Å e più preferibilmente compresa tra circa 30 e 120 Å. I cloruri e gli alogenoalcolati di Ti o V comprendono di preferenza TiCl_4 , TiCl_3 , cloroalcolati di Ti quali $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$, VCl_3 , VOCl_3 .

Esempi di catalizzatori di questo tipo sono descritti nei brevetti USP 4495338, USP 4298718, e USP 4542198, la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento. Preferibilmente i componenti solidi dei catalizzatori sono impiegati in forma sferica con dimensioni delle particelle da circa 5 a 100 micron e con area superficiale superiore a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) e porosità (da azoto) superiore a $0,3 \text{ cc/g}$ oppure con area superficiale (BET) inferiore a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e porosità (da mercurio) compresa tra circa $0,5 \text{ cc/g}$ e 2 cc/g .

Esempi di catalizzatori comprendenti componenti di questo tipo ed il metodo di preparazione dei componenti sono descritti nei brevetti USP 4399054, EP-A-395083, EP-A-553805 e EP-A-553806 la cui descrizione viene qui inglobata per riferimento. Il contenuto in Titanio o Vanadio in detti componenti catalitici è di preferenza superiore a 1% in peso e preferibilmente compreso tra 2 e 10% in peso.

I catalizzatori utilizzano di preferenza come composto Al-alchilico un Al-trialchile quale AlEt_3 , Al-triisobutile, Al-tri-n-butile, e loro miscele con Al-dialchil-alogenuri. Le olefine utilizzate nella preparazione del prepolimero comprendono etilene, propilene, 1-butene, 4-metil-1-pentene, 1-esene, 1-ottene e loro miscele.

Preferibilmente il prepolimero è formato da polietilene, copolimeri dell'etilene con proporzioni inferiori a 20% in moli di una olefina scelta tra propilene, 1-butene, 1-esene,

4-metil-1-pentene, 1-ottene, ciclopentene, cicloesene; polipropilene con indice di isotatticità superiore a 80%; copolimeri cristallini del polipropilene con proporzioni minori (5% di moli o meno) di etilene e/o α -olefine quali 1-butene, 1-esene. Possono anche essere impiegati prepolimeri da dieni o polieni coniugati.

La prepolimerizzazione viene effettuata di preferenza in fase liquida costituita da un solvente idrocarburico inerte quale propano, esano, eptano, isobutano o da un monomero, oppure in fase gas operando a temperature in genere inferiori a 100 °C, preferibilmente comprese tra 20 °C e 70 °C.

Il prepolimero viene prodotto in quantità superiore a circa 0,5 g per g di componente che può arrivare fino a circa 2000 g/g.

Preferibilmente la quantità è compresa tra 5 e 500 g per g di componente solido, più preferibilmente tra 10 e 100 g per grammo di componente solido.

La quantità di alogenuro di magnesio presente nel prepolimero, espresso con Mg è in genere compresa tra 50 e 50000 ppm, preferibilmente tra 100 e 20000 ppm, più preferibilmente tra 300 e 10000 ppm.

Il rapporto atomico del metallo di transizione V, Ti, Zr o Hf contenente almeno un legame π con il magnesio dell'alogenuro, in particolare il rapporto Zr/Mg (riferito al composto di Zr presente nel prepolimero in maniera non estraibile con

toluene: 3 lavaggi in concentrazione 100 g/litro a 20 °C) è maggiore di 0.1, in particolare maggiore di 0.2 e più preferibilmente è compreso tra 0.3 e 3.

Rapporti atomici metallo di transizione/magnesio superiori a 0.1 non sono stati finora mai realizzati nei componenti comprendenti un alogenuro di Mg e un composto metallocenico di Zr, Ti, V o Hf. Componenti catalitici comprendenti un prepolimero contenente disperse particelle di alogenuro di Mg con dimensione media dei cristalliti inferiore a 300 Å, ed in cui è presente in forma almeno in parte combinata con l'alogenuro di Mg un composto di metallo di transizione M scelto tra Ti, V, Zr o Hf contenente almeno un legame M- π , in un rapporto atomico M/Mg superiore a 0,1 non sono stati finora descritti in letteratura. La reazione del prepolimero contenente il componente solido del catalizzatore di prepolimerizzazione col composto del metallo di transizione viene effettuata di preferenza in un mezzo idrocarburico inerte in cui il composto metallocenico è solubile (toluene, benzene e simili idrocarburi), operando a temperature comprese tra -40 °C e la temperatura di fusione del prepolimero, preferibilmente tra 0 e 100 °C, più preferibilmente tra 10 e 70 °C.

La reazione tra il prepolimero ed il composto del metallo di transizione contenente almeno un legame π può essere eventualmente effettuata in presenza di un composto elettron donatore in modo tale da fissare una quantità di composto elettron

donatore compresa tra 0.1 e 15% in peso sul totale.

Si è trovato, e ciò costituisce un ulteriore aspetto dell'invenzione, che la solubilità del composto metallocenico contenente almeno un legame M- π aumenta quando detto composto viene sciolto in toluene e simili idrocarburi contenenti disciolto anche un composto Al-alchilico quale Al-trietile, Al-trisobutile o un polialchiloallumossano, ed in particolare MAO o sue miscele con un composto Al-alchilico, impiegando rapporti molari composto Al-alchilico/composto metallocenico maggiori di 2, preferibilmente compresi tra 5 e 100, e le soluzioni che si ottengono sono particolarmente adatte a fornire componenti di catalizzatori dotati di attività molto elevata. Tale attività è maggiore di quella ottenibile quando vengono utilizzate soluzioni del composto metallocenico ottenute in assenza del composto di Al sopra indicato.

I componenti dell'invenzione formano con composti Al-alchilici o con composti polialchilallumossanici o loro miscele, catalizzatori dotati di attività molto elevata riferita all'alogenuro di Mg, di gran lunga superiore a quella dei catalizzatori contenenti alogenuro di Mg finora noti.

Il composto Al-alchilico è generalmente scelto tra i composti di formula AlR_3 , in cui R è un alchile avente 1-12 atomi di carbonio, e i composti allumossanici contenenti l'unità ripetente $-(R^4)AlO-$, in cui R^4 è un radicale alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbinio, detti composti allumossanici

contenenti da 2 a 50 unità ripetenti aventi la formula sopra descritta. Tipici esempi di composti aventi formula AlR_3 sono Al-trimetile, Al-trietile, Al-triisobutile, Al-tri-n-butile, Al-triesile, Al-triottile. Tra i composti allumossanici si impiega preferibilmente il MAO. Sono vantaggiosamente impiegate anche miscele di composti Al-alchilici, preferibilmente Al-triisobutile, e composti allumossanici, preferibilmente MAO.

Quando il composto del metallo di transizione contenente almeno un legame $M-\pi$ è del tipo descritto nelle formule (II) e (III) sono vantaggiosamente impiegabili i composti ottenuti dalla reazione tra AlR_3 e H_2O in rapporti molari compresi tra 0,01 e 0,5.

Attività di almeno 100 Kg/g di $MgCl_2$, e che possono anche essere superiori a 1000 Kg/g di $MgCl_2$, sono normalmente ottenibili anche operando in processi di polimerizzazione in fase gas. Utilizzando prepolimeri ottenuti con catalizzatori i cui componenti sono sotto forma di particelle sferiche è possibile ottenere polimeri che replicano la morfologia del componente del catalizzatore e condurre quindi processi in fase gas a letto fluidizzato in modo facilmente controllabile evitando inconvenienti quali surriscaldamenti locali del letto, difficoltà di scambio termico, ecc., che rendono difficile la conduzione dei processi realizzati in fase gas.

In Figura 1 viene riportata la riproduzione fotografica del catalizzatore eseguita a 12 ingrandimenti; in Figura 2

viene riportata la riproduzione fotografica del polimero ottenuto mediante polimerizzazione in fase gas, eseguita a 3,5 ingrandimenti.

E' inoltre possibile, utilizzando prepolimeri ottenuti con catalizzatori i cui componenti sono sotto forma di particelle sferiche dotate di elevata macroporosità (ad es. porosità da Hg superiori a 1 cc/g), produrre in fase gas polimeri e copolimeri di natura gommosa che normalmente tendono ad agglomerarsi e creare problemi nella conduzione del processo stesso.

I catalizzatori dell'invenzione possono essere impiegati a (co)polimerizzare olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è idrogeno o un radicale alchilico con 1-10 atomi di carbonio o un arile.

Vengono impiegati in particolare a polimerizzare l'etilene e sue miscele con alfa olefine del tipo sopra indicato in cui R è un radicale alchile.

I catalizzatori, particolarmente quelli ottenuti da composti tipo $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ sono adatti a produrre LLPDE (copolimeri dell'etilene contenenti proporzioni minori, in genere inferiori a 20% in moli, di alfa olefina $\text{C}_3\text{-C}_{12}$) caratterizzati da valori di densità relativamente bassi rispetto al contenuto di alfa olefina, da ridotta solubilità in xilene a temperatura ambiente (inferiore a ca. 10% in peso) e da distribuzione del peso molecolare Mw/Mn compresa tra circa 2.5 e 5.

Per densità di 0,912 il contenuto di α -olefina è pari a circa il 5% in moli. Per densità di 0,906 il contenuto il contenuto di α -olefina è pari a circa il 7% in moli.

I valori di Mw/Mn sono più elevati rispetto a quelli ottenibili con i catalizzatori metallocenici finora noti, sia impiegati in soluzione che supportati, e conferiscono al polimero caratteristiche di processabilità superiori a quelle dei polimeri aventi distribuzione dei pesi molecolari più ristretta.

I polipropileni ottenibili con i catalizzatori impieganti un composto metallocenico chirale sono caratterizzati da elevata stereoregolarità, da pesi molecolari elevati facilmente regolabili e da elevata cristallinità.

I composti metallocenici chirali utilizzabili sono espressivamente di tipo descritto nella domanda europea EP-A-485823, EP-A-485820, EP-A-519237, e USP 5,132,262, e 5,162,278.

Gli esempi seguenti vengono dati a scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione stessa. Le proprietà indicate sono determinate secondo i seguenti metodi:

- POROSITÀ ED AREA SUPERFICIALE CON AZOTO:

vengono determinate secondo la metodologia B.E.T. (apparecchio impiegato SORPTOMATIC 1800 della Carlo Erba).

- POROSITÀ ED AREA SUPERFICIALE CON MERCURIO:

vengono determinate immergendo una quantità nota del cam-

pione in una quantità nota di mercurio all'interno di un dilatometro e aumentando quindi idraulicamente la pressione del mercurio in maniera graduale. La pressione di introduzione del mercurio nei pori è in funzione del diametro degli stessi. La misura viene effettuata utilizzando un porosimetro "Porosimeter 2000 series" della Carlo Erba. Dai dati di diminuzione di volume del mercurio e dai valori di pressione applicata si calcola la porosità, la distribuzione dei pori e l'area superficiale.

- DIMENSIONE DELLE PARTICELLE DEL CATALIZZATORE:

vengono determinate con un metodo basato sul principio della diffrazione ottica della luce monocromatica laser con l'apparecchiatura "Malvern Instr. 2600". La dimensione media viene riportata come P50.

- MIE FLOW INDEX:

ASTM-D 1238

- MIF FLOW INDEX:

ASTM-D 1238

- SCORREVOLEZZA:

è il tempo impiegato da 100 gr di polimero a fluire attraverso un imbuto il cui foro di uscita ha diametro 1,25 cm e le pareti sono inclinate di 20° sulla verticale.

- DENSITÀ APPARENTE:

DIN-53194

- MORFOLOGIA E DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA DELLE PARTICELLE DI POLIMERO:

ASTM-D 1921-63

- FRAZIONE SOLUBILE IN XILENE:

determinata a 25 °C.

- CONTENUTO DI COMONOMERO:

percentuale in peso di comonomero determinata via spettro I.R.

- DENSITÀ EFFETTIVA:

ASTM-D 792

- DIMENSIONE MEDIA DEI CRISTALLITI D(110):

viene determinata dalla misura dell'ampiezza a metà altezza della linea di diffrazione (110) che appare nello spettro ai raggi X dell'alogenuro di magnesio, applicando l'equazione di Sherrer:

$$D(110) = (K \cdot 1,542 \cdot 57,3) / (B-b) \cos \theta,$$

in cui:

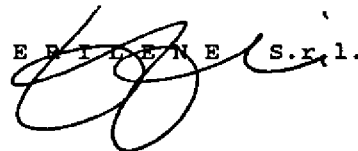
K = costante (1.83 nel caso del cloruro di magnesio);

B = ampiezza a metà altezza (in gradi) della linea di diffrazione (110);

b = allargamento strumentale;

θ = angolo di Bragg.

Nel caso del cloruro di magnesio, la linea di diffrazione (110) appare ad un angolo 2θ di 50,2 °.

**ESEMPI**

Negli esempi le percentuali sono espresse in peso. La dizione catalizzatore indica il componente ottenuto contattando il composto del metallo di transizione con il prepolimero.

La dizione supporto indica il prepolimero utilizzato nella preparazione del catalizzatore. La viscosità intrinseca è espressa in dl/g.

ESEMPIO 1**Preparazione del supporto**

In una autoclave di vetro munito di agitatore ad ancora e di frangiflutti, della capacità di 25 litri e bonificata con N_2 a 90 °C per 3 ore, vengono caricati 10 litri di esano. In agitazione a 20 °C si alimentano 290 g di catalizzatore preparato secondo la metodologia descritta nell'esempio 3 del brevetto EP-A-553806 ed avente diametro medio di 30 μm . Successivamente si alimentano 2,0 litri di una soluzione di Al-triisobutile (TIBAL) in esano (100 gr/l) in 15 minuti a 20 °C e si mantengono in agitazione per 15 minuti. Si alimenta etilene ad una pressione parziale di 100 mm di Hg a 35 °C e si polimerizza fino ad ottenere una resa pari a 40 g di polimero per grammo di catalizzatore. Si eseguono tre lavaggi in esano 100 g/litro a 20 °C. Dopo essiccamento si ottengono 11,6 Kg di prepolimero sferico con le seguenti caratteristiche:

- Area Superficiale = 1,6 m^2/g (da Hg);
- Porosità = 0,702 cm^3/g (da Hg);

- P50 = 131,33 μ m;
- Ti = 0,2%; Cl = 1,1%; Mg = 0,26%; Al = 0,05%.

Preparazione della soluzione metallocene/polimetilallumossano

In un reattore da 1000 cc, munito di agitatore ad ancora e bonificato con N₂, si alimentano 600 cc di toluene, 47,4 g di polimetilallumossano (MAO) e 8,46 g di Etilen-bis-(indenil)-zirconio dicloruro (EBI). Il sistema viene mantenuto in agitazione in atmosfera di N₂ a 20 °C per 1 ora. Al termine di questo periodo si ottiene una soluzione limpida.

Preparazione del catalizzatore

In un reattore da 1000 cc, munito di agitatore ad ancora, trattato con N₂ a 90 °C per 3 ore, si alimentano, in atmosfera di azoto a 20 °C, 300 cc di toluene, 100 g del supporto precedentemente preparato. In agitazione a 20 °C si alimentano in 10 minuti 200 cc della soluzione metallocene/MAO preparata precedentemente. Il sistema viene portato a 40 °C e mantenuto a tale temperatura per 4 ore e al termine si allontana il solvente per evaporazione sotto vuoto alla temperatura massima di circa 60 °C per circa 3 ore. Si ottengono 118,62 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

Zr=0,5%; Mg=0,26%; Cl=1,28%; Al=5,2%.

Polimerizzazione (HDPE)

In un pallone di vetro bonificato con N₂ a 90 °C per 3 ore si precontattano 0,42 di MAO e 0,05 g di catalizzatore sopra descritto in 100 cc di toluene, per 5 minuti a 30 °C.

Successivamente si alimenta il tutto in una autoclave da 4 litri in acciaio, munita di agitatore ad ancora, e bonificata con N_2 a 90 °C per 3 ore, contenente 1,6 litri di esano a circa 20 °C. Si porta l'autoclave a 75 °C e si alimentano 7 bar di etilene e 0,1 bar di idrogeno. Si polimerizza per un'ora mantenendo costanti la temperatura e la pressione di etilene.

La polimerizzazione viene interrotta mediante degasaggio istantaneo dell'autoclave e, dopo raffreddamento a 20 °C, si scarica la slurry di polimero che viene essiccata in stufa a 80 °C in azoto. Si ottengono 325 g di polietilene (resa 6500 g polietilene/g cat; 1300 Kg/g Zr; 640 Kg/g $MgCl_2$) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=0,8; F/E= 62; η =1,1.

ESEMPIO 2

Polimerizzazione (LLDPE)

In un pallone di vetro bonificato con N_2 a 90 °C per 3 ore si precontattano 0,42 g di MAO e 0,05 g di catalizzatore dell'esempio 1 in 100 cc di toluene, per 5 minuti a 20 °C.

Successivamente si alimenta il tutto in una autoclave da 4 litri in acciaio, munito di agitatore ad ancora, e bonificata in N_2 a 90 °C per tre ore, contenente 800 g di propano a 30 °C. Si porta l'autoclave a 75 °C e si alimentano 0,1 bar di H_2 e successivamente, in contemporanea 7 bar di etilene, e 100 g di 1-butene. Si polimerizza per 1 ora mantenendo costante la

temperatura e la pressione di etilene. Si ottengono 125 g di copolimero etilene-butene (resa 2500 di copolimero/g cat; 500 Kg/g Zr; 245 Kg/g $MgCl_2$) con le seguenti caratteristiche: MIE=8,4; F/E=19; η =1; densità reale=0,912; butene legato=11%; insolubili xilene=94%; M_w/M_n =2,8.

ESEMPIO 3

Polimerizzazione (LLDPE)

0,05 g del catalizzatore dell'esempio 1 vengono precontattati nelle stesse condizioni dell'esempio 2 usando 1,4 g di TIBAL anzichè 0,42 di MAO. Successivamente si copolimerizzano etilene e butene nelle stesse condizioni dell'esempio 2. Si ottengono 75 di copolimero etilene-butene (resa 1500 g copolimero/g catalizzatore) con le seguenti caratteristiche: MIE=3; F/E=35,3; η =1,1; densità reale=0,912; insolubili in xilene=90%.

ESEMPIO 4

Preparazione del supporto

Si opera come nell'esempio 1.

Preparazione della soluzione metallocene/MAO

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1 ma con le seguenti quantità di reattivi: 300 cc toluene; 43,26 g di MAO; 19,58 g di EBI.

Preparazione del catalizzatore

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, ma con 100 cc della soluzione metallocene/MAO. Si ottengono circa 118

g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

Zr=0,77%; Mg=0,17%; Cl=1,35%; Al=3,95%.

Polimerizzazione

Le condizioni di polimerizzazione sono identiche all'esempio 2 ma anzichè 0,1 bar di H_2 e 100 g di butene si usano 0,5 bar di H_2 e 150 g di butene. Si ottengono 350 g di copolimero etilene-butene (resa 7000 g copolimero/g cat; 1000 Kg/g Zr; 1050 Kg/g $MgCl_2$) con le seguenti caratteristiche:

MIE=5,9; F/E=41; η =0,8; densità reale=0,906; butene legato=15%; insolubili in xilene=88%.

ESEMPIO 5

Nell'esempio viene utilizzata una soluzione metallocene/TIBAL nella preparazione del catalizzatore.

Preparazione del supporto

Si opera come nell'esempio 1.

Preparazione della soluzione metallocene/TIBAL

In un reattore da 500 cc, munito di agitatore ad ancora, trattato con N_2 a 90 °C per 3 ore si alimentano 382,5 cc di una soluzione esanica di TIBAL (100 g/litro) e 14,25 g di EBI in atmosfera di N_2 , a 20 °C per 60 minuti. Al termine di questo periodo si ottiene una soluzione limpida.

Preparazione del catalizzatore

Si opera nello stesso reattore e alla stessa temperatura dell'esempio 1, ma con 110 cc della soluzione metallocene/TIBAL e conducendo la reazione per 3 ore anzichè 4 ore. Si ot-

tengono 117,5 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- Zr=0,75; Mg=0,14%; Cl=1,54%; Al=1,4%.

Polimerizzazione

Si opera come nell'esempio 1, ma anzichè usare 0,1 bar di H₂ si usano 0,5 bar di H₂. Si ottengono 175 g di polietilene (resa 3500 g di polietilene/g cat; 470 Kg/g Zr; 640 Kg/g MgCl₂) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=17; F/E=31; η =0,9.

ESEMPIO 6

Polimerizzazione

Utilizzando il catalizzatore dell'esempio 5, si polimerizza secondo la procedura dell'esempio 2 ma con le seguenti modifiche: il catalizzatore preparato secondo la procedura dell'esempio 5 viene precontattato con 1,45 g di TIBAL anzichè 0,42 g di MAO; in autoclave la pressione di H₂ è 1 bar anzichè 0,1 e si caricano 200 g di butene anzichè 100 grammi. Si ottengono 35 g di copolimero etilene-butene (resa 700 g copolimero/g cat; 127 Kg/g MgCl₂) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=14; F/E=33; densità reale=0,909, butene legato=13%; insolubili in xilene=74%.

ESEMPIO 7

Preparazione del supporto

Il supporto è preparato secondo le modalità dell'esempio 1.

Preparazione della soluzione metallocene/TIBAL

Si opera secondo la procedura dell'esempio 5.

Preparazione del catalizzatore

La preparazione si esegue con la stessa procedura dell'esempio 5 ma si usano 127,5 cc della soluzione metallocene/TIBAL anzichè 110 cc e la reazione viene condotta per 4 ore anzichè 3 ore. Si ottengono 117,5 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- $Zr=1,02\%$; $Mg=0,16\%$; $Al=1,61\%$.

Polimerizzazione

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1 impiegando il catalizzatore preparato nel modo descritto precedentemente. Si ottengono 280 g di polietilene (resa 5600 g polietilene/g cat) con le seguenti caratteristiche:

- $\eta=1,3$.

ESEMPIO 8Preparazione del catalizzatore

Il catalizzatore viene preparato secondo le modalità dell'esempio 7.

Polimerizzazione

Si opera secondo la procedura dell'esempio 2 ma usando 50 g di butene anzichè 100 g e impiegando il catalizzatore preparato secondo la procedura descritta sopra. Si ottengono 220 g di copolimero etilene-butene (resa copolimero/cat=4400) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=5; F/E=31,8; η =1,17; insolubili in xilene=97,4; densità reale=0,920.

ESEMPIO 9

Preparazione del supporto

Si opera secondo la procedura dell'esempio 1.

Preparazione della soluzione metallocene/MAO

Si opera secondo la procedura dell'esempio 1.

Preparazione del catalizzatore

Il catalizzatore preparato come in esempio 1 viene lavato 3 volte con toluene (100 g/litro) a circa 20 °C. Il solvente viene eliminato sotto vuoto alla temperatura massima di 60 °C.

Il catalizzatore sferico ottenuto presenta le seguenti caratteristiche: Zr=0,3%; Mg=0,26%; Cl=1,22%; Al=2,9%.

Polimerizzazione

La polimerizzazione viene condotta nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Si ottengono 85 g di polietilene (resa 1700 g polietilene/g cat) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=0,9; F/E=58; η =1,43.

ESEMPIO 10

Preparazione del supporto

Il supporto viene preparato secondo la metodologia descritta nell'esempio 1.

Preparazione del catalizzatore

In un reattore da 1000 cc, munito di agitatore ad ancora e bonificato con N₂ a 90 °C per 3 ore, si alimentano 500 cc di

toluene e 6 g di MAO e 50 g di supporto in atmosfera di N_2 , a 20 °C in agitazione.

Successivamente il sistema viene riscaldato a 80 °C per 2 ore, dopo di che si allontana il solvente per evaporazione a 20 mm di Hg. Si sospende il solido ottenuto in 500 cc di toluene e si alimentano 1,2 g di EBI a 20 °C in agitazione. Il sistema viene mantenuto in atmosfera di N_2 a 20 °C per 6 ore.

Successivamente si allontana il solvente per evaporazione sotto vuoto a 60 °C ottenendo 57,2 g di catalizzatore con le seguenti caratteristiche:

- $Zr=0,4\%$; $Mg=0,26\%$; $Cl=1,37\%$; $Al=5,2\%$.

Polimerizzazione

Utilizzando il catalizzatore preparato secondo la procedura sopra descritta si polimerizza nelle stesse condizioni dell'esempio 1. Si ottengono 100 g di polietilene (resa 2000 g PE/g catalizzatore) con le seguenti caratteristiche:

- $MIE=0,5$; $F/E=78$; $\eta=1,6$.

ESEMPIO 11

Preparazione del supporto

Il supporto viene preparato secondo la metodologia dell'esempio 1.

Preparazione del catalizzatore

In un reattore da 3000 cc, munito di agitatore ad ancora e frangiflutti, precedentemente bonificato con N_2 a 90 °C per 3 ore, si alimentano a 20 °C, in agitazione in atmosfera di

N₂, 20 g di supporto, 2000 cc di toluene, e 0,914 g di EBI. La miscela viene fatta reagire a 40 °C per 20 ore. Al termine di questo periodo si allontana il solvente per evaporazione ad una pressione di 20 mm di Hg ottenendo circa 21 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- Zr=0,98%; Mg=0,27%.

Polimerizzazione

Utilizzando il catalizzatore preparato secondo la modalità sopra riportata si polimerizza come in esempio 1. Si ottengono 160 g di polietilene (resa 3200 g polietilene/g cat) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=2,96; F/E=40,5; η =1,12.

ESEMPIO 12

Preparazione del Supporto

La preparazione viene condotta in modo analogo all'esempio 1 ma anzichè alimentare etilene fino ad ottenere una resa di 40 g di polimero per g di catalizzatore la reazione viene condotta in modo da ottenere una resa di 10 g di polimero per grammo di catalizzatore. Si ottengono 2,9 Kg di prepolimero sferico con le seguenti caratteristiche:

- Area Superficiale=2,6 m²/gr;
 - Porosità=1,215 cm³/gr;
 - P50 =79,49 μ m;
 - Ti=0,8%; Cl=4,45%; Mg=1,05%; Al=0,18%.
-

Preparazione della soluzione metallocene/MAO

Si opera secondo la modalità dell'esempio 1.

Preparazione Catalizzatore

Operando secondo le modalità dell'esempio 1 ed impiegando il supporto descritto precedentemente, si ottengono 118,2 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- Zr=0,44%; Cl=4,16%; Mg=0,95%; Al=5,09%; Ti=0,78%.

Polimerizzazione

Si polimerizza come in esempio 1, utilizzando il catalizzatore sopra descritto. Si ottengono 105 g di polietilene (resa 2100 g polietilene/g cat) con le seguenti caratteristiche:

- MIE=0,48; F/E=70.

ESEMPIO 13Preparazione del supporto

Si opera come nell'esempio 1, ma anzichè caricare 290 g di catalizzatore si caricano 96,6 g e si alimenta etilene fino ad ottenere una conversione polietilene/cat=100 in peso. Si scaricano 9,6 Kg di prepolimero sferico con le seguenti caratteristiche:

- Area superficiale=0,9 m²/g (da Hg);
- Porosità=0,618 cm³/g (da Hg);
- P50=192,68 µm.

Preparazione della soluzione metallocene/MAO

Si opera come in esempio 1.



Preparazione del catalizzatore

Operando secondo le modalità dell'esempio 1 ed impiegando il supporto descritto precedentemente, si ottengono 118,2 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- Zr=0,41%; Cl=0,66%; Mg=0,072%; Al=4,95%.

Polimerizzazione

Si polimerizza come nell'esempio 1, utilizzando il catalizzatore sopra descritto. Si ottengono 35 g di polietilene con una resa pari a 700 g polietilene/g catalizzatore e con η pari a 1,15.

ESEMPIO 14

Preparazione del supporto

Si opera come nell'esempio 1 ma anzichè caricare 290 g di catalizzatore si caricano 48 g e si alimenta etilene fino ad ottenere una conversione polietilene/cat=300 in peso. Si scaricano 14,4 Kg di prepolimero sferico con le seguenti caratteristiche:

- Area superficiale=7 m²/g;
- Porosità=0,499 cm³/g;
- P50 =392,29 μ m.

Preparazione della soluzione metallocene/MAO

La soluzione viene preparata secondo la metodologia dell'esempio 1.

Preparazione Catalizzatore

Si opera come nell'esempio 1, impiegando il supporto so-

pra descritto. Si ottengono 18,2 g di catalizzatore sferico con le seguenti caratteristiche:

- $Zr=0,55\%$; $Cl=0,54\%$; $Mg=0,02\%$; $Al=6,40\%$.

Polimerizzazione

Si polimerizza come in esempio 1 e si ottengono 35 g di polietilene con una resa pari a 700 g polietilene/g di catalizzatore. Il polimero presenta le seguenti caratteristiche:

- $MIE=12,6$; $F/E=23,9$; $\eta=0,95$.

ESEMPIO 15

Polimerizzazione

In un pallone di vetro bonificato in N_2 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 3 ore si precontattano 0,216 g di catalizzatore preparato secondo la metodologia dell'esempio 1 e 6 g di TIBAL in 50 cc di esano per 5 minuti a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al termine di questo periodo, il tutto viene alimentato in un reattore fase gas a letto fluido del volume di 35 litri in cui sono presenti 7 bar di etilene e 8 bar di propano alla temperatura di $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. La reazione viene condotta in fase gas per tre ore mantenendo costante la temperatura e la pressione dell'etilene.

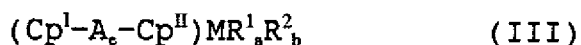
Al termine si degasa e si scaricano 520 grammi di polietilene sferico con una resa di 2400 g polietilene/g catalizzatore.

**RIVENDICAZIONI**

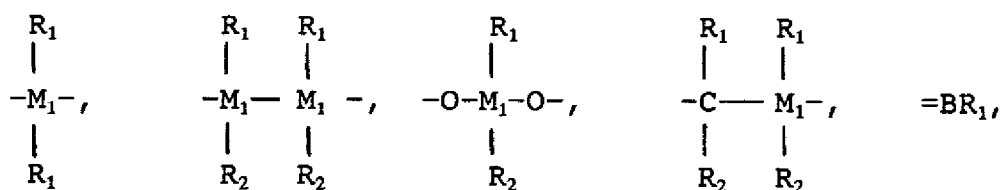
1. Componenti di catalizzatori per la polimerizzazione di olefine comprendenti il prodotto ottenibile mettendo a contatto un composto di un metallo di transizione M scelto tra Ti, V, Zr e Hf contenente almeno un legame M- π , con un prepolimero ottenuto per polimerizzazione di una o più olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è idrogeno o un alchile, cicloalchile o arile con 1-12 atomi di carbonio, e/o di uno o più di- o polieni con un catalizzatore di coordinazione comprendente un composto di Ti o V supportati su un alogenuro di magnesio sotto forma di particelle aventi dimensione media dei cristalliti inferiore a 300 Å, detto alogenuro di magnesio essendo presente in detto prepolimero in quantità comprese tra 50 e 50000 ppm.
2. Componenti di catalizzatori secondo al rivendicazione 1 in cui il composto del metallo di transizione M contiene almeno un legante L coordinato al metallo M, detto legante L avente una struttura mono o policiclica contenente elettroni π coniugati.
3. Componenti di catalizzatori secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il rapporto atomico M/Mg è maggiore di 0,1.
4. Componenti di catalizzatori secondo la rivendicazione 3 in cui il rapporto M/Mg è compreso tra 0,3 e 3.
5. Componenti secondo una o più delle rivendicazioni prece-

denti in cui i cristalliti dell'alogenuro di Mg hanno dimensioni inferiori a 150 Å.

6. Componenti secondo una o più rivendicazioni precedenti in cui l'alogenuro di Mg è $MgCl_2$.
7. Componenti secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui il composto del metallo di transizione è scelto tra i composti aventi struttura:



in cui M è Ti, V, Zr o Hf; Cp^I e Cp^II , uguali o diversi tra loro, sono gruppi ciclopentadienilici anche sostituito; due o più sostituenti su detti gruppi ciclopentadienilici possono formare uno o più anelli aventi da 4 a 6 atomi di carbonio; R^1 , R^2 e R^3 uguali o differenti, sono atomi di idrogeno, alogeno, un gruppo alchilico o alcossilico con 1-20 atomi di carbonio, arilico, alchilarilico, o arilalchilico con 6-20 atomi di carbonio, un gruppo acilossi con 1-20 atomi di carbonio, un gruppo allilico, un sostituyente contenente un atomo di silicio; A è un ponte alchenilico o avente struttura scelta tra:



$=P(O)R_1$, in cui M_1 è Si, Ge, o Sn; R_1 e R_2 , uguali o differenti, sono gruppi alchilici con 1-4 atomi di carbonio o arilici con 6-10 atomi di carbonio; a , b , c sono, indipendentemente, numeri interi da 0 a 4; e è un intero da 0 a 6 e due o più dei radicali R^1 , R^2 e R^3 , possono formare un anello.

8. Componenti secondo la rivendicazione 7 in cui il composto del metallo di transizione è scelto tra i seguenti composti:

$(Me_5Cp)MMe_3$, $(Me_5Cp)M(OMe)_3$, $(Me_5Cp)MCl_3$, $(Cp)MCl_3$, $(Cp)MMe_3$,
 $(MeCp)MMe_3$, $(Me_3Cp)MMe_3$, $(Me_4Cp)MCl_3$, $(Ind)MBenz_3$,
 $(H_4Ind)MBenz_3$, $(Cp)MBu_3$.

9. Componenti secondo la rivendicazione 7 in cui il composto del metallo di transizione è scelto tra i seguenti composti:

$(Cp)_2MMe_2$, $(Cp)_2MPh_2$, $(Cp)_2MEt_2$, $(Cp)_2MCl_2$, $(Cp)_2M(OMe)_2$,
 $(Cp)_2M(OMe)Cl$, $(MeCp)_2MCl_2$, $(Me_3Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2MMe_2$,
 $(Me_5Cp)_2MMeCl$, $(Cp)(Me_5Cp)MCl_2$, $(1-MeFlu)_2MCl_2$, $(BuCp)_2MCl_2$,
 $(Me_3Cp)_2MCl_2$, $(Me_4Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2M(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2M(OH)Cl$,
 $(Me_5Cp)_2M(OH)_2$, $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)_2$, $(Me_5Cp)_2M(CH_3)Cl$,
 $(EtMe_4Cp)_2MCl_2$, $[(C_6H_5)Me_4Cp]_2MCl_2$, $(Et_5Cp)_2MCl_2$,
 $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)Cl$, $(Ind)_2MCl_2$, $(Ind)_2MMe_2$, $(H_4Ind)_2MCl_2$,
 $(H_4Ind)_2MMe_2$, $\{[Si(CH_3)_3]Cp\}_2MCl_2$, $\{[Si(CH_3)_3]_2Cp\}_2MCl_2$,
 $(Me_4Cp)(Me_5Cp)MCl_2$.

10. Componenti secondo la rivendicazione 7 in cui il composto

del metallo di transizione è scelto tra i seguenti composti:

$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$,
 $Me_2SiCp_2MCl_2$, $Me_2SiCp_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$,
 $Me_2Si(Flu)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(H_4Flu)_2MCl_2$, $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Et-5-iPr-Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-5-EtCp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-5-Me-Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-EtInd)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-iPr-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-t-butyl-Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MCl_2$, $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MMe_2$,
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2C(-Flu)CpMCl_2$,
 $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$, $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(H_4Ind)M(NMe_2)OMe$,
 $Isopropiliden-(3-t-butylCp)(Flu)MCl_2$,
 $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$, $MeSi(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$,
 $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$, $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$, $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$,
 $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$.

11. Componenti secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui il prepolimero è ottenuto con un catalizzatore il cui componente solido è sotto forma di particelle sferiformi aventi dimensioni inferiori a 100 micron, porosità da azoto superiore a $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ed area superficiale maggiore di $200 \text{ m}^2/\text{g}$.
12. Componenti secondo una o più delle rivendicazione precedenti in cui il prepolimero è ottenuto con un catalizzatore il cui componente solido è sotto forma di particelle sferiformi aventi dimensioni inferiori a 100 micron, area superficiale inferiore a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e porosità da mercurio compresa tra 0.5 e 2 cc/g.
13. Componenti secondo le rivendicazioni 11 o 12 in cui il contenuto di titanio nel componente solido è superiore a 1% in peso.
14. Componenti secondo una o più delle rivendicazioni precedenti ottenibili contattando il prepolimero olefinico con una soluzione in un solvente idrocarburico del composto del metallo di transizione M e di un composto Al-alchilico scelto tra Al-trialchili e polialchilalumossani in cui i rapporti molari Al/composto del metallo di transizione M sono maggiori di 2.
15. Componenti di catalizzatori per la polimerizzazione di olefine comprendenti un prepolimero olefinico contenente disperso un alogenuro di magnesio sotto forma di parti-

celle aventi dimensione media dei cristalliti inferiore a 300 Å ed un composto di un metallo di transizione M, scelto tra Ti, V, Zr e Hf, contenente almeno un legame M- π , in cui detto composto del metallo di transizione M è presente in forma almeno in parte combinata con l'alogeno di magnesio ed in cui il rapporto atomico M/Mg è maggiore di 0,1.

16. Catalizzatore per la polimerizzazione di olefine comprendente il prodotto della reazione di un componente secondo una o più delle rivendicazioni precedenti con un composto Al-alchilico scelto tra Al-trialchile in cui i gruppi alchilici hanno da 1 a 12 atomi di carbonio e composti allumossanici lineari o ciclici contenenti l'unità ripetente $-(R_4)AlO-$, in cui R_4 è un gruppo alchilico con 1-6 atomi di carbonio o un gruppo cicloalchilico o arilico con 6-10 atomi di carbonio e contenuti da 2 a 50 unità ripetenti.
17. Un catalizzatore secondo la rivendicazione 16 in cui il composto Al-alchilico è una miscela di Al-trialchile e un allumossano.
18. Catalizzatore secondo la rivendicazione 16 o 17 in cui l'allumossano è polimetilallumossano.
19. Un catalizzatore secondo le rivendicazioni 16 o 17 in cui il composto Al-trialchilico è fatto reagire con 0,5 - 0,01 moli di acqua per mole di Al-trialchile ed in cui il

composto del metallo di transizione M è scelto tra:

$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$,
 $Me_2SiCp_2MCl_2$, $Me_2SiCp_2MMe_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$,
 $Me_2Si(Flu)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(H_4Flu)_2MCl_2$, $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Et-5-iPr-Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-5-EtCp)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-Me-5-Me-Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(4,5-benzoindenil)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-EtInd)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2-iPr-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-t-butyl-Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MCl_2$, $Me_2Si(3-t-butyl-5-MeCp)_2MMe_2$,
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-4,5-benzoindenil)_2MCl_2$,
 $Me_2C(Flu)CpMCl_2$, $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$, $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(H_4Ind)M(NMe_2)OMe$, Isopropiliden-(3-t-butylCp)(Flu) MCl_2 ,
 $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$, $MeSi(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$,
 $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$, $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$, $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$,
 $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3-Me-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$,
 $Me_2Si(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$.

20. Procedimento per la polimerizzazione di olefine $CH_2=CHR$

in cui R è idrogeno o un alchile, cicloalchile o arile con 1-10 atomi di carbonio in cui si impiega un catalizzatore secondo una o più delle rivendicazioni da 16 a 19.

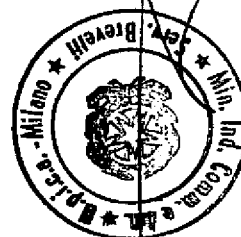
21. Procedimento per la polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico con 1-10 atomi di carbonio in cui il catalizzatore impiegato è ottenuto da un componente secondo la rivendicazione 10.
22. Procedimento per la polimerizzazione dell'etilene e di sue miscele con olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico con 1-10 atomi di C in cui il catalizzatore impiegato è ottenuto da un componente secondo la rivendicazione 10.
23. Poliolefine ottenibili con i procedimenti delle rivendicazioni da 20 a 22.
24. Manufatti ottenuti dai polimeri della rivendicazione 23.

Milano, 29 marzo 1994

GIF

p. SPHERILENE S.r.l.

(Dott. Enrico Zanolì)



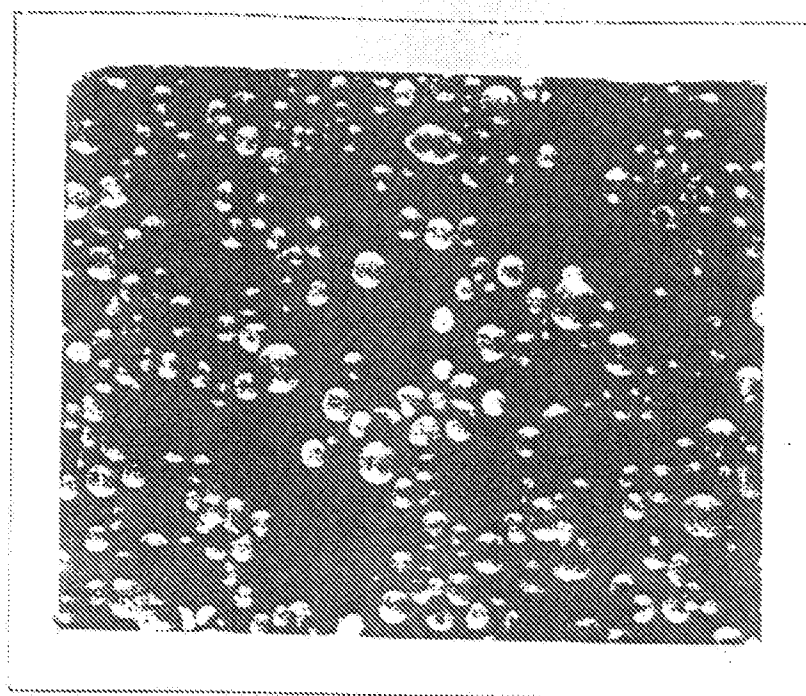


FIGURA 1

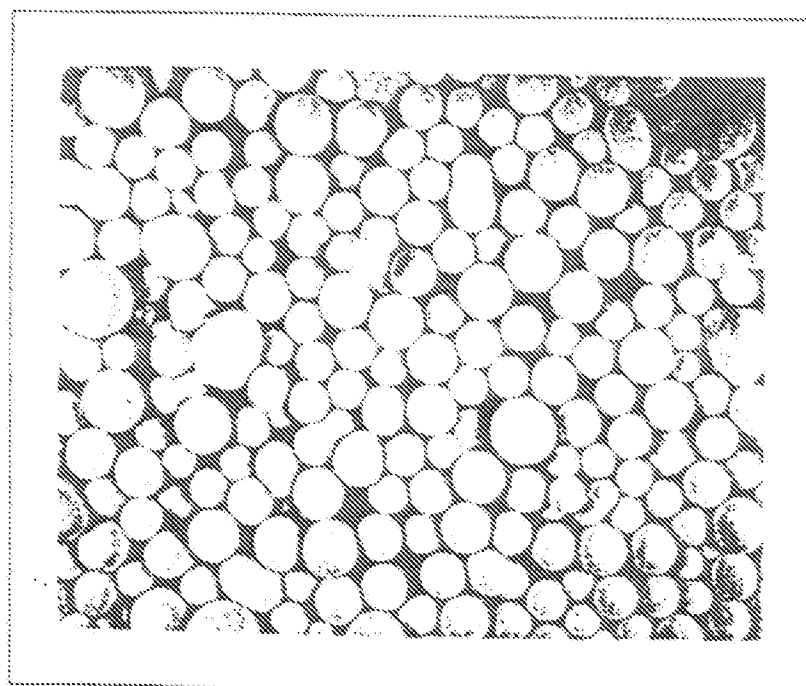
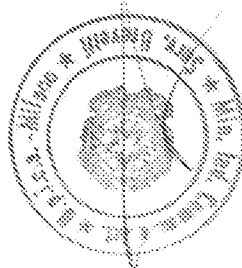


FIGURA 2



p. SPHERULENE S.r.l. .
(Dott. Enrico Zanoli)