



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

**UIBM**

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101990900138376</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>07/09/1990</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>07/03/1992</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COMPONENTE SOLIDO DI CATALIZZATORE PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE

7 SET. 1990

ENIMONT ANIC S.r.l. - PALERMO

\* \* \*

21405A/90

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un componente solido di catalizzatore, il procedimento per la sua preparazione ed il suo impiego nei procedimenti di polimerizzazione dell'etilene e di copolimerizzazione dell'etilene con  $\alpha$ -olefine.

E' noto che si può polimerizzare l'etilene, o in generale le  $\alpha$ -olefine, mediante il procedimento a bassa pressione con catalizzatori di tipo Ziegler-Natta. Tali catalizzatori sono generalmente formati da un composto degli elementi dal IV fino al VI sottogruppo del sistema periodico (composti dei metalli di transizione), in miscela con un composto organometalllico, o idruro, degli elementi dal I al III gruppo del sistema periodico.

Nella tecnica sono noti anche catalizzatori nei quali il composto del metallo di transizione è fissato ad un supporto solido, di natura organica o inorganica, eventualmente trattato fisicamente e/o chimicamente. Esempi di tali supporti solidi sono i composti ossigenati dei metalli bivalenti (come ossidi, sali inorganici ossigenati e carbossilati) oppure idrossicloruri o cloruri dei metalli bivalenti. Secondo il brevetto U.S.

3.642.746 un supporto per un catalizzatore è un alogenuro di metallo bivalente trattato con un donatore di elettroni. Secondo la descrizione di U.S. 4.421.674 un supporto per un catalizzatore è il prodotto solido e scorrevole ottenuto dall'essiccamento a spruzzo di una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo. In particolare, secondo detto brevetto U.S. 4.421.674, nella soluzione etanolica del cloruro di magnesio possono essere sospese particelle microsferoidali di un solido come la silice, per ottenere un supporto di catalizzatore di forma sferica, avente un nucleo formato dal solido microsferoidale, rivestito con uno strato di cloruro di magnesio attivato.

Si è ora trovato che è possibile ottenere componenti solidi di catalizzatore Ziegler-Natta su un supporto preparato da silice microsferoidale e da una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo, mediante un procedimento semplice e conveniente che consente da un lato di superare le difficoltà e le complicazioni proprie di una operazione di essiccamento a spruzzo e dall'altro lato di ottenere componenti solidi di catalizzatore dotati di attività catalitica inaspettatamente migliorata nei procedimenti di (co)polimerizzazione dell'etilene.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda

un procedimento per la preparazione di un componente solido di catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene e la copolimerizzazione dell'etilene con aliolefine, costituito da un supporto di silice in particelle (50-90% in peso) e da una parte cataliticamente attiva (50-10% in peso) comprendente titanio, magnesio, cloro ed eventualmente gruppi alcossi, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto che:

- (a) si prepara una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo;
- (b) si impregna una silice attivata in particelle tramite la soluzione da (a), per sospensione delle particelle di silice nella soluzione;
- (c) si aggiunge alla sospensione da (b) almeno un composto di titanio scelto tra gli alcossidi e gli alogeno alcossidi di titanio ed un alogenuro di silicio, con un rapporto atomico tra il magnesio, nel cloruro di magnesio, ed il titanio da 2,0/1 a 12,0/1, e con un rapporto tra gli atomi di silicio ed i gruppi alcossi, nell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,1/1 a 4,0/1;
- (d) si elimina l'etanolo dalla sospensione da (c) mediante evaporazione, per recuperare un solido;
- (e) si fa interagire il solido da (d) con un cloruro di alluminio alchile con un rapporto atomico tra gli

atomi di cloro, nel cloruro di alluminio alchile, ed i gruppi alcossi, nell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,5/1 a 7,0/1; e

(f) si recupera il componente solido di catalizzatore.

Nello stadio (a) del procedimento della presente invenzione viene preparata una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo. A tale scopo verrà preferibilmente utilizzato un cloruro di magnesio anidro, oppure un cloruro di magnesio sostanzialmente anidro, con sostanzialmente intendendo un contenuto d'acqua inferiore a circa 5% in peso. Analogamente l'etanolo sarà preferibilmente anidro, oppure potrà avere un piccolo contenuto d'acqua, ma in ogni caso inferiore a circa 5% in peso. La solubilizzazione del cloruro di magnesio potrà avvenire alla temperatura ambiente (20-25°C), oppure a temperature superiori a quella ambiente fino alla temperatura di riflusso dell'etanolo alla pressione atmosferica. Nella forma preferita di attuazione si opera a temperatura di circa 60°C, preparando soluzioni etanoliche con una concentrazione del cloruro di magnesio da 1 a 15% in peso.

Nello stadio (b) del procedimento della presente invenzione, silice in particelle viene impregnata tramite la soluzione da (a), suspendendo le particelle di silice nella soluzione stessa.

La silice adatta allo scopo è una silice microsferroidale e porosa, con grandezza delle particelle da 10 a 100  $\mu\text{m}$ , contenuto di  $\text{SiO}_2$  >90% in peso, area superficiale da 250 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume dei pori da 1,3 a 1,8  $\text{ml/g}$  e diametro medio dei pori da 20 a 30 nm. Questa silice viene opportunamente sottoposta ad un trattamento di attivazione prima dell'impregnazione ed una tale attivazione può essere effettuata riscaldando la silice in atmosfera inerte, ad una temperatura da circa 100°C a circa 650°C, per un tempo da 1 a 20 ore, oppure ponendo a contatto la silice con un composto metallorganico, come un magnesio alchile o un alluminio alchile, come magnesio butile, magnesio butile ottile e alluminio trietile, operando alla temperatura ambiente, o a temperature superiori a quelle ambiente ad esempio circa 60°C. Nella forma preferita di attuazione la silice viene attivata per trattamento con magnesio butile ottile, in quantità dell'ordine di 10-20% in peso riferito al peso della silice.

Nella impregnazione si opera convenientemente suspendendo da 10 a 20 parti in peso di silice per ogni 100 parti in volume della soluzione etanolica del cloruro di magnesio, e si mantiene a contatto, eventualmente sotto leggera agitazione, ad una temperatura da quella ambiente (20-25°C) fino ad una temperatura

prossima a quella di ebollizione dell'etanolo, e preferibilmente a circa 50-65°C, per un tempo da 0,5 a 2,0 ore.

Secondo la presente invenzione, nello stadio (c) del procedimento si aggiunge alla sospensione da (b) almeno un composto di titanio scelto tra gli alcossidi e gli alogeno alcossidi di titanio ed un alogenuro di silicio, con un rapporto atomico tra il magnesio, nel cloruro di magnesio, ed il titanio da 2,0/1 a 12,0/1, e con un rapporto tra gli atomi di silicio ed i gruppi alcossi, nell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,1/1 a 4,0/1.

I composti di titanio adatti allo scopo sono alcossidi e cloro alcossidi di titanio, contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio nella porzione alcossido. Esempi specifici di tali composti sono: titanio tetra-n-propilato, titanio tetra-n-butilato, titanio tetra-i-propilato, titanio tetra-i-butilato ed i corrispondenti titanio mono- o di-cloroalcossidi. Questi alcossidi possono essere utilizzati in miscela con tetrachloruro di titanio e, secondo una forma preferita di attuazione, si impiega una miscela di tetrachloruro di titanio e di un tetraalcossido di titanio, scelto tra quelli sopra menzionati, in rapporto molare tra di loro dell'ordine di 1/3.

Secondo la presente invenzione, alla sospensione dallo stadio (b) viene aggiunto un alogenuro di silicio, convenientemente scelto tra i tetraalogenuri di silicio e gli alogeno silani. Esempi specifici di questi composti sono tetracloruro di silicio, triclorosilano, vinil triclorosilano, tricloroetossi silano, cloroetil triclorosilano. E' preferito allo scopo il tetracloruro di silicio.

Secondo una forma preferita di attuazione, nello stadio (c) del procedimento si opera con un rapporto atomico tra magnesio e titanio da 3,5/1 a 8,5/1 e con un rapporto tra gli atomi di silicio ed i gruppi alcossi da 0,5/1 a 4,0/1.

Secondo una forma particolare di attuazione della presente invenzione, alla sospensione da (b) viene aggiunto anche un composto di zirconio o di afnio, scelto tra gli alogenuri, specie tetracloruri, gli alcossidi e gli alogeno alcossidi, specie cloroalcossidi, in quantità tale da avere un rapporto atomico tra titanio e zirconio, o afnio, da 0,5/1 a 2,0/1. In questo modo si ottiene un componente solido di catalizzatore utile nei procedimenti di polimerizzazione dell'etilene a polimeri con distribuzione allargata del peso molecolare.

Nello stadio (c) del procedimento non è critico

l'ordine di aggiunta dei composti di titanio, silicio ed eventualmente di zirconio o afnio ed in ogni caso alla fine di detta aggiunta si mantiene la sospensione risultante ad una temperatura da quella ambiente (20-25°C) fino a circa 100°C, per un periodo di tempo da 0,5 a 3 ore e preferibilmente ad una temperatura dell'ordine di 60°C, per circa 1 ora.

Nello stadio (d) del procedimento si elimina l'etanolo dalla sospensione da (c) mediante evaporazione. Convenientemente questa evaporazione viene effettuata distillando l'etanolo alla pressione ambiente o a pressione ridotta ed essiccando infine il solido mantenendolo per 0,5-2 ore ad una temperatura dell'ordine di 120°C, sotto una pressione di 5-10 mm Hg.

Nello stadio (e) del procedimento il solido da (d) viene fatto interagire con un cloruro di alluminio alchile, operando con un rapporto atomico tra gli atomi di cloro, nel cloruro di alluminio alchile, ed i gruppi alcossi, dell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,5/1 a 7,0/1.

Più in particolare in detto stadio (e) il solido viene sospeso in un liquido idrocarburico inerte, ad esempio esano o eptano, e viene posto a contatto con un cloruro di alluminio alchile, generalmente scelto tra dietil alluminio cloruro, etil alluminio sesquicloruro,

diisobutil alluminio cloruro e isobutil alluminio dicloruro, disciolto nello stesso solvente idrocarburico o in un solvente idrocarburico diverso. Si opera inoltre ad una temperatura da 10 a 100°C e per un tempo che, in dipendenza della temperatura prescelta, può variare da 10 minuti a 24 ore, per ottenere un rapporto atomico tra cloro e titanio nel solido da 10/1 a 40/1. Nella forma preferita di attuazione si opera ad una temperatura da 20 a 90°C, per un tempo da 10 minuti a 1 ora, per ottenere un rapporto atomico tra cloro e titanio nel solido da 12/1 a 36/1. L'effetto di questo trattamento consiste infatti in un aumento del contenuto di cloro nel componente solido di catalizzatore, con contemporanea riduzione, parziale o totale, del titanio dallo stato tetravalente allo stato trivale e con eliminazione, parziale o totale, dei gruppi alcossi presenti.

Alla fine del trattamento viene recuperato il componente solido di catalizzatore nello stadio (f), che viene convenientemente lavato con un solvente idrocarburico alifatico liquido, ad esempio esano o eptano, fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio, ed eventualmente essiccato.

Il componente solido di catalizzatore, secondo la presente invenzione, è costituito da un supporto di

silice in particelle (50-90% in peso) e da una parte cataliticamente attiva (50-10% in peso) comprendente titanio, magnesio e cloro, ed eventualmente anche gruppi alcossi, nei seguenti rapporti atomici: Mg/Ti da 2,0/1 a 12,0/1; Cl/Ti da 10/1 a 40/1, gruppi alcossi/Ti da 0/1 a 20/1. Questi gruppi alcossi comprendono i gruppi etossi originati dall'etanolo ed i gruppi alcossi derivanti dal titanio alcossido impiegato. In tale componente di catalizzatore la quantità di titanio varia generalmente da 0,5 a 5,0% in peso. Nella forma preferita di attuazione il componente solido di catalizzatore è costituito da un supporto di silice in particelle (55-80% in peso) e da una parte cataliticamente attiva (45-20% in peso) contenente titanio, magnesio, cloro e gruppi alcossi, nei seguenti rapporti atomici: Mg/Ti da 3,5/1 a 8,5/1; Cl/Ti da 12/1 a 36/1, gruppi alcossi/Ti da 2/1 a 10/1. In tale componente di catalizzatore la quantità di titanio varia generalmente da 0,8 a 2,0% in peso.

Quando nel componente solido di catalizzatore è presente zirconio o afnio, il rapporto atomico tra titanio e zirconio o afnio sarà nell'intervallo da 0,5/1 a 2,0/1.

La presente invenzione riguarda anche un catalizzatore per la (co)polimerizzazione dell'etilene,

formato dal componente solido di catalizzatore sopra descritto, in combinazione con un composto metallorganico dell'alluminio (co-catalizzatore) scelto tra gli alluminio trialchili e gli alogenuri (specie cloruri) di alluminio alchile, che contengono da 1 a 5 atomi di carbonio nella porzione alchile. Tra questi sono preferiti gli alluminio trialchili con da 2 a 4 atomi di carbonio nella porzione alchile, come alluminio trietile, alluminio tributile e alluminio triisobutile. Il catalizzatore della presente invenzione presenta un rapporto atomico tra l'alluminio (nel co-catalizzatore) ed il titanio (nel componente solido di catalizzatore) generalmente variabile da 20:1 a 250:1 e preferibilmente da 100:1 a 200:1.

Un tale catalizzatore è altamente attivo nei procedimenti di polimerizzazione dell'etilene e di copolimerizzazione dell'etilene con  $\alpha$ -olefine. Per l'ottenimento di questa attività è critico l'impiego dell'alogenuro di silicio, nelle condizioni sopra riportate, come apparirà evidente dagli esempi sperimentali che seguono. In particolare si è constatato che l'alogenuro di silicio consente di conferire alta attività ai componenti solidi di catalizzatore, anche nel caso di contenuti elevati di gruppi alcossi, ed ai componenti solidi di catalizzatore contenenti zirconio

o afnio in aggiunta al titanio.

Il catalizzatore della presente invenzione può essere impiegato nelle polimerizzazioni condotte con la tecnica in sospensione in un diluente inerte, oppure con la tecnica in fase gassosa, in letto fluido o agitato. Le  $\alpha$ -olefine che possono essere copolimerizzate sono generalmente quelle che contengono da 3 a 10 atomi di carbonio e preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio, come butene-1, esene-1 e 4-metil-pentene-1. Le condizioni generali di polimerizzazione sono: temperatura da 50 a 100°C, pressione totale da 5 a 40 bar, con un rapporto tra le pressioni parziali dell'idrogeno e dell'etilene da 0 a 10. In ogni caso si realizza una elevata produttività nel polimero olefinico, ed il polimero così ottenuto presenta un'ottima reologia ed in particolare è sotto forma di granuli non friabili e privi di fini.

Negli esempi sperimentali che seguono, che vengono riportati a maggior illustrazione della presente invenzione, viene utilizzata quale supporto una silice microsferoidale con grandezza delle particelle da 20 a 60  $\mu\text{m}$ , contenuto di  $\text{SiO}_2 > 99\%$  in peso, area superficiale  $320 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume dei pori  $1,65 \text{ ml/g}$  e diametro medio dei pori 25-26 nm.

Esempio 1 (confronto).

In un pallone da 250 ml, munito di refrigerante a ricadere, agitatore meccanico e termometro, vengono caricati in atmosfera di azoto, 4,5 g (47,3 mmoli) di cloruro di magnesio anidro e 100 ml di etanolo assoluto anidrificato su allumina. Si riscalda alla temperatura di 60°C per 30 minuti, così da solubilizzare completamente il cloruro di magnesio.

Nella soluzione così ottenuta vengono sospesi 15 g di silice microferoidale, precedentemente attivata per contatto per 30 minuti, a 60°C, con una soluzione contenente 17 ml di magnesio butile ottile al 20% in peso in eptano e 150 ml di n-esano. Si mantiene la sospensione per 30 minuti alla temperatura di 60°C.

Alla sospensione vengono quindi aggiunti 2,4 g (7,05 mmoli) di tetrabutilato di titanio e 0,445 g (2,35 mmoli) di tetracloruro di titanio e si lascia a contatto per 1 ora a 60°C.

Si porta quindi a secchezza evaporando il solvente e si recupera un solido che viene riscaldato sotto vuoto (5-10 mm Hg) alla temperatura di 120°C per 1 ora.

12 g del solido così ottenuto vengono sospesi in 40 ml di n-esano anidro e alla sospensione risultante vengono aggiunti 9,6 ml di una soluzione al 40% in peso in n-decano di sesquicloruro di alluminio etile (3,23 g; 13,03 mmoli). Si lascia a contatto per 15 minuti,

alla temperatura di 25°C. Alla fine il solido viene recuperato per filtrazione, lavato con n-esano anidro fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio ed infine essiccato per evaporazione del solvente.

Si ottengono così circa 10 g di un componente solido di catalizzatore, sotto forma di solido granulare, contenente 58% in peso di silice ed avente un rapporto Mg:Ti:Cl:gruppi alcossi 7,2:1,0:16,6:9,4.

Il componente solido di catalizzatore preparato come sopra descritto, viene utilizzato in una prova di polimerizzazione dell'etilene. Più in particolare la polimerizzazione viene effettuata operando in autoclave con un volume 5 litri, contenente 2 litri di n-esano. Si opera inoltre alla pressione di 15 bar, in presenza di idrogeno, con un rapporto tra la pressione di idrogeno e quella dell'etilene di 0,47/1, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 2 ore, utilizzando 100 mg del componente solido di catalizzatore e alluminio trietile quale cocatalizzatore, con un rapporto atomico tra l'alluminio, nel cocatalizzatore, ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, pari a 190/1.

Si ottiene un resa pari a 2,4 kg di polietilene per grammo di componente solido di catalizzatore ed il polietilene così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- densità: 0,9595 g/ml  
(ASTM D-1505)
- MFI (2,16 kg): 1,38 g/10'  
(Melt-Flow Index - ASTM D-1238)
- densità apparente: 0,315 g/ml  
(ASTM D-1895)
- MFR: 30,0  
(MFR = Melt-Flow Index Ratio, definito come rapporto MFI (21,6 kg)/MFI (2,16 kg)).

Il polietilene è inoltre sotto forma di granuli con la seguente distribuzione della grandezza in  $\mu\text{m}$ :

>2000	0,1
2000< >1000	6,9
1000< >500	77,0
500< >250	14,0
<250	2,0

Esempio 2 (confronto).

In un pallone da 250 ml, munito di refrigerante a ricadere, agitatore meccanico e termometro, vengono caricati in atmosfera di azoto, 4,5 g (47,3 mmoli) di cloruro di magnesio anidro e 100 ml di etanolo assoluto anidrificato su allumina. Si riscalda alla temperatura di 60°C per 30 minuti, così da solubilizzare completamente il cloruro di magnesio.

Nella soluzione così ottenuta vengono sospesi 15 g

di silice microferoidale, precedentemente attivata per contatto per 30 minuti, a 60°C, con una soluzione contenente 17 ml di magnesio butile ottile al 20% in peso in eptano e 150 ml di n-esano. Si mantiene la sospensione per 30 minuti alla temperatura di 60°C.

Alla sospensione vengono quindi aggiunti 2,4 g (7,05 mmoli) di tetrabutilato di titanio e 0,445 g (2,35 mmoli) di tetracloruro di titanio e si lascia a contatto per 1 ora a 60°C.

Si porta quindi a secchezza evaporando il solvente e si recupera un solido che viene riscaldato sotto vuoto (5-10 mm Hg) alla temperatura di 120°C per 1 ora.

12 g del solido così ottenuto vengono sospesi in 40 ml di n-esano anidro e alla sospensione risultante vengono aggiunti 19,2 ml di una soluzione al 40% in peso in n-decano di sesquicloruro di alluminio etile (6,45 g; 26,06 mmoli). Si lascia a contatto per 1 ora, alla temperatura di 65°C. Alla fine il solido viene recuperato per filtrazione, lavato con n-esano anidro fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio ed infine essiccato per evaporazione del solvente.

Si ottengono così circa 10 g di un componente solido di catalizzatore, sotto forma di solido granulare, contenente 56% in peso di silice ed avente un rapporto Mg:Ti:Cl:gruppi alcossi 6,3:1,0:18,9:6,0.

Il componente solido di catalizzatore preparato come sopra descritto, viene utilizzato in una prova di polimerizzazione dell'etilene. Più in particolare la polimerizzazione viene effettuata operando in autoclave con un volume 5 litri, contenente 2 litri di n-esano. Si opera inoltre alla pressione di 15 bar, in presenza di idrogeno, con un rapporto tra la pressione di idrogeno e quella dell'etilene di 0,47/1, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 2 ore, utilizzando 100 mg del componente solido di catalizzatore e alluminio trietile quale cocatalizzatore, con un rapporto atomico tra l'alluminio, nel cocatalizzatore, ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, pari a 180/1.

Si ottiene un resa pari a 4,2 kg di polietilene per grammo di componente solido di catalizzatore ed il polietilene così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- densità: 0,9606 g/ml
- MFI (2,16 kg): 2,16 g/10'
- densità apparente: 0,30 g/ml
- MFR: 31

Il polietilene è inoltre sotto forma di granuli con la seguente distribuzione della grandezza in  $\mu\text{m}$ :

>2000	8,4
2000< >1000	19,9

1000< >500	63,7
500< >250	6,9
<250	1,1

Esempio 3.

In un pallone da 250 ml, munito di refrigerante a ricadere, agitatore meccanico e termometro, vengono caricati in atmosfera di azoto, 4,5 g (47,3 mmoli) di cloruro di magnesio anidro e 100 ml di etanolo assoluto anidrificato su allumina. Si riscalda alla temperatura di 60°C per 30 minuti, così da solubilizzare completamente il cloruro di magnesio.

Nella soluzione così ottenuta vengono sospesi 15 g di silice microsferoidale, precedentemente attivata per contatto per 30 minuti, a 60°C, con una soluzione contenente 17 ml di magnesio butile ottile al 20% in peso in eptano e 150 ml di n-esano. Si mantiene la sospensione per 30 minuti alla temperatura di 60°C.

Alla sospensione vengono quindi aggiunti 2,4 g (7,05 mmoli) di tetrabutilato di titanio, 0,445 g (2,35 mmoli) di tetracloruro di titanio, 3,3 ml (4,84 g, 28,52 mmoli) di tetracloruro di silicio e si lascia a contatto per 1 ora a 60°C.

Si porta quindi a secchezza evaporando il solvente e si recupera un solido che viene riscaldato sotto vuoto (5-10 mm Hg) alla temperatura di 120°C per 1 ora.

13,5 g del solido così ottenuto vengono sospesi in 50 ml di n-esano anidro e alla sospensione risultante vengono aggiunti 12,7 ml di una soluzione al 40% in peso in n-decano di sesquicloruro di alluminio etile (4,03 g; 16,29 mmoli). Si lascia a contatto per 15 minuti, alla temperatura di 25°C. Alla fine il solido viene recuperato per filtrazione, lavato con n-esano anidro fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio ed infine essiccato per evaporazione del solvente.

Si ottengono così circa 12 g di un componente solido di catalizzatore, sotto forma di solido granulare, contenente 62% in peso di silice ed avente un rapporto Mg:Ti:Cl:gruppi albossi 7,2:1,0:18,9:5,4.

Il componente solido di catalizzatore preparato come sopra descritto, viene utilizzato in una prova di polimerizzazione dell'etilene. Più in particolare la polimerizzazione viene effettuata operando in autoclave con un volume 5 litri, contenente 2 litri di n-esano. Si opera inoltre alla pressione di 15 bar, in presenza di idrogeno, con un rapporto tra la pressione di idrogeno e quella dell'etilene di 0,47/1, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 2 ore, utilizzando 50 mg del componente solido di catalizzatore e alluminio trietile quale cocatalizzatore, con un rapporto atomico

tra l'alluminio, nel cocatalizzatore, ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, pari a 200/1.

Si ottiene un resa pari a 10,4 kg di polietilene per grammo di componente solido di catalizzatore ed il polietilene così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- densità: 0,9589 g/ml
- MFI (2,16 kg): 2,2 g/10'
- densità apparente: 0,28 g/ml
- MFR: 29,9

Il polietilene è inoltre sotto forma di granuli con la seguente distribuzione della grandezza in  $\mu\text{m}$ :

>2000	4,1
2000< >1000	31,2
1000< >500	52,2
500< >250	8,1
<250	4,4

Esempio 4 (confronto).

In un pallone da 250 ml, munito di refrigerante a ricadere, agitatore meccanico e termometro, vengono caricati in atmosfera di azoto, 4,5 g (47,3 mmoli) di cloruro di magnesio anidro e 100 ml di etanolo assoluto anidrificato su allumina. Si riscalda alla temperatura di 60°C per 30 minuti, così da solubilizzare completamente il cloruro di magnesio.

Nella soluzione così ottenuta vengono sospesi 15 g di silice microsferoidale, precedentemente attivata per contatto per 30 minuti, a 60°C, con una soluzione contenente 17 ml di magnesio butile ottile al 20% in peso in eptano e 150 ml di n-esano. Si mantiene la sospensione per 30 minuti alla temperatura di 60°C.

Alla sospensione vengono quindi aggiunti 3,20 g (9,40 mmoli) di tetrabutilato di titanio e 3,60 g (9,38 mmoli) di tetrabutilato di zirconio e si lascia a contatto per 1 ora a 60°C.

Si porta quindi a secchezza evaporando il solvente e si recupera un solido che viene riscaldato sotto vuoto (5-10 mm Hg) alla temperatura di 120°C per 1 ora.

11 g del solido così ottenuto vengono sospesi in 100 ml di n-esano anidro e alla sospensione risultante vengono aggiunti 30 ml di una soluzione al 40,5% in peso in n-esano di isobutil alluminio dicloruro (9,72 g; 62,7 mmoli). Si lascia a contatto per 1 ora, alla temperatura di 65°C. Alla fine il solido viene recuperato per filtrazione, lavato con n-esano anidro fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio ed infine essiccato per evaporazione del solvente.

Si ottengono così circa 10 g di un componente solido di catalizzatore, sotto forma di solido granulare, contenente 53,5% in peso di silice ed avente un

rapporto Mg:Ti:Zr:Cl:gruppi alcossi 6,5:1,0:1,0:  
24,8:4,1.

Il componente solido di catalizzatore preparato come sopra descritto, viene utilizzato in una prova di polimerizzazione dell'etilene. Più in particolare la polimerizzazione viene effettuata operando in autoclave con un volume 5 litri, contenente 2 litri di n-esano. Si opera inoltre alla pressione di 15 bar, in presenza di idrogeno, con un rapporto tra la pressione di idrogeno e quella dell'etilene di 0,47/1, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 2 ore, utilizzando 150 mg del componente solido di catalizzatore e alluminio trietile quale cocatalizzatore, con un rapporto atomico tra l'alluminio, nel cocatalizzatore, ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, pari a 140/1.

Si ottiene un resa pari a 4,1 kg di polietilene per grammo di componente solido di catalizzatore ed il polietilene così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- densità: 0,9636 g/ml
- MFI (2,16 kg): 2,9 g/10'
- densità apparente: 0,30 g/ml
- MFR: 37,8

Il polietilene è inoltre sotto forma di granuli con la seguente distribuzione della grandezza in  $\mu\text{m}$ :

>2000	0,1
2000< >1000	26,7
1000< >500	64,7
500< >250	7,4
<250	1,1

Esempio 5.

In un pallone da 250 ml, munito di refrigerante a ricadere, agitatore meccanico e termometro, vengono caricati in atmosfera di azoto, 4,5 g (47,3 mmoli) di cloruro di magnesio anidro e 100 ml di etanolo assoluto anidrificato su allumina. Si riscalda alla temperatura di 60°C per 30 minuti, così da solubilizzare completamente il cloruro di magnesio.

Nella soluzione così ottenuta vengono sospesi 15 g di silice microsfroidale, precedentemente attivata per contatto per 30 minuti, a 60°C, con una soluzione contenente 17 ml di magnesio butile ottile al 20% in peso in eptano e 150 ml di n-esano. Si mantiene la sospensione per 30 minuti alla temperatura di 60°C.

Alla sospensione vengono quindi aggiunti 3,20 g (9,40 mmoli) di tetrabutilato di titanio, 3,60 g (9,38 mmoli) di tetrabutilato di zirconio e 8,0 ml (11,74 g, 69,13 mmoli) di tetracloruro di silicio e si lascia a contatto per 1 ora a 60°C.

Si porta quindi a secchezza evaporando il solvente

e si recupera un solido che viene riscaldato sotto vuoto (5-10 mm Hg) alla temperatura di 120°C per 1 ora.

18,6 g del solido così ottenuto vengono sospesi in 100 ml di n-esano anidro e alla sospensione risultante vengono aggiunti 37 ml di una soluzione al 40,5% in peso in n-esano di isobutil alluminio dicloruro (11,9 g; 77,34 mmoli). Si lascia a contatto per 1 ora, alla temperatura di 65°C. Alla fine il solido viene recuperato per filtrazione, lavato con n-esano anidro fino a scomparsa dei cloruri nel liquido di lavaggio ed infine essiccato per evaporazione del solvente.

Si ottengono così circa 17 g di un componente solido di catalizzatore, sotto forma di solido granulare, contenente 50% in peso di silice ed avente un rapporto Mg:Ti:Zr:Cl:gruppi alcossi 8,2:1,0:1,0:36,2:17,1.

Il componente solido di catalizzatore preparato come sopra descritto, viene utilizzato in una prova di polimerizzazione dell'etilene. Più in particolare la polimerizzazione viene effettuata operando in autoclave con un volume 5 litri, contenente 2 litri di n-esano. Si opera inoltre alla pressione di 15 bar, in presenza di idrogeno, con un rapporto tra la pressione di idrogeno e quella dell'etilene di 0,47/1, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 2 ore, utilizzando 50 mg

del componente solido di catalizzatore e alluminio trietile quale cocatalizzatore, con un rapporto atomico tra l'alluminio, nel cocatalizzatore, ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, pari a 200/1.

Si ottiene un resa pari a 11 kg di polietilene per grammo di componente solido di catalizzatore ed il polietilene così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- densità: 0,9591 g/ml
- MFI (2,16 kg): 1,22 g/10'
- densità apparente: 0,23 g/ml
- MFR: 35,1

Il polietilene è inoltre sotto forma di granuli con la seguente distribuzione della grandezza in  $\mu\text{m}$ :

>2000	6,6
2000< >1000	40,0
1000< >500	42,7
500< >250	8,4
<250	2,3

\* \* \*

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un componente solido di catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene e la copolimerizzazione dell'etilene con α-olefine, costituito da un supporto di silice in particelle (50-90% in peso) e da una parte cataliticamente attiva (50-10% in peso) comprendente titanio, magnesio, cloro ed eventualmente gruppi alcossi, caratterizzato dal fatto che:

- (a) si prepara una soluzione di cloruro di magnesio in etanolo;
- (b) si impregna una silice attivata in particelle tramite la soluzione da (a), per sospensione delle particelle di silice nella soluzione;
- (c) si aggiunge alla sospensione da (b) almeno un composto di titanio scelto tra gli alcossidi e gli alogeno alcossidi di titanio ed un alogenuro di silicio, con un rapporto atomico tra il magnesio, nel cloruro di magnesio, ed il titanio da 2,0/1 a 12,0/1, e con un rapporto tra gli atomi di silicio ed i gruppi alcossi, nell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,1/1 a 4,0/1;
- (d) si elimina l'etanolo dalla sospensione da (c) mediante evaporazione, per recuperare un solido;
- (e) si fa interagire il solido da (d) con un cloruro

di alluminio alchile con un rapporto atomico tra gli atomi di cloro, nel cloruro di alluminio alchile, ed i gruppi alcossi, nell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,5/1 a 7,0/1; e

(f) si recupera il componente solido di catalizzatore.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (a) viene preparata una soluzione etanolica con una concentrazione del cloruro di magnesio da 1 a 15% in peso.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (b) viene impregnata una silice microsferoidale con grandezza delle particelle da 10 a 100  $\mu\text{m}$ , contenuto di  $\text{SiO}_2 > 90\%$  in peso, area superficiale da 250 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume dei pori da 1,3 a 1,8  $\text{ml/g}$  e diametro medio dei pori da 20 a 30 nm, detta silice essendo attivata per riscaldamento in atmosfera inerte, ad una temperatura da circa 100°C a circa 650°C, per un tempo da 1 a 20 ore, oppure per contatto con un magnesio alchile o un alluminio alchile e preferibilmente magnesio butile, magnesio butile ottile e alluminio trietile, operando alla temperatura ambiente o superiore e preferibilmente a circa 60°C.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che in detto stadio (b) si opera

sospendendo da 10 a 20 parti in peso di silice attivata per ogni 100 parti in volume della soluzione del cloruro di magnesio in etanolo, e si mantiene a contatto ad una temperatura da quella ambiente (20-25°C) fino ad una temperatura prossima a quella di ebollizione dell'etanolo, e preferibilmente a circa 50-65°C, per un tempo da 0,5 a 2,0 ore.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) detti composti di titanio sono alcossidi o cloro alcossidi di titanio, contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio nella porzione alcossido e sono preferibilmente titanio tetra-n-propilato, titanio tetra-n-butilato, titanio tetra-i-propilato, titanio tetra-i-butilato ed i corrispondenti titanio mono- o di-cloroalcossidi.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si impiega tetracloruri di titanio in miscela con un tetraalcossido di titanio, in rapporto molare tra di loro dell'ordine di 1/3.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) l'alogenuro di silicio viene scelto tra i tetraalogenuri e gli alogeno silani ed è preferibilmente tetracloruro di silicio, triclorosilano, vinil tricolosilano, tricloroestossi silano o cloroetil triclorosilano.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) si opera con un rapporto atomico tra magnesio e titanio da 3,5/1 a 8,5/1, e con un rapporto tra gli atomi di silicio ed i gruppi alcossidi da 0,5/1 a 2,0/1.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) viene aggiunto anche un composto di zirconio o di afnio, scelto tra gli alogenuri, preferibilmente tetrachloruri, gli alcossidi e gli alogeno alcossidi, preferibilmente cloroalcossidi, in quantità tale da avere un rapporto atomico tra titanio e zirconio, o afnio, da 0,5/1 a 2,0/1.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) si opera ad una temperatura da quella ambiente (20-25°C) fino a circa 100°C, per un periodo di tempo da 0,5 a 3 ore e preferibilmente ad una temperatura dell'ordine di 60°C per circa 1 ora.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (d) si elimina l'etanolo mediante evaporazione alla pressione ambiente o a pressione ridotta ed il solido viene essiccato per 0,5-2 ore ad una temperatura dell'ordine di 120°C, sotto una pressione di 5-10 mm Hg.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (e) il solido viene fatto interagire con un cloruro di alluminio alchile, con un rapporto atomico tra gli atomi di cloro, nel cloruro di alluminio alchile, ed i gruppi alcossi, dell'alcossido o alogeno alcossido di titanio, da 0,5/1 a 7,0/1, operando in un liquido idrocarburico inerte, ad una temperatura da 10 a 100°C e per un tempo che da 10 minuti a 24 ore.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto cloruro di alluminio alchile è scelto tra dietil alluminio cloruro, etil alluminio sesquicloruro, diisobutil alluminio cloruro e isobutil alluminio dicloruro,  
e si opera ad una temperatura da 20 a 90°C, per un tempo da 10 minuti a 1 ora.

14. Componente solido di catalizzatore ottenuto secondo il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 13, con 50 a 90% in peso di silice e da 50 a 10% in peso di parte cataliticamente attiva comprendente titanio, magnesio, cloro ed eventualmente gruppi alcossi, con rapporti atomici: Mg/Ti da 2,0/1 a 12,0/1; Cl/Ti da 10/1 a 40/1, gruppi alcossi/Ti da 0/1 a 20/1 e con un contenuto di titanio da 0,5 a 5,0% in peso rispetto al peso di detto componente solido.

15. Componente solido di catalizzatore secondo la rivendicazione 14, con da 55 a 80% in peso di silice e da 45 a 20% di parte cataliticamente attiva comprendente titanio, magnesio, cloro e gruppi alcossi, con rapporti atomici: Mg/Ti da 3,5/1 a 8,5/1; Cl/Ti da 12/1 a 36/1, gruppi alcossi/Ti da 2/1 a 10/1 e con un contenuto di titanio da 0,8 a 2,0% in peso rispetto al peso di detto componente solido.

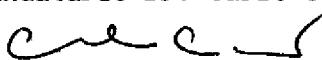
16. Componente solido di catalizzatore secondo la rivendicazione 14 o 15 contenente addizionalmente zirconio o afnio, con un rapporto atomico tra titanio e zirconio o afnio nell'intervallo da 0,5/1 a 2,0/1.

17. Catalizzatore per la polimerizzazione dell'etilene o per la polimerizzazione dell'etilene con  $\alpha$ -olefine, formato dal componente solido di catalizzatore secondo le rivendicazioni che precedono e da un composto metallorganico dell'alluminio scelto tra gli alluminio trialchili ed i cloruri di alluminio alchile, che contengono da 1 a 5, e preferibilmente da 2 a 4 atomi di carbonio nella porzione alchile, con un rapporto atomico tra l'alluminio, nel composto metallorganico dell'alluminio ed il titanio, nel componente solido di catalizzatore, da 20:1 a 250:1 e preferibilmente da 100:1 a 200:1.

18. Procedimento per la polimerizzazione dell'etilene

o per la copolimerizzazione dell'etilene con  $\alpha$ -olefine,  
caratterizzato dal fatto di impiegare il catalizzatore  
secondo la rivendicazione 17.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI



7 SET. 1990

