



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900702407
Data Deposito	10/09/1998
Data Pubblicazione	10/03/2000

Priorità	46780/1997
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

SISTEMA DI CATALIZZATORE PER LA POLIMERIZZAZIONE DI OLEFINE E PROCEDIMENTO PER IL SUO IMPIEGO.

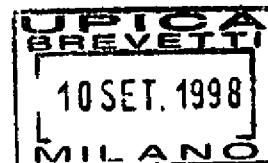
BI-11492

Titolo: "SISTEMA DI CATALIZZATORE PER LA POLIMERIZZAZIONE DI OLEFINE E PROCEDIMENTO PER IL SUO IMPIEGO"

della **SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD.**

a **SEOSAN-SI, Chungnam (Corea)**

INVENTORI: KONG Gap-Goung, HWANG Gyo-Hyun



MI 98 A 0019871

TESTO DELLA DESCRIZIONE

Questa invenzione è relativa ad un sistema di catalizzatore eterogeneo comprendente un componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione originale supportato su un supporto inorganico quale alogenuro di magnesio [B] e un componente (2) di cocatalizzatore di alluminio organometallico, e ad un procedimento per la polimerizzazione di olefina utilizzando il detto sistema di catalizzatore. Più particolarmente, la presente invenzione è relativa ad un componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione originale, che impiega composti [A] di titanio contenenti leganti carbodiimmide e ad un procedimento per preparare un componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione eterogeneo supportato su un supporto inorganico quale alogenuro di magnesio [B]. Il sistema di catalizzatore così preparato mostra proprietà di copolimerizzazione eccellenti e produce copolimeri aventi una distribuzione di composizione ristretta, e una distribuzione dei pesi molecolari ampia e proprietà morfologiche eccellenti quali la forma sferica e un peso specifico apparente elevato.

Anche se i convenzionali catalizzatori di Ziegler-Natta basati su alogenuro di magnesio composti di alogenuro di titanio presentano vantaggi legati al facile controllo della morfologia della poliolefine, quando essi vengono impiegati nel

procedimento di copolimerizzazione, essi tendono a produrre copolimeri aventi distribuzione di composizione ampia, avendo come risultato proprietà fisiche inadeguate nella resistenza all'urto, trasparenza, antibloccaggio, e nella temperatura di sigillatura a calore. Sono stati sviluppati catalizzatori di metallocene che mostrano eccellenti proprietà di copolimerizzazione quali la resistenza all'urto, la trasparenza, l'antibloccaggio e la temperatura di sigillatura a calore. Recentemente sono anche stati sviluppati composti di metallocene con sostituenti speciali, che possono controllare l'ambiente sterico o elettronico della polimerizzazione dell'olefina, la stereoregolarità e il peso molecolare del polimero. Ma essi presentano ancora parecchi svantaggi, quando applicati in impianti commerciali, come le fasi di sintesi complicate, investimenti di capitali aggiuntivi per modificare il procedimento esistente e la scarsa capacità di lavorazione dovuta alla distribuzione dei pesi molecolari ristretta.

Nel frattempo, sono state effettuate parecchie invenzioni che impiegano un composto di metallo di transizione chelato legato a eteroatomo o a ossigeno, e essi hanno attirato l'attenzione, poiché questi composti sono più facili da sintetizzare rispetto ai composti metallocenici, e come composti alternativi ai composti metallocenici, sono stati effettuati studi attivi dei composti di metalli di transizione chelati legati a eteroatomo o ossigeno.

La domanda di brevetto giapponese pubblicata N. Sho 63-191811 descrive catalizzatori chelati per la polimerizzazione di etilene e propilene, in cui i cloruri del composto di cloruro di titanio vengono sostituiti da leganti TBP (6-terz-butil-4-metilfenossi). Con un cocatalizzatore di metilalluminossano (MAO) è stato riportato che è possibile la polimerizzazione di etilene e propilene con attività eccellente e un peso

molecolare elevato ($M_w = 3.600.000$). Il documento USP 5 134 104 descrive catalizzatori di chelato che impiegano un composto di titanio di alogenuro sostituito con ammina $\{(C_8C_{17})_2NTiCl_3\}$ e i risultati della polimerizzazione di olefine con questi catalizzatori, mentre in J. Am. Chem. Soc., 117, 3008, sono stati introdotti catalizzatori che utilizzano composti di metallo di transizione chelati legati ad ossigeno, che localizzano la sfera di coordinazione dei composti di metalli di transizione. Anche i composti di metalli di transizione chelati con leganti di derivato fenossici sono stati riportati nella domanda di brevetto giapponese pubblicata Hei 6-340711 e nel documento EP 0606125A2, che, con MAO come catalizzatore, producono un polimero a peso molecolare elevato che presenta una distribuzione dei pesi molecolari ristretta.

Recentemente, sono stati pubblicati parecchi composti di metallo di transizione chelati con leganti carbodiimmide. La sintesi e la caratterizzazione dei composti di titanio contenenti leganti carbodiimmide sono state riportate in Organometallics 1996, 15,2627 e Chem. Commun., 1996, 2623, e la chimica dei composti di carbodiimmide è stata introdotta in Coord. Chem. Rev. 1994, 137,403, Inorg. Chem 1997, 36,501 e Inorg. Chem 1996, 35,1423. Inoltre, il documento USP 55022128 descrive un sistema di catalizzatore omogeneo che impiega composti di metallo di transizione, legante carbodiimmide con MAO come cocatalizzatore.

Comunque, i metodi di sintesi riportati finora richiedono procedure di separazione aggiuntive per cloruro di litio o vie di sintesi complicate per preparare composti di carbodiimmide puri, e questi sistemi di catalizzatore, essendo sistemi di catalizzatore omogenei, richiedono ancora il costoso MAO come cocatalizzatore per polimerizzare l'olefina, e le proprietà di copolimerizzazione di questi composti non

sono mai state riportate. Non è neanche stato riportato un esempio di sistemi di catalizzatore eterogenei che impiegano composti di metallo di transizione chelati con leganti di carbodiimmide, che possono controllare la morfologia del polimero.

Secondo la presente invenzione, viene fornito un sistema di catalizzatore eterogeneo comprendente (1) un componente di catalizzatore di metallo di transizione supportato su un supporto inorganico quale cloruro di magnesio [B], che viene preparato mettendo a reagire il composto di titanio [A] contenenti leganti carbodiimmidici con un supporto inorganico [B] quale alogenuro di magnesio e (2) un componente di cocatalizzatore di alluminio organometallico. I composti di titanio [A] contenenti leganti carbodiimmide vengono preparati attraverso la reazione diretta dei composti carbodiimmidici con un composto di alogenuro di titanio seguito da una reazione aggiuntiva con composti di alluminio riducenti. Il supporto inorganico [B] viene preparato mettendo a reagire un reattivo di Grignard con composti di alogenuro alchilico, avendo come risultato un cloruro di magnesio con eccellenti proprietà morfologiche.

In un'altra forma di realizzazione dell'invenzione viene fornito un procedimento per la (co)polimerizzazione per produrre olefina avente una distribuzione di composizione del comonomero ristretta, e una distribuzione dei pesi molecolari ampia e alcune proprietà morfologiche eccellenti quale una forma sferica e un peso specifico apparente elevato, utilizzando detti componenti di metallo di transizione (1) e detti composti di alluminio organometallico (2).

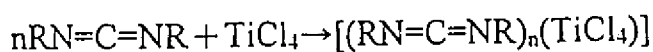
La Figura 1 è un grafico di un diagramma della temperatura del punto di fusione (T_m) verso entalpia (ΔH) per copolimeri etilene/1-esene preparati col sistema di catalizzatore di questa invenzione (Esempio 1) del sistema di catalizzatore basato

sù titanio convenzionale (Esempio Comparativo 1).

Componente di catalizzatore di metalli di transizione (1)

Secondo la presente invenzione, il componente di catalizzatore di metallo di transizione (1) viene preparato mettendo a reagire i composti [A] di titanio con un supporto inorganico [B] quale alogenuro di magnesio e il composto di titanio [A] in questa invenzione contiene carbodiimmide e un elemento alluminio, che viene preparato attraverso il metodo di sintesi speciale descritto nell'equazione (1). Cioè, il prodotto di reazione dell'alogenuro di titanio con carbodiimmide in presenza di un solvente di alogenuro alchilico viene ulteriormente messo a reagire con un composto di alluminio organometallico avente una capacità riducente tale da risultare nella formazione di un composto di titanio [A] contenente carbodiimmide e un composto di alluminio.

Equazione (1)



Composto di titanio [A]

(in cui R è un composto di silano o un idrocarburo aromatico, alifatico; R' è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio da 2 a 8; n= 1 o 2; m≤1; p=1~4; q=1~3).

Nella preparazione del composto di titanio [A], i composti di carbodiimmide possono essere dialchilcarbodiimmidi quali dicioesilcarbodiimmide, ditolilcarbodiimmide, diisopropilcarbodiimmide e bis(trimetilsilil)carbodiimmide.

La reazione del carbodimide con l'alogenuro di titanio può essere effettuata in presenza di solventi organici quali toluene, eptano, diclorometano, clorobenzene, cloroformio, tetracloruro di carbonio, dibutiletere, dietiletere, tetraidrofurano, e preferibilmente possono essere impiegati quei solventi di alogenuro alchilico quali cloroformio diclorometano, cloroformio, tetracloruro di carbonio. Il prodotto di reazione dell'alogenuro di titanio con carbodiimide può essere impiegato senza ulteriore purificazione quale la separazione del prodotto o il lavaggio con un solvente, né deve essere ulteriormente purificato attraverso evaporazione del solvente o lavaggio con un solvente idrocarburico. Generalmente si forma un composto oleoso dalla reazione dell'alogenuro di titanio con carbodiimide in un solvente organico. Dopo la reazione, il composto di alluminio con capacità riducente può essere aggiunto al fine di completare la reazione con il solvente organico, che ha come risultato la formazione del composto di titanio [A] contenente il legante carbodiimide e di un composto di alluminio. Il composto di alluminio preferito con capacità riducente nella presente invenzione è un composto di alluminio organometallico generale quale trietilalluminio, triisobutilalluminio, triottilalluminio, dietilalluminio cloruro, e metilalluminossano. Generalmente, il composto di titanio [A] è più sensibile all'aria rispetto ai corrispondenti composti di alogenuro di titanio e rispetto a quelli nella forma di composti oleosi, che non possono essere caratterizzati facilmente. La solubilità del composto [A] di titanio tende ad essere inferiore nel solvente idrocarburico rispetto all'etere o al diclorometano.

Nella presente invenzione, il supporto inorganico preferito [B] è un composto di alogenuro di magnesio solido nella forma sferica, che può essere preparato attraverso vari metodi. Il metodo preferito è la reazione del reattivo di Grignard con

composti di alogenuro alchilici particolari in presenza di un solvente di etere, che fornisce il composto di alogenuro di magnesio solido con una forma sferica. Per esempio, il reattivo di Grignard preparato attraverso la reazione di metallo magnesio e clorobenzene in presenza di etere può essere impiegato per farlo reagire con tetracloruro di carbonio in modo da avere come risultato cloruro di magnesio in forma sferica a 40-60°C. Inoltre, la reazione del tetrabromocresolo con l'alogenuro di butilmagnesio può produrre il composto di alogenuro di magnesio solido di forma sferica. In particolare, la reazione di butilmagnesio alogenuro con tetrabromocresolo a temperatura bassa produce un composto di alogenuro di magnesio nella forma liquida, e questo composto di alogenuro di magnesio liquido in un solvente di etere può essere convertito a forma solida innalzando la temperatura al di sopra dei 40°C. Controllando la velocità di riscaldamento, possono essere controllate la dimensione e la forma del composto di alogenuro di magnesio solido. In particolare, il composto di alogenuro di magnesio preparato attraverso la reazione del reattivo di Grignard con l'alogenuro alchilico non include un componente di base di Lewis forte quale il gruppo ossidrilico che può avvelenare il sito attivo di un catalizzatore e così esso può essere utilizzato senza ulteriore trattamento.

Nella presente invenzione, il componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione supportato su un supporto inorganico quale alogenuro di magnesio [B] viene preparato attraverso una reazione eterogenea tra il composto di titanio [A] e l'alogenuro di magnesio [B] in presenza di un solvente organico. Per esempio, il composto [A] di titanio oleoso può essere sciolto in solventi organici quali toluene, benzene ed eptano, e messo a reagire con alogenuro di magnesio solido di forma sferica a temperatura elevata per più di un'ora per produrre il composto di titanio [A]

supportato su alogenuro di magnesio. Preferibilmente, il composto di titanio oleoso [A] può essere sciolto nel solvente misto di diclorometano e solvente idrocarburico quale eptano, decano e toluene, e può essere messo a reagire con l'alogenuro di magnesio solido [B]. Il solvente organico in questa invenzione è preferibilmente un idrocarburo aromatico quale toluene, clorobenzene, benzene o un solvente misto di alogenuro alchilico e un solvente idrocarburico quale la miscela di diclorometano/eptano, cloroformio/eptano o decano. Dopo che il composto di titanio [A] viene messo a reagire con l'alogenuro di magnesio nel solvente misto, l'alogenuro alchilico può venir distillato via attraverso evaporazione a una temperatura tra i punti di ebollizione dell'alogenuro alchilico e del solvente idrocarburico. Poiché la solubilità del composto di titanio [A] si abbassa nel solo solvente idrocarburico rispetto alla solubilità del solvente misto, l'evaporazione del solvente di alchilalogenuro renderà un composto di titanio [A] meglio supportato su alogenuro di magnesio [B]. Il rapporto molare di reazione del composto di titanio [A] rispetto all'alogenuro di magnesio [B], il rapporto (Ti/mg), può essere 0,05~0,5 ed è preferito che sia tra 0,1 e 0,2. Quando il rapporto molare (Ti/Mg) è inferiore a 0,05 o è più elevato di 0,5, le proprietà di (co)polimerizzazione quale attività, la quantità insolubile in esano, e la morfologia del polimero risultante divengono peggiori. Dopo una reazione per 1~2 ore, la particella risultante può essere purificata attraverso una procedura di decantazione e una procedura di lavaggio.

Componente di alluminio organometallico (2)

Il componente di alluminio organometallico (2) può essere descritto dalla formula generale AlR_nCl_{3-n} in cui $n=1, 2$ o 3 ed R è un gruppo alchilico. Il composto di

alluminio contenente un gruppo alchilico quale un gruppo metile, etile, isobutile, isopropile, ottile può anche essere utilizzato per questa invenzione. Inoltre, il composto di alluminio contiene un gruppo alchilico e un gruppo alogenuro quale dietilalluminiocloruro o etilalluminiodicloruro.

Polimerizzazione e caratteristiche

Secondo la presente invenzione il sistema di catalizzatore descritto più sopra può essere applicato ad un procedimento in fase gas e un procedimento ad impasto per (co)polimerizzare olefine quale etilene o propilene. L'etilene può essere copolimerizzato con una alfa-olefina avente da 3 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 8 atomi di carbonio. Esempi di alfa-olefine aventi da 4 a 8 atomi di carboni includono 1-butene, 1-pentene, 1-esene e 4-metil-1-pentene. Il componente di catalizzatore di metallo di transizione (1) può essere impiegato in una quantità preferibilmente da circa 0,001 a circa 0,5 millimoli per litro della zona di reazione di polimerizzazione, calcolata come atomo di metallo di transizione, e il componente (2) di composto organoalluminio viene impiegato in una quantità tale che il rapporto atomico di metallo di transizione/alluminio è da circa 1 a circa 100. La temperatura di polimerizzazione può essere da circa 40°C a circa 100°C, e la (co)polimerizzazione può essere effettuata in presenza di idrogeno per controllare il peso molecolare del (co)polimero. Il sistema di catalizzatore della presente invenzione è specialmente adatto per la polimerizzazione in fase gas per produrre polietilene a bassa densità lineare di densità tra 0,910 e 0,945 g/cm³ senza generare alcun problema. I polimeri prodotti con il sistema di catalizzatore della presente invenzione come mostrato nell'Esempio 1, non presentano solo una distribuzione dei pesi molecolari ampia con un peso molecolare medio di 300.000, che può fornire

eccellente capacità di lavorazione, ma una distribuzione di composizione di comonomero ristretta che può produrre pellicole trasparenti con proprietà di antibloccaggio eccellenti. Inoltre, il sistema di catalizzatore della presente invenzione può essere impiegato per la polimerizzazione di propilene.

In particolare, la ristrettezza della distribuzione di composizione di comonomero dei copolimeri può essere analizzata attraverso analisi DSC dei copolimeri. Cioè, quando la distribuzione delle composizioni del comonomero di un copolimero prodotto attraverso un sistema di catalizzatore è ristretta, i rami della catena corti vengono distribuiti casualmente sulla catena polimerica, e lo spessore lamellare della porzione cristallina diviene più omogeneo. A causa della distribuzione omogenea dello spessore lamellare, l'abbassamento della T_m diviene più grande o lo spessore lamellare diviene uniformemente più fine appena la parte cristallina del polimero diminuisce. Così, dal grafico di T_m verso ΔH dei copolimeri contenenti differenti livelli di comonomero, si può comparare la ristrettezza della distribuzione della composizione di comonomero nei copolimeri. Come viene rappresentato in Figura 1, la T_m dei copolimeri prodotti attraverso il sistema di catalizzatore della presente invenzione diviene inferiore rispetto a quella dei polimeri prodotti attraverso un catalizzatore di Ziegler convenzionale, appena il ΔH dei copolimeri diminuisce, il che indica una distribuzione delle composizioni di comonomero più omogenea o una distribuzione più omogenea dei rami di catena corti nella catena polimerica.

Esempi

Tutte le reazioni vengono effettuate sotto atmosfera di azoto o argon. I solventi e i reattivi chimici vengono purificati o essiccati in modo usuale.

(a) Sintesi del reattivo di Grignard (1)

32 g di metallo di magnesio nella forma di bastoncini per la reazione di Grignard vengono posti in un pallone da 1 litro fornito di un agitatore, un condensatore a riflusso e un imbuto gocciolatore. 60ml di etere butilico vengono aggiunti per rivestire la superficie del metallo, e 0,13g di I_2 e 2ml di BuCl vengono aggiunti al pallone a 60°C per iniziare la reazione. Dopo l'inizio della reazione, vengono aggiunti 50ml di Bu_2O e 40ml di clorobenzene a 65°C e la temperatura viene innalzata a 92°C.

In seguito, si aggiunge una miscela di 100ml di clorobenzene e 260ml di butiletere per un'ora mantenendo la temperatura attorno ai 96°C. Dopo l'aggiunta, la soluzione viene agitata a 96°C per ulteriori tre ore e la parte liquida viene separata per ottenere 400ml della soluzione di Grignard(1), il reattivo di Grignard(1) in butiletere viene idrolizzato con una soluzione acquosa di acido solforico 1N, e viene titolata inversamente con una soluzione acquosa di idrossido di sodio 1N per ottenere una concentrazione di 1,0 mol/litro.

c) Sintesi del reattivo di Grignard(2)

32g di metallo magnesio in forma di bastoncini per la reazione di Grignard vengono posti in un pallone da un litro fornito di un agitatore, un condensatore a riflusso e un imbuto gocciolatore. 120g di cloruro butilico e 500ml di butiletere vengono aggiunti nell'imbuto gocciolatore e si aggiungono circa 30ml della miscela goccia a goccia al magnesio nel pallone per iniziare la reazione.

Dopo l'inizio della reazione l'aggiunta goccia a goccia viene proseguita a 50°C per 4 ore. Dopo il completamento dell'aggiunta goccia a goccia, la reazione viene ulteriormente proseguita a 60°C per 1 ora. La miscela di reazione viene raffreddata a temperatura ambiente e la parte solida viene filtrata via per ottenere il reattivo di Grignard (2). Il reattivo di Grignard (2) in butiletere viene idrolizzato con una

soluzione acquosa di acido solforico 1N e viene titolata inversamente con una soluzione acquosa di idrossido di sodio 1N per ottenere una concentrazione di 2,0 mol/litro.

(Esempio 1)

[Preparazione del componente di catalizzatore di metallo di transizione solido(1)].

9,40g di dicicloesilcarbodiimmide vengono sciolti in 100ml di CH_2Cl_2 , e 5ml di TiCl_4 vengono aggiunti per ottenere una soluzione rossa. La soluzione viene poi agitata per 24 ore. Il colore della soluzione varia da rosso a bruno scuro. Alla soluzione risultante si aggiungono 14ml di $(\text{Ottil})_3\text{Al}$ 1M in esano a temperatura ambiente e la soluzione viene agitata per 3 ore per ottenere una soluzione porpora brillante. 1000ml di esano vengono aggiunti per separare il composto porpora oleoso, e il composto oleoso viene lavato tre volte in esano per ottenere il composto di titanio [A].

Nel frattempo, viene preparato un composto di alogenuro di magnesio solido [B] attraverso la reazione del reattivo di Grignard (1) e tetracloruro di carbonio. 250ml del reattivo di Grignard (1) vengono aggiunti in un pallone da 1 litro e il pallone viene scaldato a 50°C . 40ml di CCl_4 e 100ml di butilene vengono miscelati e caricati in un imbuto gocciolatore. Una soluzione di CCl_4 viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione di Grignard, mantenendo la temperatura della soluzione di Grignard tra 50°C e 60°C per tre ore controllando la velocità di aggiunta. Dopo il completamento dell'aggiunta, la soluzione viene scaldata a 60°C e agitata per 1 ora.

La parte liquida viene poi filtrata via, e la parte solida viene lavata in esano tre volte per ottenere alogenuro di magnesio solido [B].

All'alogenuro di magnesio solido [B] preparato come indicato qui sopra, vengono aggiunti 600ml di eptano e la soluzione viene agitata a 50°C. Il composto di titanio [A] preparato come indicato più sopra viene sciolto in 100ml di CH₂Cl₂, e si aggiunge all'alogenuro di magnesio solido [B] la soluzione di impasto. La miscela viene scaldata a 60°C e agitata per 1 ora. La temperatura viene poi innalzata a 80°C, e viene distillato via il CH₂Cl₂ per un'ora. La soluzione di impasto risultante viene agitata a 80°C per ancora 1 ora. La parte solida viene filtrata e lavata in esano tre volte a 50°C per ottenere un componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione solido. L'analisi ICP del componente di catalizzatore solido (1) mostra un contenuto del 18,9% di Mg, 1,6% di Ti.

[Polimerizzazione di etilene].

Una autoclave dalla capacità di 2 litri viene purificata completamente con azoto, caricata con 1000ml di esano purificato, e purificata con etilene a temperatura ambiente. La temperatura viene innalzata e a 60°C-65°C, 3millimoli di trietilalluminio in soluzione di esano e conseguentemente 0,03millimoli, calcolate come atomo titanio, del componente di catalizzatore titanio solido vengono aggiunti. L'autoclave viene sigillata e pressurizzata con idrogeno fino a che il volume totale dell'entrata di idrogeno raggiunge i 500ml. Quando la pressione totale viene innalzata a 6kg/cm²•G con etilene, e la polimerizzazione viene effettuata a 70°C per 1 ora, vengono ottenuti 200g di polimero. MFR (2,16kg/10min) del polimero risultante è 0,1 e Mw/Mn è 7,8. Si ottiene polimero di forma sferica avente un peso specifico apparente di 0,39, essendo la dimensione particellare media di 500µm.

[Copolimerizzazione di etilene/1-esene].

Una autoclave della capacità di 2 litri viene purificata completamente con etilene, caricata con 500ml di esano purificato, e purificata con etilene a temperatura ambiente. Dopo che la temperatura è stata aumentata a 65°C, vengono aggiunte 2millimoli di triottilalluminio in soluzione di esano e in seguito 0,02 millimoli, calcolati come atomo di titanio, del componente di catalizzatore di titanio solido. Si aggiunge la quantità di 1-esene elencato in tabella 1, l'autoclave viene sigillata, la pressione totale viene innalzata a 2kg/cm²•G con etilene, e la polimerizzazione viene effettuata a 65°C per 5 min. Dopo la polimerizzazione, si aggiunge etanolo per estinguere la reazione, e la sospensione polimerica viene lavata dall'etanolo. Il polimero viene filtrato e analizzato attraverso il metodo DSC, e i risultati vengono mostrati nella Tabella 1, il grafico di Tm verso ΔH viene mostrato in Figura 1.

[Polimerizzazione di propilene].

Un'autoclave della capacità di 2 litri viene purificata completamente con azoto, caricata con 1000ml di esano purificato, e purificata con propilene a temperatura ambiente. La temperatura viene innalzata, e a 70°C, vengono aggiunte 10millimoli di trietilalluminio in soluzione di esano, 10ml di dimetossicicloesililano, e in seguito 0,03 millimoli, calcolate come atomo di titanio, del componente di catalizzatore di titanio solido. L'autoclave viene sigillata e pressurizzata con idrogeno fino a che il volume totale dell'entrata di idrogeno raggiunge i 250ml. La pressione totale viene poi innalzata a 689 kPa (100 psi) con polipropilene, e la polimerizzazione viene effettuata a 70°C per 1 ora. Si ottengono 70g di propilene. Il peso specifico apparente del polimero risultante è 0,40 e la parte insolubile in eptano è 96,8%.

(Esempio Comparativo)

[Preparazione del componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione

solido].

Il composto di alogenuro di magnesio solido [B] viene preparato come nell'Esempio 1. 250ml del reattivo di Grignard (1) vengono posti in un pallone da 1 litro e il pallone viene scaldato a 50°C. 40ml di CCl₄ e 100ml di butiletere vengono miscelati e caricati in un imbuto gocciolatore. Una soluzione di CCl₄ viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione di Grignard, mantenendo la temperatura della soluzione di Grignard tra 50°C e 60°C per 3 ore controllando la velocità di aggiunta.

Dopo il completamento dell'aggiunta, la soluzione viene scaldata a 60°C e agitata per 1 ora. In seguito, viene filtrata via la parte liquida, e la parte solida viene lavata in esano tre volte per ottenere alogenuro di magnesio solido [B].

All'alogenuro di magnesio solido [B] preparato come indicato più sopra, si aggiungono 600ml di eptano e la soluzione viene agitata a 50°C. 43ml di tetracloruro di titanio vengono poi aggiunti ad una soluzione di impasto dell'alogenuro di magnesio solido [B]. La miscela viene scaldata a 60°C e agitata per 1 ora. La temperatura viene poi aumentata a 80°C, e la soluzione viene agitata per ancora 1 ora. La parte solida viene filtrata e lavata in esano tre volte a 50°C per ottenere un componente di catalizzatore di metallo di transizione solido nella forma di impasto in esano.

[Polimerizzazione]

La omopolimerizzazione di etilene e la copolimerizzazione di etilene/1-esene vengono effettuate come nell'Esempio 1 e dalla omopolimerizzazione di etilene si ottengono 215g di polimero di forma sferica avente un peso specifico apparente di 0,37. L'analisi DSC e il peso specifico apparente del polimero ottenuto vengono

confrontati con l'Esempio 1 in Tabella 1, e il grafico di T_m verso ΔH viene mostrato in Figura 1.

(Esempio 2)

Viene seguita la stessa procedura dell'Esempio 1 per produrre il componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione eccetto che viene impiegata la quantità di 18,8 di carbodiimide, invece di 9,40g di carbodiimide per produrre il composto di titanio [A].

La polimerizzazione di etilene e la copolimerizzazione di etilene/1-esene vengono effettuate come nell'Esempio 1. Dalla polimerizzazione di etilene si ottengono 190g di polimero di forma sferica avente un peso specifico apparente di 0,38. Mw/Mn del polimero risultante è 8,1. La polimerizzazione di propilene viene effettuata come nell'Esempio 1, e si ottengono 100g di polipropilene da questa polimerizzazione di propilene. Il peso specifico apparente è 0,41 e la parte insolubile in eptano è 96.6%. L'analisi DSC del copolimero che risulta dalla copolimerizzazione di etilene/1-esene viene riassunta in Tabella 2.

(Esempio 3)

[Preparazione del componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione solido]

9,40g di dicicloesilcarbodiimide vengono sciolti in 100ml di CH_2Cl_2 , e 5ml di TiCl_4 vengono aggiunti per ottenere una soluzione rossa. La soluzione viene poi agitata per 24 ore. Il colore della soluzione varia da rosso a bruno scuro. Alla soluzione risultante, si aggiungono 14ml di $(\text{ottil})_3\text{Al}$ 1M in esano a temperatura ambiente, e la soluzione viene agitata per 3 ore per ottenere una soluzione porpora brillante. Si aggiungono 1000ml di esano per separare il composto porpora oleoso e

il composto oleoso viene lavato tre volte in esano per ottenere il composto di titanio [A].

Nel frattempo, viene preparato un composto di alogenuro di magnesio solido [B] attraverso la reazione del reattivo di Grignard (2) e tetrabromocresolo. 50ml del reattivo di Grignard (2) 200ml di Bu_2O vengono posti in un pallone da 1 litro. 42,3 g di tetrabromocresolo vengono sciolti in 100ml di Bu_2O e aggiunti goccia a goccia al reattivo di Grignard (2) a temperatura ambiente. Dopo il completamento dell'aggiunta, la forma liquida del composto di magnesio viene lentamente riscaldata a $40^{\circ}C$, mantenendo continuamente l'agitazione. Si forma un solido bianco lentamente riscaldando fino a $40^{\circ}C$. La temperatura viene aumentata a $60^{\circ}C$, e la soluzione viene agitata per ancora 1 ora. Il solido bianco viene poi separato dalla parte liquida, e viene lavato in esano tre volte per ottenere l'alogenuro di magnesio solido [B].

All'alogenuro di magnesio solido [B] preparato come indicato più sopra, si aggiungono 600ml di eptano e si agita a $50^{\circ}C$. Il composto di titanio [A] preparato come più sopra viene sciolto in 100ml di CH_2Cl_2 e viene aggiunto alla soluzione di impasto dell'alogenuro di magnesio solido [B]. La miscela viene scaldata a $60^{\circ}C$ e agitata per 1 ora. La temperatura viene poi innalzata a $80^{\circ}C$, e il CH_2Cl_2 viene distillato via per 1 ora. La soluzione di impasto risultante viene agitata a $80^{\circ}C$ per ancora 1 ora. La parte solida viene filtrata e lavata in esano tre volte a $50^{\circ}C$ per ottenere il componente (1) di catalizzatore di metallo di transizione solido. L'analisi ICP del componente (1) di catalizzatore solido mostra contenuti del 19,2% di Mg e 1,7% di Ti.

[Polimerizzazione]

La polimerizzazione di etilene e la copolimerizzazione di etilene/1-esene vengono effettuate come nell'Esempio 1. Dalla polimerizzazione di etilene, si ottengono 190g di polimero di forma sferica avente un peso specifico apparente di 0,38. Mw/Mn del polimero risultante è 8,1. L'analisi DSC del copolimero che risulta dalla copolimerizzazione di etilene/1-esene viene riassunta in Tabella 2.

(Tabella 1) Analisi DSC e peso specifico apparente della copolimerizzazione di etilene/1-esene.

Quantità di 1-esene(ml)	(Esempio 1)			(Esempio Comparativo)		
	Tm(°C)	ΔH (J/g)	Peso spe- cif. app. (g/cm ³)	Tm(°C)	ΔH (J/g)	Peso spe- cif. app. (g/cm ³)
25	118,3	77,05	0,915	120,1	71,66	0,914
30	117,8	63,15	0,912	119,7	60,98	0,911
35	117,2	57,39	0,910	119,6	57,88	0,910
40	117,1	50,62	0,908	119,6	50,14	0,905
45	116,5	42,66	0,902	119,6	43,54	0,901
50	115,8	33,53	0,896	119,4	30,95	0,893
75	115,2	23,41	non misurato	119,5	28,57	non misurato
100	114,6	17,29	non misurato	119,3	20,17	non misurato

(Tabella 2) Analisi DSC della copolimerizzazione etilene/1-esene

Quantità di 1-esene(ml)	(Esempio 2)			(Esempio 3)		
	Tm(°C)	ΔH (J/g)	Peso spe- cif. app. (g/cm ³)	Tm(°C)	ΔH (J/g)	Peso spe- cif. app. (g/cm ³)
25	118,4	75,02	0,914	118,1	74,63	0,913
30	117,7	62,95	0,911	117,5	60,36	0,910
35	117,1	57,21	0,909	117,3	57,13	0,909
40	116,2	42,11	0,907	116,5	43,56	0,908
45	115,5	31,22	0,901	115,5	31,32	0,901
50	113,9	18,85	0,892	114,8	23,54	0,897

RIVENDICAZIONI

1. Sistema di catalizzatore per la polimerizzazione di olefine comprendente:

a) un componente di catalizzatore eterogeneo che impiega un composto di titanio supportato su un supporto inorganico quale alogenuro di magnesio [B], in cui detto composto di titanio è il prodotto di una reazione sequenziale dell'alogenuro di titanio con il composto di carbodiimmide e un composto di alluminio organometallico, che è rappresentato da una formula generale,

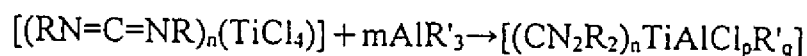
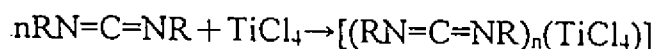


(dove R è un idrocarburo aromatico, alifatico o un composto di silano; R' è un gruppo alchilico di 2-8 atomi di carbonio; n=1 o 2; m ≤ 1; p=1~4; q=1~3).

b) un componente di cocatalizzatore organoalluminio rappresentato dalla formula generale R_nAlCl_{3-n} , che non include affatto metilalluminossano (MAO), dove R è un idrocarburo alifatico ed n è 2 o 3

2. Sistema di catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui detto composto di titanio viene preparato attraverso il procedimento sequenziale di mettere a reagire l'alogenuro di titanio con composto di carbodimmide e mettere a reagire un composto di alluminio organometallico con il prodotto di reazione dell'alogenuro di titanio con il composto di carbodiimmide in situ come descritto nell'equazione (1).

Equazione (1)



Composto di titanio [A]

Dove R è un idrocarburo aromatico, alifatico o un composto di silano; R' è un gruppo alchilico di 2 – 8 atomi di carbonio; $n=1$ o 2 ; $m \leq 1$; $p=1\sim 4$; $q=1\sim 3$).

3. Sistema di catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui il componente di catalizzatore eterogeneo (a) viene preparato attraverso il procedimento che comprende la reazione di detto composto di titanio con alogenuro di magnesio in presenza di un solvente misto di idrocarburo e alchilalogenuro, e l'evaporazione di detto solvente di algenuro alchilico riscaldando ad una temperatura tra i punti di ebollizione di detto solvente idrocarburo e di detto solvente di alogenuro alchilico.

4. Sistema di catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui detto supporto inorganico viene preparato attraverso il procedimento di reazione di un reattivo di Grignard quale il prodotto di reazione di magnesio e cloruro butilico o il prodotto di reazione di magnesio e vinilcloruro con composti di alogenuro alchilico quali tetracloruro di carbonio o tetrabromocresolo in presenza di butiletere, che produce come risultato un cloruro di magnesio avente proprietà morfologiche eccellenti.

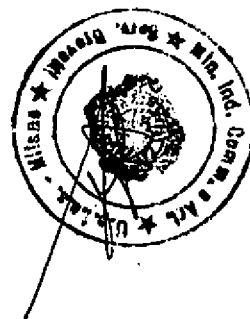
5. Sistema di catalizzatore secondo la rivendicazione 3, in cui la reazione di detto composto di magnesio con l'alogenuro di magnesio viene effettuata sotto una condizione tale che il rapporto molare di Ti/Mg è da 0,05 a 0,2.

6. Procedimento per produrre polimero olefinico, che comprende il mettere a contatto l'olefina con un catalizzatore della rivendicazione 1, per cui polimerizzare detta olefina.

pp. SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD

Il mandatario:

Ing. RICCARDI Elisa
Consulente In Brevetti
Albo n. 312 B



MI 98 A 001987

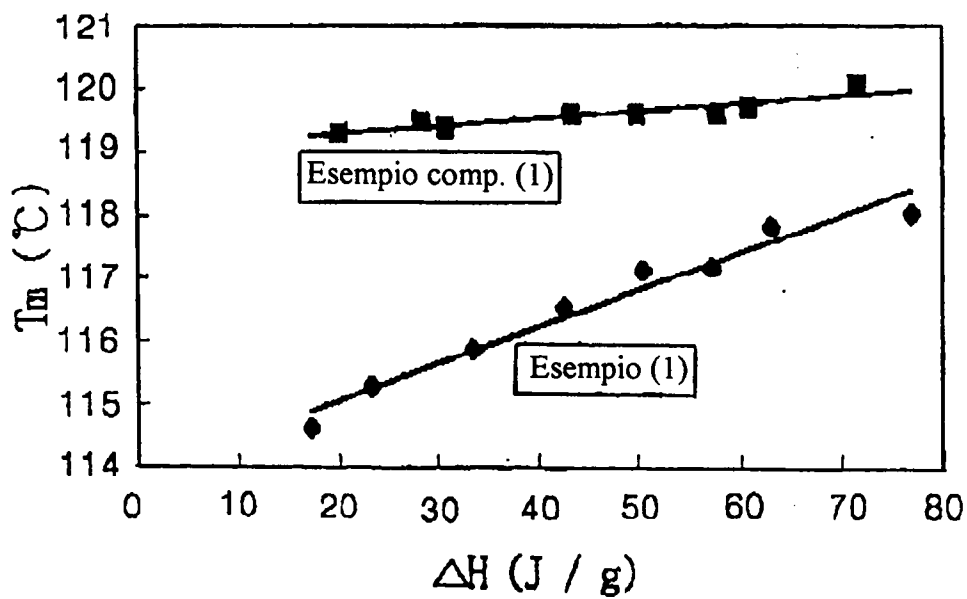
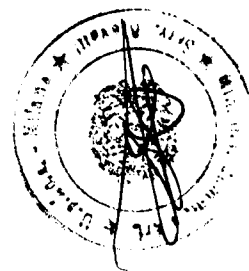


Fig.1



p.p. SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD.

Il mandatario:

Ing. BIGCARDI Elsa
Consulente in Brevetti
Albo n. 812 B