



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900500394
Data Deposito	27/02/1996
Data Pubblicazione	27/08/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI RANDOM DEL PROPILENE E PRODOTTI COSI' OTTENUTI

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

MONTELL NORTH AMERICA INC. residente in 2801 Centerville Road,
Wilmington, Delaware 19808, U.S.A.

001 96 A 0357

* * * * *

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di copolimeri random del propilene con etilene o altre alfa olefine. L'invenzione riguarda inoltre copolimeri random del propilene aventi ottime proprietà in termini di contenuto di solubili in xilene. In particolare la presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di copolimeri random del propilene condotto in presenza di un sistema catalitico comprendente: (A) un componente solido comprendente un composto di Ti supportato su $MgCl_2$ e un composto elettron donatore, (B) un composto alluminio alchilico e (C) un composto elettron donatore esterno scelto nel gruppo degli 1,3-dieteri.

Sono generalmente noti con il nome di copolimeri random del propilene i copolimeri, contenenti da 85 a 99% in peso di propilene e da 1 a 15% in peso di etilene e/o altra alfa olefina, in cui il comonomero sia distribuito in modo casuale all'interno della catena polipropilenica. Detti copolimeri presentano, rispetto al propilene omopolimero, una struttura molecolare disturbata dalla presenza del comonomero che ne determina un grado di cristallinità sostanzialmente inferiore. In dipendenza di ciò i copolimeri random presentano temperatura di saldabilità e un modulo elastico inferiori a quelli del

propilene omopolimero. Queste caratteristiche rendono detti copolimeri particolarmente utili nella preparazione di film o articoli per cui sia richiesta una migliore resilienza e basse temperature di inizio saldabilità (S.I.T.). Tuttavia l'introduzione del comonomero nella catena polipropilenica determina un incremento significativo della frazione di polimero solubile in xilene a 25°C, detto polimero solubile essendo prevalentemente composto da catene a basso peso molecolare e contenenti percentuali di comonomero superiori al contenuto medio di comonomero calcolato sul totale del polimero. Il quantitativo della frazione solubile aumenta generalmente all'aumentare del contenuto di comonomero nel copolimero e, oltre determinati valori, preclude l'impiego dei copolimeri in certi settori, ad esempio nella preparazione di film per il confezionamento dei cibi, a meno che non si ricorra ad un dispendioso stadio di eliminazione della frazione solubile. La presenza di quantitativi consistenti di dette frazioni comunque diminuisce la scorrevolezza del granulo di polimero, rendendo difficoltose operazioni quali lo scarico e il trasferimento del polimero e generando quindi problemi di gestione dell'impianto di polimerizzazione. Inoltre la presenza di dette frazioni solubili in significative quantità dà luogo con il tempo a fenomeni di deterioramento delle proprietà ottiche dovuti alla migrazione verso la superficie di tali frazioni (blooming).

Risulta quindi necessario disporre di un catalizzatore



che abbia la tendenza a produrre bassi tenori di frazione solubile e che al tempo stesso sia in grado di distribuire bene il comonomero nella catena polipropilenica in modo da ottenere l'effetto desiderato (abbassamento del modulo o abbassamento della temperatura di inizio saldabilità) con bassi contenuti di comonomero. Detto catalizzatore deve inoltre possedere un'attività tale da fornire un copolimero che abbia livelli di residui catalitici molto bassi ($Ti < 15$ ppm) in modo tale da non rendere necessario un ulteriore stadio per la loro rimozione.

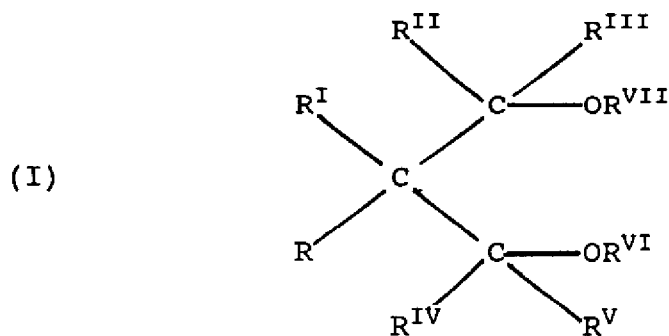
Dal brevetto europeo EP-B-318049 è noto che zirconoceni stereorigidi e chirali usati come catalizzatori nella polimerizzazione delle olefine sono in grado di dare, con rese elevate, copolimeri random del propilene aventi un basso contenuto di solubili in xilene. Tuttavia detti copolimeri presentano una distribuzione dei pesi molecolari molto stretta che li rende difficilmente processabili con le normali tecniche e apparecchiature di processo.

La domanda di brevetto EP-A-341724 descrive un processo per la preparazione di copolimeri random del propilene in fase gas impiegando un sistema catalitico costituito da: un componente catalitico solido (i) costituito da magnesio, titanio, alogeno e un composto elettron donatore appartenente al gruppo degli esteri degli acidi policarbossilici; un alluminio alchile (ii); un composto elettron donatore esterno (iii) avente

almeno un legame Si-O-C. Il quantitativo di solubili in xilene dei copolimeri risulta comunque ancora elevato (19% in peso di solubili con 6,7 % in peso di etilene).

E' stato ora sorprendentemente trovato un processo in grado di fornire, con alte rese, copolimeri random del propilene aventi un contenuto di frazioni solubili in xilene particolarmente basso. Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di copolimeri del propilene contenenti fino al 15% in peso di etilene e/o di un'alfa olefina $CH_2=CHR^1$, dove R^1 è un radicale idrocarburico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, detto processo essendo condotto in presenza di un catalizzatore comprendente:

- (A) un componente solido comprendente un composto di Ti contenente almeno un legame Ti-alogeno supportato su cloruro di magnesio in forma attiva e un composto elettron donatore;
- (B) un composto Al-alchilico; e,
- (C) un composto elettron donatore scelto nel gruppo degli 1,3- dieteri di formula (I):



in cui R, R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , uguali o diversi tra

loro, sono idrogeno o radicali alchilici lineari o ramificati, cicloalchilici, arilici, alchilarilici o arilalchilici aventi 1-18 atomi di carbonio con la limitazione che R e R^I non possono essere contemporaneamente idrogeno; R^{VI} e R^{VII}, uguali o diversi tra loro, sono radicali alchilici lineari o ramificati, cicloalchilici, arilici, alchilarilici o arilalchilici aventi 1-18 atomi di carbonio; almeno due di detti radicali da R a R^{VII} possono essere legati tra loro per formare una o più strutture cicliche.

Preferibilmente l' α -olefina CH₂=CHR¹ è butene o esene.

Il cloruro di magnesio in forma attiva presente nel componente solido (A) è ampiamente noto nell'arte ed è caratterizzato da spettro ai raggi X nel quale la linea di diffrazione più intensa che appare nello spettro del cloruro non attivo è diminuita di intensità e in detto spettro compare un alone il cui massimo di intensità è spostato verso angoli più bassi rispetto a quello della linea più intensa.

I composti di Ti preferiti sono TiCl₄ e TiCl₃; possono comunque essere utilizzati anche Ti-alcoalcolati di formula Ti(OR)_{n-y}X_y, dove n è la valenza del titanio ed y è un numero compreso tra 1 e n.

Il composto elettrone donatore interno può essere scelto tra esteri, eteri, ammine e chetoni. Preferibilmente è scelto tra esteri alchilici, cicloalchilici o arilici di acidi mono-



carbossilici, per esempio acido benzoico, o policarbossilici, per esempio acido ftalico o maleico. Detti gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio. Esempi di detti composti elettron donatori sono metile benzoato, etile benzoato, diisobutilftalato.

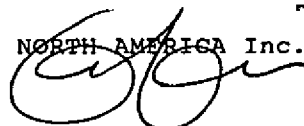
Il componente solido (A) può essere convenientemente preparato mediante reazione tra un composto di titanio di formula $Ti(OR)_{n-m}X_m$, dove n è la valenza del titanio e m è un numero compreso tra 1 e n, e un cloruro di magnesio ottenuto mediante dealcolazione di un addotto $MgCl_2 \cdot pROH$, dove p è un numero da 0,1 a 6 e R è un radicale idrocarburico avente 1-18 atomi di carbonio. Convenientemente l'addotto può essere preparato in forma sferica miscelando l'alcool e il cloruro di magnesio in un idrocarburo inerte immiscibile con l'addotto, operando sotto agitazione alla temperatura di fusione dell'addotto stesso (100-130°C). L'emulsione così ottenuta viene poi raffreddata rapidamente provocando la solidificazione dell'addotto in forma di particelle sferiche. Esempi di preparazione di addotti in forma sferica sono descritti in USP 4399054, la cui descrizione è qui incorporata per riferimento. L'addotto viene poi sottoposto a dealcolazione termica controllata (tra 80 e 130 °C) in modo da diminuire il contenuto di alcool fino a un numero di moli inferiore a 2, preferibilmente compreso tra 0,1 e 1,5. L'addotto parzialmente dealcolato viene sospeso in $TiCl_4$ freddo (generalmente 0°C); la miscela viene quindi portata

alla temperatura di 80-135°C e mantenuta a questa temperatura per 0,5-2 ore. Il composto elettron donatore interno viene aggiunto al $TiCl_4$ in rapporti molarli compresi tra 1:6 e 1:16 rispetto a $MgCl_2$. Il trattamento con $TiCl_4$ può essere ripetuto una o più volte. Esempi di catalizzatori preparati secondo tale procedura sono descritti in EP-A 395083 la cui descrizione è incorporata per riferimento. I catalizzatori ottenuti secondo la procedura descritta presentano una area superficiale generalmente compresa tra 20 e 250 m^2/g e preferibilmente inferiore a 100 m^2/g , e una porosità generalmente superiore a 0,2 cm^3/g preferibilmente compresa tra 0,2 e 0,4 cm^3/g .

Il composto Al-alchilico (B) è impiegato in rapporti molarli Al/Ti compresi tra 10 e 1000, preferibilmente tra 10 e 100. Il composto (B) è scelto di preferenza tra gli Al-trialchili come Al-trimetile, Al-trietile, Al-triisobutile, Al-tri-n-butile, Al-tri-n-ottile. Possono essere usate anche miscele di Al-trialchili con Al-alchilalogenuri o Al-achilsesquialogenuri come $AlMe_2Cl$, $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$, come pure composti contenti due o più atomi di Al legati tra loro attraverso atomi di O, N o gruppi SO_3 o SO_4 .

Il composto elettron donatore (C) è scelto preferibilmente tra gli 1,3-dieteri di formula (I) in cui almeno uno tra R e R^I è un radicale idrocarburico secondario o terziario, del tipo alchilico, cicloalchilico o aromatico. Preferibilmente, almeno uno tra R e R^I è scelto tra isopropile, sec-butile,

ter-butile, ciclobutile, ciclopentile, e fenile eventualmente sostituiti. R^{VI} e R^{VII} sono preferibilmente metili, mentre R^{II}, R^{III}, R^{IV} e R^V sono preferibilmente idrogeno. Esempi rappresentativi di composti di formula (I) impiegabili nel processo dell'invenzione sono: 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetossipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis-(cicloesilmetil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutossipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietossipropano, 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetossipropano, 2,2,4-trimetil-1,3-dimetossipentano, 1,1'-bis(metossimetil)cicloesano, (+/-)2,2'-bis(metossimetil)norbornano, 2-isopropil-2-(3,7-dimetilottil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-cicloesilmetil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisopentil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-cicloesil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2-eptil-2-pentil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dicicloesil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetossipropano. Tra questi, composti preferiti sono 2,2-difenil-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis-(cicloesilmetil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-cicloesilmetil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano.



Il composto elettron donatore (C) viene impiegato in quantità tali da dare un rapporto molare tra composto Al-alchilico e detto composto (C) generalmente compresi tra 0,5 e 50 preferibilmente compresi tra 1 e 30 e, più preferibilmente compresi tra 1 e 10.

Il processo di polimerizzazione può essere condotto secondo le metodologie note, ad esempio mediante polimerizzazione in sospensione utilizzando come diluente uno o più solventi idrocarburici inerti, o in monomero liquido, cioè utilizzando il propilene come mezzo liquido di reazione. E' inoltre possibile condurre il processo anche in fase gas, operando in uno o più reattori a letto fluidizzato o agitato meccanicamente.

La polimerizzazione viene generalmente condotta a temperature comprese tra 20 e 120°C, preferibilmente tra 40 e 80°C. Quando si opera in fase gas la pressione operativa è in genere compresa tra 0,5 e 10 MPa, preferibilmente tra 1 e 2 MPa. Nella polimerizzazione in monomero liquido invece la pressione operativa è compresa tra 1 e 5 MPa, preferibilmente tra 1,5 e 3 MPa. Idrogeno o altri composti aventi la stessa funzione possono essere usati come regolatori di peso molecolare.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione riguarda particolari copolimeri random propilene-etilene che possono essere ottenuti con il processo della presente invenzione. Detti copolimeri presentano le seguenti caratteristiche:

- contenuto di etilene compreso tra 0,1 e 15% in peso;



- Distribuzione dei Pesì Molecolari (Mw/Mn) superiore a 2,5;
- contenuto di residui catalitici, espressi in termini di ppm di Ti, inferiore a 15;
- logaritmo naturale del contenuto in peso di frazione solubile in xilene e percentuale in peso di unità etileniche, calcolato sul totale del polimero, tali che il punto definito da tali valori cade al di sotto della retta individuata dall'equazione:

$$\ln(Xs) = \ln(a) + bC_2$$

in cui:

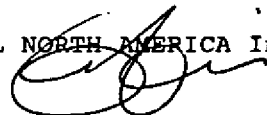
Xs= % in peso della frazione solubile in xilene a 25°C;

C₂= % in peso di unità etileniche nel copolimero;

a= 1,73; b= 0,29.

Il contenuto di etilene dei copolimeri è preferibilmente compreso tra 0,5 e 10%, più preferibilmente tra 1 e 6%. Preferibilmente i copolimeri dell'invenzione hanno una DPM superiore a 3, e più preferibilmente superiore a 3,5. La quantità di residui catalitici è preferibilmente inferiore a 10 e, più preferibilmente, inferiore a 2ppm di Ti.

Particolarmente preferiti sono inoltre i copolimeri in cui il logaritmo naturale del contenuto in peso di frazione solubile in xilene e la percentuale in peso di unità etileniche definiscono punti situati al di sotto della retta individuata dall'equazione sopra riportata in cui a= 1,68 e più pre-



feribilmente, al di sotto della retta sopra riportata in cui in cui $a = 1,55$.

E' stato inoltre notato che i copolimeri etilene/propilene della presente invenzione presentano un favorevole bilancio tra contenuto di frazione solubile in xilene e temperatura di fusione rispetto ad un dato contenuto di comonomero. In particolare, essi sono caratterizzati dall'avere un logaritmo naturale del rapporto (contenuto di solubili in xilene/temperatura di fusione) ed un contenuto di comonomero tali che il punto definito da detti valori cade al di sotto della retta individuata dall'equazione:

$$\ln(X_s/T_m) = \ln(c) + dC_2$$

dove:

X_s = % in peso della frazione solubile in xilene a 25°C;

C_2 = % in peso di unità etileniche nel copolimero;

$c = 0,009$; $d = 0,32$.

Preferibilmente, c è 0,007 e più preferibilmente 0,005.

Come precedentemente accennato i copolimeri random del propilene aventi le caratteristiche descritte sono particolarmente adatti ad essere impiegati per la preparazione di film bassosaldanti. Detti copolimeri, quando impiegati in queste applicazioni, hanno sorprendentemente mostrato un miglior bilancio SIT/quantitativo di solubile in esano rispetto ai copolimeri tradizionali.


I seguenti esempi sono dati al solo scopo illustrativo e



non limitativo dell'invenzione stessa.

CARATTERIZZAZIONE

- Melt Index (MIL): ASTM D-1238, condizione "L".
- Contenuto di comonomero: percentuale in peso di comonomero determinata via spettro I.R.
- Viscosità intrinseca: ASTM 2857-70.
- Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC): misure effettuate su uno strumento DSC-7 della Perkin Elmer Co. Ltd. secondo la seguente procedura. Circa 10 mg di campione vengono scaldati a 180°C con una velocità di scansione pari a 20°C/min.; il campione viene tenuto a 180°C per 5 min. e quindi raffreddato con una velocità di scansione di 20°C/min. Viene quindi effettuata una seconda scansione con le stesse modalità della prima. I valori riportati sono quelli ottenuti nella seconda scansione.
- Determinazione della DPM: determinata mediante GPC con uno strumento Waters 150 in ortodichlorobenzene a 150°C.
- Solubile in xilene: in una beuta di vetro, munita di refrigerante ed agitatore magnetico, vengono posti 2,5 g di copolimero assieme a 250 cm³ di o-xilene. La temperatura viene aumentata sino a raggiungere il punto di ebollizione del solvente in 30 min. La soluzione limpida così formata viene lasciata a riflusso sotto agitazione per altri 30 min. La beuta chiusa viene quindi posta in un bagno di acqua e ghiaccio per 30 min. e successivamente in un ba-



gno di acqua termostata a 25 °C per 30 min. Il solido formatosi viene filtrato su carta a velocità di filtrazione rapida. 100 cm³ del liquido ottenuto dalla filtrazione vengono versati in un contenitore di alluminio, precedentemente pesato, ed il tutto posto su una piastra riscaldante per evaporare il liquido in corrente di azoto. Il contenitore viene poi posto in stufa a 80°C e mantenuto sottovuoto sino a raggiungere peso costante.

- Residui catalitici (ppm Ti): le ppm di titanio nel polimero vengono calcolate in base alla resa di polimerizzazione e alla percentuale in peso di Ti presente nel componente solido.

 - Temperatura di Saldabilità (SIT): definita come la temperatura alla quale è necessario saldare due film per poter ottenere un carico di rottura della saldatura superiore a 0,250Kg/cm². Viene determinata su film di spessore di 20µm ottenuti secondo la seguente procedura: il polimero addizionato di stabilizzanti viene estruso in un film dello spessore di 50µm. Il film così ottenuto viene accoppiato con un film di PP omopolimero dello spessore di 500µm e sottoposto ad orientamento biassiale in entrambe le direzioni MD e CD fino ad ottenere uno spessore totale inferiore a 20µm.

 - Determinazione del solubile in esano: FDA No. 1771520
-

**ESEMPI****Preparazione dell'addotto MgCl₂/alcool**

L'addotto sferico MgCl₂/alcool è stato preparato secondo il metodo descritto nell'esempio 2 di USP 4399054 operando a 3000 rpm invece che a 10000 rpm. L'addotto viene poi parzialmente dealcolato scaldandolo in corrente di azoto a temperature crescenti da 30 a 180°C.

Preparazione del componente catalitico (A)

E' stato preparato seguendo la procedura generale descritta in EP 395083 ottenendo un solido avente la seguente composizione:

- Mg 16,7% in peso
- Cl 56,2% in peso
- Ti 2,35% in peso
- DIBP 7,2% in peso

ESEMPIO 1

In un pallone di vetro da 50 cm³ 0,0255 g di un componente catalitico (A) preparato secondo la procedura sopra descritta furono precontattati con 0,457 g di trietilalluminio (TEAL) e 0,320 g di 2,2-diciclopentil-1,3-dimetossipropano in 5 cm³ di esano. La miscela fu alimentata in una autoclave di acciaio di 4,25 l, precedentemente bonificata attraverso lavaggi successivi con esano ad 80 °C per un'ora e poi con propilene gassoso ad 80 °C per un'ora. Furono poi alimentati 1450 g di propilene liquido, 9,7 g di etilene e 3700 cm³ di H₂ a 25

°C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 90 minuti alimentando 18 g di etilene e 3700 cm³ di H₂. Furono ottenuti 863 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 2

Si è operato con lo stesso catalizzatore descritto nell'esempio 1 impiegando 0,0411 g del componente catalitico solido con le stesse quantità di TEAL e 1,3-dietero. Nell'autoclave si alimentarono 1458 g di propilene liquido, 6 g di etilene e 2500 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 min., alimentando 12,3 g di etilene e 2145 cm³ di H₂. Si ottennero 953 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 3

Furono impiegati 0,0178 g dello stesso componente solido descritto nell'esempio 1, 0,457 g TEAL e 0,288 g di 2,2-difenile-1,3-dimetossipropano come composto elettron donatore esterno. Fu seguita la stessa procedura di polimerizzazione alimentando 1297 g di propilene liquido, 12,5 g di etilene e 3000 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 min. alimentando 27,3 g di etilene e 2800 cm³ di H₂. Si ottennero 606 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

**ESEMPIO 4**

Si è operato con lo stesso catalizzatore descritto nell'esempio 1 impiegando 0,0186 g del componente catalitico e le stesse quantità di TEAL e 1,3-dietero descritte nell'esempio 3. In autoclave furono alimentati 1297,3 g di propilene liquido, 17 g di etilene e 3000 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 min. alimentando 41,3 g di etilene e 3000 cm³ di H₂. Si ottennero 731 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 5

Si è operato con lo stesso catalizzatore descritto nell'esempio 4 impiegando 0,0142 g del componente catalitico e le stesse quantità di TEAL e 1,3-dietero. Nell'autoclave furono alimentati 1297,3 g di propilene liquido, 20,95 g di etilene e 3000 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 min., alimentando 31,6 g di etilene e 3000 cm³ di H₂. Si ottennero 433 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 6 (di confronto)

Sono stati impiegati 0,0197 g del componente catalitico solido descritto nell'esempio 1 con 0,457 g di TEAL e 0,251 g di cicloesil-metil-dimetossisilano quale composto elettron donatore esterno. E' stata impiegata la stessa procedura di



polimerizzazione descritta per l'esempio 1 alimentando 1458,4 g di propilene liquido, 13,5 g di etilene e 2500 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 minuti, alimentando 20,6 g di etilene e 2500 cm³ di H₂ ottenendo 403 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 7 (di confronto)

Sono stati impiegati 0,17 g del componente catalitico solido descritto nell'esempio 1, e le stesse quantità di TEAL e cicloesil-metil-dimetossisilano descritte nell'esempio 6. E' stata impiegata la stessa procedura di polimerizzazione alimentando 1458 g di propilene liquido, 13,5 g di etilene e 2500 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 minuti, alimentando 24,5 g di etilene e 2500 cm³ di H₂. Si ottennero 602 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 8 (di confronto)

Sono stati impiegati 0,0278 g del componente catalitico solido descritto nell'esempio 1 con 0,4567 g di TEAL e 0,3045 g di dicitlopentil-dimetossisilano quale composto elettron donatore esterno. E' stata impiegata la stessa procedura di polimerizzazione alimentando 1458 g di propilene liquido, 9,7 g di etilene e 2500 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 minuti, alimentando 19,5

g di etilene e 3000 cm³ di H₂. Si ottennero 903 g di copolimero random poli(propilene-co-etilene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 9

In un pallone di vetro da 50 cm³ 0,0118 g del componente catalitico solido dell'esempio 1 furono precontattati con 0,457 g di trietilalluminio (TEAL) e 0,0513 g di 2,2-difenile-1,3-dimetossipropano in 9 cm³ di esano. La miscela fu alimentata in una autoclave di acciaio di 4,25 l, precedentemente bonificata attraverso lavaggi successivi con esano ad 80 °C per un'ora e poi con propilene gassoso ad 80 °C per un'ora. Poi furono alimentati 1297,3 g di propilene liquido, 235,6 g di butene e 4950 cm³ di H₂ a 25 °C. La temperatura fu portata a 70 °C e si polimerizzò per 120 minuti alimentando 303 g di propilene. Furono ottenuti 477 g di copolimero random poli(propilene-co-butene) avente le caratteristiche riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 10

Un copolimero del propilene contenente 5% in peso di etilene, ottenuto secondo il processo della presente invenzione, avente un contenuto di frazione solubile in xilene pari al 6,6% dopo essere stato opportunamente stabilizzato viene estruso in un film dello spessore di 50µm. Sul film ottenuto viene determinata la SIT e il quantitativo di solubile in esano secondo le procedure precedentemente descritte. I risultati



delle prove sono riportati in Tabella 2.

ESEMPIO 11 (di confronto)

Un copolimero del propilene contenente 5% in peso di etilene, ottenuto impiegando un silano come donore esterno, avente un contenuto di frazione solubile in xilene pari al 8,5%, dopo essere stato opportunamente stabilizzato, viene estruso in un film dello spessore di 50 μ m. Sul film ottenuto viene determinata la SIT e il quantitativo di solubile in esano secondo le procedure precedentemente riportate. I risultati delle prove sono riportati in Tabella 2.

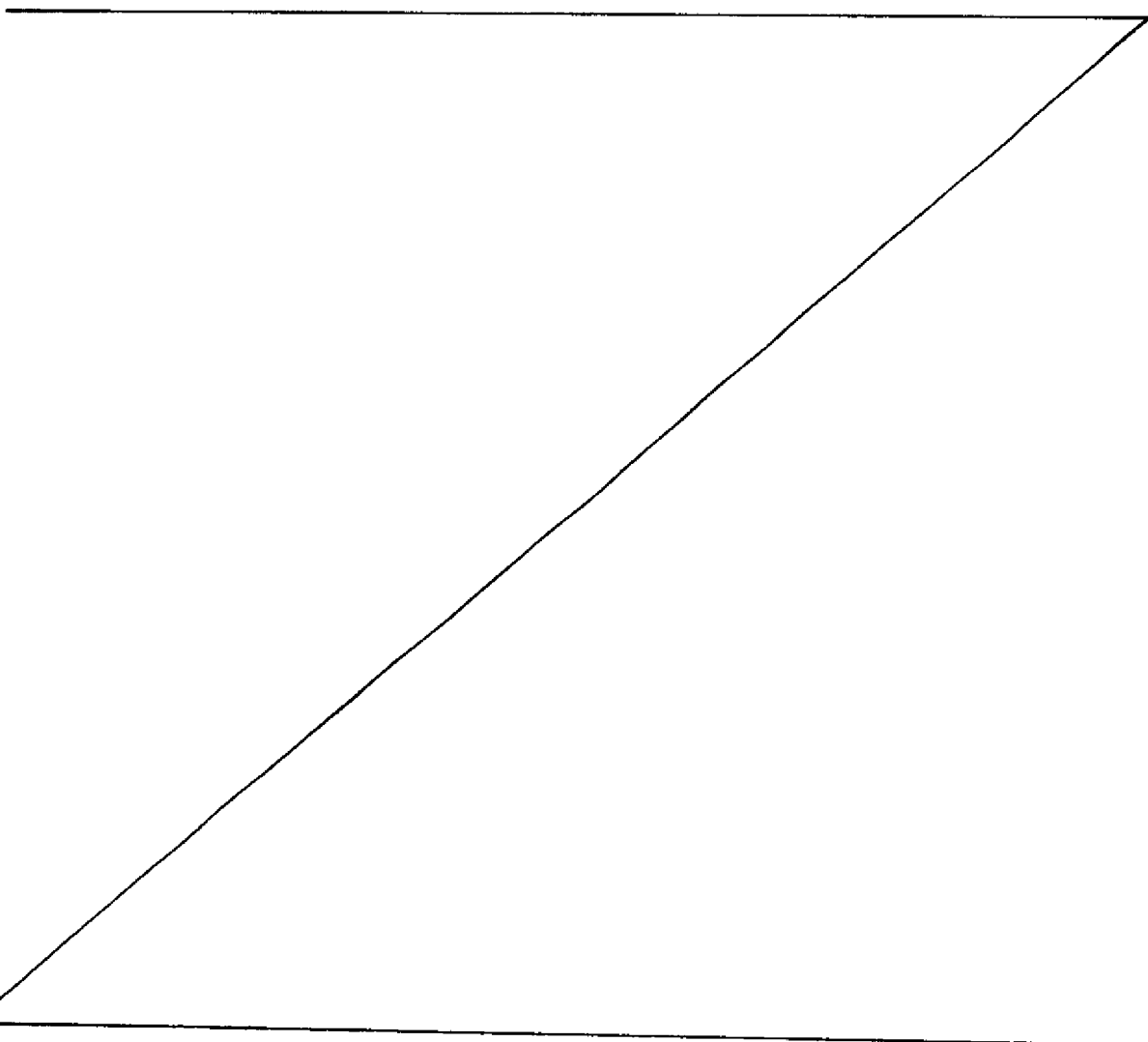




TABELLA 1

Es.	1	2	3	4	5	6 (conf)	7 (conf)	8 (conf)	9
T _m (°C)	147,1	151,1	139,4	128,7	123,1	137,3	141,1	148,2	154,5
T _c (°C)	99,5	101,3	90,7	74,4	73,2	88,1	89,5	98,9	106,1
C ₂ /C ₄ (%wt)	2,3	1,4	4	6	8,15	5,2	3.57	2,2	3,0
IV (dl/g)	1,6	1,9	2,3	2,6	2,39	1,82	2	2	1,56
XS (% Wt.)	2,7	2,5	5,3	8,7	15,1	10,9	7.7	3,6	1,1
Ti (ppm)	0,7	1	0,7	0,6	0,8	1,1	0,8	0,7	0,6
Mw/Mn	6	6	5.5	6	5	4,5	4,5	7,5	5
ΔH _f (J/g)	90,3	92	80,2	77,1	67	77	70,6	91	94

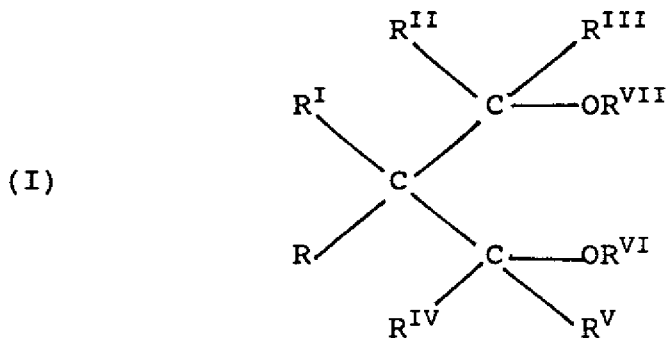


TABELLA 2

ESEMPIO	C2 (%wt)	SIT	Sol. C6 (wt%)	Sol. Xil (%wt)
10	5	120	2,7	6,6
11 (Conf.)	5	122	3,6	8,5

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di copolimeri del propilene contenenti fino al 15% in peso di etilene e/o di un'alfa olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 è un radicale idrocarburico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, detto processo essendo condotto in presenza di un catalizzatore comprendente:
- (A) un componente solido comprendente un composto di titanio supportato su cloruro di magnesio in forma attiva e un composto elettron donatore;
- (B) un composto Al-alchilico e,
- (C) un composto elettron donatore scelto nel gruppo degli 1,3-dieteri di formula (I):



in cui R, R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} , uguali o diversi tra loro, sono idrogeno o radicali alchilici, lineari o ramificati, cicloalchilici, arilici, alchilarilici o arilalchilici aventi 1-18 atomi di carbonio con la limitazione che R e R^{I} non possono essere contemporaneamente idrogeno; R^{VI} e R^{VII} , uguali o diversi tra loro, sono radicali alchilici, lineari o ramificati, cicloalchilici, arilici,

alchilarilici o arilalchilici aventi 1-18 atomi di carbonio; almeno due di detti radicali da R a R^{VII} possono essere legati tra loro per formare una o più strutture cicliche.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto di titanio presente nel componente solido (A) contiene almeno un legame Ti-alogeno.
3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il composto di titanio ha formula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, dove X è alogeno, n è la valenza del titanio ed y è un numero compreso tra 1 e n.
4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui il composto di titanio è $TiCl_4$.
5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto elettron donatore interno è scelto tra esteri, eteri, ammine, silani e chetoni.
6. Processo secondo la rivendicazione 5 in cui il composto elettron donatore interno è scelto tra esteri alchilici, cicloalchilici o arilici di acidi monocarbossilici quali acido benzoico e policarbossilici quali acido ftalico o maleico, detti gruppi alchilici, cicloalchilici o arilici aventi da 1 a 18 atomi di carbonio.
7. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il componente solido (A) presenta una area superficiale compresa tra 20 e 250 m²/g e preferibilmente inferiore a 100 m²/g, e una

porosità superiore a $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ preferibilmente compresa tra $0,2$ e $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

8. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto Al-alchilico (B) è scelto tra i seguenti Al-trialchili: Al-trimetile, Al-trietile, Al-trisobutile, Al-tri-n-butile, Al-tri-n-ottile.
9. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto elettron donatore (C) è scelto tra gli 1,3-dieteri di formula (I) in cui almeno uno tra R e R^I è un radicale idrocarburico secondario o terziario, del tipo alchilico, cicloalchilico o aromatico.
10. Processo secondo la rivendicazione 9 in cui almeno uno tra R e R^I è scelto tra isopropile, sec-butile, ter-butile, ciclobutile, ciclopentile, e fenile, eventualmente sostituiti, ed in cui R^{VI} e R^{VII} sono preferibilmente metili, mentre R^{II} , R^{III} , R^{IV} e R^V sono preferibilmente idrogeno.
11. Processo secondo la rivendicazione 10 in cui il composto elettron donatore (C) è scelto tra: 2,2-difenil-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis-(cicloesilmetil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-cicloesilmetil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano.
12. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'alfa olefi-

na di formula $CH_2=CHR$ è butene o esene.

13. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione è condotta in sospensione impiegando come fase liquida diluenti idrocarburici inerti.
14. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui il processo è condotto in propilene liquido.
15. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra 20 e 120°C e sotto pressioni comprese tra 0.5 e 10 MPa.
16. Copolimeri random propilene-etilene aventi le seguenti caratteristiche:

- contenuto di unità etileniche etilene compreso tra 0,1 e 15% in peso;
- distribuzione dei Pesì Molecolari (Mw/Mn) superiore a 2,5;
- contenuto di residui catalitici, espressi in termini di ppm di Ti, inferiori a 15;
- logaritmo naturale della percentuale in peso di frazione solubile in xilene e contenuto in peso di unità etileniche, calcolato sul totale del polimero, tali che il punto definito da detti valori cade al di sotto della retta individuata dall'equazione:

$$\ln(X_s) = \ln(a) + bC_2$$

in cui:

X_s = % in peso della frazione solubile in xilene a

25°C;

C_2 = % in peso di unità etileniche nel copolimero;

$a = 1,73$; $b = 0,29$.

17. Copolimeri secondo la rivendicazione 16 in cui il contenuto di unità etileniche è compreso tra 0,5 e 10%, e preferibilmente tra 1 e 6%.
18. Copolimeri secondo la rivendicazione 16 aventi una DPM superiore a 3, e, più preferibilmente, superiore a 3,5.
19. Copolimeri secondo la rivendicazione 16 in cui la quantità di residui catalitici è preferibilmente inferiore a 10, più preferibilmente, inferiore a 2ppm di Ti.
20. Copolimeri secondo una o più delle rivendicazioni da 16 a 19 aventi un logaritmo naturale della percentuale in peso di frazione solubile in xilene e un contenuto in peso di unità etileniche, calcolato sul totale del polimero, tali che il punto definito da detti valori cade al di sotto della retta individuata dall'equazione:

$$\ln(Xs) = \ln(a) + bC_2$$

in cui:

$a = 1,68$, più preferibilmente = 1,55; e,

$b = 0,29$.

Milano, 27 febbraio 1996

p. MONTELL NORTH AMERICA Inc.

Dott. Enrico Zanoli