



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900157196
Data Deposito	21/12/1990
Data Pubblicazione	21/06/1992

Priorità	332872/89
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

METODO PER PRODURRE UNA POLIOLEFINA"

21 DIC. 1990



Descrizione di una invenzione a nome:

a nome: TOSOH CORPORATION - di nazionalità giapponese

°=°=°=°=°=°=°=°=°

DESCRIZIONE

225 25 A/90

M8050
NG/sm

L'invenzione relativa ad un metodo per produrre una poliolefina comprendente la polimerizzazione di almeno una olefina in presenza di un nuovo catalizzatore.

E'già noto l'utilizzo di un sistema catalizzatore comprendente un composto di metallo di transizione ed un composto organometallico per la polimerizzazione a bassa pressione di olefine. Un sistema catalizzatore contenente come un componente un prodotto di reazione di un composto di magnesio inorganico o organico con un composto di metallo di transizione è pure noto come catalizzatore altamente attivo.

Le pubblicazioni di brevetto giapponese n. 15110/1977 e 27677/1977 suggeriscono metodi di polimerizzazione che possono produrre poliolefine con resistenza all'urto abbastanza alta, metodi nei quali viene fatto uso di un sistema catalizzatore ad attività abbastanza alta comprendente un componente catalizzatore (A) ottenuto facendo reagire metallo di magnesio con un composto organico idrossilato oppure con un composto organico del magnesio contenente ossigeno, un composto organico di un metallo di transizione contenente ossigeno ed un alogenuro di alluminio, ed un componente catalizzatore (B) di un composto organometallico.



Tuttavia, le particelle polimeriche ottenute in presenza di questo catalizzatore non sono ancora soddisfacenti nelle proprietà di polvere poichè il diametro particellare medio è piccolo, la distribuzione della granulometria è ampia e la proporzione di particelle fini nelle particelle polimeriche è alta.

Cioè, se esistono tali difetti, quando viene prodotta una poliolefina, vengono causati vari problemi, per esempio, nella fase di separazione delle particelle dalla torbida polimerica, nella fase di essiccamento, nella fase di trasporto delle particelle e nella fase di pellettizzazione delle particelle, ed in alcuni casi la produzione continua a lungo termine diventa impossibile. Inoltre, nei casi in cui viene ottenuto un polimero attraverso una polimerizzazione multi-fase, se la distribuzione granulometrica delle particelle del polimero è ampia, dopo lo stadio di essiccamento, la classificazione della polvere è soggetta ad avvenire nello stadio in cui viene aggiunto un additivo oppure nello stadio di trasporto, influenzando in maniera avversa la qualità poichè le proprietà fisiche differiscono da particella a particella, che in alcuni casi non può venire ignorata.

Abbiamo scoperto che il diametro delle particelle di un polimero può venire aumentato usando un composto del silicio in aggiunta al materiale grezzo di un componente catalizzatore (A) illustrato, per esempio, nella pubblicazione di bre-



vetto giapponese n. 15110/1987, e depositata una domanda di brevetto (pubblicazione di brevetto giapponese n. 58367/1987), ma ciò non potrà condurre ad un miglioramento nella distribuzione della taglia delle particelle. Inoltre, abbiamo scoperto un miglioramento nella distribuzione della taglia delle particelle riducendo parzialmente un materiale grezzo di un componente catalizzatore (A) illustrato, per esempio, nella pubblicazione di brevetto giapponese n. 15110/1987 sopramenzionata, cioè una soluzione uniforme contenente magnesio e titanio (da qui in poi riferita come soluzione Mg-Ti) come un composto di organoalluminio, seguita da una reazione con un composto di silicio e quindi con un composto di alogenuro di alluminio, e depositata una domanda di brevetto (pubblicazione di brevetto giapponese non esaminato n. 262802/1985), ma ciò è risultato nel fatto che il diametro delle particelle non era grande abbastanza. In particolare, quando la distribuzione del peso molecolare è stata ampliata, quella tendenza è diventata cospicua e le particelle di catalizzatore si sbriciolavano facilmente nello stadio di trasporto e nello stadio di polimerizzazione.

Sono state per lungo tempo suggerite molte misure per migliorare la forma delle particelle di un polimero quali i mezzi di cui sopra, ed un processo noto come polimerizzazione preliminare è uno di questi. Per esempio, secondo la pubblicazione di brevetto giapponese non esaminato n. 172503/1984,



viene illustrato un processo per ottenere una composizione di catalizzatore che non si sbriciola polimerizzando preliminarmente il propilene con una α -olefina C_8 C_{18} lineare usando un composto di tricloruro di titanio. Tuttavia, se questo processo viene applicato ad una polimerizzazione per ottenere un polietilene utilizzando un catalizzatore supportato da magnesio utilizzato nella presente invenzione, l'effetto di miglioramento del diametro delle particelle e della densità di massa è piccolo. Inoltre, la pubblicazione di brevetto giapponese non esaminato n..215301/1984 illustra un processo nel quale un trattamento di polimerizzazione preliminare viene condotto usando butene-1 o 4-metil-1-pentene in presenza di un componente catalizzatore comprendente magnesio, titanio e alogeno come componenti essenziali, ed un componente catalizzatore di composto di organoalluminio, facoltativamente seguito da un trattamento di polimerizzazione preliminare addizionale con etilene, propilene o 3-metil-1-pentene. Tuttavia, quando i presenti inventori hanno studiato il processo, si è scoperto che poichè la polimerizzazione preliminare viene condotta in presenza di un componente catalizzatore di composto di organoalluminio, l'attività del catalizzatore è difficile da controllare e lo scopo non può venire raggiunto adeguatamente.

La presente invenzione intende migliorare considerevolmente le proprietà di polvere delle particelle di un polimero



senza sminuire i vantaggi del processo per produrre un polimero illustrato nella pubblicazione di brevetto giapponese n. 15110/1987 sopramenzionata, che può produrre un polimero avente una distribuzione di peso molecolare ristretta, in presenza dell'alta attività di un catalizzatore.

I presenti inventori hanno scoperto che un polimero, che ha un largo diametro di particelle, è eccellente nelle proprietà di polvere ed è difficilmente sbriciolabile, facendo reagire un materiale grezzo di un componente catalizzatore (A) illustrato nella pubblicazione di brevetto giapponese n. 15110/1987 sopramenzionata, cioè una soluzione Mg/Ti con un composto di organoalluminio ed un composto di silicio, seguito dalla reazione con un composto di alogenuro di alluminio per produrre un composito solido, e quindi trattando il composito con etilene e/o un' α -olefina, conducendo al completamento della presente invenzione.

Cioè, la presente invenzione è diretta ad un metodo per produrre una poliolefina, che comprende la polimerizzazione di almeno una olefina in presenza di un sistema catalizzatore comprendente:

(A) un componente catalizzatore preparato portando l'etilene e/o una α -olefina a contatto con un composito solido ottenuto facendo reagire un prodotto di reazione, che è stato prodotto facendo reagire una soluzione uniforme contenente (i) almeno un membro scelto dal gruppo comprendente magnesio



metallico ed un composto organico idrossilato, e composti organici di magnesio contenenti ossigeno e (ii) almeno un composto organico di titanio contenente ossigeno con (iii) almeno un composto di organoalluminio e/o (iv) almeno un composto di silicio, con (v) almeno un composto di alogenuro di alluminio, permettendo così all'etilene e/o alla α -olefina di essere assorbiti nel composito solido, e

(B) almeno un componente catalizzatore scelto dal gruppo comprendente composti organometallici di metalli di Gruppi Ia, IIa, IIb, IIIb e IVb della Tavola Periodica.

La Figura 1 è un diagramma di flusso per il processo di preparazione di un catalizzatore in accordo con la presente invenzione.

Il magnesio metallico ed i composti organici idrossilati, ed i composti di magnesio contenenti ossigeno che sono i reattivi (i) utilizzati nella preparazione di un composito solido nella presente invenzione sono elencati sotto.

Per prima cosa, quando vengono utilizzati magnesio metallico ed un composto organico idrossilato, il magnesio metallico può essere preso in una qualsiasi forma quale forma polverulenta, forma granulare, forma in lamina e forma a nastro, e come composto organico idrossilato, sono adatti alcoli, organosilanoli e fenoli.

Come alcoli, possono venire utilizzati alcoli alifatici, lineari o ramificati, aventi da 1 a 18 atomi di carbonio op-



pure alcoli aliciclici.

Esempi includono metanolo, etanolo, n-propanolo, i-propa-
nolo, n-butanolo, i-butanolo, n-esanolo, 2-etilesanolo, n-ot-
tanolo, i-ottanolo, alcool n-stearilico, ciclopentanolo, ci-
cloesanol e glicole etilenico.

Gli organosilanoli sono quelli aventi almeno un gruppo idrossile ed un gruppo organico scelto tra un gruppo alchile, un gruppo cicloalchile, un gruppo arilalchile, un gruppo arile, un gruppo alchilarile ed un gruppo aromatico con da 1 a 12, preferibilmente da 1 a 6 atomi di carbonio.

Per esempio, possono venire menzionati i seguenti composti: trimetilsilanolo, trietilsilanolo, trifenilsilanolo e t-butildimetilsilanolo e, come fenoli, fenolo, cresolo, xilenolo, idrochinone.

Questi composti organici idrossilati possono venire utilizzati da soli oppure come miscela di due o più di essi. Sebbene sia naturalmente possibile usarli da soli, possono venire creati specifici effetti delle proprietà di polvere del polimero se due o più di essi vengono usati in combinazione.

In aggiunta, quando viene utilizzato magnesio metallico per preparare un composito solido della presente invenzione, allo scopo di accelerare la reazione, è preferibile aggiungere una o più sostanze che reagiranno con il magnesio metallico o formeranno un addotto, cioè sostanze polari quali acidi



organici, esteri di acidi organici, alchili alogenati, cloruro mercurico e iodio.

Come composti appartenenti ai composti organici di magnesio contenenti ossigeno, possono venire menzionati i seguenti composti: alcossidi di magnesio quali metilato di magnesio, etilato di magnesio, isopropilato di magnesio, decanolato di magnesio, metossietilato di magnesio e cicloesanolato di magnesio, alchilalcossidi di magnesio quale etiletilato di magnesio, idroalcossidi di magnesio quale idrossimetilato di magnesio, fenossidi di magnesio quali fenato di magnesio, naftenato di magnesio, fenantlenato di magnesio e cresolato di magnesio, carbossilati di magnesio quali acetato di magnesio, stearato di magnesio, benzoato di magnesio, fenilacetato di magnesio, adipato di magnesio, sebacato di magnesio, ftalato di magnesio, acrilato di magnesio, oleato di magnesio, ossimati di magnesio quali butilossimato di magnesio, dimetilgliossimato di magnesio e cicloesilossimato di magnesio, idrossamati di magnesio, sali di idrossilamina di magnesio quali i derivati della

N-etroso-N-fenilidrossilamina, enolati di magnesio quale acetilacetato di magnesio, silanolati di magnesio quale trifenilsilanolato di magnesio, ed alcossidi complessi di magnesio con altri metalli quale $Mg [Al(OC_2H_5)_4]_2$.

Questi composti organici di magnesio contenenti ossigeno sono utilizzati da soli oppure come miscela di due o più di



essi.

Come composto organico del titanio contenente ossigeno, che è il reattivo (ii) sopramenzionato, viene utilizzato un composto avente la formula generale rappresentata da $[(TiO_a(OR^2)_b)]_m$, nella qual formula R^2 rappresenta un gruppo idrocarburico quale un gruppo alchile lineare o ramificato, avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 10 atomi di carbonio, un gruppo cicloalchile, un gruppo arilalchile, un gruppo arile e un gruppo alchilarile, a e b sono tali che $a \geq 0$ e $b > 0$ e sono numeri conformi alla valenza del titanio, e m è un numero intero. In particolare, risulta desiderabile usare quel composto organico contenente ossigeno nel quale a è tale che $0 \leq a \leq 1$ e m è tale che $1 \leq m \leq 6$.

Come specifici esempi, possono venire menzionati tetraetossido di titanio, tetra-n-propossido di titanio, tetra-i-propossido di titanio, tetra-n-butossido di titanio e esa-i-propossidititanato. L'uso di un composto organico contenente ossigeno avente differenti gruppi idrocarburici cade entro lo scopo della presente invenzione. Questi composti organici contenenti ossigeno vengono utilizzati da soli oppure come miscela di due o più di essi.

Come composto di organoalluminio, che è il reattivo (iii) sopramenzionato, viene utilizzato uno avente la formula generale rappresentata da $R^1_3 Al$ o $R^1_n AlY_{3-n}$, nella qual formula i gruppi R^1 possono essere uguali o differenti e ciascu-



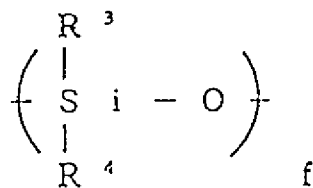
no rappresenta un gruppo alchile avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, Y rappresenta un gruppi alcossi avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, un gruppo arilossi, un gruppo cicloalcossi oppure un atomo di alogeno, e n è un numero con $1 \leq n < 3$.

I composto di organoalluminio di cui sopra possono venire utilizzati da soli oppure con miscele di due o più di essi.

Specifici esempi dei composti di organoalluminio includono trietilalluminio, tri-i-butilalluminio, cloruro di dietilalluminio, sesquicloruro di etilalluminio, dicloruro di i-butilalluminio ed etossido di dietilalluminio.

Come composti del silicio, che è il reattivo (iv) sopra menzionato, vengono utilizzati i seguenti polisilossani e silani.

Come polisilossani, possono venire menzionati polimeri di silossano avente una struttura lineare, ciclica o tridimensionale, che includono un tipo o due tipi di unità ripetitive avente la formula generale:



(dove R^3 e R^4 possono essere uguali o differenti e ciascuno rappresenta un atomo oppure un gruppo che può legarsi al si-



licio, quale un gruppo idrocarburico quale un gruppo alchilico avente da 1 a 12 atomi di carbonio ed un gruppo arilico, idrogeno, alogeno, un gruppo alcossi avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arilossi, un residuo di acido grasso, ed F è un numero intero solito di da 2 a 10.000, escludendo il caso nel quale tutti gli R³ e R⁴ sono idrogeno o alogeno), che può avere varie proporzioni e distribuzioni nella molecola.

Specificamente, polisilossani lineari sono, per esempio, esametildisilossano, ottametiltrisilossano, dimetilpolisilossano, dietilpolisilossano, metiletilpolisilossano, metilidropolisilossano, etilidropolisilossano, butilidropolisilossano, esafenildisilossano, ottafeniltrisilossano, difenilpolisilossano, fenilidropolisilossano, metilfenilpolisilossano, 1,5-dicloroesametiltrisilossano, 1,7-dicloroottametiltetrasilossano, dimetossipolisilossano, dietossipolisilossano, e difenossipolisilossano.

Polisilossani ciclici sono, per esempio, esametilciclotrisilossano, ottametilciclotetrasilossano, decametilciclopentasilossano, 2,4,6-trimetilciclotrisilossano, 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasilossano, trifeniltrimetilciclotrisilossano, tetrafeniltetrametilciclotetrasilossano, esafenilciclotrisilossano, e ottafenilciclotetrasilossano.

Polisilossani aventi una struttura tridimensionale sono, ad esempio, quelli ottenuti, per esempio, scaldando i polisi-



lossani lineari o ciclici di cui sopra, permettendo così ai polisilossani avere una struttura reticolata.

Desiderabilmente, questi polisilossani sono liquidi in vista della maneggevolezza, ed è desiderabile che i polisilossani abbiano una viscosità nell'intervallo di da 1 a 10.000 centistokes, preferibilmente da 1 a 1.000 centistokes, a 25°C. Tuttavia, i polisilossani non sono necessariamente limitati ai liquidi, ed essi possono essere solidi che vengono generalmente chiamati grasso di silicio.

Come silani, possono venire menzionati composti aventi la formula generale rappresentata da $\underline{H}_q Si_r R^5_s X_t$ (dove R^5 rappresenta un gruppo che può legarsi al silicio quale un gruppo idrocarburico quale un gruppo alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio ed un gruppo arile, un gruppo alcossi avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arilossi, ed un residuo di acido grasso; i gruppi x possono essere uguali o differenti e ciascuno rappresenta alogeno; q, s e t sono ciascuno un numero intero escludendo 0, r è un numero naturale, e $q + s + t = 2r + 2$ o $2r$).

Specificamente esempi includono silani idrocarburi quali trimetilfenilsilano e alliltrimetilsilano, silani organici lineari e ciclici quali esametildisilano e ottafenilciclotetrasilano, silani organici quali metilsilano, dimetilsilano e trimetilsilano, alogenuri di silicio quali tetracloruro di silicio e tetrabromuro di silicio, alogeno silani di alchile



e arile quali dimetildiclorosilano, dietildiclorosilossano, dietildiclorosilossano, n-butiltriclorosilossano, difenildiclorosilossano, trietilfluorosilossano, e dimetildibromosilossano, alcossisilani quali trimetilmetossisilano, dimetildietossisilano, tetrametossisilano, difenildietossisilano, tetrametildietossisilano e dimetiltetraetossidisilano, aloalcossisilani quali diclorodietossisilano, diclorodifenilsilano e tribromoetossisilano, e composti silanici contenenti un residuo di acido grasso quali fenossisilano, trimetilacetossisilano, dietildiacetossisilano e dietiltriacetossisilano.

I composti organosilicei di cui sopra possono venire utilizzati da soli oppure possono venire utilizzati due o più di essi che vengono miscelati o fatti reagire.

Come composto di alogenuro di alluminio, che è il reattivo (v) sopramenzionato, vengono utilizzati quelli aventi la formula generale rappresentata da:

$R^6_z AlX_{3-z}$. Nella formula, R^6 rappresenta un gruppo idrocarburico avente da 1 a 10, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, X rappresenta un atomo di alogeno, e z è un numero tale che $0 \leq z < 3$, preferibilmente $0 \leq z \leq 2$. Risulta preferibile che R^6 sia scelto tra un gruppo alchile lineare o ramificato, un gruppo cicloalchile, un gruppo arilalchile, un gruppo arile e un gruppo alchilarile.

I composti di alogenuro di alluminio di cui sopra possono venire utilizzati da soli oppure come miscela di due o più di



essi.

Esempi specifici dei composti di alogenuro di alluminio includono, per esempio, tricloruro di alluminio, cloruro di dietilalluminio, dicloruro di etilalluminio, dicloruro di isobutilalluminio, una miscela di tricloruro di trietilalluminio ed alluminio.

L'ordine delle reazioni dei reattivi (i), (ii), (iii) e/o (iv) può essere preso in un qualsiasi ordine nel mentre che la reazione chimica procede. Per esempio, vengono considerati un processo nel quale un composto di silicio viene aggiunto ad una miscela di un composto di magnesio ed un composto di titanio, un processo nel quale il composto di organoalluminio di cui sopra viene aggiunto ad una miscela di un composto di magnesio ed un composto di titanio e quindi viene aggiunto un composto di silicio, un processo nel quale un composto di magnesio, un composto di titanio ed un composto di silicio vengono miscelati simultaneamente, ed un processo nel quale un composto di titanio viene aggiunto ad un composto di magnesio ed un composto di silicio.

Risulta preferibile che queste reazioni vengano condotte in un mezzo liquido. Per questo motivo, se i reattivi stessi non sono liquidi alle condizioni operative oppure la quantità dei reattivi liquidi non è sufficiente, le reazioni dovrebbero venire condotte in presenza di un solvente organico inerte. Come solvente organico inerte, può venire utilizzato un



qualsiasi solvente che è generalmente usato nell'arte, quali idrocarburi alifatici, aliciclici o aromatici, oppure loro derivati di alogeno oppure loro miscele, e per esempio vengono preferibilmente utilizzato isobutano, esano, eptano, cicloesano, benzene, toluene, xilene, e monoclorobenzene.

Sebbene le quantità di reagenti usati nella presente invenzione non siano particolarmente limitate, il rapporto atomico del grammo atomico di Mg nel composto di magnesio del reattivo (i) rispetto al grammo atomico di Ti nel composto di titanio del reattivo (ii) è $1/20 \leq \text{Mg/Ti} \leq 100$, preferibilmente $1/5 \leq \text{Mg/Ti} \leq 10$. Se Mg/Ti è maggiore di questo intervallo, diventa difficile ottenere una soluzione Mg/Ti uniforme quando il catalizzatore viene preparato, oppure l'attività del catalizzatore diminuisce quando la polimerizzazione viene effettuata. In contrasto, se Mg/Ti è più piccolo di questo intervallo, poichè l'attività diventa bassa, sorge il problema che il prodotto si colora.

Il rapporto atomico del grammo atomo di Al nel composto di organoalluminio del reattivo (iii) (da qui in poi chiamato "Al(iii)") della formula $R_n^1 AlY_{3-n}$ (nella quale n è $1 \leq n \leq 3$) moltiplicato per n rispetto al grammo atomo di (ii) nel composto di titanio del reattivo (ii) è preferibilmente scelto in un tale intervallo:

$$1/10 \times (n/n-0.5) \leq n \times \text{Al(iii)}/\text{Ti} \leq 100 \times (n/n-0.5),$$



più preferibilmente $1/2 \times (n/n-0.5) \leq n \times \text{Al(III)}/\text{Ti} \leq 50 \times (n/n-0.5)$. Se $n \times \text{Al(III)}/\text{Ti}$ è maggiore dell'intervallo di cui

sopra, l'attività del catalizzatore diviene bassa, e se $n \times \text{Al(III)}/\text{Ti}$ è più piccolo dell'intervallo di cui sopra, non ci si può aspettare il miglioramento delle proprietà di polvere.

Risulta preferibile che il rapporto atomico del grammo atomo di Si nel composto di silicio del reattivo (iv) rispetto al grammo atomo di Mg nel composto di magnesio del reattivo (i) sia scelto tale che $1/20 \leq \text{Mg}/\text{Si} \leq 100$, preferibilmente $1/5 \leq \text{Mg}/\text{Si} \leq 10$. Se Mg/Si è maggiore di questo intervallo, il miglioramento delle proprietà di polvere è inadeguato. In contrasto, se Mg/Si è più piccolo di questo intervallo, l'attività del catalizzatore diventerà bassa.

La quantità del composto di alogenuro di alluminio del reattivo (v) da usarsi è preferibilmente scelta tale che il rapporto atomico del grammo atomo (Al(III)) di Al nel composto di organoalluminio di cui sopra (iii) rispetto al grammo atomo (da qui in poi riferito come Al(v)) di Al nel composto di alogenuro di alluminio (v) è

$$1/20 \leq \text{Al(III)}/\text{Al(v)} \leq 10 \quad \text{e} \quad 1/2$$

$$\leq p, \text{ preferibilmente } 1/10 \leq \text{Al(III)}/\text{Al(v)} \leq 5 \quad \text{e} \quad 4/5 \leq p,$$

$$\text{con } p = X/(4 \times \text{Ti} + 2 \times \text{Mg} + s)$$

dove Ti e X rap-

presentano il grammo atomo di titanio ed il grammo atomo di alogeno rispettivamente, Mg rappresenta il grammo atomo di



magnesio metallico oppure Mg nel composto di magnesio, e s rappresenta il grammo atomo del gruppo alcossi o del gruppo arilossi nel composto di silicio. Se il rapporto atomico di Al(iii)/Al (v) cade al di fuori di questo intervallo, non ci si aspetta un miglioramento delle proprietà di polvere, e se p è più piccolo di questo intervallo, l'attività del catalizzatore diventerà bassa.

Sebbene le condizioni di reazione delle fasi non siano particolarmente critiche, ciascuna reazione viene condotta ad una temperatura nell'intervallo di da -50 a 300°C, preferibilmente da 0 a 200°C per da 0,5 a 50 ore, preferibilmente da 1 a 6 ore, sotto pressione normale o sotto pressione aumentata in un'atmosfera di gas inerte.

Dopo che il composto solido così preparato viene liberato dalle sostanze reagite rimanenti e dai sottoprodotti attraverso filtrazione o decantazione, il composto solido lavato con un solvente organico inerte parecchie volte, viene sospeso in un solvente organico inerte e viene portato a contatto con etilene e/o una α -olefina.

Come α -olefina da portarsi a contatto con il composto solido cosicchè la α -olefina venga assorbita nel composto solido, possono venire menzionate, per esempio, propilene, 1-butene, 1-pentene, 3-metil-1-pentene, 2-metil-1-pentene, 4-metil-1-pentene e 1-ottene. Il contatto con il composto solido viene condotto permettendo all'etilene e ad una o più



di queste α -olefine di essere assorbite nel composito solido, oppure permettendo a una o più di queste α -olefine di essere assorbite nel composito solido, ma preferibilmente permettendo all'etilene ed ad una o più di altre α -olefine di essere assorbite nel composito solido.

La quantità totale di etilene e α -olefine da essere assorbita attraverso il contatto è preferibilmente nell'intervallo di da 0,001 a 20 parti in peso, più preferibilmente da 0,01 a 10 parti in peso per peso del composito solido. Se la quantità di α -olefine da assorbirsi è troppo piccola, la proprietà di non sbriciolamento del catalizzatore non è adeguata. Se due o più α -olefine vengono usate, è preferibile $C_m \leq C_n$ dove l'assorbimento della α -olefina avente m atomi di carbonio è C_m e l'assorbimento della α -olefina avente n atomi di carbonio è C_n con $n \leq m$ e $n \geq 3$. Se questa relazione non viene soddisfatta, alcune volte le proprietà di polvere del polimero possono risultare deteriorate. Il trattamento di contatto può venire condotto in una fase di gas oppure senza alcun solvente oppure in presenza di un solvente organico inerte. Se il trattamento di contatto viene condotto in presenza di un solvente organico inerte, il solvente organico è lo stesso usato nella produzione nel composito solido.

Sebbene le condizioni di contatto non siano particolarmente limitate, si richiede che il contatto venga condotto in condizioni sostanzialmente senza ossigeno ed acqua o simili.



Tuttavia, nella cosiddetta polimerizzazione preliminare nella quale il composito viene portato a contatto con una -olefina in presenza di un componente catalizzatore (B) l'effetto della presente invenzione non può venire ottenuto. In generale, questo trattamento di contatto può venire condotto ad una temperatura nell'intervallo di da -50 a 150°C, preferibilmente da 0 a 100°C, sotto pressione normale o sotto pressione aumentata, e se il trattamento di contatto viene condotto in una fase di gas, esso viene preferibilmente condotto in condizioni fluidificate, e se il trattamento di contatto viene condotto in una fase liquida, esso viene preferibilmente condotto sotto agitazione cosicchè può essere realizzato un contatto intimo.

Sebbene la quantità del composito solido da usarsi non è particolarmente limitata, la sua quantità è preferibilmente di da 0,1 a 200 g per litro del solvente o per litro del reattore. Esso viene anche condotto in presenza di idrogeno.

Dopo il trattamento di contatto, può seguire o meno un lavaggio con un solvente organico inerte.

Sebbene il componente catalizzatore (A) così ottenuto, che è in uno stato sospeso, possa essere usato nella polimerizzazione, in alcuni casi, esso può venire utilizzato dopo che è stato separato dal solvente e, facoltativamente, dopo che è stato essiccato per riscaldamento sotto pressione normale o sotto pressione ridotta per rimuovere solvente.



Nella presente invenzione, come composto organometallico di un metallo dei gruppi Ia, IIa, IIb, IIIb e IVb della Tavola Periodica, cioè il componente catalizzatore (B), può venire menzionato un composto organometallico comprendente un metallo quale litio, magnesio, zinco, stagno ed alluminio ed un gruppo organico.

Come gruppo organico di cui sopra, può venire tipicamente menzionato un gruppo alchile. Come tale gruppo alchile, si usa un gruppo alchile, lineare o ramificato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio. Specifici esempi includono n-butillitio, dietilmagnesio, dietilzinco, trimetilalluminio, trietilalluminio, tri-i-butilalluminio, tri-n-butilalluminio, tri-n-decilalluminio, tetraetilstagno e tetrabutilstagno. In particolare, viene preferibilmente usato un trialchilalluminio avente un gruppo alchile lineare o ramificato avente da 1 a 10 atomi di carbonio.

Come componente (B) può anche venire usato un idruro alchilico di metallo avente un gruppo alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio. Come specifici esempi di un tale composto possono venire menzionati idruri di diisobutilalluminio ed idruro di trimetilstagno.

E'anche possibile usare un alogenuro di alchilmetallo avente un gruppo alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio quale sesquicloruro di etilalluminio, cloruro di dietilalluminio e cloruro di diisobutilalluminio, ed un alcossido di alchilme-



tallo quale etossido di dietilalluminio. E'anche possibile usare un composto di organoalluminio ottenuto per reazione di un trialchilalluminio avente un gruppo alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio oppure di un idruro di dialchilalluminio con una diolefina avente da 4 a 20 atomi di carbonio, quale isoprenilalluminio.

La polimerizzazione di una olefina secondo la presente invenzione viene condotta nelle condizioni di reazione generalmente usate nel cosiddetto processo Ziegler, in presenza o assenza di un solvente inerte, in una fase liquida o in fase gas. Nel caso di una polimerizzazione in fase liquida, è preferibile la polimerizzazione in torbida. Cioè la polimerizzazione viene condotta continuativamente o in maniera discontinua ad una temperatura di da 20 a 110°C. Sebbene la pressione di polimerizzazione non sia particolarmente limitata, la polimerizzazione viene convenientemente condotta sottopressione, in particolare usando una pressione di da 1,5 a 50 kg/cm² G. Se la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente inerte, può venire impiegato come solvente inerte un qualsiasi solvente solitamente utilizzato. In particolare, è conveniente l'uso di un alcano o cicloalcano avente da 4 a 20 atomi di carbonio quale isobutano, pentano, esano e cicloesano.

Nella pratica della presente invenzione, la quantità del componente catalizzatore (A) da usarsi è da 0,001 a 2,5 mmoli



in termini di atomi di titanio per litro del solvente o per litro del reattore, e a seconda delle condizioni può venire usata la concentrazione più alta.

Il composto organometallico della componente (B) è usato ad una concentrazione di da 0,02 a 50 mmoli, preferibilmente da 0,2 a 5 mmoli per litro del solvente o per litro del reattore.

Come olefina da polimerizzarsi secondo il presente metodo per produrre una poliolefina, possono venire menzionate α -olefine aventi la formula generale rappresentata da $R-CH=CH_2$ dove R rappresenta idrogeno oppure un gruppo alchile lineare o ramificato e sostituito o non sostituito, avente da 1 a 10, particolarmente da 1 a 8 atomi di carbonio. Come specifici esempi, possono venire menzionati etilene, propilene, 1-butene, 1-pentene, 4-metil-1-pentene e 1-ottene. Può anche venire usata per la copolimerizzazione una miscela di 2 o più di essi oppure una miscela di una α -olefina e di un diene quale butadiene ed isoprene. In particolare, risulta preferibile l'uso di etilene, di una miscela di etilene e α -olefina diversa etilene, oppure una miscela di etilene e di un diene.

Nella presente invenzione, il peso molecolare del polimero da produrre può venire controllato attraverso mezzi noti, cioè, per esempio, consentendo la presenza nel sistema di reazione di una conveniente quantità di idrogeno.

Un primo effetto della presente invenzione risiede nel



fatto che il miglioramento delle proprietà di polvere del polimero è notevole. Cioè, secondo la presente invenzione, può venire ottenuto un polimero del quale le particelle del catalizzatore si sbriciolano nella fase di trasporto e nella fase di polimerizzazione, e nel quale la distribuzione della taglia particellare è abbastanza ristretta, il contenuto di particelle fini è piccolo, il diametro medio delle particelle è piccolo, la densità della massa è alta. In particolare, il fatto che l'effetto di cui sopra sia stato ottenuto applicando la presente invenzione ad un catalizzatore che può fornire un polimero avente una ampia distribuzione di peso molecolare è molto significativo. Cioè, la produzione di materiale che aderisce all'apparato di polimerizzazione nella fase di polimerizzazione può venire evitata, e la separazione e filtrazione della torbida polimerica diventa facile nella fase di separazione ed essiccamento del polimero cosicchè si può evitare che particelle fini del polimero volino al di fuori del sistema. In aggiunta, poichè la scorrevolezza viene migliorata, viene migliorata l'efficienza di essiccamento. Nella fase di trasporto, non dovrebbero formarsi ponti nel filo, perciò vengono eliminati i problemi del trasporto, e la granulazione può venire condotta abbastanza agevolmente. Inoltre, quando la distribuzione di taglia particellare del polimero è ristretta, nel caso in cui venga prodotto un polimero avente una più ampia distribuzione di peso molecolare attraverso la



polimerizzazione multi-fase, la classificazione delle particelle ha luogo difficilmente e possono venire ottenute particelle omogenee, cosicchè può venire ottenuto un prodotto plasmato che non ha macchie dure o simili ma è uniforme.

Un secondo effetto della presente invenzione è che l'attività del catalizzatore è alta e, in altre parole, il peso del polimero ottenuto per peso unitario del componente catalizzatore (A) è notevolmente alto. Perciò, non è necessario rimuovere il residuo di catalizzatore dal polimero usando un qualsiasi mezzo in particolare, e possono venire evitati problemi quali il deterioramento o la colorazione al momento della plasmatura del polimero.

Ora la presente invenzione verrà descritta con riferimento ad Esempi che non sono intesi restringere la presente invenzione. Negli Esempi o negli Esempi comparativi, HLMI/MI sta per il rapporto dell'indice di fluidità ad alto carico (HLMI; alle condizioni F di ASTM-D-1238), rispetto all'indice di fluidità (MI; alle condizioni E di ASTM-D-1238), ed è una scala per la distribuzione di peso molecolare. Se il valore HLMI/MI è piccolo, la distribuzione di peso molecolare viene considerata ristretta.

L'attività mostra la quantità prodotta (g) di un polimero per grammo del componente catalizzatore (A). Rispetto all'ampiezza della distribuzione di diametro delle particelle delle particelle del polimero, i risultati della classifica-



zione delle particelle di polimero attraverso setacci vengono messe in grafico su di una carta logaritmica di probabilità per trovare la deviazione geometrica standard dalla retta approssimata in maniera nota, e l'ampiezza viene espressa in termini del suo logaritmo comune (da qui in poi chiamato ϕ). Il diametro medio delle particelle è un valore ottenuto leggendo il diametro delle particelle corrispondente al 50% del valore accumulato di peso della linea approssimata di cui sopra.

Rispetto al grado di sbriciolamento, un pallone contenente la torbida del catalizzatore viene esposto a 10 litri di acqua in un apparato di lavaggio ad onda ultrasonica con una frequenza di 28 kHz per due min. Dopodiché, la polimerizzazione viene condotta ed il diametro delle particelle delle particelle di polimero ottenute viene designato W2. Designando come W1 il diametro delle particelle delle particelle polimeriche polimerizzate usando il catalizzatore non esposto alle onde ultrasoniche, il grado di sbriciolamento può venire espresso in percentuali da $(W1-W2)/W1$.

ESEMPI DI RIFERIMENTO 1

(a) preparazione di un composito solido.

140 g (1,89 moli) di n-butanolo e 246 g (1,89 moli) di 2-etil-esilalcol sono stati posti in un'autoclave da 10 litri equipaggiata con un agitatore, quindi sono stati ivi aggiunti 2 g di iodio, 40 g (1,65 moli) di polvere di magnesio



metallico e 56,0 (0,165 moli) di tetrabutossido di titanio, e sono stati quindi di seguito aggiunti 2720 ml di esano, la temperatura è stata portata ad 80°C e la miscela è stata sottoposta ad agitazione per 1 ora in recipiente sigillato con azoto, rimuovendo il gas di idrogeno evolutosi.

Quindi, la temperatura è stata elevata a 120°C per 1 ora per continuare la reazione, ottenendo perciò una soluzione Mg-Ti.

Mentre la temperatura interna veniva tenuta a 45°C, è stata aggiunta, in 1 ora, una soluzione in esano al 30% di cloruro di dietilalluminio (1,65 moli). Dopo il completamento dell'aggiunta, la miscela è stata sottoposta ad agitazione per 1 ora a 60°C. Quindi, sono stati aggiunti 198 g di metilidropolissilossano (la cui viscosità era di circa 30 centistoke a 25°C) (3,3 grammi atomici di silicio), e la miscela è stata fatta reagire per 1 ora sotto riflusso. Dopo aver raffreddato a 45°C, sono stati aggiunti, in 2 ore, 3670 ml di una soluzione in esano al 50% di dicloruro di i-butilalluminio. Dopo il completamento dell'aggiunta, la miscela è stata sottoposta ad agitazione per 1 ora a 70°C. È stato aggiunto esano al prodotto ed è stato effettuato un lavaggio per 15 volte tramite decantazione. Quindi, è stata ottenuta una torbida di un composto solido sospeso in esano, che conteneva 209 g del composto solido. Una parte della torbida è stata prelevata, e il liquido supernatante è stato rimosso, e il composto solido è stato essiccato sotto atmosfera di azoto



ed è stata condotta l'analisi elementare per trovare che Ti era il 4,1% in peso.

ESEMPIO 1

(a) Preparazione del componente catalizzatore (A)

L'atmosfera interna di un'autoclave di acciaio inossidabile avente un volume interno di 2 litri ed equipaggiata con un agitatore magnetico, è stata ben rimpiazzata con azoto e la torbida in esano del composito solido ottenuto nell'esempio di riferimento 1 è stata ivi caricata cosicchè la quantità del composito solido poteva essere di 20 g. Mentre la temperatura interna dell'autoclave veniva ottenuta a 45°C, venivano aggiunti 2 ml di butene-1 e portati a contatto con la torbida in 30 min. Quindi la fase gassosa veniva rimpiazzata con azoto e, dopo che era stato ivi caricato etilene ad una velocità di 50 ml/min in 30 min, la miscela è stata tenuta a 45°C per 30 min. Attraverso questa procedura, si considera che 0,12 g di butene-1 e 0,2 g di etilene siano stati assorbiti per grammo del composito solido. (Da qui in poi, la quantità assorbita (g/g) della olefina per grammo del composito solido viene chiamata rapporto di assorbimento). Quindi è stato ottenuto un componente catalizzatore (A) sospeso in esame.

(b) Polimerizzazione dell'etilene

L'atmosfera interna di un'autoclave in acciaio inossidabile avente un volume interno di 2 litri ed equipaggiata con



un agitatore magnetico, è stata ben rimpiazzata con azoto, 1,2 litri di esano sono stati ivi caricati e la temperatura interna è stata portata ad 80°C. Dopodiché, come componente catalizzatore (B), sono stati successivamente aggiunti 0,23 g (1,2 mmoli di tri-*i*-butilalluminio e la torbida contenente 11,6 mg del componente catalizzatore (A) ottenuto in (a). Dopo che la pressione interna dell'autoclave è stata portata a 1 kg/cm²G sono stati aggiunti 4 kg/cm² di idrogeno e, mentre l'etilene veniva continuamente aggiunto così che la pressione interna dell'autoclave poteva essere di 11,0 kg/cm²/g, la polimerizzazione veniva condotta per 1,5 ore. Dopo il completamento della polimerizzazione, la miscela è stata raffreddata, il gas non reagito essendo espulso, la torbida di polietilene è stata rimossa ed il prodotto è stato separato dal solvente per filtrazione ed è stato essiccato.

Come risultato, sino ottenuti 402 g di polietilene avente un indice di fluidità di 0,47 g/10 min, un HLMI/MI di 48 ed una densità di massa di 0,39 g/cm³. La quantità prodotta per grammo del componente di catalizzatore solido (A) (da qui in poi chiamata attività) era di 40200 g/g. Il diametro medio delle particelle era di 290 μm, la proporzione delle particelle fini avente un diametro particellare di 105 μm o meno (da qui in poi chiamato contenuto in particelle fini) era del 6,3% in peso, Δ era 0,19 e il grado di sbriciolamento era 10 0%.



ESEMPI DA 2 A 6

L'esempio 1 è stato ripetuto ad eccezione del fatto che le quantità assorbite di butene-1 ed etilene in 20 g del composto solido ottenuto nell'esempio di riferimento 1, sono state cambiate come mostrato nella Tabella 1; e nell'esempio 4, prima che venisse caricato l'etilene, sono stati caricati nell'autoclave $0,5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ di idrogeno, e nell'esempio 6 non è stato usato butene-1, e nell'esempio 5 la temperatura interna è stata ottenuta a 45°C , sono stati aggiunti 4 ml di butene-1 e, dopo che l'etilene è stato aggiunto ad una velocità di 50 mlg/mon per 30 min, la temperatura è stata tenuta a 45°C per 30 min, preparando perciò i componenti catalizzatori (A).

La polimerizzazione dell'etilene veniva condotta nella stessa maniera che nell'esempio 1 ed i risultati della polimerizzazione sono mostrati nella Tabella 1.



Tabella 1

Esempio	Metodo di preparazione del composto solido	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Attività (g/g)
1	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,06	etilene	0,1	40200
2	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,12	etilene	0,1	47800
3	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,30	etilene	0,1	42000
4	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,12	etilene	0,1	42300
5	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,12	etilene	0,1	51000
6	Esempio di riferimento 1	etilene	0,2			42300



Tabella 1 (continuazione)

Esempio	MI (g/10 min)	$\frac{\text{HLMI}}{\text{MI}}$	Densità della mas- sa (g/cm ³)	Contenuto in particel- le fini (%)	σ	Granulome- tria media (μm)	Rapporto di sbriciolamento (%)
1	0,47	48	0,39	6,3	0,19	290	0
2	0,47	47	0,40	7,9	0,19	270	0
3	0,47	51	0,40	8,0	0,14	260	0
4	0,46	49	0,42	8,3	0,22	290	0
5	0,22	51	0,40	5,4	0,19	260	10
6	0,26	51	0,31	7,5	0,21	250	5



ESEMPIO DI RIFERIMENTO 2

(a) Preparazione di un composito solido

L'esempio di riferimento 1 è stato ripetuto ad eccezione del fatto che la quantità di tetrabutossido di titanio è stata cambiata in 28 g (0,082 moli), preparando perciò una soluzione Mg-Ti.

Quindi, nella stessa maniera che nell'esempio di riferimento 1, una soluzione in esano al 30% di cloruro di dietilalluminio (0,82 moli), 99 g di metilidropolissilossano (avente una viscosità di 30 centistoke a 25°C) (1,65 grammi atomici in termini di silicio) e 3060 ml di una soluzione in esano al 50% di dicloruro di i-butilluminio sono stati aggiunti in 2 ore. Dopo il completamento dell'aggiunta, la miscela è stata sottoposta ad agitazione per 1 ora a 70°C. È stato aggiunto esano al prodotto ed il prodotto è stato lavato 15 volte per decantazione. Quindi, è stata ottenuta una torbida di un solido composito sospeso in esano (contenente 197 g del solido composito A). Una parte della torbida è stata prelevata, il liquido supernatante è stato rimosso, il composito solido è stato essiccato sotto atmosfera di azoto ed è stata condotta l'analisi elementare per trovare che Ti era il 2,0% in peso.

ESEMPI DA 7 A 9

L'esempio 1 è stato ripetuto ad eccezione del fatto che negli esempi 7 e 8 le quantità assorbite di 4-metil-pentene-1



ed etilene in 20 g del composito solido ottenuto nell'esempio di riferimento 2, sono state cambiate come mostrato nella Tabella 1, e nell'esempio 9, la quantità assorbita di butene-1 ed etilene in 20 g del composito solido ottenuto nell'esempio di riferimento 2, sono stati cambiati come mostrato nella Tabella 1, preparando perciò il componente catalizzatore (A).

La polimerizzazione dell'etilene sarà quindi condotta nella stessa maniera che nell'esempio 1, ed i risultati sono mostrati nella Tabella 2.

ESEMPIO DI RIFERIMENTO 3

(a) Preparazione di un composito solido

L'esempio di riferimento 1 è stato ripetuto ad eccezione del fatto che la quantità di tetrabutossido di titanio è stata cambiata in 140 g (0,41 moli), preparando perciò una soluzione Mg-Ti.

Quindi, nella stessa maniera che nell'esempio di riferimento 1, una soluzione in esano al 30% di dicloruro di dietilalluminio (3,3, moli), 248 g di metilidropolissilossano (avente una viscosità di circa 30 centistoke a 25°C) (4,12 grammi atomici in termini di silicio) e 2075 ml di una soluzione in esano a 50% di dicloruro di i-butill alluminio sono stati aggiunti in 2 ore. Dopo il completamento dell'aggiunta, la miscela è stata sottoposta ad agitazione per 1 ora a 70°C. E' stato aggiunto esano al prodotto ed il prodotto è stato lavato 15 volte per decantazione. Quindi, è stata ottenuta u-



na torbida di un composto solido sospeso in esano (contenente 265 g del composto solido A). Una parte della torbida è stata prelevata, il liquido supernatante è stato rimosso, il composto solido è stato essiccato sotto atmosfera di azoto ed è stata condotta l'analisi elementare per trovare che Ti era il 6,9% in peso.

ESEMPI DA 10 A 12

L'esempio 1 è stato ripetuto ad eccezione del fatto che la quantità assorbita di propilene nell'esempio 10, le quantità assorbite di butene-1 ed etilene nell'esempio 11 e la quantità assorbita di etilene nell'esempio 12, rispettivamente, in 20 g del composto solido ottenuto nell'esempio di riferimento 3, sono state cambiate come mostrato nella Tabella 2, preparando così il componente catalizzatore (A).

La polimerizzazione dell'etilene è stata quindi condotta nella stessa maniera che nell'esempio 1 ed i risultati sono mostrati nella Tabella 2.



Tabella 2

Esempio	Metodo di preparazione del composito sottile	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Attività (g/g)
7	Esempio di riferimento 2	4-metilpentene-1	0,1	etilene	0,2	32000
8	Esempio di riferimento 2	4-metilpentene-1	0,2	etilene	0,1	33200
9	Esempio di riferimento 2	butene-1	0,1	etilene	0,2	34700
10	Esempio di riferimento 2	propilene	3,0			32500
11	Esempio di riferimento 2	butene-1	0,05	etilene	0,1	36700
12	Esempio di riferimento 2	etilene	0,15			36700



Tabella 2 (continuazione)

Esempio	MI (g/10 min)	$\frac{HMI}{MI}$	Densità della massa (g/cm ³)	Contenuto in particelle fine (%)	σ	Granulome- tria media (μm)	Rapporto di sbriciolamen- to (%)
7	0,42	54	0,42	6,3	0,20	260	0
8	0,54	54	0,36	7,1	0,22	260	0
9	0,17	58	0,38	3,8	0,20	330	0
10	0,48	54	0,42	0,9	0,21	710	0
11	1,11	33	0,43	0,2	0,18	710	0
12	1,22	32	0,42	0,2	0,18	720	10



ESEMPI COMPARATIVI DA 1 A 5

Nell'esempio comparativo 1, il composito solido ottenuto nell'esempio di riferimento 1 è stato usato al posto del componente catalizzatore (A).

Nell'esempio comparativo 2, invece il componente catalizzatore (A), si è fatto uso di uno ottenuto seguendo l'esempio 1, ad eccezione del fatto che le quantità assorbite di butene-1 ed etilene in 20 g del composito solido ottenuto nell'esempio di riferimento 1, erano state cambiate come mostrato nella Tabella 3.

Nell'esempio comparativo 5, invece del componente catalizzatore (A), si è fatto uso di uno ottenuto seguendo l'esempio 1, ad eccezione del fatto che la quantità assorbita di propilene in 20 g del composito solido ottenuto come nell'esempio di riferimento 1, era stata cambiata come mostrato nella Tabella 3. Tuttavia, negli esempi comparativi 2 e 5, prima dell'aggiunta della olefina, venivano rispettivamente aggiunti 16 mmoli e 29 mmoli di triisobutilalluminio.

Negli esempi comparativi 3 e 4, venivano usati, invece del componente catalizzatore (A), quelli ottenuti, rispettivamente, negli esempi di riferimento 2 e 3.

La polimerizzazione dell'etilene veniva condotta nella stessa maniera che nell'esempio 1. I risultati della polimerizzazione vengono mostrati nella Tabella 3. Negli esempi comparativi, il rapporto di sbriciolamento diventava ampio, e



nell'esempio comparativo 2, il diametro particellare diventava piccolo, e negli esempi comparativi 2 e 5, la distribuzione della taglia particellare diventava ampia.

2
3
4

2
3
4



Tabella 3

Esempio comparativo	Metodo di preparazione del composito solido	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Tipo di α -olefina	Rapporto di assorbimento (g/g)	Attività (g/g)
1	Esempio di riferimento 1					47200
2 *	Esempio di riferimento 1	butene-1	0,06	etilene	0,1	42400
3	Esempio di riferimento 1					33900
4	Esempio di riferimento 1					33900
5 *	Esempio di riferimento 1	propilene	3,0			34100

* Negli esempi comparativi 2 e 5, prima dell'aggiunta dell'olefina, sono state aggiunte 16 mmoli e 29 mmoli di triisobutilalluminio, rispettivamente.



Tabella 3 (continuazione)

Esempio comparativo	MI (g/10 min)	$\frac{HMI}{MI}$	Densità della massa (g/cm ³)	Contenuto in particelle fini (%)	σ	Granulometria media (μ m)	Rapporto di sbriciolamento (%)
1	0,52	49	0,33	13,5	0,16	170	30
2 *	0,31	51	0,39	14,1	0,27	220	5
3	0,51	54	0,33	14,0	0,20	200	35
4	1,43	32	0,43	2,3	0,18	520	25
5 *	0,77	33	0,40	5,1	0,27	640	15

* Negli esempi comparativi 2 e 5 prima dell'aggiunta dell'olefina, sono state aggiunte 16 mmoli e 29 mmoli di triisobutilalluminio, rispettivamente.



RIVENDICAZIONI

1. Un metodo per produrre una poliolefina, che comprende la polimerizzazione di almeno una olefina in presenza di un sistema catalizzatore comprendente:

(A) un componente catalizzatore preparato portando l'etilene e/o una α -olefina a contatto con un composto solido ottenuto facendo reagire un prodotto di reazione prodotto facendo reagire una soluzione uniforme contenente

(i) almeno un membro scelto dal gruppo comprendente magnesio metallico ed un composto organico idrossilato, e composti organici di magnesio contenenti ossigeno e

(ii) almeno un composto organico del titanio contenente ossigeno con

(iii) almeno un composto di organoalluminio e/o

(iv) almeno un composto di silicio, con

(v) almeno un composto di alogenuro di alluminio, permettendo così all'etilene e/o alla α -olefina di assorbirsi nel composto solido, e

(B) almeno un componente catalizzatore scelto dal gruppo comprendente composti organometallici di metalli dei gruppi Ia, IIa, IIb, IIIb e IVb della tavola periodica.

2. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale i reattivi (i) sono almeno un membro scelto dal gruppo comprendente magnesio metallico ed alcoli, organosilanoli o fenoli, ed alcossidi di magnesio, alchilalcossidi di magnesio, idroal-

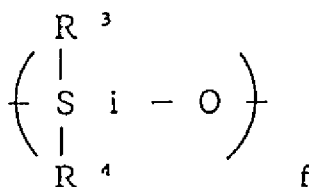


cossidi di magnesio, fenossidi di magnesio, carbossilati di magnesio, ossimati di magnesio, idrossamati di magnesio, sali di idrossilamina di magnesio, silanolati di magnesio e alcos-
sidi complessi di magnesio con altri metalli;

il reattivo (ii) è un composto avente la formula di $[TiO_a(OR^2)_b]_m$ nella quale R^2 è un gruppo alchile, lineare o ramificato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio, un gruppo cicloalchile, un gruppo arilalchile, un gruppo arile ed un gruppo alchilarile, a e b sono tali che $a \geq 0$ e $b > 0$ e sono numeri conformi alla valenza del titanio, e m è un numero intero;

il reattivo (iii) è un composto avente la formula di R^1_3Al o $R^1_nAlY_{3-n}$, nella quale R^1 può essere uguale o differente ed è un gruppo alchile avente da 1 a 20 atomi di carbonio, Y è un gruppo alcossi avente da 1 a 20 atomi di carbonio, un gruppo arilossi, un gruppo cicloalcossi oppure un atomo di alogeno, ed n è un numero con $1 \leq n < 3$;

il reattivo (iv) è un polissilossano avente una struttura lineare, ciclica o tridimensionale, che include un tipo o due tipi di unità ripetitive aventi la formula,





(dove R^3 e R^4 possono essere uguali o differenti e ciascuno rappresenta un gruppo alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arile, idrogeno, alogeno, un gruppo alcossi avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arilossi oppure un residuo di acido grasso, che può legarsi al silicio, e f è un numero intero di da 1 a 10.000, escludendo il caso in cui tutti gli R^3 ed R^4 sono idrogeno o alogeno), oppure un silano avente la formula di $H_q Si_r R_s^5 X_t$ (dove R^5 è un gruppo alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arile, un gruppo alcossi avente da 1 a 12 atomi di carbonio, un gruppo arilossi oppure un residuo di acido grasso, che può legarsi al silicio, X è lo stesso o differente alogeno, q , s , e t sono ciascuno un numero intero escluso lo 0, r è un numero naturale e $q + s + t = 2r + 2$ o $2r$);

il reattivo (v) è un composto di alogenuro di alluminio avente la formula di $R_z^6 AlX_{3-z}$, nella quale R^6 è un gruppo idrocarburico avente da 1 a 20 atomi di carbonio, X è un atomo di alogeno e Z è un numero tale che $0 \leq z < 3$; e

il componente (B) è almeno un composto organometallico scelto dal gruppo comprendente un alchilmetallo C_{1-20} , un idruro di alchilmetallo C_{1-20} , un alogenuro di alchilmetallo C_{1-20} , un alcossido di alchilmetallo C_{1-20} ed un composto di organoalluminio ottenuto per reazione di un trialchilalluminio avente un gruppo alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio oppure un idruro di dialchilalluminio con una diolefina aven-



te da 4 a 20 atomi di carbonio.

3. Il metodo secondo la rivendicazione 2, nel quale il metallo del componente (B) venne scelto dal gruppo comprendente litio, magnesio, zinco, stagno e alluminio.

4. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale la α -olefina portata a contatto con il composito solido è almeno un membro scelto dal gruppo comprendente propilene, 1-butene, 1-pentene, 3-metil-1-pentene, 2-metil-1-pentene, 4-metil-1-pentene e 1-ottene.

5. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale la quantità totale di etilene e α -olefina da assorbirsi tramite contatto con il composito solido è nell'intervallo di da 0,001 a 20 parti in peso per parti in peso del composito solido.

6. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il trattamento di contatto viene condotto ad una temperatura nell'intervallo di da -50 a 150°C.

7. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il componente catalizzatore (A) viene utilizzato ad una concentrazione di da 0,001 a 2,5 mmoli in termini di atomi di titanio per litro di un solvente o per litro di un reattore, e del composto organometallico del componente (B) viene utilizzato ad una concentrazione di da 0,02 a 50 mmoli per litro di un solvente o per litro di un reattore.

8. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale l'o-



lefina da polimerizzare è almeno una α -olefina avente la formula $R-CH=CH_2$ (dove R rappresenta idrogeno o un gruppo alchile lineare o ramificato e sostituito o non sostituito, avente da 1 a 10 atomi di carbonio), ed una miscela di α -olefina e di un diene.

9. Il metodo secondo la rivendicazione 8, nel quale la α -olefina è almeno un membro scelto dal gruppo comprendente etilene, propilene, 1-butene, 1-pentene, 4-metil-1-pentene e 1-ottene, ed il diene è almeno uno di butadiene ed isoprene.

10. Il metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale la polimerizzazione viene condotta continuativamente o in maniera discontinua ad una temperatura di da 20 a 110°C, sotto pressione ridotta di da 1,5 a 50 kg/cm²G.

Angelo Libbani

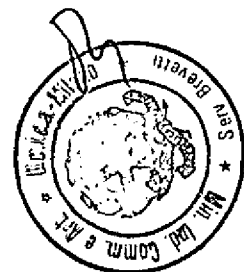
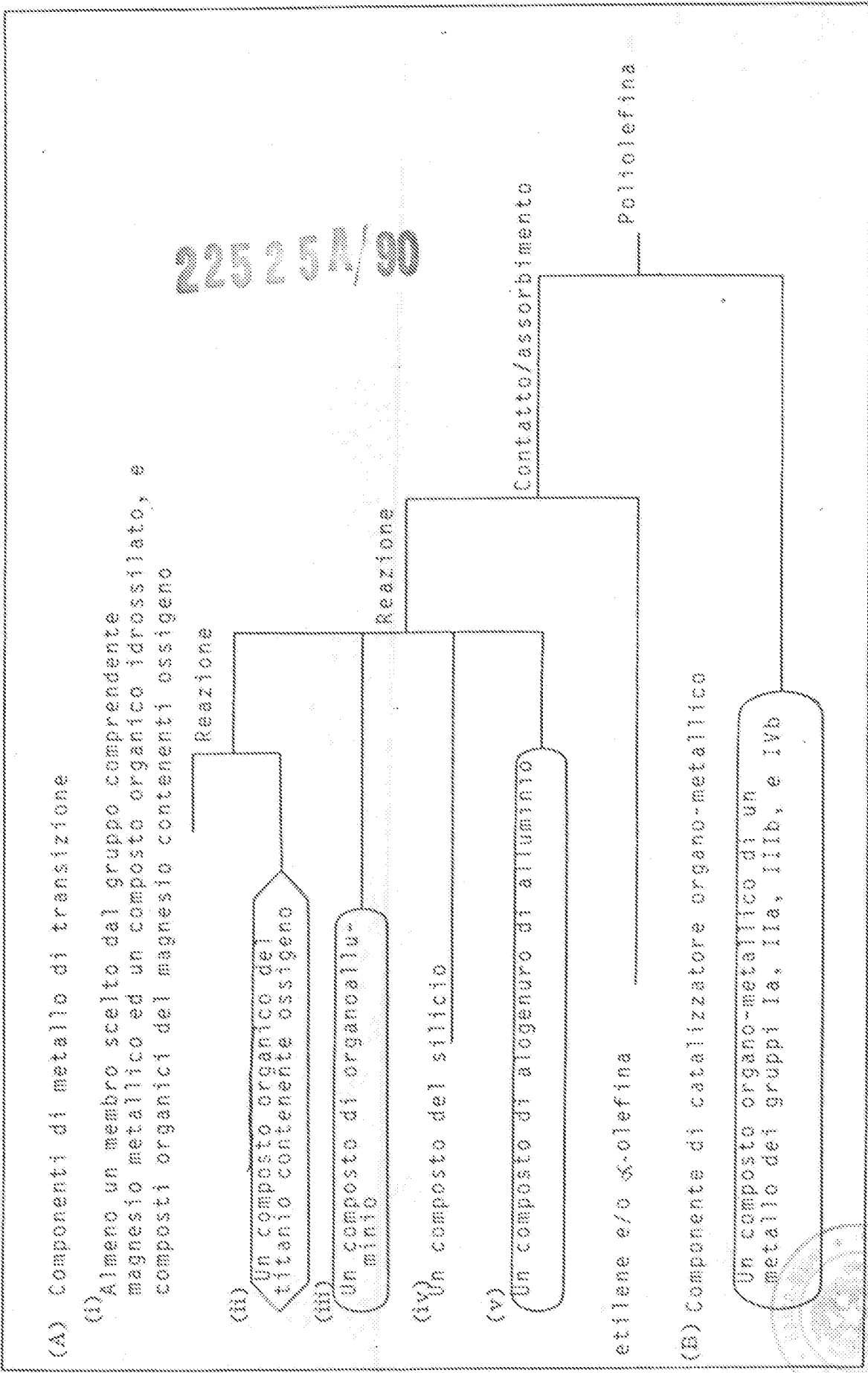


FIGURA I

22525A/90



Amfor Bulgarda

