



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003137598/04, 20.02.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.02.2002

(30) Конвенционный приоритет:  
29.05.2001 US 60/294,186

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2005

(45) Опубликовано: 20.07.2006 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 0743326 B1, 20.11.1996. US 4303771,  
01.12.1981. RU 1614750 A3, 15.12.1990. RU  
2091393 C1, 27.09.1997. RU 2156260 C2,  
20.09.2000. EP 0712869 A1, 22.05.1996.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
29.12.2003

(86) Заявка РСТ:  
US 02/05020 (20.02.2002)

(87) Публикация РСТ:  
WO 02/096957 (05.12.2002)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ЧЕН Линфенг (US),  
КЕМП Ричард А. (US),  
НЕМЗЕК Томас Л. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЮНИОН КАРБАЙД КЕМИКАЛЗ ЭНД ПЛАСТИКС  
ТЕКНОЛОДЖИ КОРПОРЕЙШН (US)

## (54) КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения композиции твердого прокатализатора для использования в каталитической композиции типа Циглера-Натта для полимеризации, прокатализаторам для использования в образовании таких каталитических композиций, способам их получения и к способам их применения для получения олефинового полимера. Описан способ получения композиции твердого прокатализатора для использования в композиции прокатализатора Циглера-Натта для полимеризации олефинов, включающий контактирование композиции-предшественника, содержащей соединение магния, с соединением, являющимся галогенидом титана, и внутренним

донором электронов, отделение твердого прокатализатора от реакционной среды, экстрагирование композиции твердого прокатализатора путем ее контактирования один или несколько раз с жидким разбавителем, а также способ (вариант), включающий перед экстрагированием композиции стадию сушки твердого прокатализатора. Описана также композиция твердого прокатализатора для использования в каталитической композиции типа Циглера-Натта для полимеризации олефинов. Технический эффект - получение каталитических композиций, используемых в получении полимеров  $\alpha$ -олефинов, имеющих сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций и повышенную жесткость. Катализаторы имеют

более высокую продуктивность и дают полимеры  $\alpha$ -олефинов, имеющие более высокую объемную плотность, дают возможность использовать сниженные уровни водорода для

достижения эквивалентной молекулярной массы полимера, требуют сниженных количеств агентов регулирования селективности и дают полимеры, имеющие сниженное содержание олигомеров. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 11 табл.

RU 2 2 8 0 0 4 3 C 2

RU 2 2 8 0 0 4 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08F 4/654* (2006.01)*C08F 4/658* (2006.01)*C08F 10/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003137598/04, 20.02.2002**(24) Effective date for property rights: **20.02.2002**(30) Priority:  
**29.05.2001 US 60/294,186**(43) Application published: **20.04.2005**(45) Date of publication: **20.07.2006 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **29.12.2003**(86) PCT application:  
**US 02/05020 (20.02.2002)**(87) PCT publication:  
**WO 02/096957 (05.12.2002)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**ChEN Linfeng (US),  
KEMP Richard A. (US),  
NEMZEK Tomas L. (US)**

(73) Proprietor(s):

**JuNION KARBAJD KEMIKALZ EhND PLASTIKS  
TEKNOLODZhI KORPOREJShN (US)**

**(54) CATALYTIC COMPOSITIONS FOR POLYMERIZATION OF THE OLEFINS AND THE METHOD OF PRODUCTION OF THE CATALYTIC COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; petrochemical industry; methods of production of the composition of the solid procatalytic agent for utilization in the catalytic compositions for polymerization.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the method of production of: the composition of the solid procatalytic agent for usage in the Ziegler-Natta type catalytic composition for polymerization; to the procatalytic agents for usage in the formation of the similar catalytic compositions; to the methods of their production and to the methods of their application for production of the olefinic polymer. The invention presents the method of production of the composition of the solid procatalytic agent for usage in the composition of the Ziegler-Natta procatalytic agent for polymerization of the olefins providing for: contacting the predecessor composition containing the magnesium compound with the compound being the titanium halogenide and the internal donor of electrons; separation of the solid procatalytic agent from the

reactionary medium; the extraction of the composition of the solid procatalytic agent by its contacting one or several times with the liquid dilutant. The invention also presents the method (a version) providing for the phase of the solid procatalytic agent drying before the extraction of the composition. The invention also presents the description of the composition of the solid procatalytic agent for the usage in the Ziegler-Natta type catalytic composition for polymerization of olefins. The technical result of the invention is production of the catalytic compositions used in the production of the polymeric compounds of  $\alpha$ -olefins, having the reduced contents of the xylene-soluble fractions and the heightened rigidity. The catalytic agents have the higher productivity and produce the polymers of  $\alpha$ -olefins having the higher volumetric possibility to use the reduced levels of hydrogen for achievement of the equivalent molecular mass of the polymer, need the reduced quantities of the agents of regulation of selectivity and produce the polymers having the reduced contents of oligomers.

EFFECT: the invention ensures production of the catalytic compositions for production of the polymeric compounds of  $\alpha$ -olefins with the reduced share of the xylene-soluble fractions, heightened

rigidity, higher productivity, producing the polymers of  $\alpha$ -olefins with the reduced share of oligomers.  
9 cl, 11 tbl, 90 ex

R U 2 2 8 0 0 4 3 C 2

R U 2 2 8 0 0 4 3 C 2

Настоящее изобретение относится к улучшенным каталитическим композициям типа Циглера-Натта для полимеризации, прокатализаторам для использования в образовании таких каталитических композиций, способам получения таких каталитических композиций и прокатализаторов и к способам применения таких каталитических композиций для

5 получения олефинового полимера.

Полимеры и сополимеры низших  $\alpha$ -олефинов, в частности, этилена, пропилена и бутилена, широко используются в мире. Указанные полимерные продукты обычно являются относительно дешевыми в изготовлении, и они обладают рядом коммерчески полезных свойств. Когда полимеризуется этилен, процесс является относительно

10 несложным в том отношении, что на вид продукта не влияет, каким образом молекулы этилена присоединяются к растущей полимерной цепи в процессе полимеризации. Полимерный продукт этилена обычно не существует в стереоизомерных формах.

Когда, однако, полимеризуется пропилен, наличие боковых метильных групп на полимерной цепи обеспечивает возможность нескольких стереоструктур в зависимости от

15 того, каким образом молекулы пропилена присоединяются к растущей цепи. Большая часть коммерческого полипропилена является результатом стереорегулярного присоединения молекул пропилена в изотактической конфигурации. Молекулы полимера, имеющие большое количество стерео-иррегулярных пропиленовых звеньев, являются аморфными, или некристаллическими, и указанная форма является менее желательной, чем

20 изотактическая форма. В случае присутствия в значительной пропорции некристаллический полимер должен быть удален для обеспечения более желательного высококристаллического материала. Такой некристаллический полимер часто называют в технике "атактическим", хотя фактически он содержит и атактические, и короткие изотактические, и короткие синдиотактические, и регио-иррегулярные олигомерные

25 молекулы.

Степень регулярности полипропилена может быть измерена путем определения процентного содержания полимера, растворимого в растворителе, таком как ксилол. Говорят, что стереорегулярные полипропиленовые полимеры, имеющие высокое процентное содержание атактического полимера, имеют высокую долю фракций,

30 растворимых в ксилоле. Высокое количество атактического полимера имеет тенденцию снижать кристалличность и, соответственно, жесткость (модуль упругости при изгибе) полимера.

Известно, что количество атактического полимера, образованного в процессе полимеризации, может быть снижено (что также известно, как увеличение

35 стереоселективности полимеризации) использованием агента регулирования селективности (SCA), также называемого внешним донором электронов. Подходящие SCA включают силановые соединения, в частности, дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS), циклопентилтриметоксисилан (CPTMS) или дициклогексилдиметоксисилан (DCHDMS), рассмотренные в US-A-4990479, US-A-5438110 и в других документах.

Каталитические композиции типа Циглера-Натта для полимеризации олефинов обычно содержат твердый компонент, содержащий магний, титан и галогеновые фрагменты в сочетании с внутренним донором электронов (называемым "прокатализатором"),

40 веществом, которое способно к превращению прокатализатора в активный катализатор полимеризации (называемым "сокатализатором"), и (если используется для полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов с получением регулярных полимеров) SCA, или внешним донором электронов. Подходящие внутренние доноры электронов включают ароматические сложные моно- или диэфиры или их производные простые эфиры, такие как бензоаты, фталаты и их простые  $C_{1-4}$ -алкиловые эфиры. Традиционные сокатализаторы включают

45 алюминийтриалкилы, такие как триэтилалюминий или триизобутилалюминий, и алюмоксаны. Сокатализатор может быть скомбинирован или образовывать комплекс с частью или со всем внутренним донором электронов, агентом регулирования селективности, или с тем и другим, при необходимости. Хотя изменения в любом из указанных каталитических компонентов будут влиять на характеристики получаемого

50

катализатора, прокатализатором является компонент, который покажет обладание наибольшей возможностью модификации с получением большей каталитической активности.

Литература изобилует описаниями, относящимися к различным известным способам получения прокатализаторов. Примеры включают US-A-5247032, US-A-5247031, US-A-5229342, US-A-5153158, US-A-5151399, US-A-5146028, US-A-5106806, US-A-5082907, US-A-5077357, US-A-5066738, US-A-5066737, US-A-5034361, US-A-5028671, US-A-4990479, US-A-4927797, US-A-4829037, US-A-4816433, US-A-4728705, US-A-4548915, US-A-4547476, US-A-4540679, US-A-4472521, US-A-4460701, US-A-4442276 и US-A-4330649. Одним предпочтительным способом среди вышеуказанных описаний является способ образования предшественника из смеси диалкоголятов магния и алкоголятов титана, которые взаимодействуют с тетрахлоридом титана (хлорируются) в присутствии спирта, ароматического гидроксидного соединения и ароматического растворителя, особенно, хлорбензола. Таким способом выделяют твердый высокопористый предшественник посредством селективного осаждения при удалении спирта из раствора. Также среди вышеуказанных описаний US-A-4829037 раскрывает термообработку прокатализатора в присутствии или в отсутствие растворителя, а также промывку получаемого прокатализатора множество раз н-гептаном между стадиями хлорирования и после хлорирования.

Согласно настоящему изобретению предлагается способ получения композиции твердого прокатализатора для использования в каталитической композиции типа Циглера-Натта для полимеризации олефинов, причем указанный способ включает: контактирование композиции-предшественника, содержащей соединение магния, с соединением галогенида титана и внутренним донором электронов в любом порядке в подходящей реакционной среде с получением композиции твердого прокатализатора; отделение твердого прокатализатора от реакционной среды; экстрагирование композиции твердого прокатализатора при ее контактировании один или несколько раз с жидким разбавителем при повышенной температуре в течение периода времени, достаточного для получения композиции твердого прокатализатора, имеющей сниженное содержание титана по сравнению с содержанием титана в композиции твердого прокатализатора до указанной экстракции; и извлечение композиции твердого прокатализатора.

Также в настоящее изобретение включены твердые прокатализаторы, полученные в результате вышеуказанных способов получения, катализаторы полимеризации олефинов, содержащие одну или несколько вышеуказанных композиций прокатализаторов, сокатализаторы и агент регулирования селективности, улучшенный способ полимеризации олефинов, включающий контактирование олефинового мономера в присутствии вышеуказанной каталитической композиции, а также получаемые полиолефиновые полимеры.

Каталитические композиции по настоящему изобретению используются в получении полимеров  $\alpha$ -олефинов, имеющих сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций и повышенную жесткость, что подтверждается повышенным модулем упругости, особенно, модулем упругости при изгибе. Катализаторы изобретения также имеют более высокую продуктивность и дают полимеры  $\alpha$ -олефинов, имеющие более высокую объемную плотность. Кроме того, они дают возможность использовать сниженные уровни водорода для достижения эквивалентной молекулярной массы полимера, требуют сниженные количества агентов регулирования селективности и дают полимеры, имеющие сниженное содержание олигомеров.

Все ссылки на периодическую систему элементов здесь относятся к периодической системе элементов, опубликованной и размноженной издательством CRC Press, Inc., 1999. Также любая ссылка на группу или группы относится к группе или группам, как отражено в указанной периодической системе элементов, использующей IUPAC-систему для нумерации групп. Для целей практики патентования изобретений в Соединенных Штатах

Америки содержание любого патента, заявки на патент или публикации, упоминаемых здесь, тем самым включено в настоящую заявку посредством ссылки во всей полноте, особенно, по отношению к описанию структур, способов синтеза и общих сведений данной области техники. Термин "включающий" при использовании здесь по отношению к композиции или смеси не предполагает исключения дополнительного присутствия любого другого соединения или компонента. Термин "ароматический" или "арил" относится к многоатомной циклической кольцевой системе, содержащей  $(4\delta+2)$   $\pi$ -электронов, где  $\delta$  представляет целое число, большее или равное 1.

Везде в данном описании и формуле изобретения фраза "сырая масса, содержащая твердый прокатализатор" означает массу твердого материала и жидкого материала, в котором количество присутствующей жидкости составляет, предпочтительно, более примерно 10% масс. и, предпочтительно, менее примерно 20% масс. по отношению к общей массе материала. Сырой массой, предпочтительно, является фильтровальный осадок, остающийся на фильтре после того, как твердый прокатализатор отделяют от реакционной среды, используемой при его получении. Выражение "сырая масса" указывает, что твердую массу не сушат пропусканием горячего воздуха или азота через массу, вакуумной сушкой или другим способом сушки сырой массы. Все части и проценты приведены по массе, если иное не указано или не является общепринятым в технике.

Как указано выше, предшественники прокатализатора полимеризации олефинов, используемые в изобретении, содержат соединение магния. Примеры включают безводный хлорид магния, диалкоголяты магния или карбоксилированные диалкоголяты магния. Предпочтительным соединением магния является диэтоксимагний. Также могут присутствовать дополнительные компоненты, особенно, соединения титана. Предпочтительные предшественники содержат одно или несколько соединений магния и одно или несколько соединений титана, особенно, соединения в виде смешанного магний-и титан-алкоголята, арилоксида или галогенида. Различные способы получения соединений предшественника прокатализатора известны в технике. Указанные способы описаны, среди прочего, в US-A-5034361, US-A-5082907, US-A-5151399, US-A-5229342, US-A-5106806, US-A-5146028, US-A-5066737, US-A-5077357, US-A-4442276, US-A-4540679, US-A-4547476, US-A-4460701, US-A-4816433, US-A-4829037, US-A-4927797, US-A-4990479, US-A-5066738, US-A-5028671, US-A-5153158, US-A-5247031 и US-A-5247032. В частности, получению может способствовать использование одного или нескольких соединений, называемых "отсекающими агентами" (clipping agents), которые способствуют образованию специальных композиций. Примеры подходящих отсекающих агентов включают триалкилбораты, особенно, триэтилборат, фенольные соединения и силаны.

Предпочтительным предшественником прокатализатора для использования в настоящем изобретении является смешанное соединение магния/титана формулы  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f(ED)_g$ , в которой  $R^e$  представляет алифатический или ароматический углеводородный радикал, имеющий 1-14 углеродных атомов, или  $COR'$ , где  $R'$  представляет алифатический или ароматический углеводородный радикал, имеющий 1-14 углеродных атомов; каждая  $OR^e$ -группа является одинаковой или различной;  $X$  независимо представляет хлор, бром или йод;  $ED$  представляет донор электронов;  $d$  равно 1-36, предпочтительно, 1-10, наиболее предпочтительно, 2-6;  $e$  равно 0-12, предпочтительно, 1-10, наиболее предпочтительно, 2-10;  $f$  равно 1-40, предпочтительно, 1-10, наиболее предпочтительно, 1-6; и  $g$  равно 0,1-3, предпочтительно, 0,5-2,5, наиболее предпочтительно, 1-2.

Вышеуказанное смешанное соединение магния/титана и необязательный донор электронов превращаются в твердый прокатализатор при дальнейшем взаимодействии с соединением галогенида титана. Подходящие галогениды титана имеют формулу  $Ti(OR^e)_jX_h$ , в которой  $R^e$  и  $X$  являются такими, как определено выше;  $j$  равно 0, 1 или 2;  $h$  представляет целое число от 1 до 4; и  $(j+h)=3$  или 4. Если только донор электронов уже не введен в предшественник в достаточном количестве, то он может быть введен отдельно до, в процессе или после взаимодействия с соединением галогенида титана.

Любой способ получения, извлечения и хранения твердого предшественника является подходящим для использования в настоящем изобретении.

Одним подходящим способом превращения предшественника прокатализатора в прокатализатор полимеризации является взаимодействие предшественника с галогенидом титана, необязательным углеводородом или галогенуглеводородом и донором электронов (если он еще не присутствует). Предпочтительным галогенидом титана является тетрахлорид титана.

Необязательный углеводород или галогенуглеводород, используемый в получении прокатализатора полимеризации олефинов, предпочтительно, содержит до 12 углеродных атомов включительно, более предпочтительно, до 9 углеродных атомов включительно. Типичные примеры углеводородов включают пентан, октан, бензол, толуол, ксилол, алкилбензолы и т.п. Типичные примеры алифатических галогенуглеводородов включают метиленхлорид, метиленбромид, хлороформ, тетрахлорид углерода, 1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлорэтан, трихлорциклогексан, дихлорфторметан и тетрахлороктан. Типичные примеры ароматических галогенуглеводородов включают хлорбензол, бромбензол, дихлорбензолы и хлортолуолы. Из алифатических галогенуглеводородов предпочтительными являются соединения, содержащие, по меньшей мере, два хлоридных заместителя, причем тетрахлорид углерода и 1,1,2-трихлорэтан являются наиболее предпочтительными. Из ароматических галогенуглеводородов особенно предпочтительным является хлорбензол.

Любой донор электронов может быть использован в настоящем изобретении, если только он способен превращать предшественник в прокатализатор. Подходящими донорами электронов являются доноры электронов, свободные от активных атомов водорода, которые традиционно используются в образовании титансодержащих прокатализаторов. Особенно предпочтительные доноры электронов включают простые эфиры, сложные эфиры, амины, имины, нитрилы, фосфины, стибины и арсины. Более предпочтительными донорами электронов, однако, являются сложные эфиры карбоновых кислот или их производные - простые эфиры, особенно, сложные алкилэфиры ароматических монокарбоновых кислот или дикарбоновых кислот и их производные - простые эфиры. Примерами таких доноров электронов являются метилбензоат, этилбензоат, этил-пара-этоксibenзоат, этил-пара-метоксибензоат, диэтилфталат, диметилнафталиндикарбоксилат, диизобутилфталат ((DIBP)(ДИБФ)), диизопропилтерефталат. Донором электронов может быть простое соединение или смесь соединений, но, предпочтительно, донором электронов является простое соединение. Из предпочтительных доноров электронов - сложных эфиров особенно предпочтительными являются этилбензоат, этил-пара-этоксibenзоат и диизобутилфталат.

Способ, по которому взаимодействуют предшественник прокатализатора, необязательный углеводород или галогенуглеводород и донор электронов, не является критическим. В одном варианте галогенид титана вводят в смесь донора электронов и предшественника прокатализатора. Более предпочтительно, однако, донор электронов сначала смешивают с галогенидом четырехвалентного титана и необязательным галогенуглеводородом, и полученную смесь используют для взаимодействия с предшественником прокатализатора. Другие методики также являются подходящими, если это желательно.

Получаемый твердый продукт может быть дополнительно галогенирован при взаимодействии с дополнительным количеством титангалогенидного соединения, если это требуется, и дополнительно галогенуглеводорода. Две процедуры могут быть объединены или использованы отдельно. Кроме того, часто используется введение кислотного хлорида, такого как бензоилхлорид или фталоилхлорид, отдельно или в комбинации с вышеуказанными последующими обработками, для дополнительного облегчения замещения алкоголятных остатков галогенидными остатками. Указанное замещение, или галогенирование, хорошо известно в технике, и специалисты в данной области техники способны выполнить такое замещение с использованием хорошо известных способов.

В предпочтительном варианте смесь предшественника прокатализатора, галогенида



титана, донора электронов и необязательного галогенуглеводорода поддерживают при повышенной температуре, например, при температуре до примерно 150°C, в течение некоторого периода времени. Наилучшие результаты получают, если материалы взаимодействуют сначала при температуре, равной или близкой к температуре окружающей среды, а затем нагреваются. Обеспечивают достаточное количество галогенида титана для превращения, по меньшей мере, части и, предпочтительно, по меньшей мере, значительной части алкогольных остатков предшественника прокатализатора в галогенидные группы. Указанное замещение проводят за одну или несколько операций взаимодействия, каждую из которых проводят в течение периода времени, составляющего от нескольких минут до нескольких часов, и предпочтительным является присутствие галогенуглеводорода в процессе каждого взаимодействия. Обычно обеспечивают достаточное количество донора электронов, так что мольное отношение донора электронов к магнию, присутствующему в твердом предшественнике прокатализатора, составляет от примерно 0,01:1 до примерно 3:1, предпочтительно, от примерно 0,05:1 до примерно 2,0:1.

После образования твердого прокатализатора, включая вышеуказанную последующую обработку замещением, материал твердого прокатализатора отделяют от реакционной среды, предпочтительно фильтрованием с получением сырого остатка на фильтре. Сырой остаток на фильтре затем желательным образом промывают для удаления непрореагировавшего галогенида титана, и он может быть высушен для удаления остаточной жидкости, если это требуется. Сырой промытый остаток на фильтре, содержащий твердый прокатализатор, затем экстрагируют один или несколько раз, как рассмотрено ранее, для снижения содержания титана в конечном прокатализаторе.

Экстракция включает контактирование сырой массы, содержащей прокатализатор, предпочтительно, остаток на фильтре, с жидким разбавителем и повышение температуры смеси выше комнатной температуры. Напротив, процедуры промывки, или ополаскивания, не используют повышенные температуры. Используемый конкретный жидкий разбавитель, предельную температуру, при которой ополаскивают смесь, и период времени, в течение которого смесь выдерживают при повышенной температуре, выбирают так, что полученный конечный твердый прокатализатор имеет содержание титана ниже, чем общее содержание титана в материале твердого прокатализатора, присутствующего в твердом прокатализаторе до экстракции. Затем твердый прокатализатор и экстрагирующую жидкость разделяют. Это является особенно предпочтительным при взаимодействии смеси при температуре выше 45°C, предпочтительно, выше 85°C, более предпочтительно, выше 115°C, и наиболее предпочтительно, выше 120°C, до примерно 300°C, более предпочтительно, до примерно 200°C, и наиболее предпочтительно, до примерно 150°C.

Альтернативный вариант изобретения предполагает отделение материала твердого прокатализатора от реакционной среды и сушку материала до вышеуказанной операции экстракции. Высушенный материал затем взаимодействует с жидким разбавителем, как рассмотрено ранее, и смесь нагревают при повышенной температуре. В данном варианте изобретения температура предпочтительно составляет выше примерно 115°C, предпочтительно, выше примерно 120°C, и еще более предпочтительно, выше 125°C. Еще более предпочтительно, чтобы температура составляла выше примерно 125°C и ниже примерно 200°C.

Предпочтительно, в настоящем изобретении используют в качестве экстрагирующего растворителя тот же разбавитель, который был использован при превращении предшественника в твердый прокатализатор. Предпочтительные экстрагирующие растворители включают алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводороды, их галогенированные производные и их смеси. Типичные примеры алифатических углеводородов включают пентан, октан и т.п. Типичные примеры циклоалифатических углеводородов включают циклопентан, циклогексан, циклооктан и т.п. Типичные примеры ароматических углеводородов включают бензол, алкилбензолы, диалкилбензолы и т.п. Типичные примеры галогенированных производных согласно

вышеуказанному включают метиленхлорид, метиленбромид, хлороформ, тетрахлорид углерода, 1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлорэтан, трихлорциклогексан, дихлорфторметан, тетрахлороктан, хлорбензол, бромбензол, дихлорбензол, хлортолуол и т.п. Особенно предпочтительные алифатические углеводороды включают пентан, изопентан, октан и

5 изооктан. Особенно предпочтительные ароматические углеводороды включают бензол, толуол и ксилол. Особенно предпочтительные галогенуглеводороды включают тетрахлорид углерода, 1,1,2-трихлорэтан и хлорированные бензолы. В наиболее высокой степени предпочтительными экстрагирующими растворителями являются ароматические углеводороды и галогенуглеводороды, особенно, толуол, ксилол, этилбензол, хлорбензол

10 и дихлорбензол. Желательно, чтобы выбранный экстрагирующий растворитель имел точку кипения, равную или выше температуры, используемой в экстракции, с тем, чтобы избежать использования оборудования высокого давления.

Используемым количеством экстрагирующего растворителя может быть любое эффективное количество, способное удалять титановые частицы из твердого

15 прокатализатора. Предпочтительно, экстрагирующий растворитель используют в количестве в интервале от 0,1 до примерно 1000 мл/г материала твердого прокатализатора. Более предпочтительно, используемое количество экстрагирующего растворителя находится в интервале от примерно 1 до примерно 500 мл/г твердого прокатализатора, и наиболее предпочтительно, от примерно 5 до примерно 50 мл/г

20 твердого прокатализатора.

Период времени, в течение которого взаимодействуют материал твердого прокатализатора и экстрагирующий растворитель, не является критическим, если только он является достаточным для удаления титановых частиц из материала твердого прокатализатора. Не существует верхнего предела длительности взаимодействия с точки

25 зрения эффективности, но экономические соображения обычно влияют на длительность периода взаимодействия компонентов друг с другом. Предпочтительно, компоненты взаимодействуют от примерно 2 мин до примерно 3 дней, более предпочтительно, от примерно 5 мин до примерно 1 дня, и наиболее предпочтительно, от примерно 15 мин до примерно 2 ч. Могут требоваться более длительные периоды взаимодействия и/или

30 повторных экстракций, если используются более низкие температуры экстракции или менее эффективные экстрагирующие растворители. Экстракцию можно проводить при любом подходящем давлении, но, предпочтительно, используют атмосферное давление или повышенное давление.

Обычно неэкстрагированные твердые прокатализаторы имеют содержание титана от

35 примерно 2,5% до примерно 6%, как определено плазменно-эмиссионной спектроскопией. Экстрагированный твердый прокатализатор настоящего изобретения, однако, предпочтительно имеет меньшее содержание титана на величину до 75% масс., более предпочтительно, на величину до 50% масс., и наиболее предпочтительно, на величину от примерно 5 до примерно 75% масс. меньшее содержание титана. Экстракция может быть

40 повторена любое число раз для того, чтобы получить желаемое содержание титана в твердом прокатализаторе.

После экстракции согласно настоящему изобретению жидкий разбавитель, содержащий экстрагированные частицы титана, и твердый прокатализатор разделяют, обычно

45 фильтрованием. Для того чтобы удалить экстрагирующий растворитель, твердый прокатализатор может быть промыт жидкостью, иной чем жидкий разбавитель, используемый в экстракции, или при условиях, отобранных так, чтобы не удалять дополнительные количества титанового соединения. Обычно экстрагированный твердый прокатализатор промывают один или несколько раз алифатическим углеводородом, таким как изопентан, изооктан, изогексан, гексан, пентан или октан. Компонент твердого

50 прокатализатора затем может быть отделен и высушен или суспендирован в углеводороде, особенно относительно тяжелом углеводороде, таком как минеральное масло. Получаемый экстрагированный твердый прокатализатор желательно находится в виде пористых частиц. Экстрагированный твердый прокатализатор, соответственно, имеет содержание титана от

примерно 0,15% масс. до примерно 3,00% масс. по отношению к общей массе сухого вещества прокатализатора, предпочтительно, от примерно 0,6% масс. до примерно 2,0% масс., и наиболее предпочтительно, от примерно 0,75% масс. до примерно 1,85% масс. Массовое отношение титана к магнию в экстрагированном твердом прокатализаторе в

удобном случае находится между примерно 1:12 и примерно 1:350, предпочтительно, между примерно 1:20 и примерно 1:80, и наиболее предпочтительно, между примерно 1:22 и 1:65. Внутренний донор электронов присутствует в экстрагированном твердом прокатализаторе при соотношении внутреннего донора электронов и магния от примерно 0,005:1 до примерно 1:1, предпочтительно, от примерно 0,04:1 до примерно 0,4:1.

Обычно ожидают, что снижение содержания титана в прокатализаторе будет ухудшать активность конечного катализатора. Хотя некоторое снижение активности может действительно иметь место, каталитическая активность неожиданно, в зависимости от других переменных параметров полимеризации, часто является сравнимой или даже выше, чем у катализаторов, полученных из неэкстрагированных твердых прокатализаторов. Кроме того, было установлено, что катализаторы, полученные из экстрагированных твердых прокатализаторов согласно настоящему изобретению, являются способными производить олефиновые полимеры, особенно, полимеры, содержащие один или несколько  $\alpha$ -C<sub>3-8</sub>-олефинов, и особенно пропилен, имеющие резко сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций (XS). Т.е. полученный конечный полимер имеет намного меньшее процентное содержание нежелательного атактического полимера. Предпочтительно, прокатализатор дает в результате катализатор, который производит гомополимер пропилена, имеющий более чем 25% сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций по сравнению с гомополимером пропилена, полученным с помощью идентичного в другом отношении катализатора, полученного из неэкстрагированного прокатализатора. Более предпочтительно, полимер имеет более чем на 30% сниженное, и наиболее предпочтительно, более чем на 50% сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций. Указанные преимущества, а также дополнительные преимущества являются ожидаемыми согласно настоящему изобретению. Причина достижения таких преимуществ может быть результатом измененных физических или химических свойств твердых прокатализаторов, таким как изменение площади поверхности или предпочтительное удаление специфической вредной формы титанового соединения, а не фактическое снижение содержания титана, хотя измерение такого снижения значения титана точно определяет степень состава экстрагированного твердого прокатализатора, достигнутого способом изобретения.

Полимер, полученный с использованием катализаторов, образованных из композиций прокатализатора настоящего изобретения, является также более жестким (имеет более высокий модуль упругости при изгибе), как следствие более низкого содержания растворимых в ксилоле фракций. Предпочтительно, прокатализатор по изобретению дает в результате катализатор, который производит полимер, имеющий более чем на 5% увеличенный модуль упругости при изгибе, определенный согласно ASTM D-790, по сравнению с полимером, полученным с помощью идентичного в другом отношении катализатора, полученного из неэкстрагированного прокатализатора. Более предпочтительно, полимер имеет более чем на 10%, и наиболее предпочтительно, более чем на 15% увеличенный модуль упругости при изгибе. Наиболее высокопредпочтительным полимером является полипропилен.

Кроме того, полимерный продукт согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет более высокую объемную плотность по сравнению с полимером, полученным при использовании идентичного в другом отношении катализатора, полученного из неэкстрагированного твердого прокатализатора. Более высокая объемная плотность может привести к увеличению скорости изготовления. Предпочтительно, экстрагированный твердый прокатализатор дает катализатор, который производит полимер, имеющий более чем на 5% увеличенную объемную плотность по сравнению с полимером, полученным с помощью идентичного в другом отношении катализатора, полученного из

неэкстрагированного прокатализатора. Более предпочтительно, полимер имеет более чем на 10%, и наиболее предпочтительно, более чем на 15% увеличенную объемную плотность.

Катализаторы, образованные из экстрагированных прокатализаторов по изобретению, также предпочтительно используют меньше водорода для получения полимера при данной текучести расплава. Соответственно, считается, что такие катализаторы являются более чувствительными к водороду. Катализатор, который является более чувствительным к водороду, может дать более широкий ряд продуктов. Предпочтительно, катализатор, образованный из настоящего прокатализатора, обеспечивает эквивалентные характеристики с не менее чем 5% снижением использования водорода, более предпочтительно, не менее чем 10% снижением использования водорода, по сравнению с идентичным в другом отношении катализатором, полученным из неэкстрагированного твердого прокатализатора в одинаковых условиях получения.

Кроме того, катализаторы, полученные из экстрагированных твердых прокатализаторов согласно настоящему изобретению, также предпочтительно дают полимеры, имеющие более низкое содержание олигомеров, которые являются нежелательными побочными продуктами полимеризации. Предпочтительно, катализаторы, полученные из экстрагированных твердых прокатализаторов согласно изобретению, производят полимеры, имеющие более чем на 5% сниженное содержание олигомеров, по сравнению с полимером, полученным с помощью идентичного в другом отношении катализатора, полученного из неэкстрагированного твердого прокатализатора. Более предпочтительно, полимер имеет более чем на 10% сниженное, и наиболее предпочтительно, более чем на 15% сниженное содержание олигомеров.

Наконец, в предпочтительном варианте катализаторы, полученные из экстрагированных прокатализаторов согласно данному изобретению, обычно обладают более высокой производительностью в расчете либо на массу титана, либо на общую массу катализатора по сравнению с катализаторами, полученными из неэкстрагированных твердых прокатализаторов. Предпочтительно, катализаторы согласно настоящему изобретению имеют не менее чем на 10% увеличенную производительность, более предпочтительно, не менее чем на 15% увеличенную, и наиболее предпочтительно, не менее чем на 20% увеличенную производительность, по сравнению с катализаторами, полученными из неэкстрагированных твердых прокатализаторов.

В предпочтительном варианте изобретения экстракция может быть объединена с реакцией замещения, использующей соединение галогенидной соли, одновременно с данной экстракцией или до нее. Подходящие галогенидные соединения включают такие соединения, которые способны удалять титановые частицы из материала твердого прокатализатора без ухудшающего воздействия на получаемые свойства катализатора. Предпочтительно, соединение галогенидной соли является растворимым в среде, которая содержит прокатализатор и компоненты предшественника. Соединение галогенидной соли (если оно отличается от соединения галогенида титана, использованного при получении настоящего твердого прокатализатора) может быть использовано само по себе, или оно может образовать комплекс с другим соединением, таким как внутренний донор электронов.

Если требуется, в вышеуказанном замещении может быть использовано более чем одно соединение галогенидной соли. Если используются образующие комплекс галогенидные соли, желательно, чтобы  $TiCl_4$  или другая не образующая комплекс галогенидная соль также присутствовали в смеси замещения. Стадия вышеуказанного замещения может быть скомбинирована с данной операцией экстракции, если требуется. Однако, при комбинировании такого замещения с использованием  $TiCl_4$  в качестве одного из соединений галогенидной соли, с данной процедурой экстракции должно быть уделено внимание рабочим условиям, которые приводят к экстракции титановых частиц из твердого прокатализатора. Т.е. количество  $TiCl_4$ , используемое в комбинации экстракция - замещение, должно быть меньше, чем количество, которое присутствует при равновесии,

так чтобы имело место итоговое удаление титановых частиц из твердого прокатализатора. Предпочтительно, количество  $TiCl_4$ , присутствующее в экстрагирующей жидкости или жидкости, применяемой для экстракции/замещения, составляет менее 3%, более предпочтительно, менее 1%, наиболее предпочтительно, менее 0,5%, по отношению к

5 массе экстрагирующего растворителя или жидкости, применяемой для экстракции/замещения. Было установлено, что присутствие небольшого количества  $TiCl_4$  в среде замещения является желательным для снижения ухудшающего воздействия, вызванного высвобождением донора электронов из прокатализатора в процессе замещения.

10 Подходящие соединения галогенидной соли для вышеуказанной операции замещения включают:  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $VOCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SiCl_4$ , дициклопентилдихлорсилан и их смеси. Также могут быть использованы растворимые комплексы таких галогенидов металлов, образующие комплексы с соответствующими лигандами, такими как диизобутилфталат (DIBP). Примеры включают  $ZrCl_4(DIBP)$  и  $VCl_4(DIBP)$ .

15 Экстрагированный и необязательно замещенный твердый прокатализатор служит в качестве одного компонента каталитической композиции типа Циглера-Натта в комбинации с сокатализатором и агентом регулирования селективности. Компонент сокатализатора, используемый в каталитической системе типа Циглера-Натта, может быть выбран из любых известных активаторов каталитических систем для полимеризации олефинов,

20 использующих галогенид титана, особенно, алюмоорганических соединений. Примеры включают соединения триалкилалюминия, алкилалюминийалкоголятные соединения и алкилалюминийгалогенидные соединения. Предпочтительными являются такие соединения из вышеуказанного перечня, в которых каждый алкил независимо имеет от 1 до 6 углеродных атомов включительно. Предпочтительными алюмоорганическими

25 сокатализаторами являются свободные галогениды, и особенно предпочтительными являются такие соединения триалкилалюминия, в которых каждая из алкильных групп независимо содержит от 1 до 6 углеродных атомов.

Предпочтительными соединениями триалкилалюминия являются триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий и диэтилгексилалюминий.

30 Триэтилалюминий является наиболее предпочтительным сокатализатором. Алюмоорганический сокатализатор предпочтительно используют при мольном соотношении Al и Ti в прокатализаторе от примерно 1:1 до примерно 150:1, но более предпочтительно при мольном соотношении от примерно 10:1 до примерно 100:1.

Конечным компонентом каталитической композиции типа Циглера-Натта является агент

35 регулирования селективности (SCA), или внешний донор электронов. Типичными SCA являются те, которые традиционно используются в сочетании с Ti-содержащими катализаторами типа Циглера-Натта. Иллюстрацией подходящих агентов регулирования селективности являются классы доноров электронов, используемых в получении прокатализаторов, как описано выше, а также кремнийорганические соединения,

40 содержащие, по меньшей мере, одну связь Si-O-C. Подходящие соединения кремния включают соединения формулы  $R^1_m SiY_n X_p$ , в которой:  $R^1$  представляет углеводород, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов; Y представляет  $-OR^2$  или  $-OCOR^2$ , где  $R^2$  представляет углеводород, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов; X

45 представляет водород или галоген; m представляет целое число, имеющее значение от 0 до 3; n представляет целое число, имеющее значение от 1 до 4; p представляет целое число, имеющее значение от 0 до 3 и, предпочтительно, 0; и  $(m+n+p)=4$ .  $R^1$  должен быть таким, чтобы имелся, по меньшей мере, один атом углерода в алкиле, не являющийся первичным, и, предпочтительно, таким, чтобы атом углерода, не являющийся первичным,

50 был присоединен непосредственно к атому Si. Примеры  $R^1$  включают циклопентил, трет-бутил, изопропил или циклогексил. Примеры  $R^2$  включают этил, бутил, изопропил, фенил, бензил и трет-бутил. Примерами X являются Cl и H.

Каждый из  $R^1$  и  $R^2$  может быть одинаковым или различным и, если он является

многоатомным радикалом, может быть замещен любым заместителем, который является инертным в реакционных условиях, используемых в процессе полимеризации.

Предпочтительно,  $R^2$  содержит от 1 до 10 углеродных атомов, когда он является алифатическим, и может быть стерически затрудненной алифатической или

циклоалифатической группой. Когда  $R^2$  - ароматический, он может содержать от 6 до 10 углеродных атомов. Также могут использоваться соединения кремния, в которых два или более атомов Si связаны друг с другом O-атомом, такие как силоксаны или полисилоксаны, при условии, что также присутствует необходимая связь Si-O-C.

Предпочтительными агентами регулирования селективности являются

алкилалкоксисиланы, такие как этилдиэтоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, n-пропилтриметоксисилан и дициклопентилдиметоксисилан; алкиловые сложные диэфиры дикарбоновых кислот, такие как диэтилфталат или диизобутилфталат; и простые алкиловые эфиры сложных эфиров ароматических карбоновых кислот или простые алкиловые эфиры сложных диэфиров ароматических дикарбоновых кислот, такие как этил-пара-метоксибензоат или этил-пара-этоксibenзоат. В одном варианте изобретения вышеуказанный агент регулирования селективности может образовать, по меньшей мере, часть донора электронов, введенного в процессе получения прокатализатора. В альтернативном варианте агент регулирования селективности вводят только после образования прокатализатора, и его могут вводить одновременно или неодновременно с введением сокатализатора.

Поскольку катализаторы, полученные из экстрагированного твердого прокатализатора настоящего изобретения, являются более стереоселективными, чем катализаторы, полученные из идентичного в другом отношении неэкстрагированного твердого прокатализатора, требуется более низкий уровень агента регулирования селективности, чем при использовании традиционных катализаторов. Предпочтительно, количество агента регулирования селективности может быть снижено более чем на 20%, более предпочтительно, количество снижается более чем на 30%, и, наиболее предпочтительно, оно снижается более чем на примерно 50% и вплоть до значения примерно 99%. Снижение количества агента регулирования селективности рассчитано на количество агента регулирования селективности, которое потребовалось бы при использовании идентичного в другом отношении, но неэкстрагированного прокатализатора. Использование указанного снижения агента регулирования селективности может дать значительную экономию, в частности, если используют дорогостоящий агент регулирования селективности, подобный дициклопентилдиметоксисилану (DCPDMS). Агент регулирования селективности, предпочтительно, обеспечивают в количестве от 0,01 моль до примерно 100 моль на моль титана в прокатализаторе. Предпочтительные количества агента регулирования селективности составляют от примерно 0,5 моль до примерно 50 моль на моль титана в прокатализаторе.

Катализатор полимеризации олефинов получают любым подходящим способом взаимодействия экстрагированного твердого прокатализатора, сокатализатора и агента регулирования селективности. Способ взаимодействия не является критическим. Компоненты катализатора или их комбинации могут контактировать предварительно перед полимеризацией с образованием предварительно активированного катализатора, или компоненты могут контактировать одновременно с взаимодействием с олефиновым мономером. В одном варианте компоненты катализатора просто смешивают в подходящем сосуде, и полученный в результате предварительно образованный катализатор вводят в полимеризационный реактор, когда желательно инициирование полимеризации. В альтернативном варианте компоненты катализатора вводят в полимеризационный реактор, и катализатор образуется *in situ*. В последнем варианте компоненты катализатора могут быть введены в один полимеризационный реактор и форполимеризованы с одним или несколькими олефиновыми мономерами, а затем приведены в контакт с дополнительными олефиновыми мономерами, которые могут быть одинаковыми или отличными от олефиновых мономеров, используемых в форполимеризации. Последующая

полимеризация может иметь место в том же или в другом полимеризационном реакторе.

Катализатор полимеризации олефинов может быть использован в суспензионном, жидкофазном, газофазном или блочном способах полимеризации или способе полимеризации с жидким мономером, как известно в области техники полимеризации олефинов, или в комбинации таких способов. Полимеризацию предпочтительно проводят в полимеризационном реакторе с псевдооживленным слоем, однако при непрерывном взаимодействии альфа-олефина, имеющего 3-8 углеродных атомов, с тремя компонентами каталитической системы, т.е. твердым прокатализатором, сокатализатором и агентами регулирования селективности. В соответствии со способом дискретные порции компонентов катализатора непрерывно или полунепрерывно подают в реактор в каталитически эффективных количествах вместе с альфа-олефином и любыми дополнительными компонентами, тогда как полимерный продукт непрерывно или полунепрерывно удаляют из него. Реакторы с псевдооживленным слоем, подходящие для непрерывной полимеризации альфа-олефинов, описаны ранее и хорошо известны в технике. Подходящие реакторы с псевдооживленным слоем, используемые для указанной цели, описаны в US-A-4302565, US-A-4302566 и US-A-4303771 и в других публикациях.

Предпочтительно, иногда такие псевдооживленные слои работают с использованием рециркулированного потока непрореагировавшего мономера из реактора с псевдооживленным слоем. В данном контексте предпочтительно сконденсировать, по меньшей мере, часть рециркулированного потока. Дополнительно, жидкий конденсирующий агент также может быть введен в реакционную смесь. Вышеуказанные операции называются "конденсирующим режимом". Работа реактора с псевдооживленным слоем в конденсирующем режиме общеизвестна в технике и описана в US-A-4543399 и US-A-4588790 и других публикациях. Установлено, что использование конденсирующего режима является особенно пригодным для увеличения каталитической активности, снижения количества растворимых в ксилоле фракций в изотактическом полипропилене и для улучшения общих характеристик катализатора при использовании катализаторов, полученных согласно настоящему изобретению.

Конкретные методики и условия полимеризации являются общепринятыми, но способ полимеризации олефинов благодаря использованию в нем катализатора полимеризации, образованного из экстрагированных твердых прокатализаторов по изобретению, обеспечивает полиолефиновый продукт и, особенно, полипропиленовый продукт, имеющий относительно высокую объемную плотность, в количестве, которое отражает относительно высокую производительность катализатора полимеризации олефинов. Кроме того, полиолефиновый продукт по изобретению имеет сниженное содержание растворимых в ксилоле фракций по сравнению с полиолефином, полученным с помощью катализатора, полученного из неэкстрагированного, но идентичного в другом отношении прокатализатора.

Содержание растворимых в ксилоле фракций в полиолефиновых продуктах по изобретению, предпочтительно составляет меньше 5% масс., более предпочтительно, меньше 2,5% масс., и, наиболее предпочтительно, меньше 1,75% масс. Кроме того, полиолефиновый продукт предпочтительно содержит сниженные количества остатка катализатора. Предпочтительно, полимер имеет содержание титана менее примерно  $1 \times 10^{-3}\%$  масс., более предпочтительно, менее  $1 \times 10^{-4}\%$  масс., наиболее предпочтительно, менее  $5 \times 10^{-5}\%$  масс.

Когда в качестве агента регулирования селективности используют DCPDMS, полиолефиновые продукты изобретения предпочтительно обладают модулем упругости при изгибе не менее 265000 фунт/кв.дюйм (1830 МПа), предпочтительно, не менее 275000 фунт/кв.дюйм (1900 МПа) и, наиболее предпочтительно, не менее 280000 фунт/кв.дюйм (1930 МПа).

Продуктом полимеризации может быть любой продукт - гомополимер, сополимер, тройной сополимер и т.п. Обычно продуктом полимеризации является гомополимер, такой как полиэтилен или полипропилен, особенно полипропилен. Альтернативно, катализатор и способ изобретения используют в получении сополимеров, включая сополимеры этилена и

пропилена, такие как СЭП и ударопрочные сополимеры полипропилена, когда в процессе полимеризации подают два или более олефиновых мономера. Специалисты в данной области техники способны выполнить соответствующую полимеризацию гомополимеров, сополимеров, тройных сополимеров или других продуктов с использованием жидкофазных, суспензионных или газофазных реакционных условий с использованием предложенных здесь руководящих принципов.

Изобретение дополнительно иллюстрируется следующими примерами, которые не должны рассматриваться в качестве ограничения настоящего изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

В следующих примерах используют следующие методы испытаний для определения значений, приведенных в таблицах. В таблицах незаполненная клетка показывает, что для данной конкретной части эксперимента данные не были получены.

% Ti - процент титана определяют анализом катализаторов с использованием плазменно-эмиссионной спектроскопии.

Текущность расплава определяют с использованием метода ASTM 1238, условие L.

Объемную плотность определяют с использованием метода ASTM D1895.

XS - растворимые в ксилоле фракции, если не указано иное, определяют методом <sup>1</sup>H-ЯМР, как описано в US-A-5539309, или гравиметрическим XS-методом из 21 CFR 177.1520.

Содержание олигомеров C15, C21 определяют экстрагированием полимерного образца в течение ночи в хлороформном растворе, содержащем н-гексан в качестве внутреннего стандарта. Аликвоту экстракта встряхивают с метанолом и затем фильтруют с удалением любого осажденного высокомолекулярного полипропилена и твердых частиц.

Отфильтрованную жидкость затем вводят в капиллярную хроматографическую колонку с плавленным оксидом кремния с использованием введения в колонку на холоде.

Относительные количества экстрагированных компонентов рассчитывают по отношению к массе экстрагированного полимера.

Модулем упругости является модуль упругости при изгибе, определенный на состаренных (3 недели) полученных литьем под давлением образцах согласно ASTM D790A.

Условия полимеризации:

(1) Методика полимеризации (А): Методика полимеризации жидкого пропилена с перемешиванием

Жидкий пропилен (2,7 л) вводят в охлаждаемый 1-галлонный автоклав, который был высушен током азота при температуре выше 90°C. Автоклав с мешалкой поддерживают при температуре 62°C и затем вводят водород, SCA, 5,0% масс. раствора триэтилалюминия (TEAL) в гептане и прокатализатор в виде 5% масс. суспензии в минеральном масле. Условия полимеризации поддерживают в течение 60 мин при 67°C.

(2) Методика полимеризации (В): Методика газофазной полимеризации

Газофазную полимеризацию пропилена проводят в 14-дюймовом реакторе с псевдооживленным слоем. Реактор оборудован распределительной плитой, под которую вводят псевдооживляющий газ. Газ выходит через верх псевдооживленного слоя и транспортируется по трубопроводу к компрессору и холодильнику, который используют для регулирования температуры рециркулируемого газа с регулированием тем самым температуры в псевдооживленном слое. После охлаждения рециркулируемый газ затем повторно вводят ниже распределительной плиты. Мономер и водород подают отдельно в трубу рецикла.

Реактор с псевдооживленным слоем работает под общим давлением 415 фунт/кв.дюйм (3,0 МПа) с парциальным давлением пропилена 300 фунт/кв.дюйм (2 МПа). Используют скорость подачи газа (в расчете на единицу площади сечения аппарата) 1,3-1,4 фут/с (0,43 м/с) для псевдооживления 83 фунтов (38 кг) полимера. Производительность находится в интервале от 21 до 38 фунт/ч (9,5-17 кг/ч).

Суспензию прокатализатора дозируют шприцевым насосом в поток пропилена, поступающий со скоростью 5 фунт/ч (2,3 кг/ч), который транспортирует прокатализатор в



реактор. Растворы TEAL и SCA вводят отдельно в реактор в разных точках.

#### Сравнительный пример А

Прокатализатор А получают согласно патенту US 5093415. Соответственно,  $Mg(OEt)_2$  суспендируют в смеси 50:50 (по объему)  $TiCl_4$ :МСВ (моноклорбензол) (20 л/кг  $Mg(OEt)_2$ ) с DIBP (диизобутилфталат) (0,3 л/кг  $Mg(OEt)_2$ ). После того как смесь нагревают при 106°C в течение 60 мин, ее фильтруют. Полученную сырую массу суспендируют в смеси 50:50 (по объему)  $TiCl_4$ :МСВ (20 л/кг  $Mg(OEt)_2$ ) при 106°C в течение 30 мин, фильтруют и процесс повторяют один или несколько раз. Полученное твердое вещество ополаскивают изопентаном и затем сушат током теплого азота. Полученный прокатализатор содержит 2,70% масс. Ti.

Прокатализатор А (10,0 г сухого порошка) суспендируют в 100 мл безводного толуола при 100°C в течение 60 мин и затем фильтруют с удалением растворителя. Такую операцию экстракции с использованием 10 мл толуола/г прокатализатора повторяют 6 раз в течение различных периодов времени, и после каждой экстракции часть полученного материала твердого прокатализатора промывают пентаном 3 раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя и сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti в компоненте твердого прокатализатора. Результаты представлены в таблице 1.

| Таблица 1      |                                             |        |
|----------------|---------------------------------------------|--------|
| Прокатализатор | Обработка                                   | Ti (%) |
| A              | Стандартный катализатор                     | 2,70   |
| A1             | А контактирование с толуолом, 100°C 1 час   | 2,56   |
| A2             | A1 контактирование с толуолом, 100°C 1 час  | 2,44   |
| A3             | A2 контактирование с толуолом, 100°C 1 час  | 2,42   |
| A4             | A3 контактирование с толуолом, 100°C 1 час  | 2,31   |
| A5             | A4 контактирование с толуолом, 100°C 1 час  | 2,27   |
| A6             | A5 контактирование с толуолом, 100°C 3 час  | 2,07   |
| A7             | A6 контактирование с толуолом, 100°C 24 час | 1,87   |

Как видно из таблицы 1, требуется ряд последовательных операций контактирования для снижения содержания титана в прокатализаторе в любой заметной степени. Действительно, не бывает, что содержание титана в конце падает ниже 2%, пока конечный прокатализатор не экстрагируют в течение 24 ч при 100°C.

#### Пример В

Ряд прокатализаторов получают экстракцией при различных температурах с использованием различных количеств моноклорбензольного растворителя, исключая пример В21, где используемым растворителем является орто-ксилон. Исходный материал, количество растворителя и температура каждой экстракции приведены в таблице 2.

| Таблица 2      |                   |                                            |                                                   |              |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|
| Прокатализатор | Исходный материал | Температура и длительность контактирования | Использование растворителя (мл/г прокатализатора) | Ti (% масс.) |
| A              |                   | отсутствует                                |                                                   | 2,70         |
| B1             | A                 | 130°C, 1 час                               | 15,0                                              | 1,35         |
| B2             | B1                | 130°C, 1 час                               | 15,0                                              | 1,01         |
| B3             | B2                | 130°C, 4 час                               | 15,0                                              | 0,79         |
| B4             | B3                | 130°C, 16 час                              | 15,0                                              | 0,90         |
| B5             | A                 | 130°C, 1 час                               | 50,0                                              | 1,50         |
| B6             | B5                | 130°C, 1 час                               | 50,0                                              | 1,02         |
| B7             | B6                | 130°C, 4 час                               | 50,0                                              | 1,02         |
| B8             | A                 | 115°C, 1 час                               | 32,5                                              | 1,85         |
| B9             | B8                | 115°C, 1 час                               | 32,5                                              | 1,32         |
| B10            | B9                | 115°C, 4 час                               | 32,5                                              | 1,03         |
| B11            | B10               | 115°C, 16 час                              | 32,5                                              | 0,87         |
| B12            | A                 | 100°C, 1 час                               | 50,0                                              | 2,40         |

|     |     |               |      |      |
|-----|-----|---------------|------|------|
| B13 | B12 | 100°C, 1 час  | 50,0 | 2,18 |
| B14 | B13 | 100°C, 4 час  | 50,0 | 2,06 |
| B15 | B14 | 100°C, 16 час | 50,0 | 1,61 |
|     |     |               |      |      |
| B16 | A   | 100°C, 1 час  | 15,0 | 2,46 |
| B17 | B16 | 100°C, 1 час  | 15,0 | 1,93 |
| B18 | B17 | 100°C, 4 час  | 15,0 | 1,90 |
| B19 | B18 | 100°C, 16 час | 15,0 | 1,48 |
|     |     |               |      |      |
| A   |     | отсутствует   |      | 3,01 |
| B20 | A   | 130°C, 1 час  | 10,0 | 1,12 |
| B21 | B20 | 130°C, 4 час  | 10,0 | 1,76 |

Как можно видеть из вышеуказанной таблицы, контактирование прокатализатора с растворителем при температуре выше примерно 100°C обеспечивает большее удаление титана. В каждой из серий, где используется контактирование с растворителем при 100°C, проводят ряд последовательных экстракций с доведением уровня титана до ниже чем 2,0. Напротив, при 130°C для снижения количества титана на 1/2 от первоначального количества требуется только одна экстракция.

#### Пример С

В качестве контрольного опыта приблизительно 2,2 г  $Mg(OEt)_2$  суспендируют в объеме 55 мл смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :MCB с 0,74 мл DIBP при 110°C в течение 60 мин.

Полученную смесь фильтруют, пока она горячая. Извлеченные твердые вещества суспендируют в 55 мл свежей 50:50 смеси  $TiCl_4$ :MCB при 110°C в течение 60 мин.

Полученную смесь фильтруют, пока она горячая. Извлеченные твердые вещества хлорируют при суспендировании снова в 55 мл свежей смеси 50:50  $TiCl_4$ :MCB при 110°C в течение 30 мин. Полученную смесь фильтруют, пока она горячая, и твердые вещества извлекают. Твердые вещества ополаскивают три раза 70 мл изооктана при комнатной температуре с получением сырой массы, содержащей компонент твердого прокатализатора, и затем сушат в течение, по меньшей мере, двух часов в токе азота. Полученное таким образом содержание Ti в прокатализаторе, обозначенном буквой С в таблице 3, составляет 2,70% масс.

Приведенный выше способ получения прокатализатора С модифицируют добавлением стадии экстракции. Приблизительно 2,2 г  $Mg(OEt)_2$  суспендируют в объеме 55 мл смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :MCB с 0,74 мл DIBP при 110°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют, пока горячая. Извлеченные твердые вещества суспендируют в 55 мл свежей смеси 50:50  $TiCl_4$ :MCB при 110°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют, пока она горячая. Извлеченные твердые вещества снова суспендируют в 55 мл свежей смеси 50:50  $TiCl_4$ :MCB при 110°C в течение 30 мин. Полученную смесь фильтруют, пока она горячая, и твердые вещества ополаскивают 70 мл MCB при комнатной температуре с получением сырой массы, содержащей материал твердого прокатализатора. Сырую массу затем экстрагируют суспендированием 70 мл MCB при 110°C в течение 60 мин. Смесь фильтруют, пока она горячая. Твердые вещества ополаскивают три раза 70 мл изооктана при комнатной температуре и затем сушат в течение, по меньшей мере, двух часов в токе азота. Содержание Ti в полученном таким образом прокатализаторе, обозначенном буквой С1 в таблице 3, составляет 1,80% масс.

Повторяют вышеуказанную методику получения прокатализатора С1, за исключением того, что суспендирование в MCB при 110°C и последующую фильтрацию повторяют один раз. Содержание Ti в прокатализаторе, обозначенном буквой С2, составляет 1,10% масс.

Повторяют вышеуказанную методику получения прокатализатора С1, за исключением того, что суспендирование в MCB при 110°C и последующую фильтрацию повторяют дважды. Содержание Ti в прокатализаторе, обозначенном буквой С3, составляет 1,00% масс. Результаты анализов прокатализаторов С-С3 в данном примере приведены в

таблице 3.

| Таблица 3      |                                      |              |
|----------------|--------------------------------------|--------------|
| Прокатализатор | Обработка                            | Ti (% масс.) |
| C              | отсутствует                          | 2,7          |
| C1             | контактирование масса/МСВ, 110°C, 1х | 1,8          |
| C2             | контактирование масса/МСВ, 110°C, 2х | 1,1          |
| C3             | контактирование масса/МСВ, 110°C, 3х | 1,0          |

#### Полимеризация

Прокатализаторы, полученные в вышеуказанных сравнительных примерах А, В и С, используют для полимеризации пропилена в соответствии с методикой полимеризации (А). DCPDMS используют в качестве SCA. Результаты полимеризации представлены в таблице 4.

| Таблица 4 |                |              |               |                    |        |                             |
|-----------|----------------|--------------|---------------|--------------------|--------|-----------------------------|
| Прогон    | Прокатализатор | Ti (% масс.) | ПП (г/мкг Ti) | Текучесть расплава | XS (%) | Модуль, кфунт/кв.дюйм (МПа) |
| 1*        | A              | 2,70         | 0,82          | 5,29               | 1,6    | -                           |
| 2         | A1             | 2,56         | 0,99          | 0,70               | 1,1    | -                           |
| 3         | A2             | 2,44         | 0,84          | 0,27               | 1,6    | -                           |
| 4         | A3             | 2,42         | 0,94          | 2,04               | 1,1    | -                           |
| 5         | A4             | 2,31         | 1,2           | 3,14               | 1,3    | 184 (1,960)                 |
| 6         | A5             | 2,27         | 1,11          | 1,21               | 1,1    | -                           |
| 7         | A6             | 2,07         | 1,01          | 0,49               | 1,0    | -                           |
| 8         | A7             | 1,87         | 1,23          | 3,51               | 0,7    | 287 (1,980)                 |
| 9*        | C              | 2,7          | 0,96          | 0,7                | 1,8    | -                           |
| 10        | C1             | 1,8          | 1,14          | 0,49               | 1,7    | -                           |
| 11        | C2             | 1,1          | 1,2           | 1,56               | 1,0    | 266 (1,830)                 |
| 12        | C3             | 1,0          | 1,6           | 3,0                | 0,6    | 279 (1,920)                 |

\* сравнительный, не пример изобретения

Как можно видеть из приведенной выше таблицы, активность катализатора изобретения в расчете на г Ti увеличивается, хотя катализатор и содержит меньше титана. Следовательно, каждый грамм титана дает больше полипропилена. Кроме того, по мере того, как количество титана снижается, растворимые в ксилоле фракции значительно снижаются, и модуль упругости при изгибе полученного полимера увеличивается.

#### Примеры 1-17

Следующая серия примеров, результаты которых приведены в таблице 5, иллюстрирует преимущественные характеристики, достигнутые, когда ряд различных прокатализаторов подвергают обработке в соответствии с изобретением, по сравнению с такими же прокатализаторами, которые не были подвергнуты такой обработке. Прокатализаторы затем используют для полимеризации пропилена с использованием методики полимеризации (А) и различных соотношений SCA:Ti. Отдельные прокатализаторы (если не рассмотрено ранее) получают следующим образом:

Пример 3 (сравнительный). Прокатализатор D получают согласно патенту US 5652314. Соответственно, карбонизированный предшественник - диэтилат магния с SiO<sub>2</sub>-наполнителем суспендируют в смеси 50:50 (об/об) TiCl<sub>4</sub>:МСВ (13 л смеси/кг предшественника) с DIBP (0,2 л/кг предшественника). После нагревания смеси при 110°C в течение 60 мин ее фильтруют. Полученную сырую массу суспендируют в смеси 50:50 TiCl<sub>4</sub>:МСВ (13 л/кг предшественника) при 110°C в течение 60 мин и затем фильтруют. Указанную методику повторяют один раз в течение 30 мин вместо 60 мин. Полученное твердое вещество ополаскивают изопентаном и затем сушат током теплого азота. Полученный прокатализатор содержит 2,55% масс. Ti и дополнительно не обрабатывается перед использованием.

Пример 5. Приблизительно 400 мл 30% масс. суспензии прокатализатора D в минеральном масле промывают 500 мл изоктана при комнатной температуре с удалением минерального масла и затем фильтруют. После фильтрования полученное твердое вещество суспендируют в 1200 мл МСВ и нагревают до температуры 110°C, при которой

его выдерживают в течение 30 мин и затем фильтруют в горячем состоянии. Указанную операцию повторяют дважды. Полученное экстрагированное твердое вещество ополаскивают три раза 300 мл изооктана. Твердое вещество сушат в вакууме. Прокатализатор содержит 1,48% масс. Ti и обозначается как прокатализатор D1.

5      Пример 9 (сравнительный). Прокатализатор E получают согласно патенту US 5077357. Соответственно, смешанный предшественник, содержащий диэтилат магния и этилат/хлорид титана, соответствующий формуле  $Mg_3Ti(OC_2H_5)_8Cl_2$ , суспендируют в смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ (19 л смеси/кг предшественника) с DIBP (0,2 л/кг предшественника). После нагревания смеси при 113°C в течение 60 мин ее фильтруют.

10     Полученную сырую массу суспендируют в смеси 50:50  $TiCl_4$ :МСВ (19 л/кг предшественника) при 113°C в течение 30 мин, фильтруют и операцию повторяют более одного раза. Полученное твердое вещество ополаскивают изопентаном и затем сушат током теплого азота. Полученный прокатализатор содержит 2,76% масс. Ti и дополнительно не обрабатывается перед использованием.

15     Пример 11. Приблизительно 400 мл 30% масс. суспензии прокатализатора E в минеральном масле промывают 500 мл изооктана при комнатной температуре с удалением минерального масла и затем фильтруют. После фильтрования полученное твердое вещество суспендируют в 1200 мл МСВ и нагревают до температуры 130°C, при которой его выдерживают в течение 30 мин и затем фильтруют в горячем состоянии. Указанную  
20     операцию повторяют более двух раз. Полученное твердое вещество ополаскивают три раза 300 мл изооктана. Твердое вещество сушат в вакууме. Прокатализатор содержит 1,47% масс. Ti и обозначается как прокатализатор E1.

Пример 13 (сравнительный). Прокатализатор F получают при введении примерно 2,00 г хлорида алюминия в 40 мл толуола и затем при введении по каплям 1,73 мл  
25     метилтриэтоксисилана при перемешивании. Смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч и затем охлаждают до 5°C. Раствор, полученный при взаимодействии 3,84 мл хлорбутана и 0,89 г магниевой стружки в 20 мл диизобутилового эфира при 75°C в течение 24 ч, вводят по каплям в вышеуказанную реакционную смесь при перемешивании, и температуру  
30     реакционной смеси поддерживают в интервале от -5 до 0°C. После добавления температуру реакционной смеси медленно повышают, затем реакцию продолжают при 30 °C в течение 1 ч. Твердое вещество собирают фильтрованием с последующей промывкой толуолом и затем пентаном при температуре окружающей среды.

Примерно 2,5 г полученного таким образом твердого вещества суспендируют в 15 мл  
35     толуола, и затем в эту суспензию вводят 8,2 мл тетрахлорида титана и 0,6 мл ди-н-гептилфталата и проводят реакцию (хлорирование) при перемешивании при 90°C в течение 1 ч. Твердое вещество отделяют фильтрованием при той же температуре и промывают толуолом и затем пентаном при температуре окружающей среды. Полученное твердое вещество снова суспендируют в 15 мл толуола и 8,2 мл тетрахлорида титана, и  
40     затем проводят реакцию при перемешивании при 90°C в течение 1 ч. Твердое вещество отделяют фильтрованием при той же температуре, промывают толуолом и затем пентаном при температуре окружающей среды и сушат в вакууме. Содержание Ti в прокатализаторе составляет 3,82% масс., и он обозначается как прокатализатор F.

Пример 14. Приблизительно 2,0 г прокатализатора F суспендируют в 60 мл толуола.  
45     Реакционную смесь нагревают при 90°C в течение 30 мин. Твердое вещество собирают фильтрованием, промывают три раза 5 мл пентана и затем сушат в вакууме. Прокатализатор содержит 2,55% масс. Ti и обозначается как прокатализатор F1.

Пример 15 (сравнительный). Прокатализатор G получают суспендированием 3,0 г диэтилата магния в 60 мл смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ, дополнительно содержащей 1,25  
50     мл этилбензоата, при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии. Извлеченные твердые вещества суспендируют в 60 мл свежей смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии. Извлеченное твердое вещество снова суспендируют в 60 мл свежей смеси 50:

50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии и извлекают твердые вещества. Твердые вещества ополаскивают три раза 70 мл изоктана при комнатной температуре и затем сушат в течение не менее двух часов в токе азота. Содержание Ti в полученном таким образом прокатализаторе составляет 2,96% масс., и он обозначается как прокатализатор G.

Пример 16. Прокатализатор G1 получают суспендированием приблизительно 3,0 г диэтилата магния в смеси 60 мл 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ, дополнительно содержащей 1,25 мл этилбензоата, при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии. Извлеченные твердые вещества суспендируют в 60 мл свежей смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии. Извлеченные твердые вещества суспендируют снова в 60 мл свежей смеси 50:50 (об/об)  $TiCl_4$ :МСВ при 100°C в течение 60 мин. Полученную смесь фильтруют в горячем состоянии, и твердые вещества ополаскивают 70 мл МСВ при комнатной температуре. Твердое вещество экстрагируют суспендированием в 60 мл МСВ при 100°C в течение 30 мин. Смесь фильтруют в горячем состоянии. Твердые вещества ополаскивают три раза 70 мл изоктана при комнатной температуре и затем сушат в течение не менее двух часов в токе азота. Содержание Ti в полученном таким образом прокатализаторе (прокатализатор G1) составляет 2,09% масс. (см. табл.5).

| Таблица 5                              |                |                 |                             |                       |                         |         |                                |                                            |
|----------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| Пример                                 | Прокатализатор | Ti <sup>1</sup> | SCA                         | SCA/Ti<br>(моль/моль) | Активность<br>(г/мг Ti) | XS<br>1 | Текучесть расплава<br>(дг/мин) | Объемная<br>плотность (г/см <sup>3</sup> ) |
| 1*                                     | A              | 2,70            | Дициклопентилдиметоксисилан | 25                    | 0,75                    | 1,6     | 5,3                            | 0,31                                       |
| 2                                      | B9             | 1,32            | Дициклопентилдиметоксисилан | 25                    | 0,77                    | 0,9     | 5,0                            | 0,48                                       |
| 3*                                     | D              | 2,55            | Дициклопентилдиметоксисилан | 28                    | 1,34                    | 1,5     | 2,2                            | 0,37                                       |
| 4*                                     | D              | 2,55            | Дициклопентилдиметоксисилан | 1,3                   | 1,33                    | 2,9     | 2,1                            | 0,42                                       |
| 5                                      | D1             | 1,48            | Дициклопентилдиметоксисилан | 48                    | 1,46                    | 0,5     | 2,5                            | 0,45                                       |
| 6                                      | D1             | 1,48            | Дициклопентилдиметоксисилан | 3,1                   | 1,17                    | 0,9     | 1,6                            | 0,44                                       |
| 7                                      | D1             | 1,48            | Дициклопентилдиметоксисилан | 1,6                   | 1,66                    | 1,4     | 4,9                            | 0,42                                       |
| 8                                      | D1             | 1,48            | Дициклопентилдиметоксисилан | 1,0                   | 1,28                    | 1,5     | 4,5                            | 0,47                                       |
| 9*                                     | E              | 2,76            | Дициклопентилдиметоксисилан | 26                    | 0,84                    | 1,8     | 3,3                            | 0,40                                       |
| 10*                                    | E              | 2,76            | Дициклопентилдиметоксисилан | 1,1                   | 0,70                    | 3,8     | 1,6                            | 0,37                                       |
| 11                                     | E1             | 1,47            | Дициклопентилдиметоксисилан | 49                    | 1,00                    | 0,9     | 4,6                            | 0,44                                       |
| 12                                     | E1             | 1,47            | Дициклопентилдиметоксисилан | 2,1                   | 1,43                    | 1,3     | 4,1                            | 0,45                                       |
| 13*                                    | F              | 3,82            | Дициклопентилдиметоксисилан | 19                    | 0,63                    | 2,1     | 5,7                            | 0,38                                       |
| 14                                     | F1             | 2,55            | Дициклопентилдиметоксисилан | 28                    | 0,32                    | 1,4     | 4,5                            | 0,36                                       |
| 15*                                    | G              | 2,96            | ПЭЭБ                        | 34                    | 0,54                    | 3,9     | 1,8                            | 0,30                                       |
| 16                                     | G1             | 2,09            | ПЭЭБ                        | 48                    | 0,50                    | 2,3     | 4,8                            | 0,27                                       |
| 17                                     | G1             | 2,09            | ПЭЭБ                        | 12                    | 0,64                    | 2,5     | 2,5                            | 0,30                                       |
| * сравнительный, не пример изобретения |                |                 |                             |                       |                         |         |                                |                                            |
| <sup>1</sup> % масс                    |                |                 |                             |                       |                         |         |                                |                                            |

Как можно видеть таблицы 5, прокатализаторы, полученные способом изобретения, имеют значительно сниженное содержание Ti (A по сравнению с B9, D - с D1, E - с E1, F - с F1, G - с G1) и дают в результате каталитические композиции, имеющие значительно улучшенную селективность (что подтверждается сниженными XS) (1 по сравнению с 2, (3, 4) - с (5-8), (9, 10) - с (11, 12), 13 - с 14, 15 - с (16, 17)). Прокатализаторы изобретения также дают в результате катализаторы, которые производят полимер, имеющий увеличенную объемную плотность полимера (1 по сравнению с 2, (3, 4) - с (5, 8), (9, 10) - с (11, 12)). Хотя прокатализаторы по изобретению имеют значительно сниженное содержание Ti, указанные прокатализаторы обычно имеют увеличенную производительность на грамм Ti (1 по сравнению с 2, (3, 4) - с (5-8), (9, 10) - с (11, 12), 15 - с (16, 17)). Наконец, прокатализаторы по изобретению обеспечивают использование значительно меньшего количества внешнего донора электронов с достижением заданного содержания растворимых в ксилоле фракций (3 по сравнению с 8, 9 - с 12, 15 - с 17).

Примеры 18-37

Проводят ряд экспериментов по полимеризации с использованием различных

прокатализаторов в соответствии с методикой полимеризации (А). SCA представляет дициклопентилдиметоксисилан. Отдельные прокатализаторы, если не рассмотрено ранее, получают следующим образом. Результаты представлены в таблице 6.

Пример 18 (сравнительный). Прокатализатор Н получают по существу таким же образом, как прокатализатор D. Прокатализатор содержит 2,14% масс. Ti.

Пример 19. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора Н суспендируют в 30 мл МСВ при 110°C в течение 1 ч и затем фильтруют с удалением растворителя. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя. Затем твердое вещество сушат в вакууме и обозначают как прокатализатор Н1. Содержание Ti в полученном прокатализаторе составляет 1,25% масс.

Пример 20. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора Н суспендируют в 30 мл МСВ при 120°C в течение 1 ч и затем фильтруют с удалением растворителя. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя. Затем твердое вещество сушат в вакууме и обозначают как прокатализатор Н2. Содержание Ti в прокатализаторе составляет 1,08% масс.

Пример 21. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора Н суспендируют в 30 мл МСВ при 130°C в течение 1 ч и затем фильтруют с удалением растворителя. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя. Затем твердое вещество сушат в вакууме и обозначают как прокатализатор Н3. Содержание Ti в прокатализаторе составляет 0,89% масс.

Пример 22. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора Н суспендируют в 30 мл орто-ксилола при 130°C в течение 1 ч и затем фильтруют с удалением растворителя. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного орто-ксилола. Затем твердое вещество сушат в вакууме и обозначают как прокатализатор Н4. Содержание Ti в прокатализаторе Н4 составляет 1,03% масс.

Пример 23. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора D суспендируют в 30 мл МСВ при 110°C в течение 30 мин и затем фильтруют с удалением растворителя. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя. Затем твердое вещество сушат в вакууме и прокатализатор обозначают как прокатализатор D2. Содержание Ti в прокатализаторе составляет 1,68% масс.

Пример 24. Приблизительно 1,0 г высушенного прокатализатора D суспендируют в 30 мл МСВ при 110°C в течение 1 ч и затем фильтруют. Полученное экстрагированное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного растворителя. Затем твердое вещество сушат в вакууме и прокатализатор обозначают как прокатализатор D3. Содержание Ti в прокатализаторе составляет 1,52% масс.

| Таблица 6 |                |           |                  |                 |                                  |                       |                 |                           |                                         |
|-----------|----------------|-----------|------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------------------|
| Пример    | Прокатализатор | Время (ч) | Температура (°C) | Ti <sup>1</sup> | SCA <sup>2</sup> /Ti (моль/моль) | Активность (г/мкг Ti) | XS <sup>1</sup> | Текущая расплава (дг/мин) | Объемная плотность (г/см <sup>3</sup> ) |
| 18*       | Н              |           |                  | 2,14            |                                  |                       |                 |                           |                                         |
| 19        | Н1             | 1,0       | 110              | 1,25            |                                  |                       |                 |                           |                                         |
| 20        | Н2             | 1,0       | 120              | 1,08            |                                  |                       |                 |                           |                                         |
| 21        | Н3             | 1,0       | 130              | 0,89            |                                  |                       |                 |                           |                                         |
| 22        | Н4             | 1,0       | 130              | 1,03            |                                  |                       |                 |                           |                                         |
| 3*        | D              |           |                  | 2,55            | 28                               | 134                   | 1,5             | 22                        | 0,37                                    |
| 23        | D2             | 0,5       | 110              | 1,68            | 44                               | 0,94                  | 1,3             |                           |                                         |
| 24        | D3             | 1,0       | 110              | 1,52            | 47                               | 1,20                  | 1,2             |                           |                                         |
| 1*        | A              |           |                  | 2,70            | 25                               | 0,75                  | 1,6             | 5,3                       | 0,31                                    |
| 25        | A1             | 1,0       | 100              | 2,56            | 25                               | 0,45                  | 1,9             | 10,6                      | 0,40                                    |

|                                                     |    |      |     |      |    |      |     |     |      |
|-----------------------------------------------------|----|------|-----|------|----|------|-----|-----|------|
| 26                                                  | A2 | 2,0  | 100 | 2,44 | 25 |      |     |     |      |
| 27                                                  | A3 | 3,0  | 100 | 2,42 | 25 | 0,94 | 1,1 | 2,0 | 0,37 |
| 28                                                  | A4 | 4,0  | 100 | 2,31 | 25 | 1,20 | 1,3 | 3,1 | 0,42 |
| 29                                                  | A5 | 5,0  | 100 | 2,27 | 25 | 1,11 | 1,1 | 1,2 | 0,37 |
| 30                                                  | A6 | 8,0  | 100 | 2,07 | 25 | 1,01 | 1,0 | 0,5 | 0,36 |
| 31                                                  | A7 | 32,0 | 100 | 1,87 | 25 | 1,23 | 0,7 | 3,5 | 0,40 |
| 32                                                  | B1 | 1,0  | 130 | 1,35 |    |      |     |     |      |
| 33                                                  | B5 | 1,0  | 130 | 1,50 |    |      |     |     |      |
| 34*                                                 | C  |      |     | 2,70 | 25 | 0,95 | 1,8 | 0,7 | 0,30 |
| 35                                                  | C1 | 1,0  | 110 | 1,80 | 25 | 1,14 | 1,7 | 0,5 | 0,32 |
| 36                                                  | C2 | 2,0  | 110 | 1,10 | 25 | 1,20 | 1,0 | 1,6 | 0,39 |
| 37                                                  | C3 | 3,0  | 110 | 1,00 | 25 | 1,25 | 0,7 | 2,0 | 0,39 |
| * сравнительный, не пример изобретения<br>1 % масс. |    |      |     |      |    |      |     |     |      |

Результаты, представленные в таблице 6, показывают, что свойства прокатализатора могут корректироваться регулированием условий экстракции, таких как тип экстрагирующего растворителя, температура, количество экстрагирующего растворителя, длительность контактирования и число экстракций. Например, более высокая температура экстракции дает сниженное содержание Ti (19 по сравнению с 20 и с 21). Тип используемого экстрагирующего растворителя также может влиять на содержание Ti в прокатализаторе (21 по сравнению с 22). Экстрагирование при повышенной температуре или в течение более длительных периодов времени также дает в результате более низкое содержание Ti (23 по сравнению с 24). Повторные взаимодействия (1 по сравнению с 25-31) также снижают содержание Ti.

Примеры 38-55

Следующая серия примеров, результаты которых представлены в таблице 7, иллюстрирует благоприятные характеристики, достигаемые, когда ряд различных галогенидных соединений используют для получения прокатализаторов, которые как экстрагируют, так и замещают в соответствии с изобретением. Полимеризацию проводят в соответствии с методикой полимеризации (A) с использованием дициклопентилдиметоксисилана в качестве SCA. Отдельные прокатализаторы, если не описано ранее, получают следующим образом:

Пример 39. Прокатализатор I1 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора A в растворе 115 мг  $VCl_4$  в 10 мл MCB при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного MCB. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и V в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,50% масс. и 2,54% масс., соответственно.

Пример 40. Прокатализатор I2 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора A в растворе 1,50 г  $VCl_4$  в 10 мл MCB при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного MCB. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и V в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 0,44% масс. и 10,93% масс., соответственно.

Пример 41. Прокатализатор I3 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора A в растворе 115 мг  $VCl_4$  и 113 мг  $TiCl_4$  в 10 мл MCB ( $TiCl_4=1,0\%$  масс. в расчете на MCB) при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного MCB. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и V в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,57% масс. и 1,99% масс., соответственно.

Пример 42. Прокатализатор I4 получают при суспендировании 1,0 г сухого

прокатализатора А в растворе 115 мг  $\text{VCl}_4$ , 113 мг  $\text{TiCl}_4$  и 166 мг DIBP в 10 мл МСВ ( $\text{TiCl}_4=1,0\%$  масс. в расчете на МСВ) при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем

5 твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и V в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 2,38% масс. и 1,54% масс., соответственно.

Пример 43. Прокатализатор I5 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 103 мг  $\text{VOCl}_3$  в 10 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество

10 дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и V в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 2,11% масс. и 0,26% масс., соответственно.

Пример 44. Прокатализатор I6 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 305 мг  $\text{ZrCl}_4(\text{DIBP})$  и 113 мг  $\text{TiCl}_4$  в 10 мл МСВ ( $\text{TiCl}_4=1,0\%$  масс. в расчете на МСВ) при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное

15 экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Zr в компоненте

20 твердого прокатализатора, которое составляет 1,51% масс. и 2,97% масс., соответственно.

Пример 45. Прокатализатор I7 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 237 мг  $\text{WCl}_6$  в 10 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и затем фильтровании с удалением растворителя. Полученное экстрагированное и

25 замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и W в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,20% масс. и 3,84% масс., соответственно.

Пример 46. Прокатализатор I8 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 220 мг  $\text{TiBr}_4$  в 10 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и

30 затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 2,11% масс.

Пример 47. Прокатализатор I9 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 2,10 г  $\text{TiBr}_4$  в 75 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в течение 12 ч и затем

35 фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,08% масс.

Пример 48. Прокатализатор I10 получают при суспендировании 1,0 г сухого порошка прокатализатора А1 из примера 1 в растворе 156 мг  $\text{SnCl}_4$  в 10 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в

40 течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Sn в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,98% масс. и 0,03% масс., соответственно.

Пример 49. Прокатализатор I11 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 310 мг  $\text{SnCl}_4$  в 10 мл МСВ при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и

50 затем фильтровании. Полученное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Sn в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 2,06% масс. и 0,10% масс., соответственно.

Пример 50. Прокатализатор I12 получают при суспендировании 1,0 г сухого



прокатализатора А в растворе 620 мг  $\text{SnCl}_4$  в 10 мл МСВ при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Sn в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,88% масс. и 0,13% масс., соответственно.

Пример 51. Прокатализатор I13 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 1,24 г  $\text{SnCl}_4$  в 10 мл МСВ при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Sn в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,89% масс. и 0,18% масс., соответственно.

Пример 52. Прокатализатор I14 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора А в растворе 7,75 г  $\text{SnCl}_4$  в 10 мл МСВ при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti и Sn в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,49% масс. и 0,56% масс., соответственно.

Пример 53 (сравнительный). Прокатализатор J получают по существу таким же образом, как прокатализатор Е. Неэкстрагированный прокатализатор содержит 2,50% масс. Ti.

Пример 54. Прокатализатор J1 получают при суспендировании 1,0 г сухого прокатализатора J в растворе 268 мг  $\text{ZrCl}_4(\text{DIBP})$  и 99 мг  $\text{TiCl}_4$  в 10 мл МСВ ( $\text{TiCl}_4=0,9\%$  масс. в расчете на МСВ) при 100°C в течение 60 мин и затем фильтровании с удалением растворителя. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,53% масс.

Пример 55. Прокатализатор J2 получают при суспендировании 10,0 г сухого прокатализатора J в экстракционной смеси, содержащей 30,0 мл дициклопентилдихлорсилана, в 300 мл МСВ при 130°C в течение 30 мин и затем фильтровании. Полученное экстрагированное и замещенное твердое вещество дополнительно промывают 5 мл пентана три раза при комнатной температуре с удалением остаточного МСВ. Затем твердое вещество сушат в вакууме. Затем определяют содержание Ti в компоненте твердого прокатализатора, которое составляет 1,00% масс. (см. табл. 7).

| Таблица 7 |                |                                            |                                               |                 |                     |                       |                 |                             |                                         |
|-----------|----------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| Пример    | Прокатализатор | Галогенид металла                          | Галогенид металла/Ti <sup>1</sup> (моль/моль) | Ti <sup>2</sup> | SCA/ Ti (моль/моль) | Активность (г/мкг Ti) | XS <sup>2</sup> | Текучесть расплава (дг/мин) | Объемная плотность (г/см <sup>3</sup> ) |
| 1*        | A              |                                            |                                               | 2,70            | 25                  | 0,75                  | 1,6             | 5,3                         | 0,31                                    |
| 38        | B16            | отсутствует                                |                                               | 2,46            |                     |                       |                 |                             |                                         |
| 39        | I1             | $\text{VCl}_4$                             | 1                                             | 1,50            | 48                  | 1,65                  | 0,7             | 1,6                         | 0,37                                    |
| 40        | I2             | $\text{VCl}_4$                             | 10                                            | 0,44            | 162                 | 3,68                  | 0,7             | 4,8                         | 0,42                                    |
| 41        | I3             | $\text{VCl}_4+\text{TiCl}_4$               | 1+1                                           | 1,57            | 45                  | 2,43                  | 1,0             | 1,9                         | 0,38                                    |
| 42        | I4             | $\text{VCl}_4+\text{TiCl}_4+\text{DIBP}$   | 1+1                                           | 2,38            | 25                  | 0,84                  | 0,6             | 4,4                         | 0,34                                    |
| 43        | I5             | $\text{VOCl}_3$                            | 1                                             | 2,11            | 34                  | 0,91                  | 0,9             | 1,8                         | 0,41                                    |
| 44        | I6             | $\text{ZrCl}_4(\text{DIBP})+\text{TiCl}_4$ | 1+1                                           | 1,51            | 47                  | 1,55                  | 0,4             | 4,0                         | 0,42                                    |
| 45        | I7             | $\text{WCl}_6$                             | 1                                             | 1,20            | 59                  | 2,29                  | 0,7             | 1,9                         | 0,35                                    |
| 46        | I8             | $\text{TiBr}_4$                            | 1                                             | 2,11            | 25                  | 0,65                  | 1,2             | 2,9                         | 0,41                                    |
| 47        | I9             | $\text{TiBr}_4$                            | 10                                            | 1,08            | 66                  | 1,20                  | 0,5             | 1,1                         | 0,36                                    |
| 48        | I10            | $\text{SnCl}_4$                            | 1                                             | 1,98            | 36                  | 0,66                  | 0,8             | 5,4                         | 0,46                                    |

|     |     |                                                |     |      |    |      |     |      |      |
|-----|-----|------------------------------------------------|-----|------|----|------|-----|------|------|
| 49  | I11 | SnCl <sub>4</sub>                              | 2   | 2,06 | 25 | 0,91 | 0,8 | 3,5  | 0,39 |
| 50  | I2  | SnCl <sub>4</sub>                              | 4   | 1,88 | 25 | 0,52 | 0,9 | 14,0 | 1,28 |
| 51  | I13 | SnCl <sub>4</sub>                              | 8   | 1,89 | 25 | 0,59 | 0,9 | 6,0  | 0,41 |
| 52  | I14 | SnCl <sub>4</sub>                              | 50  | 1,49 | 25 | 0,54 | 0,5 | 3,2  | 0,44 |
| 53* | J   |                                                |     | 2,50 | 25 | 1,20 | 1,5 | 3,7  | 0,40 |
| 54  | J1  | ZrCl <sub>4</sub> (DIBP)+<br>TiCl <sub>4</sub> | 1+1 | 1,53 | 47 | 1,46 | 0,7 | 3,1  | 0,41 |
| 9*  | E   |                                                |     | 2,76 | 26 | 0,84 | 1,8 | 3,3  | 0,40 |
| 55  | J2  | Cp <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>              | 22  | 1,00 | 71 | 0,51 | 0,9 | 2,6  | 0,45 |

\* сравнительный, не пример изобретения  
<sup>1</sup> Ti здесь относится к количеству Ti в прокатализаторе до экстракции  
<sup>2</sup> % масс.

Данные таблицы 7 показывают, что соединения - галогенидные соли или их смеси в сочетании с настоящим способом экстракции, могут быть использованы без ухудшающего эффекта (1 по сравнению с (39-52), 53 - с 54, 9 - с 55). Отмечается, что соединения - галогенидные соли или их смеси облегчают удаление Ti, так что для достижения одинаковых результатов могут быть использованы более низкие температуры экстракции (1 по сравнению с 38, с (39-54)). Использование большего количества галогенидных соединений или их смесей в сочетании с настоящим способом экстракции дает более низкое содержание Ti (39 по сравнению с 40, 46 - с 47, 48 - с 49, 50 - с 51, с 52) в конечном твердом прокатализаторе.

Примеры 56-65

Следующая серия примеров, результаты которых представлены в таблице 8, иллюстрирует благоприятные характеристики, достигаемые, когда ряд различных агентов регулирования селективности используют для получения катализаторов в соответствии с изобретением.

Пример 56. Повторяют пример 9, за исключением того, что дифенилдиметоксисилан (Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>) используют в качестве SCA.

Пример 57. Повторяют пример 11, за исключением того, что дифенилдиметоксисилан (Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>) используют в качестве SCA.

Пример 58. Повторяют пример 9, за исключением того, что н-пропилтриметоксисилан (NPTMS) используют в качестве SCA.

Пример 59. Повторяют пример 11, за исключением того, что н-пропилтриметоксисилан (NPTMS) используют в качестве SCA.

Пример 60. Повторяют пример 9, за исключением того, что метилциклогексилдиметоксисилан (MCHDMS) используют в качестве SCA.

Пример 61. Повторяют пример 11, за исключением того, что метилциклогексилдиметоксисилан (MCHDMS) используют в качестве SCA.

Пример 62. Повторяют пример 9, за исключением того, что этилтриэтоксисилан (ETES) используют в качестве SCA.

Пример 63. Повторяют пример 11, за исключением того, что этилтриэтоксисилан (ETES) используют в качестве SCA.

Пример 64. Повторяют пример 9, за исключением того, что 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (TMPY) используют в качестве SCA.

Пример 65. Повторяют пример 11, за исключением того, что 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (TMPY) используют в качестве SCA.

| Таблица 8 |                |      |                                      |                       |                          |      |                                |                                            |
|-----------|----------------|------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| Пример    | Прокатализатор | Ti** | SCA                                  | SCA/Ti<br>(моль/моль) | Активность (г/мкг<br>Ti) | XS** | Текучесть расплава<br>(дг/мин) | Объемная плотность<br>(г/см <sup>3</sup> ) |
| 1*        | A              | 2,70 | DCPDMS                               | 25                    | 0,75                     | 1,6  | 5,3                            | 0,31                                       |
| 2         | B9             | 1,32 | DCPDMS                               | 25                    | 0,77                     | 0,9  | 5,0                            | 0,48                                       |
| 56*       | E              | 2,76 | Ph <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> | 26                    | 0,96                     | 3,7  | 18,3                           | 0,44                                       |
| 57        | E1             | 1,47 | Ph <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> | 26                    | 1,44                     | 1,6  | 4,7                            | 0,46                                       |
| 58*       | E              | 2,76 | NPTMS                                | 26                    | 0,87                     | 2,9  | 4,1                            | 0,42                                       |

|                                                      |    |      |        |    |      |     |      |      |
|------------------------------------------------------|----|------|--------|----|------|-----|------|------|
| 59                                                   | E1 | 1,47 | NPTMS  | 26 | 0,91 | 1,4 | 12,1 | 0,48 |
| 60*                                                  | E  | 2,76 | MCHDMS | 26 | 0,86 | 3,0 | 2,9  | 0,41 |
| 61                                                   | E1 | 1,47 | MCHDMS | 26 | 1,36 | 1,2 | 5,3  | 0,46 |
| 62*                                                  | E  | 2,76 | ETES   | 26 | 0,68 | 3,4 | 5,2  | 0,43 |
| 63                                                   | E1 | 1,47 | ETES   | 26 | 1,29 | 2,1 | 12,9 | 0,48 |
| 64*                                                  | E  | 2,76 | TMPY   | 26 | 1,16 | 5,0 | 4,3  | 0,37 |
| 65                                                   | E1 | 1,47 | TMPY   | 26 | 1,37 | 3,7 | 1,6  | 0,42 |
| * сравнительный, не пример изобретения<br>** % масс. |    |      |        |    |      |     |      |      |

Результаты, приведенные в таблице 8, показывают, что при постоянном соотношении SCA:Ti (моль/моль) для различных SCA катализаторы изобретения дают большие количества полимера, а также полимеры, имеющие более низкие XS и более высокую плотность (1 по сравнению с 2, 56 - с 57, 58 - с 59, 60 - с 61, 62 - с 63 и 64 - с 65).

Примеры 66-69

Следующая серия примеров, результаты которых представлены в таблице 9, показывает, что многие из благоприятных характеристик изобретения могут быть достигнуты при использовании сниженных уровней агента регулирования селективности.

Пример 66. Повторяют пример 9, за исключением того, что н-пропилтриметоксисилан (NPTMS) используют в качестве SCA.

Пример 67. Повторяют пример 11, за исключением того, что н-пропилтриметоксисилан (NPTMS) используют в качестве SCA.

Пример 68. Прокатализатор E2 получают по существу таким же образом, как прокатализатор E1 в примере 11. Содержание Ti в полученном подвергнутом обмену твердом прокатализаторе составляет 1,37% масс.

Пример 69. Повторяют пример 68, за исключением того, что используют различное соотношение SCA:Ti.

| Таблица 9                                            |                |      |        |                    |                       |      |                           |                                         |                                        |
|------------------------------------------------------|----------------|------|--------|--------------------|-----------------------|------|---------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Пример                                               | Прокатализатор | Ti** | SCA    | SCA/Ti (моль/моль) | Активность (г/мкг Ti) | XS** | Текущая расплава (дг/мин) | Объемная плотность (г/см <sup>3</sup> ) | Модуль упругости, кфунт/кв. дюйм (МПа) |
| 66*                                                  |                | 2,76 | NPTMS  | 26                 | 0,87                  | 3,2  | 3,5                       | 0,42                                    | 226 (1,560)                            |
| 67                                                   | E1             | 1,47 | NPTMS  | 48                 | 0,89                  | 1,4  | 7,3                       | 0,42                                    | 253 (1,740)                            |
| 9*                                                   | E              | 2,76 | DCPDMS | 26                 | 0,84                  | 1,8  | 3,3                       | 0,40                                    | 253 (1,740)                            |
| 10*                                                  | E              | 2,76 | DCPDMS | 1,1                | 0,70                  | 3,8  | 1,6                       | 0,67                                    | 219 (1,510)                            |
| 11                                                   | E1             | 1,47 | DCPDMS | 49                 | 1,00                  | 0,9  | 4,6                       | 0,44                                    | 279 (1,920)                            |
| 12                                                   | E1             | 1,47 | DCPDMS | 2,1                | 1,43                  | 1,3  | 4,1                       | 0,45                                    | 272 (1,880)                            |
| 68                                                   | E2             | 1,37 | DCPDMS | 52                 | 0,96                  | 0,8  | 6,3                       | 0,46                                    | 275 (1,900)                            |
| 69                                                   | E2             | 1,37 | DCPDMS | 2,3                | 0,95                  | 1,2  | 2,8                       | 0,46                                    | 265 (1,830)                            |
| 15*                                                  | G              | 2,96 | ПЭЭБ   | 34                 | 0,54                  | 3,9  | 1,8                       | 0,30                                    | 212 (1,460)                            |
| 16                                                   | G1             | 2,09 | ПЭЭБ   | 48                 | 0,50                  | 2,3  | 4,8                       | 0,27                                    | 255 (1,760)                            |
| 17                                                   | G1             | 2,09 | ПЭЭБ   | 12                 | 0,64                  | 2,5  | 2,5                       | 0,30                                    | 230 (1,590)                            |
| * сравнительный, не пример изобретения<br>** % масс. |                |      |        |                    |                       |      |                           |                                         |                                        |

Данные таблицы 9 показывают, что новые катализаторы изобретения дают полимер с более низкими XS и более высоким модулем упругости при изгибе, чем сравнительные каталитические композиции (66 по сравнению с 67, (9, 10) - с (11, 12, 68, 69) и 15 - с (16, 17)). Данные таблицы 9 также показывают, что при использовании катализаторов по изобретению могут быть получены полимеры, имеющие низкие XS с очень низким соотношением SCA/Ti (моль/моль), и что использование более низкого количества SCA не оказывает ухудшающего воздействия на модуль упругости при изгибе получаемого полимера. Следовательно, высокий модуль упругости при изгибе может быть получен с небольшим количеством SCA с использованием катализаторов изобретения ((9, 10) по сравнению с (11, 12, 68, 69) и 15 - с (16, 17)).

Примеры 70-80

Следующая серия примеров полимеризации, результаты которых представлены в таблице 10, показывает, что содержание олигомеров в полимерах может быть снижено при использовании катализаторов по настоящему изобретению. Такие полимеры имеют

улучшенные органолептические свойства. Эксперименты по полимеризации 70 и 71 осуществляют с использованием методики полимеризации (А) с использованием н-пропилтриметоксисилана в качестве SCA. В экспериментах по полимеризации 72-80 используют методику полимеризации (В), использующую дициклопентилдиметоксисилан в качестве SCA. Отдельные прокатализаторы, если не описано ранее, получают следующим образом.

Пример 72 (сравнительный). Прокатализатор К получают по существу таким же образом, как прокатализатор D. Прокатализатор К содержит 2,26% масс. Ti, и его используют для полимеризации пропилена с использованием методики полимеризации (В).

Пример 79. Прокатализатор E3 получают по существу таким же образом, как прокатализатор E1 в примере 11. Содержание Ti составляет 1,19% масс.

| Таблица 10                                                                                                     |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|--------|-----------------------|------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| Пример                                                                                                         | Прокатализатор | Ti** | SCA    | Активность (г/мкг Ti) | XS** | Текучесть расплава (дг/мин) | Объемная плотность (г/см <sup>3</sup> ) | Олигомеры (ч./млн) |
|                                                                                                                |                |      |        |                       |      |                             |                                         | C15 C21            |
| 70*                                                                                                            | D              | 2,55 | NPTMS  | 1,57                  | 2,5  | 3,9                         | 0,40                                    | 133 133            |
| 71                                                                                                             | D1             | 1,48 | NPTMS  | 1,48                  | 5,0  | 4,5                         | 0,38                                    | 93 102             |
| 72*                                                                                                            | K              | 2,26 | DCPDMS | 1,06                  | 1,4  | 35                          | 0,35                                    | 546 531            |
| 73                                                                                                             | D1             | 1,48 | DCPDMS | 1,47                  | 1,3  | 34                          | 0,45                                    | 491 478            |
| 74*                                                                                                            | K              | 2,26 | DCPDMS | 1,06                  | 1,4  | 5,3 <sup>1</sup>            | 0,36                                    | 248 250            |
| 75                                                                                                             | D1             | 1,48 | DCPDMS | 1,24                  | 0,8  | 5,2 <sup>2</sup>            | 0,35                                    | 207 210            |
| 76*                                                                                                            | E              | 2,76 | DCPDMS | 0,44                  | 1,2  | 30                          | 0,37                                    | 440 426            |
| 77                                                                                                             | E2             | 1,37 | DCPDMS | 0,80                  | 1,3  | 29                          | 0,41                                    | 404 382            |
| 78*                                                                                                            | E1             | 2,76 | DCPDMS | 0,44                  | 1,2  | 34 <sup>3</sup>             | 0,37                                    | 466 439            |
| 79                                                                                                             | E3             | 1,19 | DCPDMS | 1,16                  | 2,2  | 34                          | 0,42                                    | 417 401            |
| 80                                                                                                             | E2             | 1,37 | DCPDMS | 0,80                  | 1,3  | 33 <sup>4</sup>             | 0,41                                    | 394 373            |
| * сравнительный, не пример изобретения                                                                         |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
| ** % масс.                                                                                                     |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
| 1. Показатель текучности расплава был откорректирован по сравнению с примером 72 использованием H <sub>2</sub> |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
| 2. Показатель текучности расплава был откорректирован по сравнению с примером 73 использованием H <sub>2</sub> |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
| 3. Показатель текучности расплава был откорректирован по сравнению с примером 76 использованием H <sub>2</sub> |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |
| 4. Показатель текучности расплава был откорректирован по сравнению с примером 77 использованием H <sub>2</sub> |                |      |        |                       |      |                             |                                         |                    |

Данные таблицы 10 показывают, что при одинаковой текучности расплава полимеры, полученные с катализаторами согласно настоящему изобретению, содержат меньше олигомеров, чем полимеры, полученные с традиционными катализаторами (70 по сравнению с 71, 72 - с 73, 74 - с 75, 76 - с 77 и 78 - с (79, 80)). Данные показывают, что снижение содержания олигомера также не зависит от типа используемого SCA.

Примеры 81-87

Следующая серия примеров, результаты которых представлены в таблице 11, показывает, что необходимое количество водорода может быть снижено при использовании катализаторов согласно настоящему изобретению. Все эксперименты по полимеризации проводят в соответствии с методикой полимеризации (В) с использованием дициклопентилдиметоксисилана в качестве SCA.

| Таблица 11                             |                |              |                                |                   |                    |                               |
|----------------------------------------|----------------|--------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|
| Пример                                 | Прокатализатор | Ti (% масс.) | H <sub>2</sub> /C3 (моль/моль) | Al/Ti (моль/моль) | Al/SCA (моль/моль) | Текучесть расплава (г/10 мин) |
| 81*                                    | E              | 2,76         | 0,110                          | 50                | 1,1                | 30,3                          |
| 82*                                    | E              | 2,76         | 0,119                          | 50                | 1,1                | 36,7                          |
| 83                                     | E2             | 1,37         | 0,097                          | 50                | 10,0               | 33,5                          |
| 84                                     | E2             | 1,37         | 0,100                          | 50                | 10,0               | 33,9                          |
| 85                                     | E2             | 1,37         | 0,091                          | 100               | 4,0                | 39,0                          |
| 86                                     | E2             | 1,37         | 0,082                          | 100               | 4,0                | 38,2                          |
| 87                                     | E2             | 1,37         | 0,090                          | 100               | 4,0                | 34,1                          |
| * Сравнительный, не пример изобретения |                |              |                                |                   |                    |                               |

Данные, приведенные в вышеуказанной таблице, показывают, что при использовании прокатализаторов настоящего изобретения может быть использовано более низкое соотношение водород:пропилен. Данные таблицы также показывают, что соотношение Al:

SCA может быть увеличено, когда используют прокатализаторы настоящего изобретения, со значительным снижением в результате стоимости благодаря использованию сниженных количеств SCA.

Несмотря на то, что изобретение описано подробно относительно особенно

5 предпочтительных вариантов и примеров, специалисты в данной области техники поймут, что могут быть сделаны различные модификации изобретения без отхода от его сути и объема.

#### Формула изобретения

10 1. Способ получения композиции твердого прокатализатора для использования в композиции прокатализатора Циглера-Натта для полимеризации олефинов, причем указанный способ включает

контактирование композиции-предшественника, содержащей соединение магния, с соединением, являющимся галогенидом титана, и внутренним донором электронов в  
15 любом порядке в подходящей реакционной среде с получением композиции твердого прокатализатора;

отделение твердого прокатализатора от реакционной среды;

экстрагирование композиции твердого прокатализатора путем ее контактирования один или несколько раз с жидким разбавителем, выбранным из толуола, ксилола, изопентана, изооктана, хлорбензола, бромбензола, дихлорбензола и хлортолуола, при повышенной  
20 температуре, составляющей от 115 до 300°C в течение периода времени от 5 мин до 1 дня, с получением композиции твердого прокатализатора, имеющей содержание титана от 0,15 до 3,00 мас.% и при этом указанное содержание понижено на величину от 50 до 75 мас.% по сравнению с содержанием титана в композиции твердого прокатализатора до  
25 указанной экстракции, и извлечение композиции твердого прокатализатора.

2. Способ по п.1, в котором разбавитель представляет собой хлорбензол, дихлорбензол или хлортолуол.

3. Способ по п.1, в котором экстракцию проводят при температуре в интервале от выше чем 115 до 200°C.

30 4. Способ по п.3, в котором экстракция происходит при температуре в интервале от выше чем 120 до 150°C.

5. Способ по п.1, в котором экстракцию проводят в течение периода времени в интервале от 15 мин до 2 ч.

6. Способ по п.1, в котором экстракцию повторяют, по меньшей мере, один раз.

35 7. Способ по п.1, в котором твердый прокатализатор контактирует с соединением, являющимся галогенидной солью, в реакции замещения до или во время стадии экстракции.

8. Способ получения композиции твердого прокатализатора для использования в композиции прокатализатора Циглера-Натта для полимеризации олефинов, причем  
40 указанный способ включает

контактирование композиции-предшественника, содержащей соединение магния, с соединением, являющимся галогенидом титана, и внутренним донором электронов в любом порядке в подходящей реакционной среде с получением композиции твердого  
45 прокатализатора;

отделение твердого прокатализатора от реакционной среды;

сушку твердого прокатализатора;

экстрагирование композиции твердого прокатализатора путем ее контактирования один или несколько раз с жидким разбавителем, выбранным из толуола, ксилола, изопентана, изооктана, хлорбензола, бромбензола, дихлорбензола и хлортолуола, при повышенной  
50 температуре, составляющей от 115 до 300°C в течение периода времени от 5 мин до 1 дня, с получением композиции твердого прокатализатора, имеющей содержание титана от 0,15 до 3,00 мас.% и при этом указанное содержание понижено на величину от 50 до 75 мас.% по сравнению с содержанием титана в композиции твердого прокатализатора до

указанной экстракции, и

извлечение композиции твердого прокатализатора.

9. Композиция твердого прокатализатора для использования в каталитической композиции типа Циглера-Натта для полимеризации олефинов, полученная способом по  
5 любому из пп.1-8.

10

15

20

25

30

35

40

45

50