

Данное изобретение относится к способу получения катализатора полимеризации олефинов, к применению катализатора в полимеризации олефинов и к катализатору и полученным олефинам. В частности, данное изобретение относится к получению катализатора, содержащего металлоорганическое соединение переходного металла группы 3-10 Периодической таблицы (ИЮПАК), или актинида, или лантанида, полунепрерывным или непрерывным способом.

#### Предшествующий уровень техники

Известны многие способы и катализаторы для получения полимеров олефинов. Например, было обнаружено, что в получении полиолефинов полезны композиции на основе катализатора Циглера-Натта (ЦН) и соединения оксида хрома. Использовали также катализаторы с единым центром полимеризации (например, металлоцены), и было обнаружено, что они придают полимерам свойства, которые нелегко получить с использованием катализаторов ЦН.

Первые разработанные катализаторы были гомогенные, то есть их использовали в реакции полимеризации в растворе. Из-за многих недостатков гомогенных систем в растворе были использованы некоторые другие подходы, чтобы попытаться решить проблемы каталитических систем в растворе. В настоящее время наиболее часто используемые каталитические системы содержат гетерогенные катализаторы, где компоненты катализатора нанесены на внешние носители. Для облегчения импрегнирования катализатора в подложку используемые носители имеют пористую структуру. Материалы-носители обычно представляют собой полимерные или неорганические носители, наиболее типично материалы на основе диоксида кремния, оксида алюминия или дихлорида магния.

Тем не менее, даже катализаторы, нанесенные на внешние носители, имеют свои недостатки. Главные недостатки связаны с неоднородностью полученного катализатора. С точки зрения катализатора и свойств полимера, один из наиболее важных недостатков данного типа гетерогенных каталитических систем заключается в том, что сложно или даже невозможно получить твердые частицы катализатора, где компоненты катализатора равномерно распределены по всей подложке катализатора. К тому же, также существует проблема неоднородности между частицами катализатора, то есть возникают проблемы неоднородности внутри и между частицами. Это важно, так как морфология материала подложки или носителя оказывает существенное влияние на катализатор и, вследствие эффекта реплики, также на морфологию полимера. Таким образом, любые вариации в распределении и морфологии катализатора приводят к различиям каталитического поведения при полимеризациях и, как результат, к несоответствиям в полимерном продукте. Кроме того, использование внешней подложки влечет дополнительные затраты, качество подложки необходимо тщательно контролировать, и к тому же иногда остатки носителя могут создавать некоторые проблемы.

Очевидно, что желателен катализатор, обеспечивающий преимущества как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Хотя обычно считается, что очень трудно получить хорошую морфологию полимерных частиц с использованием катализатора полимеризации олефинов, который не нанесен на внешнюю подложку, заявитель ранее обнаружил, что полимеры, имеющие желаемую морфологию частиц, могут быть получены с использованием такого катализатора, который находится в форме твердых частиц (но где внешний носитель или подложка отсутствует). В WO 03/000754, WO 03/000757, WO 03/051934 и WO 03/106510, содержание которых включено в данное описание ссылкой, описаны такие катализаторы и способы их получения. Получение этого типа катализаторов базируется на эмульсионной системе жидкость-жидкость, содержащей по меньшей мере две фазы, из которой частицы катализатора, образующие дисперсную фазу этой эмульсии, отвечают.

Твердые катализаторы обычно получают, используя периодические способы. Однако использование реакторов периодического действия создает проблемы в полученных катализаторах из-за вариаций во времени концентрации различных компонентов и в физических условиях в реакторах. Кроме того, имеются несоответствия между полученными разными партиями. К тому же, в периодическом способе объемы реакторов должны быть большими, если катализаторы нужно получать в промышленных масштабах.

В производстве твердого катализатора, нанесенного на внешний носитель, периодическим способом существуют также некоторые дополнительные проблемы. Одно решение некоторых из этих проблем в способе получения катализаторов типа катализаторов Циглера-Натта, нанесенных на внешний носитель, раскрыто в WO 02/48208. В описанном способе соединение титана непрерывно подают в сосуд, содержащий суспензию твердого вещества, содержащего галогенид магния, и далее выгружают жидкость из этого сосуда. В результате получают типичный твердый катализатор типа Циглера-Натта, нанесенный на внешний носитель, который используют главным образом в полимеризации пропилена. Чтобы получить желаемый продукт, все температуры и условия смешивания и т.д. должны быть тщательно подобраны. Однако способ из этой публикации все же отличается от непрерывного процесса, поскольку описан только непрерывный способ, которым может быть проведена только одна часть одной стадии получения катализатора ЦН на основе  $MgCl_2$ .

Твердые катализаторы, получаемые по технологии в эмульсии жидкость-жидкость, о которой говорилось выше, также получены периодическим способом, включающим следующие стадии:

- (1) приготовление эмульсии жидкость-жидкость, содержащей по меньшей мере две фазы, где рас-

твр компонента(ов) катализатора в растворителе образует дисперсную фазу в форме капель, а жидкaя среда, не смешиваемая с ними, образует непрерывную фазу;

- (2) отверждение указанных капель из указанной дисперсной фазы и, факультативно,
- (3) выделение указанного катализатора.

Каждую из описанных выше операций (1)-(3) осуществляют периодическим способом. Однако периодические способы, раскрытыe в вышеуказанных ссылках, вызывают дополнительные проблемы как в вышеуказанном способе, так и в полученном катализаторе. Во-первых, этот способ требует перемещения эмульсии между двумя реакторами. Так как стабильность эмульсии очень ограничена, такие перемещения, и любые возможные накопления, необходимые между перемещениями, будут приводить к потере качества и количества материала. Кроме того, отверждение осуществляется в результате изменения состояния эмульсии под действием физических или химических факторов, то есть при добавлении разных химических веществ или при изменении физических условий эмульсии. В периодическом способе в процессе отверждения температура и концентрация растворителя меняются со временем, и поэтому возникают временные различия, означающие, что отдельные частицы подвергаются воздействию различных сред, и это снова приводит к получению катализатора с нежелательными неоднородными частицами и имеющему неравномерное распределение по химическому составу внутри частиц. Отсюда следует, что конечный продукт, полученный с использованием такого катализатора, имеет пониженное качество. Кроме того, необходимая в этом способе задержка различных реагентов в периодическом способе намного продолжительнее, чем в непрерывном или полунепрерывном способе. В дополнение к этим специфическим проблемам, существуют недостатки обычных периодических способов, относящиеся, например, к большим объемам реакторов в промышленном производстве и частому получению неоднородных продуктов.

#### **Сущность изобретения**

Из-за некоторых общих и более конкретных проблем периодических способов получения катализаторов существует потребность в усовершенствованных способах получения катализаторов полимеризации олефинов, особенно твердых катализаторов полимеризации олефинов, которые не нанесены на внешний носитель, т.е. способах, которые обеспечивают получение однородных частиц катализатора и, следовательно, однородных полимеров, имеющих желаемую морфологию. В частности, существует потребность в способах, которые можно легко и экономично осуществлять также в промышленных масштабах, по существу, без потерь в качестве и количестве катализатора.

Заявитель неожиданно обнаружил, что способ, где по меньшей мере одну из стадий (1)-(3) вышеуказанного способа получения катализатора проводят непрерывно, а не периодически, преодолевает эти проблемы частично или полностью.

Таким образом, согласно изобретению, достигнутые преимущества относятся и к качеству продукта, и к эксплуатационным, промышленным и экономическим аспектам этих способов и продуктов.

Так, с точки зрения первого аспекта изобретения, предложен усовершенствованный способ получения катализатора полимеризации олефинов, содержащего металлоорганическое соединение переходного металла группы 3-10 Периодической таблицы (ИЮПАК), или актинида, или лантанида в форме твердых частиц, включающий следующие стадии:

(а) приготовление эмульсии жидкость/жидкость, содержащей по меньшей мере две фазы, где раствор компонента(ов) катализатора в растворителе образует дисперсную фазу в форме капель, а жидкaя среда, не смешивающаяся с ним, образует непрерывную фазу;

(б) отверждение указанных капель из указанной дисперсной фазы, и факультативно,

(в) выделение указанного катализатора;

причем по меньшей мере одну из стадий (а)-(в) проводят непрерывно.

Таким образом, этот способ от начала до конца может представлять собой полунепрерывный или непрерывный процесс.

В другом аспекте изобретения предложен катализатор, получаемый (например, полученный) способом, который описан выше.

В еще одном аспекте изобретения предложено применение катализатора, который описан выше, в полимеризации олефинов.

В еще одном дополнительном аспекте изобретения предложен способ получения полиолефина, включающий полимеризацию по меньшей мере одного олефина в присутствии катализатора полимеризации олефинов, который описан выше. Полиолефин, получаемый способом, который описан здесь выше, образует еще один аспект изобретения.

Термин "полунепрерывный", используемый здесь применительно к способу, относится к способам, при которых одну или две стадии из стадий (а)-(в) проводят непрерывно, а не периодически. Термин "непрерывный", используемый здесь применительно к способу, относится к способам, при которых каждую стадию (а), (б) и (в) проводят непрерывно, а не периодически. В предпочтительном способе стадию (а) или (б), то есть стадию эмульгирования или отверждения, проводят непрерывно. В более предпочтительном воплощении стадии (а) и (б) проводят непрерывно. И, наконец, если все стадии (а), (б) и (в) проводят в непрерывно работающем аппарате, способ является полностью непрерывным, что дает самый

выгодный результат.

Под непрерывной стадией (а), (б) или (в) подразумевается стадия, на которой материалы, необходимые для этой стадии, непрерывно подают (т.е. безостановочно) в реакторы или аппарат, используемые на этой стадии, и полученный продукт непрерывно удаляют из указанных реакторов/аппарата. Предпочтительно общее время пребывания на любой стадии регулируется.

Например, на непрерывной стадии (а) раствор компонента(ов) катализатора, жидкую среду, не смешиваемую с ним, а также любые возможные материалы безостановочно подают в реактор, и полученную эмульсию, которая образовалась, удаляют безостановочно из указанного реактора. Подобным образом, на непрерывной стадии (б) эмульсию, полученную на стадии (а), безостановочно подают в реактор для отверждения, и полученную супензию безостановочно удаляют из реактора. Если обе стадии (а) и (б) выполняют непрерывно, то эмульсию со стадии (а) подают прямо из реактора стадии (а) в реактор стадии (б). На непрерывной стадии (в) супензию, полученную на стадии (б), подают в аппарат выделения, и полученный катализатор, предпочтительно непрерывно, извлекают из него.

Одно из основных преимуществ данного изобретения состоит в том, как упомянуто выше, что можно избежать нежелательной транспортировки эмульсии, имеющей ограниченную стабильность.

К тому же, стадии получения можно выполнять в постоянных условиях. Любые изменения физических условий или химических концентраций в реакторах в непрерывном процессе не зависят от времени, что опять же способствует образованию желаемых гомогенных продуктов. Кроме того, благодаря улучшенным объемам удерживания, можно использовать реакторы меньших размеров.

#### **Описание изобретения**

Далее изобретение описано более подробно. Делается также ссылка на фиг. 1-7.

Фиг. 1 демонстрирует схему стадий способа получения катализатора по изобретению;

фиг. 2 - СЭМ изображения частиц катализатора примера 1;

фиг. 3 - распределение частиц по размерам катализатора примера 1;

фиг. 4 - СЭМ изображения частиц катализатора примера 2;

фиг. 5 - распределение частиц по размерам катализатора примера 2;

фиг. 6 - СЭМ изображения частиц катализатора примера 3;

фиг. 7 - распределение частиц по размерам катализатора примера 3.

На фиг. 1 стадия (1) эмульгирования, где раствор компонента(ов) катализатора диспергируется в жидкой среде, не смешиваемой с ним, после чего следует стадия (2) отверждения. После стадии (2) частицы твердого катализатора могут быть выделены (3) из супензии катализатора. На фиг. 1 стадия (4) изображает дополнительную стадию, на которой растворитель для приготовления раствора катализатора и жидкость, не смешиваемая с ним, могут быть разделены и повторно использованы и поданы рециклом в процесс. Таким образом, стадия (4) образует возможную дополнительную стадию способа.

На стадии эмульгирования непрерывную фазу смешивают с фазой катализатора, т.е. с раствором компонентов катализатора. При низкой температуре обе эти фазы не смешиваются друг с другом, по меньшей мере, в такой степени, что может образоваться двухфазная эмульсия жидкость-жидкость. Распределение капель этой эмульсии по размерам можно регулировать скоростью перемешивания и использованием поверхностно-активного(ых) вещества(веществ) и его концентрацией.

На стадии отверждения эмульсию подвергают химическим или физическим превращениям для отверждения жидких капель эмульсии, после чего получают дисперсию или супензию твердого катализатора.

На стадии выделения катализатора частицы твердого катализатора отделяют от непрерывной фазы.

На стадии разделения растворитель и не смешиваемую с ним жидкость разделяют, и указанные растворитель и жидкость повторно используют и подают рециклом в процесс, факультативно, после доведения до требуемых параметров.

Многие из этих стадий можно проводить разными способами с использованием других химических веществ и иных условий, которые отчасти зависят от типа получаемого катализатора.

Непрерывный от начала до конца способ может быть описан более подробно следующим образом.

Раствор катализатора, содержащий компонент(ы) катализатора и растворитель (далее называемый "катализаторная фаза"), из сосуда для раствора и не смешиваемую с ним жидкую среду закачивают в реактор эмульгирования. Далее, любые необходимые дополнительные компоненты, например любое(ые) поверхностно-активное(ые) вещество(а), подают в реактор отдельно или вместе с раствором катализатора или жидкой средой. Объемную долю дисперсной фазы регулируют изменением соотношения расхода катализаторной фазы и расходом жидкой среды. Например, если желательно, чтобы соотношение составляло, например, 1:4, равное 20 об.% дисперсной фазы, то, например, 10 мл/мин катализаторной фазы и 40 мл/мин жидкой среды закачивают в реактор.

В качестве реакторов эмульгирования могут быть использованы различные реакторы, такие как емкостные реакторы непрерывного действия с возможностью перемешивания, без или с перегородками, и с мешалками, известными в данной области (например, с мешалками якорного типа, поворотными лопастями, турбинными или роторно-статорными мешалками). Кроме того, например, может быть использована статическая мешалка в реакторах петлевой установки или любой другой подходящий диспергатор,

где может быть проведено эмульгирование и возможно снабженный средствами контроля температуры, такими как, например, охлаждающие рубашки или змеевики или любые другие средства, и возможно с дополнительными термостатами, если они необходимы. Реактор эмульгирования предпочтительно работает непрерывно. Скорость перемешивания может быть отрегулирована до скорости, при которой будет происходить желаемое эмульгирование. Время пребывания обычно также регулируется.

В непрерывном процессе образовавшаяся эмульсия покидает реактор эмульгирования, предпочтительно через трубопровод, и поступает в реактор отверждения, такой как емкостной реактор с мешалкой или смесительная труба, где происходит отверждение. Отверждение обычно осуществляют, подвергая эмульсию химическому(им) или физическому(им) превращению(ям), чтобы изменить растворимость растворителя дисперсной фазы, используемой в образовании эмульсии, в жидкой среде непрерывной фазы. Это изменение может быть произведено, например, путем изменения температуры эмульсии, путем разбавления эмульсии или путем добавления любого(ых) другого(их) повышающего(их) растворимость агента(ов) в эмульсию или комбинацией этих методов.

В качестве предпочтительного воплощения отверждение проводят в смесительной трубе, где эмульсия контактирует с большим количеством дополнительной несмешиваемой жидкой среды, подаваемой в эту трубу и имеющей температуру выше, чем температура эмульсии. Более предпочтительно эту стадию проводят непрерывно. Соотношение скорости потока эмульсии и скорости потока горячей жидкости можно варьировать в широких пределах в зависимости от желаемой скорости изменения температуры. Это изменение можно выполнять медленно или быстро. Цель состоит в том, чтобы благодаря изменению температуры экстрагировать растворитель раствора катализатора в жидкую среду. Высокие скорости и эффективное смешивание, предпочтительно вызывающее турбулентный поток, в дополнение к высокой разности температур между обоими потоками и к существенно большему количеству указанной жидкой среды, влияют на быстрое отверждение. Это происходит прежде всего благодаря тому, что эмульсия нагревается мгновенно. При более высокой температуре растворитель катализаторной фазы становится растворимым в жидкой среде и, следовательно, экстрагируется в нее. Поскольку растворитель экстрагируется в жидкую среду, капли становятся твердыми, и образуется суспензия катализатора.

Со стадии отверждения полученную суспензию отверженного катализатора транспортируют на стадию выделения. Суспензия катализатора стабильна по сравнению с эмульсией катализатора и поэтому легче в обращении без ущерба морфологии катализатора. Выделение частиц катализатора может быть выполнено любым традиционным способом, известным в данной области. В качестве примеров способов выделения могут быть упомянуты фильтрация, декантация, центрифugирование и флотация. Предпочтительно стадию выделения (в) проводят непрерывно.

В одном предпочтительном воплощении, которое содержит дополнительную стадию (г), для разделения экстрагированного растворителя и жидкой среды смесь указанной жидкой среды и растворителя подают после выделения катализатора в емкость для разделения, где проводят разделение и откуда отделенная жидкая среда может быть возвращена на стадию отверждения. Часть отделенной жидкой среды может быть использована также в образовании эмульсии. Перед подачей на стадию отверждения температуру жидкой среды снова увеличивают, например, с помощью теплообменников. Отделенный растворитель может быть использован повторно в образовании раствора катализатора. Предпочтительно стадию (г) проводят непрерывно.

#### Катализаторы.

Катализатор полимеризации по изобретению содержит, как изложено выше, металлоорганическое соединение переходного металла групп 3-10 Периодической таблицы (ИЮПАК), или актинида, или лантанида. Предпочтительно указанный переходный металл выбран из металлов групп 4-10, более предпочтительно из металлов групп 4-6 Периодической таблицы (ИЮПАК), наиболее предпочтительно он представляет собой Ti, Zr или Hf.

Типичное соединение переходного металла представляет собой соединение формулы (I)



где M представляет собой переходный металл, как он определен выше, каждый Y независимо представляет собой  $\sigma$ -лиганд, каждый L независимо представляет собой органический лиганд, который координируется с M, R представляет собой мостиковую группу, связывающую два лиганда L, m равно 1, 2 или 3, n равно 0 или, когда m равно 2 или 3, 0 или 1, q равно 1, 2 или 3 и m+q равно валентности металла.

Другие типы металлоорганических соединений переходных металлов представляют собой галоген-содержащие соединения, такие как соединения четырехвалентного Ti, которые вместе с соединением металла группы 1-3 Периодической таблицы образуют катализаторы Циглера-Натта, получение которых составляет дополнительный аспект данного изобретения. Примерами указанных соединений Ti являются  $TiX_4$  (II), где X представляет собой галоген, предпочтительно Cl, или  $Ti(OR_1)_{4-p}X_p$  (III), где X такой, как указано выше,  $R_1$  представляет собой  $C_{1-20}$  гидрокарбильную группу, например  $C_{2-15}$  группу, предпочтительно  $C_{3-10}$  группу, такую как  $C_{4-8}$  группу, например линейный или разветвленный алкил, арил, аралкил или алкарил, которая факультативно может быть замещена галогеном, и p=0, 1, 2 или 3. Типично, металл групп 1-3 представляет собой металл группы 2 и предпочтительно Mg. Типичные соединения Mg имеют

формулу  $Mg(OR_1)_{2-n}X_n$  (IV), где  $R_1$  и  $X$  такие, как определено выше, и  $n$  равно 0, 1 или 2.  $X$  может быть заменен гидрокарбидом, как определено выше. Возможны также комплексы  $MgX_2$  с донорами электронов.

Предпочтительно соединение переходного металла представляет собой металлоцен или неметаллоцен.

В дополнение к соединениям переходных металлов катализатор может содержать дополнительные соединения, такие как сокатализаторы, активаторы, внутренние доноры и любые реакционные продукты соединений переходных металлов и сокатализаторов. В качестве типичных сокатализаторов используют традиционные активаторы, например соединения элементов группы 13 Периодической таблицы, например алюминоорганические соединения, такие как алкилалюминиевые соединения, например триалкиалюминий, или алюминоксановые соединения, которые широко используются с катализаторами с единым центром полимеризации. Кроме того, можно использовать некоординационные ионные сокатализаторы, такие как борные активаторы.

Предпочтительные катализаторы, полученные способом по изобретению, содержат металлоцен и факультативно сокатализатор. Под "металлоценом" подразумевается металлический комплекс  $\eta$ -лиганды.

Описанный здесь способ можно использовать для производства целого ряда различных катализаторов с единым центром полимеризации, в частности металлоценов. Металлоценовое соединение может иметь формулу V



где каждый  $Cp$  независимо представляет собой незамещенный или замещенный и/или конденсированный гомо- или гетероцикlopентадиенильный лиганд, например замещенный или незамещенный цикlopентадиенильный, замещенный или незамещенный инденильный или замещенный или незамещенный флуоренильный лиганд, причем возможный один или более заместитель(и) независимо выбран(ы) предпочтительно из галогена, гидрокарбила (например,  $C_{1-20}$  алкила,  $C_{2-20}$  алкенила,  $C_{2-20}$  алкинила,  $C_{3-12}$  циклоалкила,  $C_{6-20}$  арила или  $C_{7-20}$  арилалкила),  $C_{3-12}$  циклоалкила, который содержит 1, 2, 3 или 4 гетероатом(ов) в кольцевой группировке,  $C_{6-20}$  гетероарила,  $C_{1-20}$  галогеналкила,  $-SiR''_3$ ,  $-OSiR''_3$ ,  $-SR''$ ,  $-PR''_2$  или  $-NR''_2$ , где каждый  $R''$  независимо представляет собой водород или гидрокарбид, например  $C_{1-20}$  алкил,  $C_{2-20}$  алкенил,  $C_{2-20}$  алкинил,  $C_{3-12}$  циклоалкил или  $C_{6-20}$  арил, или, например, в случае  $-NR''_2$ , два заместителя  $R''$  могут образовывать кольцо, например пяти- или шестичленное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они присоединены;

$R$  представляет собой мостик из 1-7 атомов, факультативно присутствующий, когда  $m$  равно 2, между группами  $Cp$ , например мостик из 1-4  $C$ -атомов и 0-4 гетероатомов, где гетероатом(ы) может(ут) представлять собой, например, атом(ы) Si, Ge и/или O, в результате каждый из мостиковых атомов может нести на себе независимо заместители, такие как  $C_{1-20}$  алкильный, три( $C_{1-20}$  алкил)силильный, три( $C_{1-20}$  алкил)силокси или  $C_{6-20}$  арильный заместители); или мостик из 1-3, например одного или двух, гетероатомов, таких как атом(ы) кремния, германия и/или кислорода, например  $-SiR^1_2$ , где каждый  $R^1$  независимо представляет собой  $C_{1-20}$  алкил,  $C_{6-20}$  арил или три( $C_{1-20}$  алкил)силил, такой как триметилсилил;

$M$  представляет собой переходный металл группы 4-6, такой как металл группы 4, например Ti, Zr или Hf, в частности Hf;

каждый  $Y$  независимо представляет собой  $\sigma$ -лиганд, такой как H, галоген,  $C_{1-20}$  алкил,  $C_{1-20}$  алcoxи,  $C_{2-20}$  алкенил,  $C_{2-20}$  алкинил,  $C_{3-12}$  циклоалкил,  $C_{6-20}$  арил,  $C_{6-20}$  арилокси,  $C_{7-20}$  арилалкил,  $C_{7-20}$  арилалкенил,  $-SR''$ ,  $-PR''_3$ ,  $-SiR''_3$ ,  $-OSiR''_3$  или  $-NR''_2$ , где каждый  $R''$  независимо представляет собой водород или гидрокарбид, например  $C_{1-20}$  алкил,  $C_{2-20}$  алкенил,  $C_{2-20}$  алкинил,  $C_{3-12}$  циклоалкил или  $C_{6-20}$  арил, или, например, в случае  $-NR''_2$ , два заместителя  $R''$  могут образовывать кольцо, например пяти- или шестичленное кольцо, вместе с атомом азота, к которому они присоединены;

и каждая из вышеуказанных кольцевых группировок сама по себе или как часть другой группировки в качестве заместителя для  $Cp$ ,  $Y$ ,  $R''$  или  $R^1$  может быть дополнительно замещена, например,  $C_{1-20}$  алкилом, который может содержать атомы Si и/или O;

$n$  равно 0, 1 или 2, например 0 или 1,

$m$  равно 1, 2 или 3, например 1 или 2, предпочтительно 2,

$q$  равно 1, 2 или 3, например 2 или 3, предпочтительно 2, при этом  $m+q$  равно валентности  $M$ .

Другие предпочтительные катализаторы согласно способу по настоящему изобретению известны как неметаллоцены, где переходный металл, предпочтительно переходный металл группы 4-6, предпочтительно Ti, Zr или Hf, имеет координационный лиганд, иной, чем лиганд, производный цикlopentадиенила.

Термин "неметаллоцен" здесь означает соединения, которые не несут на себе цикlopentадиенильные лиганды или их конденсированные производные, а вместо них несут на себе один или более чем один не цикlopentадиенильный  $\eta$ - или  $\sigma$ -, моно-, би- или полидентантный лиганд. Такие лиганды могут быть выбраны, например, из (а) ациклических,  $\eta^1-\eta^4$ - или  $\eta^6$ -лигандов, состоящих из атомов из групп 13-16 Периодической таблицы (ИЮПАК) (см., например, WO 01/70395, WO 97/10248 и WO 99/41290), или (б) циклических  $\sigma$ -,  $\eta^1-\eta^4$ - или  $\eta^6$ -, моно-, би- или полидентантных лигандов, состоящих из незамещенных

или замещенных моно-, би- или полициклических кольцевых систем, например ароматических или н-ароматических или частично насыщенных кольцевых систем, содержащих атомы углерода в кольце и факультативно один или более гетероатомов, выбранных из групп 15 и 16 Периодической таблицы (ИЮПАК) (см., например, WO 99/10353). Би- или полидентатные кольцевые системы включают также мостиковые кольцевые системы, где каждое кольцо связано посредством мостиковой группы, например посредством атома из групп 15 или 16 Периодической таблицы, например N, O или S, с атомом переходного металла (см., например, WO 02/060963, WO-A-99/10353 или обзор V.C. Gibson et al., в *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1999, 428-447) или с основанными на кислороде лигандами (см. обзор Gibson et al.). Дополнительными конкретными примерами не- $\eta^5$ -лигандов являются амиды, амид-дифосфан, амидинато, аминопиридинат, бензамидинат, азациклоалкенил, такой как триазабициклоалкенил, аллил, бетадикетимат и арилоксид. Описания вышеуказанных документов включены в данное описание ссылкой на них.

Получение металлоценовых и неметаллоценовых соединений (предпочтительно металлоценовых соединений), полезных в данном изобретении, хорошо известно из предшествующего уровня техники, и ссылка здесь сделана на процитированные выше документы. Некоторые из этих соединений также коммерчески доступны. Таким образом, комплексы могут быть получены согласно или аналогично способам, описанным в литературе, например, сначала получением группировки органического лиганда, а затем металлизированием указанного органического лиганда переходным металлом. Альтернативно, ион металла существующего металлоценового или неметаллоценового соединения можно подвергнуть обмену на ион другого металла посредством трансметаллизации.

Предпочтительными в качестве сокатализаторов для металлоценов и неметаллоценов, если это желательно, являются алюминоксаны, в частности  $C_{1-10}$  алкилалюминоксаны, конкретно метилалюминоксан (МАО). Такие алюминоксаны можно использовать в качестве единственного сокатализатора или вместе с другим(и) сокатализатором(ами). Так, помимо или в дополнение к алюминоксанам, могут быть использованы другие катионные комплексообразующие активаторы катализаторов. В этом отношении можно упомянуть, в частности, соединения бора, известные в данной области. Активаторы могут быть коммерчески доступными или могут быть получены согласно литературным источникам предшествующего уровня техники.

Дополнительные алюминоксановые сокатализаторы описаны в WO-A-94/28034, который включен в данное описание посредством ссылки. Они представляют собой линейные или циклические олигомеры, имеющие до 40, предпочтительно от 3 до 20 повторяющихся единиц -(Al(R'')O)- (где R'' представляет собой водород,  $C_{1-10}$  алкил (предпочтительно метил) или  $C_{6-18}$  арил или их смеси).

Использование и количества таких активаторов находятся в пределах компетенции специалиста в данной области. В качестве примера с использованием борных активаторов используют отношение переходного металла к борному активатору от 5:1 до 1:5, предпочтительно от 2:1 до 1:2, например 1:1. В случае алюминоксанов, например метилалюминоксана (МАО), количество Al, предоставляемого алюминоксаном, выбирают так, чтобы обеспечить молярное соотношение Al:переходный металл, например, в диапазоне от 1:1 до 10000:1, предпочтительно от 5:1 до 8000:1, более предпочтительно от 10:1 до 7000:1, например от 100:1 до 4000:1, которое обычно используют для гомогенных катализитических систем, или, альтернативно, от 10:1 до 500:1, например от 100:1 до 300:1, которые обычно используют для гетерогенных катализитических систем.

Количество сокатализатора, которое следует использовать в катализаторе по изобретению, колеблется и зависит от условий и выбранного конкретного соединения переходного металла, но хорошо известно специалисту в данной области. Любые дополнительные компоненты для включения в раствор, содержащий катализатор, добавляют в указанный раствор перед или, альтернативно, после стадии диспергирования.

На первой стадии предпочтительного способа по изобретению раствор компонента(ов) катализатора готовят растворением этих компонентов в растворителе или в смеси растворителей. Предпочтительно все компоненты, которые требуются для изготовления катализатора, добавляют в раствор. Альтернативно, только некоторые компоненты катализатора могут быть добавлены в раствор на этой стадии. Если только некоторые компоненты катализатора добавляют на этой стадии, то остальные компоненты могут быть добавлены после образования эмульсии раствора с несмешиваемой жидкостью средой.

Растворитель выбирают так, чтобы он растворял указанный(ые) компонент(ы) катализатора. Растворителем предпочтительно может быть органический растворитель, выбранный из линейных или разветвленных алифатических, алициклических и ароматических углеводородов, имеющих до 20 атомов углерода, предпочтительно алифатического или ароматического углеводорода, факультативно содержащего галоген, например пентан, гексан, гептан, толуол, бензол и т.д., предпочтительны. Толуол является предпочтительным растворителем. Смесь растворителей также может быть использована при условии, что указанная смесь растворяет компоненты катализатора и является не смешиваемой, как определено ниже, с непрерывной фазой, по меньшей мере, во время стадии образования эмульсии. Катализаторный раствор образует дисперсную фазу эмульсионной системы.

Требование в отношении жидкой среды, образующей непрерывную фазу эмульсии, состоит в том,

что она не должна смешиваться с катализаторной фазой. Термин "несмешиваемый" означает, что жидкая среда не смешивается, по меньшей мере, до той степени, чтобы образовалась эмульсия. В предпочтительном воплощении изобретения жидкая среда не смешивается с дисперсной фазой при температуре эмульсии. Кроме того, в зависимости от катализатора, который должен быть получен, жидкая среда может принимать участие в реакции, или она инертна к компонентам дисперсной фазы (катализаторный раствор).

Согласно конкретным воплощениям изобретения жидкая среда представляет собой текучую среду или смесь текучих сред, которые могут быть использованы для образования непрерывной фазы, которая инертна к и не смешивается с раствором катализатора. Такие текучие среды предпочтительно включают галогенированные органические растворители, в частности фторированные органические углеводороды. Эти углеводороды особенно предпочтительны, поскольку они инертны и практически не смешиваются с целым рядом обычных органических растворителей. Кроме того, могут быть использованы другие текучие среды, например масла и т.д., которые отвечают вышеуказанным требованиям.

Подходящие фторированные растворители включают полу-, высоко- или перфорированные растворители или их смеси. Репрезентативными примерами растворителей являются полу-, высоко- или перфорированные углеводороды, имеющие до 30 атомов углерода (например, C<sub>1-30</sub> алканы и циклоалканы), предпочтительно до 20 атомов углерода и более предпочтительно до 10 атомов углерода. "Полуфторированные" углеводороды содержат смесь C-H и C-F связей, тогда как "высокофторированные" углеводороды содержат в основном (например, более 50% CH/CF связей) являются CF связями, предпочтительно более 70% C-F связи. В "перфорированных" углеводородах все C-H связи заменены C-F связями. Особенно предпочтительные фторированные углеводородные растворители включают перфторгексан, перфторгептан, перфтороктан и префтор(метилциклогексан). Перфтороктан является особенно предпочтительным.

Под термином "эмulsion" подразумевается многофазная, т.е. по меньшей мере двухфазная эмульсионная система. Эмульсия может быть образована любым известным в данной области способом, например перемешиванием, встряхиванием или обработкой ультразвуком дисперсной фазы (например, раствора компонент(ов) катализатора) растворителя, по существу, не смешиваемым с ним. В предпочтительном воплощении настоящего изобретения стадию образования эмульсии проводят в аппарате непрерывного действия, как описано выше. При образовании эмульсии раствор, который содержит или будет содержать катализатор/компонент(ы) катализатора, образует дисперсную фазу, которая может называться также дискретной фазой, а жидкую среду, с которой она не смешивается, образует непрерывную фазу.

Дисперсная фаза будет находиться в эмульсии в виде жидких капель, где и происходит образование катализатора.

Соотношение раствора компонента(ов) катализатора, например, в толуоле, и жидкой среды, с которой он не смешивается, например, фторированного углеводорода, таково, что катализаторный раствор образует дискретную фазу. Типично, объем дисперсной фазы находится в диапазоне от 1 до 50 об.%, предпочтительно от 5 до 40 об.%, более предпочтительно 10-30 об.%, наиболее предпочтительно 15-25 об.%, например 20 об.% дисперсной фазы.

Эмульгирующие агенты/стабилизаторы эмульсии также могут быть использованы для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Например, поверхностно-активные вещества, например поверхностно-активные вещества на основе углеводородов (включая полимерные углеводороды с молекулярной массой, например, до 10000, возможно прерванные гетероатомом(ами)), предпочтительно галогенированные углеводороды, такие как полу- или высокофторированные углеводороды, возможно имеющие функциональную группу, или предпочтительно полу-, высоко- или перфорированные углеводороды, имеющие функционализированную концевую группу, могут быть использованы. В отношении поверхностно-активных веществ дается ссылка на WO 03/051934. Поверхностно-активные вещества могут быть включены в дисперсную фазу или в непрерывную фазу.

Эмульгирующее и/или стабилизирующее эмульсию вспомогательное вещество может быть образовано также путем взаимодействия предшественника поверхностно-активного вещества, несущего на себе по меньшей мере одну функциональную группу, с соединением, реагирующим с указанной функциональной группой и присутствующим в растворе катализатора или в растворителе, образующем непрерывную фазу.

Полученный реакционный продукт действует фактически как эмульгатор и/или стабилизатор в образованной эмульсионной системе.

Примеры предшественников поверхностно-активного вещества, полезные для образования указанного реакционного продукта, включают, например, известные поверхностно-активные вещества, которые несут на себе по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную, например, из -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COONH<sub>2</sub>, оксиды алканов, оксогруппы и/или любое реакционно-способное производное этих групп, например полу-, высоко- или перфорированные углеводороды, несущие на себе одну или более указанных функциональных групп. Предпочтительно предшественник поверхностно-активного вещества имеет концевую функциональную группу, как определено выше.

Размер капель и распределение по размерам образованной дисперсной фазы можно выбирать или

контролировать способом, известным в данной области, например путем выбора устройства для образования эмульсии и путем подведения энергии в эмульгирование. Это, преимущественно, может давать возможность также контролировать размер частиц катализатора. Например, капли большего размера дискретной фазы, как правило, будут приводить к частицам катализатора большего размера, чем капли меньшего размера. Размер капель, необходимый для получения любого конкретного размера частиц катализатора, без труда может быть вычислен специалистом в данной области.

Получение эмульсии в общем широко известно. В качестве одной альтернативы для получения эмульсии, дисперсная фаза (раствор катализатора) и непрерывная фаза (жидкая среда) могут быть добавлены в эмульгатор в условиях, при которых они образуют гомогенную фазу. Эмульсия образуется, когда эта гомогенная система превращается в негомогенную систему (например, по меньшей мере двухфазную систему), например путем изменения температуры системы. Этот метод особенно предпочтителен, когда для образования раствора компонентов катализатора используют ароматический растворитель, и в качестве непрерывной фазы используют перфорированную жидкую среду. Независимо от метода, использованного для образования эмульсии, ее температура перед стадией (б) составляет от -20 до +50°C, предпочтительно от -10 до +40°C, более предпочтительно от -5 до 30°C и наиболее предпочтительно от 0 до 20°C.

На второй стадии способа по изобретению катализатор отверждается из капель дисперсной фазы. Согласно изобретению предпочтительным является проводить это стадию непрерывно. Во время отверждения растворимость растворителя дисперсной фазы, использованного при образовании эмульсии в непрерывной фазе, увеличивается. Это изменение может быть произведено, например, изменением температуры эмульсии, разбавлением эмульсии или добавлением любого другого изменяющего растворимость агента в эмульсию или любой комбинацией этих методов. Другими альтернативами осуществления отверждения являются реакция полимеризации внутри указанной дисперсной фазы, поперечное связывание (например, частично или полностью) катализатора внутри указанной дисперсной фазы добавлением поперечно-связывающего агента и индуцирование химической реакции внутри дисперсной фазы, которая вызывает отверждение твердых частиц катализатора. Использование метода изменения температуры является предпочтительным методом в непрерывном способе.

В указанном предпочтительном воплощении отверждение осуществляют, подвергая эмульсию воздействию изменения температуры. Более предпочтительно эмульсию подвергают воздействию изменения температуры со скоростью, например, >2°C/мин, предпочтительно >10°C/мин, еще более предпочтительно >30°C/мин и еще более предпочтительно >30°C/c. Скорость изменения температуры зависит от того, насколько быстро желательно изменять температуру. Согласно одному воплощению изменение температуры выбирают так, чтобы оно было способно вызывать мгновенное отверждение катализатора. Под "мгновенным отверждением" подразумевается, что отверждение происходит в пределах от 0,01 до 5 с, предпочтительно от 0,05 до 1 с воздействия средства, посредством которого осуществляют изменение температуры. В одном воплощении эмульсию разбавляют добавлением дополнительного количества жидкой среды перед тем, как подвергнуть ее стадии отверждения.

Подходящее изменение температуры в эмульсии, которое требуется для достижения отверждения, будет зависеть от природы эмульсии, любых присутствующих дополнительных компонентов, таких как поверхностно-активные вещества, количества задействованной эмульсии и/или способа, посредством которого осуществляют изменение температуры. Обычно, однако, изменение температуры, необходимое для осуществления отверждения катализатора, должно составлять от 5 до 100°C, предпочтительно от 10 до 80°C, более предпочтительно от 20 до 60°C, например от 40 до 60°C, примерно 50°C.

В предпочтительном воплощении изменения температуры достигают, подвергая эмульсию воздействию среды с другой температурой. Предпочтительно среда, воздействию которой подвергают эмульсию, горячее, чем эмульсия. Так, предпочтительно среда, воздействию которой подвергают эмульсию, имеет температуру, которая по меньшей мере на 10-150°C, предпочтительно на 20-120°C, более предпочтительно на 30-100°C, например на 50-80°C, например приблизительно на 70°C выше, чем температура эмульсии. Как упомянуто выше, в особенно предпочтительном способе эмульсия может быть подготовлена при низкой температуре и/или охлаждена для увеличения разницы температур между эмульсией и средой, воздействию которой ее подвергают.

В особенно предпочтительном способе по изобретению среда, имеющая другую температуру, представляет собой жидкость, в которой катализатор практически нерастворим, в силу чего тепло передается посредством конвекции. В процессе отверждения эмульсию предпочтительно приводят в контакт с большим избытком указанной жидкости, чтобы достичь быстрого конвективного переноса тепла и, следовательно, быстрого нагрева эмульсии, что приводит к эффективной экстракции растворителя катализаторной фазы (капли катализатора) в принимающую жидкость и, следовательно, к эффективному отверждению. В результате получается дисперсия/сусpenзия катализатора. Эта дисперсия намного более стабильна по сравнению с эмульсией, и поэтому с ней легче обращаться на любых последующих стадиях обработки или транспортировки.

Особенно предпочтительные среды для использования в качестве изменяющей температуру жидкости включают среды, используемые в качестве непрерывной фазы на стадии (а) способа, описанного

здесь. Еще более предпочтительная среда, используемая в качестве изменяющей температуру жидкости, представляет собой тот же растворитель, что и используемый на стадии (а) в качестве непрерывной фазы. Поэтому предпочтительные среды включают перфторгексан, перфторгептан, перфтор(метилциклогексан) и особенно перфтороктан.

В одном предпочтительном воплощении стадию отверждения проводят в смесительной трубе непрерывного действия, где эмульсия контактирует с изменяющей температуру жидкостью, как описано выше. Под "смесительной трубой" подразумевается реактор, в котором может создаваться поток изменяющей температуру жидкости, вызывая смешивание любых компонентов, добавляемых в нее, и одновременно транспортирование добавленных компонентов к выходному отверстию. Работающая в непрерывном режиме система дает возможность всем частицам находиться в одинаковых условиях и быть окружеными одинаковой средой, т.е. никакой временной разницы, например, в температуре или химическом окружении не возникает, что требуется для получения однородного продукта. Соотношение потоков между изменяющей температуру жидкостью и эмульсией в смесительной трубе является достаточно высоким, чтобы достичь эффективного отверждения. Это соотношение естественно зависит от растворителей и жидкой среды, например от их растворимости. Это соотношение (об./об.) лежит в диапазоне 1000:1-1:1, предпочтительно 500:1-1:1, более предпочтительно 300:1-1:1, еще более предпочтительно 100:1-1:1, особенно предпочтительно 70:1-3:1, например 50:1-5:1 или 20:1-5:1.

Более предпочтительна скорость потока изменяющей температуру жидкости в смесительной трубе, достаточная, чтобы создать турбулентный поток. Под "турбулентным потоком" подразумевается поток, в котором происходит неравномерное беспорядочное движение частиц текучей среды в направлениях, по-перечным направлению основного потока. В таких условиях процесс отверждения может происходить чрезвычайно быстро (например, мгновенно), поскольку передача тепла между эмульсией и изменяющей температуру жидкостью происходит быстро. Кроме того, более высокая температура изменяющей температуру жидкости повышает растворимость растворителя дисперсной фазы в непрерывной фазе. В результате, указанный растворитель очень эффективно выпаривается или экстрагируется в жидкую среду, и катализатор покидает трубу в форме дисперсии твердых частиц. Например, скорость потока жидкости в смесительной трубе находится в пределах от 0,1 до 10 м/с, предпочтительно от 0,2 до 5 м/с, более предпочтительно от 0,5 до 2 м/с. Тем не менее, следует отметить, что эти пределы являются примерами скоростей и могут варьироваться в зависимости от типа и размера реактора отверждения.

Частицы твердого катализатора, которые образуются в стоке непрерывного аппарата, могут быть отделены и извлечены из суспензии катализатора любым способом, известным в данной области. Например, сток из непрерывного аппарата может фильтроваться предпочтительно с применением совмещенной системы фильтрования. Другими обычно известными способами выделения являются декантация, центрифugирование и флотация. В особенно предпочтительном способе по изобретению выделение катализатора проводят непрерывно. Затем катализатор может быть, возможно, промыт и/или высушен для удаления любых остатков растворителя, находящихся в частицах. Промывка и/или сушка частиц катализатора могут быть проведены любым способом, известным в данной области.

Согласно еще более предпочтительному воплощению изобретения способ включает дополнительную стадию, на которой растворитель, экстрагированный из дисперсной фазы в непрерывную фазу (жидкая среда), отделяют от жидкой среды и снова используют в образовании раствора катализатора. Далее жидкую среду подают рециклом в основном на стадию отверждения. Меньшая его часть также может быть вновь использована на стадии эмульгирования.

Отделение указанного растворителя, например толуола, от жидкой среды, например перфтороктана, может быть осуществлено с использованием способа, по которому гомогенная жидккая система заменяется на эмульсию жидкость/жидкость, включающую, по меньшей мере две фазы, из которых разделенные жидкости легко извлекаются способами, известными в данной области. Указанное изменение может быть проведено, например, охлаждением жидкости, в результате которого указанный растворитель и указанный жидккая среда отделяются друг от друга. Альтернативно разделение может быть проведено дистилляцией.

В одном предпочтительном способе разделение проводят непрерывно фазовым разделением в разделительном танке, т.е. охлаждением смеси до температуры, при которой растворитель становится не растворимым в жидкой среде. Для того чтобы разделение произошло, в случае системы толуол/перфтороктан подходит температура приблизительно 10°C.

После разделения жидкая среда (непрерывная фаза) может быть снова использована для образования эмульсии и/или в качестве изменяющей температуру жидкости на стадии отверждения. В случае повторного использования для образования эмульсии жидкую среду предпочтительно охлаждают или дополнительно охлаждают, например, до температуры от 0 до 5°C. И наоборот, если она повторно используется в качестве жидкости, изменяющей температуру на стадии отверждения, жидкую среду предпочтительно нагревают по меньшей мере до 50°C, предпочтительно по меньшей мере до 60°C и более предпочтительно по меньшей мере до 80°C. Обычно по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 90% или даже более чем 95% общего количества жидкой среды, выделенной из смеси растворитель/жидкая среда, повторно используют для образования эмульсии и в качестве жидкости, изменяющей

температуру на стадии отверждения. Повторное использование отделенного растворителя и жидкой среды таким путем также представляет значительное удешевление производства.

Твердые частицы, полученные способом по изобретению, могут иметь средний размер в диапазоне от 1 до 500 мкм, в частности от 5 до 500 мкм, преимущественно от 5 до 200 мкм, например от 10 до 100 мкм или даже от 10 до 50 мкм. Размером можно управлять, преимущественно меняя размер капель дисперсной фазы, полученной во время стадии эмульгирования. На чертежах видно, что по способу этого изобретения получают ограниченное распределение размера частиц катализатора.

Данный способ также позволяет получать частицы катализатора с высокой каталитической активностью. Частицы катализатора имеют однородную морфологию, они безупречно сферические по форме, имеют высокую объемную плотность и высокую загрузку. Как ясно указывалось ранее, они не имеют никакого внешнего носителя. Кроме того, полученные частицы катализатора имеют очень низкую пористость и низкую площадь поверхности, например менее 100 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно менее 50 м<sup>2</sup>/г и более предпочтительно менее чем 20 м<sup>2</sup>/г или даже ниже 5 м<sup>2</sup>/г, измеренную БЭТ-методом.

При использовании способа по данному изобретению частицы катализатора могут быть получены в намного больших количествах в любое данное время по сравнению с периодическим способом, и в намного меньшей системе аппаратов. Время на перенос материала между реакторами можно сократить и/или можно избежать необходимости хранения материала в накопительных танках - стадии, которые также портят качество катализатора. Поэтому частицы катализатора получают намного экономичнее, особенно в промышленном масштабе, где даже малые повышения эффективности приводят к большому снижению себестоимости.

Частицы катализатора, полученные способом по данному изобретению, являются высокогомогенными относительно их морфологических характеристик (т.е. частицы катализатора, полученные способом по изобретению, показывают высокий уровень устойчивости своих качеств), как раскрыто ранее. Вследствие эффекта реплики полимеры, производимые с использованием катализатора, полученного способом по изобретению, имеют тот же тип морфологии однородных частиц.

Каталитическая система по изобретению может быть использована сама по себе или вместе с дополнительным(и) сокатализатор(ами) в существующей стадии полимеризации способом, известным в данной области.

Олефин, полимеризуемый с применением каталитической системы по изобретению, может быть любым олефином, полимеризуемым координационной полимеризацией, включая один альфа-олефин или в виде смеси с одним или более сомономерами. Предпочтительно олефинами являются этилен или пропен, или смесь этилена или пропена с одним или более альфа-олефином(ами). Предпочтительно сомономерами являются C<sub>2-12</sub> олефины, предпочтительно C<sub>4-10</sub> олефины, такие как 1-бутен, изобутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-декен, а также диен, такой как бутадиен, 1,7-октадиен и 1,4-гексадиен, или циклические олефины, как норборнен, и любые их смеси.

В частности, рассматриваются полиэтилен и любые его сополимеры.

Кроме того, каталитическая система изобретения может применяться для полимеризации разветвленных альфа-олефинов с длинным радикалом (с 4-40 атомами С), одиночным или вместе с альфа-олефином с коротким разветвленным радикалом.

Полимеризация может быть осуществлена в одном или более, например в одном, двух или трех реакторах полимеризации, с применением подходящих способов полимеризации, в частности, в газовой фазе, в фазе раствора, супензионной или полимеризацией в массе. Полимеризация может проводиться периодически или непрерывно. Обычно предпочтительно сочетание супензионного (или в массе) и по меньшей мере одного газофазного реактора, в особенности при газофазном проведении, идущим последним.

При проведении полимеризации в супензионных реакторах температура реакции в основном находится в диапазоне от 60 до 115°C, например 80-110°C, давление в реакторе обычно в диапазоне от 5 до 80 бар (от 0,5 до 8 МПа), например 50-60 бар (5-6 МПа), при времени пребывания от 0,3 до 5 ч, например от 0,5 до 2 ч. Используемым разбавителем в основном служит алифатический углеводород, имеющий температуру кипения в диапазоне от -70 до +100°C. Если требуется, в таких реакторах полимеризация может быть проведена в сверхкритических условиях.

Для газофазных реакторов в основном применяется температура взаимодействия в диапазоне от 60 до 110°C (например, от 70 до 95°C), давление в реакторе в основном находится в диапазоне от 10 до 25 бар (от 1 до 2,5 МПа), и время пребывания в основном от 1 до 8 ч. Обычно используемый газ - неактивный газ, такой как азот или пропан вместе с мономером (например, с этиленом или пропиленом).

Используемое количество катализатора в основном зависит от природы катализатора, типов реакторов, условий и требуемых свойств полимерного продукта. Могут использоваться обычные количества катализатора, такие как описано в приведенных здесь выше публикациях.

По способу изобретения, как здесь выше описано, получен полиолефин с высокой объемной плотностью и с хорошей однородной морфологией.

Изобретение описано далее более детально посредством не ограничивающих примеров со ссылкой на сопровождающие чертежи 1-7.

Пример 1. Приготовление комплекса.

Проводят взаимодействие 264 мг рацемата диметилсиландиил-бис(2-метил-4-фенилинденил)ди-хлорида циркония (97 мас.%, приобретен у Catalytica Advanced Technologies) с 20 мл раствора МАО, 30 мас.% в толуоле (приобретен у Albemarle) с перемешиванием при комнатной температуре в колбе с перегородкой (septa bottle) в течение 30 мин. Получен красный раствор активированного комплекса (с целевым Al/Zr=200) (раствор 1).

Приготовление поверхностно-активного вещества.

Медленно добавили 0,5 мл 1Н,1Н,7Н-перфторгептан-1-ола (Apollo Scientific, UK) к 2,5 мл МАО при перемешивании. Проходит интенсивное взаимодействие с высвобождением газа. Через 15 мин в раствор добавили дополнительные 2,5 мл МАО. В течении 15 мин дополнительного перемешивания не наблюдалось никакого заметного взаимодействия. Полученный раствор поверхностно-активного вещества перенесли в колбу с перегородкой с раствором 1.

Непрерывное проведение.

Эмульгирование.

В качестве эмульсионного реактора был использован реактор с непрерывно перемешиваемой емкостью (объем примерно 400 мл), изготовленный из стекла и оснащенный 4 перегородками, роторно-статорной системой и охлаждающей рубашкой.

Температуру в реакторе довели до приблизительно +6°C с помощью криостата, соединенного с охлаждающей рубашкой реактора.

Реактор заполняли (частично) закачиванием холодного (+3°C) перфтороктана из накопительной емкости для ПФО (98%, приобретен у P&M Invest, Moscow, Russia, общее количество ПФО в установке примерно 41, перед использованием для удаления следов кислорода продували N<sub>2</sub>).

При перемешивании упомянутый выше раствор комплекс/МАО добавляли порциями шприцом в реактор. Эмульгирование двух несмешивающихся фаз (комплекс/МАО/толуол и ПФО) осуществляли с использованием роторно-статорного миксера, работающего при 4500 об./мин, окружная скорость конца лопасти примерно 4,7 м/с.

Отверждение.

Полученную эмульсию непрерывно отфильтровывали от эмульсии в реакторе в емкость для отверждения через наклонную трубу (Teflon, внутренний диаметр 3 мм) закачиванием насосом в дополнительный холодный ПФО из накопительной емкости для ПФО. Начальная скорость потока ПФО составляла 100 мл/мин, однако, вследствие создания давления в эмульсионном реакторе скорость позже снизилась до 50 мл/мин.

В трубе отверждения эмульсия перемешивалась с потоком горячего (+50°C) перфтороктана - поток примерно 0,35 л/мин (регулируется насосом), температура в установившемся режиме приблизительно +50°C (регулируется термостатом) в турбулентных условиях. Вследствие хороших условий перемешивания и намного большего потока горячего перфтороктана устанавливается высокая температура, и эмульсия тотчас нагревается. При этих повышенных температурах растворитель толуол становится растворимым в перфтороктане и извлекается из капель в непрерывную фазу перфтороктана. Образовались твердые частицы катализатора.

Фильтрование.

Приготовленная таким образом дисперсия катализатора течет на фильтр. На фильтре частицы катализатора извлекаются из потока и остаются на фильтре, тогда как циркулирующий ПФО перетекает в теплообменник.

Отделение толуола и доведение ПФО до требуемых параметров.

Поток горячего ПФО, поступающий с фильтра, охлаждается в теплообменниках и передается в накопительную емкость для ПФО. Температура в указанной емкости в установившемся режиме была отрегулирована до 3°C криостатом, соединенным с теплообменником. При этой низкой температуре толуол становится не растворимым в перфтороктане и отделяется в виде жидкого слоя сверху от перфтороктана, откуда его удаляют.

Эксперимент остановили остановкой насосов, когда эмульсионный реактор был почти опорожнен от раствора комплекс/МАО. Это видно по изменению цвета от красного до прозрачного. Общее время проведения составило примерно 10 мин.

Выделение и сушка катализатора.

После прекращения циркуляции потока перфтороктан был отфильтрован через фильтр азотом при повышенном давлении, и оставшийся в реакторе катализатор сушили при комнатной температуре в течение 2 дней. Выход приготовленного катализатора составил 2,6 г.

Характеристика катализатора.

Изображение СЭМ показало сферические частицы, см. фиг. 2.

Распределение размера частиц анализировалось счетчиком Coulter, см. фиг. 3.

Пример 2.

Комплекс и поверхностно-активное вещество приготовили, как в примере 1.

Непрерывное проведение.

Способ примера 1 повторяли, за исключением сделанных некоторых незначительных изменений в температуре.

**Эмульгирование.**

Был использован тот же реактор, как примере 1. Температуру в реакторе регулировали примерно до +4°C с помощью криостата, соединенного с охлаждающей рубашкой реактора. Реактор (частично) был заполнен закачиванием холодного перфтороктана из накопительной емкости ПФО.

При перемешивании вышеупомянутый раствор комплекс/МАО был порциями добавлен в реактор с помощью шприца. Эмульгирование двух несмешивающихся фаз (комплекс/МАО/толуол и ПФО) осуществляли роторно-статорным смесителем, работающим при 4500 об./мин, окружная скорость конца лопасти примерно 4,7 м/с.

**Отверждение.**

Полученную эмульсию непрерывно отфильтровывали от эмульсии в реакторе в емкость для отверждения через наклонную трубу закачиванием насосом в дополнительный холодный ПФО из накопительной емкости для ПФО (используемая скорость потока составляла 50 мл/мин).

В трубе отверждения эмульсия перемешивается с потоком горячего перфтороктана - поток примерно 0,35 л/мин, температура в установившемся режиме приблизительно +49°C в турбулентных условиях. Твердые частицы катализатора образовались сразу.

**Фильтрование.**

Приготовленная таким образом дисперсия катализатора перетекает на фильтр. На фильтре частицы катализатора отделяются от потока идерживаются им, тогда как циркулирующий ПФО течет в теплообменники. Отделение толуола и доведение ПФО до требуемых параметров.

Поток горячего ПФО, поступающий с фильтра, охлаждается в теплообменниках и поступает в накопительную емкость для ПФО. Температуру в емкости в установившемся режиме регулируют до 2,5°C с помощью криостата, соединенного с теплообменником. При этой низкой температуре толуол становится не растворимым в перфтороктане и отделяется в виде жидкого слоя над перфтороктаном.

Опыт был остановлен остановкой насосов через 10 мин пробега.

**Выделение и сушка катализатора.**

После прекращения циркуляции потока перфтороктан был отжат через фильтр азотом при повышенном давлении, и оставшийся в реакторе катализатор сушили при комнатной температуре в течение выходных дней. Выход приготовленного катализатора составил 4,33 г.

**Характеристика катализатора.**

Изображение СЭМ показало сферические частицы, см. фиг. 4.

Распределение размера частиц анализировалось счетчиком Coulter, см. фиг. 5.

**Опытная полимеризация.**

Использовался 5-литровый реактор из нержавеющей стали для опытной полимеризации пропилена. В реактор было введено 1100 г жидкого пропилена. В качестве поглотителя ввели 0,1 мл триэтилалюминия и 15 ммоль водорода как агент переноса цепи. Температуру реактора установили на 30°C. В реактор азотом при повышенном давлении ввели 20 мг катализатора. Реактор нагревали до 70°C в течение приблизительно 14 мин. Полимеризацию продолжали в течение 1 ч при 70°C. После этого пропилен удалили и полимер высушили и взвесили. Каталитическая активность составила 16,35 кг/т катализатор/ч.

**Пример 3.**

Комплекс и поверхностно-активное вещество приготовили, как в примере 1.

**Непрерывное проведение.**

**Эмульгирование.**

В качестве эмульсионного реактора была использована непрерывно работающая камера для роторно-статорного смесителя (объем приблизительно 70 мл), изготовленная из стали и снабженная охлаждающим змеевиком, прикрепленным к стенке камеры. Реактор охладили змеевиком до -10°C. Реактор наполнили накачиванием холодного перфтороктана из ПФО накопительной емкости, и комплекс/МАО раствор накачивали непрерывно из колбы с перегородкой дополнительным дозирующим насосом.

Эмульгирование двух несмешивающихся фаз (комплекс/МАО/толуол и ПФО) проводили роторно-статорным смесителем, работающим при 4000 об./мин и создающим окружную скорость конца лопасти примерно 4,17 м/с.

Камера эмульгирования работала полностью заполненной.

**Отверждение.**

Приготовленную эмульсию непрерывно отфильтровывали от эмульсии в реакторе в емкость для отверждения через наклонную трубу (Teflon, внутренний диаметр 3 мм) закачиванием насосом в холодный ПФО и раствор комплекс/МАО. Скорость потока составляла 17 мл/мин ПФО и 5 мл/мин МАО/комплекс раствор. Через некоторое время поток ПФО снижается до примерно 13 мл/мин.

В трубе отверждения эмульсия перемешивается с потоком горячего перфтороктана - поток примерно 0,35 л/мин (регулируют насосом), температура в установившемся режиме приблизительно +49°C в турбулентных условиях. Твердые частицы катализатора образовались сразу.

**Фильтрование.**

Приготовленная таким образом дисперсия катализатора перетекает на фильтр. На фильтре частицы катализатора отделяются из потока и удерживаются на фильтре, тогда как циркулирующий ПФО течет в теплообменник.

Отделение толуола и доведение ПФО до требуемых параметров.

Поток горячего ПФО, поступающий с фильтра, охлаждается в теплообменниках и поступает в накопительную емкость для ПФО. Температуру в емкости в установившемся режиме регулируют до  $-1,5^{\circ}\text{C}$  с помощью криостата, соединенного с теплообменником. Толуол отделяется в танке в виде жидкого слоя над перфтороктаном.

Примерно после 10 мин колба с МАО/комплексом была пуста и опыт продолжали закачиванием в реактор только холодного ПФО с целью его освобождения от комплекса МАО. Общее время проведения составило примерно 20 мин.

Отделение и сушка катализатора.

После отключения циркулирующего потока перфтороктан был отжат при повышенном давлении  $\text{N}_2$  на фильтре, и оставшийся в реакторе катализатор сушили при комнатной температуре в течение 2,5 ч. Выход приготовленного катализатора составил 13,2 г.

Характеристика катализатора.

Изображение СЭМ показывает сферические частицы, см. фиг. 6. Распределение частиц по размеру анализировалось счетчиком Коултера, см. фиг. 7.

Опытная полимеризация.

Для опытной полимеризации пропилена использовали 5-литровый реактор из нержавеющей стали. В реактор ввели 1100 г жидкого пропилена, 0,1 мл триэтилалюминия в качестве поглотителя и 15 ммоль водорода в качестве агента переноса цепи. Температура реактора была установлена на  $30^{\circ}\text{C}$ . В реактор азотом при повышенном давлении ввели 20 мг катализатора. В течение примерно 14 мин реактор был нагрет до  $70^{\circ}\text{C}$ . Полимеризацию продолжили в течение 1 ч при  $70^{\circ}\text{C}$ . После этого пропилен удалили и полимер высушили и взвесили. Каталитическая активность составила 22,2 кг/г катализатор/ч.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора полимеризации олефинов, содержащего металлоорганическое соединение переходного металла группы 3-10 Периодической таблицы (ИЮПАК), или актинида, или лантанида в форме твердых частиц, в котором:

(а) приготавливают эмульсию жидкость/жидкость, где раствор компонента(ов) катализатора в растворителе образует дисперсную фазу в форме капель, а жидкая среда, не смешивающаяся с ним, является дисперсионной средой;

(б) отверждают указанные капли из указанной дисперсной фазы и, факультативно,

(в) выделяют указанный катализатор;

причем по меньшей мере одну из стадий (а)-(в) проводят непрерывно.

2. Способ по п.1, где стадию (а) проводят непрерывно.

3. Способ по п.1, где стадию (б) проводят непрерывно.

4. Способ по п.1, где стадии (а) и (б) проводят непрерывно.

5. Способ по п.1, где каждую из стадий (а), (б) и (в) проводят непрерывно.

6. Способ по любому из пп.1-5, где переходный металл представляет собой переходный металл группы 4-6 Периодической таблицы (ИЮПАК).

7. Способ по любому из пп.1-6, где соединение переходного металла представляет соединение формулы (I)



где М представляет собой переходный металл, как определено в п.1 или 6, каждый X независимо представляет собой  $\sigma$ -лиганд, каждый L независимо представляет собой органический лиганд, который координируется с M, R представляет собой мостиковую группу, связывающую два лиганда L, m равно 1, 2 или 3, n равно 0 или, когда m равно 2 или 3, 0 или 1, q равно 1, 2 или 3 и m+q равно валентности металла.

8. Способ по любому из пп.1-7, где катализатор представляет собой катализатор с единым центром полимеризации, содержащий металлоцен и, факультативно, сокатализатор.

9. Способ по любому из пп.1-6, где катализатор дополнительно содержит соединение металла группы 1-3, предпочтительно группы 2 и более предпочтительно соединение Mg.

10. Способ по любому из пп.1-9, где указанный растворитель, образующий дисперсную фазу, представляет собой органический растворитель, выбранный из линейного или разветвленного алифатического, алициклического и ароматического углеводорода, имеющего до 20 атомов углерода, факультативно содержащего галоген, и их смесей.

11. Способ по любому из пп.1-10, где указанный растворитель, образующий дисперсную фазу, представляет собой ароматический углеводород, предпочтительно толуол.

12. Способ по любому из пп.1-11, где указанная жидкая среда содержит текучую среду или их смесь, которые являются инертными по отношению к дисперсной фазе.

13. Способ по любому из пп.1-12, где указанная жидкая среда содержит фторированный углеводород, его функционализированное производное или их смеси.

14. Способ по п.13, где указанная жидкая среда содержит перфторированный углеводород, имеющий до 30 атомов углерода, предпочтительно до 20 атомов углерода, более предпочтительно до 10 атомов углерода.

15. Способ по любому из пп.1-14, где вводят эмульгирующий агент во время приготовления эмульсии.

16. Способ по п.15, где указанный эмульгирующий агент представляет собой поверхностно-активное вещество на основе углеводородов, предпочтительно галогенированных углеводородов.

17. Способ по п.15, где указанный эмульгирующий агент представляет собой продукт реакции предшественника поверхностно-активного вещества, несущего на себе по меньшей мере одну функциональную группу, с соединением, реагирующим с указанной функциональной группой, причем указанное соединение присутствует в дисперсной фазе или в дисперсионной среде.

18. Способ по любому из пп.1-17, где температура эмульсии перед стадией (б) отверждения составляет от -20 до 50°C, предпочтительно от -10 до 40°C, более предпочтительно от -5 до 30°C, наиболее предпочтительно от 0 до 20°C.

19. Способ по любому из пп.1-18, где отверждение проводят путем изменения растворимости растворителя дисперсной фазы в дисперсионной среде.

20. Способ по п.19, где растворимость изменяют, подвергая эмульсию воздействию изменения температуры, разбавляя эмульсию или добавляя в эмульсию повышающий растворимость агент или их любой комбинацией.

21. Способ по п.20, где указанное отверждение осуществляют, подвергая эмульсию воздействию изменения температуры.

22. Способ по п.21, где указанное изменение температуры осуществляют приведением указанной эмульсии в контакт с изменяющей температуру жидкостью.

23. Способ по п.22, где указанная изменяющая температуру жидкость такая же, как дисперсионная среда.

24. Способ по п.22 или 23, где температура изменяющей температуру жидкости на 10-150°C, предпочтительно на 20-120°C, более предпочтительно на 30-100°C, особенно на 50-80°C выше температуры эмульсии.

25. Способ по любому из пп.21-24, где в процессе изменения температуры температуру эмульсии изменяют на 5-100°C, предпочтительно на 10-80°C, более предпочтительно на 20-60°C, особенно на 40-60°C.

26. Способ по любому из пп.21-25, где температуру эмульсии увеличивают со скоростью более 2°C/мин, предпочтительно более 10°C/мин, более предпочтительно более 30°C/мин, наиболее предпочтительно более 30°C/c.

27. Способ по любому из пп.19-26, где растворитель дисперсной фазы экстрагируют в дисперсионную среду, вызывая отверждение капель дисперсной фазы с образованием суспензии катализатора.

28. Способ по любому из пп.1-27, где стадию отверждения проводят в реакторе непрерывного действия.

29. Способ по п.28, где указанный реактор представляет собой емкостной смеситель с мешалкой или смесительную трубу, предпочтительно смесительную трубу.

30. Способ по любому из пп.19-29, где соотношение потоков (об./об.) изменяющей температуру жидкости и эмульсии в реакторе отверждения находится в диапазоне 1000:1-1:1, предпочтительно 500:1-1:1, более предпочтительно 300:1-1:1, еще более предпочтительно 100:1-1:1, особенно предпочтительно 70:1-3:1, например 50:1-5:1 или 20:1-5:1.

31. Способ по любому из пп.1-30, где стадию отверждения (б) осуществляют разбавлением эмульсии дисперсионной средой.

32. Способ по любому из пп.1-31, где отверженные капли катализатора выделяют из суспензии катализатора.

33. Способ по любому из пп.1-32, где выделение проводят фильтрацией, декантацией, центрифугированием, флотацией или любым другим обычным способом выделения.

34. Способ по любому из пп.1-33, который дополнительно включает стадию (г), где растворитель дисперсной фазы, экстрагировавшийся (растворившийся) в дисперсионную среду, отделяют от дисперсионной среды.

35. Способ по п.34, где отделение выполняют, превращая гомогенную систему растворитель-дисперсионная среда в гетерогенную систему жидкость/жидкость и разделяя жидкости или путем дистилляции.

36. Способ по п.34, где отделение проводят, непрерывно охлаждая систему растворитель-дисперсионная среда.

37. Способ по любому из пп.34-36, где указанную отделенную дисперсионную среду подают рециркулом на указанную стадию образования эмульсии и/или на указанную стадию отверждения.

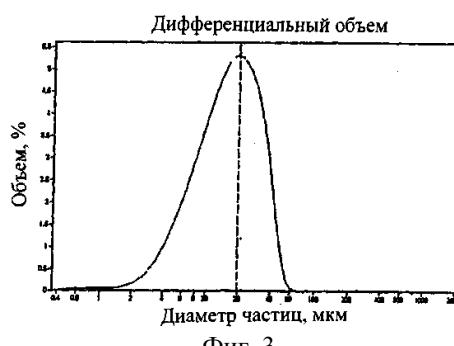
38. Катализатор, получаемый способом по любому из пп.1-37.  
 39. Применение катализатора по п.38 в полимеризации олефинов.  
 40. Способ получения полиолефина, включающий полимеризацию по меньшей мере одного олефина в присутствии катализатора полимеризации олефинов по п.38.  
 41. Полиолефин, получаемый способом по п.40.



Фиг. 1



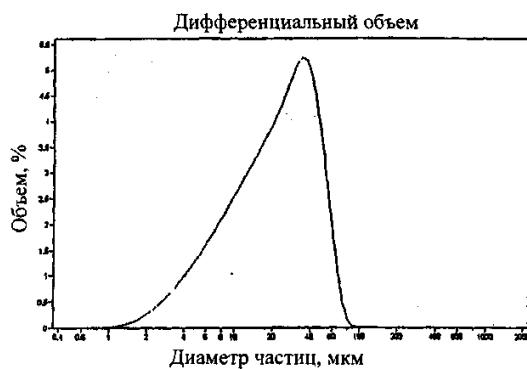
Фиг. 2



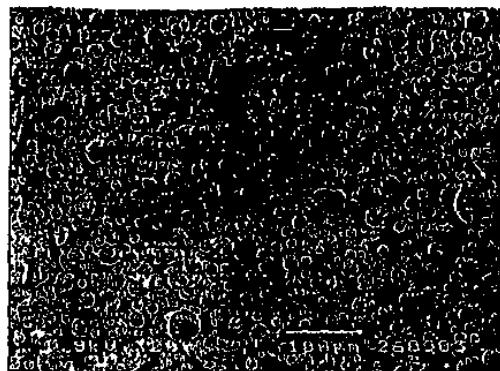
Фиг. 3



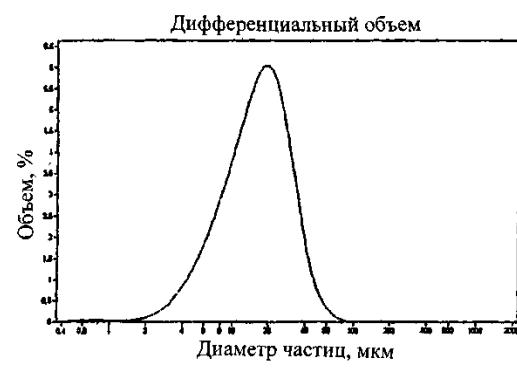
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

