



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 234 516** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 4/654, 4/647, 10/10,**
10/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 99127462/04, 18.03.1999
(24) Дата начала действия патента: 18.03.1999
(30) Приоритет: 23.03.1998 EP 98200907.8
(43) Дата публикации заявки: 10.09.2001
(46) Дата публикации: 20.08.2004
(56) Ссылки: RU 2092495 C1, 10.10.1997. US 5641721 A, 24.01.1997. EP 0712869 A1, 22.05.1996. EP 0435332 A2, 03.07.1991. EP 0575118 A2, 22.12.1993.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 23.12.1999
(86) Заявка РСТ: EP 99/01804 (18.03.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 99/48929 (30.09.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городиский и Партнеры", Е.В.Томской

(72) Изобретатель: ГОВОНИ Габриэле (IT), САККЕТТИ Марио (IT), ВИТАЛЕ Джанни (IT)
(73) Патентообладатель: МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ Б.В. (NL)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) **КОМПОНЕНТ ФОРПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

(57) Настоящее изобретение относится к компонентам форполимерного катализатора для полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой атом водорода или C_{1-12} алкильную группу, к катализаторам, получаемым из них, и их использованию в полимеризации упомянутых олефинов. Описан компонент форполимерного катализатора, содержащий твердый компонент катализатора, содержащий Ti, Mg, галоген и электронодонорное соединение, способный приводить к получению при стандартных условиях полимеризации гомополимера пропилена, характеризуемого степенью нерастворимости в ксилоле при 25 °C, превышающей 90%, которые используются в реакции получения

форполимера из этилена, проводимой в такой степени, что количество этиленового форполимера доходит до 100 г на 1 г упомянутого твердого компонента катализатора, причем указанное электронодонорное соединение является внутренним донором, выбираемым из простых 1,3-диэфиров. Описаны также способ получения компонента форполимерного катализатора, катализатор, содержащий компонент форполимерного катализатора, соединение алкилалюминия и, необязательно, одно или более электронодонорное соединение, и способ полимеризации олефинов с использованием этого катализатора. Технический эффект – высокая каталитическая активность, высокий показатель изотактичности, стойкости к старению. 4 н. и 22 з.п. ф-лы, 4 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 234 516** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 4/654, 4/647, 10/10,**
10/06

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99127462/04, 18.03.1999
(24) Effective date for property rights: 18.03.1999
(30) Priority: 23.03.1998 EP 98200907.8
(43) Application published: 10.09.2001
(46) Date of publication: 20.08.2004
(85) Commencement of national phase: 23.12.1999
(86) PCT application:
EP 99/01804 (18.03.1999)
(87) PCT publication:
WO 99/48929 (30.09.1999)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", E.V.Tomskoj

(72) Inventor: GOVONI Gabriele (IT),
SAKKETTI Mario (IT), VITALE Dzhanni (IT)
(73) Proprietor:
MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI B.V. (NL)
(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) COMPONENT OF PREPOLYMERIC CATALYST, METHOD FOR ITS PREPARING, CATALYST FOR
POLYMERIZATION OF OLEFINS AND METHOD FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS USING THEREOF

(57) Abstract:
FIELD: organic chemistry, chemical
technology, catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to
components of prepolymeric catalyst used for
polymerization of olefins $\text{CH}_2=\text{CHR}$ wherein R
represents hydrogen atom or $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkyl
group, to catalysts prepared from them and
their using in polymerization of mentioned
olefins. Invention describes a component of
prepolymeric catalyst comprising solid
component of catalyst containing Ti, Mg,
halogen and electrodonor compound. Using
this component is able to prepare propylene
homopolymer under standard conditions of
polymerization that is characterized with
insolubility degree in xylene at 25 °C
exceeding 90%. These components are used in

reaction for preparing prepolymer from
ethylene that provides preparing amount of
ethylene prepolymer up to 100 g per 1 g of
mentioned solid component of catalyst.
Indicated electrodonor compound is an
internal donor taken among simple
1,3-diethers. Invention describes also
method for preparing component of
prepolymeric catalyst, catalyst comprising
component of prepolymeric catalyst,
alkylaluminium compound and, optionally, one
or more electrodonor compounds, and method
for polymerization of olefins using this
catalyst. Invention provides high catalytic
activity, high index of isotacticity and
stability against aging.

EFFECT: improved preparing method,
valuable properties of catalyst.

26 cl, 4 tbl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к компонентам катализатора для полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой атом водорода или углеводородный радикал, содержащий 1-12 углеродных атомов, к катализаторам, получаемым из них, и их использованию в полимеризации упомянутых олефинов.

В частности, компоненты катализатора настоящего изобретения очень хорошо подходят для получения кристаллических (co)полимеров пропилена в результате процессов (co)полимеризации в газовой фазе, в суспензии или в массе.

Компоненты катализатора, обеспечивающие высокий выход полимеризации олефинов и, в частности, пропилена, известен из уровня техники. В общем случае они получают в результате нанесения на диалогенид магния соединения титана и электронодонорного соединения в качестве вещества, контролирующего селективность реакции. Упомянутые компоненты катализатора затем используются вместе с алкилалюминием и, необязательно, другим электронодонорным (внешним) соединением в стереоспецифической полимеризации пропилена. В зависимости от типа использованного донора электронов стереорегулярность полимера может варьироваться. Однако представляющие интерес стереоспецифические катализаторы должны обладать способностью обеспечить получение полипропиленовых (co)полимеров, имеющих показатель изотактичности, выражаемый в терминах нерастворимости в ксилоле, превышающий 90%.

Упомянутые компоненты катализатора и катализаторы, получаемые из них, в основном используются на установках для (co)полимеризации пропилена, протекающей как в жидкой фазе (в суспензии или в массе), так и в газовой фазе. Однако использование компонентов катализатора как таковых не полностью удовлетворительно.

Действительно, когда установки эксплуатируются с компонентами катализатора как таковыми, встречаются такие проблемы, как образование полимера с нерегулярной морфологией и, в частности, очень мелких частиц, низкая объемная плотность и низкая активность катализатора.

Для того чтобы устранить данные проблемы, может быть включена дополнительная производственная линия образования форполимера, в которой при контролируемых условиях образуется форполимерный катализатор таким образом, чтобы получить форполимерный катализатор, обладающий хорошей морфологией. После форполимеризации катализаторы также увеличивают свою стойкость таким образом, что тенденция к их разрушению в условиях полимеризации уменьшается. Вследствие этого уменьшается также и образование очень мелких частиц. Более того, в результате также улучшаются активность катализатора и объемная плотность конечных полимеров. Использование дополнительной производственной линии, однако, делает эксплуатацию и конструкцию установки более сложными и дорогостоящими; поэтому в некоторых случаях желательно этого избегать.

Одним из альтернативных решений

является способ, заключающийся в подаче в установки непосредственно форполимерного катализатора, который может быть получен в другой установке. Данное решение требует получения форполимерного катализатора, удовлетворяющего определенным требованиям, таким, как легкость получения и работы с ним, легкость обращения с его запасами, отсутствие минимального уменьшения активности со временем (старения), предпочтительно в комплексе с базисной высокой активностью.

Патент США №5641721 описывает способ получения форполимерного катализатора, включающий стадии (i) получения прокатализатора в результате нанесения соединения переходного металла на подходящий носитель, (ii) смешивания композиции упомянутого прокатализатора с вязким веществом и затем форполимеризации упомянутой композиции прокатализатора с мономером в присутствии упомянутого вязкого вещества. Вязкое вещество имеет вязкость в диапазоне от 1000 до 15000 сП (от 1000 до 15000 мПа·сек), тогда как использованным мономером является пропилен. Несмотря на то, что утверждается, что активность катализатора не изменяется спустя 5 месяцев, его селективность, по-видимому, уменьшается. Более того, форполимеризация в таком вязком веществе делает получение форполимерного катализатора сложным и в дополнение к этому имеет своим следствием низкую активность катализатора.

К удивлению было обнаружено, что в результате получения форполимеризации с конкретным мономером возможно получение катализатора для полимеризации олефинов, который имел бы высокую каталитическую активность, позволял бы добиваться высокого показателя изотактичности и на который бы не оказывало негативного влияния старение.

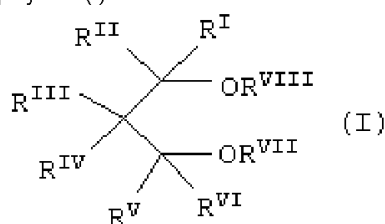
Поэтому предметом настоящего изобретения является компонент форполимерного катализатора для (co)полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой атом водорода или C1-C12-алкильную группу, отличающийся тем, что он содержит твердый компонент катализатора, содержащий Ti, Mg, галоген и электронодонорное соединение, способствующий получению при стандартных условиях полимеризации гомополимера пропилена, характеризуемого степенью нерастворимости в ксилоле при 25°C, превышающей 90%, который форполимеризуют с этиленом таким образом, что количество этиленового форполимера доходит до 100 г на 1 г упомянутого твердого компонента катализатора. Предпочтительно количество этиленового полимера меньше, чем 15 г, а более предпочтительно упомянутое количество меньше, чем 5 г на 1 г твердого компонента катализатора.

В частности, компоненты катализатора содержат соединение титана, имеющее по меньшей мере связь Ti-галоген, и вышеупомянутое электронодонорное соединение, нанесенные на галогенид Mg. Галогениды магния, предпочтительно MgCl_2 , в активной форме, используемые в качестве носителя для катализаторов Циглера-Натта, широко известны из патентной литературы. Патенты США №4298718 и 4495338 были

первыми, которые описали использование данных соединений в процессах катализа Циглера-Натта. Из данных патентов известно, что дигалогениды магния в активной форме, используемые в качестве носителя или совместного носителя в компонентах катализатора для полимеризации олефинов, характеризуются рентгеновскими спектрами, в которых наиболее интенсивная дифракционная линия, которая появляется в спектре неактивного галогенида, уменьшается по интенсивности, и вместо нее появляется гало, максимальная интенсивность которого смещена в направлении меньших углов по отношению к углу более интенсивной линии.

Предпочтительные соединения титана, используемые в компоненте катализатора настоящего изобретения, представляют собой $TiCl_4$ и $TiCl_3$; кроме этого, также могут быть использованы Ti -галогеналкоголяты, описываемые формулой $Ti(OR)_nX_y$, где n представляет собой валентность титана, а y представляет собой число в диапазоне между 1 и n .

Внутреннее электронодонорное соединение может быть выбрано из сложных эфиров, простых эфиров, аминов и кетонов. Предпочтительно оно выбирается из алкильных, циклоалкильных или арильных сложных эфиров монокарбоновых кислот, например бензойной кислоты, или поликарбоновых кислот, например фталевой или малоновой кислоты, при этом упомянутые алкильные, циклоалкильные или арильные группы имеют от 1 до 18 углеродных атомов. Кроме этого, оно также может быть выбрано из простых 1,3-диэфиров, описываемых формулой (I)



где R^I , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^V и R^{VI} , одинаковы или различны, представляют собой атом водорода или углеводородные радикалы, имеющие от 1 до 18 углеродных атомов, а R^{VII} и R^{VIII} , одинаковы или различны, имеют то же самое значение, что и R^I - R^{VI} , за исключением того, что они не могут быть атомом водорода; одна или более из групп R^I - R^{VIII} может быть связана с образованием цикла. В особенности предпочтительными являются простые 1,3-диэфиры, в которых R^{VII} и R^{VIII} выбраны из C_1 - C_4 -алкильных радикалов. Примерами предпочтительных электронодонорных соединений являются метилбензоат, этилбензоат, диизобутилфталат и 9,9-бис(метоксиметил)флуорен. Однако, как объясняется выше, внутреннее электронодонорное соединение должно быть выбрано таким образом, чтобы был получен конечный твердый компонент катализатора, обладающий способностью обеспечивать получение при стандартном полимеризационном тесте, описанном ниже, гомополимер пропилена, обладающий степенью нерастворимости в ксилоле при

25 °C, превышающей 90%.

Получение твердого компонента катализатора может быть проведено в соответствии с несколькими способами. В соответствии с одним из данных способов дихлорид магния в безводном состоянии, соединение титана и электронодонорное соединение, описываемое формулой (I), измельчаются вместе в условиях, при которых происходит активирование дихлорида магния. Полученный таким образом продукт может быть обработан один или более раз избытком $TiCl_4$ при температуре в диапазоне от 80 до 135°C. После данной обработки производится промывания углеводородными растворителями до тех пор, пока хлорид-ионы не исчезнут. В соответствии с еще одним способом продукт, получаемый в результате совместного измельчения хлорида магния в безводном состоянии, соединения титана и электронодонорного соединения, обрабатывается галогенированными углеводородами, такими как 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, дихлорметан и тому подобное. Данная обработка проводится в течение времени в пределах от 1 до 4 часов и при температуре в пределах от 40°C до температуры кипения галогенированного углеводорода. Полученный продукт после этого в общем случае промывается при помощи инертных углеводородных растворителей, таких как гексан.

В соответствии с еще одним способом дихлорид магния предварительно активируется по хорошо известным способам и после этого обрабатывается избытком $TiCl_4$ при температуре в диапазоне от 80 до 135°C в присутствии электронодонорного соединения. Обработка с использованием $TiCl_4$ повторяется, а твердая фаза промывается гексаном для того, чтобы удалить непрореагировавший $TiCl_4$.

Следующий способ включает реакцию между алкоголями или хлоралкоголями магния (в частности хлоралкоголями, полученными в соответствии с патентом США №4220554) и избытком $TiCl_4$ в присутствии электронодонорного соединения (I) при температуре приблизительно в диапазоне от 80 до 120°C.

В особенности предпочтителен твердый компонент катализатора, полученный в результате проведения реакции соединения титана, описываемого формулой $Ti(OR)_nX_y$, где n представляет собой валентность титана, а y представляет собой число в диапазоне между 1 и n , предпочтительно $TiCl_4$, с аддуктом, описываемым формулой $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет собой число в пределах от 0,1 до 6, а R представляет собой углеводородный радикал, имеющий 1-18 углеродных атомов. Аддукт может быть в подходящем случае получен со сферической формой в результате смешивания спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, не смешиваемого с аддуктом, процедура производится в условиях перемешивания при температуре плавления аддукта (100-130°C). После этого эмульсия быстро закаливается, таким образом стимулируется отверждение аддукта в форме сферических частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных в соответствии с данной процедурой,

описываются в патенте США №4399054. Полученный таким образом аддукт может быть непосредственно использован для реакции с соединением Ti или он может быть сначала подвергнут термически контролируемому деалкоголированию (80-130 °C) для того, чтобы получить аддукт, в котором количество молей спирта в общем случае меньше, чем 3, предпочтительно в пределах от 0,1 до 2,5. Деалкоголированный аддукт после этого суспендируется в холодном $TiCl_4$ (в общем случае при 0°C); смесь нагревают до 80-130°C и выдерживают при данной температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка с использованием $TiCl_4$ может быть проведена один или более раз. Внутреннее электронодонорное соединение может быть добавлено в ходе обработки с использованием $TiCl_4$. Обработка электронодонорным соединением может быть повторена один или более раз.

Получение компонентов катализатора в сферической форме описывается, например, в EP-A-395083.

Твердые компоненты катализатора, получаемые в соответствии с изложенным выше способом, характеризуются наличием поверхностной области (согласно способу Браунауэра-Эммета-Теллера) в общем случае в диапазоне от 20 до 500 м²/г и предпочтительно в диапазоне от 50 до 400 м²/г, а более предпочтительно в диапазоне от 100 до 400 м²/г; полной пористости (согласно способу Браунауэра-Эммета-Теллера), превышающей 0,2 см³/г, предпочтительно в промежутке между 0,2 и 0,6 см³/г, а более предпочтительно в промежутке между 0,3 и 0,5 см³/г. Пористость (ртутный способ) вследствие наличия пор, имеющих радиус вплоть до 10 μ , в общем случае находится в

диапазоне от 0,3 до 1,5 см³/г, предпочтительно от 0,45 до 1 см³/г.

Следующий способ получения твердого компонента катализатора настоящего изобретения включает галогенирование соединений дигидрокарбидоксидов магния, таких как диалкоксид или диарилкоксид магния, при помощи раствора $TiCl_4$ в ароматическом углеводороде (таком, как толуол, ксилол и т.п.) при температурах в диапазоне от 80 до 130°C. Обработка с использованием $TiCl_4$ в растворе ароматического углеводорода может быть повторена один или более раз, а внутреннее электронодонорное соединение добавляют в ходе одной или нескольких таких обработок. В любом из данных способов получения желаемое внутреннее электронодонорное соединение может быть добавлено как таковое или же, в альтернативном варианте, оно может быть получено "на месте" в результате использования подходящего предшественника, обладающего способностью превращаться в желаемое электронодонорное соединение посредством, например, известных химических реакций, таких как этерификация, переэтерификация и т.п. В общем случае внутреннее электронодонорное соединение используется при молярном отношении к $MgCl_2$ в пределах от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,5.

Как объясняется выше, компонент каталитического форполимера может быть получен в результате получения форполимера из этилена при использовании твердого компонента катализатора. Получение форполимера обычно осуществляется в присутствии Al-алкильного соединения.

Алкил-Al-соединение (B) предпочтительно выбирается среди соединений триалкилалюминия, таких как, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Также возможно использовать смеси триалкилалюминиев с галогенидами алкилалюминия, гидридами алкилалюминия или сесквихлоридами алкилалюминия, такими как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$.

Найдено, что особенно выгодно проводить упомянутую форполимеризацию при использовании малых количеств алкил-Al-соединения. В частности, упомянутое количество может быть таким, чтобы получить молярное отношение Al/Ti в диапазоне от 0,0001 до 50, предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 10, а более предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 1.

Кроме этого, было найдено выгодным проводить форполимеризацию в отсутствие внешнего донорного соединения.

Форполимеризация может быть осуществлена в жидкой фазе (суспензия или раствор) или в газовой фазе при температурах, в общем случае меньших, чем 80°C, предпочтительно в диапазоне от -20 до 50°C. Кроме этого, она предпочтительно проводится в жидком разбавителе, в частности, выбираемом из жидких углеводородов. Среди них предпочитают пентан, гексан и гептан.

Как уже объяснялось, полученные таким образом компоненты форполимерного катализатора могут быть использованы при полимеризации олефинов и, в частности, пропилена, делая возможным обеспечение высокой активности катализатора и получение полимеров с высокой стереорегулярностью, высокой объемной плотностью и очень хорошей морфологией, таким образом демонстрируя свою особенную пригодность для жидкофазных (в массе или в суспензии) и газофазных процессов. В добавление к этому, как это демонстрируется в примерах, решаются и проблемы, связанные со старением, т.к. активность катализатора остается неизменной или даже улучшенной в некоторых случаях после промежутка времени в несколько месяцев. Соответственно этому компоненты катализатора настоящего изобретения в особенности пригодны для использования в установках для жидкофазной или газофазной полимеризации олефинов, функционирующих без производственной линии получения форполимера.

В частности, упомянутые процессы полимеризации олефинов могут быть проведены в присутствии катализатора, содержащего (A) компонент форполимерного катализатора; (B) Al-алкильное соединение такого типа, как был описан выше, и, необязательно, (C) одного или более электронодонорного (внешнего) соединения.

Последнее может быть того же самого типа или же оно может отличаться от

внутреннего донора, описанного выше. Подходящие внешние электронодонорные соединения включают соединения кремния, простые эфиры, сложные эфиры, амины, гетероциклические соединения, в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, кетоны и простые 1,3-диэфиры, описываемые общей формулой (I), приведенной выше.

Другим классом предпочтительных внешних донорных соединений является класс соединений кремния, описываемых формулой $R^aR^bSi(OR^7)^c$, где a и b представляют собой целые числа в диапазоне от 0 до 2, c представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3, а сумма $(a+b+c)$ равняется 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют собой алкильный, циклоалкильный или арильный радикалы, имеющие 1-18 углеродных атомов, необязательно содержащие гетероатомы. В особенности предпочтительными являются соединения кремния, в которых a равняется 1, b равняется 1, c равняется 2, по меньшей мере один из R^5 и R^6 выбирают из разветвленной алкильной, циклоалкильной или арильной групп, имеющих 3-10 углеродных атомов, необязательно содержащих гетероатомы, а R^7 представляет собой C_1 - C_{10} алкильную группу, в частности метильную. Примерами таких предпочтительных соединений кремния являются метилциклогексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, 2-этилпиперидинил-2-трет-бутилдиметоксисилан и 1,1,1-трифторпропил-2-этилпиперидинил-диметоксисилан. Кроме этого, также предпочтительны соединения кремния, в которых a равняется 0, c равняется 3, R^6 представляет собой разветвленную алкильную или циклоалкильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, а R^7 представляет собой метильную группу. Примерами таких предпочтительных соединений кремния являются циклогексилтриметоксисилан, трет-бутилтриметоксисилан и гексилтриметоксисилан.

В частности, когда в качестве внутренних доноров используются сложные эфиры монокарбоновых кислот, например бензоаты, внешнее донорное соединение также выбирается из данного класса, при этом п-этоксизилбензоат является наиболее предпочтительным. В дополнение к этому может быть использована смесь данного донора с другим и, в особенности, с донором, выбираемым из класса соединений кремния. В данном случае наиболее предпочтительны метилциклогексилдиметоксисилан и дициклопентилдиметоксисилан.

Электронодонорное соединение (C) используется в таком количестве, чтобы получился молярное отношение между алюмоорганическим соединением и упомянутым электронодонорным соединением в диапазоне от 0,1 до 500, предпочтительно в диапазоне от 1 до 300, а более предпочтительно от 3 до 100.

Описанный выше процесс полимеризации может быть проведен в условиях проведения полимеризации, известных специалистам в

соответствующей области. Соответственно этому, полимеризация в общем случае проводится при температуре в диапазоне от 20 до 120°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 80°C. Если полимеризация проводится в газовой фазе, рабочее давление в общем случае находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно в диапазоне от 1 до 5 МПа. При полимеризации в массе рабочее давление в общем случае находится в диапазоне от 1 до 6 МПа, предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 4 МПа.

В любом из использованных полимеризационных процессов (жидкофазная или газофазная полимеризация) компоненты, образующие катализатор, (A), (B) и, необязательно, (C) могут быть предварительно введены в контакт друг с другом перед давлением их в полимеризационный реактор. Упомянутая стадия предварительного контактирования может быть проведена в отсутствие полимеризуемого олефина или, необязательно, в присутствии упомянутого олефина в количестве вплоть до 3 г на 1 г твердого компонента катализатора. Компоненты, образующие катализатор, могут быть введены в контакт друг с другом при использовании жидкого инертного углеводородного растворителя, такого как пропан, н-гексан или н-гептан, при температуре меньшей, чем приблизительно 60°C, и предпочтительно находящейся в пределах приблизительно от 0 до 30°C в течение промежутка времени в диапазоне от 10 секунд до 60 минут.

Если используется процесс газофазной полимеризации, он может быть проведен в соответствии с известными методиками, с использованием одного или более реакторов, имеющих псевдооживленный или механически перемешиваемый слой. Инертные текучие среды, такие как азот или низшие углеводороды, такие как пропан, могут быть использованы как в качестве псевдооживляющего компонента, так и для того, чтобы улучшить теплообмен внутри реакторов. В добавление к этому также могут быть использованы методики, увеличивающие степень отвода тепла реакции, включающие введение в реакторы жидкостей, необязательно в смеси с газом. Предпочтительно жидкостями являются свежие или приготовленные согласно стандарту мономеры. Такие методики описываются, например, в патентах EP-A-89691, EP-A-241947, US 5352749, WO 94/28032 и EPA-695313.

Следующие далее примеры приводятся для того, чтобы проиллюстрировать настоящее изобретение, не ограничивая его.

Примеры

Определение характеристик

Определение степени нерастворимости в ксилоле

2,5 г полимера растворяли в 250 мл о-ксилола при перемешивании при 135°C в течение 30 мин, после этого раствор был охлажден до 25°C, и спустя 30 мин нерастворимый полимер был отфильтрован. Полученный в результате раствор был выпарен в токе азота, и твердый остаток был высушен и взвешен для определения процентного содержания растворимого полимера и после этого, по разности,

величины степени нерастворимости в ксилоле в %.

Общая процедура стандартного теста для полимеризации пропилена.

Был использован 4-литровый стальной автоклав, снабженный мешалкой, манометром, термометром, системой подачи катализатора, линиями для подачи мономера и термостатирующей рубашкой. В реактор были загружены 0,01 г твердого компонента катализатора, TEAL и циклогексилметилдиметоксисилан в таких количествах, чтобы получить молярное отношение Al/донор, равное 20. Кроме этого, были добавлены 3,2 л пропилена и 1,5 л водорода. Систему при перемешивании нагревали до 70°C в течение 10 мин и ее выдерживали при этих условиях в течение 120 мин. В конце полимеризации полимер был извлечен в результате удаления непрореагировавших мономеров и высушен под вакуумом.

Определение индекса расплава
ASTM D 1238 condition "L".

Примеры 1-2 и сравнительный пример 3

Получение твердого компонента катализатора

В четырехгорлую круглую колбу на 500 мл, продуваемую азотом, было введено 250 мл $TiCl_4$ при 0°C. При перемешивании было добавлено 10 г микросфероидального $MgCl_2 \cdot C_2H_5OH$, содержащего приблизительно 54 мас.% спирта. Колба была нагрета до 40°C, после этого было введено 6 ммоль диизобутилфталата. Температура была увеличена до 100°C, и ее выдерживали на этом уровне в течение двух часов, после чего перемешивание было прекращено, твердый продукт был оставлен осаждаться, а жидкий супернатант был слит сифоном.

Обработка с использованием $TiCl_4$ была повторена, и полученная твердая фаза была промыта 6 раз при помощи безводного гексана (6×100 мл) при 60°C и после этого высушена под вакуумом. Характеристики компонентов катализатора и результаты процедуры для теста для полимеризации пропилена приводятся в табл. 1.

Форполимеризация этилена

Компоненты катализатора, полученные в соответствии с приведенной выше процедурой, были форполимеризованы с этиленом в условиях, приведенных в табл. 2. В сравнительном примере 4 получение форполимера не проводилось.

Полимеризация пропилена

Полученный форполимеризационный катализатор после этого был использован для полимеризации пропилена, проводимой в опытной установке для полимеризации в массе при следующих условиях:

Al/катализатор (мас. отношение): 8.

Al/донор (мас. отношение): 6.

Донор/катализатор (мас. отношение): 1,3.

Время (мин): 80.

Температура (°C): 70.

Результаты приведены в табл. 3.

Пример 4-5 и сравнительный пример 6

Получение компонента катализатора

Компоненты катализатора были получены в соответствии с процедурой примера 1, но

при использовании этилбензоата вместо диизобутилфталата. Свойства компонентов катализатора и результаты процедуры для теста для полимеризации пропилена приведены в табл. 1.

Форполимеризация этилена

Компоненты катализатора, полученные в соответствии с приведенной выше процедурой, были использованы для форполимеризаций с этиленом в условиях, приведенных в табл. 2. В сравнительном примере 6 получение форполимера не проводилось.

Полимеризация пропилена

Полученный компонент катализатора затем был использован для полимеризации пропилена, которая была проведена в опытной установке для полимеризации в массе при следующих условиях:

Al/катализатор (мас. отношение): 4,6.

Al/донор (мас. отношение): 1,4.

Донор/катализатор (мас. отношение): 3,2.

Время (мин): 80.

Температура (°C): 70.

с использованием п-этоксипропилбензоата в качестве внешнего донора. Результаты приведены в табл. 3.

Пример 7 и сравнительный пример 8

Компоненты катализатора были получены в соответствии с методикой примера 4, но при использовании 9,9-бис(метоксиметил)флуорена вместо этилбензоата.

Свойства компонентов катализатора и результаты теста полимеризации пропилена приведены в табл. 1.

Форполимеризация этилена

Компоненты катализатора, полученные в соответствии с приведенной выше процедурой, были форполимеризованы с этиленом в условиях, приведенных в табл. 2. В сравнительном примере 8 форполимеризация не осуществлялась.

Полимеризация пропилена

Полученный форполимеризационный катализатор после этого был использован для полимеризации пропилена, которая была проведена в опытной установке для полимеризации в массе при следующих условиях:

Al/катализатор (мас. отношение): 13,7.

Время (мин): 80.

Температура (°C): 70.

без использования внешнего донора. Результаты приведены в табл. 3.

Оценка свойств, связанных со старением

Компоненты катализатора, полученные в соответствии с примерами 4 и 5, были протестированы для полимеризации пропилена с тем, чтобы оценить их свойства, связанные со старением. Первое тестирование было проведено после получения форполимера, а последующее тестирование было проведено спустя 120 дней. Все тестироваться были проведены в соответствии с общей стандартной процедурой, но при использовании п-этоксипропилбензоата в качестве внешнего донора в таком количестве, чтобы получить молярное отношение Al/донор, равное 1,8. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 1

Твердые компоненты катализатора				
Пример	Ti (%)	Mg (%)	Донор (%)	Степень нерастворимости в ксилоле (%)
1	3	18,8	9,6	98,1
2	3,1	18,9	9,5	97,9
Сравнительный 3	3	18,9	9,4	98,1
4	4,3	17	13,5	95,9
5	3,4	17,5	13,8	95,6
Сравнительный 6	4,1	17,1	13,3	96
7	4,1	15,5	17,2	97
Сравнительный 8	"	"	"	"

Таблица 2

Компоненты форполимерного катализатора				
Условия форполимеризации				
Пример	Al/катализатор (мас.)	Катализатор/С2=	Время (мин.)	Температура, (°C)
1	0,004	1	300	20
2	0,004	1	300	20
Сравнительный 3	-	-	-	-
4	0,005	1	300	20
5	0,01	1	300	20
Сравнительный 6	-	-	-	-
7	0,005	1	300	20
Сравнительный 8	-	-	-	-

Таблица 3
Результаты полимеризации с компонентами форполимеризованного катализатора

Пример	Выход	Степень нерастворимости в ксилоле	Объемная плотность	Индекс расплава "I" (MIL)
1	23	96	0,47	1,3
2	24	96	0,48	1,2
Сравнительный 3	16	95	0,32	1,4
4	28	95,5	0,43	1,6
5	30	95	0,42	2
Сравнительный 6	20	94	0,3	3
7	78	96,3	0,43	1
Сравнительный 8	55	95	0,32	1

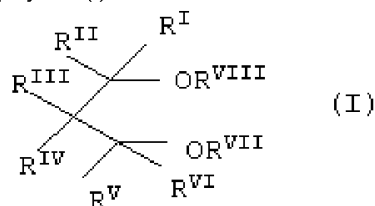
Таблица 4

Пример	Старение (дни)	Выход, кг/т	Степень нерастворимости в ксилоле (%)	Объемная плотность
4	0	38,6	94,4	0,33
4	120	41,4	94,6	0,41
5	0	35,3	94,3	0,355
5	120	36,1	95	0,40

Формула изобретения:

1. Компонент форполимерного катализатора для полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой атом водорода или $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -алкильную группу, отличающийся тем, что он содержит твердый компонент катализатора, содержащий соединение титана, имеющее, по меньшей мере, одну связь Ti-галоген и электронодонорное соединение, нанесенные на галогенид магния, и способный приводить к получению при стандартных условиях полимеризации гомополимера пропилена, имеющего степень нерастворимости в ксилоле при 25°C , превышающую 90%, при этом упомянутый твердый компонент катализатора форполимеризуют с этиленом так, что количество этиленового

форполимера доходит до 100 г на 1 г твердого компонента катализатора, причем указанное электронодонорное соединение является внутренним донором, выбираемым из простых 1,3-диэфиров, описываемых формулой (I):



где $\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}}, \text{R}^{\text{IV}}, \text{R}^{\text{V}}$ и R^{VI} , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода или углеводородные радикалы, имеющие 1 - 18 углеродных атомов, а R^{VII} и R^{VIII} , одинаковые или различные, имеют то же самое значение, что и $\text{R}^{\text{I-RVI}}$, за исключением того, что они не могут быть атомом водорода; одна или более из групп $\text{R}^{\text{I-RVIII}}$ может быть связана с образованием цикла.

2. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что количество этиленового полимера меньше, чем 15 г на 1 г твердого компонента катализатора.

3. Компонент катализатора по п. 2, отличающийся тем, что количество этиленового полимера меньше, чем 5 г на 1 г твердого компонента катализатора.

4. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что твердый компонент катализатора содержит соединение титана, имеющее по меньшей мере связь Ti-галоген, и электронодонорное соединение, нанесенные на галогенид Mg в активной форме.

5. Компонент катализатора по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что твердый компонент катализатора получают в результате проведения реакции соединения титана, описываемого формулой $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{-Y}$, где n представляет собой валентность титана, а у представляет собой число в диапазоне между 1 и n, с аддуктом, описываемым формулой $\text{MgCl}_2\text{-pROH}$, где p представляет собой число в пределах 0,1 - 6, а R представляет собой углеводородный радикал, имеющий 1-18 углеродных атомов.

6. Компонент катализатора по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что соединение титана представляет собой TiCl_4 .

7. Компонент катализатора по п. 6, отличающийся тем, что внутренний донор выбирают из группы, состоящей из этилбензоата и диизобутилфталата.

8. Компонент катализатора по п. 7, отличающийся тем, что R^{VII} и R^{VIII} выбираются из $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкильных радикалов, а группы $\text{R}^{\text{III-RIV}}$ связаны с образованием цикла.

9. Способ получения компонента форполимерного катализатора по одному из пп. 1-8, осуществляемый в результате форполимеризации этилена в присутствии твердого компонента катализатора, содержащего Mg, Ti, галоген и электронодонорное соединение и Al-алкильное соединение.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что Al-алкильное соединение выбирают среди

соединений триалкилалюминия и галогенидов алкилалюминия.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что Al-алкильное соединение выбирают из триэтилалюминия, триизобутилалюминия, трин-бутилалюминия, три-н-гексилалюминия, три-н-октилалюминия.

12. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что форполимеризацию осуществляют с использованием таких количеств алкил-Al-соединения, чтобы получить молярное отношение Al/Ti в пределах 0,0001 - 50.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что молярное отношение Al/Ti находится в пределах 0,001 - 10.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что молярное отношение Al/Ti находится в пределах 0,01 - 1.

15. Способ по п. 9, отличающийся тем, что форполимеризацию осуществляют в жидком разбавителе, выбираемом из жидких углеводородов.

16. Катализатор полимеризации олефинов $CH_2=CHR$, где R представляет собой атом водорода или углеводородный радикал, содержащий 1-12 углеродных атомов, содержащий компонент форполимерного катализатора по любому из пп. 1-8, соединение алкилалюминия и, необязательно, одно или более электронодонорное соединение.

17. Катализатор по п. 16, отличающийся тем, что как в качестве внутреннего донора, так и в качестве внешнего донора используется бензоат.

18. Катализатор по п. 17, отличающийся тем, что в качестве внешнего донора используется смесь бензоата и соединений кремния.

19. Катализатор по п.18, отличающийся тем, что этилбензоат является внутренним донором, а п-этоксипентилбензоат является внешним донором.

20. Катализатор по п.18, отличающийся тем, что этилбензоат является внутренним донором, а внешний донор содержит смесь

п-этоксипентилбензоата и дициклопентилдиметоксисилана.

21. Способ полимеризации олефинов $CH_2=CHR$, где R представляет собой атом водорода или углеводородный радикал, содержащий 1-12 углеродных атомов, осуществляемый в присутствии катализатора, содержащего: (A) компонент форполимерного катализатора по одному из пп. 1-8; (B) Al-алкильное соединение и, не обязательно, (C) внешнее донорное соединение.

22. Способ по п. 21, отличающийся тем, что компоненты, образующие катализатор, (A), (B) и, не обязательно, (C) предварительно вступают в контакт друг с другом перед добавлением их в полимеризационный реактор.

23. Способ по п. 21, отличающийся тем, что олефином является пропилен.

24. Способ по п. 21, отличающийся тем, что внешний донор электронов выбирают из соединений кремния, простых эфиров, сложных эфиров, аминов, гетероциклических соединений, кетонов и простых 1,3-диэфиров, описываемых общей формулой (I).

25. Способ по п. 24, отличающийся тем, что внешний донор выбирают из соединений

кремния, описываемых формулой $R^a R^b Si(OR^c)_c$, где a и b представляют собой целые числа в диапазоне 0 - 2, c представляет собой целое число в диапазоне 1 - 3, а сумма (a+b+c) равняется 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют собой алкильный, циклоалкильный или арильный радикалы, имеющие 1-18 углеродных атомов, необязательно содержащие гетероатомы.

26. Способ по п. 25, отличающийся тем, что a равняется 1, b равняется 1, c равняется 2, по меньшей мере один из R^5 и R^6 выбирается из разветвленной алкильной, циклоалкильной или арильной групп, имеющих 3-10 углеродных атомов, а R^7 представляет собой $C_{1-C_{10}}$ -алкильную группу.

45

50

55

60