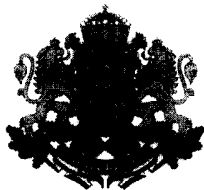


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 100674A

(51) C08F297/08

C08F 4/642

C08F 2/42

C08F 4/654

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Заявителски № 100674<br>(22) Заявено на 24.06.1996<br>(24) Начало на действие<br>на патента от:<br><br>Приоритетни данни<br><br>(31) MI94A002028 (32) 05.10.1994 (33) IT<br><br>(41) Публикувана заявка в<br>бюлетин № 3   31.03.1997<br>(45) Отпечатано на<br>(46) Публикувано в бюлетин №<br>на<br>(56) Информационни източници:<br><br>(62) Разделена заявка от рег. № |  |  | (71) Заявител(и):<br>MONTELL TECHNOLOGY COMPANY<br>B.V. , , NL-2132 MS HOOFDDORP ,<br>HOEKSTEEN 66 ( NL ) ;<br>(72) Изобретател(и):<br>COLLINA , Gianni . , I-40033<br>Casalecchio di Reno ( IT ) ; DALL'OCCO ,<br>Tiziano . , I-44100 Ferrara ( IT ) ;<br>GALIMBERTI , Maurizio . , I-20137 Milano ( IT ) ;<br>ALBIZZATI , Enrico . , I-28041 Arona ( IT ) ;<br>NORISTI , Luciano . , I-44100 Ferrara ( IT ) ;<br>(74) Представител по индустриална<br>собственост:<br>Георги Цветанов Перев , 1124 София ,<br>ул. "Леонардо да Винчи" 3<br><br>(86) № на PCT заявка:<br>PCT/ EP95/0 / 3896 , 02.10.1995<br>(87) № и дата на PCT публикация:<br>96/112 / 18 , 20.11.1996 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) МЕТОД ЗА (СЪ)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ОЛЕФИНИ

(57) Многоетапният метод за полимеризацията на един или няколко олефини с формула  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  в която R е водород или алкилов а, циклоалкилова или арилова група с 1 до 10 въглеродни атоми, включва: (а) първи етап на полимеризация, в който се получава първи олефинов полимер в присъствието на титанов катализатор или ванадиев катализатор; (в) етап на обработка, в който катализаторът, използван преди, се дезактивира и върху олефиновия полимер, получен в етап (а), се нанася металоцен; и (с) втори етап на полимеризация, в който един или няколко олефини полимеризират в присъствието на продукта, получен в етап (в).

24 претенции 24 претенции , 0

BG 100674A

24.08.98

A-565/96-ГП

## МЕТОД ЗА (СЪ)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ОЛЕФИНИ

### Област на техниката

Настоящото изобретение се отнася до метод, включващ няколко етапа на полимеризацията на олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , където R е водород или алкилов, циклоалкилов или арилов радикал с 1-10 въглеродни атоми, която се провежда в два или няколко реактора. Един или повече от споменатите олефини се полимеризират най-малко в един реактор, в присъствието на катализатор, включващ продукта на реакция на алкил-Al-съединение със съединение на Ti и/или V, нанесено върху магнезиев халогенид в активна форма, при което се получава олефинов полимер. В най-малко един друг реактор, след дезактивация на каталитичната система, с която е работено в първия реактор, един или повече от споменатите олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  се полимеризират в присъствието на

продукта, получен при контакт на споменатия олефинов полимер със съединение на преходен метал М, притежаващо поне една М-π връзка, при което директно от реакторите се получават нови полимерни композиции.

### **Предшестващо ниво на техниката**

Многоетапните методи за полимеризация на олефини, провеждани в два или повече реактора са известни от патентната литература и са от особен интерес за промишлеността. Възможността в кой да е от реакторите да се извършват независими промени на параметрите на метода, като температура, налягане, вид и концентрация на мономерите, концентрация на водород или други регулатори на молекулярното тегло, осигурява много по-голяма гъвкавост при контрол на състава и свойствата на крайния продукт с едноетапни методи.

Многоетапните методи се провеждат обикновено като се използва един и същ катализатор в различните етапи/реактори: полученият в един реактор продукт се разтоварва и се изпраща директно в следващия етап/реактор без да се променя природата на катализатора.

Многоетапните методи намират приложение например при получаването на олефинови (съ)полимери с широко разпределение на молекулярното тегло (MWD), като в различните реактори се получават полимерни образци с различно молекулярно тегло. Молекулярното тегло във всеки реактор и следователно обхвата на MWD в крайния продукт, обикновено се контролира като се използват различни концентрации на регулатора на молекулярното тегло, който предимно е водород. Многоетапните методи се използват също така при получаване на високоудароустойчиви пропиленови съполимери чрез секвенционна полимеризация на пропилен и смес от пропилен с етилен. В първия етап, пропиленът

се хомополимеризира или съполимеризира с малки количества етилен и/или олефини, притежаващи 4-10 въглеродни атоми, при което се получава стереорегулярен полимер; във втория етап се полимеризират смеси от етилен и пропилен в присъствието на полимер, получен в първия етап, включващ катализатора, при което се получават полипропиленови композиции с подобрена удароустойчивост.

Методи от този тип са описани например в USP 4,521,566. В споменатия патент, полипропиленови композиции с висока удароустойчивост се получават по многоетапен метод, който включва поне един етап на хомополимеризация на пропилен и поне един етап на полимеризация на етилен/пропиленова смес, в присъствието и в двата етапа на катализатор, включващ титаново съединение, нанесено върху активен магнезиев халогенид.

Европейска патентна заявка EP-A-433989 описва метод за получаване на полипропиленова композиция, съдържаща от 20 до 99 тегловни % кристален (съ)полимер, съдържащ поне 95 тегловни % пропиленови звена и от 1 до 80 тегловни % от некристалния етилен/пропиленов съполимер, съдържащ от 20 до 90 тегловни % етиленови звена. Методът се провежда в 2 етапа: в първия етап, който се провежда в течен пропилен, се получава кристалният пропиленов (съ)полимер, а във втория етап, който се провежда в въглеводороден разтворител, се получава некристалният етилен/пропиленов съполимер. В двата етапа се използва един и същ катализатор, съдържащ хирален металоцен и алуминоксан.

Европейската патентна заявка EP-A-433990 описва двуетапен метод за получаване на полимерна композиция на база пропилен, подобен на описания в EP-A-433989, в който кристалният пропиленов (съ)полимер се получава в първия етап

чрез полимеризация в течен пропилен, а във втория етап се получава некрystalният етилен/пропиленов съполимер чрез полимеризация в газова фаза. И в този случай, в двата реактора се използва същият катализатор, съдържащ хирален металоцен и алуминоксан.

Германска патентна заявка DE 4130429 описва многоетапен метод за получаване на блоксъполимери, осъществен изцяло в газова фаза. В първия етап се получава матрица, състояща се от хомо- или съполимер на пропилен в количество между 45 и 90 тегловни % на база на целия продукт; във втория етап, който се провежда в присъствието на полипропиленовата матрица, получена преди това и на катализатора, използван тук, се получава етилен/ $\alpha$ -олефинов съполимер, съдържащ от 0.1 до 79.9 тегловни % етиленови звена, в количество от 5 до 55 тегловни % на база на целия продукт. В двата етапа полимеризацията се провежда в газова фаза, като се използва същият металоценов катализатор.

Методите от нивото на техниката имат различни ограничения, едно от които е фактът, че се използва един и същ катализатор в различните етапи на метода и следователно характеристиките на получените в отделните етапи продукти не са винаги оптимални. Например в случай на хетерофазни съполимери, получени по многоетапни методи, при използване на титанови катализатори, свойствата на каучуковия съполимер, получен във втория етап са лоши. Известно е в действителност, че с титановите катализатори се получават етилен/пропиленови съполимери съдържащи относително дълги секвенции от еднакви мономерни звена и следователно еластичните свойства на продукта са лоши.

## Техническа същност на изобретението

Понастоящем е открит многостепенен метод по който е възможно да се получат голям обхват от олефинови полимерни композиции, като в различните етапи се работи с различни каталитични системи. Методът съгласно изобретението включва по-специално първи етап, в който в присъствието на титанови или ванадиеви катализатори се получава олефинов полимер и втори етап, в който използваният в първия етап катализатор се дезактивира и трети етап, в който в присъствието на споменатия олефинов полимер и на съединение на преходен метал M, избран от групата Ti, Zr, V или Hf, съдържащо поне една M-π връзка и/или техните реакционни продукти, се полимеризират един или повече олефини, като споменатите олефини са еднакви или различни от тези, полимеризирани в първия етап.

Методът съгласно изобретението се характеризира с това, че включва:

- (А) първи етап на полимеризация, в който един или повече от споменатите олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  полимеризират в един или повече реактори в присъствието на катализатор, съдържащ реакционния продукт на алкали-Al-съединение и твърд компонент, съдържащ съединение на преходен метал  $\text{M}^{\text{I}}$ , избран между Ti и V, несъдържащо M-π връзка, магнезиев халогенид в активна форма, за да се получи олефинов хомо- или съполимер;
- (В) етап на обработка, в който продуктът, получен в първия етап на полимеризация (А), влиза в каква да е последователност:
  - (а) в контакт със съединение, което може да дезактивира катализатора, присъстващ в споменатия първи етап (А); и

(b) в контакт със съединение на преходен метал М, избран от групата на Ti, Zr, V или Hf, съдържащо поне една М-π връзка, и евентуално с алкил-Al-съединение;

(C) втори етап на полимеризация, в който един или повече от споменатите олефини полимеризират в един или повече реактори в присъствието на продукта, получен в споменатия етап на обработка (B).

В едно от предпочитаните изпълнения, полученият в първия етап на полимеризация (A) олефинов хомо- или съполимер има порьозност, изразена като процент пори, повече от 5%, предимно повече от 10%, особено повече от 15%.

Полимерите, получени в първия етап на полимеризация (A) се характеризират предимно с факта, че те са макропорьозни. Обикновено, повече от 40% от порьозността на споменатите полимери се дължи на пори с диаметър по-голям от 10 000 Å.

Порьозността, изразена като процент пори и разпределението на радиусите на порите се определя чрез живачен метод, описан по-долу.

Когато в етап (C) се получава каучуков съполимер, порьозността на полимера, получен в първия етап на полимеризация (A) дава възможност да се работи в газова фаза без особени проблеми.

Количеството на получения в първия етап на полимеризация (A) полимер обикновено е по-голямо от 1000 g/g твърд компонент, предимно по-голямо от 2000 g/g, особено повече от 3000 g/g.

Количеството полимер, получено в полимеризационен етап (A) е предимно между 10 и 90 тегловни % по отношение на цялото количество полимер, получено в етапи (A) и (C) и особено - между 20 и 80%.

Катализаторът използван в първия етап на полимеризация (А) съдържа продукта на реакция между:

- (i) твърд компонент, съдържащ съединение на преходен метал  $M^I$ , избран от Ti и V и несъдържащо  $M^I$ -π връзка, нанесено върху активен магнезиев халогенид. Твърдият компонент може да съдържа съединение донор на електрони (вътрешен донор). По правило вътрешният донор се използва, когато твърдият компонент се използва за получаване на катализатори за стереоспецифичната полимеризация на пропилен, 1-бутен и подобни α-олефини, където е необходима висока стереоспецифичност, за да се получат полимери с изотактичен индекс по-висок от 90;
- (ii) алкил-Al-съединение и евентуално съединение-донор на електрони (външен донор).

Когато в първия етап на полимеризация (I) се получават стереорегулярни полимери, например пропиленови полимери с висок изотактичен индекс, външният донор се използва за придаване на необходимата стереоспецифичност на катализатора. Когато обаче като вътрешни донори се използват диетери от типа, описани в патент EP-A-361493, стереоспецифичността на катализатора е задоволително висока и външният донор не е необходим.

Халогенидите на магнезий, предимно  $MgCl_2$ , които в активна форма се използват като подложка за катализатори Ziegler-Natta, са широко известни от патентната литература. Патенти USP 4,298,718 и USP 4,495,338 първи описват приложението на тези съединения в катализа на Ziegler-Natta. От тези патенти е известно, че магнезиевите халогениди в активна форма, използвани като подложки или съподложки в компоненти на катализатори за полимеризация на олефини се характеризират с

рентгенов спектър, в който най-интензивната дифракционна линия, която се явява в спектъра на неактивния халогенид е с намален интензитет и е заместена от халогенид, чиято максимална интензивност е изместена към по-малките ъгли в сравнение с този на най-интензивната линия.

Съединението на преходния метал  $M^I$  се избира предимно от групата, състояща се от: титанови халогениди, титанови халогеналкохолати,  $VCl_3$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ , ванадиеви халогеналкохолати.

Между съединенията на титан се предпочитат  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  и халогеналкохолатите с формула  $Ti(OR^1)_mX_n$  където  $R^1$  е въглеводороден радикал с 1-12 въглеродни атоми или групата  $-COR^1$ ,  $X$  е халоген и  $(m+n)$  е валентността на титан.

Катализаторният компонент (i) се използва целесъобразно под формата на сферични частици със среден диаметър между 10 и 150  $\mu m$ . Подходящи методи за получаването на споменатите компоненти със сферична форма са описани например в патентите EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, чието описание свързано с метода на получаване и характеристиката на продуктите се цитира тук.

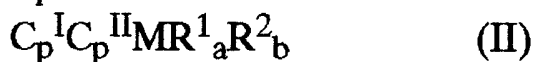
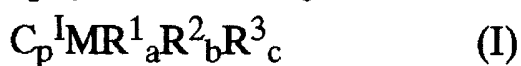
Примери за съединения - вътрешни донори са етери, естери, особено естери на поликарбоксилни киселини, амини, кетони и 1,3-диетери от типа, описан в патентите EP-A-361493, EP-A-361494, EP-A-362705 и EP-A-451645.

Алкил-Al-съединение (ii) се избира обикновено от триалкилалуминиеви съединения като например триетил-Al, триизобутил-Al, три-n-бутил-Al, три-n-хексил-Al, три-n-октил-Al. Възможно е също така да се използват смеси от триалкил-Al-съединения с алкил-Al-халогениди, алкил-Al-хидриди или алкил-Al-сескилориди като  $AlEt_2Cl$  и  $Al_2Et_3Cl_3$ .

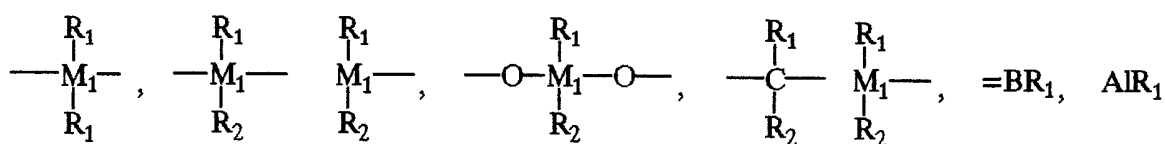
Външният донор може да бъде еднакъв с или различен от вътрешния донор. Когато вътрешният донор е естер на поликарбоксилна киселина, като фталат, външният донор се избира предимно от силициеви съединения с формула  $R_1R_2Si(OR)_2$ , където  $R_1$  и  $R_2$  са алкилови, циклоалкилови или арилови радикали с 1-18 въглеродни атоми. Примери за такива силани са метилциклохексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан.

Съединенията на преходните метали  $M$ , използвани в етапа на обработка (b) се избират от съединенията на  $Ti$ ,  $V$ ,  $Zr$  и  $Hf$ , съдържащи поне една  $M-\pi$  връзка. Споменатите съединения съдържат предимно поне един лиганд  $L$  с моно- или полициклична структура със спрегнати  $\pi$ -електрони, координиран към метала  $M$ .

Споменатото съединение на  $Ti$ ,  $V$ ,  $Zr$  или  $Hf$  се избира предимно от съединения със следната структура:

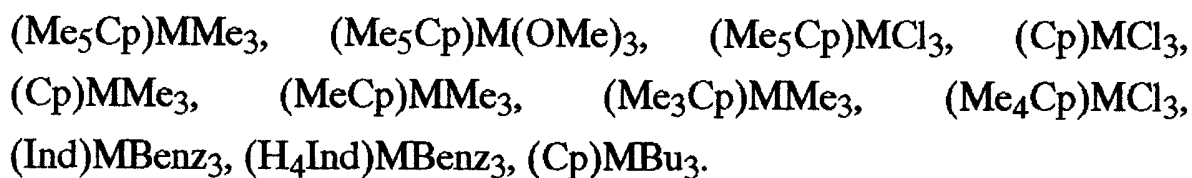


където  $M$  е  $Ti$ ,  $V$ ,  $Zr$  или  $Hf$ ;  $C_p^I$  и  $C_p^{II}$  са еднакви или различни и са циклопентадиенилови групи или заместени циклопентадиенилови групи; два или повече заместителя в споменатите циклопентадиенилови групи могат да образуват един или повече пръстени с 4 до 6 въглеродни атоми;  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  са еднакви или различни и са водород халоген, алкилова или алкоксигрупа с 1-20 въглеродни атоми, арил, алкиларил или ариалкил с 6-20 въглеродни атоми, ацилоксигрупа с 1-20 въглеродни атоми, алилова група, заместител съдържащ силициев атом;  $A$  е алкенилов мост или мост със структура, избрана от:

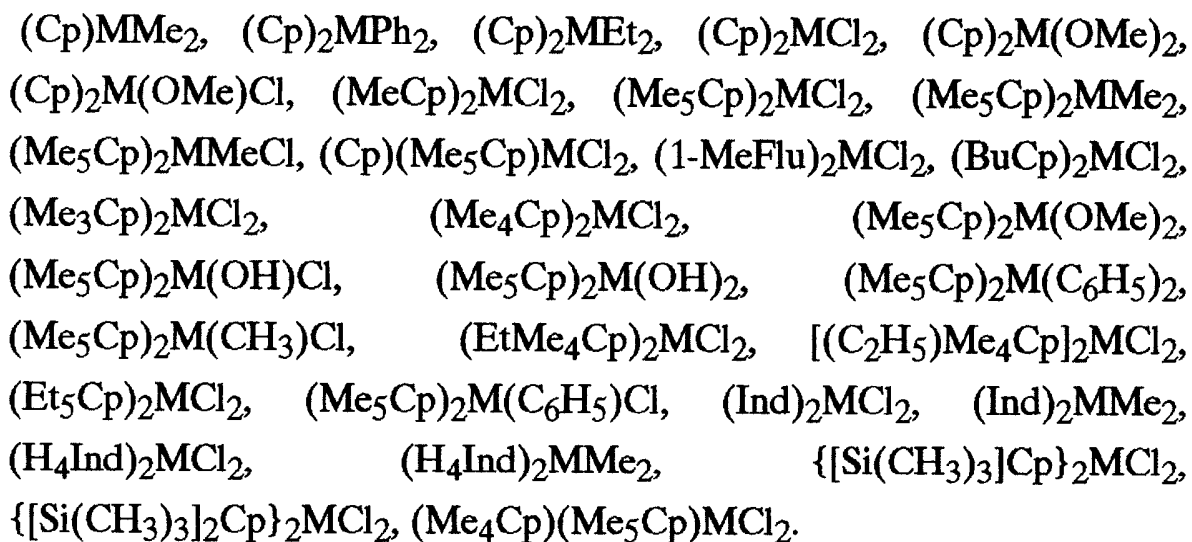


-Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sub>1</sub>, =PR<sub>1</sub>, =P(O)R<sub>1</sub>, където M<sub>1</sub> е Si, Ge или Sn; R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> еднакви или различни са алкилови групи с 1-4 въглеродни атоми или алкилови групи с 6-10 въглеродни атоми; a, b, c, са независимо цяло число от 0 до 4; e цяло число от 1 до 6 и d или повече от радикалите R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> могат да образуват пръстен. В случай, когато C<sub>p</sub>-групата е заместена, заместителят е предимно алкилова група с 1-20 въглеродни атоми.

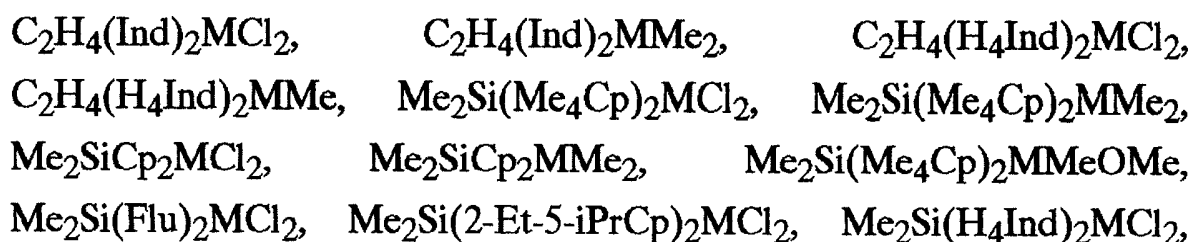
Представителни съединения с формула (I) включват:



Представителни съединения с формула (II) включват:



Представителни съединения с формула (III) включват:



$\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Flu})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPr-Cp})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-EtCp})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-Me-Cp})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(4,5\text{-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-EtInd})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-iPr-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-мрем-бутил-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-мрем-бутил-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-мрем-бутил-5-MeCp})_2\text{MMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-4,5-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{CpMCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}_4\text{Ind})\text{M}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$ , изопропилуген-(3-мрем-бутил-Cp)(Flu)MCl<sub>2</sub>,  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{MeCp})\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}(\text{OEt})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Me}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(3\text{-Me-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(3,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(5,6\text{-Me}_2\text{-Ind})_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ .

В опростените формули, дадени по-горе, символите имат следните значения: Me=метил, Et=етил, iPr=изопропил, Bu=бутил, Ph=фенил, Cp=циклопентадиенил, Ind=инденил, H<sub>4</sub>Ind=4,5,6,7-тетрахидроинденил, Flu=флуоренил, Benz=бензил, M=Ti, Zr или Hf, предимно Zr.

Съединения от типа  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и методите за тяхното получаване са описани съответно в заявките за европейски патенти EP-A-485822 и 485820, чието описание е цитирано тук.

Съединения от типа  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-мрем-бутил-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$  и от типа  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-бензоинденил})\text{ZrCl}_2$  и метода за тяхното получаване са описани съответно в американския патент USP

5132262 и в заявката за европейски патент EP-A-549900, чието описание е цитирано тук.

Първият етап на полимеризация (А) може да се проведе в течна фаза или в газова фаза, като се работи в един или няколко реактора. Течната фаза може да се състои от инертен въглеводороден разтворител (суспензионен метод) или от един или няколко олефина  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (метод с течен мономер). Полимеризацията в газова фаза може да се проведе чрез известния метод в кипящ слой или като се работи при условия, при които слоят се разбърква механично.

Етапът на обработка (В) се провежда целесъобразно в две части, (а) най-напред полимерът, получен в полимеризационен етап (А) влиза в контакт със съединения, способни да дезактивират катализатора, използван в споменатия етап (А), и (b) продуктът получен в (а) влиза в контакт с разтвори на преходния метал М във въглеводородни разтворители (бензен, толуен, хептан, хексан, течен пропан и др).

Примери на съединения, които могат да се използват в етап на обработка (а) могат да се изберат от групата, състояща се от съединения с обща формула  $\text{R}_{y-1}\text{XH}$ , където R е водород или въглеводородна група с 1 до 10 въглеродни атоми, X е O, N или S, а у е валентността на X. Примери, които не ограничават тези съединения са алкохоли, тиоалкохоли, моно- и диаalkиламини,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Предпочитани съединения са тези в които X е O и между тях особено предпочитано съединение е вода.

Други примери на съединения, които могат да се използват в етап на обработка (а) са CO, COS,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и ацетиленови или аленови съединения.

Моларното съотношение между дезактивиращото съединение и съединението на преходния метал  $\text{M}^{\text{I}}$  трябва да е

такова, че да осигури значително дезактивиране на катализатора от етап (А). Стойността на това съотношение е предимно по-голяма от 50, особено по-голяма от 150 и по-специално по-голяма от 250.

Обработката (а), в която тези дезактивирани съединения влизат в контакт с полимера, получен в етап (А), може да се изпълни по различни начини. В един от тях полимерът влиза в контакт за период от време 1 минута до няколко часа с въглеродороден разтворител, който съдържа дезактивиращото съединение в разтвор, суспензия или дисперсия. Пример за дисперсия на дезактивиращото съединение във въглеродороден разтворител е овлажнен хексан. В края на обработката (а) течността се отстранява и полимерът се подлага на обработка (b).

Обработката (b) се провежда предимно като се използва съединението на преходния метал М в разтвори на въглеродородни разтворители, съдържащи разтворено алкил-Al-съединение, като триизобутил-Al, триетил-Al и/или алуминоксан, например полиметилалуминоксан (MAO), тетраизобутилалуминоксан или тетра-(2,5-диметилхексил)алуминоксан. Моларното съотношение на алкил-Al-съединение спрямо съединението на преходния метал М е по-голямо от 2 и предимно между 5 и 1000. Споменатата обработка (b) може да се проведе като полимерът, получен в етап (а) се суспендира във въглеродородни разтворители, съдържащи разтвореното съединение на преходния метал М, и евентуално алкил-Al-съединение и/или алуминоксан, обикновено като се работи при температури между 0 и 100 °C, предимно между 10 и 60°C, и в края на обработката разтворителят се отстранява. Алтернативно, полимерът, получен в (а) може да влезе в контакт сух с разтвори на

съединението на преходния метал М, съдържащи минималното количество разтворител за да бъде споменатото съединение в разтвор. Етап (В) може да се порведе целесъобразно в газовата фаза в циркуляционен реактор, в който полученият в първия етап полимер се циркулира чрез поток от инертен газ. Разтвори на дезактивиращото съединение и на съединението на преходния метал М се подават последователно, например като се използва пулверизатор, в реактора в газовата фаза и в края на обработката се получава свободно изтичащият продукт. Целесъобразно е преди етап (b) продуктът да се обработва със съединения, които могат да очистят системата, например с алкил-Al съединения.

Количеството на съединение на преходния метал М, изразено като метал, което се съдържа в продукта, получен от етап (В), може да варира в широки граници в зависимост от използваното съединение на преходния метал и от относителното количество на продукта, който трябва да се получи в различните етапи. Обикновено това количество е между  $1 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  g метал М/g продукт, предимно между  $5 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$ , особено между  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Вторият етап на полимеризация (С) може да се проведе в течна фаза или в газова фаза, като се работа в един или няколко реактора. Течната фаза може да се състои от инертен въглеродороден разтворител (суспензионен метод) или от един или няколко олефина  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (метод с течен мономер). Полимеризацията в газова фаза може да се проведе в реактори с кипящ слой или с механично разбъркван слой. Целесъобразно е по време на този етап (С) в полимеризационния реактор да се подава алкил-Al съединение, избрано от Al-триалкили, в които алкиловата група съдържа 1-12 въглеродни атоми, и от линейни

или циклични алуминооксанови съединения, съдържащи мономерно звено  $-(R_4)AlO-$ , в което  $R_4$  е алкилова група с 1-12 въглеродни атоми или е циклоалкилова или арилова група с 6-10 въглеродни атоми, като алуминооксановите съединения съдържат 1 до 50 мономерни звена. По правило алкил-Al-съединението се подава в полимеризационния етап (C), когато обработката (b) в етап (B) е извършена в отсъствие на алкил-Al съединения.

Предимствата на метода, съгласно настоящето изобретение, са както в количеството на крайния продукт така и в гъвкавостта на метода. Обработката в етап (B) фактически дава възможност да се работи в полимеризационните етапи (A) и (C) с различни каталитични системи.

Особено ако обработката (a) отсъства, ще е необходимо да се произведат твърде големи количества полимер в етап (A), така че активността на катализатора се изчерпва в този етап. Това, обаче, означава получаване на твърде големи количества продукт, който идва от споменатия етап. Това ще резултира или в получаването на краен продукт, в който силно ще преобладава частта, произхождаща от етап (A) на метода, или в алтернативно получаване на краен продукт с фракции, които идват от етапи (A) и (C) и са балансирани, но са с неподходящи размери на полимерните частици.

Методът, съгласно изобретението, може да се прилага за получаване на широк спектър от композиции на олефинови полимери. По-специално, методът съгласно изобретението е особено подходящ за получаване на полипропилен с висока удароустойчивост (хетерофазни съполимери на пропилен). В такъв случай е възможно да се получат еластомерни съполимери, в които няма относително дълги секвенции на едно и също

мономерно звено, и следователно е възможна да се получат съполимери с ценни еластомерни свойства.

Фактически, друг аспект на настоящето изобретение представлява метод за получаване на хетерофазни съполимери на пропилен, характеризиращ се с това, че включва:

(А) първи етап на полимеризация, в който в един или в няколко реактора полимеризират пропилен и евентуално етилен и/или един или няколко олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ , където  $\text{R}^{\text{II}}$  е въглеводороден радикал с 2-10 въглеродни атоми, в присъствие на катализатор, който съдържа продукта от реакцията между алкил-Al-съединение, евентуално електронодонорно съединение (външен донор) и твърд компонент, който включва поне едно съединение на преходен метал  $\text{M}^{\text{I}}$ , избран от титан и ванадий, което не съдържа  $\text{M}^{\text{I}}$ - $\pi$ -връзки, активен магнезиев халогенид и евентуално електронодонорно съединение (вътрешен донор), като се получава олефинов полимер, който притежава поръзност, изразена като проценти пори, повече от 10%, съдържание на звена, производни на етилен и/или на олефина  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ , по-малко от 20 тегловни %, съдържание на звена, производни от пропилен, повече от 80 тегловни % и неразтворимост в ксилен, по-голяма от 60%;

(В) етап на обработка, в който полученият в етап (А) продукт, влиза в каква да е последователност:

(а) в контакт със съединение, което може да дезактивира катализатора, присъстващ в етап (А); и

(б) в контакт със съединение на преходен метал М, избрано от групата на Ti, V, Zr или Hf, съдържащо поне една М- $\pi$  връзка и евентуално с алкил-Al-съединение;

(С) втори етап на полимеризация, в който в един или в повече реактори полимеризират един или няколко олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , където R е водород или алкилов, циклоалкилов или арилов радикал с

1-10 въглеродни атоми, в присъствието на продукта, получен в етап (B), като се получава по същество аморфен олефинов (съ)полимер в количество между 20 и 80 тегловни % спрямо цялото количество полимер, получен в етапи (A) и (C).

Полимерът, получен в споменатия първи етап на полимеризация (A), представлява предимно хомополимер на пропилен с висок индекс на изотактичност или представлява кристалинен съполимер на пропилен, съдържащ звена, производни на етилен и/или на олефина  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ , под 10 тегл. %.

Нелимитиращи примери на аморфни по същество олефинови (съ)полимери, които могат да се получат в етап (C), са еластомерните съполимери на етилен и пропилен и еластомерните терполимери на етилен и пропилен с малки количества диен, които съдържат между 30 и 70 тегловни % етиленови звена; еластомерните съполимери на етилен и бутен и еластомерните терполимери на етилен, бутен и пропилен, които съдържат между 30 и 70 тегловни % етиленови звена; атактичните полипропилени с високо молекулно тегло ( $\eta > 1$ ). Примери от тези полимери са описани в европейските патентни заявки EP-A-586658, EP-A-604917 и в италианските патентни заявки MI-93A000943, MI-93A00441405, MI-93A001406, MI-93A001960 и MI-93A001963, които се цитират в частта отнасяща се до характеристиките на продуктите и до катализаторите, които се използват за тяхното получаване.

Полимеризационният етап (A) може да се проведе удобно в течен пропилен, като се работи в един или повече циркулационни реактори или във газова фаза, като се работи в един или повече реактори в кипящ слой или с механично разбъркване на слоя. Предпочита се технологията на газова фаза в кипящ слой.

Полимеризационният етап (С) се провежда предимно в един или повече реактори в газова фаза с кипящия слой. Могат да се използват и други технологии (например полимеризация в суспензия или в газова фаза с механично разбъркване).

Порьозността (изразена като процент пори) на получения полимер в първия етап на полимеризация (А) е предимно по-висока от 15% и особено по-висока от 20%. Разпределението на радиуса на порите е такова, че повече от 40% от порьозността се дължи на пори с диаметър по-голям от 10000 Å. За по-високи стойности на порьозност, повече от 90% от порьозността се дължи предимно на пори с диаметър по-голям от 10000 Å.

Количеството на получения в полимеризационен етап (С) полимер е предимно между 25% и 75%, особено между 35% и 65 тегловни % на база на общото количество полимер, получено в етапи (А) и (С).

Предпочита се провеждането на непрекъснат процес, като в двата етапа на полимеризация (А) и (С) се работи в реактори с газова фаза и кипящ слой, а етап (В) се реализира в циркуляционен реактор в газова фаза. Полимеризационният етап (А) се предшества за предпочитане от етап на предварителна полимеризация, в който пропилен или неговите смеси с етилен и/или с олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$  се полимеризират в присъствието на катализатор, описан в (А) в количество между 5 и 500 g/g катализатор.

### **Примери за изпълнение на изобретението**

Следващите примери са дадени за по-добро илюстриране на изобретението, но без да го ограничават.

Посочените характеристики са определени със следващите методи:

- Порьозност и повърхност с азот: определени са по метода на В.Е.Т. (използвана апаратура: SORPTOMATIC 1800 на Carlo Erba).
- Размер на частиците на катализатора: определя се по метод на база на оптична дифракция на монохроматичен лазерен лъч с апарат на "Malvern Instr. 22600". Средният размер е даден като P50.
- Индекс на топене E (MIE): определен съгласно ASTM-D 1238, метод E.
- Индекс на топене F (MIF): определен съгласно ASTM-D 1238, метод F.
- Съотношение на (E/F): съотношение на индекс на топене F към индекс на топене E.
- Индекс на топене L (MIL): определен съгласно ASTM-D 1238, метод L.
- Течливост: представлява времето необходимо на 100 g полимер да изтече през фуния с отвор 1.25 cm и стени наклонени на 20° спрямо вертикала.
- Плътност: по DIN 53194.
- Морфология и разпределение на частиците на полимера по размер: ASTM-D 1921-63.
- Фракция, разтворима в ксилен: измерва се чрез разтваряне на полимера в кипящ ксилен и определяне на неразтворимия остатък след охлаждане до 25°C.
- Съдържание на съмономер: тегловни % съмономер, определени с ИЧ спектроскопия.
- Действителна плътност: ASTM-D 792.
- Порьозност: порьозността изразена като процента пори се определя чрез абсорбция на живак под налягане. Обемът на абсорбирания живак отговаря на обема на порите. За това определение се използва калибриран гулатометър (гуаметър 3 mm) CD3 (Carlo Erba), свързан с живачен резервоар и помпа

създаваща висок вакуум ( $1 \times 10^{-2}$  mba). В дилатометъра се поставя претеглено количество от пробата (около 0.5 g). След това апаратът се поставя под висок вакуум ( $< 0.1$  mm Hg) и се държи при тези условия 10 минути. След това дилатометърът се свързва с живачния резервоар и живакът се остава да се влее бавно в него до достигане на маркировката на височина 10 cm на дилатометъра. Клапанът свързващ дилатометъра с вакуумпомпата се затваря и апаратът се поставя под азотно налягане ( $2.5 \text{ kg/cm}^2$ ). Под въздействие на налягането, живакът навлиза в порите и нивото му се понижава в съответствие с порьозността на материала. След стабилизиране на нивото на живака, то се измерва и обемът на порите се изчислява по уравнението  $V = R^2 \cdot \pi \cdot \Delta H$ , където  $R$  е радиусът на дилатометъра, а  $\Delta H$  е разликата в сантиметри между началното и крайното ниво на живака в дилатометъра. След претегляне на дилатометъра, дилатометъра + живака, дилатометъра + живака + пробата, може да се изчисли обемът  $V_1$  на неуплътнения материал преди запълването на порите. Обемът на пробата се изчислява по:

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D$$

където  $P$  е теглото на пробата в грамове,  $P_1$  е теглото на дилатометъра + живака в грамове,  $P_2$  е теглото на дилатометъра + живака + пробата в грамове,  $D$  е плътността на живака (при  $25^\circ\text{C} = 13.546 \text{ g/cm}^3$ ). Процентът порьозност се изчислява от съотношението  $X = (100 \cdot V) / V_1$ .

- Хярактеристичен вискозитет (IV): определен в метрахидронафтален при  $135^\circ\text{C}$ .

### **Примери**

#### **Пример 1 (сравнителен)**

*Етап (А): Получаване на РР хомополимер*

В стъклена колба от 50 ml, 0.0161 g твърд катализатор, получен съгласно пример 3 от европейската патентна заявка EP-A-395083, влиза в предварителен контакт с 0.799 g триетиалуминий (TEAL) и 0.31 g циклохексилметилдиметоксисилан (CMMS) в 8 ml безводен хексан. Сместа се поставя в стоманен автоклав от 4.25 l, който предварително е промит последователно най-напред с хексан при 80°C в продължение на 1 час и след това с газообразен пропилен при 80 °C в продължение на 1 час. След това се вкарват 1752 g течен пропилен, заедно с 982 ml водород при 30°C. Температурата се повишава до 70°C и полимеризацията се извършва за 180 минути, при което се получават 248 g полипропилен със следните показатели: IV =1.55dl/g; неразтворима част в ксилен =96 тегловни %.

*Етап (C): Съполимеризация на етилен и пропилен*

След отстраняване на пропилена, същият реактор се зарежда с 500 g течен пропан при температура 50°C и налягане от 19.5 bar. След това се подават 7 mmol от M-MAO в ISOPAR C, и сместа се оставя в контакт с полимера в продължение на 10 минути при 50°C. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при 50° C и при 50°C се извършва промиване с газообразен пропилен за отстраняване на остатъчен пропан. Към така получения полимер в същия реактор при 50°C се добавят 19.3 g етилен и 41.6 g пропилен. Полимеризацията се провежда чрез въвеждане на смес от два мономера съдържаща 60 тегловни % етилен. Съполимеризацията се провежда при 50°C и при 9 bar за 120 минути. Получават се 276 g съполимер, с показатели, показани в таблица 1.

**Пример 2**

*Етап (A): Получаване на PP хомополимер*

Катализаторът и пропиленовият хомополимер се получават, както е описано в етап (А) на пример 1. Полимеризацията се провежда, като се използват 0.0132 g твърд катализатор. Получават се 209 g хомополимер със следните показатели:  $IV=1.57\text{dl/g}$ ; неразтворима част в ксилен = 96.1 тегловни %.

*Етап (В): Обработка (b) с EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>*

След отстраняване на пропилен 1, същият реактор се зарежда с 500 g течен пропан при температура 50°C и налягане от 19.5 bar. След това се въвеждам 0.005 g EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>, който е бил в предварително в контакт в ISOPAR C с 11.7 mmol M-MAO при 25°C за 10 минути. Сместа се оставя в контакт с полимера при 50°C в продължение на 10 минути. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при 50°C и с газообразен пропилен се продухва при 50°C за отстраняване на остатъчен пропан.

*Етап (С): Съполимеризация на етилен и пропилен*

Следва се начина на работа, описан в етап (С) на пример 1, като съполимеризацията се провежда за 240 минути, при което се получават 381 g съполимер с показателите, посочени в таблица 1.

### **Пример 3**

*Етап (А): Получаване на PP хомополимер*

Катализаторът и пропиленовият хомополимер се получават съгласно описанието в етап (А) на пример 1. Полимеризацията се провежда като се използват 0.0146 g твърд катализатор, при което се получават 186 g хомополимер със следните показатели:  $IV=1.55\text{dl/g}$ ; неразтворима част в ксилен = 95.9 тегловни %.

*Етап (В): Обработка (a) с H<sub>2</sub>O и обработка (b) с EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>*

След дегазирание на пропилен, същият реактор се зарежда с 1000 ml хексан, увлажнен с 0.0513 g H<sub>2</sub>O. Оставя се в контакт с полимера при 50°C за 30 минути в азотна атмосфера. Течността се отстранява чрез отсифониране и при стайна температура се

провежда циклично вакуумиране и продухване с азот. Същият реактор се зарежда с 500 g течен пропан при температура 50°C и налягане от 19.5 bar. След това се въвеждат 0.005 g  $\text{EBTHI-ZrCl}_2$ , който е бил предварително в контакт в ISOPAR C с 11.7 mmol М-МАО при 25°C за 10 минути. Полимерът се оставя в контакт с тази смес при 50°C в продължение на 10 минути. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при 50°C и с газообразен пропилен се продухва при 50°C за отстраняване на остатъчен пропан.

*Етап (С): Съполимеризация на етилен и пропилен*

Следва се начина на работа, описан в етап (С) на пример 1, като съполимеризацията се провежда за 50 минути, при което се получават 256 g съполимер с показателите, посочени в таблица 1.

#### **Пример 4**

*Етап (А): Получаване на РР хомополимер*

В стъклена колба от 50 ml, 0.0187 g твърд катализатор, получен съгласно пример 3 от европейската патентна заявка ЕР-А-395083, влиза в предварителен контакт с 1.48 g триизобутилалуминий (TIBAL) и 0.0706 g циклохексилметилдиметоксисилан (CMMS) в 8 ml безводен хексан. Сместа се поставя в стоманен автоклав от 4.25 l, който предварително е промит най-напред с хексан при 80°C в продължение на 1 час и след това с газообразен пропилен при 80 °C в продължение на 1 час. След това се вкарват 1286 g течен пропилен при 30°C. Температурата се повишава до 70° C и полимеризацията се извършва за 120 минути, при което се получават 32 g полипропилен със следните показатели: IV =5.68 dl/g; неразтворима част в ксилен =89.7 тегловни %.

*Етап (С): Съполимеризация на етилен и пропилен*

След дегазирание на пропилена, същият реактор се зарежда с 500 g течен пропан при температура 50°C и налягане от 19.5 bar. След това се подават 9.38 mmol от ТИАО, разтворен в

циклохексан и сместа се остава в контакт с полимера в продължение на 10 минути при 50°C. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при 50°C и при 50°C се извършва промиване с газообразен пропилен за отстраняване на остатъчен пропан. Към така получения полимер в същия реактор при 50°C са добавят 33.8 g етилен и 72.9 g пропилен. Съставът на съполимера се поддържа константен чрез захранване със смес на двата мономера, съдържаща 60 тегловни % етилен. Съполимеризацията се провежда при 50°C и при 15 bar за 245 минути. Получават се 315 g съполимер, с показатели, показани в таблица 2.

#### **Пример 5 (сравнителен)**

##### **Етап (А): Получаване на РР хомополимер**

Катализаторът и пропиленовият хомополимер се получават, както е описано в етап (А) на пример 4. Полимеризацията се провежда, като се използват 0.02 g твърд катализатор. Получават се 69 g хомополимер със следните показатели:

IV=4.69dl/g; неразтворима част в ксилен =82 тегловни %.

##### **Етап (В): Обработка (b) с EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>**

След дегазиране на пропилена, същият реактор се зарежда с 500 g течен пропан при температура 50°C и налягане от 19.5 bar. След това се въвеждат 0.004 g EBTHI-ZrCl<sub>2</sub>, който е бил в предварително в контакт в циклохексан с 9.38 mmol ТИВАО при 25°C за 10 минути. Сместа се остава в контакт с полимера при 50°C в продължение на 10 минути. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при 50°C и с газообразен пропилен се продухва при 50°C за отстраняване на остатъчен пропан.

##### **Етап (С): Съполимеризация на етилен и пропилен**

Следва се начина на работа, описан в етап (С) на пример 1, като съполимеризацията се провежда за 54 минути, при което се получават 353 g съполимер с показателите, посочени в таблица 2.

### **Пример 6**

#### **Етап (А): Получаване на РР хомополимер**

Катализаторът и пропиленовият хомополимер се получават съгласно описанието в етап (А) на пример 4. Полимеризацията се провежда като се използват 0.0414 g твърд катализатор, при което се получават 170 g хомополимер със следните показатели:  $IV=4.4\text{dl/g}$ ; неразтворима част в ксилен = 85.3 тегловни %.

#### **Етап (В): Обработка (а) с $H_2O$ и обработка (b) с $EBTHI-ZrCl_2$**

След дегазиране на пропилен, същият реактор се зарежда с 1000 ml хексан, увлажнен с 0.068 g  $H_2O$ . Остава се в контакт с полимера при  $50^\circ\text{C}$  за 30 минути в азотна атмосфера. Течността се отстранява чрез отсифониране и при стайна температура се промива чрез циклично вакуумиране и продухване с азот. Същият реактор се зарежда с 1.48 g TIBAL, разтворен в 500 g течен пропан при температура  $50^\circ\text{C}$  и налягане от 19.5 bar. Полимерът се оставя в контакт с тази смес в продължение на 20 минути при  $50^\circ\text{C}$ . След това се въвеждат 0.020 g  $EBTHI-ZrCl_2$ , който е бил предварително в контакт в циклохексан с 46.9 mmol TIBAO при  $25^\circ\text{C}$  за 10 минути. Полимерът се оставя в контакт с тази смес при  $50^\circ\text{C}$  в продължение на 10 минути. Пропанът се отстранява чрез изпаряване при  $50^\circ\text{C}$  и с газообразен пропилен се продухва при  $50^\circ\text{C}$  за отстраняване на остатъчен пропан.

#### **Етап (С): Съполимеризация на етилен и пропилен**

Следва се начина на работа, описан в етап (С) на пример 1, като съполимеризацията се провежда за 81 минути, при което се получават 260 g съполимер с показателите, посочени в таблица 2.

Таблица 1  
показатели на съполимерите от примери 1-3

| пример          |            | 1    | 2    | 3    |
|-----------------|------------|------|------|------|
| EPR             | тегловни % | 21.4 | 53.8 | 40.2 |
| T.m DSC*        | °C         | 118  | 116  | -    |
| T.m DSC*        | °C         | 167  | 164  | 166  |
| Ксилен-разтв.   | тегловни % | 12.9 | 43.9 | 42   |
| Ксилен-неразтв. | тегловни % | 87.1 | 56.1 | 58   |
| IV хомополимер  | dl/g       | 1.55 | 1.57 | 1.55 |
| IV краен        | dl/g       | 2.77 | 2.71 | 1.24 |

Таблица 2  
показатели на съполимерите от примери 4-6

| пример          |            | 4    | 5    | 6    |
|-----------------|------------|------|------|------|
| EPR             | тегловни % | 90   | 82   | 35   |
| T.m DSC*        | °C         | 116  | 113  | -    |
| T.m DSC*        | °C         | 158  | 156  | 159  |
| Ксилен-разтв.   | тегловни % | 53.2 | 58.4 | 41.1 |
| Ксилен-неразтв. | тегловни % | 44.7 | 39.8 | 57.9 |
| IV хомополимер  | dl/g       | 5.68 | 4.69 | 4.4  |
| IV краен        | dl/g       | 8.81 | 6.35 | 2.96 |

\* Термограмата е изследвана в областта между 100 и 180°C, където могат да се появят точки на топене на РР хомополимера и на полукристалната фракция на каучука, ако са получени.

## ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Многоетапен метод за полимеризация на един или повече олефини с формулата  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , където R е водород или алкилова, циклоалкилова или арилова група с 1 до 10 въглеродни атоми, характеризиращ се с това, че включва:
  - (А) първи етап на полимеризация, в който един или повече от споменатите олефини полимеризират в един или повече реактори в присъствието на катализатор, съдържащ реакционния продукт на реакцията между алкил-Al-съединение и твърд компонент, съдържащ съединение на преходен метал  $\text{M}^{\text{I}}$ , избран между Ti и V, несъдържащо M-π връзка, магнезиев халогенид в активна форма, за да се получи олефинов хомо- или съполимер;
  - (В) етап на обработка, в който продуктът, получен в първия етап на полимеризация (А), влиза в каква да е последователност:
    - (а) в контакт със съединение, което може да дезактивира катализатора, присъстващ в етапа (А); и
    - (б) в контакт със съединение на преходен метал M, избран от Ti, Zr, V или Hf, съдържащо поне една M-π връзка, и евентуално с алкил-Al-съединение;
  - (С) втори етап на полимеризация, в който един или повече от споменатите олефини се полимеризират в един или повече реактори в присъствието на продукта, получен в етап на обработка (В).
2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че полученият в първия етап (А) олефинов хомо- или съполимер, има поръзност, изразена като процент пори, по-висока от 5%.
3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че полученият в етап (А) олефинов хомо- или съполимер, има поръзност, изразена като процент пори, по-висока от 10%.

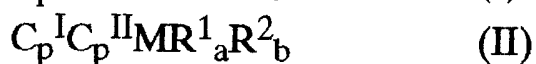
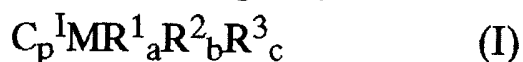
4. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че магнезиевият халогенид в активна форма е  $MgCl_2$ , а съединението на преходния метал  $M^I$  е избрано от групата, състояща се от: халогениди на Ti, халогеноалкохолати на Ti,  $VCl_3$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  и халогеноалкохолати на V.

5. Метод съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че съединението на Ti е избрано от групата, състояща се от:  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  и халогеноалкохолати с формула  $Ti(OR^1)_mX_n$  където  $R^1$  е въглеродороден радикал с 1-12 въглеродни атоми или групата  $-COR^1$ , X е халоген и  $(m+n)$  е валентността на Ti.

6. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че твърдият компонент, използван в първия етап на полимеризация (A) е под формата на сферични частици със среден диаметър между 10 и 150  $\mu m$ .

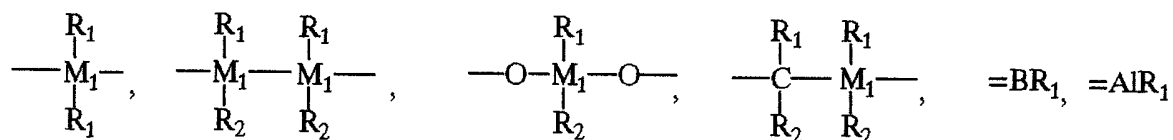
7. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съединението на преходния метал M съдържа поне един лиганд L, координиран към метала, с моно- или полициклическа структура със спрегнати  $\pi$ -електрони.

8. Метод съгласно претенция 7, характеризиращ се с това, че съединението на преходния метал M е избрано от:



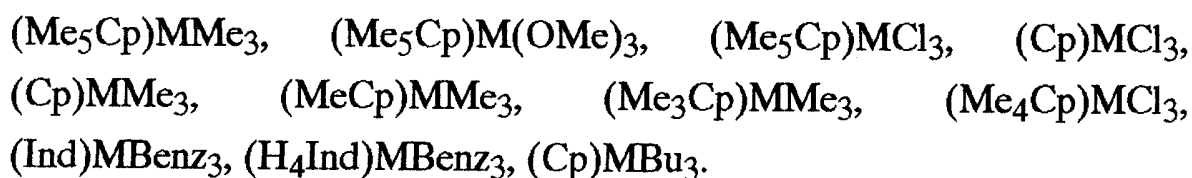
където M е Ti, V, Zr или Hf;  $C_p^I$  и  $C_p^{II}$  са еднакви или различни и са циклопентадиенилови групи или заместени циклопентадиенилови групи; два или повече заместителя в споменатите циклопентадиенилови групи могат да образуват един или повече пръстени с 4 до 6 въглеродни атоми;  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  са еднакви или различни и са водород халоген, алкилова или алкоксигрупа с 1-20 въглеродни атоми, арил, алкиларил или ариалкил с 6-20 въглеродни

атоми, ацилоксигрупа с 1-20 въглеродни атоми, алилова група, заместител, съдържащ силициев атом; А е алкенилов мост или мост със структура, избрана от:

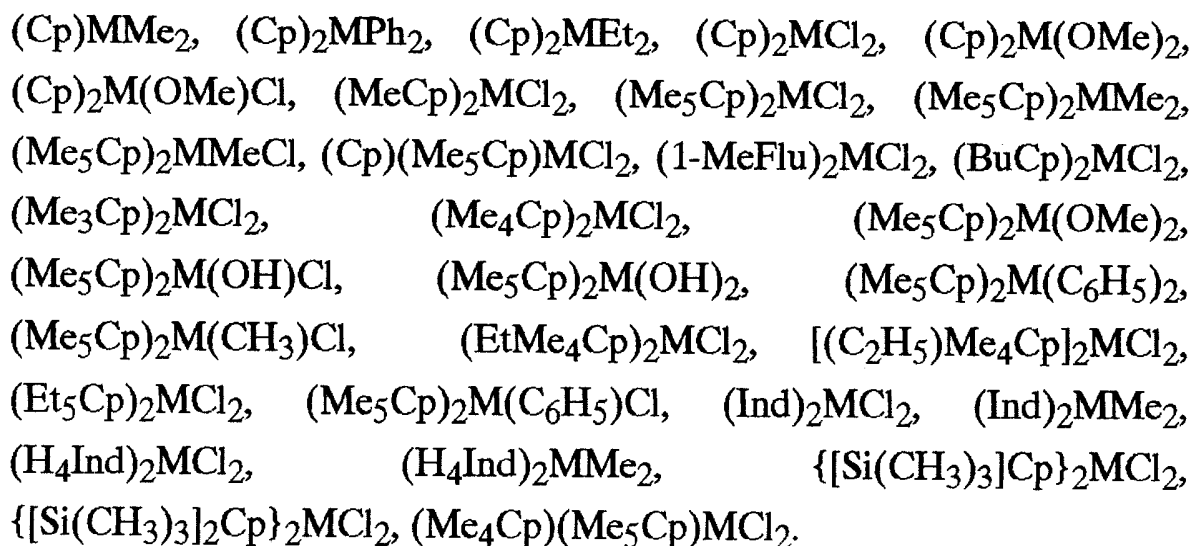


-Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sub>1</sub>, =PR<sub>1</sub>, =P(O)R<sub>1</sub>, където M<sub>1</sub> е Si, Ge или Sn; R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> еднакви или различни са алкилови групи с 1-4 въглеродни атоми или арилови групи с 6-10 въглеродни атоми; a, b, c независимо едно от друго са цяло число от 0 до 4; e е цяло число от 0 до 6 и два или повече от радикалите R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> могат да образуват пръстен.

9. Метод съгласно претенция 7, характеризиращ се с това, че съединението на преходния метал е избрано от съединенията със структура:



10. Метод съгласно претенция 7, характеризиращ се с това, че съединението на преходния метал е избрано от съединенията със структура:



11. Метод съгласно претенция 7, характеризиращ се с това, че съединението на преходния метал е избрано от съединенията със структура:

$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$ ,  $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$ ,  
 $Me_2SiCp_2MCl_2$ ,  $Me_2SiCp_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$ ,  
 $Me_2Si(Flu)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(H_4Flu)_2MCl_2$ ,  $Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Et-5-iPr-Cp)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(2-Me-5-EtCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-5-Me-Cp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-Me-4,5-бензоинденил)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(4,5-бензоинденил)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-EtInd)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(2-iPr-Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(2-mpem-бумил-Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(3-mpem-бумил-5-MeCp)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(3-mpem-бумил-5-MeCp)_2MMe_2$ ,  
 $Me_2Si(2-MeInd)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-4,5-бензоинденил)_2MCl_2$ ,  $Me_2C(Flu)CpMCl_2$ ,  $Ph_2Si(Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Ph(Me)Si(Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(H_4Ind)M(NMe_2)OMe$ , изопропилуген-(3-mpem-бумил-Cp)(Flu)MCl<sub>2</sub>,  $Me_2C(Me_4Cp)(MeCp)MCl_2$ ,  
 $MeSi(Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(Ind)_2MMe_2$ ,  $Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl(OEt)$ ,  
 $C_2H_4(Ind)_2M(NMe_2)_2$ ,  $C_2H_4(Me_4Cp)_2MCl_2$ ,  $C_2Me_4(Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(3-Me-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(3-Me-Ind)_2MCl_2$ ,  
 $C_2H_4(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  
 $C_2H_4(2,4,7-Me_3-Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(3,4,7-Me_3Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2-Me-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $C_2H_4(4,7-Me_2-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  $C_2H_4(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(4,7-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  $Me_2Si(5,6-Me_2-Ind)_2MCl_2$ ,  
 $Me_2Si(2,4,7-Me_3-H_4Ind)_2MCl_2$ .

12. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че катализаторът, който се използва в първия етап на полимеризация (А) съдържа продукта на реакцията между алкил-Al-съединение, електронодонорно съединение (външен донор) и твърд компонент, съдържащ поне едно съединение на преходен

метал  $M^I$ , избран от Ti и V и несъдържащо  $M^I$ -π връзки, магнезиев халогенид в активна форма и лелектронодонорно съединение (вътрешен донор).

13. Метод съгласно претенция 12, характеризиращ се с това, че електронодонорното съединение (външен донор) е избрано от групата, състояща се от съединения на Si с формула  $R_1R_2Si(OR)_2$ , където  $R_1$  и  $R_2$ , които могат да бъдат еднакви или различни, са алкилови, циклоалкилови или арилови групи с 1 до 18 въглеродни атоми, а R е алкилов радикал с 1 до 4 въглеродни атоми.

14. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съединението, което е в състояние да дезактивира катализатора, използван в етап (A), е избрано от групата, състояща се от: CO, COS, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ацетиленови съединения, аленови съединения и съединения с обща формула  $R_{y-1}XH$ , където R е водород или въглеводородна група с 1 до 10 въглеродни атоми, X е O, N или S, а y е валентността на X.

15. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съединението, което е в състояние да дезактивира катализатора, присъстващ в етап (A), е вода.

16. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в етап (B) продуктът, получен от първия етап на полимеризация (A):

(a) влиза в контакт с алифатни въглеводороди, съдържащи в разтвор, суспензия или дисперсия количество дезактивиращо съединение чието моларно съотношение към  $M^I$  е по-голямо от 50; и

(b) се обработва с разтвори, съдържащи съединението на преходния метал M и алкил-Al-съединение, избрано от Al-триалкили, в които алкиловите групи са съдържат от 1 до 12



въглеродни атоми, и линейни или циклични алуминоксанови съединения с мономерно звено  $-(R_4)AlO-$ , където  $R_4$  е алкилова група с 1-12 въглеродни атоми или циклоалкилова или арилова група с 6-10 въглеродни атоми, като алуминоксановите съединения съдържат 1 до 50 мономерни звена.

17. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че по време на полимеризационния етап (C) поне един реактор е зареден с продукта, получен в етап (B) и заедно или отделно с алкил-Al-съединение, избрано от Al-триалкили, в които алкиловите групи съдържат 1-12 въглеродни атоми, и линейни или циклични алуминоксанови съединения, съдържащи мономерното звено  $-(R_4)AlO-$ , в което  $R_4$  е алкилова група с 1-12 въглеродни атоми или е циклоалкилова или арилова група с 6-10 въглеродни атоми, като алуминоксановите съединения съдържат 1 до 50 мономерни звена.

18. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че полимеризационният етап (A) се провежда в течната фаза, която се състои от въглеводороден разтворител или от един или повече олефини  $CH_2=CHR$ , и че полимеризационният етап (C) се провежда в поне един газовофазов реактор с кипящ слой или с механично разбъркване на слоя.

19. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че и в двата етапа (A) и (C) полимеризацията се провежда в газовофазови реактори с кипящ слой или с механично разбъркване на слоя.

20. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че етапът на обработка (B) се провежда в газовофазов циркуляционен реактор.

21. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че количеството на полимера, получен в етап (A) е между 10 и 90

тегловни % спрямо цялото количество на полимера, получен в етапите (А) и (С).

22. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че количеството на полимера, получен в етап (А) е между 20 и 80 тегловни % спрямо цялото количество на полимера, получен в етапите (А) и (С).

23. Многоетапен метод за получаване на хетерофазни съполимери на пропилен, характеризиращ се с това, че включва:  
(А) първи етап на полимеризация, в който в един или повече реактори пропилен и евентуално етилен и/или един или повече олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ , където  $\text{R}^{\text{II}}$  е въглеводороден радикал с 2-10 въглеродни атоми, полимеризират в присъствието на катализатор, съдържащ реакционния продукт на алкали-Al-съединение, евентуално електронодонорно съединение (външен донор) и твърд компонент, съдържащ поне едно съединение на преходен метал  $\text{M}^{\text{I}}$ , избран между титан и ванадий, и несъдържащо  $\text{M}^{\text{I}}-\pi$  връзка, магнезиев халогенид в активна форма и евентуално електронодонорно съединение (вътрешен донор), при което се получава олефинов полимер, притежаващ порьозност, изразена като процент пори, по-голяма от 10%, и мономерни звена, произлизащи от етилен и/или от  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$  олефин по-малко от 20 тегловни %, и мономерни звена, произлизащи от пропилен повече от 80 тегловни %, и неразтворимост в ксилен по-голяма от 60%;

(В) етап на обработка, в който продуктът, получен в етап (А), влиза в каква да е последователност:

(а) в контакт със съединение, което може да дезактивира катализатора, присъстващ в първия етап (А);

(b) в контакт със съединение на преходен метал М избран от Ti, Zr, V и Hf, съдържащо поне една М-π връзка и евентуално с алкил-Al-съединение;

(C) втори етап на полимеризация, в който един или повече олефини  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , където R е водород или алкилов, циклоалкилов или арилов радикал с 1-10 въглеродни атоми, се полимеризират в един или повече реактори в присъствието на продукта, получен в етап (B), като се получава основно аморфен олефинов (съ)полимер в количество между 20 и 80 тегловни % спрямо общото количество на полимера, получен в етап (A) и (C).

24. Олефинови хомо- или съполимери, получени по метод съгласно претенция 1 до 23.