

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21), (22) Заявка: 2005128272/04, 17.02.2004

(30) Конвенционный приоритет:
24.02.2003 CN 03105214.2
20.08.2003 CN 03153662.X

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2006 Бюл. № 22

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
26.09.2005(86) Заявка РСТ:
CN 2004/000126 (17.02.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/074329 (02.09.2004)Адрес для переписки:
121087, Москва, ул. Новозаводская, 2-6/7,
кв.66, пат.пов. Т.С.Скомороховой(71) Заявитель(и):
ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД КЕМИКАЛ
КОРПОРЕЙШН (CN),
БЕИДЖИНГ РЕСЕЧ ИНСТИТУТ КЕМИКАЛ
ИНДАСТРИ, ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН (CN)(72) Автор(ы):
ЧЕН Вей (CN),
ЖАНГ Тяньный (CN),
ДУ Хонгбин (CN),
КСИЯ Ксианжи (CN),
ЖАНГ Тонгксуан (CN),
ЯН Ликсин (CN),
ВАНГ Ыисен (CN),
ВАНГ Ксиншэнг (CN),
ЛИ Джюю (CN),
ГАО Пинг (CN),
ЫИН Маопинг (CN),
Ю Лукьюанг (CN),
МА Кыюингшан (CN),
ВАНГ Ксиаодонг (CN)(74) Патентный поверенный:
Скоморохова Тамара Сергеевна(54) КОМПЛЕКСНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА,
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОНЕНТ И КАТАЛИЗАТОР, ВКЛЮЧАЮЩИЙ УКАЗАННЫЙ КОМПОНЕНТ

(57) Формула изобретения

1. Комплексный носитель катализаторов полимеризации пропилена, содержащий галогенид магния и частицы оксида кремния, в котором указанный оксид кремния имеет средний размер частиц меньше 10 мкм.

2. Комплексный носитель по п.1, в котором оксид кремния имеет средний размер частиц меньше 5 мкм.

3. Комплексный носитель по п.1, в котором оксид кремния имеет средний размер частиц меньше 1 мкм.

4. Комплексный носитель катализаторов полимеризации пропилена в виде сферических частиц, получаемых в результате контактирования галогенида магния, по крайней мере, с одним электронодонорным соединением с образованием раствора, последующего смешивания раствора с частицами оксида кремния, при использовании оксида кремния, средний размер частиц которого меньше 10 мкм, и высушивания полученной суспензии методом распылительной сушки.

5. Комплексный носитель по п.4, в котором оксид кремния имеет средний размер частиц меньше 5 мкм.

6. Комплексный носитель по п.5, в котором оксид кремния имеет средний размер частиц меньше 1 мкм.

7. Комплексный носитель по п.4, сферические частицы которого имеют средний размер от 5 до 60 мкм.

8. Комплексный носитель по п.7, сферические частицы которого имеют средний размер от 10 до 40 мкм.

9. Комплексный носитель по п.4, в котором, по крайней мере, одно электронодонорное соединение выбрано из группы, состоящей из произвольно галогенированных алифатических или ароматических спиртов, алифатических эфиров, циклических эфиров, произвольно галогенированных алифатических алкиленоксидов, алифатических кетонов, сложных алкиловых эфиров, алифатических или ароматических карбоновых кислот, гидрокарбиловых или галогенгидрокарбиловых эфиров фосфористой или фосфорной кислот, и их смеси.

10. Комплексный носитель по п.9, в котором, по крайней мере, одно электронодонорное соединение является системой, включающей, по крайней мере, один из произвольно галогенированных C_{1-8} алифатических спиртов и произвольно галогенированных C_{7-10} ароматический спиртов.

11. Комплексный носитель по п.9, в котором, по крайней мере, одно электронодонорное соединение является, по крайней мере, одним из произвольно галогенированных C_{1-8} алифатических спиртов и произвольно галогенированных C_{7-10} ароматический спиртов, или смесью указанных спиртов с C_{1-6} алифатическим эфиром, C_{3-5} циклическим эфиром или C_{1-6} алкиловым эфиром алифатической или ароматической карбоновой кислоты.

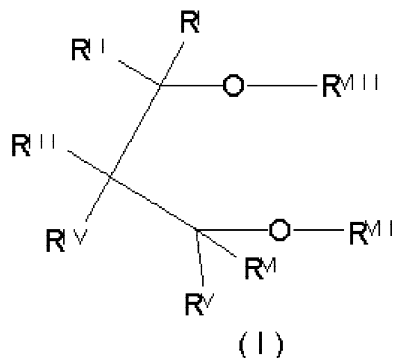
12. Комплексный носитель по п.4, в котором молярное отношение, по крайней мере, одного электронодонорного соединения к галогениду магния находится в диапазоне от 3:1 до 50:1.

13. Комплексный носитель катализаторов для полимеризации пропилена, в виде сферических частиц, получаемых в результате контактирования хлорида магния с электронодонорной системой, состоящей из алифатического спирта и по выбору алифатического простого эфира, циклического простого эфира или сложного алкилового эфира алифатической или ароматической карбоновой кислот с получением раствора, последующего смешивания раствора с частицами оксида кремния с образованием суспензии, при использовании оксида кремния, имеющего средний размер частиц меньше 1 микрона для получения смеси и высушивания суспензии методом распылительной сушки.

14. Комплексный носитель по п.13, в котором молярное отношение алифатического спирта к хлориду магния находится в диапазоне от 3:1 до 50:1, а молярное отношение алифатического эфира, циклического эфира или сложного алкилового эфира алифатической или ароматической карбоновой кислот к хлориду магния не более чем 20:1.

15. Каталитический компонент полимеризации пропилена, включающий продукт реакции взаимодействия комплексного носителя в виде сферических частиц, получаемых в результате контактирования хлорида магния с, по крайней мере, одним электронодонорным соединением с образованием раствора, последующего смешивания этого раствора с частицами оксида кремния с образованием суспензии, при использовании оксида кремния, имеющего размер частиц меньше 10 мкм, высушивания суспензии методом распылительной сушки, и соединения титана, представленного формулой $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$, где R^2 группы являются одинаковыми или различными C_{1-14} алифатическими углеводородными заместителями, X выбран из группы, состоящей из F, Cl, Br и их смеси, m - целое число от 1 до 4, при этом до, во время или после реакции взаимодействия между комплексным носителем и соединением титана, комплексный носитель обрабатывают внутренним донором электронов.

16. Каталитический компонент полимеризации пропилена по п.15, где внутреннее электронодонорное соединение выбрано из группы, состоящей из сложных эфиров алифатической поликарбоновой кислоты, сложных эфиров ароматической карбоновой кислоты, и простых 1,3-диэфиров с общей формулой (I)

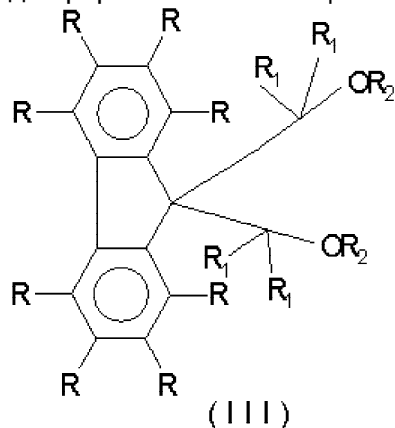


где R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V и R^VI являются одинаковыми или разными заместителями и отобраны из группы, состоящей из водорода, галогенов, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкилариллов и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов, R^{VII} и R^{VIII} - одинаковые или разные заместители, выбранные из группы, состоящей из произвольно галогенированного линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкилариллов и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов, и R^I - R^VI группы могут быть связаны друг с другом, образуя кольцо, и их смеси.

17. Каталитический компонент полимеризации пропилена по п.16, где внутреннее электронодонорное соединение одно или более выбрано из группы, состоящей из фталатов, малонатов, сукцинатов, глутаратов, пивалатов и карбонатов.

18. Каталитический компонент полимеризации пропилена по п.16, где в простых 1,3-диэфирах, имеющих общую формулу (I), R^{III} и R^{IV} связаны друг с другом с образованием системы ненасыщенных конденсированных колец, а атомы водорода в указанной системе ненасыщенных колец произвольно замещены одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из галогенов, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкилариллов и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов.

19. Каталитический компонент полимеризации пропилена по п.16, где простые 1,3-диэфиры являются веществами с общей формулой (III)



где R являются одинаковыми или разными заместителями и отобраны из группы, состоящей из водорода, галогенов, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкилариллов и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов;

R_1 - одинаковые или разные заместители, выбранные из группы, состоящей из

водорода, галогена, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3-C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6-C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7-C_{20} алкилариров и произвольно галогенированных C_7-C_{20} арилалкилов;

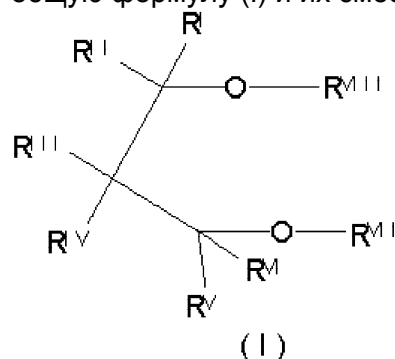
R_2 - одинаковые или разные заместители, выбранные из группы, состоящей из произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3-C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6-C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7-C_{20} алкилариров и произвольно галогенированных C_7-C_{20} арилалкилов.

20. Каталитический компонент полимеризации пропилена, получаемый в результате процесса, включающего стадии

(i) приготовления сферического комплексного носителя путем контактирования галогенида магния, по крайней мере, с одним электронодонорным соединением с получением раствора, последующего смешивания раствора с частицами оксида кремния с образованием суспензии, при использовании оксида кремния, имеющего размер частиц меньше 10 мкм, высушивания суспензии методом распылительной сушки,

(ii) реакции взаимодействия комплексного носителя, приготовленного на стадии (i) с соединением титана, представленного формулой $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$, где R^2 являются одинаковыми или разными C_{1-14} алифатическими углеводородными заместителями, X выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br и их смеси, m - целое число от 1 до 4, и

(iii) до, во время или после реакции между комплексным носителем и соединением титана, обработки комплексного носителя внутренним донором электронов, отобранным из группы, состоящей из сложных эфиров алифатической поликарбоновой кислоты, сложных эфиров ароматической карбоновой кислоты, простых 1,3-диэфиров, имеющих следующую общую формулу (I) и их смеси



где R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V и R^{VI} являются одинаковыми или разными заместителями и отобраны из группы, состоящей из водорода, галогенов, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3-C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6-C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7-C_{20} алкилариров и произвольно галогенированных C_7-C_{20} арилалкилов, R^{VII} и R^{VIII} - одинаковые или разные заместители, выбранные из группы, состоящей из произвольно галогенированного линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3-C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6-C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7-C_{20} алкилариров и произвольно галогенированных C_7-C_{20} арилалкилов, а R^I-R^{VI} группы могут быть связаны друг с другом с образованием кольца.

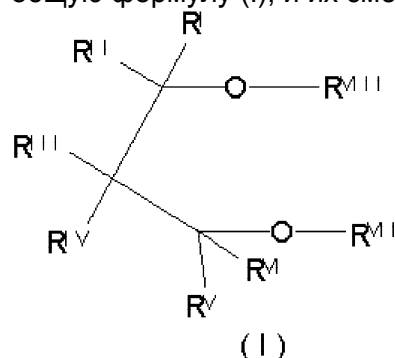
21. Каталитический компонент полимеризации пропилена, получаемый в результате процесса, включающего стадии

(i) получения сферического комплексного носителя путем контактирования хлорида магния с электронодонорной системой, состоящей из алифатического спирта, и по выбору алифатического простого эфира, циклического простого эфира или сложного алкилового эфира алифатических или ароматических карбоновых кислот с получением раствора, последующего смешивания полученного раствора с частицами оксида кремния с

получением суспензии, при использовании оксида кремния, имеющего размер частиц меньше 1 микрона, высушивания суспензии методом распылительной сушки;

(ii) реакции взаимодействия комплексного носителя, приготовленного на стадии (i) с соединением титана, представленного формулой $Ti(OR^2)_{4-m}X_m$, где R^2 - одинаковые или разные C_{1-14} алифатические углеводородные заместители, X выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br и их смеси, m - целое число от 1 до 4, и

(iii) до, во время или после реакции между комплексным носителем и соединением титана, обработки комплексного носителя внутренним донором электронов, выбранным из группы, состоящей из сложных эфиров алифатической поликарбоновой кислоты, сложных эфиров ароматической карбоновой кислоты, и простых 1,3-диэфиров, имеющих следующую общую формулу (I), и их смеси:



где R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V и R^{VI} являются одинаковыми или разными заместителями и отобраны из группы, состоящей из водорода, галогенов, произвольно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкиларилы и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов, R^{VII} и R^{VIII} - одинаковые или разные заместители, выбранные из группы, состоящей из произвольно галогенированного линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкилов, произвольно галогенированных C_3 - C_{20} циклоалкилов, произвольно галогенированных C_6 - C_{20} арилов, произвольно галогенированных C_7 - C_{20} алкиларилы и произвольно галогенированных C_7 - C_{20} арилалкилов, и R^I - R^{VI} группы могут быть связаны друг с другом с образованием кольца.

22. Катализатор полимеризации пропилена, включающий продукт реакции

- (i) каталитического компонента по п.15;
- (ii) алкилалюминия; и
- (iii) внешнего электронодонорного соединения по выбору.

23. Катализатор полимеризации пропилена по п.22, в котором алкилалюминий представлен формулой $AlR^3_nX_{3-n}$, где R^3 являются одинаковыми или разными, линейными, разветвленными или циклическими алкильными заместителями, содержащими от 1 до 20 атомов углерода, X - галоген(ы), n=1, 2 или 3.

24. Катализатор полимеризации пропилена по п.23, в котором внешнее электронодонорное соединение является органическим соединением кремния, имеющим формулу $R^4_nSi(OR^5)_{4-n}$, где n - от 0 до 3 включительно, заместители R^4 и R^5 - одинаковые или разные алкилы, циклоалкилы, арилы, галогеналкилы, а R^4 может быть атомом галогена или водорода.

25. Катализатор полимеризации пропилена по п.24, в котором отношение количества твердого каталитического компонента (i) к количеству алкилалюминия (ii) находится в диапазоне от 1:5 до 1000, а отношение количества твердого каталитического компонента (i) к внешнему электронодонорному соединению (iii) находится в диапазоне от 1:0 до 500 из расчета на молярную массу титана, алюминия и кремния.