



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 088 595** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 4/652, 10/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5052446/04, 14.07.1992
(30) Приоритет: 15.07.1991 IT M1 91A 001961
(46) Дата публикации: 27.08.1997
(56) Ссылки: Патент США N 4218339, кл. C 08 F 4/64, 1980.

(71) Заявитель:
Монтель Норд Америка Инк. (US)
(72) Изобретатель: Куффиани Илларио[IT],
Цуккини Умберто[IT]
(73) Патентообладатель:
Монтель Норд Америка Инк. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ТВЕРДЫЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, КАТАЛИЗАТОР (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (СО)ПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Сущность изобретения: твердые компоненты катализатора для получения катализаторов, позволяющих получать (со)полимеры этилена сверхвысокого молекулярного веса, получают в виде частиц, имеющих средний диаметр менее 10 мкм, по реакции, проводимой в присутствии H₂O, между: 1) жидкостью, полученной в результате взаимодействия: а) соединения титана, содержащего одну по крайней мере связь Ti-OR, где R это C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арильный

радикал, с б) соединением магния, выбранным из: галогенидов; соединений, содержащих одну по крайней мере группу -OR или -OCOR, связанную с магнием, где R это C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил; металлоорганических соединений; продуктов реакции между вышеупомянутыми соединениями и электроннодонорными соединениями, и 2) соединением или композицией, способными галогенировать и, возможно, восстанавливать (а). 4 с. п. ф-лы, 4 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 088 595** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 4/652, 10/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5052446/04, 14.07.1992

(30) Priority: 15.07.1991 IT M1 91A 001961

(46) Date of publication: 27.08.1997

(71) Applicant:
Montel' Nord Amerika Ink. (US)

(72) Inventor: Kuffiani Illaro[IT],
Tsukkini Umberto[IT]

(73) Proprietor:
Montel' Nord Amerika Ink. (US)

(54) METHOD OF SYNTHESIS OF SOLID COMPONENT OF CATALYST FOR ETHYLENE (CO)POLYMERIZATION, SOLID COMPONENT OF CATALYST FOR ETHYLENE (CO)POLYMERIZATION, CATALYST FOR ETHYLENE (CO)POLYMERIZATION AND METHOD OF SYNTHESIS OF ETHYLENE (CO)POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology, catalytical chemistry. SUBSTANCE: invention relates to synthesis of solid components of catalyst for synthesis of ethylene (co)polymers of superhigh-molecular mass in the form of particles (mean diameter size is less 10 mcm). Reaction is carried out in the presence of H₂O between: (1) liquid obtained after interaction of: (A) titanium compound containing at least one linkage Ti-OR where: R - C₁ - C₂₀-alkyl, C₃ - C₂₀-cycloalkyl or C₆ -

C₂₀-aryl radical with (B) magnesium compound taken from: halides, compounds containing at least one group -OR or -OCOR bound with magnesium where: R - C₁ - C₂₀-alkyl, C₃ - C₂₀-cycloalkyl or C₆ - C₂₀-aryl; organometallic compounds; reaction products between above indicated compounds and electron-donating compounds, and (2) compound or composition exhibiting capability for halogenation and, possibly, reduction. EFFECT: improved method of synthesis. 4 cl, 4 tbl

Изобретение относится к компонентам катализаторов в виде очень тонких частиц и к получаемым из них катализаторам. Указанные катализаторы позволяют получать полимеры и сополимеры этилена со сверхвысоким молекулярным весом в виде порошка, который можно непосредственно использовать в процессах компрессионного формования и в процессах производства, типичных для полимеров с очень высокой молекулярной массой.

Известно (патент США N 4296223) каким образом можно получить твердые компоненты катализатора по реакции между следующими соединениями в различных сочетаниях:

а) алкоколят титана или галогеналкоколят титана;

б/ галогенид магния, или органическое либо металлоорганическое соединение магния, или продукты из взаимодействия с электроннодонорным соединением;

с) соединение или композиция, способная галогенировать и возможно, восстанавливать соединение (а).

При активировании компонентов катализатора соединением алкиллития образуются катализаторы, проявляющие активность в процессах (со)полимеризации α -олефинов и в частности, этилена.

Далее с помощью указанных компонентов катализатора можно получить гомополимеры этилена с узким молекулярно-массовым распределением.

В случае сополимеров этилена с α -олефинами, компоненты катализатора вышеупомянутых типов позволяет получить физико-механические свойства, очень высокие по сравнению с низким содержанием сомономеров (заявка Европатента N 7647).

Вышеуказанные результаты можно приписать особенно хорошему распределению сомономеров в полимерной цепи.

Один из предпочтительных методов получения указанных компонентов катализаторов заключается в вынужденном их осаждении из жидкой фазы (либо с помощью просто реагентов, когда это возможно, либо в растворе), смешивая их особым образом, так чтобы получить частицы по возможности правильной морфологии и с контролируемым распределением частиц по размерам.

Катализаторы на основе компонентов катализаторов, полученных таким образом, позволяют, благодаря хорошо известному явлению морфологического копирования со стороны полимера, получать полимеры в виде частиц с правильной и контролируемой морфологией и высокой текучестью.

Таким образом, указанные полимеры обладают хорошей обрабатываемостью при полимеризации и высокой степенью извлечения из реакторов полимеризации, их легко можно подавать в аппаратуру для обработки.

Однако, как указывалось (Европатент N 7647), при работе по вышеуказанному методу осаждения из жидкой фазы, нельзя, как правило, получить частицы компонента катализатора с диаметром меньше 10 мкм.

При использовании в процессе (со)полимеризации этилена указанные частицы дают полимеры в виде частиц диаметром на много выше 100 мкм, от 100 до

500 мкм, средним обычно от 200 до 400 мкм.

Известно также, что в случае полимеров α -олефинов, в частности, этилена, имеющих очень высокую молекулярную массу (т.е. с собственной вязкостью $[\eta]$ в тетралине при 135°C выше или равной 10, и, как правило, от 10 до 30 г л/г), особые преимущества заключаются в использовании особо тонких порошков полимеров, обладающих хорошими текучестью и прессуемостью.

На самом деле, при условии высокой вязкости, которую указанные высокомолекулярные полимеры сохраняют в расплавленном состоянии даже при высокой температуре, для производства изделий не подходит стандартные методы формования, в которых используется расплавленный полимер.

Правильным решением в данном случае будет компрессионное формование, в результате которого получают, за счет слипания и компактирования порошков полимера при высоких температурах, готовый продукт, физико-механические свойства которого, как правило, улучшаются с возрастанием мелкопористости исходных порошков полимера, причем указанные частицы порошка имеют правильную форму и контролируемое распределение по размерам. В целях получения хорошей обрабатываемости и качества готового продукта, целесообразно также, чтобы частицы полимера обладали должной пористостью.

Готовые продукты, полученные из полиэтилена с высокой молекулярной массой, пригодны, в частности, для использования в ряде областей, где требуются высокие физико-механические характеристики (например, в производстве шарнирных частей или компонентов протезов суставов).

Известен способ получения полиэтилена со сверхвысокой молекулярной массой в присутствии катализатора (заявка на Европатент N 317200), содержащего твердый компонент, полученный по реакции между:

а/ продуктом реакции диалогенида магния и тетраалкоколята титана;

б/ продуктом реакции тригалогенида алюминия и тетраалкоколята кремния.

Однако, несмотря на то, что одной из целей вышеупомянутого способа является получение полимера в виде очень тонких частиц, указанный в примерах средней диаметр частиц не опускается ниже 195 мкм.

Таким образом, представляло бы большое преимущество, если бы имелись компоненты катализаторов вышеописанного типа в виде очень мелкодисперсных частиц, с правильной морфологией и контролируемым распределением размера частиц, позволяющие получать, за счет копирования, порошки полимеров с хорошей формой, плотностью и текучестью, особенно пригодные для использования в процессах производства листов (компрессионное формование) или стержней (экструзия с плунжером).

Этой цели нельзя достичь в достаточной степени с помощью размалывания порошков твердого компонента катализатора или полимера, так как размалывание дает порошки слишком различных размеров, неправильной формы, а также не позволяет контролировать распределение размеров

частиц. Кроме того, размалывание приводит также к снижению пористости и ухудшению консистенции частиц полимера.

Указанные морфологические неправильности приводят к плохой текучести порошков полимера и обычно к ухудшению физико-химических свойств продуктов, получаемых компрессионным формованием.

Для того, чтобы удовлетворить вышеупомянутым требованиям, предлагается прекрасный твердый компонент катализаторов (со)полимеризации этилена, содержащий продукты реакции между:

1) жидкостью, полученной взаимодействием:

а) соединения титана, содержащего по крайней мере одну связь Ti-OR, где R это C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил;

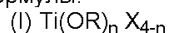
б) соединения магния, выбранным из галоидных соединений, содержащих одну по крайней мере группу OR или OCOR, связанную с атомом магния, где R это C₁-C₂₀ алкил, циклоалкил или арил; металлоорганических соединений; продуктов реакции между вышеупомянутыми соединениями и электронно-донорными соединениями;

2) соединениями или композициями, способных замещать в соединении (а), по крайней мере одну группу OR на атом галогена, и возможно восстанавливать титан соединения (а) до степени окисления ниже 4, причем указанный компонент катализаторов получают в виде частиц, имеющих средний диаметр менее 10 мкм, как правило, от 1 до 8 мкм, предпочтительно от 2 до 6 мкм, включая предельные значения, и он позволяет получать, при проведении стандартных испытаний на полимеризацию этилена, полимер в виде частиц, имеющих средний диаметр менее 150 мкм, обычно от 20 до менее 150 мкм, предпочтительно от 40 до 120 мкм, включая предельные значения.

Далее полимер, полученный по вышеупомянутому стандартному испытанию, предпочтительно обладает текучестью менее или равной 40 с (по измерению способом ASTM 1895-69A).

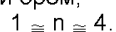
Компонент катализатора по данному изобретению можно получить особым способом осаждения, который описан ниже, и который позволяет получать частицы с высокой пористостью.

Соединение (а) предпочтительно выбирают из галогеналкоголятов титана, где атомы галогена предпочтительно представляют хлор или бром. Примерами алкоголятов титана или галогеналкоголятов титана являются соединения общей формулы:

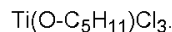
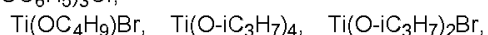
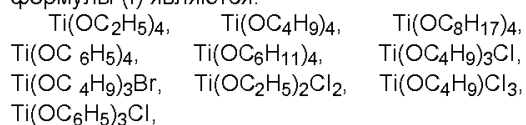


где R C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил;

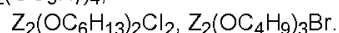
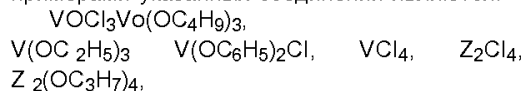
X атом галогена, предпочтительно хлор или бром;



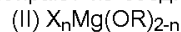
Конкретными примерами соединений формулы (I) являются:



Соединения (а) можно также использовать в смеси с галогенидами или органическими соединениями Z₂ или V. Конкретными примерами указанных соединений являются:



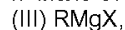
Соединения (b) предпочтительно выбирают из соединений общей формулы:



где X атом галогена, предпочтительно хлор, или радикал C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил;

R радикал C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил при C₆-C₂₀ арил либо радикал COR', где R' - C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил;

n число от 0 до 2;

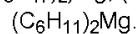
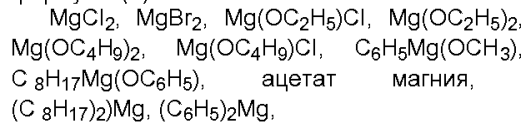


где X атом галогена, предпочтительно хлор;

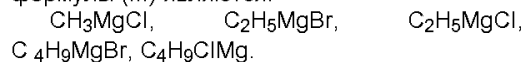
R радикал C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил.

Как говорилось ранее, можно также использовать в качестве соединения (b) продукт реакции, или комплексобразования, вышеуказанных соединений с электронно-донорным соединением.

Конкретными примерами соединений формулы (II) являются:

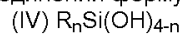


Конкретными примерами соединений формулы (III) являются:



Примерами электронно-донорных соединений, которые могут быть использованы для получения соединений (b), являются спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, силанолы, полисилоксаны и силаны.

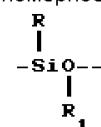
Силанолы предпочтительно выбирают из соединений формулы:



где n равно 1, 2 или 3;

R водород, или радикал C₁-C₂₀ алкил, или радикал C₃-C₂₀ циклоалкил, или радикал C₆-C₂₀ арил.

Полисилоксаны предпочтительно выбирают из соединений, содержащих мономерное звено



где R может совпадать или отличаться от R' и R' это радикал C₁-C₂₀ алкил, C₆-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил; R' водород, атом галогена, предпочтительно хлор, или радикал C₁-C₂₀ алкил, C₃-C₂₀ циклоалкил или C₆-C₂₀ арил.

Конкретными примерами электронно-донорных соединений являются:

C_2H_5OH , C_4H_9OH , C_6H_5OH , $(C_6H_5)_3O$,
 $C_8H_{17}OH$, $(C_4H_9)_2O$, C_4H_8O ,
 $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3$,
 $CH_3-O-CH_2-C(i-C_3H_7)_2-CH_2-OCH_3$, CH_3COOH ,
 CCl_3COOH , $C_6H_5COOC_2H_5$,
 $CH_3-C_6H_4-COOC_2H_5$, $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$,
 $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$,
 $C_6H_5SiCH_3(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si-(OCH_3)_2$,
 $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$,
 дифенилдиэтилоксан.

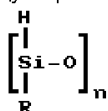
Компонент (2) состоит из одного или более соединений, обладающих галогенирующим и, возможно, восстанавливающим действием, в вышеуказанном смысле, по отношению к соединению (а).

Предпочтительно, компонент (2) обладает и галогенирующим, и восстанавливающим действием.

Для использования в качестве компонента (2) особенно подходят, по отдельности или в смеси с другими соединениями, такие соединения кремния, которые содержат галогены и, возможно, водород (соединения кремния, содержащие водород, также обладает восстановительным действием).

Примерами указанных соединений являются следующие соединения формулы: $SiX_{4-n}Y_n$, где X и Y атомы галогена; n число от 0 до 3, такие как $SiCl_4$; хлорсилоксаны формулы: $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$, где n число от 2 до 7, такие как Si_2OCl_6 ; например, галогенированные полисиланы формулы: Si_nX_{n+2} , где X галоген; n число от 2 до 6, такие как Si_4Cl_{10} ; например, галогенсиланы формулы: $SiH_{4-n}X_n$, где X галоген; n число от 1 до 3, такие как, например, $SiHCl_3$, алкилгалогенсиланы формулы: $R_nSiH_xX_y$, где R C_1-C_{20} алифатический или ароматический радикал; X галоген; n число от 1 до 3; x число от 0 до 2; y число от 1 до 3, такие как, например, $2H_5SiCl_3$, CH_3SiCl_2H и $(CH_3)_3SiCl_2$; галогенированные алкоксисилоксаны формулы: $Si(OR)_{4-n}X_n$, где X галоген; R - C_1-C_{20} алкильный или арильный радикал; n число от 1 до 3, такие как, например, $(OC_2H_5)_3SiCl$.

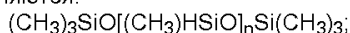
Примерами соединений, обладающих восстановительным эффектом, которые могут быть использованы в комбинации с галогенирующим соединением, являются: соединения алкил-натрий, алкиллитий; алкилцинк и соответствующие арильные производные; система Na+спирт; NaNH; LiH. Особенно эффективными соединениями кремния являются полигидросилоксаны, мономерное звено которых соответствует следующей общей формуле:



где R водород, галоген, C_1-C_{10} арил, алкоксил, арилоксил или карбоксил; n изменяется от 2 до 1000, предпочтительно от 3 до 100.

Если атомы галогена присутствуют во всех вышеупомянутых соединениях, то это предпочтительно Cl или Br.

Примерами полигидросилоксанов являются:



$(CH_3)_3HSiO)_4$.

Атомы водорода в вышеупомянутых полигидросилоксанах могут быть частично замещены метильными группами.

В качестве восстановителей могут быть использованы другие соединения кремния, такие как силаны формулы Si_nH_{2n+2} , где число большее или равное 1, предпочтительно большее или равное 3, такие как Si_3H_8 ; полисиланы, содержащие группу $(SiH)_x$, где $x \geq 2$; алкил или арилсиланы формулы R_xSiH_{4-x} , где R - алкил или арил, а x число от 1 до 3, такие как $C_6H_5/3SiH$; алкокси- или арилоксисиланы формулы $RO/xSiH_{4-x}$, где R C_1-C_{20} алкил или C_6-C_{20} арил, а x число от 1 до 3, такие как, например, $C_2H_5O/3SiH$.

Кроме того, в качестве примеров соединений, которые могут быть использованы в качестве компонента (2), можно привести следующие:

VCl_4 , $VOCl_4$, $TiCl_4$; ди- или тригалогеналкоголяты титана, уже указанные в качестве примеров соединения (а); $AlCl_3$; $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_4H_9)_2Cl$, $Al(i-C_4H_9)_3Cl_3$, $Al(C_3H_7)Br_2$; $SnCl_4$, $C_6H_5CCl_3$, C_6H_5COCl , Cl_3CCOCl , $Cl_3CCOOC_2H_5$, $SOCl_2$.

Среди последних, только металлоорганические соединения алюминия обладают восстановительным действием.

Предпочтительный пример компонента (2) представляет собой комбинацию $SiCl_4$ и полигидросилоксана.

Как указывалось ранее, компоненты катализаторов по данному изобретению получают особым способом, который составляет дополнительную цель данного изобретения и который включает:

взаимодействие соединений (а) и (b), которое дает жидкий продукт реакции (возможно, раствор);

последующее взаимодействие, при перемешивании, полученного таким образом жидкого продукта с компонентом (2); причем в процессе добавляют воду в количестве не больше, чем 0,5 моль на моль соединения титана, к одному или более из вышеперечисленных реагентов, за исключением соединения (b), соединений (а), содержащих галогены, и галогенированных соединений, присутствующих в (2), или в процессе, или после реакции между (а) и (b), но до того, как продукт реакции (а)+(b) контактирует с галогенированными соединениями, присутствующими в (2).

Во многих случаях взаимодействие соединений (а) с соединением (b) приводит к образованию жидкого при температуре и давлении реакции продукта или, по крайней мере, продукта, растворимого в алифатических, циклоалифатических, ароматических углеводородах, таких как изобутан, пентан, гексан, циклогексан и толуол.

В некоторых случаях, для того, чтобы получить растворимый продукт, может оказаться благоприятными или необходимым добавлять соединение (b) к соединению (а) в присутствии избытка электронно-донорного соединения, относящегося к одному из вышеописанных типов.

Даже если продукт взаимодействия соединений (а) и (b) представляет собой

жидкость, может оказаться, что лучше разбавить его углеводородом-растворителем описанных выше типов.

Растворители могут присутствовать в реакционной смеси в различных количествах, предпочтительно от 1:1 до 1:4 по объему по отношению к общему объему (а) + (б).

Продукт реакции (а) + (б), возможно в растворе, как описано выше, затем вводится в контакт, при перемешивании, с компонентом (2).

Предпочтительно добавлять компонент (2) к продукту реакции (а) + (б) по каплям.

Компонент (2) можно также использовать в растворе в углеводороде вышеописанных типов.

В тех случаях, когда компонент (2) включает более одного соединения (одно галогенирующее и одно восстанавливающее), можно также проводить отдельно взаимодействие каждого из вышеупомянутых соединений с продуктом реакции (а) + (б).

Температура, при которой проводят реакцию, составляет предпочтительно от 0 до 250°C, более предпочтительно от 20 до 200 °C.

Процесс можно проводить при атмосферном или более высоком давлении.

Соединение (а) и (б) предпочтительно вводят в реакцию в количествах, обеспечивающих г-атомное отношение Ti/Mg от 0,02 до 20, более предпочтительно от 0,1 до 3, тогда как компонент (2) предпочтительно используют в количествах, обеспечивающих 0,5-100, более предпочтительно от 1 до 30 г-атомов галогена на г-атом титана, и 0,1-100, более предпочтительно от 0,5 до 20 г-эквивалентом восстановителя на г-атом титана.

В соответствии с вышеописанной методикой, воду добавляют в молярном отношении, в расчете на титан, предпочтительно от 0,1 до 0,5, более предпочтительно от 0,1 до 0,3 включая крайние значения.

Способ добавления воды не является критическим; как правило ее добавляют по каплям при перемешивании.

Действуя в соответствии с вышеописанной методикой, получают компонент катализатора в виде сфероидальных частиц с контролируемым распределением по размерам. Например, при проведении процесса в вышеуказанных условиях можно получить частицы компонента катализатора с таким распределением размеров, что отношение **D90-D10** колеблется от 1 до 0,5.

D50

В приведенном выше выражении D90, D10 и D50 представляют собой величины диаметров, которые имеют, соответственно, 90, 10 и 50% частиц.

Кроме того, в зависимости от использованного способа добавления воды, получают твердый компонент катализатора по изобретению с относительно высокой пористостью, обычно выше 0,8 см³/г, в диапазоне предпочтительно от 1 до 3,5 см³/г, более предпочтительно от 1,2 до 3 см³/г измерено методом поглощения ртути. Площадь поверхности обычно колеблется от 5 до 70 м²/г.

Следует помнить, что при измерении пористости обычными методами поглощения

ртути, полученная величина включает объем пустот между частицами.

Можно вычислить реальную пористость частиц компонента катализатора, вычитая из общего объема пористости объем пор, имеющих диаметр больше установленной величины, который, в зависимости от конкретных анализируемых частиц, считается соответствующим пустотам между частицами.

Вычисленная истинная пористость компонентов катализаторов по данному изобретению колеблется предпочтительно от 0,1 до 1,5 см³/г.

Такую же поправку следует вносить при вычислении истинной площади поверхности. Однако как будет показано в примерах, полученные таким методом правильные значения не отличаются значительно от величин полной площади поверхности, т.е. площади, включающей поры между частицами.

Вышеупомянутый интервал от 5 до 70 м²/г можно отнести к полной площади поверхности.

Вышеупомянутая пористость составляет еще одно преимущество при достижении целей изобретения, поскольку она повышает выход полимеризации катализатора и позволяет получить, за счет морфологической копии, частицы полимера также пористые и следовательно, особенно подходящие для использования в процессах производства листов.

Было найдено, что в случае, когда воду добавляют непосредственно к соединению (б), площадь поверхности и пористость компонента катализатора особенно низки, в то время как средний диаметр частиц обычно превосходит 10 мкм.

Следовательно, добавление воды к соединению (б) не представляет преимущества.

Не является также преимуществом добавление воды к соединению (а), которое содержит галоген, а также к присутствующим в компоненте (2) галогенированным соединением. Предпочтительно добавлять воду к соединению (а) или к продукту реакции (а) + (б).

Компоненты катализатора по изобретению, в сочетании с органическим соединением алюминия, предпочтительно с алкильным соединением алюминия, образуют активные катализаторы полимеризации этилена, как в отдельности, так и в сочетании с высшими α-олефинами.

Примерами алкильных соединений алюминия являются Al(C₂H₅)₃ и Al(i-C₄H₉)₃.

Органическое соединение алюминия обычно используют в количествах от 0,1 до 1000 моль на моль соединения титана. Органическое соединение алюминия можно также использовать вместе с электронно-донорным соединением, таким как, например, эфир карбоновой кислоты.

Как указывалось выше, компоненты катализаторов по изобретению позволяют производить, при проведенных стандартных испытаний на полимеризацию этилена (описание дается в примерах), полимер в виде частиц со средним диаметром менее 150 мкм.

Распределение частиц и средний диаметр частиц компонента катализатора определяет с помощью дифракции лазерного луча, на

установке Malvern Instrument 2600.

Распределение по размерам и средний диаметр частиц полимера определяют просеиванием, используя для этого сита со все более мелкими отверстиями.

Средний диаметр представляет собой диаметр, который соответствует 50 мас. частиц.

Примерами полимеров этилена сверхвысокой молекулярной массы, которые могут быть получены при использовании компонентов катализаторов по изобретению, являются кроме гомополимеров, сополимеры этилена с малыми количествами C_3-C_{10} α-олефинов, таких как пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен.

Как говорилось ранее, указанные сополимеры и полимеры сверхвысокой молекулярной массы отличаются значениями характеристичной вязкости $[\eta]$ в тетралине при 135°C выше или равными 10 dl/g, предпочтительно в интервале от 10 до 25 dl/g.

Компоненты катализаторов по изобретению предпочтительно используют в процессах суспензионной полимеризации.

В качестве суспендирующей среды можно использовать алифатический, циклоалифатический или ароматический углеводородный растворитель, такой как, например, n-гептан, пентан, гексан или толуол.

Предпочтительные рабочие условия:

давление этилена 5-20 атм

температура 50-85°C,

продолжительность полимеризации 1-5 ч.

Сомономеры также можно добавлять в жидком виде. Процесс проводят в отсутствие регуляторов молекулярной массы или в присутствии их ограниченных количеств, в частности, в присутствии водорода.

Ясно, что при необходимости можно использовать две или более стадий полимеризации с различными, например, по температуре и концентрации водорода, условиями.

Примеры 1 и 2 и сравнительные примеры 1 и 2

275 г $Ti(OC_4H_9)_4$ и 36 г $MgCl_2$ ввели при 25 °C в 2-х литровый стеклянный реактор с нагревательной рубашкой и механической мешалкой, которая снабжена двумя комплектами режущих лопастей типа SEM и тремя лопастями, расположенными под углом 120° друг относительно друга.

Затем подняли температуру до 140 °C и выдерживали содержимое реактора при перемешивании в течение 5 ч. Это привело к образованию жидкой фазы, которую затем охладили до 90°C и разбавили 530 см³ гептана.

После этого содержимое охладили до 50 °C и, выдерживая жидкость при перемешивании со скоростью 800 об/мин, ввели в течение 2 ч 148 см³ полиметилгидросилоксана марки BAYSILION MH 15, поставляемого фирмой BAYER; затем, в течение 1,5 ч, добавили также 152 см³ $SiCl_4$.

Затем температуру подняли до 60 °C в течение 30 мин и выдерживали содержимое при перемешивании в течение 2 ч.

Полученное таким образом твердое вещество красного цвета отделили от жидкой

фазы, промыли гексаном до полного удаления из фильтрата ионов хлора, затем высушили при 50°C в печи в течение 3 ч в вакууме.

5 В примере 1 к $Ti(OC_4H_9)_4$ добавили, перед введением $MgCl_2$, 2 см³ воды.

В примере 2 после разбавления гептаном и до добавления BAYSILION ввели 2 см³ воды.

10 В сравнительном примере 1 хлорид магния предварительно подвергли гидратации, что вынудило его абсорбировать 2 г воды.

В сравнительном примере 2 воду не использовали.

15 Характеристики полученных таким образом компонентов катализаторов сведены в табл. 1.

В частности, пористость и площадь поверхности вычисляли, вводя известное количество компонента катализатора в дилатометр, заполняя последний ртутью и используя ртуть марки "Porosimeter 2000", поставляемую фирмой C. Erba Instruments для измерений.

20 Чтобы получить правильные значения пористости и площади поверхности, мы вычитали вклад пор с диаметром, превышающим 0,1 мкм для компонентов катализаторов примеров 1 и 2, и превышающим 0,2 и 0,5 мкм, соответственно, для компонентов сравнительных примеров 1 и 2.

30 Пример 3. Стандартный тест на полимеризацию этилена

В стальной реактор емкостью 2,5 л, снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой, ввели в легком токе азота 950 см³ 1,5 миллимолярного раствора $Al(C_2H_5)_3$ в гексане. Затем ввели этилен при давлении 6 бар, а также 0,02 г компонента катализатора в виде суспензии в 50 см³ вышеупомянутого раствора $Al(C_2H_5)_3$ в гексане.

40 Полимеризация продолжалась 180 мин при 60°C, причем давление этилена поддерживали на уровне 6 бар.

В конце процесса полимеризации удалили непрореагировавший мономер, а полимер выделили фильтрованием, после чего высушили при 70°C в азоте в течение 5 ч.

45 При использовании компонента катализатора примера 1, в стандартном тесте получили 378 г полиэтилена с ультравысокой молекулярной массой и с характеристиками, указанными в табл. 2.

50 При испытании указанного полиэтилена на ударную вязкость по Шарпи, согласно нижеприведенной методике, получена величина $123,9 \pm 7$ МДж/мм².

55 Пример 4. Процесс проводили как в примере 3, использовав 0,0154 г компонента катализатора примера 1 проводя полимеризацию в две последовательные стадии.

60 На первой стадии давления этилена поддерживали на уровне 6 бар, а температуру 55°C в течение 120 мин.

На второй стадии в течение 30 мин поддерживали давление этилена 10 бар и температуру 75°C.

Получили 379 г полиэтилена с ультравысокой молекулярной массой.

Характеристики указанного полиэтилена приведены в табл. 2.

Пример 5. Процесс проводили как в примере 3, используя 0,0157 г компонента катализатора примера 2 и проводя полимеризацию в две последовательные стадии.

На первой стадии поддерживали давление этилена 6 бар и температуру 60°C в течение 90 мин.

На второй стадии в течение 150 мин поддерживали давление этилена 10 бар и температуру 80°C.

Получили 445 г полиэтилена с ультравысокой молекулярной массой. Характеристики указанного полиэтилена приведены в табл. 2.

Сравнительный пример 3. Процесс проводили так же, как и в примере 4, используя 0,0159 г компонента катализатора, полученного в сравнительном примере 2 и, проводя первую стадию полимеризации в течение 135 мин, а вторую - 15 мин.

Получили 398 г полиэтилена с очень высокой молекулярной массой. Характеристики указанного полиэтилена приведены в табл. 2 и 3.

Испытания на компрессионное формование

Используя полимеры примеров 3, 4, 5 и сравнительного примера 3, изготовили образцы пластин приблизительно 111x100 мм, толщиной 12 мм, путем компрессионного формования в следующих условиях:

температура 216°C;

давление 25 т за 30 с; 14 т за 10 мин.

Затем пластины оставили охлаждаться в течение 7 мин по давлением 15 т, после чего их вынули из формы.

На вышеуказанных пластинах нами были проведены измерения, результаты которых представлены в табл. 4.

Формула изобретения:

1. Способ получения твердого компонента катализатора (со)полимеризации этилена взаимодействием тетрабутилата титана с

хлоридом магния, полиметилгидросилоксаном и тетрахлоридом кремния при атомном отношении титан магний от 0,1 1,0 до 3 1, галоген в тетрахлориде кремния титан 1 1 - 30 1 и содержании 0,5 20,0 г-эквивалента полиметилгидросилоксана на 1 г-а титана, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии 0,1 0,5 мол.воды на 1 г-а титана, вводимой в тетрабутилат титана до или после введения хлорида магния, с последующей промывкой гексаном и последовательным введением полиметилгидросилоксана и тетрахлорида кремния.

2. Твердый компонент катализатора (со)полимеризации этилена, представляющий собой продукт взаимодействия тетрабутилата титана с хлоридом магния, полиметилгидросилоксаном и тетрахлоридом кремния при атомном отношении титан магний от 0,1 1,0 до 3 1, галоген в тетрахлориде кремния титан от 1 1 до 30 1 и содержании 0,5 20,0 г-эквивалента полиметилгидросилоксана на 1 г-а титана, отличающийся тем, что он получен в присутствии 0,1 0,5 мол.воды на 1 г-а титана, вводимой в тетрабутилат титана до и после введения хлорида магния, с последующей промывкой гексаном и последовательным введением полиметилгидросилоксана и тетрахлорида кремния, в виде частиц размером до 10 мкм.

3. Катализатор (со)полимеризации этилена, включающий алюминийорганическое соединение и твердый компонент, отличающийся тем, что в качестве твердого компонента он содержит твердый компонент катализатора (со)полимеризации этилена по п.2.

4. Способ получения (со)полимеров этилена полимеризацией этилена или сополимеризацией его с альфа-олефинами в присутствии катализатора, включающего алюминийорганическое соединение и твердый компонент, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют катализатор (со)полимеризации этилена по п.3.

45

50

55

60

Таблица 1

Пример	Анализ, мас. %					Раств.	Пористость см ³ /г			Пл.поверх. м ² /г		Средний диаметр, мкм
	Ti	Ti ³⁺	Mg	Cl	Si		Общ.	Скорр.	Общ.	Скорр.		
1	11,8	9,7	6,45	36,5	6,86	1,3	1,35	0,119	13,1	13	4,97	
2	12,35	11,35	6,85	39,2	7	0,7	1,9	0,12	13,7	13,5	5,78	
Сравн.1	12,5	10	7,5	39	5	1,2	0,75	0,08	6,5	6,2	10,4	
Сравн.2	15,55	13,95	6,5	40,1	2,7	2,1	1,0	0,088	17,9	17,2	14,2	

Примечание: BuOH = C₄H₉OH
 Раств. = растворитель
 Пл.поверхн. = площадь поверхности
 Общ. = общая
 Скорр. = с поправкой

Таблица 2

Пример	[M] dl/g	TBD, г/см ³	PBD, г/см ³	Текучесть, с.
3	10,9	0,42	0,37	20
4	10,8	0,41	0,36	30
5	11	0,38	0,32	36
Сравн.3	13,9	0,38	0,3	Не течет

Примечания: [M] = собственная вязкость в тетрагидронафталине

TBD = набивная объемная плотность (DIN -53194)

PBD = насыпная объемная плотность (ASTM O 1895/69A)

Распределение частиц по размерам для полимеров примеров 3,4 и 5 и сравнительного примера 6 также определяли с помощью сит с последовательно уменьшающимися отверстиями.

Таблица 3

Пример	Распределение размеров частиц /мас. %/							Средний диаметр, мкм
	Диаметр, мкм							
	>425	>250	>150	>106	>75	>45	<45	
3	0	1,8	5,7	29,9	49,6	14,4	0	108
4	0	0,4	3,6	38	47,6	10,2	0,2	106
5	0	3	28,9	45,8	21,6	0,7	0	145
3	8,2	46	44	1,8	0	0	0	292

Таблица 4

Пример	Сопротивление		Удлинение при разрыве, %	Твердость по Роквеллу (Р-шкала)	Истирание (%)	Ударная вязкость по шарпи, Дж/мм ²
	пласт., Н/мм ²	разрыв, Н/мм ²				
Норм.	DIN 58836		DIN 58836	ASTM D 785	DIN 53516	DIN 58836
3	22	38,0	360	70-72	3,7	123,9±7
4	22,2	40,8	395	-	-	121±4
5	22,2	42,5	400	63-67	5,7	120±8,8
Сравн.3	22	35,6	320	62-68	6	89±6,6