(19) **RU** (11) **2 066 240** (13) **C1**

(51) МПК[6] **B 01 J 31/38, 31/14, 31/22, C 08 F 10/00//(B 01 J 31/38, 105:84)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5001731/04, 29.08.1991

(30) Приоритет: 30.08.1990 BE 9000839

(46) Дата публикации: 10.09.1996

(56) Ссылки: Патент США N 3100218, кл. C 08 F 10/00, 1966. Chem. Abstr. m.68, 1968, c.5, ссылки 69556д. Патен EP N 0069461, кл. C 08 F 10/00, 1982. J. Organomet. Chem., 1976, 117, c.1-3.

(71) Заявитель:
Солвей э Ко. (BE)

(72) Изобретатель: Поль Фиасс[BE], Эрве Коллетт[BE]

(73) Патентообладатель:
Солвей э Ко. (BE)

(54) СОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ЕЕ ОСНОВЕ И СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: сокаталитическая композиция, являющаяся результатом взаимодействия органоалюминиевого галогенида (A) с органическим веществом - электродонором (ED), выбранным из эфиров жидких ароматических карбоновых кислот, органоалюминиевый галогенид A, имеющий атомное отношение галоген (X) алюминий (Al), равное 1,02 - 1,05, галогенид (A) и соединение (ED) взаимодействуют в молярном отношении галогенид (A) соединение (ED), равном 52 - 75. Каталитические системы, применяемые для полимеризации альфа-олефинов, содержащие такое сокаталитическое вещество по п.1, и твердое вещество на основе трихлорида титана, комплексированного веществом электродонором, и способ получения полиолефина в присутствии вышеуказанной каталитической системы. 3 с. и 8 з.п.ф-лы, 2 табл.

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

(19) **RU** (11) **2 066 240** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **B 01 J 31/38, 31/14, 31/22, C 08 F 10/00//(B 01 J 31/38, 105:84)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5001731/04, 29.08.1991

(30) Priority: 30.08.1990 BE 9000839

(46) Date of publication: 10.09.1996

(71) Applicant:
Solvej eh Ko. (BE)

(72) Inventor: Pol' Fiass[BE],
Ehrve Kollett[BE]

(73) Proprietor:
Solvej eh Ko. (BE)

(54) COCATALYTIC COMPOSITION FOR ALPHA-OLEFIN POLYMERIZATION, CATALYTIC SYSTEM ON THEIR BASE AND A METHOD OF ALPHA-OLEFIN POLYMERIZATION

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology, catalytic chemistry. SUBSTANCE: composition involves aluminoorganic halide (A) interacted with organic electrodonating substance (ED) taken from liquid aromatic carboxylic acid ethers, aluminiumorganic halide A showing atomic ratio of halide (X) : aluminium (Al) = 1.02-1.05, halide (A) and compound (ED) interact at molar ratio halide (A)/compound (ED) = 52-75. Catalytical systems used for alpha-olefin polymerization containing this cocatalytical substance and solid substance based on titanium trichloride chelated with electrodonating substance, and a method of polyolefin synthesis in the presence of catalytical system indicated above. EFFECT: enhanced quality of composition. 11 cl, 2 tbl

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

Изобретение относится к сокаталитической композиции, применяемой для полимеризации альфа-олефинов, к каталитической системе, включающей указанную композицию и к способу полимеризации альфа-олефинов, в частности, к способу стереоспецифичной полимеризации пропилена, проводимой в присутствии каталитической системы.

Известен способ стереоспецифической полимеризации альфа-олефинов, например, пропилена, в присутствии каталитических систем, содержащих сокатализатор, состоящий из металлорганического соединения такого как алкилалюминий, в случае необходимости галогенированный, и твердый продукт, содержащий галогенид титана. Предпочтительными галогенидами алкилалюминия, которые придают вышеуказанным каталитическим системам максимальную стереоспецифичность, являются галогениды диалкилалюминия, очищенные от таких вредных примесей, как триалкилалюминий и гидриды диалкилалюминия (см. например, патент США A-3100218 MONSANTO CHEM. CO).

С другой стороны, полимеризация пропилена в присутствии каталитической системы, содержащей трихлорид титана и хлорид диэтилалюминия, с введением 1

30 мас. дихлорида этилалюминия хотя и приводит к увеличению стереоспецифичности реакции, но одновременно снижается производительность процесса. (Chem. Abstr. том 68, 1968, стр.5, ссылка 69556g).

Известно также, что дигалогениды алкилалюминия пригодны для стереоспецифической полимеризации альфа-олефинов, в том случае, если вводят дополнительно электронодонорное органическое соединение.

Так, в заявке на Европейский патент A-0069461 (TOA NENRYO KOGYO), описана полимеризация пропилена в присутствии системы, содержащей твердый катализатор на основе комплексного трихлорида титана, хлорида диэтилалюминия и бензоата этила, в качестве электронодонора, причем хлорид диэтилалюминия используется в количестве 15 молей на грамм-атом титана, находящегося в твердом катализаторе, а бензоат этила в количестве 0,02 молей на моль хлорида диэтилалюминия.

Изучение описанных каталитических систем для полимеризации пропилена, включающих твердый катализатор на основе галогенида титана, галогенсодержащего алюминийорганического соединения и электронодонорного соединения (см. J. Organomet. Chem. 1976, 117, стр. C1 C3) показало, что взаимодействие алюминий-органического вещества с электронодонором приводит к образованию неустойчивых комплексов, которые разлагаются с образованием комплексной смеси, которая изменяется с течением времени. Получение таких растворов задолго до их применения при полимеризации является поэтому труднодостижимым.

Настоящее изобретение касается получения сокаталитических композиций, пригодных для хранения в течение достаточно длительных периодов без изменения каталитических свойств и не обладающих недостатками, присущими применению известных катализаторов с превосходными каталитическими свойствами.

Было обнаружено, что сочетание некоторых галогенсодержащих алюминийорганических веществ с органическими электронодонорами в определенных условиях приводит к новым сокаталитическим композициям, которые могут быть применены при полимеризации и каталитические свойства которых не изменяются во время хранения в течение периода времени от нескольких недель до нескольких месяцев.

Было обнаружено, что соединение этих композиций с некоторыми твердыми катализаторами, содержащими галогенид титана, позволяет получить без использования больших количеств вещества-электронодонора, каталитические системы, обеспечивающие достижение идеального компромисса между производительностью и стереоспецифичностью.

Настоящее изобретение касается таким образом сокаталитической композиции, представляющей собой продукт взаимодействия алкилалюминийхлорида (A) с органическим веществом электронно-донором (ED), выбранным из эфиров ароматических карбоновых кислот, причем алкилалюминийхлорид (A) имеет атомное соотношение хлора к алюминию больше 1 и меньше 1,3, а хлорид (A) и вещество (ED) взаимодействуют в молярном соотношении хлорид (A)/вещество (ED) выше 20.

Органоалюминиевый галогенид (A), применяемый для получения сокаталитического вещества согласно изобретению, может быть представлен общей формулой:

Et_mAlCl_n (1)

в которой: m 1,95 1,98; n 1,02 1,05; m+n 3.

Предпочтительно используют в качестве в качестве хлорид алкилалюминия (A) хлорид этилалюминия, с атомным соотношением хлор/алюминий больше 1,005, предпочтительно выше 1,01, в частности выше 1,015 и меньше 1,1, предпочтительно менее 1,08, в частности меньше 1,06. Эти хлориды могут быть получены путем смешивания в соответствующих пропорциях моно- и дихлорида алкилалюминия или триалкилалюминия и дихлорида алкилалюминия, где алкил радикалы предпочтительно являются идентичными, в частности, этилрадикалом.

Органический электронодонор (ED), применяемый для получения сокаталитической композиции согласно изобретению, можно выбрать среди эфиров, амидов и кетонов. Эфиры и амиды могут быть эфирами и амидами моно- и поликарбоновой кислоты, в частности эфирами и амидами алифатических карбоновых кислот, эфирами и амидами олефиновых карбоновых кислот, эфирами и амидами алициклических карбоновых кислот, эфирами и амидами ароматических карбоновых кислот.

В качестве кетонов можно назвать: ацетон, метилэтилцетон, метилизобутилцетон, ацетилацетон, пропиофенон, ацетофенон и бензофенон.

Очень хорошие результаты получены при использовании эфиров ароматических карбоновых кислот, таких как бензоаты,

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

толуаты и фталаты. Предпочтительно используют эфир ароматической карбоновой кислоты, растворимый в алюминийалкилах. В качестве вещества-электронодонора (ED) наиболее предпочтительным является бензоат этила.

Для получения сокаталитической композиции обычно проводят взаимодействие галогенида (A) с веществом (ED) в жидком состоянии. Сокаталитическая композиция по изобретению в основном состоит из продукта взаимодействия галогенида (A) и вещества (ED), причем это взаимодействие происходит в неполимеризуемых условиях, т.е. в отсутствии полимеризуемого альфа-олефина и/или твердого каталитического продукта, содержащего галогенид титана.

Реакцию можно осуществлять присутствии инертного разбавителя. В этом случае, выбирают разбавитель, в котором по крайней мере одно из вводимых веществ является растворимым. При использовании разбавителя предпочитают, чтобы общая концентрация растворимых веществ была выше или равна 5 мас. в частности, чтобы она составляла от 5 до 20 мас. Этот разбавитель обычно выбирают из жидких алифатических углеводородов, циклоалифактических и ароматических, таких как алканы, изоалканы и циклоалканы жидкие, и бензол.

Галогенид (A) и вещество (ED), которые являются предпочтительными согласно изобретению, растворимы в этих разбавителях.

Можно также осуществлять взаимодействие галогенида (A) и вещества (ED), в отсутствии разбавителя, выбирая такие значения температуры и давления, чтобы по крайней мере один из реагентов находился в жидком состоянии. Галогенид (A) и вещество (ED) довольно часто являются жидкостями и/или каждый из них способен растворитель другое при нормальных значениях температуры и давления. В этих условиях полученная сокаталитическая композиция также находится в жидком состоянии. Предпочтительно, сокаталитическую композицию получают в виде гомогенной жидкости. Эта форма является предпочтительной, поскольку позволяет осуществлять хранение, транспортировку и обращение с сокаталитической композицией в малых объемах. Эта форма является также предпочтительной в процессах полимеризации, проводимых без растворителя, в частности, в процессах полимеризации пропилена, проводимых в мономере, находящемся в жидком состоянии или в газообразном виде.

Что касается контактирования галогенида (A) и вещества (ED), то следует иметь ввиду, что галогенид (A) не является точно определенным веществом, а является продуктом смешивания алюминийорганических веществ в таких соотношениях чтобы атомное отношение хлора к алюминию было выше 1 и ниже 1,3, и чтобы состав отвечал общей формуле (1).

Вещества, используемые для образования сокаталитической композиции согласно изобретению, взаимодействуют друг с другом при температурах, обычно находящихся в интервале от 0 до 90°, предпочтительно при температуре, близкой к температуре окружающей среды (25°).

Взаимодействие галогенида (A) и вещества (ED) для получения сокаталитической композиции производится при высоком молярном соотношении галогенид (A) (вещество (ED), указанном выше).

Молярное отношение между галогенидом (A) и веществом (ED) выше 20, предпочтительно выше 30. Это молярное соотношение наиболее предпочтительно при значении выше 35, а более часто выше 50, наилучшие резуьтаты получены, когда это соотношение равняется по крайней мере 52. Обычно молярное отношение (A)/(ED) не превышает 150, а чаще оно не превышает 90. Молярное отношение (A)/(ED) чаще всего не превышает 75.

Молярные отношения (A)/(ED) могут обычно находиться в пределах от 35 и 150, а чаще между 40 и 90. Если галогенид (A) и вещество (ED) используются в виде неразбавленных жидкостей для получения жидкой сокаталитической композиции, то эти молярные отношения чаще бывают выше 50, предпочтительно по крайней мере 52, не превышая 90, в частном случае находятся между 52 и 75. Сокаталитические копозиции, которые обеспечивают наилучший компромисс между производительностью и стереоизбирательностью получены путем добавления к хлориду алкилалюминия с атомным отношением (Cl)/(Al) между 1,01 и 1,06 эфира жидкой ароматической карбоновой кислоты и в частном случае бензоата этила в таких пропорциях, чтобы молярное отношение галогенид (A)/вещество (ED) находилось в пределах от 52 и 75.

Полученную сокаталитическую композицию предпочтительно выдерживают при температуре окружающей среды (около 25°C) в течение промежутка времени, по крайней мере, 30 мин /фаза старения/, если она предназначена для контактирования после ее получения, с твердым катализатором, содержащим галогенид титана. Фаза старения длится преимущественно по крайней мере около 1 ч при температуре окружающей среды. Полученная сокаталитическая композиция представляет собой комплексную химическую композицию, которая может изменяться с течением времени, в результате реакций образования комплексных соединений между различными составляющими и разложения этих комплексных соединений. Несмотря на эти реакции сокаталитическая композиция по изобретению может храниться без потери своих каталитических свойств.

Таким образом, ее можно хранить в течение многих месяцев при температуре порядка 50 °C, без существенного изменения каталитических свойств.

Сокаталитические композиции, описанные выше, могут соединяться с твердыми катализаторами, содержащими галогенид титана для образования каталитических систем, применяемых для полимеризации альфа-олефинов.

Галогенид титана, содержащийся в этих твердых катализаторах, может быть главной компонентой или же может составлять только часть, даже наименьшую, от общего химического состава этих твердых катализаторов. Галогенид титана

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

предпочтительно является хлоридом, в частности тетра- или трихлоридом.

Примерами твердых катализаторов, в которых галогенид титана является лишь меньшей составляющей в химическом составе, являются катализаторы, именуемые "на носителях". Носитель галогенида обычно имеет неорганическую природу. Часто речь идет о галогенидах магния, в частности, хлоридах магния, чей спектр дифракции рентгеновских лучей отличается от нормального спектра этого вещества. Носитель и галогенид титана могут быть соединены или содержать вещества-электронодоноры, в частности эфиры.

Примерами твердых катализаторов веществ, основной составной частью которых является галогенид титана, являются такие, которые на 50% от общего веса, а чаще на 60% от общего веса состоят из твердого галогенида титана. Предпочтительно этим галогенидом является трихлорид титана, более конкретно трихлорид титана, образующий комплекс с электронодонором. Эти твердые катализаторы являются предпочтительными в качестве составляющих каталитических систем согласно изобретению.

Эти твердые вещества могут быть получены любым известным способом. Например их можно получить восстановлением соединения титана, выбранного из тетрагалогенидов, тетрагидрокарбилоксидов и их смесей. В качестве примеров тетрагалогенидов титана можно назвать тетраиодид, тетрабромид и тетрахлорид.

Среди указанных выше соединений титана предпочтительными являются тетрагалогениды титана, а среди последних тетрахлорид титана.

Восстановление может быть проведено с помощью водорода или металлов, таких как магний и, предпочтительно, алюминий, в частности если соединением титана является тетрагалогенид титана. Тем не менее предпочитают проводить восстановление соединения титана с помощью органометаллического восстановителя, который может быть например органомагниевым восстановителем.

Наилучшие результаты получены при восстановлении соединения титана с помощью введения органоалюминиевых восстановителей.

Наиболее предпочтительными применяемыми органоалюминиевыми восстановителями являются соединения, которые содержат, по крайней мере, один углеводородный радикал, связанный непосредственно с атомом алюминия. Примерами соединений такого типа являются моно-, ди- и алюминийтриалкилы, алкил радикалы которых содержат от 1 до 12, а предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, такие как тиэтилалюминий, изопренилалюминий, гидрид диизобутилалюминия и этокидиэтилалюминий. С соединениями такого типа наилучшие результаты получены с хлоридами алкилалюминия, и в частности с хлоридом диэтилалюминия и полуторным хлоридом этилалюминия.

Для получения твердых компонентов каталитических систем, применяемых согласно изобретению, твердые восстановленные вещества, упомянутые выше, подвергают обработке с помощью по крайней мере, одного комплексного агента, который обычно выбирают среди органических соединений, включающих один или несколько атомов или групп, представляющих одну или несколько пар свободных электронов, способных обеспечить координирование с атомами титана или алюминия, присутствующими в соединениях титана или алюминия, определенных выше. Предпочтительно, комплексный агент выбирают из семейства алифатических эфиров, а в частности среди тех, чьи алифатические радикалы включают от 2 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 6 атомов углерода. Типичным примером алифатического эфира, дающего хорошие результаты является диизоамиловый эфир.

Эти обработки с помощью агентов образования внутрикомплексного элементоорганического соединения, направленные на стабилизацию или улучшение производительности и/или стереоспецифичности твердых катализаторов хорошо известны и широко описаны в литературе.

Таким образом, обработка с помощью агента образования внутрикомплексного элементоорганического соединения может включаться в измельчении восстановленного твердого вещества в присутствии указанного агента. Она может заключаться в термической обработке восстановленного твердого вещества в присутствии указанного агента. Обработка может также заключаться в экстрагирующих промывках восстановленного твердого вещества в присутствии смешанных растворителей, содержащих жидкое углеводородное соединение и вспомогательный полярный растворитель, например, эфир. Можно также провести восстановление соединение титана, в частности тетрахлорида, органоалюминиевым восстановителем в присутствии агента образования внутрикомплексного элементоорганического соединения, например, добавляя к тетрахлориду титана углеводородный раствор продукта реакции указанного агента с этим восстановителем, а затем подвергнуть полученное таким образом твердое вещество термической обработке в отсутствии указанного агента-комплексанта или в присутствии нового количества данного агента, идентичного или отличного от предыдущего. Можно также проводить обработку с помощью агента-комплексанта, взятого в количестве достаточном для образования гомогенного раствора твердого вещества на основе трихлорида титана и вновь провести осаждение путем нагревания растворенного таким образом твердого вещества.

Для получения твердого катализатора каталитических систем согласно изобретению обработка с помощью агента-комплексанта может быть соединена или сопровождена активирующей обработкой. Эту активирующую обработку обычно проводят с помощью по крайней мере одного агента, выбранного среди неорганических галогенсодержащих соединений, органических галогенсодержащих

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

соединений, интергалогенированных соединений и галогенов.

Примерами наиболее подходящих агентов для активирующей обработки являются тетрахлорид титана, тетрахлорид кремния, иодобутан, монохлорэтан, гексахлорэтан, хлорметилбензол, тетрахлорид углерода, хлорид иода и иод. Наилучшие результаты получены с тетрахлоридом титана.

Физическая форма, в которой находятся агенты-комплексанты и агенты, используемые для обработки активированием, не является критической для получения предшественника. Эти вещества могут быть использованы в газовой или жидкой форме, последняя является наиболее используемой, в которой они находятся при обычных условиях температуры и давления. Можно также проводить обработку с помощью агента-комплексанта и возможную обработку активированием в присутствии инертного углеводородного растворителя, упомянутого выше для получения сокаталитической композиции, обычно выбранного среди жидких алифатических углеводород, циклоалифатических и ароматических, таких как алканы и жидкие изоалканы и бензол.

В определенный момент получения, после этапа восстановления или образования комплексного соединения, или же после возможного этапа активирования, но предпочтительно после этапа восстановления, твердый компонент каталитической системы может быть обработан с целью уменьшения хрупкости составляющих его частиц. Эта обработка, названная "предполимеризацией", заключается во взаимодействии твердого вещества с низшим альфамоноолефином, таким как этилен, или лучше пропилен, при полимеризующих условиях с получением твердого вещества, содержащего обычно от 1 от 5 до 500 мас. приблизительно "предполимеризованного" альфа-моноолефина по отношению к весу галогенида титана, который оно содержит. Эта "предполимеризация" преимущественно может быть проведена в суспензии твердого вещества в инертном углеводородном растворителе, таком, как определено выше, в течение времени, достаточном для получения желаемого количества альфа-моноолефина, предполимеризованного на твердом веществе. Твердый катализатор, полученное в соответствии с этим вариантом, является менее хрупким и позволяет получить полимеры с хорошей морфологией, даже если полимеризация проходит при относительно повышенной температуре.

Кроме того, в некоторый момент получения, но предпочтительно после этапа активирования, когда переходят к следующему этапу, твердый продукт может быть подвергнут обработке дополнительного активирования, направленной на поддержание стабильности его свойств и/или направленной на повышение его стереоспецифичности. Это дополнительное активирование заключается во взаимодействии твердого продукта, предпочтительно отделенного от среды, в которой оно было получено и промытого инертным углеводородным растворителем, с агентом активирования, выбранным из органоалюминиевых соединений и продуктов реакции органоалюминиевого соединения с соединением, выбранным среди гидроксиароматических соединений, гидроксильная группа которых стерически блокирована. Органоалюминиевое соединение предпочтительно выбрано из алюминийтриалкилов и алкилалюминийхлоридов. Среди этих соединений наилучшие результаты получены с хлоридом диэтилалюминия.

Предпочтительный способ получения твердого вещества включает восстановление тетрахлорида титана с помощью органоалюминиевого восстановителя, который является предпочтительно хлоридом диалкилалюминия, алкильные цепочки которого содержат от 2 до 6 атомов углерода, при мягких условиях. После возможной термической обработки полученного таким образом восстановленного твердого вещества, его подвергают обработке с помощью агента-комплексанта, определенного выше. Наконец, проводят обработку с помощью тетрахлорида титана и отделяют твердое вещество на основе образованного таким образом комплексного трихлорида титана, которое промывают обычно с помощью инертного углеводородного растворителя, выбранного предпочтительно среди жидких алифатических углеводородов, содержащих от 3 до 12 атомов углерода и который является разбавителем, который может быть использован в ходе получения указанного твердого вещества.

Таким образом получают частицы твердого вещества на основе комплексного трихлорида титана, которые являются сферическими и обычно имеют диаметр от 5 до 200 микрон, а чаще от 10 до 50 микрон. Они составлены из агломерата микрочастиц также сферических, диаметр которых составляет от 0,05 до 1 микрона, а чаще от 0,1 до 0,3 микрон и которые являются высокопористыми. В результате частицы имеют удельную внешнюю поверхность равную 75 $м^2/г$, наиболее часто находящуюся между 100 и 250 $м^2/г$, и общую поверхностную пористость 0,15 $см^3/г$, наиболее часто составляющую от 0,20 до 0,35 $см^3/г$. Внутренняя пористость микрочастиц такова, что значение пористого объема, соответствующего порам, по крайней мере, с диаметром 200 А, выше 0,11 $см^3/г$, а чаще составляет от 0,16 до 0,31 $см^3/г$.

Твердое вещество каталитической системы согласно изобретению, отделенное и промытое, может быть затем высушено соответствующим образом, например, согласно способу, описанному в патенте Бельгии BE-A-846911 (Сольвей и К).

После промывки и, в случае необходимости, сушки твердое вещество каталитической системы согласно изобретению может быть сразу же обработано инертным углеводородным разбавителем, таким, как были определены выше и которые также применяются как разбавители при суспензионной полимеризации. Его можно хранить в таком разбавителе или в высушенном виде, предпочтительно на холоде, в течение длительных периодов времени без потери его свойств. Оно может быть также сохранено в

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

виде суспензии в минеральном масле или в силиконовом масле.

Изобретение касается также способа полимеризации альфа-олефинов, осуществляемого в присутствии каталитических систем, описанных выше. Для этого, сокаталитическая композиция и твердый катализатор, содержащий галогенид титана, могут быть введены во взаимодействие перед их введением в среду полимеризации или же добавляются порознь в эту среду.

Предварительное взаимодействие осуществляется при температуре в интервале от -40 до 80°С в течение периода, который зависит от данной температуры и может составлять от нескольких секунд до нескольких часов, иногда и нескольких дней.

Каталитические системы, содержащие твердый катализатор и сокаталитическую композицию согласно изобретению, применяют для полимеризации олефинов с концевой насыщенной связью молекула которых содержит от 2 до 18, а предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, таких как этилен, пропилен, бутен-1, петен-1, метилбутен-1, гексен-1,3- и 4-метилпентены-1 и винилциклогексен. Они являются достаточно интересными для стереоспецифической полимеризации пропилена, бутена-1, и 4-метилпентена-1 сильно изотактических кристаллически прозрачных полимерах.

Они применяются также для сополимеризации этих альфа-олефинов, а также для сополимеризации с диолефинами, содержащими от 4 до 18 атомов углерода. Предпочтительно, диолефинами являются неконъюгированные алифатические диолефины, такие как гексадиэн-1,4, неконъюгированные моноциклические диолефины, такие как 4-винилциклогексен, алициклические диолефины, имеющие эндоциклический мостик, такие как дициклопентадиен, метилен- и этилидененорборнен и диолефины алифатические конъюгированные, такие как бутадиен или изопропен.

Они применяются также для получения блок-сополимеров, которые состоят из альфа-олефинов и диолефинов. Эти блок-сополимеры состоят из последовательных отрезков цепи разной длины; каждый отрезок состоит из гомополимера альфа-олефина или из статистического сополимера, содержащего альфа-олефин и по крайней мере сомономер, выбранный из альфа-олефинов и диолефинов. Альфа-олефины и диолефины выбраны среди указанных выше.

Каталитические системы согласно изобретению можно использовать в частности для получения гомополимеров пропилена и сополимеров, содержащих по крайней мере 50% вес. пропилена, предпочтительно 75 мас. пропилена.

Полимеризацию осуществляют любым известным способом: в растворе или суспензионным методом в среде растворителя или инертного углеводородного разбавителя, такого, который выбирают из используемых для получения сокаталитической композиции, предпочтительно выбирают из бутана, пентана, гексана, гептана, циклогексана, метилциклогексана или их смесей. В этих способах сокаталитическую композицию можно применять либо в виде раствора в том же разбавителе, либо вводить ее в чистом виде в среду полимеризации. Можно также проводить полимеризацию в мономере или в одном из мономеров, находящемся в жидком или газообразном состоянии. В этом случае предпочитают использовать сокаталитическую композицию в чистом виде (без разбавителя).

Температуру полимеризации выбирают обычно в интервале от 20 до 200°С, предпочтительно от 50 до 90°С, наилучшие результаты получены при температуре в пределах от 65 до 85°С. Давление выбирают обычно в интервале между атмосферным давлением и 80 атмосферами, предпочтительно между 10 и 50 атм. Это давление зависит от значения температуры.

Полимеризация может быть проведена как непрерывно, так и периодически.

Получение блок-сополимеров может быть также проведено любым известным способом. Предпочитают использовать способ, состоящий из двух этапов, заключающийся в полимеризации альфа-олефина, в частности, пропилена, согласно способу, описанному выше для гомополимеризации. Затем, полимеризуют другой альфа-олефин и/или диолефин, как правило, этилен, в присутствии еще активной гомополимерной цепочки. Эта вторая полимеризация может быть произведена после полного или частичного удаления мономера, не прореагировавшего в ходе первого этапа.

Количество вводимого твердого каталитического компонента определяется в зависимости от содержания в нем $TiCl_3$. Оно выбирается обычно таким образом, чтобы концентрация последнего в среде полимеризации была бы выше 0,01 ммоль на литр разбавителя, жидкого мономера или объема реактора, и предпочтительно выше 0,05 ммоль на литр.

Общее количество вводимой сокаталитической композиции не является критическим; по отношению к органоалюминиевому галогениду (А), который она содержит, это количество обычно составляет более 0,1 ммоль на литр разбавителя, жидкого мономера, или объема реактора, предпочтительно выше 0,5 ммоля на литр.

Отношение количеств твердого каталитического компонента к сокаталитической композиции также не является критическим. Эти количества обычно выбирают таким образом, чтобы молярное отношение между количеством органоалюминиевого галогенида (А), присутствующего в композиции, и количеством трихлорида титана, присутствующего в твердом компоненте было бы в интервале от 1 до 30 моль/моль, а предпочтительно между 5 и 25 моль/моль. При этих условиях и учитывая относительно малое количество электронодонорного соединения (ED), которое находится в сокаталитической композиции молярное отношение между электронодонором (ED) и трихлоридом титана в каталитической системе поддерживают на очень низком значении, преимущественно, менее единицы, а предпочтительно в пределах от 0,1 до 0,5,

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

что позволяет избежать любого нежелательного побочного эффекта на каталитические свойства.

Молекулярный вес полимеров можно регулировать путем добавления в среду полимеризации одного или нескольких агентов регулирования молекулярного веса, такого как водород, диэтилцинк, спирты, эфиры и алкилгалогениды.

Следующие примеры приведены для иллюстрации изобретения.

Значение символов, используемых в примерах, единицы измерения величин и способы их измерения приведены ниже:

α каталитическая активность, выраженная в граммах $TiCl_3$ полимера, нерастворимого в среде полимеризации, полученных в час на грамм $TiCl_3$, содержащегося в предактивированном каталитическом твердом веществе. Эта активность определяется, исходя из определения остаточного содержания титана в полимере путем рентгенофлюоресценции.

fti молярная фракция изотактических триад (последовательность звеньев из трех мономерных единиц пропилена в конфигурации мезо) в полимере. Эта фракция определена путем ЯМР 13C, как описано в Marcomolecules, том 6, N 6, стр. 925 (1973).

U. U. индекс изотактичности полимера, определяемый с помощью фракции полимера, выраженный в от общего количества полученного твердого полимера, который нерастворим в кипящем гептане.

G показатель сопротивления вручную полимера, измеренный при 100°C с углом кручения 60°C по дуге, температура матрицы составляет 70 °C, а длительность выдерживания 5 минут /нормы BS 2782 часть 1 - способ 15OA; iSO458/1, способ B; DiN /53477 и ASTMD 1043/. Этот показатель выражен в даН/см^2.

MFI показатель текучести расплава, измеренный под нагрузкой равной 2,16 кг при 230°C и выраженный в г (10 мин) норма ASTMD 1238).

PSA кажущийся удельный вес, относящийся к фракции нерастворимого полимера, замеренный в уплотненном состоянии и выраженный в г/л.

Примеры 1 и 2 и примеры 3R 5R (сравнительные)

A. Получение твердого катализатора на основе комплексного трихлорида титана

1. Восстановление

В реактор объемом 800 мл, снабженный 2-лопастным смесителем, вращающимся со скоростью 400 об/мин, вводят в атмосфере азота 90 мл сухого гексана и 60 мл чистого $TiCl_4$. Этот раствор гексан-$TiCl_4$ охлаждают до 0 /±1/°C. Через 4 ч в него добавляют раствор, состоящий из 190 мл гексана и 70 мл хлорида диэтилалюминия (ДЭАХ), поддерживая температуру порядка 0 (±1)°C в реакторе.

После добавления раствора ДЭАХ-гексан, среду реакции, состоящую из суспензии мелких частиц, подвергают перемешиванию при 9 (±1)°C в течение 15 мин, затем доводят за 1 ч до температуры 25°C и выдерживают 1 ч при этой температуре, а затем за 1 ч приблизительно доводят до температуры 65 °C. Среду выдерживают при помешивании в течение 2 ч при 65°C.

2. Предполимеризация

Полученную суспензию охлаждают до примерно 55°C. Затем вводят в газовую фазу реактора пропилена под давлением 2 бар. Это введение продолжается в течение времени (около 45 мин), достаточного для получения на кг твердого вещества 70 г полимеризованного пропилена. Суспензию "предполимеризованного" твердого вещества затем охлаждают до 40°C.

Жидкую фазу отделяют от твердого вещества, твердый продукт промывают 7 раз с помощью 200 мл сухого гексана, суспензируя твердое вещество во время каждой промывки.

3. Обработка агентом-комплексантом

Полученное "предполимеризованное" восстановленное твердое вещество суспензируют в 456 мл разбавителя (гексана) и туда добавляют 86 мл ди-изоамилового эфира (ЭДИА).

Суспензию помешивают в течение 1 ч при 50°C. Затем обработанное таким образом твердое вещество отделяют от жидкой фазы.

4. Обработка с помощью $TiCl_4$

Обработанное твердое вещество, суспензируют в 210 мл гексана и добавляют 52 мл $TiCl_4$; суспензию помешивают при 150 об/мин при температуре 70°C в течение 2 ч. Жидкую фазу затем удаляют путем фильтрации, а твердое вещество (предшественник) на основе комплексного трихлорида титана промывают 14 раз 270 мл гексана.

5. Предактивирование

В реактор объемом 800 мл, снабженный лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью 150 об/мин, вводят 74 г твердого предшественника (содержащего около 780 г $TiCl_4$ (кг), суспендированного в 280 мл гексана. В этот реактор медленно вводят (в течение 30 мин) 120 мл раствора в гексане предактиватора, предварительно приготовленного путем смешивания на литр гексана 80 г ДЭАХ (соединение (D)) и 176,2 г 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионата-октадецила, продаваемого под названием Irganox 1076 фирмой Циба-Гейги (соединение 1). Молярное отношение между соединениями (D) и (1), используемыми для получения предактиватора составляет 2, а молярное отношение предактиватора и предшественника (выраженное в молях соединения (D) первоначально используемого на моль $TiCl_3$ присутствующего в предшественнике, равняется 0,2.

Раствор предактиватора вводят в реактор спустя 15 мин после окончания выделения газа, происходящего в ходе смешивания (D) с соединением (1).

Полученную таким образом суспензию предактиватора перемешивают в течение 1 ч при 30°C.

После отстаивания, образованный каталитический твердый продукт промывают 5 раз с помощью 100 мл сухого гексана, суспензируя твердое вещество в процессе промывки, затем сушат путем пропускания азота в кипящем слое при 50°C.

Твердое каталитическое вещество, полученное таким образом, содержит 616 г $TiCl_3$ на кг твердого продукта.

B. Суспензионная полимеризация пропилена в жидком мономере

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

1. Получение сокаталитических композиций

Готовят соединение (А) путем контактирования 19,4 г диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) с 1,1 этилалюминийдихлоридом (ЭАДХ) при соотношении Cl/Al равном 1,05; получают этилалюминийхлорид общей формулы: $Et_{1,95}AlCl_{1,05}$;

(пример 1)

Исходя из 19,4 г. ДЭАХ и 477 мг ЭАДХ при соотношении Cl/Al равном 1,02 получают этилалюминийхлорид (продукт А) следующей формулы $Et_{1,98}AlCl_{1,02}$;

(пример 2).

К соответствующему полученному этилалюминийхлориду добавляют этилбензоат (БЭ) в таком количестве, чтобы молярное отношение этилалюминийхлорида к БЭ было равно 60 (пример 1) и 57 (пример 2).

Сокаталитические композиции, полученные таким образом, выдерживают в течение 1 ч при 25°С перед использованием при полимеризации.

Для проведения примеров 3R 5R (сравнительных) действуют, как указано выше, за исключением того, что во время получения сокаталитических композиций:

добавляют БЭ к хлориду этилалюминия примера 2 таким образом, чтобы молярное отношение хлорида этилалюминия к БЭ было равно 20; (пример 3R);

добавляют БЭ к чистому жидкому ДЭАХ (атомное отношение Cl/Al 1,00) таким образом, чтобы молярное отношение хлорида этилалюминия к БЭ было равно 57 (пример 4R);

к жидкому чистому ДЭАХ добавляют триэтилалюминий для получения хлорида этилалюминия, с атомным отношением Cl/Al равным 0,95 (молярное отношение хлорида этилалюминия к БЭ 57) (пример 5R).

2. Полимеризация условия проведения

В автоклав емкостью 5 л, предварительно высушенный и выдерживаемый в атмосфере сухого азота вводят в атмосфере азота;

100 мг твердого каталитического вещества;

такой объем сокаталитической композиции, чтобы атомное отношение алюминия, которое оно содержит к титану, содержащемуся в твердом каталитическом веществе, приблизительно было равно 15;

водород под парциальным давлением равным 1 бар;

3 л жидкого пропилена.

Реактор выдерживают при 70°С с помешиванием в течение 3 ч. Затем, дегазируют избыточный пропилен и извлекают образовавшийся полипропилен (ПП).

Результаты полимеризации сведены в нижеследующую табл 1.

(1) Сокаталитическая композиция в этом примере является нестабильной и результаты, приведенные здесь, получены лишь после 2 дней старения.

Анализ этой таблицы показывает, что наилучшая совокупность результатов получена с системами, содержащими сокаталитические композиции согласно изобретению (примеры 1 и 2).

Пример 6.

Получают сокаталитическую композицию последовательно добавляя к ДЭАХ соединения ЭАДХ и БЭ таким образом, чтобы получить хлорид этилалюминия с атомным соотношением (Cl)/(Al), равным 1,02, содержащим 0,017 молей БЭ на моль хлорида этилалюминия. Характеристики этой композиции используемой в полимеризации при указанных условиях через 1 ч после получения, сведены в табл.II, приведенную ниже.

Примеры 7 12.

Сокаталитическую композицию примера 6 делят на три фракции [(a), (b), (c)] которые хранят соответственно при 0°С, 30°С и 60°С в течение изменяемых промежутков времени перед использованием в указанных условиях.

В табл.II приведены условия хранения этих веществ, также как результаты опытов полимеризации.

Пример 13R.

Получают сокаталитическую композицию, добавляя последовательно к ДЭАХ триэтилалюминий и ТЭ таким образом, чтобы получить композицию с атомным отношением (Cl)/(Al), равным 0,97, содержащим 0,017 моль БЭ на моль хлорида этилалюминия. Использованная при полимеризации через два дня после получения (указанные условия), эта композиция приводит к получению, с активностью а 5447, полимера, показатель изотактичности которого /U. U./ составляет лишь 90,4% а молярная фракция изотактических триад /fti/ измеренная с помощью ЯМР, составляет 0,89.

Пример 14R и 15R.

Получают сокаталитическую композицию, добавляя последовательно к ДЭАХ соединение ЭАДХ и этилен-гликоль-диметилэфир (пример 14R) или пиперазин (пример 15R) таким образом, чтобы получить хлорид этилалюминия с атомным отношением (Cl)/(Al> равным 1,02, содержащим 0,02 моля вещества-электронодонора на моль хлорида этилалюминия.

Вещества-электронодоноры, используемые в этих сравнительных примерах, не растворяются ни в органоалюминиевых галогенидах, ни в инертных углеводородных разбавителях, поэтому нельзя получить гомогенных сокаталитических композиций, которые бы легко использовались при полимеризации.

Формула изобретения:

1. Сокаталитическая композиция для полимеризации альфа-олефинов представляющая собой продукт контактирования алкилалюминийхлорида (А) с электронодонорным органическим соединением (ЕД), выбранным из сложных эфиров жидких ароматических карбоновых кислот, отличающаяся тем, что в качестве алкилалюминийхлорида (А) содержит соединение, соответствующее общей формуле

Et_mAlCl_n,

где m 1,95 1,98;

n 1,02 1,05;

m + n 3,

при атомном отношении хлора к алюминию 1,02 1,05 и композиция имеет молярное отношение алкилалюминийхлорида к электронодонорному соединению 52 - 75.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что ЕД приведено в контакт с А при отсутствии альфа-олефина.

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что ЕД приведено в контакт с А при отсутствии твердого продукта, содержащего галогенид титана.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что ЕД приведено в контакт с А в неполимеризующих условиях при отсутствии альфа-олефина и твердого продукта, содержащего галогенид титана.

5. Композиция по пп.1 4, отличающаяся тем, что соединение ЕД является этилбензоатом.

6. Композиция по пп.1 5, отличающаяся тем, что соединение ЕД приведено в контакт с хлоридом (А), предварительно сформированным при смешивании алюминийорганических соединений, содержащих хлор в пропорциях, соответствующих атомному отношению хлор /А1 в хлориде/А 1,02 1,05.

7. Композиция по пп.1 5, отличающаяся тем, что ЕД введено в хлорид (А), поддерживаемый в жидком состоянии.

8. Композиция по пп.1 7, отличающаяся тем, что она находится в жидкой форме.

9. Каталитическая система для полимеризации альфа-олефинов, содержащая: а) твердый катализатор на основе треххлористого титана, комплексно связанного с электронодонорным соединением, подвергнутого обработке галоидным соединением, и б) сокаталитическую композицию, представляющую собой продукт контактирования алкилалюминийхлорида (А) с электронодонорным органическим соединением (ЕД), выбранным из сложных эфиров жидких ароматических карбоновых кислот, отличающаяся тем, что она содержит: а) твердый катализатор, дополнительно подвергнутый активирующей обработке продуктом реакции алкилалюминийхлорида с гидроксиароматическим соединением, гидроксильная группа которого сферически блокирована, и б) сокаталитическую композицию, полученную в результате контактирования алкилалюминийхлорида (А) общей формулы

Et_mAlCl_n,

где m 1,95 1,98;

n 1,02 1,05;

m + n 3,

при атомном отношении хлора к алюминию 1,02 1,05, с электронодонорным соединением в таких условиях, чтобы молярное отношение А/ЕД составляло 52 75 при молярном отношении галогенида (А) к треххлористому титану, содержащемуся в твердом катализаторе (а), равном 1 30.

10. Способ полимеризации альфа-олефинов в присутствии каталитической системы, состоящей из: а) твердого катализатора на основе треххлористого титана, комплексно связанного с электронодонорным соединением, подвергнутого активирующей обработке с помощью галоидного соединения; б) сокаталитической композиции, полученной в результате контактирования алкилалюминийхлорида (А) с электронодонорным органическим соединением (ЕД), выбранным из сложных эфиров жидких ароматических карбоновых кислот, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии каталитической системы, содержащей: а) твердый катализатор, дополнительно подвергнутый активирующей обработке продуктом реакции алкилалюминийхлорида с гидроксиароматическим соединением, гидроксильная группа которого стерически блокирована, и б) сокаталитическую композицию, полученную в результате контактирования алкилалюминийхлорида (А) общей формулы

Et_mAlCl_n,

где m 1,95 1,98;

n 1,02 1,05;

m + n 3,

при атомном отношении хлора к алюминию 1,02 1,05, с электронодонорным соединением в таких условиях, чтобы молярное отношение А/ЕД составляло 52 - 75, при молярном отношении галогенида (А) и треххлористого титана, содержащегося в твердом катализаторе (а), равном 1 30.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что в качестве альфа-олефина используют пропилен.

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1

Таблица 1

Примеры	1	2	3 R	4 R	5 R (1)
α	5447	5548	4500	5447	5050
ftr	0,96	0,95	0,95	0,93	0,94
U.U	97,9	97,1	97,2	97	96,4
G	790	660	690	660	660
MFt	8,8	3,1	5,1	4,9	3,8
PSA	510	506	500	489	504

Таблица 2

Примеры	6	7	8	9	10	11	12
Сокаталитическая композиция		(a)	(a)	(b)	(b)	(c)	(b)
Температура хранения (°C)	–	0	0	30	30	60	60
Длительность хранения (дни)	0	19	60	48	230	37	101
Результаты полимеризации							
α	6089	5448	5751	6089	5750	5447	6469
ftl	0,96	0,96	0,95	0,94	0,94	0,96	0,94
u.u.	97,7	96,9	96,5	97,4	96,1	98,5	95,8
G	714	676	688	686	670	648	685
MEI	9	4,5	7	4,5	5,1	1,3	0,9
PSA	520	511	506	514	511	508	506

RU 2066240 C1

RU 2066240 C1