



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 156 261** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 10/00, 4/64, 4/642, 4/68, C 07 F 17/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95122663/04, 22.03.1995
(24) Дата начала действия патента: 22.03.1995
(30) Приоритет: 29.03.1994 IT M194A000596
(46) Дата публикации: 20.09.2000
(56) Ссылки: EP 0563917 A1, 06.10.1993. RU 2007213 A1, 15.02.1994. RU 2011652 C1, 30.04.1994. EP 0436328 A2, 10.07.1991. EP 0485820 A2, 20.05.1992. US 4701432 A, 20.10.1987. EP 0553806 A1, 04.08.1993. EP 0447070 A1, 18.09.1991.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 29.12.1995
(86) Заявка РСТ: EP 95/01066 (22.03.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 95/26369 (05.10.1995)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

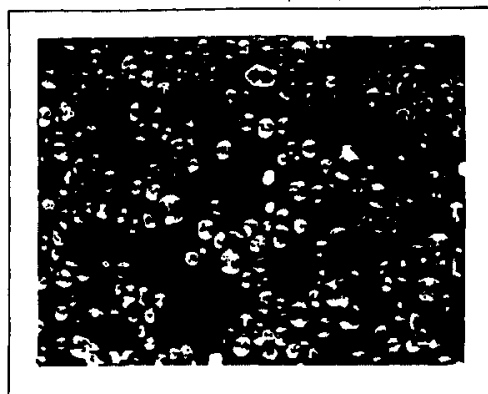
(71) Заявитель:
МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ (NL)
(72) Изобретатель: Марио САККЕТТИ (IT), Стефано ПАСКУАЛИ (IT), Габриеле ГОВОНИ (IT)
(73) Патентообладатель:
МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ (NL)

(54) КОМПОНЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Изобретение относится к компонентам катализатора для полимеризации олефинов, включающим продукт, полученный путем реакции соединения переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, Hf, содержащего по крайней мере одну M-π-связь с пористым полимерным носителем, представляющим собой форполимер, полученный путем полимеризации одного или нескольких олефинов общей формулы $CH_2=CHR$, в которой R является водородом или алкилом с 1-12 атомами углерода, с комплексным катализатором, включающим продукт, полученный путем контактирования соединения Ti с галогенидом магния в форме частиц со средним размером кристаллитов ниже 300 \AA , при этом названный галогенид

магния содержится в упомянутом форполимере в количестве между 50 и 50000 ч. на миллион. Описываются также

катализатор для полимеризации олефинов на основе вышеуказанного компонента и способ полимеризации олефинов. Технический результат - получение полимеров с регулируемыми морфологическими свойствами. 4 с. и 20 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 156 261** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 10/00, 4/64, 4/642, 4/68, C 07 F 17/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

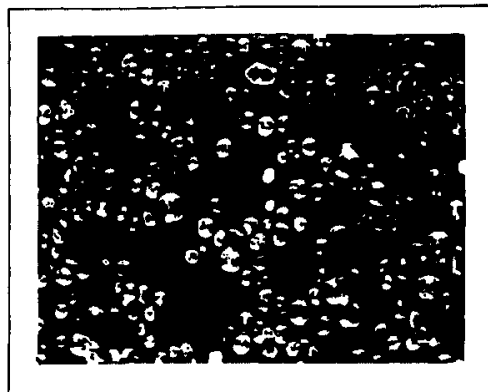
(21), (22) Application: 95122663/04, 22.03.1995
(24) Effective date for property rights: 22.03.1995
(30) Priority: 29.03.1994 IT MI94A000596
(46) Date of publication: 20.09.2000
(85) Commencement of national phase: 29.12.1995
(86) PCT application:
EP 95/01066 (22.03.1995)
(87) PCT publication:
WO 95/26369 (05.10.1995)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI BV (NL)
(72) Inventor: Mario SAKKETTI (IT),
Stefano PASKUALI (IT), Gabriele GOVONI (IT)
(73) Proprietor:
MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI BV (NL)

(54) **COMPONENTS AND OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS**

(57) Abstract:
FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE:
described are components of olefin
polymerization catalyst which comprises
product prepared by reaction of compound of
transition metal M selected from Ti, Zr and
Hf containing at least one M-bond with
porous polymeric support which is
essentially prepolymer prepared by
polymerization of one or more olefins of
general formula: $CH_2=CHR$, wherein R is
hydrogen or alkyl having 1-12 carbon atoms,
with complex catalyst comprising product
prepared by contacting Ti compound with
magnesium halide in the form of particles
with crystallite size of smaller than 300 A.
Said magnesium halide is present in said
prepolymer in amount from 50 to 50,000 ppm.
Also described are olefin polymerization
catalyst based on above-mentioned component

and method of polymerization of olefins.
EFFECT: polymers with controllable
morphological properties. 25 cl, 2 dwg, 23 ex



Фиг. 1

RU 2 1 5 6 2 6 1 C 2

RU 2 1 5 6 2 6 1 C 2

Настоящее изобретение относится к компонентам катализаторов для полимеризации олефинов, катализаторам, полученным из них, и применению названных катализаторов при полимеризации олефинов формулы $\text{CH}_2=\text{CHR}$, в которой R представляет водород или алкильный, циклоалкильный или арильный радикал с 1-12 атомами углерода.

Другим объектом настоящего изобретения являются полимеры, полученные с использованием упомянутых катализаторов.

Комплексные катализаторы, полученные из соединений формулы ML_x , в которой M представляет металл переходной валентности, и в частности Ti, Zr и Hf, L является лигандом, координирующим металл, x представляет валентность металла, и по крайней мере один из лигандов L имеет циклоалкадиенильную структуру, известны из литературы. Катализаторы этого типа, в которых используют соединения Cr_2TiCl_2 или Cr_2ZrCl_2 (Cr - циклопентадиенил), описаны в патентах США N 2827446 и 2924593. При полимеризации этилена соединения используют вместе с Al-алкильными соединениями. Каталитическая активность является очень низкой. Катализаторы с очень высокой активностью получают из соединений Cr_2ZrCl_2 или Cr_2TiCl_2 и из их производных, замещенных в циклопентадиенильном кольце, где Cr-кольцо может быть также конденсировано с другими кольцами, и из полиалюмоксановых соединений, содержащих повторяющееся звено - (R)AlO, в котором R представляет низший алкил, предпочтительно метил (патент США N 4542199 и EP-A-129368).

Катализаторы вышеупомянутого типа, в которых металлоценовое соединение содержит два инденильных или тетрагидроинденильных кольца, связанных мостиком через низшие алкилены или через другие двухвалентные радикалы, являются подходящими для получения стереорегулярных полимеров пропилена и других α -олефинов (EP-A-185918).

Катализаторы стереорегулярной полимеризации получают также из дициклопентадиенильных соединений, в которых два кольца замещены различным образом группами с пространственным затруднением, чтобы предотвратить вращение колец вокруг оси координации на металл.

Замещение инденила или тетрагидроинденила в соответствующих положениях пентадиенильного кольца приводит к получению катализаторов, которые имеют очень высокую стереоспецифичность (EP-A-485823, EP-A-485820, EP-A-519237, патенты США N 5132262 и N 5162278).

Металлоценовые катализаторы, описанные выше, дают полимеры с очень узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n около 2).

Некоторые из этих катализаторов имеют также свойство образовывать сополимеры этилена с α -олефинами типа ПЭНП или этилен/пропиленовые эластомерные сополимеры с очень равномерным распределением сомономерных звеньев. Полученный полиэтилен низкой плотности

характеризуется, кроме того, низкой растворимостью в растворителях, например ксилоле или n-декане.

Полипропилен, полученный с большим количеством катализаторов стереорегулярной полимеризации, упомянутых выше, показывает увеличенную кристалличность и более высокую температуру деформации по сравнению с полимером, который может быть получен с традиционными катализаторами Циглера-Натта.

Однако эти металлоценовые катализаторы представляют значительные трудности в отношении возможности их использования в промышленных способах для получения полиолефинов, которые не осуществляют в растворе, поскольку эти катализаторы растворимы в реакционной среде, в которой их получают, и в жидкой полимеризационной среде.

Для того чтобы иметь возможность использовать их в способах полимеризации, которые проводят не в растворе, катализаторы должны находиться на соответствующих носителях, которые придают полимеру соответствующие морфологические свойства.

Используют многие виды носителей, включая среди других пористые оксиды металлов, например двуокись кремния или пористые полимерные подложки, например полиэтилен, полипропилен и полистирол. В качестве носителя используют также галогениды магния. В некоторых случаях их также используют в качестве противоионов ионной пары, для которой металлоценовое соединение составляет катион, а соединение Mg-галогенидного типа составляет анион.

Использование носителей приводит, однако, к заметно пониженной активности катализаторов. В заявке Японии N 168408/88 (опубликована 12.07.1988) описано применение хлорида магния в качестве носителя металлоценовых соединений типа Cr_2TiCl_2 , Cr_2ZrCl_2 , $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ для образования с Al-триалкилом и/или полиметилалюмоксаном (MAO) катализаторов для полимеризации этилена. Компонент, включающий хлорид магния, получают путем измельчения его вместе с металлоценовым соединением в присутствии электронодонорных соединений или при содержании металлоцена в соответствующем жидком аддукте MgCl_2 со спиртом с последующей реакцией с AlEt_2Cl . Катализаторы не обладают достаточно высокой активностью в расчете на MgCl_2 .

Катализаторы, включающие металлоценовое соединение типа Cr_2ZrCl_2 на носителе MgCl_2 в сферической форме и частично образующие комплексное соединение с электронодонорным соединением, описаны в патенте США N 5106804.

Свойства этих катализаторов лучше, чем тех, которые описаны в заявке Японии N 168408/88, но все же они являются не такими, которые могут обеспечить производство полимеров, содержащих достаточно малое количество остатков катализатора. Количество Zr соединения на носителе MgCl_2 является достаточно низким (отношение Zr/Mg в катализаторе составляет менее чем около 0.05).

Более того, катализаторы требуют применения полиметилалюмоксана (МАО) и являются неактивными с Al-алкилами Al-триэтильного типа. Однако выходы в расчете на МАО являются невысокими.

В заявке EP-A-318048 представлены катализаторы, в которых твердый компонент, включающий Ti-соединение, нанесенное на хлорид магния, который имеет специфические удельную поверхность и пористость и, если необходимо, электронодонорное соединение, используют с бензильными соединениями Ti или с металлоценовыми соединениями типа $Cp_2Ti(CH_3)_2$ и бис-(инденил)-Zr $(CH_3)_2$ с образованием катализаторов для полимеризации этилена и пропилена. Весовое отношение металлоцена к хлориду магния является очень высоким (более 1), поэтому является необходимым удаление металлоцена из получаемого полимера. Катализаторы используют в процессах, осуществляемых в присутствии жидкой полимеризационной среды.

В заявке EP-A-439964 описаны биметаллические катализаторы, подходящие для получения полимеров этилена с широким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n между 4 и 14), полученные путем нанесения металлоцена на твердый компонент, содержащий Ti-соединение, нанесенное на хлорид магния. МАО или его смеси с Al-алкилом используют в качестве сокатализатора. Al-триалкилы также используют сами по себе, но каталитическая активность является низкой. Выходы этих смешанных катализаторов, в которых являются действующими активные центры, полученные от Ti-соединения, нанесенного на $MgCl_2$, и от металлоценового соединения, являются очень высокими, когда катализаторы используют в углеводородной среде; с другой стороны, они являются низкими, когда полимеризацию осуществляют в газовой фазе.

В заявке EP-A-522281 описаны катализаторы, полученные из Cp_2ZrCl_2 , нанесенного на хлорид магния, и из смесей Al-триалкила и соединений, поставляющих устойчивые анионы соединений типа диметиланилино-тетракис-(пентафторфенил) бората. Катализаторы получают путем измельчения компонентов и используют для полимеризации в присутствии растворителя (толуола), при этом выходы полиэтилена в расчете на $MgCl_2$ составляют порядка 9000 г/г.

В заявке EP-A-509944 представлены катализаторы, в которых используют соединения типа анилино-тетракис-(пентафтор-фенил) бората или кислоты Льюиса, например $MgCl_2$ вместе с галогенидами металлоцена, предварительно провзаимодействовавшими с Al-алкильными соединениями.

Хлорид магния перед приведением в контакт с предварительно провзаимодействовавшим металлоценовым соединением измельчают. Выходы полимера в расчете на галогенид Mg являются невысокими.

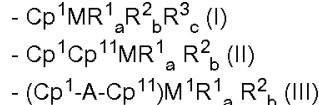
Были обнаружены компоненты катализатора, которые способны образовывать катализаторы с особенно высокой активностью, которые дают

возможность получать полимеры с регулируемые морфологическими свойствами, с тем чтобы катализаторы можно было использовать в газозафазных процессах в псевдоожоженном слое.

Компоненты изобретения получают путем взаимодействия соединения металла переходной валентности, выбранного из Ti, V, Zr и Hf, содержащего по крайней мере одну M-π-связь с форполимером, полученным путем полимеризации одного или нескольких олефинов формулы $CH_2=CHR$, в которой R представляет водород или алкил, циклоалкил или арил с 1-12 атомами углерода, и/или одного или нескольких ди- или полиенов с комплексным катализатором, включающим продукт, полученный путем контактирования соединения Ti, V, Zr, Hf или их смеси с галогенидом магния в форме частиц со средним размером кристаллитов ниже

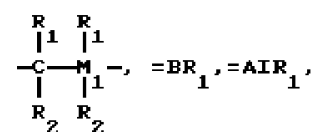
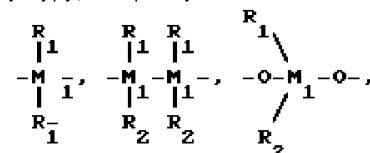
300 Å. Полимерный носитель получают в количестве от 0.5 до 2000 г/г твердого компонента, предпочтительно в количестве от 5 до 500 г/г, и более предпочтительно в количестве от 10 до 100 г/г твердого компонента. Соединение металла переходной валентности M включает, в частности, по крайней мере один лиганд L, координированный относительно металла M, обладающий моно- или полициклической структурой, содержащей сопряженные π-электроны.

Названное соединение металла переходной валентности M выбирают предпочтительно из соединений со структурой



в которых M представляет Ti, V, Zr или Hf; Cp^1 и Cp^{11} , которые могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга, являются циклопентадиенильными группами, которые могут быть замещенными; два или несколько заместителей у циклопентадиенильных групп могут образовывать одно или несколько колец, имеющих от 4 до 6 углеродных атомов;

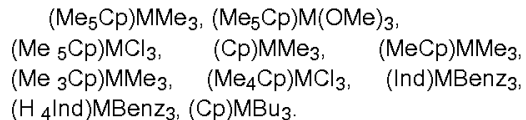
R^1 , R^2 и R^3 , которые могут быть одинаковыми или разными, представляют атомы водорода, галогена, алкильную или алкоксильную группу с 1-20 атомами углерода, арил, алкарил или аралкил с 6-20 атомами углерода, ацилоксигруппу с 1-20 атомами углерода, аллильную группу или заместитель, содержащий атом кремния; A является алкенильным мостиком или имеет структуру, выбранную из



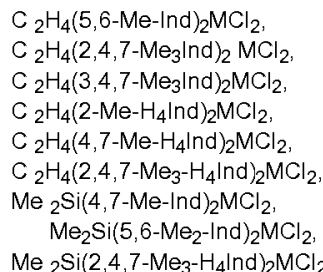
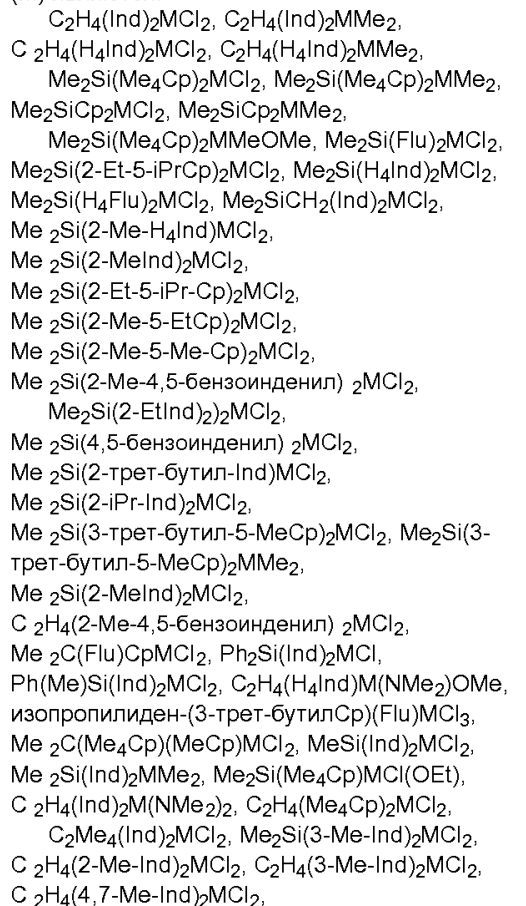
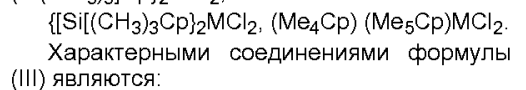
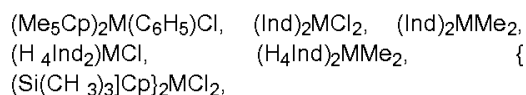
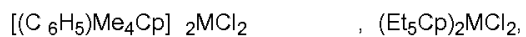
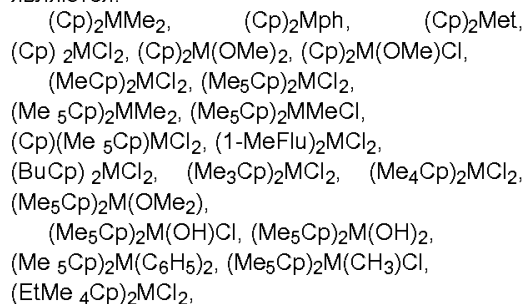
-Ce-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR₁, =PR₁ или =P(O)R₁, в которой M₁ является кремнием, германием или оловом; R₁ и R₂,

которые могут быть одинаковыми или разными, представляют алкильные группы с 1-4 атомами углерода или арильные группы с 6-10 атомами углерода; a, b, c независимо представляют целые числа от 0 до 4; e - целое число от 1 до 6 и два или несколько радикалов R¹, R² и R³ могут образовывать кольцо. В случае когда группа Cp является замещенной, заместителем предпочтительно является алкильная группа с 1-20 атомами углерода.

Характерными соединениями формулы (I) являются:



Характерными соединениями формулы (II) являются:



В упрощенных формулах, приведенных выше, символы имеют следующие значения:

Me - метил, Et = этил, iPr = изопропил, Bu = бутил, Ph = фенил, Cp = циклопентадиенил, Ind = инденил, H₄Ind=4,5,6,7 -тетрагидроинденил, Flu = флуоренил, Be = бензил, M=Ti, Zr или Hf, предпочтительно Zr.

Соединения типа Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ и Me₂Si(2-Me-H₄Ind)ZrCl₂ и их способы получения описаны в европейских заявках EP-A-485822 и 485820, которые здесь приводятся в качестве ссылки.

Соединения типа Me₂Si(3-трет-бутил/5-MeCp)₂ZrCl₂ и типа Me₂Si(2-Me-4,5-бензоинденил)ZrCl₂ и их способ получения описаны соответственно в патенте США N 5132262 и в заявке на патент EP-A-549900, которые здесь приводятся в качестве ссылки.

Катализаторы, используемые для получения форполимера, содержат предпочтительно продукт, полученный путем контактирования галогенида Ti, V, Zr, Hf или их смеси, главным образом хлорида или галогеналколята Ti или V, с хлоридом магния, имеющим средний размер кристаллитов ниже 300 Å и предпочтительно ниже 150 Å и более предпочтительно в диапазоне от 30 до 120 Å. Хлориды и галогеналколяты Ti или V

включают предпочтительно TiCl₄, TiCl₃, хлоралколяты Ti, например Ti(OBu)₂Cl₂ и Ti(OB)Cl₃, VCl₃, VOCl₃.

Примеры катализаторов этого типа описаны в патентах США N 4495338, 4298718 и 4542198, которые здесь включены для ссылки. Другие примеры катализаторов, содержащих продукт, полученный путем контактирования одного или нескольких соединений Ti, V, Zr или Hf с галогенидом магния, имеющим вышеуказанные особенности, представлены в заявках на патент Италии M1-94-A-001065 и M1-94-A-001421. Твердые компоненты катализаторов используют предпочтительно в сферической форме при размере частиц от приблизительно 5 до 100 мкм, удельной поверхности (по БЭТ) более чем 200 м²/г и пористости (азотный метод) более чем 0.3 см³/г или при удельной поверхности (по БЭТ) менее чем 200 м²/г и пористости (ртутный метод) между около 0.5 и 2 см³/г.

Примеры катализаторов, включающих компоненты этого типа, и способ получения компонентов описаны в патентах США N 4399054, EP-A-395083, EP-A-553805 и EP-A-553806, которые здесь включены для ссылки. Содержание титана или ванадия в компонентах катализатора составляет предпочтительно более чем 1% по весу и предпочтительно между 2 и 10% по весу.

В катализаторах предпочтительно используют Al-алкильное соединение, Al-триалкил, например $AlEt_3$, Al-триизобутил, Al-три-н-бутил, и их смеси с Al-диалкилгалогенидами. Могут быть также использованы алюмоксановые соединения. Олефины, использованные при получении форполимера, включают этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен и их смеси.

Форполимер предпочтительно получают из полиэтилена, сополимеров этилена при содержании менее чем 20 мол.% олефина, выбранного из пропилена, 1-бутена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена, 1-октена, циклопентена, циклогексена; полипропилена с показателем стереорегулярности выше 80%; кристаллических сополимеров пропилена с незначительными количествами (5 мол.% или менее) этилена и/или α -олефинов, например 1-бутена, 1-гексена. Могут быть также использованы форполимеры из диенов или сопряженных полиенов.

Форполимеризацию предпочтительно осуществляют в жидкой фазе, состоящей из инертного углеводородного растворителя, например пропана, гексана, гептана, изобутана, или из мономера, или в газовой фазе, обычно при температурах ниже $100^\circ C$ и предпочтительно между 20 и $70^\circ C$.

Форполимер получают в количестве более чем около 0.5 г/г компонента и до около 2000 г/г. Предпочтительно количество составляет между 5 и 500 г/г твердого компонента и более предпочтительно между 10 и 100 г/г твердого компонента.

Пористость форполимера, измеренная ртутным методом, описанным ниже, составляет предпочтительно выше 0.3 см³/г, более предпочтительно выше 0.4 см³/г и главным образом выше 0.5 см³/г. Вышеприведенные значения пористости относятся к порам, имеющим радиус до 50000 \AA .

Количество галогенида магния, присутствующего в форполимере, в пересчете на M обычно составляет между 50 и 50000 ppm (ч. на миллион), предпочтительно между 100 и 20000 ppm (ч. на миллион), и более предпочтительно между 300 и 10000 ppm (ч. на миллион).

Атомное отношение металла переходной валентности M, содержащего по крайней мере одну связь, к галогениду магния, в частности отношение Zr/Mg (относительно Zr соединения, присутствующего в форполимере, например такого, которое не может быть экстрагировано толуолом: 3 промывки при концентрации 100 г/л при $20^\circ C$) составляет более чем 0.1 , в частности более чем 0.2 и предпочтительно между 0.3 и 3 .

Атомные отношения металла переходной валентности к магнию выше 0.1 ранее никогда не достигались в компонентах, включающих галогенид магния и металлоценовое соединение Zr, Ti, V или Hf. Каталитические компоненты, включающие форполимер, содержащий диспергированные тонкоизмельченные частицы галогенида магния, а также включающие по крайней мере частично связанное с галогенидом магния соединение металла переходной валентности M, выбранного из Ti, V, Zr или Hf и

содержащего по крайней мере одну M- π -связь при атомном отношении M/Mg более чем 0.1 , ранее не были описаны в литературе.

5 Реакцию форполимера, содержащего твердый компонент катализатора форполимеризации, с соединением металла переходной валентности осуществляют предпочтительно в инертной углеводородной среде, в которой растворимо металлоценовое соединение (толуоле, бензоле и подобных углеводородах) при температурах между $-40^\circ C$ и точкой плавления форполимера, предпочтительно между 0 и $100^\circ C$, и более предпочтительно между 10 и $70^\circ C$.

10 Реакцию между форполимером и соединением металла переходной валентности, содержащем по крайней мере одну M- π -связь, можно, если необходимо, осуществлять в присутствии электронодонорного соединения таким образом, чтобы установить количество электронодонорного соединения между 0.1 и 15 вес.% относительно общего расхода.

25 Растворимость металлоценового соединения, содержащего по крайней мере одну M- π -связь, возрастает, когда упомянутое соединение растворяют в толуоле и подобных углеводородах, также содержащих растворенное в них Al-алкильное соединение, например Al-триэтил, Al-триизобутил или полиалкилалюмоксан, и в частности MAO или его смеси с Al-алкильным соединением, при использовании молярных отношений A-алкильного соединения к металлоценовому соединению более 2 , предпочтительно между 5 и 100 .

30 Полученные растворы являются в особенности подходящими в качестве компонентов катализатора, имеющего очень высокую активность. Такая активность больше активности, которую можно получить при использовании растворов металлоценового соединения, которые были получены в отсутствие Al-соединения, упомянутого выше.

35 Компоненты изобретения образуют с Al-алкильными соединениями или с полиалкилалюмоксановыми соединениями или их смесями катализаторы, которые имеют очень высокую активность относительно галогенида Mg, которая гораздо больше активности катализаторов, содержащих галогенид Mg, известный до сих пор.

40 Al-алкильное соединение выбирают обычно из соединения формулы AlR_3 , в которой R представляет алкил с 1-12 атомами углерода, и алюмоксановых соединений, содержащих повторяющееся звено $-(R^4)AlO-$, в котором R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, при этом алюмоксановые соединения содержат от 2 до 50 повторяющихся звеньев, обладающих формулой, представленной выше. Типичными примерами соединений формулы AlR_3 являются Al-триметил, Al-триэтил, Al-триизобутил, Al-три-н-бутил, Al-тригексил и Al-триоктил. Среди алюмоксановых соединений предпочтительным является использование MAO. Выгодно использование также смесей Al-алкильных соединений, предпочтительно Al-триизобутила, и алюмоксановых соединений,

предпочтительно MAO.

Когда соединение металла переходной валентности, содержащее по крайней мере одну M-7 связь, является соединением типа, описанного в формулах (II) и (III), могут быть выгодно использованы соединения, полученные путем реакции AlR_3 и H_2O при молярных отношениях между 0,01 и 0,5. Активности, равные по крайней мере 100 кг/г $MgCl_2$ и даже выше 1000 кг/г $MgCl_2$ могут быть обычно получены даже в процессах газовой полимеризации.

При использовании форполимеров, полученных с катализаторами, компоненты которых находятся в форме сферических частиц, можно получить полимеры, которые копируют морфологию компонента катализатора, и, следовательно, осуществлять процессы в газовой фазе в псевдооживленном слое легко регулируемым способом, позволяющим избежать таких трудностей, как локальный перегрев слоя, проблем с теплообменом и т.д., которые затрудняют проведение процессов в газовой фазе.

На фиг. 1 показана фотография катализатора, воспроизведенная при 12-кратном увеличении; на фиг. 2 представлена фотография полимера, полученного путем полимеризации в газовой фазе, воспроизведенная при 3,5-кратном увеличении.

При использовании форполимеров, полученных с катализаторами, компоненты которых находятся в форме сферических частиц, которые имеют высокую макропористость (например, пористость по ртути более чем $1 \text{ см}^3/\text{г}$) можно, кроме того, получить в газовой фазе полимеры или сополимеры каучукоподобной природы, которые обычно имеют склонность к агломерации и создают проблемы при проведении газовой полимеризации.

Катализаторы изобретения могут быть использованы для (со)полимеризации олефинов формулы $CH_2=CHR$, где R представляет водород или алкильный радикал с 1-10 атомами углерода или арил.

В частности, их используют для полимеризации этилена и его смесей с α -олефинами указанного выше типа, в которых R представляет алкильный радикал.

Катализаторы, главным образом полученные из соединений типа $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$, $C_2H_4(H_4Ind)ZrCl_2$ и $Me_2Si(Me_4Cp)_2ZrCl_2$, являются подходящими для получения ПЭНП (сополимеров этилена, имеющих пониженное содержание, обычно менее чем 20 мол.% (C_3-C_{12})- α -олефина), характеризующихся относительно низкими значениями плотности относительно содержания α -олефина, пониженной растворимостью в ксилоле при комнатной температуре (ниже приблизительно 10 вес.%) и молекулярно-массовым распределением M_w/M_n между 2,5 и 5.

При плотности 0,912 содержание α -олефина равно около 5 мол.%. При плотности 0,906 содержание α -олефина равно около 7 мол.%. Значения M_w/M_n обычно выше, чем значения, достигаемые с известными металлоценовыми катализаторами,

используемыми в растворе или на носителе, и они обуславливают способность полимеров к переработке, которая превосходит эту способность полимеров, имеющих более узкое молекулярно-массовое распределение.

Полипропилены, которые можно получить на катализаторах, содержащих хиральное металлоценовое соединение, характеризуются высокой стереорегулярностью, высокими молекулярными массами, которые являются легко регулируемыми и высококристаллическими.

Хиральными металлоценовыми соединениями, которые можно использовать, являются, например, соединения типа, описанного в европейских заявках EP-A-485823, EP-A-485820, EP-A- 519237 и патентах США N 5132262 и 5162278.

Ниже приведены примеры для иллюстрации изобретения, и они являются неограничивающими. Указанные свойства определяли в соответствии со следующими методами.

- Пористость и удельная поверхность по азоту:

определяли в соответствии с методом БЭТ (методом Брунауэра, Эммета и Теллера) (использовали аппаратуру: SORPTOMA-TIC 1800 от Carlo Erba).

- Пористость и удельная поверхность по ртути:

определяли путем погружения известного количества образца в известное количество ртути, находящееся внутри дилатометра, и затем постепенного увеличения давления ртути гидравлическим путем. Давление проникновения ртути в поры является функцией их диаметра. Измерения осуществляли с использованием "Porosimeter серии 2000" от Carlo Erba. Пористость, распределение пор и удельную поверхность вычисляли из данных уменьшения объема ртути и из значений приложенного давления.

- Степень дисперсности катализатора: определяли при использовании метода, основанного на принципе оптической дифракции монохроматического лазерного света и аппаратуры "Malvern Instr. 2600". Средний размер установили в виде P50.

- Показатель текучести MIE:

ASTM-D 1238, условие E.

- Показатель текучести MIF:

ASTM-D 1238, условие F.

- Текучесть:

представляет время, необходимое для протекания 100 г полимера через воронку, выпускное отверстие которой имеет диаметр 1,25 см и стенки которой наклонены от вертикали на 20° .

- Кажущаяся плотность:

DIN-53194.

- Морфология и гранулометрическое распределение частиц полимера:

ASTM-D-1921-63.

- Фракцию, растворимую в ксилоле:

определяли при 25°C .

- Содержание сомономера:

процентное содержание сомономера по весу, определенное из спектра инфракрасного излучения.

- Действительная плотность:

ASTM-D792.

- Средний размер кристаллитов Δ (110):

определяли путем измерения ширины на

половине высоты (110) дифракционной линии в рентгеновском спектре галогенида магния с использованием уравнения Шеррера:

$$(110) = (K \cdot 1.542 \cdot 57.3) / (b-b) \cos \theta,$$

где K = константа (1.83 в случае хлорида магния);

V = ширина на половине высоты (в градусах) (110) дифракционной линии;

Δ = инструментальное расширение;

θ = угол по Брэггу.

В случае хлорида магния (110) дифракционная линия появляется при угле 2 θ , равном 50.2°.

Примеры.

В примерах процентные содержания приведены по весу. Термин "катализатор" означает компонент, полученный путем взаимодействия соединения металла переходной валентности с форполимером. Термин "носитель" означает форполимер, использованный при получении катализатора. Характеристическую вязкость выражают в дл/г.

Пример 1.

Получение носителя.

10 г гексана загрузили в стеклянный автоклав емкостью 25 л, снабженный якорной мешалкой и перегородками и обработанный азотом при 90°C в течение 3 ч. Добавили 290 г катализатора, в виде частиц со средним диаметром 30 мкм при перемешивании и температуре 20°C, полученного следующим образом. 28,4 г безводного MgCl₂ и 49,5 г безводного этанола, 100 мл вазелинового масла ROL OB/30 и 100 мл силиконового масла (вязкость 350 сСт) помещают в инертной атмосфере в колбу, опущенную в баню со стабилизированным нагревом при 120°C при перемешивании до тех пор, пока полностью не растворится MgCl₂. Таким образом, образуется аддукт MgCl₂ с этанолом в смеси с маслами. Горячую смесь затем переводят все еще в инертной атмосфере в 1500-мл сосуд, снабженный тепловой рубашкой и содержащий 150 мл вазелинового масла и 150 мл силиконового масла. Эту смесь поддерживают при 120°C и при перемешивании при помощи мешалки типа Ultra Turrax T-45 N, производимой фирмой Janke & Kunkel K.G. Ika Werke. Смесь перемешивают в течение 3 мин при 10000 об/мин. После этого смесь выгружают в 2-литровый сосуд, содержащий 1000 мл безводного n-гептана при перемешивании и охлаждают таким образом, что конечная температура не превышает 0°C.

Полученные таким образом микросферы после фильтрации сушат под вакуумом при комнатной температуре и затем просеивают, после чего получают фракцию L 50 мкм, соответствующую 78 вес.%. После активации эти микросферы представляют собой твердый каталитический компонент, содержащий 1,95 вес.% Ti и 7,5 вес.% этилбензоата, при следующих характеристиках:

Пористость - 0,322 см²/г

Удельная поверхность - 397 м²/г

Средний радиус пор - 16 Å

Полученную сферическую подложку подвергают термической обработке до 45% остаточного спирта (мольное отношение спирт/этанол = 1,7).

2360 г этого носителя в суспензии 18 л безводного гексана загружают в 30-литровый реактор. 1315 г AlEt₃ в растворе гексана (концентрация 100 г/л) вводят при перемешивании и комнатной температуре в течение 60 мин. Температуру поднимают до 60°C через 60 мин и поддерживают постоянной в течение еще 60 мин. Жидкую фазу удаляют путем отстаивания и фильтрования и загружают 15 л безводного гексанола. Обработку повторяют еще два раза в тех же условиях. Сферический порошок промывают 5 раз 10 л безводного гексана и сушат под вакуумом. Определяют следующие характеристики:

- Остаточный OEt 8,4 вес.%

- Cl 60,5 вес.%

- Mg 13,8 вес.%

- Морфология сферическая

1500 г полученного таким образом носителя в суспензии с 17 л безводного гексана загружают в 25-литровый реактор. При перемешивании и при комнатной температуре загружают 2750 г Ti(OBu)₄. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 60 мин и затем медленно добавляют 2100 г SiCl₄.

Температуру поднимают до 60°C и поддерживают в течение 2 ч. Проводят ряд промывок с безводным гексаном для исключения какого-либо SiCl₄, причем оставшийся в суспензии очень тонкий порошок (примерно 1 вес.% с размером < 5 мкм) одновременно удаляют из твердого компонента, который осаждается.

Твердый компонент затем сушат под вакуумом при 50°C.

Характеристики следующие (см. таблицу).

Затем в течение 15 мин при 20°C ввели 2 л раствора Al-триизобутила (ТИБА) в гексане (100 г/л) и перемешивание продолжили в течение 15 мин. При парциальном давлении 100 мм Hg и температуре 35°C подали этилен, и полимеризацию осуществляли до тех пор, пока получили выход, равный 40 г полимера на 1 г твердого компонента катализатора. Осуществили три промывки в гексане с концентрацией 100 г/л при 20°C. После сушки получили 11,6 кг сферического форполимера со следующими характеристиками:

- Удельная поверхность = 1,6 м²/г (Hg);

- Пористость = 0,702 см³/г (Hg; отнесенная к порам с радиусом до 50000 Å);

- P50=131,33 мкм;

- Ti = 0,2%; Cl - 1,1%; Mg = 0,26%; Al = 0,05%.

Получение

металлоцен/полиметилалюмоксанового раствора.

1000-см³ реактор, снабженный якорной мешалкой и обработанный N₂, загрузили 600 см³ толуола, 47,7 г полиметилалюмоксана (MAO) и 8,46 г этилен-бис-(инденил)циркониумдихлорида (ЭБИ). Систему непрерывно перемешивали в атмосфере азота при 20°C в течение 3 ч. В конце этого периода получили прозрачный раствор.

Получение катализатора.

1000-см³ реактор, снабженный якорной мешалкой и обработанный азотом при 90°C в

течение 3 ч, загрузили в атмосфере азота при 20°C 300 см³ толуола и 100 г предварительно приготовленного носителя. 200 см³ предварительно полученного раствора металлоцена/МАО ввели в течение 10 мин при 20°C и перемешивании. Систему довели до 40°C и поддерживали при этой температуре в течение 4 ч, и затем растворитель удалили посредством вакуумного испарения при максимальной температуре около 40°C в течение 3 ч. Получили 118.62 г сферического катализатора со следующими характеристиками: Zr = 0.5%; Mg = 0.26%; Cl = 1.28%; Al = 5.2%.

Полимеризация (ПЭВП).

В стеклянной колбе, обработанной азотом при 90°C в течение 3 ч, предварительно перемешивали в 100 см³ толуола в течение 5 мин при 30°C 0.42 г МАО и 0.05 г катализатора, описанного выше.

Затем все загрузили в 4-л стальной автоклав, снабженный якорной мешалкой, обработанный N₂ при 90°C в течение 3 ч и содержащий 1.6 л гексана при температуре приблизительно 20°C.

Температуру и давление в автоклаве соответственно увеличили до 75°C и 7 бар этилена и подали 0.1 бар водорода.

В течение 1 ч осуществили полимеризацию, поддерживая температуру и давление этилена постоянными.

Полимеризацию прервали посредством мгновенной дегазации автоклава, и после охлаждения до 20 °C суспензию полимера выгрузили и сушили в печи при 80°C в азоте. Получили 325 г полиэтилена в форме сферических частиц (выход 6500 г полиэтилена/г катализатора: 1300 кг/г Zr; 640 кг/г MgCl₂) со следующими характеристиками:

MIE = 0.8; F/E = 62; π = 1.1; M_w/M_n = 3.4.

Пример 2.

Полимеризация (ПЭНП).

В стеклянной колбе, обработанной азотом при 90°C в течение 3 ч, предварительно перемешивали в 100 см³ толуола в течение 5 мин при 20°C 0.42 г МАО и 0.05 г катализатора из примера 1.

Затем все загрузили в 4-л стальной автоклав, снабженный якорной мешалкой, обработанный азотом при 90°C в течение 3 ч и содержащий 800 г пропана при 30°C. Автоклав нагрели до 75°C и подали 0.1 бар этилена и 100 г 1-бутена. Полимеризацию осуществляли в течение 1 ч, поддерживая температуру и давление этилена постоянными. Получили 125 г сополимера этилена и бутена в форме сферических частиц (выход 2500 г сополимера/г катализатора; 500 кг/г Zr; 245 кг/г MgCl₂) со следующими характеристиками:

MIE = 8.4; F/E = 19; η = 1; действительная плотность = 0,912; связанный бутен = 11%; нерастворимо в ксилоле 94%; M_w/M_n = 2.8.

Пример 3.

Полимеризация (ПЭНП).

0.05 г катализатора примера 1 предварительно обрабатывали при тех же самых условиях, как в примере 2, с использованием вместо 0.42 г МАО 1.4 г ТИБАС. Затем при тех же самых условиях, что

и в примере 2, сополимеризовали этилен и бутен. Получили 75 г сополимера этилена и бутена (выход 1500 г сополимера/г катализатора) со следующими характеристиками;

MIE = 3; F/E = 35.3; η = 11, действительная плотность = 0.912; нерастворимо в ксилоле 90%.

Пример 4.

Получение носителя.

Та же самая процедура, что и в примере 1. Получение раствора металлоцена/МАО.

Условия были те же самые, что и в примере 1, но при следующих количествах реагентов: 300 см³ толуола, 43.26 г МАО; 19.58 г ЭБИ.

Получение катализатора.

Условия были теми же самыми, что и в примере 1, но при использовании 100 см³ раствора металлоцена/МАО. Получили приблизительно 118 г сферического катализатора со следующими характеристиками:

Zr=0.77%; Mg=0.17; Cl = 1.35; Al = 3.95%.

Полимеризация.

Условия полимеризации были идентичны условиям полимеризации примера 2, но вместо 0.1 бар H₂ и 100 г бутена использовали 0.5 бар H₂ и 150 г бутена. Получили 350 г этилен-бутенового сополимера в форме сферических частиц (выход 7000 г сополимера/г катализатора; 1000 кг/г Zr; 1050 кг/г MgCl₂) со следующими характеристиками: MIE = 5.9; F/E = 41; η = 0,8; действительная плотность = 0.906; связанный бутен = 15%; нерастворимо в ксилоле 88%.

Пример 5

В этом примере при получении катализатора использовали раствор металлоцена ТИБАС.

Получение носителя.

Та же самая процедура, что и в примере 1. Получение раствора металлоцена ТИБАС.

500-см³ реактор, снабженный якорной мешалкой и обработанный N₂ при 90°C в течение 3 ч, снабдили 382.5 см³ гексанового раствора ТИБАС (100 г/л) и 14.25 г ЭБИ в атмосфере N₂ при 20°C в течение 60 мин. В конце этого периода получили прозрачный раствор.

Получение катализатора.

Использовали тот же самый реактор при той же самой температуре, что и в примере 1, но брали 110 см³ раствора металлоцена ТИБАС, при этом реакцию осуществляли в течение 3 ч вместо 4 ч. Получили 117.5 г сферического катализатора со следующими характеристиками:

Zr = 0.75; Mg=0.14; Cl = 1.54%; Al = 1.4%.

Полимеризация.

Процедура была той же самой, что и в примере 1, но вместо 0.1 бар H₂ использовали 0.5 бар H₂. Получили 175 г полиэтилена сферической формы (выход 3500 г полиэтилена/г катализатора; 470 кг/г Zr; 640 кг/г MgCl₂) со следующими характеристиками: MIE = 17; F/E = 31; η = 0.9.

Пример 6.

Полимеризация.

При использовании катализатора примера 5 осуществили полимеризацию в соответствии с методикой примера 2, но при

следующих изменениях: катализатор, полученный в соответствии с методикой примера 5, предварительно обрабатывали 1.45 г ТИБАС вместо 0.42 г MAO; в автоклаве давление водорода было 1 бар вместо 0.1 и загрузили 200 г бутена вместо 100 г. Получили 35 г сополимера этилена и бутена сферической формы (выход 700 г сополимера/г катализатора; 127 кг/г $MgCl_2$) со следующими характеристиками:

MIE = 14; F/E = 33; действительная плотность = 0.909; связанный бутен = 13%; нерастворимо в ксилоле 74%.

Пример 7.

Получение носителя.

Носитель получили в соответствии с методикой и условиями примера 1.

Получение раствора металлоцена ТИБАС.

Следовала методика примера 5.

Получение катализатора.

Получение осуществляли в соответствии с той же самой методикой, что и в примере 5, но при использовании 127.5 см³ раствора металлоцена/ТИБАС вместо 110 см³ и реакцию проводили в течение 4 ч вместо 3 ч. Получили 117.5 г сферического катализатора со следующими характеристиками: Zr = 1.02%; Mg = 0.16%; Al = 1.61%.

Полимеризация.

Условия были теми же самыми, что и в примере 1, но при этом использовали катализатор, полученный способом, описанным ранее. Получили 280 г полиэтилена сферической формы (выход 5600 г полиэтилена/г катализатора) со следующими характеристиками:

$\eta = 1.3$; MIE=0.5; F/E = 70; $M_w/M_n = 3.4$.

Пример 8.

Получение катализатора.

Катализатор получили в соответствии с методикой и условиями примера 7.

Полимеризация.

Осуществляли процедуру в соответствии с примером 2, но использовали 50 г бутена вместо 100 г и применяли катализатор, полученный в соответствии с методикой, описанной выше. Получили 220 г сополимера этилена и бутена сферической формы (выход сополимера/катализатор = 4400) со следующими характеристиками:

MIE = 5; F/E = 31.8; $\eta = 1.17$; нерастворимо в ксилоле=97.4; действительная плотность = 0.920; связанный $C_4=3.9\%$.

Пример 9.

Получение носителя.

Следовали методике примера 1.

Получение раствора металлоцена/MAO.

Следовали методике примера 1.

Получение катализатора.

Катализатор, полученный как в примере 1, промыли 3 раза толуолом (100 г/л) при температуре приблизительно 20°C. Растворитель удалили под вакуумом при максимальной температуре 40°C.

Полученный сферический катализатор имел следующие характеристики:

Zr=0.45%; Mg = 0.26; Cl = 1.22%; Al = 2.9%.

Полимеризация.

Полимеризацию осуществляли в тех же самых условиях, что и в примере 1. Получили 112.5 г полиэтилена сферической формы (выход 2250 г полиэтилена/г катализатора) со следующими характеристиками:

MIE = 0.9; F/E=58; $\eta = 1.43$.

Пример 10.

Получение носителя.

Носитель получили в соответствии со способом, описанным в примере 1.

Получение катализатора.

В реактор емкостью 100 см³, снабженный якорной мешалкой и обработанный N_2 при 90°C в течение 3 ч, загрузили 500 см³ толуола, 6 г MAO и 50 г носителя в атмосфере N_2 при 20°C и перемешивании.

Затем систему нагрели до 80°C в течение 2 ч, после чего выпариванием при 20 мм Н удалили растворитель. Полученную твердую массу суспендировали в 500 см³ толуола и при 20°C и перемешивании подали 1.2 г ЭБИ. Систему сохраняли в атмосфере N_2 , при 20°C в течение 6 ч.

Затем посредством вакуумного испарения при 40°C удалили растворитель, получив при этом 57.2 г катализатора со следующими характеристиками: Zr= 0.4%; Mg = 0.26%; Cl = 1.37%; Al= 5.2%.

Полимеризация.

При использовании катализатора, полученного в соответствии с методикой, описанной выше, осуществили полимеризацию в тех же самых условиях, что и в примере 1.

Получили 100 г полиэтилена в форме сферических частиц (выход 2000 г ПЭ/г катализатора) со следующими характеристиками: MIE=0.5; F/E=78; $\eta = 1.6$.

Пример 11.

Получение носителя.

Носитель получили в соответствии со способом, описанным в примере 1.

Получение катализатора.

3000-см³ реактор, снабженный якорной мешалкой и перегородками, обработали предварительно азотом при 90°C в течение 3 ч, снабдили при 20°C при перемешивании в атмосфере N_2 20 г носителя, 2000 см³ толуола и 0.914 г ЭБИ. Осуществили взаимодействие смеси при 40°C в течение 20 ч. В конце этого периода посредством испарения при давлении 20 мм Нг удалили растворитель, получив при этом 21 г сферического катализатора со следующими характеристиками:

Zr=0.98%; Mg = 0.27%.

Полимеризация.

При использовании катализатора, полученного в соответствии со способом и условиями, указанными выше, осуществили полимеризацию как в примере 1. Получили 160 г полиэтилена сферической формы (выход 3200 г полиэтилена/г катализатора) со следующими характеристиками:

MIE=2.96; F/E=40.5; $\eta = 1.12$.

Пример 12.

Получение носителя.

Получение осуществляли как в примере 1, но вместо подачи этилена до тех пор, пока получили выход 40 г полимера/г катализатора, реакцию проводили таким образом, чтобы получить выход 10 г полимера/г катализатора. Получили 2.9 кг сферического форполимера со следующими характеристиками:

Удельная поверхность = 2.6 м²/г.

- Пористость = 1.215 см³/г;

- P50 = 79.49 мкм;
- Ti = 0.8%; Cl = 4.45%; Mg = 1.05%; Al = 0.18%.

Получение раствора металлоцена/МАО.
Повторили способ и условия примера 1.
Получение катализатора.

Следуя методике примера 1 и используя носитель, описанный ранее, получили 118.2 г сферического катализатора со следующими характеристиками:

- Zr = 0.44%; Cl = 4.16%; Mg = 0.95%; Al = 5.09%; Ti = 0.78%.

Полимеризация.

Полимеризацию осуществляли как в примере 1, используя катализатор, описанный выше. Получили 105 г полиэтилена сферической формы (выход 2100 г полиэтилена/г катализатора) со следующими характеристиками:

MIE = 0.48; F/E = 70.

Пример 13.

Получение носителя.

Следовала процедура как в примере 1, но вместо загрузки 290 г катализатора загрузили 96.6 г катализатора и этилен подавали до тех пор, пока получили степень превращения полиэтилена/катализатор = 100 по весу. Выгрузили 9.6 кг сферического форполимера со следующими характеристиками:

- Удельная поверхность = 0.9 м²/г (по Нг)
- Пористость = 0.618 см³/г (по Нг)
- P50 = 192.68 мкм.

Получение раствора металлоцена/МАО.

Повторили методику примера 1.

Получение катализатора.

Следуя методике примера и используя носитель, описанный ранее, получили 118.2 г сферического катализатора со следующими характеристиками: Zr = 0.41%; Cl = 0.66%; Mg = 0.072%; Al = 4.95%.

Полимеризация.

Полимеризацию осуществляли как в примере 1, используя катализатор, описанный выше. Получили 35 г полиэтилена сферической формы при выходе, равном 700 г полиэтилена/г катализатора и $\eta = 1.15$.

Пример 14.

Получение носителя.

Методика была той же самой, что и в примере 1, но вместо загрузки 290 г катализатора загрузили 48 г, и этилен подавали до тех пор, пока получили степень превращения полиэтилена/катализатор = 300 по весу. Выгрузили 14.4 кг сферического форполимера со следующими характеристиками:

- Удельная поверхность = 7 м²/г;
- Пористость = 0,499 см³/г;
- P50 = 392.29 мкм.

Получение раствора металлоцена/МАО.

Раствор получили в соответствии со способом примера 1.

Получение катализатора.

Методика была той же самой, что и в примере 1, при этом использовали описанный выше носитель. Получили 18.2 г сферического катализатора со следующими характеристиками: Zr = 0.55%; Cl = 0.54%; Mg = 0.02%; Al = 6.40%.

Полимеризация.

Полимеризацию осуществляли как в примере 1 и получили 35 г полиэтилена сферической формы с выходом, равном 700 г полиэтилена/г катализатора. Полимер имел следующие характеристики: MIE = 12.6;

F/E = 23.9; $\eta = 0.95$.

Пример 15.

Полимеризация.

В стеклянной колбе, обработанной азотом при 90°C в течение 3 ч, предварительно смешивали в 50 см³ гексана в течение 5 мин при 20°C 0,216 г катализатора, полученного в соответствии со способом примера 1, и 6 г ТИБАС. В конце этого периода все загрузили в газофазный реактор с псевдооживленным слоем объемом 35 л, в котором присутствовало 7 бар этилена и 8 бар пропана при температуре 75°C. Реакцию проводили в газовой фазе в течение 3 ч, поддерживая температуру и давление этилена постоянными. Осуществили дегазацию и выгрузили 520 г сферического полиэтилена при выходе 2400 г полиэтилена/г катализатора. Объемный вес полимера составил 0,36 г/см³ и текучесть 18 с.

Пример 16.

210 г катализатора полимеризуют при тех же самым условиях, что в примере 1 (получение носителя). Катализатор получают следующим образом: 12.2 г металла Mg в виде чешуек размером 35-5 меш промывают 250 мл н-гексана при 68°C в течение 1 ч в 1000-мл колбе и затем сушат в безводном азоте. 104,5 г тетраэтилортосиликата затем загружают при доведении суспензии до 65°C и 0,2 мл раствора 2 г йода в 10 мл метилйодида вводят в качестве промотора, причем раствор, состоящий из 50,9 г н-бутилхлорида в 100 мл н-гексана затем вводят по каплям через 45 мин. Температуру поддерживают при 70°C путем отвода тепла, связанного в реакции. Реакцию затем продолжают при 70°C в течение 6 ч. Промывки н-гексаном при 50°C проводят путем декантации, используя 200 мл н-гексана каждый раз в течение 6 последовательных раз. Полученный твердый продукт сушат при 50°C под вакуумом.

Выделяют 60 г твердого продукта, элементарный анализ которого дает следующие результаты.

(Проценты по весу): Mg = 18,65%; Cl = 27,05%.

Площадь поверхности (определена в соответствии с методикой В.Е.Т. SORPTOMATIC 1860 прибор - С.ERBA) равна 550 м²/г, пористость 0,156 мл/г.

13,1 г полученного сухого продукта суспендируют в растворе, содержащем 4,67 г бензоилхлорида (33,3 ммоль) в 200 мл безводного н-гексана и проводят взаимодействие в течение 2 ч при 60°C. Твердое вещество, полученное после фильтрации при комнатной температуре промывают н-гексаном дважды, с применением каждый раз 200 мл н-гексана.

Полученный твердый продукт обрабатывают 110 мл TiCl₄ при 120°C в течение 2 ч. После этого периода времени TiCl₄ удаляют фильтрацией при 120 °C и твердое вещество затем промывают н-гексаном при 65°C до тех пор, пока не исчезнет ион хлора.

Анализ: Ti = 1,85%; Mg = 20,7%; Cl = 70 вес. %.

Получают 8.4 кг форполимера в гранулированной форме, имеющего следующие характеристики:

Удельная поверхность (Hg)=1 м²/г; пористость (Hg, отнесенная к порам с радиусом до 50000 Å) = 0,159 см³/г.

Получение катализатора.

Получение осуществляли при тех же самых условиях, что в примере 1, но при использовании 70,9 см³ раствора металлоцена/MAO вместо 200 см³. Получили около 106 г гранулированного катализатора со следующими характеристиками: Zr=0,1%; Ti=0,05%; Cl=1,28%; Mg=0,38%; Al=1,85%.

Полимеризация (ПЭВП)

Вышеописанный катализатор полимеризовали как описано в примере 1, получили 1.25 г полиэтилена сферической формы (выход 484 г полиэтилена/г катализатора; 484 кг/г Zr) со следующими характеристиками: η = 4.2.

Пример 17.

Получение носителя.

Та же самая методика, что и в примере 1.

Получение раствора металлоцена/ТИБАС.

Получение осуществляли как в примере 5, но при использовании 14 г бис-(4,7-диметилindenil)цирконийдихлорида (БДМИ) и 328.8 гексанового раствора ТИБАС (100 г/л).

Получение катализатора.

Используя вышеописанный носитель и раствор металлоцена/ТИБАС, осуществили получение как в примере 1, с той разницей, что использовали 176.7 см³ раствора металлоцена/ТИБАС. Получили около 110 г катализатора сферической формы со следующими характеристиками:

Cl=1.26%; Mg=0.24%; Ti=0.16%; Al=0.62%; Zr=0.35%.

Полимеризация.

Вышеописанный катализатор полимеризовали как в примере 2 при использовании 50 г 1-бутена вместо 100 г. Получили 185 г сополимера этилена и бутена (выход 3700 г сополимера/г катализатора; 1060 кг/г Zr), со следующими характеристиками: MIE= 0.45; F/E =24; η = 2.18; связанный бутен =4.2%; действительная плотность = 0.9258; нерастворимо в ксилоле 99.3%.

Пример 18.

Получение носителя.

Та же самая методика, что и в примере 1.

Получение раствора металлоцена ТИБАС

Получение осуществляли как в примере 5, но при этом использовали 15 г этилен-бис(4,7-диметилindenil)цирконийдихлорида (ЭБДМИ) и 332 см³ гексанового раствора ТИБАС (100 г/л).

Получение катализатора.

Используя вышеописанный носитель и раствор металлоцена/ТИБАС, осуществили получение как в примере 1, с той разницей, что использовали 287.3 см³ раствора металлоцена/ТИБАС. Получили около 116 г катализатора сферической формы со следующими характеристиками:

Cl =1.55%; Mg=0.75%; Ti =0.2%; Al=4.05%; Zr =0.75%.

Полимеризация.

Вышеописанный катализатор полимеризовали как в примере 1. Получили 225.9 г полиэтилена сферической формы (выход 4518 г полиэтилена/г катализатора; 602 г/г Zr) со следующими характеристиками:

MIE =2.55; F/E=39.21.

Пример 19.

0.05 г катализатора примера 18 предварительно контактировали с 0.5 г ТИБАС при 20°C в течение 5 мин и затем подали в 4-л автоклав из нержавеющей стали, который содержал 800 г пропана при 20°C.

Этилен подавали при 40°C до тех пор, пока поглотилось 5 г мономера. Подали 0.5 г модифицированного MAO (20%-ный раствор в Isopar C) и температуру подняли до 75 °C. Осуществили полимеризацию под парциальным давлением этилена 7 бар в течение 1 ч. Получили 395 г полиэтилена сферической формы (выход 7452 г полиэтилена/г катализатора; 1552 кг/г Zr), который имел объемный вес 0.3 г/см³.

Пример 20.

Получение носителя.

Та же самая методика, что и в примере 1.

Получение раствора металлоцена/MAO.

Получение осуществляли как в примере 1, но при использовании 9 г этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидроindenil)цирконийдихлорида (ЭБТГИ) и 49.24 г MAO.

Получение катализатора.

Используя вышеописанный носитель и раствор металлоцена/MAO, осуществили получение как в примере 1, с той разницей, что использовали 170 см³ раствора металлоцена/MAO. Получили около 115 г катализатора сферической формы со следующими характеристиками:

Cl=1.26%; Al = 4.2%; Mg=0.28%; Ti=0.16%; Zr=0.33%.

Полимеризация.

Вышеописанный катализатор

полимеризовали как в примере 1. Получили 125 г полиэтилена сферической формы (выход 2520 г полиэтилена/г катализатора; 763 кг/г Zr) со следующими характеристиками: MIE=68.6; η = 0.79.

Пример 21.

Полимеризация.

0.05 г катализатора примера 19 предварительно проконтактировали с 0.42 г MAO в 100 см³ толуола в течение 5 мин при 30°C. Катализатор подали в предварительно продутый пропиленом автоклав (3 обработки, 5 бар пропилена). Подали 1000 см³ N₂ и 2300 см³ пропилена и установили температуру 70°C. Полимеризацию осуществляли в течение 2 ч. Получили около 330 г пропилена сферической формы (выход 6521 г полипропилена/г катализатора; 1976 кг/г Zr) со следующими характеристиками: нерастворимо в ксилоле 74.1%.

Пример 22.

Получение носителя.

Та же самая методика, что и в примере 1.

Получение раствора металлоцена/MAO.

Та же самая методика, что и в примере 4.

Получение катализатора.

100 г вышеописанного носителя подавали в 1-л реактор, который содержал 600 см³ толуола. При 20°C подали 10 см³ диизобутилфталата; затем смесь нагрели при 40°C в течение 2 ч. Подали 70.5 см³ вышеописанного раствора металлоцена/MAO, и смесь поддерживали в течение 4 ч при 40°C и перемешивании. После удаления растворителя под вакуумом получили 115 г сферического катализатора со

следующими характеристиками:

Zr=0.7%; Al = 3,44%; Ti =0.17%; Cl = 1,41%; Mg =0,22%.

Полимеризация.

Вышеописанный катализатор полимеризовали как в примере 8. Получили 290 г сополимера сферической формы (выход 5300 г сополимера/г катализатора; 732 кг/г Zr) со следующими характеристиками: MIE=0.088; F/E=151.3; $\eta = 1,48$; действительная плотность = 0.910; нерастворимо в ксилоле 90.4%; $M_w/M_n = 4,4$.

Пример 23.

В 2,5-л реактор из нержавеющей стали при 30°C подали следующие реагенты: пропан = 10 кг/ч; ТИБАС=33,6 г/ч; MAO=5.6 г/ч; катализатор примера 1 = 3 г/ч. Среднее время пребывания - 7 мин. Затем смесь подали в реактор с псевдооживленным слоем, имеющий объем 350 л. Полимеризацию осуществляли при 80 °C и давлении 24 бар посредством подачи пропана (23 кг/ч), этилена (15 кг/ч), бутена (5 кг/ч). Получили полимер сферической формы (выход 6000 г полимера/г катализатора) со следующими характеристиками:

- действительная плотность =0.919 г/см³;
- объемный вес = 0.363 г/см³; связанный бутен =6%; нерастворимо в ксилоле 95.6%; содержание CC<5 ppm (ч. на миллион).

Формула изобретения:

1. Компонент катализатора для полимеризации олефинов, включающий продукт, полученный путем реакции соединения переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, Hf, содержащего, по крайней мере, одну M-π-связь, с пористым полимерным носителем, отличающийся тем, что в качестве носителя компонент содержит форполимер, полученный путем полимеризации одного или нескольких олефинов общей формулы CH₂=CHR, в которой R является водородом или алкилом с 1 - 12 атомами углерода, с комплексным катализатором, включающим продукт, полученный путем контактирования соединения Ti, Zr или Hf с галогенидом магния в форме частиц со средним размером кристаллитов ниже 300^o_A, при этом названный галогенид магния содержится в упомянутом форполимере в количестве между 50 и 50000 ч. на миллион.

2. Компонент катализатора по п.1, отличающийся тем, что соединение переходного металла M содержит, по крайней мере, один лиганд L, координированный относительно металла M, при этом лиганд L обладает моно- или полициклической структурой, содержащей сопряженные π-электроны.

3. Компонент катализатора по пп.1 и 2, отличающийся тем, что атомное отношение M/Mg составляет более чем 0,1.

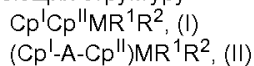
4. Компонент катализатора по п.3, отличающийся тем, что отношение M/Mg находится между 0,3 и 3.

5. Компонент катализатора по пп.1 - 4, отличающийся тем, что кристаллиты галогенида магния имеют размер менее чем 150^o_A.

6. Компонент катализатора по пп.1 - 5, отличающийся тем, что галогенидом магния

является MgCl₂.

7. Компонент катализатора по пп.1 - 6, отличающийся тем, что соединение переходного металла выбрано из соединений, имеющих структуру



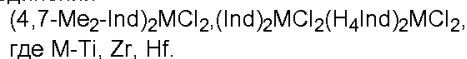
где M - Ti, Zr, Hf;

Cp^I и Cp^{II} одинаковые цикlopентадиенильные группы, которые могут быть замещены, два или несколько заместителей у цикlopентадиенильных групп могут образовать одно или несколько колец, имеющих 4 - 6 углеродных атомов;

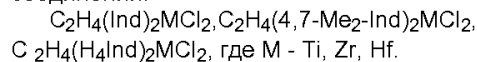
R¹ и R² одинаковые и представляют собой атомы галогена;

A - C₂H₄.

8. Компонент катализатора по п.7, отличающийся тем, что соединение переходного металла выбрано из следующих соединений



9. Компонент катализатора по п.7, отличающийся тем, что соединение переходного металла выбрано из следующих соединений:



10. Компонент катализатора по пп.1 - 10, отличающийся тем, что форполимер получен с катализатором, твердый компонент которого находится в форме сферических частиц с размером ниже 100 мк, удельной поверхностью менее 200 м²/г и пористостью по ртути между 0,5 и 2 см³/г.

11. Компонент катализатора по пп.1 - 11, отличающийся тем, что форполимер имеет пористость по ртути, отнесенную к порам с радиусом до 50000^o_A, более чем 0,3 см³/г.

12. Компонент катализатора по пп.1 - 12, отличающийся тем, что форполимер имеет пористость по ртути, отнесенную к порам с радиусом до 50000^o_A, более чем 0,4 см³/г.

13. Компонент катализатора по пп.1 - 13, отличающийся тем, что форполимер имеет пористость по ртути, отнесенную к порам с радиусом до 50000^o_A, более чем 0,5 см³/г.

14. Компонент катализатора по п.10, отличающийся тем, что содержание титана в твердом компоненте составляет более чем 1 вес. %.

15. Компонент катализатора по пп.1 - 14, отличающийся тем, что является продуктом обработки олефинового форполимера раствором в углеводородном растворителе соединения переходного металла M и Al - алкильного соединения, выбранного из Al-триалкилов и полиалкилалюмоксанов, в котором молярные соотношения Al к соединению металла переходной валентности составляют больше 2.

16. Компонент катализатора для полимеризации олефинов, включающий олефиновый форполимер, содержащий в дисперсии галогенид магния в форме частиц со средним размером кристаллитов менее чем 300^o_A, и соединение переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, Hf, содержащего, по крайней мере, одну M-π-связь, в которых соединение металла

переходной валентности М находится в форме, по крайней мере, частично связанной с галогенидом магния, при этом атомное отношение М/Mg составляет более 0,1.

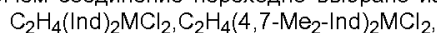
17. Катализатор для полимеризации олефинов, включающий продукт реакции компонента по пп.1 - 16 с Al-алкильным соединением, выбранным из Al-триалкила, в котором алкильные группы имеют 1 - 12 углеродных атомов, и линейных или циклических алюмоксановых соединений, содержащих повторяющееся звено $-(R_4)AlO-$, в котором R_4 является алкильной группой с 1 - 6 атомами углерода, и содержащих 2 - 50 повторяющихся звеньев.

18. Катализатор по п.17, отличающийся тем, что Al-алкильное соединение представляет смесь Al-триалкила и алюмоксана.

19. Катализатор по п.17 или 18, отличающийся тем, что алюмоксаном является полиметилалюмоксан.

20. Катализатор по п.18 или 19, отличающийся тем, что он является

продуктом реакции триалкил-Al-соединения с 0,5 - 0,01 моля воды на моль триалкил-Al, причем соединение переходно выбрано из



$C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$. 21. Способ полимеризации олефинов формулы $CH_2=CHR$, где R является водородом или алкилом с 1 - 10 атомами углерода, отличающийся тем, что в нем используют катализатор по пп.18 - 21.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что для полимеризации этилена и его смесей с олефинами формулы $CH_2=CHR$, где R является водородом или алкилом с 1 - 10 атомами углерода, используют катализатор, полученный из компонента по п.9.

23. Способ по п.21, отличающийся тем, что для полимеризации этилена и его смесей с олефинами формулы $CH_2=CHR$, где R является алкильным радикалом с 1 - 10 атомами углерода, используют катализатор, полученный из компонента по п.9.

24. Полиолефины, полученные способами по пп.21-23.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

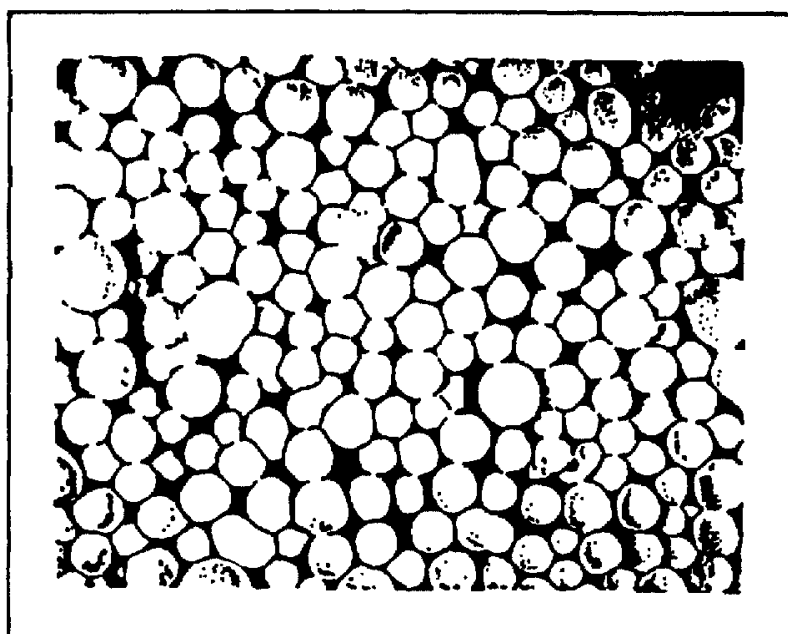
50

55

60

Таблица

Общее кол-во Титана	6,7% вес.
Ti ^{III}	4,3% вес.
Mg	11,5% вес.
Cl	52,3% вес.
OEt	1,9% вес.
OBu	13,4% вес.
Пористость (В.Е.Т.)	0,083 см ³ /г, 50% образуется за счет пор с радиусом > 220 Å
Площадь поверхности (В.Е.Т.)	24,3 м ² /г
Пористость (ртуть)	0,457 см ³ /г благодаря порам с радиусом от 0 до 10000 Å, 50% которой образуется за счет пор с радиусом > 1200 Å. В диапазоне пор с радиусом от 0 до 300000 Å, 60% пор имеют радиус > 10000 Å.



Фиг.2