



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 050 365** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 08 F 4/642, 10/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4894254/26, 09.01.1991
(30) Приоритет: 10.01.1990 IT 19030 A/90
(46) Дата публикации: 20.12.1995
(56) Ссылки: Патент США N 4263168, кл. C 08K 3/22, опублик. 1982.

(71) Заявитель:
Хаймонт Инкорпорейтед (US)
(72) Изобретатель: Монте Антонио[ИТ],
Нористи Лучиано[ИТ]
(73) Патентообладатель:
Хаймонт Инкорпорейтед (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к способу получения катализатора полимеризации. Сущность изобретения: в качестве электронодонора используют 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан или диизобутилфталат, осуществляют последовательно обработку твердого носителя первой порцией тетрахлорида титана, электронодонором и второй порцией тетрахлорида титана и процесс проводят при молярном отношении соединения магния к общему количеству гидроксильных групп,

введенных с окислом, от 0,9 до 4,3, электронодонора к соединению магния 0,3, содержание соединения магния 1,08 20,00 ммоль на 1г окисла, молярном соотношении тетрахлорида титана и соединения магния, по крайней мере, 1 1,2. Используют двуокись кремния и окись алюминия, содержащие от 0,05 до 8,90 ммоль химически не связанной воды на 1г окисла. Взаимодействие твердого осадка с триалкилалюминием осуществляют в присутствии дифенилдиметоксисилана в количестве 0,05 моль на 1 моль триалкилалюминия. 2 з. п. ф-лы, 7 табл.

RU 2 0 5 0 3 6 5 C 1

RU 2 0 5 0 3 6 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 050 365** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 4/642, 10/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4894254/26, 09.01.1991
(30) Priority: 10.01.1990 IT 19030 A/90
(46) Date of publication: 20.12.1995

(71) Applicant:
Khajmont Inkorporejted (US)
(72) Inventor: **Monte Antonio[IT],
Noristi Luchiano[IT]**
(73) Proprietor:
Khajmont Inkorporejted (US)

(54) **METHOD FOR PRODUCING CATALYST FOR POLYMERIZATION**

(57) Abstract:
FIELD: catalyst chemistry,
polymerization. SUBSTANCE:
2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxy
propane or diisobutyl phthalate are used
donor of electrons. Solid carrier is treated
in turn by the former portion of titanium
tetrachloride, by donor of electrons and by
the second portion of titanium
tetrachloride. Molar ratio of magnesium
compounds to total quantity of hydroxyl
groups being added with oxide is 0.9-4.3,

molar ratio of said donor to magnesium
compound being 0.3. Content of magnesium
compound is 1.08-20.00 mmol per 1 g of
oxide. Molar ratio of titanium tetrachloride
and magnesium compound is at least 1:1.2.
Solid precipitate interacts with trialkyl
aluminium in the presence of
diphenyldimethoxy silane, its quantity being
0.05 mol per 1 mol of trialkyl aluminium.
EFFECT: improves efficiency of method. 3 cl,
7 tbl

RU 2 0 5 0 3 6 5 C 1

RU 2 0 5 0 3 6 5 C 1

Изобретение относится к способу получения компонентов катализаторов процесса /со/сополимеризации олефинов типа $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R это водород или алкильный радикал с 1-6 атомами углерода, или арильный радикал, а также к получаемым из них катализаторам.

Известны катализаторы полимеризации олефинов, полученные импрегнированием оксида металла, содержащего поверхностные группы гидроксила, например оксида кремния или алюминия, металл-органическим соединением, предпочтительно триалкилциндием или диалкилмагнием, которые вводятся в молярном избытке по отношению к поверхности гидроксильным группам, и последующим взаимодействием носителя с тетрахлоридом титана (GB-A-1,256,851 и 1,306,044). Эти катализаторы подходят для полимеризации этилена, где, однако, они не обеспечивают достаточно высоких выходов (300-500 г полимера) г компонента катализатора в час при рабочем давлении этилена 10 атм).

При модифицировании катализаторов с помощью электронно-донорного соединения с целью придания им стереоизбирательности, что позволило бы их использовать для стереорегуляторной полимеризации пропилена или других альфа-олефинов, можно ожидать значительного снижения их активности или, как показано в случае полимеризации этилена, не слишком высокой.

Известны компоненты катализаторов процесса полимеризации пропилена и других альфа-олефинов, получаемые взаимодействием оксида металла, содержащего поверхностные гидроксильные группы (кремнезем, глинозем и др.), с металл-органическим соединением магния формулы $\text{Mg R}_{(2-x)}\text{X}_x$ (где R радикал гидрокарбил; X это галоген; x число от 0,5 до 1,5), после чего оксид взаимодействует сначала с электронно-донорным соединением, а затем с тетрахлоридом титана. Металлорганическое соединение магния реагирует в молярном избытке по отношению к гидроксильным группам, тогда как электронно-донорное соединение используется в количествах до 1 моль на моль прореагировавшего соединения магния, предпочтительно в количестве 0,5-0,8 моль. Реакция с TiCl_4 проводится с избытком его.

В качестве варианта предусматривается, что оксид металла или до, или после реакции с металлорганическим соединением магния подвергается воздействию галогенирующего агента, который берется в количестве, достаточном для введения не менее одного атома галогена на каждую гидроксильную группу. Галогенирующий агент можно также вводить во время реакции с электронно-донорным соединением.

Активность и стереоизбирательность таких катализаторов не настолько высока, чтобы обеспечить им привлекательность для применения в промышленном масштабе.

Катализаторы на основе галидов магния, иммобилизованных на оксидах металлов, обладающие высокой активностью в сочетании с хорошей стереоспецифичностью, не только снижают содержание нежелательных галогенированных соединений, которые остаются в полимере, но также позволяют контролировать, причем

относительно простым способом, морфологию полимера. В современных промышленных способах производства полиолефинов необходимы катализаторы, обеспечивающие получение полимера с контролируемыми морфологическими характеристиками (малый разброс размеров частиц и достаточно высокая насыпная масса).

В настоящее время получены компоненты катализаторов процесса полимеризации олефинов типа $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R это алкильный радикал с 1-6 атомами углерода или арил, или водород, обладающие очень высокой активностью и стереоспецифичностью. Указанные компоненты катализаторов представляют собой продукт взаимодействия галида или галогеналкоголята четырехвалентного титана и электронно-донорного соединения с твердым продуктом, полученным реакцией оксида металла, в структуре которого имеются поверхностные гидроксильные группы, предпочтительно, наряду с химически не связанной водой, с металлорганическим соединением магния формулы:

$\text{Mg R}_{2-x}\text{X}$, где R это радикал гидрокарбил с 1-20 атомами углерода, X галоген или группа OR либо COX', где X' это галоген, X число в интервале от 0,5 до 1,5, которое используется в таких условиях и в таком количестве, которые не могут вызвать восстановления титана в ходе последующей реакции с соединением четырехвалентного титана.

Количество металлорганического соединения магния, не вызывающее в условиях проведения реакции, которые будут указаны ниже, восстановления соединения четырехвалентного титана, представляет собой стехиометрическое количество (1 моль) по отношению к гидроксилу или к 1 моль воды либо выше (до примерно 2 моль соединения магния, когда в качестве соединений магния используются метилмагнийхлорид или бромид, растворенные в диэтиловом эфире или тетрагидрофуране; оно может быть значительно выше и достигать 10 моль на моль OH-групп или воды в случае использования таких соединений, как бутил-, изоамил-, n-октилмагнийхлорид или бромид).

Выражение "не вызывает восстановления титана" означает, что не менее 80% титана в твердом продукте реакции с тетрахлоридом титана и электронно-донорным соединением находится в четырехвалентном состоянии.

Проведение процесса в условиях, позволяющих восстановление титана, то есть, например, при избытке металлорганического соединения магния, значительно снижает активность и стереоспецифичность катализатора. Катализаторы изобретения обладают высокой активностью и стереоспецифичностью даже в тех случаях, когда оксиды металлов содержат не связанную химически воду. Действительно, все способы, применяемые до настоящего времени для получения катализаторов процесса полимеризации олефинов, где используются указанные оксиды, жестко требуют удаления из них воды. Особенностью катализаторов изобретения является также высокая их активность при полимеризации пропилена и подобных ему олефинов, но не этилена. К оксидам металлов, которые могут

быть использованы при получении компонентов катализаторов, относятся кремнезем, глинозем, оксид и силикат магния, оксид титана, оксид тория, смешанные оксиды кремния-алюминия. Предпочтение отдается оксидам алюминия, кремния и смешанным оксидам кремния-алюминия. Как уже указывалось, эти оксиды содержат поверхностные гидроксильные группы, их количество может колебаться от 1 до 3 ммоль и более на 1 г оксида. Предпочтительным представляется также присутствие, кроме гидроксильных групп, химически не связанной воды в количестве до 0,015 моль на 1 г оксида. Как правило, оксиды обладают площадью поверхности (по БЕТ-методу) выше, чем 30 м²/г, в частности, в интервале от 100 до 500 м²/г, и пористостью (измеренной по азоту) от 0,5 до 3,5 см³/г. Не вступившую в реакцию воду можно удалить, выдерживая оксиды при температуре в интервале от 150 до 250°С. Тепловая выдержка оксидов при температуре от 150 до 800° позволяет регулировать содержание ОН-групп. Чем выше температура, тем ниже содержание гидроксильных групп. Химически не связанную воду можно ввести различными способами; один из предпочтительных способов заключается в том, что над оксидом, предварительно подвергнутым обезвоживанию или нет, пропускают ток влажного азота. Содержание ОН-групп предпочтительно составляет от 1 до 3 моль на 1 г оксида; в случае присутствия воды, ее количество колеблется предпочтительно от 1 до 10 моль на 1 г оксида. Определение ОН-групп осуществляется титрованием в соответствии с описанным в J. Phys. Chem. 66, 800 (1962) способом, вода определяется по Фишеру.

Металлоорганическое соединение магния может использоваться без комплексообразователя или в виде комплекса с электронно-донорными соединениями, такими, как простые эфиры, в частности, с диэтиловым эфиром и тетрагидрофураном. Как правило, комплексообразователь вводится в количестве от 0,5 до 3 моль, предпочтительно от 0,5 до 1 моль соединения магния. Примерами металлоорганических соединений магния могут служить: хлорид метилмагния, бромид метилмагния, хлорид н-бутилмагния, хлорид изобутилмагния, хлорид изоамилмагния, хлорид н-октилмагния, бромид п-пропилмагния, этоксид н-бутилмагния, метоксид этилмагния. Реакцию между оксидом металла и металлоорганическим соединением магния проводят при температуре от 0 до 100°С в инертной углеводородной атмосфере. После окончания реакции в предпочтительном исполнении изобретения твердые отделяют и промывают гексаном, гептаном или другим аналогичным углеводородом, допустимо также использовать суспензию, не отделяя твердые.

Предпочтительной методикой проведения реакции является добавление по каплям раствора соединения магния к суспензии оксида металла в гексане, гептане и аналогичных углеводородах.

После обработки металлоорганическим соединением магния металлический оксид подвергают взаимодействию с соединением

четырёхвалентного титана и электронно-донорным соединением. Предпочтительно, чтобы в качестве соединения титана использовался тетрахлорид титана, а при проведении реакции в качестве реакционной среды использовался также сам тетрахлорид титана. Рабочая температура реакции колеблется от 40 до 135°С, время реакции от 0,25 до 1 ч и более. После завершения реакции в горячем состоянии отделяют избыток TiCl₄ и промывают твердый продукт углеводородом (гексаном) до исчезновения ионов хлора. Рекомендуется повторить еще раз обработку TiCl₄, промывая твердый продукт описанным выше способом.

Взаимодействие с электронно-донорным соединением проводится одновременно с реакцией с соединением титана. При использовании TiCl₄ электронно-донорное соединение растворяют в его избытке, и раствор вводят в реакцию с оксидом металла. Количество электронно-донорного соединения колеблется в пределах от 0,1 до 1,5 моль на 1 г · ат Mg, предпочтительно от 0,2 до 0,4 моль.

Реакцию с электронно-донорным соединением можно проводить не одновременно со взаимодействием с соединением титана, а до и после него. В случае, если она проводится позже, реакционной средой должен служить ароматический углеводород, например бензол или толуол, а электронно-донорное соединение должно использоваться в эквимолярных количествах по отношению к соединению титана, иммобилизованному на оксиде металла. Наилучшие результаты получены при проведении взаимодействия с электронно-донорным соединением одновременно с соединением титана или до него.

Для приготовления компонентов катализаторов можно использовать любое электронно-донорное соединение, обладающее способностью образовывать комплексы с галидами магния и/или галидами четырехвалентного титана. В качестве примеров соединений, применение которых возможно при осуществлении изобретения, можно привести простые и сложные эфиры, кетоны, лактоны, а также соединения, в состав которых входят атомы N, R и/или S. Предпочтение отдается эфирам дикарбоновых ароматических кислот, таких как фталовая кислота, а также эфирам малоновой, триметилуксусной, янтарной и угольной кислот. Наиболее подходящими являются сложные эфиры следующей формулы:



или разные, линейные или разветвленные алкильные группы C₁₋₁₈, циклоалкильные группы C₃₋₁₈, или арильные группы C₆₋₁₈, или алкиларилы, либо арилалкилы C₇₋₁₈, и где R₁ или R₂ могут также представлять собой водород. В частном случае, R может быть метилом, а R₁ и R₂ могут представлять собой одинаковые или разные радикалы из ряда

этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, третичный бутил, неопентил, изопентил, фенил, бензил или циклогексил. Особыми сложными эфирами являются диизобутил, диоктил и дифенилфталат, бензил-бутилфталат, диизобутил- и диэтилмалонат, этиловый эфир триметилуксусной кислоты, этилфенилкарбонат, дифенилкарбонат.

Представителями простых эфиров являются 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-bis

(циклогексилметил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-bis (циклогексил)-1,3-диметоксипропан.

Содержание магния в оксидах (после обработки соединением магния) колеблется от 0,5 до 20 мас. в компонентах катализатора отношение Mg/Ti составляет от 0,5 до 8.

Электронно-донорное соединение вводят, как правило, в количестве от 5 до 20% в частности от 10 до 15% на 1 г · ат магния. Общее содержание галида магния, галида или галоген-алкоголята титана и электронно-донорного соединения в компоненте катализатора колеблется от 5 до 60 мас.

Удельная поверхность (по оценке BET-методом) компонента катализатора принимает, как правило, значения выше 100 м²/г; в частном случае колеблется в пределах от 100 до 300 м²/г.

Компоненты катализаторов образуют, в сочетании с соединениями алкилалюминия, предпочтительно триалкилалюминия, катализаторы, применяемые для полимеризации олефинов типа CH₂=CHR, где R это водород, или алкид с 1-6 атомами углерода, или арил, а также смесей олефинов, в которых присутствуют, но не обязательно, наибольшие количества диенов. В качестве соединений триалкилалюминия можно назвать триэтил-Аl, триизобутил-Аl, три-н-бутил-Аl, а также линейные или циклические соединения, в составе которых имеется два или более атомов Al, связанных мостиковой связью с атомами O или N либо с группами SO₄ и SO₃. Могут быть также использованы соединения типа AIR₂OR', где R' представляет собой радикал арил, замещенный в положении 2 и/или 6, а R радикал, в составе которого от 1 до 6 атомов углерода, а также соединения типа AIR₂H. Соединения алкилалюминия вводятся при соотношении Al/Ti в общем случае от 1 до 1000. Во многих случаях рекомендуется, с целью повышения стереоспецифичности катализатора, использовать, одновременно с соединением алкилалюминия, электронно-донорное соединение в количестве 0,01-0,25 моль на 1 моль соединения алкил-Аl.

Электронно-донорное соединение выбирают из простых или сложных эфиров или соединений кремния, в структуре которых имеется хотя бы одна связь SiOR (R радикал гидрокарбил), а также может быть использован 2,2,6,6-тетраметилпиперидин. В случаях, когда компонент катализатора содержит эфир ароматической дикарбоновой кислоты, например фталовой, или эфир малоновой, малеиновой, триметилуксусной, янтарной или угольной кислоты, то электронно-донорское соединение, которое

предполагается использовать совместно с соединением алкилалюминия, выбирают предпочтительно среди соединений кремния, в структуре которых имеется хотя бы одна связь SiOR. Примерами указанных соединений могут служить фенилтриэтоксисилан, дифенилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан. При наличии в составе компонента катализатора простого эфира его стереоспецифичность значительно возрастает, так что отпадает необходимость во введении совместно с соединением алкилалюминия электронно-донорного соединения.

Согласно известным способам, полимеризация олефинов осуществляется либо в жидкой фазе, а именно в среде жидкого мономера или в растворе мономера в инертном углеводородном растворителе, либо в газовой фазе, либо представляет собой комбинацию стадий, протекающих в жидкой и газовой фазах. Температура полимеризации колеблется от 0 до 150 °С, предпочтительно от 60 до 100 °С, давление от атмосферного до избыточного.

Предлагаемые катализаторы применяются и при гомополимеризации, и при сополимеризации олефинов. Что касается сополимеризации, то их можно использовать для получения, например, нерегулярно-кристаллических сополимеров пропилена с меньшими количествами этилена и, возможно, бутена и других более высокоатомных альфа-олефинов или эластомеров-сополимеров этилена с пропиленом, включающих, но не обязательно, малые количества диена (бутадиена, гексадиена-1,4).

Предлагаемые катализаторы могут также использоваться в процессах последовательной полимеризации пропилена и смесей пропилена и этилена и/или бутена и аналогичных более высокоатомных альфа-олефинов с целью получения полипропилена требуемой ударной вязкости. Обнаружено, что катализаторы, полученные из компонентов, в состав которых входят известные простые эфиры, особенно подходят для получения аморфных сополимеров этилена с пропиленом, содержащих, но не обязательно, небольшие количества диена, это представляет отдельный аспект предлагаемого изобретения.

Катализаторы можно предварительно, до начала полимеризации, привести в контакт с небольшим количеством олефинов (предварительная полимеризация), что осуществляется либо в суспензии в углеводородном растворителе (гексан, гептан и т. д.), проводя затем полимеризацию при температуре от комнатной до 60 °С, что дает количество полимера, в 0,5-3 раза превышающее вес твердого компонента катализатора, либо в жидком мономере, что дает до 1000 г полимера на 1 г твердого компонента.

Пример 1. Синтез компонента катализатора.

В реактор емкостью 0,350 л, снабженный фильтрующей перегородкой и приспособлением для выгрузки со дна,

поместили 5 г оксида кремния марки Grace Davison 952, обладающего следующими характеристиками: удельная поверхность 290 м²/г, пористость (измеренная по азоту) 1,53 см³/г, содержание Н₂О по Фишеру 4,3% а также 40 мл гексана. При непрерывном перемешивании суспензии ввели по каплям 12 мл 3 М раствора MeMg Br в этиловом эфире (в течение около 40 мин). Затем суспензию в течение 1 ч нагревали с обратным холодильником. Далее охладили до комнатной температуры и отфильтровали, после чего твердый продукт промыли 5 раз 120 мл гексана. Опять отфильтровывали твердые и высушили в токе азота в течение 1,5 ч при 70 °С. Состав полученного таким образом твердого продукта приведен в табл. 1. 5 г твердого компонента катализатора поместили в тот же самый ранее использованный реактор. Ввели 200 мл TiCl₄ при комнатной температуре и, при непрерывном перемешивании, быстро подняли температуру до 70 °С, после чего ввели

2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксиропан (ДМП) в молярном соотношении 1:3 по отношению к содержанию Mg в компоненте катализатора. Температуру подняли до 100 °С и продолжили нагрев в течение 2 ч. Затем отфильтровывали, добавили 200 мл TiCl₄ и повторили обработку при 100 °С в течение 2 ч. И последнее: после удаления TiCl₄ фильтрованием промыли твердый продукт гексаном дважды при 60 °С и три раза при комнатной температуре, затем высушили, как было описано. Состав компонента катализатора приведен в табл. 1.

Полимеризация пропилена.

В автоклав емкостью 4 л, снабженный системами термостатирования и перемешивания, ввели при 30 °С в легком токе пропилена 75 мл гексана, в котором содержалось 7 ммоль триэтил-Аl, и компонент катализатора, подвергнутый в течение примерно 5 мин предварительной полимеризации в указанном в табл. 2 количестве. Автоклав закрыли и ввели 1,6 нл водорода. Включили перемешивающее устройство и ввели 1,2 кг жидкого пропилена, после чего температуру подняли до 70 °С. Автоклав выдерживали в указанных условиях в течение 2 ч, затем перемешивание прекратили и быстро удаляли непрореагировавший пропилен. Далее охладили автоклав до комнатной температуры, извлекли полимер и сушили его в печи при 70 °С в течение 3 ч в токе N₂. Выход продукта определяли как 1 кг полимера/г компонента катализатора. Изотактический показатель определяли как процент полимера, не растворимый в ксилоле при 25 °С. Показатель плавления и насыпную массу определяли соответственно по методу ASTM D-1238, L, и D 1895. Результаты полимеризации приводятся в табл. 2.

Примеры 2-5. Процесс проводили в соответствии с примером 1, с той же разницей, что кремнезем предварительно прокачивали в течение 7 ч в токе безводного N₂ при температуре 800, 500, 250 и 150 °С соответственно. Состав компонента катализатора приведен в табл. 1, результаты полимеризации в табл. 2.

Примеры 6-8. В этих примерах использовали кремнезем, обогащенный водой с помощью обработки влажным азотом. Полученные в отношении компонента катализатора и полимеризации результаты приводятся соответственно в табл. 1 и 4.

Примеры 9-10. Импрегнирование кремнезема и синтез катализатора осуществляли по примеру 1, с той разницей, что в данном случае в качестве электронно-донорного соединения использовали диизобутилфталат и полимеризацию проводили с использованием смеси триэтил-Аl/ДФМС (дифенилдиметоксисилан) в молярном отношении 20/1 вместо одного триэтилалюминия.

Примеры 11-13. Процесс осуществляли в описанных в примере 1 условиях, но для импрегнирования кремнезема использовали перечисленные в табл. 3 реактивы Гриньяра. Результаты полимеризации указаны в табл. 4.

Пример 14 и сравнительный пример 1. Условия проведения процесса соответствуют примеру 1, но были взяты соответственно недостаток (пример 14) и избыток (сравнительный пример 1) соединения Гриньяра. Результаты полимеризации см. в табл. 4.

Пример 15. Условия процесса совпадают с описанными в примере 1, использовали непрокаленный SiO₂, но вводили 20 ммоль соединения Гриньяра (Bu MgCl) на грамм оксида кремния. Данные, полученные о составе катализатора и результатах полимеризации, даны в табл. 3 и 4.

Примеры 16-17. Компоненты катализатора приготовили по методике, описанной в примере 1, но использовали кремнезем высокой и низкой пористости, проводимый фирмой PQ Corporation (марки 988-1M и 850-40-5 с характеристиками, соответственно: удельная поверхность (БЕТ) 282 м²/г и пористость 2,75 см³/г, удельная поверхность 410 м²/г и пористость 1,37 см³/г). Результаты полимеризации приводятся в табл. 4.

Пример 18. Для полимеризации этилена использовали 45 г компонента катализатора, приготовленного согласно примеру 1, с указанными ниже модификациями. В автоклав емкостью 2,5 л, снабженный системами термостатирования и перемешивания, который предварительно наполнили при 50 °С азотом и затем водородом, поместили при температуре 45 °С 850 мл 0,0025 М раствора триизобутилалюминия в безводном гексане. После чего ввели в легкий ток Н₂ 50 г компонента катализатора, приготовленного описанным выше способом, в виде суспензии в 150 см³ того же раствора. Автоклав закрыли, включили перемешивание и быстро подняли температуру до 75 °С. Затем ввели водород до давления 4,5 бар, а затем этилен до давления 11,5 бар. Такие условия поддерживали в течение 3 ч, непрерывно восполняя затраченный этилен. По завершении процесса его выпустили и охладили до комнатной температуры. Полимер извлекали с помощью фильтрования и затем высушили при 70 °С в токе азота в

течение 3 ч. Результаты полимеризации приведены в табл. 4.

Примеры 19-20. В описанный в примере 1 автоклав, предварительно наполненный током пропана при 70°C в течение 40 мин и охлажденный затем до 30°C, ввели в токе пропана 10 см³ безводного гексана, в котором содержалось 0,96 г триэтил-АI и определенное количество компонента катализатора, которые указаны в табл. 4. Затем ввели 800 г пропана, одновременно включив перемешивание. Быстро подняли температуру до 75°C, после чего последовательно ввели 2 атм. Н₂, 250 г бутена-1 и этилена, в результате чего установилось давление 34 бар. Эти условия поддерживали в течение 2 ч, непрерывно восполняя падение давления за счет введения смеси этилен-бутилен, состав которой по массе равен 10/1. В конце эксперимента осуществили быстрое снижение давления, после чего охладили автоклав до комнатной температуры. Полученный полимер сушили при температуре 70°C в атмосфере N₂ в течение 4 ч. Результаты эксперимента по полимеризации приведены в табл. 4.

Пример 21. В остальной реактор объемом 1,35 л, снабженный якорной мешалкой и наполненный предварительно газообразным пропиленом при комнатной температуре, ввели в токе пропилен 5 см³ гексана, в котором содержалось 0,6 г триэтил-АI и 104 мг компонента катализатора, полученного в примере 1. Затем добавили смесь, состоящую из 22,3 г пропилен, 4,4 г этилена и 0,44 г 1,4-гексадиена (76% транс-изомера). Соответствующее давление составило 11 бар. Температуру быстро подняли до 35°C и поддерживали на этом уровне в течение 4 ч, непрерывно компенсируя падение давления за счет введения смеси пропилен (1,4-гексадиен) этилен в массовом соотношении 67:3:30. По завершении процесса удалили непрореагировавшие газообразные мономеры, наполнили автоклав N₂ и извлекли полимер, последний затем, после введения 0,1% ВНТ, высушили в токе азота при 60°C в течение 2 ч. Таким образом, было получено 135 г полимера (что соответствует выходу 1,3 кг полимера/г компонента катализатора) в виде легких сферических частиц следующего состава, мас. этилен-пропилен-гексадиен 35,1: 63: 1,9. Для выяснения механических характеристик полимер подвергали вулканизации (после гомогенизации в каландре при 800°C в течение 10 мин) в пластинчатом прессе при 160°C в течение 30 мин в смеси следующего состава, Полимер 51,35 ZnO 2,57 Стеариновая кислота 0,51 Сажа 28,24 100 М масла Cortis 14,50 Моносульфид тетраметилтиоурата 0,77 Меркаптобензотиазол (МБТ) 0,39 Сера 0,77

Усадка при 100% растяжении составила 8,4; предел прочности на растяжение составил 11,3 МПа, а удлинение при разрыве 440%

Сравнительный пример 2. Методика эксперимента соответствовала описанной в примере 1, с той разницей, что в качестве

соединения магния использовался диалкил (марки ВЕМ фирмы Texas Alkyls). Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Сравнительный пример 3. Компоненты катализаторов приготовили по примеру 1, используя кремнезем марки Davison 952, прокаленный в течение 7 ч при 150°C. Однако обработку TiCl₄ проводили в отсутствие электронно-донорного соединения. Состав компонента катализатора приводится в табл. 3. Полученный компонент катализатора испытывали в эксперименте полимеризации пропилен, используя, в соответствии с методиками примеров 9 и 10, смесь триэтил-АI/ДФМС. Результаты эксперимента см. в табл. 4.

Пример 22. С целью доведения содержания свободной воды до 3,55% (что соответствует 2,04 ммоль/г Al₂O₃), 5 г Al₂O₃ марки AKZO Ketjen В (в кристаллической форме псевдобемита) с характеристиками: удельная поверхность 266 м²/г, пористость 0,64 см³/г и содержание воды (по К. Фишеру) 17% подвергли предварительной обработке при 100°C под вакуумом (1 ч при давлении 100 Торр и 1 ч при 10 Торр), а затем импрегнировали 3 М раствором MeMgCl и THF (6 ммоль/г Al₂O₃) в соответствии описанной в примере 1 методикой. Далее провели обработку TiCl₄ и ДМП. Полученный таким способом катализатор используется в процессе полимеризации пропилен, как и в примере 1. Результаты проводятся в табл. 5 и 6.

Пример 23. Осуществили процесс по примеру 1, за исключением того, что в данном случае Al₂O₃ сначала подвергли прокаливанию в течение 6 ч при 800°C (кристаллическая γ-форма), а затем воздействию воздуха в течение 5 мин, что имело целью доведение содержания свободной воды до 4,9% (это равно 2,85 ммоль/г Al₂O₃). Результаты проводятся в табл. 5-7.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ C₂ - C₄-альфа-олефинов и сополимеризации их между собой или гексадиеном взаимодействием двуокиси кремния или окиси алюминия, содержащих 0,7-2,5 ммоль на 1 г окисла поверхностных гидроксильных групп, с раствором соединения магния общей формулы



где R метил;
Н пропил или бутил,
Х хлор, бром,

в алкиловом эфире с последующей обработкой полученного твердого носителя тетрахлоридом титана и электронодонором, выделением, промывкой и сушкой полученного твердого осадка и взаимодействием его с триалкиалюминием, отличающийся тем, что в качестве электронодонора используют 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан или диизобутилфталат, осуществляют последовательно обработку твердого носителя первой порцией тетрахлорида титана, электронодонором и второй порцией тетрахлорида титана и процесс проводят при молярном отношении соединения магния: общее количество гидроксильных групп,

введенных с окислом, от 0,9 до 4,3 электронодонор: соединение магния 0,3, содержание соединения магния 1,08 20,00 ммоль на 1 г окисла и молярном отношении тетрахлорид титана: соединение магния по крайней мере 1 1,2.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют двуокись кремния и окись

алюминия, содержащие 0,05 8,90 ммоль химически не связанной воды на 1 г окисла.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие твердого осадка с триалкилалюминием осуществляют в присутствии дифенилдиметоксисилана в количестве 0,05 моль на 1 моль триалкилалюминия.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Приготовление компонента катализатора

Пример	SiO ₂			Соединение магния		Носитель, мас. %			Компонент катализатора, мас. %			
	Предварительная обработка	H ₂ O ммоль/г	-ОН, ммоль/г	Тип	ммоль/г SiO ₂	Mg	Si/Vr	Эфир	Ti	Mg	Si/Vr	Тип донора электронов
1		2,4	2,5	MeMg Vr/Et ₂ O	7,2	9,5	-/30,8	3,8	3,75	8,4	26,5/8,8	ДМР ⁽¹⁾ 6,0
2	800°С x 7 ч	Отсутствует	0,7	"-	1,08	1,75	-/6,4	3,0	2,75	1,75	10/-	ДМР ⁽¹⁾ 2,0
3	500°С x 7 ч	"-	1,07	"-	1,54	2,9	-/9,8	3,8	4,0	2,45	15/-	ДМР ⁽¹⁾ 2,7
4	250°С x 7 ч	"-	1,75	"-	1,8	3,6	-/11,9	3,3	4,4	2,95	16,5/-	ДМР ⁽¹⁾ 2,8
5	150°С x 8 ч	0,05	2,1	"-	3,6	6,6	-/23,9	4,8	4,2	6,15	23,1/4,9	"- 4,0
6	+H ₂ O	4,2	2,5	"-	8,6	11,5	-/37,0	6,5	3,85	10,65	37,3/4,8	"- 4,1
7	+H ₂ O	5,5	2,5	"-	10,3	11,15	-/34,8	5,2	3,85	10,25	32,7/9,35	"- 4,8
8	+H ₂ O	8,9	2,5	"-	13,1	11,15	-/34,8	3,3	3,75	10,0	32,6/5,25	"- 3,9
9		2,4	2,5	"-	6,0	4,55	/17,7		4,15	6,6	29,3/-	ДІВР ⁽²⁾ 6,8
10	800°С x 7 ч	Отсутствует	0,7	"-	3,0	4,55	/17,7		4,35	4,1	32,5/-	"- 8,0

(1) ДМР -2-Изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан.

(2) ДІВР - Диизобутилфталат.

Таблица 2

Результаты полимеризации

Пример	Компонент катализатора, мг	Полимер	Выход, кг полим./г кат.	Остаточн. хлор (млнд)	Не растворим в ксилоле, мас. %	МIL, дг/мин	Насыпная масса (утрамбованная), г/см ³
1	21	555	26,4	10,2	96,1	6,6	0,435
2	24,5	170	7,0	13,0	97,1	4,9	0,35
3	21,5	240	11,2	12,0	97,3	4,2	0,43
4	27,5	400	14,5	9,0	97,8	5,7	0,43
5	19,8	440	22,2	10,3	97,0	7,4	0,44
6	19,8	560	28,2	12,9	94,5	8,8	0,415
7	18	460	25,2	11,8	94,5	14,0	0,42
8	21	515	24,5	13,0	94,0	Не опред.	
9	27	345	12,8	23,8	95,5	5,5	0,445
10	57	465	8,15	25,7	96,0	3,2	0,46

Приготовление компонентов катализаторов

При- мер	SiO ₂		Соединение магния		Носитель, мас. %			Компонент катализатора, мас. %				
	Предвари- тельная обработка	H ₂ O ммоль/г	-ОН, ммоль/г	Тип	SiO ₂ ммоль/г	Mg	Cl/Br	Эфир	Ti ³⁺	Mg	Cl/Br	Тип донора электронов
11	Отсутствует	2,4	2,5	PtMgCl/Et ₂ O	6,0	11,6	18,5/-	3,0	4,25	9,5	27,6/-	ДМР 7,0
12	"	2,4	2,5	BuMgCl/THF	6,8	10,5	12,55/-	14,3	4,45	7,95	31,6/-	ДМР 4,0
13	"	2,4	2,5	MeMgCl/THF	8,6	9,35	12,55/-	14,2	3,9	7,5	31,8/-	ДМР 4,4
14	"	2,4	2,5	MeMgCl/Et ₂ O	4,3	5,3	-/20,5	3,5	4,4	5,1	22,5/1,4	ДМР 4,4
15	"	2,4	2,5	BuMgCl/THF	20	10,0	19,2/-	29	4,95 (0,5)	9,3	36,5/-	ДМР 6,2
1	"	2,4	2,5	MeMgCl/Et ₂ O	10,8	10,0	-/31,5	5,5	4,4(0,55)	9,1	23,2/18,2	ДМР 3,7
2	"	2,4	2,5	BEM	2,9	4,25	-	-	5,05	3,1	17,4/-	ДМР 1,2
16	"	1,64	-	MeMgCl/Et ₂ O	7,7	10	-/26,15	5,6	3,8	7,65	28/4,3	ДМР 5,2
17	"	4,6	-	MeMgCl/Et ₂ O	9,0	10,6	-34,3	12,0	4,55	10,3	36,8/3,1	ДМР 6,4
3	150°C x 7 ч	0,11	2,1	MeMgCl/THF	5,2	5,2	8,6/-	5,8	6,05(0,4)	4,3	25,3/-	Нет -

Результаты полимеризации

Пример	Компонент катализатора по примеру	Компонент катализатора, мг	Полимер, г.	Выход, кг пол / г кат.	Остаточн. хлор (млнд)	Не растворим в ксилоле, мас. %	MI, дг/мин	Насыпная масса (утрабованная), г/см ³
11	11	25,2	555	22,0	12	97,0	6,2	0,425
12	12	22,5	561	26,0	10,4	97,0	12,0	0,445
13	13	20,8	500	24,0	12,5	96,7	9,1	0,415
14	14	21,3	400	18,8	11,3	97,1	5,2	0,45
15	15	17,2	450	26,1	10,1	97,5	2,5	0,435
Сравн. 1	Сравн. 1	25	283	11,3	28	92,5	13	0,42
"- 2	"- 2	38	120	3,15	55	94,5	13	0,19
16	16	20,4	500	24,5	10,4	97,7	8,8	0,46
17	17	19	505	26,5	14,4	97,1	6,4	0,345
18	1	45	167	3,7			MIЕ-0,4	Не опред.
19	1	24	250	10,4			MIЕ-0,22	0,9155*
20	6	20	244	12,2			MIЕ-0,27	0,9165*
Сравн. 3	Сравн. 3	25	300	12	27,5	85,2	22	0,33

* Плотность полимера в г/см³.

Таблица 5

Компонент катализатора

Пример	Al ₂ O ₃		MeMgCl ммоль/г	Носитель, %			Компонент катализатора, %				Тип донора
	H ₂ O, ммоль/г	ОН, ммоль/г		Mg	Cl	THF	Ti	Mg	Cl	Донор	
22	2.04	-	6.0	9.9	15.45	17.1	2.5	8.95	36.4	5.9	ДМР
23	2.85	-	6.7	10.3	15.1	17	2.5	9.3	34.4	6.5	ДМР

Таблица 6

Результаты полимеризации

Пример	Компонент катализатора	Полимер, г	Выход, кг/г	Остаточный хлор, млнд	Не растворим в ксилоле, мас. %	MIL, дг/мин	Насыпная масса г/см ³
22	20	438	21,9	14,2	96,9	6,2	0,40
23	22	476	21,6	13,6	97,0	8,2	0,40

Таблица 7

Получение компонента катализатора

Пример	Вид соединения MgRX	Вид донора	Молярное отношение донор/MgRX	Окись металла: (если не указано особо) ммоль H ₂ O/г SiO ₂ ммоль -OH/г SiO ₂	Молярное соотношение -OH + H ₂ O
1	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	2,4	1,5
2	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	0	1,5
3	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	0	1,4
4	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	0	1
5	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	0,05	1,7
6	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	4,2	1,3
7	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	5,5	1,3
8	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	8,9	1,1
9	CH ₃ MgBr	DIBP	0,3	2,4	1,2
10	CH ₃ MgBr	DIBP	0,3	0	4,3
11	C ₃ H ₇ MgCl	DMP	0,3	2,4	1,2
12	C ₃ H ₉ MgCl	DMP	0,3	2,4	1,4
13	CH ₃ MgCl	DMP	0,3	2,4	1,7
14	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	2,4	0,9
15	C ₃ H ₉ MgCl	DMP	0,3	2,4	4
Сравн. 1	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	2,4	2,2
Сравн. 2	C ₄ H ₉ MgC ₂ H ₅	DMP	0,3	2,4	0,6
16	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	1,6	-
17	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	4,6	-
Сравн. 3	CH ₃ MgCl	Нет	-	0,1	2,35
18-19	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	2,4	1,5
20	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	4,2	1,3
21	CH ₃ MgBr	DMP	0,3	2,4	1,5
22	CH ₃ MgCl	DMP	0,3	2,04(Al ₂ O ₃)	-
23	CH ₃ MgCl	DMP	0,3	2,85(Al ₂ O ₃)	-

DMP - 2-изопропил-2-изопентил-1,4-диметоксипропан
 DIBP - диизобутилфталат