

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034591**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.25

(51) Int. Cl. **C08F 4/656** (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201790849

(22) Дата подачи заявки
2015.10.12

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ(31) **14189160.6**(32) **2014.10.16**(33) **EP**(43) **2017.08.31**(86) **PCT/EP2015/073577**(87) **WO 2016/058999 2016.04.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Сметс Реми Питер Тересиа, Чань
Роберт Леп Ки, Фридерихс Николас
Хендрика (NL)**

(74) Представитель:

Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(56) WO-A2-2013087185
EP-A1-2284199
WO-A1-2009112254
WO-A2-2004018529
EP-A1-1947123

(57) Изобретение относится к каталитической композиции для полимеризации олефинов, в которой катализатор получен с использованием металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I) MeR_nX_{3-n} , где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и средний размер D_{50} частицы катализатора, измеренный согласно ISO13320, составляет от 0,5 до 4,5 мкм. Причем каталитическая композиция содержит продукт, полученный с помощью объединения а) углеводородного раствора, содержащего i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и ii) органическое кислородсодержащее соединение титана; б) раствора, содержащего смесь i) металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I) MeR_nX_{3-n} , где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (I); и ii) кремнийсодержащего соединения формулы R'_mSiCl_{4-m} , где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода; при этом объединение растворов (а) и (б) приводит к образованию суспензии твердых частиц. Изобретение также относится к способу получения указанной каталитической композиции.

B1**034591****034591****B1**

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям для полимеризации олефинов, в частности для получения сверхвысокомолекулярных полиэтиленов, и к способам получения полиолефинов с использованием указанных каталитических композиций, в частности к способам получения сверхвысокомолекулярных соединений, с использованием указанных каталитических композиций.

При производстве полиолефинов с помощью способов гетерогенной каталитической полимеризации полиолефин образуется в виде твердого вещества на частице катализатора. В существующих в уровне техники способах гетерогенной каталитической полимеризации для производства полиолефинов катализатор остается в конечном полимере. В результате этого полученный полиолефин содержит часть каталитического материала. Эти следовые количества каталитического материала могут оказывать влияние на свойства полученного материала из полиолефина и могут оказывать влияние на оборудование, используемое для переработки полиолефина в формованные изделия. Кроме того, более низкие количества катализатора могут приводить к снижению стоимости катализатора на единицу производимого полиолефина. По этим причинам существует реальная потребность в снижении количества каталитического материала, который используется в способах гетерогенной каталитической полимеризации олефинов, при одновременном сохранении возможности работать с высокой производительностью и получать полимеры желаемого качества.

Каталитическое получение полиолефинов хорошо известно из уровня техники. Весьма специфическим классом полиолефинов являются сверхвысокомолекулярные полиэтилены (далее называются УНМВРЕ, СВМПЭ), которые имеют очень высокую среднюю молекулярную массу, находящуюся в диапазоне от примерно 1000000 до намного выше 6000000 г/моль, в то время как полиэтилен высокой плотности (HDPE, ПЭВП), как правило, имеет молярную массу от примерно 50000 до 300000 г/моль. Синтез полимера для получения СВМПЭ описан в *Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews*, vol. C42, No. 3, pp.355-371, 2002. Высокая молекулярная масса дает СВМПЭ уникальное сочетание свойств, делающих его пригодным для областей применения, где марки с более низкой молекулярной массой теряют работоспособность. Среди специфических свойств СВМПЭ находятся, например, очень высокая износостойкость, очень высокая стойкость к ударным нагрузкам, очень высокая вязкость расплава и низкий динамический коэффициент трения.

Вследствие высокой молекулярной массы и высокой вязкости расплава должны использоваться специальные способы переработки, такие как компрессионное прессование и плунжерная экструзия. Вследствие своей высокой молекулярной массы СВМПЭ проявляет плохую текучесть в расплавленном состоянии и, таким образом, его трудно формовать в гранулы. Поэтому продукт должен поставляться в порошковой форме и должен перерабатываться из порошковой формы. Следовательно, свойства порошка в значительной степени определяют способ получения, а также способ превращения порошка в изделие желаемой формы. Наличие такого влияния на возможность переработки материала делает обеспечение получения полимерных частиц желаемой морфологии первостепенным при получении СВМПЭ. Задача заключается в том, чтобы регулировать способ производства СВМПЭ таким образом, чтобы получать полимерные частицы определенного регулируемого размера. Для типичных процедур переработки, таких как плунжерная экструзия и компрессионное прессование, каждая из которых включает спекание частиц порошка, требуются определенный размер и распределение частиц. Это проиллюстрировано в справочнике *Engineered Materials Handbook*, H.L. Stein, vol. 2: *Engineering Plastics*, ASM International, 1999, pp.167-171. Данное спекание может быть достигнуто только тогда, когда достигается плотная упаковка полимерного порошка в пресс-форме. Для этого требуется высокая насыпная плотность порошка. Насыпная плотность СВМПЭ, измеряемая в соответствии с ISO R60, должна предпочтительно быть выше 0,3 г/см³. Средний размер частицы D₅₀, измеряемый в соответствии с ISO-13320, составляет предпочтительно менее 250 мкм, более предпочтительно менее 175 мкм. Частицы порошка таких малых размеров особенно подходят для применений, где требуется равномерное распределение добавок, таких как красители. Поскольку частицы порошка СВМПЭ перерабатываются в твердой фазе, распределение частиц добавки происходит только между частицами твердого полимерного порошка. Это означает, что использование более мелких частиц порошка приводит к улучшенному распределению добавок. В применениях, где распределение добавок оказывает влияние на свойства получаемого формованного изделия, это является особенно важным. Например, в случае распределения добавок, таких как красители, это оказывает существенное влияние на качество получаемого формованного изделия с точки зрения внешнего вида, в частности, когда красители являются пигментами.

В случае гетерогенной каталитической полимеризации олефинов хорошо известно, что форма частиц порошка полимера воспроизводит форму частиц катализатора, что также известно как феномен репликации. В общем случае, когда происходит такая репликация, средний размер частиц полимера пропорционален кубическому корню из выхода по катализатору, т.е. количества граммов полимера, образуемых на 1 г катализатора (см., например, Dall'Occo et al, "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization" (Kaminsky, W.; Sinn, H., Eds.), Springer, 1988, pp.209-222). Вследствие указанной пропорциональности мелкие частицы полимера можно получить при снижении выхода с катализатора, но это обуславливает присутствие нежелательно высоких остаточных количеств катализатора в полимере. Это предъявляет серьезные требования к катализатору, поскольку требуется высокая активность ка-

тализатора в сочетании с размером частиц полимера ниже 250 мкм, предпочтительно ниже 175 мкм.

При гетерогенной каталитической полимеризации олефинов хорошо известно, что частицы полимера могут увеличиваться в размере путем увеличения относительного количества полимера на единицу количества катализатора.

Когда процесс полимеризации регулируют таким образом, чтобы достичь определенного низкого среднего размера частицы D_{50} , использование традиционных каталитических систем будет приводить к нежелательно высоким количествам остатков катализатора в частицах, а также к низкому выходу, определяемому по массе полимера, получаемой на единицу массы катализатора, что делает процесс невыгодным как с точки зрения качества продукта, так и с точки зрения экономичности процесса. Задачей является разработка каталитической композиции с частицами меньшего размера, которая позволяет сохранять выход полимера на единицу массы катализатора на определенном высоком уровне, при одновременном получении катализатора, обладающего активностью, которая является достаточно высокой для осуществления процесса производства СВМПЭ экономичным образом и с получением продукта, имеющего желаемое качество.

Каталитические системы для получения СВМПЭ описаны в различных публикациях. Например, в EP 2279215 описана каталитическая система, содержащая продукт реакции, полученный с помощью взаимодействия углеводородного раствора, содержащего органическое кислородсодержащее соединение магния или галогенсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, и смеси соединения металла III группы, содержащего углеводородный фрагмент, и соединения кремния, и использование таких систем для получения СВМПЭ с целью производства СВМПЭ при высокой активности катализатора и желаемом размере частиц. Однако частицы катализатора, полученные в соответствии с примерами, имеют относительно большие размеры.

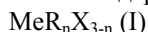
В US 6511935 описаны каталитические системы, полученные из жидкого комплекса, содержащего соединение магния и соединение титана, который обработан донором электронов и который приводится в контакт с галогенидом органоалюминия, таким как дихлорид изобутилалюминия, в результате чего образуется осажденный твердый продукт. Однако частицы катализатора, полученные в соответствии с примерами, имеют относительно большие размеры.

В EP 523657 описаны каталитические системы для использования при получении СВМПЭ, которые получают путем первоначального приготовления раствора соединения магния и соединения титана и последующей реакции с галогенирующим агентом, таким как SiCl_4 . Катализатор согласно данной публикации синтезируют с помощью сложного и длительного способа, и частицы катализатора, полученные в соответствии с примерами, имеют относительно большие размеры.

Задачей настоящего изобретения является создание каталитической композиции, которая подходит для получения СВМПЭ со средним размером частицы порошка D_{50} менее 175 мкм, высоким выходом продукта на единицу массы катализатора, высокой производительностью, определяемой как активность катализатора, и небольшим количеством следов катализатора в продукте. Другой задачей настоящего изобретения является предложить способ для получения такой каталитической композиции. Еще одной задачей настоящего изобретения является предложить способ получения полиолефинов с использованием указанной каталитической композиции.

Это достигается с помощью каталитической композиции, отличающейся тем, что:

а) катализатор получен с использованием металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и

б) средний размер D_{50} частицы катализатора, измеренный в соответствии с ISO 13320, составляет от 0,5 до 4,5 мкм;

при этом каталитическая композиция содержит продукт, полученный с помощью объединения:

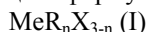
а) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединения титана;

б) раствора, содержащего смесь:

i) металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (I); и

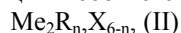
ii) кремнийсодержащего соединения формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$, где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом объединение растворов (а) и (б) приводит к образованию суспензии твердых частиц.

Предпочтительно средний размер частицы D_{50} катализатора, полученного по настоящему изобретению, составляет от 0,5 до 4,0 мкм, более предпочтительно от 1,5 до 4,0 мкм, еще более предпочтительно от 2,5 до 4,0 мкм, в альтернативном случае от 2,5 до 3,5 мкм. В качестве альтернативы средний размер

частицы D_{50} катализатора, полученного по настоящему изобретению, составляет от 0,5 до 3,5 мкм. Такие средние размеры частиц могут, например, способствовать увеличению выхода и активности катализатора и могут обеспечивать получение СВМПЭ, имеющего низкий средний размер частицы и высокое напряжение при удлинении.

Димер соединения формулы (I) относится к композиции, полученной с помощью реакции двух соединений формулы (I) с получением композиции в соответствии с формулой (II)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n' составляет 4.

Другой вариант осуществления изобретения относится к способу получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, отличающемуся тем, что он включает объединение:

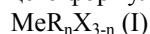
a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего смесь:

i) металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащего соединения формулы R'_mSiCl_4 , где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом объединение растворов (a) и (b) приводит к образованию суспензии твердых частиц.

В предпочтительном варианте осуществления изобретение относится к способу получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, отличающемуся тем, что он включает объединение:

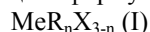
a) углеводородного раствора, содержащего:

i) магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

ii) органическое кислородсодержащее соединение титана;

b) раствора, содержащего смесь:

i) металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)

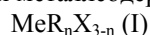


где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (I); и

ii) кремнийсодержащего соединения формулы R'_mSiCl_4 , где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом объединение растворов (a) и (b) приводит к образованию суспензии твердых частиц, и при этом

a) катализатор получен с использованием металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (I); и

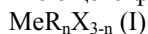
b) средний размер D_{50} частицы катализатора составляет от 0,5 до 4,5 мкм.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления магнийсодержащее соединение выбрано из органических кислородсодержащих соединений магния и галогенсодержащего соединения магния. Предпочтительно магнийсодержащее соединение выбрано из органических кислородсодержащих соединений магния. Подходящие органические кислородсодержащие соединения включают алкоксиды, такие как метилат магния, этилат магния и изопропилат магния, а также алкилалкоксиды, такие как этилэтилат магния. Предпочтительно органическое кислородсодержащее соединение магния представляет собой этилат магния. Подходящие галогенсодержащие соединения магния включают дигалогениды магния и комплексы дигалогенидов магния, в которых галогенид предпочтительно представляет собой хлорид. Наиболее предпочтительно галогенсодержащий комплекс магния представляет собой дихлорид магния.

Галоген выбран из хлора, брома или йода, предпочтительно хлора.

Углеводородный раствор из органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана может быть получен при использовании алифатических или ароматических углеводородов в качестве растворителя. Предпочтительно углеводородный раствор из органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана может быть получен при использовании алифатических углеводородов в качестве растворителя. Предпочтительно указанные углеводороды выбран из гептана, гексана, пентана, октана или их смесей, в том числе их изомеров.

В другом предпочтительном варианте осуществления каталитическая композиция получена при использовании металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



или димера соединения формулы (I),

где

R представляет собой изобутил,

металл Me представляет собой алюминий,

галоген X представляет собой хлор, бром или йод.

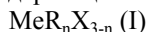
В предпочтительном варианте осуществления n в формуле (I) равно 2. В предпочтительном варианте осуществления R в формуле (I) представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 4 атома углерода.

В предпочтительном варианте осуществления металлсодержащее соединение выбрано из дихлорида н-бутилалюминия, дихлорида изобутилалюминия, хлорида диизобутилалюминия, хлорида ди-н-бутилалюминия, хлорида сесквиизобутилалюминия или их смесей. Предпочтительно металлсодержащее соединение представляет собой хлорид диизобутилалюминия. Использование таких металлсодержащих соединений может, например, способствовать увеличению активности катализатора. Использование таких металлсодержащих соединений может, например, способствовать повышению выхода полимера.

Металлсодержащее соединение может, например, быть хлоридом диизобутилалюминия.

Органическое кислородсодержащее соединение титана выбрано из алкоксидов титана, феноксидов титана, оксиалкоксидов титана, конденсированных алкоксидов титана, карбоксилатов титана и енолятов титана. Предпочтительно органическое кислородсодержащее соединение титана представляет собой алкоксид титана. Предпочтительно алкоксид титана выбран из $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$. Наиболее предпочтительно соединение титана представляет собой $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

Молярное отношение металла в металлсодержащем соединении, имеющем формулу (I)



к органическому кислородсодержащему соединению титана предпочтительно составляет от 0,01 до 0,5, более предпочтительно от 0,1 до 0,4 и еще более предпочтительно от 0,1 до 0,35.

Молярное соотношение магния к титану предпочтительно ниже чем 3:1 и более предпочтительно составляет от 0,2:1 до 3:1.

Молярное отношение углеводородного фрагмента R в металлсодержащем соединении (I) к титану в кислородсодержащем соединении титана может, например, составлять от 0,10 до 0,60, предпочтительно от 0,20 до 0,40. Это может, например, способствовать уменьшению размеров частиц катализатора.

Молярное отношение металла в металлсодержащем соединении, имеющем формулу (I), к органическому кислородсодержащему соединению титана, может, например, быть ниже, чем молярное отношение углеводородного фрагмента R в металлсодержащем соединении (I) к титану в кислородсодержащем соединении титана. Это может, например, способствовать уменьшению размеров частиц катализатора.

Молярное отношение хлора из кремнийсодержащего соединения $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ к магнию предпочтительно выше 2, более предпочтительно выше 3 и еще более предпочтительно выше 4.

Молярные отношения, представленные выше, основаны на молярных количествах соединений, вводимых в синтез катализатора.

Кремнийсодержащее соединение формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ выбрано из диметилдихлорсилана, диэтилдихлорсилана, изобутилметилдихлорсилана, диизопропилдихлорсилана, диизобутилдихлорсилана, изопропилизобутилдихлорсилана, дициклопентилдихлорсилана, циклогексилметилдихлорсилана, фенилметилдихлорсилана, дифенилдихлорсилана, метилтрихлорсилана, этилтрихлорсилана, н-пропилтрихлорсилана, изопропилтрихлорсилана, н-бутилтрихлорсилана, изобутилтрихлорсилана, н-пентилтрихлорсилана, н-гексилтрихлорсилана, н-октилтрихлорсилана, изооктилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана или тетрахлорсилана. Предпочтительно кремнийсодержащее соединение формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_4$ представляет собой тетрахлорсилан.

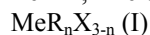
В предпочтительном варианте осуществления в способе получения полиолефинов, использующем катализаторы по настоящему изобретению, используют сокатализатор. Сокатализатор предпочтительно представляет собой алюмоорганическое соединение, имеющее формулу AlR''_3 . Предпочтительно R'' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий 1-10 атомов углерода. Подходящие примеры алюмоорганических соединений формулы AlR''_3 включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-гексилалюминий и триоктилалюминий.

Другой задачей изобретения является предложить способ получения полиолефинов, использующий такие каталитические композиции.

В предпочтительном варианте осуществления полиолефин выбран из линейного полиэтилена низкой плотности, полиэтилена средней плотности, полиэтилена высокой плотности, сверхвысокомолекулярного полиэтилена или полиолефиновых эластомеров. Наиболее предпочтительно полиолефин представляет собой СВМПЭ. Предпочтительно выход, определяемый по массе СВМПЭ полимера, получаемой на единицу массы катализатора, используемого в способе, составляет более 15 кг полимера на 1 г катализатора, еще более предпочтительно более 20 кг полимера на 1 г катализатора, и средний размер

частицы D_{50} сверхвысокомолекулярного порошка составляет менее 175 мкм, предпочтительно менее 150 мкм.

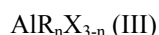
Катализатор настоящего изобретения может быть получен, например, сперва с помощью реакции между алкоксидом магния и алкоксидом титана, за которой следует разбавление углеводородным растворителем, приводящее в результате к образованию растворимого комплекса, состоящего из алкоксида магния и алкоксида титана, и затем с помощью реакции между углеводородным раствором указанного комплекса и смесью металлосодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и

кремнийсодержащего соединения формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$, где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода.

Предпочтительно указанное металлосодержащее соединение представляет собой соединение алюминия, имеющее формулу (II)



где X представляет собой галоген, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димер соединения формулы (II). Предпочтительно это соединение алюминия используется в виде раствора в углеводороде. Любой углеводород, который не реагирует с соединением алюминия, является подходящим для использования в качестве растворителя.

Соединение алюминия может присутствовать в виде димера соединения алюминия, имеющего формулу (II).

Последовательность добавления может представлять собой или добавление углеводородного раствора, содержащего органическое кислородсодержащее соединение магния и органическое кислородсодержащее соединение титана, в смесь соединения алюминия формулы (II) и кремнийсодержащего соединения формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$, или наоборот.

Температура для этой реакции может быть любой температурой ниже температуры кипения используемого углеводорода.

Комнатная температура в настоящем изобретении понимается равной 20°C.

В реакции углеводородного раствора органического кислородсодержащего соединения магния и органического кислородсодержащего соединения титана со смесью соединения алюминия формулы (II) и кремнийсодержащего соединения формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ твердое вещество выпадает в осадок, и полученную после реакции осадения смесь нагревают в течение некоторого периода времени для завершения реакции. После окончания реакции осадок отфильтровывают и промывают углеводородом. Также могут использоваться и другие средства отделения твердых веществ от разбавителей и последующие промывки, как например, несколько стадий декантации. Все стадии должны осуществляться в инертной атмосфере азота или другого подходящего инертного газа.

Существенно, чтобы соединение металла формулы $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ и кремнийсодержащее соединение формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ использовались в виде смеси в реакции с углеводородным раствором, вместо отдельного или последовательного введения этих соединений, поскольку только процедура, в которой соединение металла формулы $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ и кремнийсодержащее соединение формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$ используются в виде смеси, приведет к желаемым результатам.

Средний размер частиц (D_{50}) катализатора и порошков полимера определяли в соответствии с ISO13320 (2009). ISO13320 (2009) относится к анализу размера частиц с использованием способов лазерной дифракции.

Молекулярную массу полимера можно регулировать любыми способами, известными в области техники, такими как, например, регулирование температуры полимеризации или добавление агентов регулирования молекулярной массы, таких как водород или алкилы цинка.

Реакцию полимеризации этилена можно осуществлять в газовой фазе или в массе в отсутствие органического растворителя, или проводить в жидкой суспензии в присутствии органического разбавителя. Полимеризация может быть проведена в периодическом или непрерывном режиме. Полимеризацию можно также проводить в нескольких соединенных друг с другом реакторах, например в двух последовательно соединенных реакторах, используя различные условия в каждом реакторе для расширения молекулярно-массового и композиционного распределения полиэтилена. Данные реакции осуществляются в отсутствие кислорода, воды или любых других соединений, которые могут действовать как каталитический яд. Подходящие растворители включают, например, алканы и циклоалканы, такие как пентан, гексан, гептан, н-октан, изооктан, циклогексан и метилциклогексан; алкилароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, этилбензол, изопропилбензол, этилтолуол, н-пропилбензол и диэтилбензол. Температура полимеризации может варьировать в диапазоне от 20 до 200°C и предпочтительно от 20 до 120°C. Парциальное давление мономера в ходе полимеризации может соответствовать атмосферному давлению и более предпочтительно парциальное давление составляет 2-40 бар.

Полимеризация может осуществляться в присутствии так называемого антистатического агента или агента, препятствующего обрастанию, в количестве, находящемся в диапазоне 1-500 ч./млн относительно

ного общего количества содержимого реактора.

Кроме того, во время полимеризации могут использоваться так называемые внешние доноры для дополнительного изменения характеристик катализатора, если это желательно. Подходящие внешние доноры представляют собой органические соединения, содержащие гетероатомы, которые имеют по меньшей мере одну неподеленную пару электронов, доступную для координации с компонентами катализатора или алкилами алюминия. Подходящие примеры внешних доноров включают спирты, простые эфиры, сложные эфиры, силаны и амины.

Катализатор по изобретению может применяться в способах полимеризации этилена для получения, например, полиэтилена высокой плотности, линейного полиэтилена низкой плотности и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Полиэтилены и способы получения описаны Peacock в "Handbook of Polyethylene", pp.1-66 (ISBN 0-8247-9546-6).

Вследствие очень высокой молекулярной массы СВМПЭ его молярную массу трудно анализировать, например, с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) или эксклюзионной хроматографии (SEC). В качестве альтернативы может быть определено так называемое напряжение при удлинении в соответствии с DIN 53493. Данное напряжение при удлинении, иногда также называемое "коэффициентом текучести", можно затем преобразовать в молекулярную массу, как описано, например, J. Berzen et al., The British Polymer Journal, Vol. 10, December 1978, pp.281-287.

В предпочтительном варианте осуществления СВМПЭ, полученный с помощью таких катализаторов, может быть использован для получения окрашенных формованных изделий.

Кроме того, формованные изделия могут быть получены из порошка СВМПЭ, полученного в соответствии с настоящим изобретением. Такие формованные изделия представляют собой, например, прутки, трубы, стержни, профили, листы и волокна.

Примеры

Изобретение будет теперь проиллюстрировано следующими неограничивающими примерами.

Эксперимент I. Получение углеводородного раствора магнийсодержащего соединения и органического кислородсодержащего соединения титана.

В 1-л круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и водяным холодильником, добавляли 25 г $Mg(OC_2H_5)_2$ (0,218 моль) в виде твердого вещества и 37 мл $Ti(OC_4H_9)_4$ (0,107 моль) в виде жидкости, оба вещества при комнатной температуре (20°C). Капельную воронку заполняли 370 мл гексана. Смесь $Mg(OC_2H_5)_2$ и $Ti(OC_4H_9)_4$ в круглодонной колбе нагревали до температуры 180°C и перемешивали при 300 об/мин в течение 1,5 ч. Получали прозрачную жидкость. Смесь затем охлаждали до 120°C. Гексан добавляли медленно при поддержании температуры раствора на уровне 120°C. После полного завершения добавления гексана в раствор раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученный раствор хранили в атмосфере азота. Анализы раствора показали концентрацию титана 0,25 моль/л.

Эксперимент IIА. Получение катализатора.

В 1-л реактор с перегородками, снабженный мешалкой и конденсатором, вводили 400 мл гексана. Сюда же добавляли 1,17 мл хлорида диизобутилалюминия (6 ммоль Al) с последующим добавлением 17,3 мл тетрахлорсилана. Включали мешалку со скоростью 1700 об/мин. Через перистальтический насос постепенно добавляли 200 мл раствора эксперимента I в течение 4 ч, во время этого реактор поддерживали при комнатной температуре (20°C). Полученную суспензию затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч при температуре кипения гексана (69°C), после чего ее охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали 2 л гексана. Полученный катализатор смешивали с гексаном и хранили в атмосфере азота. Определяли средний размер частиц D_{50} полученного таким образом катализатора, который составлял 4,0 мкм. Молярное отношение изобутильных фрагментов к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,24. Молярное отношение атомов алюминия к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,12.

Эксперимент IIВ. Получение катализатора.

В 1-л реактор с перегородками, снабженный мешалкой и конденсатором, вводили 400 мл гексана. Сюда же добавляли 2,34 мл хлорида диизобутилалюминия (12 ммоль Al) с последующим добавлением 17,3 мл тетрахлорсилана. Включали мешалку со скоростью 1700 об/мин. Через перистальтический насос постепенно добавляли 200 мл раствора эксперимента I в течение 4 ч, во время этого реактор поддерживали при комнатной температуре (20°C). Полученную суспензию затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч при температуре кипения гексана (69°C), после чего ее охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали 2 л гексана. Полученный катализатор смешивали с гексаном и хранили в атмосфере азота. Определяли средний размер частиц D_{50} полученного таким образом катализатора, который составлял 3,4 мкм. Молярное отношение изобутильных фрагментов к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,48. Молярное отношение атомов алюминия к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,24.

Эксперимент IIС. Получение катализатора.

В 1-л реактор с перегородками, снабженный мешалкой и конденсатором, вводили 400 мл гексана. Сюда же добавляли 0,585 мл хлорида диизобутилалюминия (3 ммоль Al) с последующим добавлением 17,3 мл тетрахлорсилана. Включали мешалку со скоростью 1700 об/мин. Через перистальтический насос

ние 2 ч при температуре кипения гексана (69°C), после чего ее охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали 2 л гексана. Полученный катализатор смешивали с гексаном и хранили в атмосфере азота. Определяли средний размер частиц D_{50} полученного таким образом катализатора, который составлял 5,5 мкм. Молярное отношение изобутильных фрагментов к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,96. Молярное отношение атомов алюминия к атомам титана в полученном катализаторе составляло 0,48.

Эксперимент IIIA. Полимеризация.

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. (0,45 МПа изб.). Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IIА, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 23,4 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 3 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар (0,1 МПа).

Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 101 мкм и напряжение при удлинении 0,409 Н/мм².

Эксперимент IIIB. Полимеризация.

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IIВ, содержащей 20 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 46,0 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 5,6 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар.

Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 101 мкм и напряжение при удлинении 0,378 Н/мм².

Эксперимент IIIC. Полимеризация.

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IIС, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 16,2 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 1,6 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар.

Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 111 мкм и напряжение при удлинении 0,423 Н/мм².

Эксперимент IIID. Полимеризация (сравнительный).

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IID, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 11,0 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 2,0 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар (0,1 МПа).

Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 117 мкм и напряжение при удлинении 0,420 Н/мм².

Эксперимент IIIE. Полимеризация (сравнительный).

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализа-

тора, полученной в эксперименте IIIЕ, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 2,9 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 0,36 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар.

Эксперимент IIIF. Полимеризация (сравнительный).

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IIIF, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 4,33 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 0,54 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар.

Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 138 мкм и напряжение при удлинении 0,438 Н/мм².

Эксперимент IIIG. Полимеризация (сравнительный).

Реакцию полимеризации проводили в 10-л автоклаве при использовании 5 л очищенного гексана в качестве разбавителя. В гексан добавляли 7,5 ммоль триизобутилалюминия. Смесь нагревали до 75°C и нагнетали этилен при давлении 4,5 бар изб. Затем дозировали некоторое количество суспензии катализатора, полученной в эксперименте IIIG, содержащей 40 мг катализатора. Температуру поддерживали на уровне 75°C, и давление поддерживали постоянным путем подачи этилена. Реакцию прекращали при подаче в реактор приблизительно 1000 г этилена или когда реакция продолжалась в течение 2 ч. Остановку осуществляли с помощью разгерметизации и охлаждения реактора. Содержимое реактора пропускали через фильтр. Полимерный порошок собирали, высушивали и анализировали.

Выход полимера составлял 3,3 кг/г катализатора, при этом активность катализатора составляла 0,42 кг полиэтилена на 1 г катализатора в час на 1 бар.

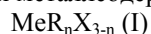
Полученный в результате продукт СВМПЭ имел средний размер частицы D_{50} 140 мкм.

Из приведенных выше примеров становится очевидно, что каталитические композиции по настоящему изобретению, в которых катализатор получен с использованием металлсодержащего соединения, имеющего формулу MeR_nX_{3-n} , где R представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий >2 атомов углерода, и имеющие средний размер частицы катализатора, выражаемый D_{50} , от 0,5 до 4,5 мкм, приводят к явному улучшению активности катализатора и выхода в процессе полимеризации этилена в СВМПЭ, при этом образуется полимерный продукт, имеющий желаемый малый размер частицы. Например, каталитические композиции по настоящему изобретению, в которых катализатор получен, используя металлсодержащее соединение, имеющее формулу MeR_nX_{3-n} , где R представляет собой изобутильный фрагмент, и где $n=2$, приводят к увеличению активности катализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая композиция для полимеризации олефинов, отличающаяся тем, что:

а) катализатор получен с использованием металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и

б) средний размер D_{50} частицы катализатора, измеренный согласно ISO13320, составляет от 0,5 до 4,5 мкм;

при этом каталитическая композиция содержит продукт, полученный с помощью объединения:

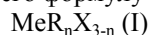
а) углеводородного раствора, содержащего:

магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

органическое кислородсодержащее соединение титана;

б) раствора, содержащего смесь:

металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и

кремнийсодержащего соединения формулы R'_mSiCl_{4-m} , где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углево-

дородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом объединение растворов (а) и (б) приводит к образованию суспензии твердых частиц.

2. Каталитическая композиция по п.1, в которой металлсодержащее соединение представляет собой хлорид диизобутилалюминия.

3. Каталитическая композиция по любому из пп.1 или 2, в которой магнийсодержащее соединение выбрано из

органических кислородсодержащих соединений магния, таких как алкоксиды и алкилоксиды, которые выбраны из метилата магния, этилата магния, изопропилата магния или этилэтилата магния, галогенсодержащих соединений магния, таких как дигалогениды магния.

4. Каталитическая композиция по любому из пп.1-3, в которой

R представляет собой изобутил,

металл Me представляет собой алюминий,

галоген X представляет собой хлор, бром или йод.

5. Каталитическая композиция по любому из пп.1-4, в которой

молярное отношение алюминия в металлсодержащем соединении формулы (I) к органическому кислородсодержащему соединению титана составляет от 0,01 до 0,5; и/или

молярное отношение изобутильного фрагмента R в металлсодержащем соединении (I) к титану в кислородсодержащем соединении титана составляет от 0,10 до 0,60; и/или

молярное отношение алюминия в металлсодержащем соединении, имеющем формулу (I), к органическому кислородсодержащему соединению титана является более низким, чем молярное отношение изобутильного фрагмента R в металлсодержащем соединении (I) к титану в кислородсодержащем соединении титана.

6. Способ получения каталитической композиции для полимеризации олефинов по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он включает в себя стадию, на которой осуществляют объединение:

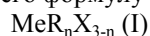
а) углеводородного раствора, содержащего:

магнийсодержащее соединение, выбранное из органического кислородсодержащего соединения магния и галогенсодержащего соединения магния; и

органическое кислородсодержащее соединение титана;

б) раствора, содержащего смесь

металлсодержащего соединения, имеющего формулу (I)



где X представляет собой галоген, Me представляет собой алюминий, R представляет собой изобутил, и n составляет 2, или димера соединения формулы (I); и

кремнийсодержащего соединения формулы $\text{R}'_m\text{SiCl}_{4-m}$, где $0 \leq m \leq 2$, и R' представляет собой углеводородный фрагмент, содержащий по меньшей мере один атом углерода;

при этом объединение растворов (а) и (б) приводит к образованию суспензии твердых частиц.

7. Способ по п.6, в котором используют магнийсодержащее соединение, выбранное из

органических кислородсодержащих соединений магния, таких как алкоксиды и алкилоксиды, которые выбраны из метилата магния, этилата магния, изопропилата магния или этилэтилата магния;

галогенсодержащих соединений магния, таких как дигалогениды магния.

8. Способ по любому из пп.6 и 7, в котором

R представляет собой изобутил,

металл Me представляет собой алюминий,

галоген X представляет собой хлор, бром или йод.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором в качестве металлсодержащего соединения используют хлорид диизобутилалюминия.

10. Способ полимеризации для получения полиолефинового материала, в котором используют каталитическую композицию по любому из пп.1-5 или используют каталитическую композицию, полученную способом по любому из пп.6-9, в котором полиолефиновый материал выбран из линейного полиэтилена низкой плотности, полиэтилена средней плотности, полиэтилена высокой плотности или сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

