

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091168** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.11.24

(22) Дата подачи заявки
2018.12.20

(51) Int. Cl. **C08F 4/654** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
B01D 1/18 (2006.01)
B01J 2/02 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР И ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ

(31) 17210884.7

(32) 2017.12.28

(33) EP

(86) PCT/EP2018/086242

(87) WO 2019/129650 2019.07.04

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

**Резниченко Александр, Рускеэниemi
Яри-Юсси (FI), Торман Джозеф (US),
Чэнь Сяо Дун (CN), Сумерин Виктор
(FI)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя катализатора, включающему получение раствора катализатора или носителя катализатора в растворителе, приведение раствора в состояние распыления путем распыления раствора через капиллярное вибрирующее распылительное сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм, создающее ламинарную струю жидкости, которая распадается на капли жидкости, поступающие в распылительную сушилку, превращение указанных капель с помощью газа в распылительной сушилке в твердые частицы катализатора или носителя и извлечение твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя, имеющих распределение частиц по размерам, определяемое объемным SPAN 0,7 или менее. Изобретение также относится к катализатору, полученному указанными способами, и его применению в процессе полимеризации олефинов.

A1

202091168

202091168

A1

КАТАЛИЗАТОР И ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения твердого дисперсного носителя катализатора и катализатора для получения олефиновых полимеров. Кроме того, настоящее изобретение относится к катализатору, полученному указанным способом, и каталитической системе, содержащей указанный твердый катализатор, соединение металла группы 13 в качестве сокатализатора или в качестве активатора и, необязательно, внешний донор электронов. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанного катализатора для получения олефиновых полимеров, особенно этиленовых и пропиленовых полимеров.

Уровень техники

Катализаторы олефиновой полимеризации, такие как катализаторы Циглера-Натта и одноцентровые катализаторы, хорошо известны в данной области техники.

Катализаторы Циглера-Натта (ЦН) уже несколько десятилетий используются для получения олефиновых полимеров, таких как олефиновые полимеры с C_2 по C_{10} и их (со)полимеры с другими α -олефинами с 3-12 C-атомами. Обычно ЦН-катализатор содержит соединение переходного металла 4-10-й группы или лантаноид или актиноид Периодической таблицы (IUPAC, Номенклатура неорганической химии, 1989 г.), соединение металла 1-3-й группы Периодической таблицы (IUPAC) и, необязательно, соединение металла группы 13 Периодической таблицы (IUPAC) и, необязательно, внутренний донор электронов. Каталитическая система ЦН дополнительно содержит сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов.

Большое разнообразие катализаторов Циглера-Натта было разработано для удовлетворения различных требований к характеристикам реакции и получения олефиновых полимеров с желаемыми физико-механическими характеристиками. Типичные твердые катализаторы Циглера-Натта содержат соединение титана, соединение магния и, возможно, соединение алюминия, нанесенные на дисперсную подложку. Обычно применяемые дисперсные подложки представляют собой подложки на основе дигалогенида магния, предпочтительно подложки на основе $MgCl_2$, или подложки типа неорганического оксида, такие как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния-оксид алюминия и диоксид кремния-диоксид титана, обычно диоксид кремния.

Катализаторы Циглера-Натта, нанесенные на подложки типа неорганического оксида, могут быть получены путем последовательного осуществления контакта неорганической оксидной подложки с вышеупомянутыми соединениями, например, как описано в EP 688794 и WO 99/51646. Альтернативно, катализатор может быть получен сначала путем

5 приготовления раствора из компонентов, а затем осуществления контакта раствора с носителем, как описано в WO 01/55230. Обычно применяемой неорганической оксидной подложкой является диоксид кремния. Средний размер частиц подложки диоксида кремния обычно составляет от 5 до 100 мкм.

Другой путь получения твердых катализаторов ЦН основан на способе, в котором все

10 компоненты катализатора реагируют в растворе, а твердый катализатор получают способом отверждения или осаждения. Такой способ получения описан, например, в патентных публикациях WO2003/000757, WO2003/000754, WO2004/029112, WO2007/137849, WO2007/137853, WO2012/007430, WO2013/098149, WO2013/098137 и WO2013098138. Осажденные катализаторы описаны, например, в WO2005/118655.

15 Еще один тип катализатора Циглера-Натта нанесен на подложку на основе $MgCl_2$ и содержит соединение титана и, необязательно, соединение группы 13, например, соединение алюминия. Такие катализаторы описаны, например, в EP376936 и EP591224, описывающих способы распылительной кристаллизации для получения материалов подложки на основе $MgCl_2$.

20 В области получаемых распылением полиолефиновых катализаторов и носителей значительно развит предшествующий уровень техники. В WO9221705 описано получение дисперсного носителя $MgCl_2 \cdot xEtOH$ с использованием процесса распылительной кристаллизации с вращающимся распылителем. Дисперсный материал, полученный в указанном процессе, как описано, имеет распределение частиц по размерам,

25 определяемое величиной SPAN, ниже 1,5.

В патенте EP0424049A описано получение частиц носителя $MgCl_2 \cdot xEtOH$ путем кристаллизации распылением расплава $MgCl_2 \cdot 3,5EtOH$ с использованием ультразвукового вибрирующего сопла и потока газообразного азота в качестве охлаждающего средства. Носитель получают в виде твердых частиц с величиной SPAN 1,3 и средним размером от

30 30 до 50 микрон.

Твердые одноцентровые катализаторы (ТОК) содержат металлоорганические соединения переходного металла группы 3-10 или лантаноида или актиноида, обычно переходных металлов группы 4-6. Как правило, катализаторы ТОК включают также соединение металла группы 13. Твердые одноцентровые катализаторы (ТОК) обычно наносят на подложки типа

35 неорганического оксида, такие как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана,

диоксид кремния-оксид алюминия и диоксид кремния-диоксид титана, обычно диоксид кремния.

Еще один способ получения твердых катализаторов ТОК основан на способе, в котором все компоненты катализатора реагируют в растворе, а твердый катализатор получают
5 способом эмульсионного отверждения, описанным, например, в WO2003/051934, или способом осаждения.

Сушка распылением одноцентровых каталитических композиций описана, например, в патентных публикациях US 5 672 669 и 5 674 795 от Union Carbide. В этих публикациях описано получение одноцентровой каталитической композиции на подложке (например,
10 диоксиде кремния) или инертном наполнителе (например, полистироле) путем распылительной сушки суспензии катализатора/сокатализатора и наполнителя. Заявлено, что размер частиц катализатора составляет от 5 до 500 мкм.

В WO 2016145179A1 описан способ получения одноцентрового катализатора на подложке, в котором диоксид кремния используется в качестве подложки, MAO в качестве активатора,
15 и для диспергирования суспензии нанесенного катализатора в распылительной установке используется вращающийся распылитель.

Сушка распылением активатора, необязательно в присутствии других компонентов катализатора, была описана в WO 2013070601 или US20070049711 от Univation.

Описанные выше катализаторы ЦН и ТОК пригодны для полимеризации олефинов, например, для получения полимеров α -олефинов с 2-10 атомами углерода, особенно
20 этилена, пропилена, 1-бутена или их (со)полимеров с этиленом и/или другими α -олефинами с 3-12 C-атомами.

Катализаторы в жидкой форме могут быть использованы при полимеризации, как описано, например, в EP1051523A1, описывающем способ, в котором жидкую каталитическую
25 композицию подают в реактор для газофазной полимеризации с псевдооживленным слоем через ультразвуковое сопло.

Преимущества, такие как низкая стоимость, простота масштабирования и т.д., распылительной кристаллизации или распылительной сушки широко применяются промышленности для получения полиолефинового катализатора и
30 прокатализаторов/носителя. Однако ни один из раскрытых путей не позволяет точно контролировать морфологию и размер частиц катализатора или носителя катализатора и распределение частиц по размерам.

Таким образом, полученное распределение частиц по размерам (РЧР) слишком широкое или колеблется от партии к партии, получаемой классической кристаллизацией

распылением, или ограничено РЧР внешнего носителя, или его невозможно контролировать во время получения.

Размер частиц катализатора (РЧ) и распределение частиц по размеру (РЧР) имеют большое значение в процессе полимеризации, и желательно по меньшей мере достаточно
5 единообразное распределение частиц по размерам.

Как указано выше, морфология частиц катализаторов на подложке сильно зависит от морфологии материала подложки. Подложки или катализаторы на основе $MgCl_2$, получаемые обычными способами распылительной кристаллизации, легко приводят к получению частиц, имеющих нежелательное и слишком широкое РЧР из-за трудностей
10 контроля РЧР в ходе способа получения. С другой стороны, катализаторы на основе внешних неорганических оксидных подложек, таких как подложки из диоксида кремния, имеют недостаток, заключающийся в сильной зависимости от указанного материала внешней подложки, который обычно имеет по меньшей мере достаточно широкое распределение частиц по размерам. Кроме того, получение катализаторов способом
15 эмульсионного отверждения является очень чувствительным, и морфология, размер частиц и распределение по размерам катализатора могут варьироваться в широких пределах в зависимости от химических и физических условий на стадиях получения, например, на стадии отверждения. Получение катализатора способом осаждения также нелегко контролировать. Для ясности, в настоящей заявке термины подложка и носитель
20 имеют одинаковое значение, и указанные термины являются взаимозаменяемыми.

Чтобы получить твердые частицы каталитического материала, то есть твердый катализатор и носитель катализатора, с желаемым узким распределением частиц по размерам, дисперсный материал может быть классифицирован по размеру частиц и распределению частиц по размерам после получения, с использованием традиционных
25 способов разделения частиц по размерам. Использование такой отдельной стадии разделения частиц по размерам позволяет получить катализатор или носитель в форме твердых частиц, имеющих более однородный размер частиц, то есть более узкое распределение частиц по размерам. Одним из широко используемых способов разделения частиц по размерам является просеивание. Однако, даже если способ просеивания
30 позволяет удалить некоторые нежелательные фракции из дисперсного материала, дисперсный материал все же может иметь относительно широкое распределение частиц по размеру. Некоторые тонкодисперсные фракции (то есть фракции очень мелких частиц) катализатора или носителя катализатора также могут быть удалены, например, вместе с жидкостью (например, моющими жидкостями).

Заметным недостатком является то, что любая стадия разделения частиц по размерам
35 всегда означает дополнительную стадию в ходе получения катализатора.

Кроме того, это не только удаление нежелательных частиц катализатора, оно также приводит к дополнительным затратам и дополнительной работе из-за указанной дополнительной стадии процесса. Удаленная часть катализатора, то есть нежелательные частицы, являются отходами, с которыми необходимо обращаться в соответствии со строгими экологическими требованиями и правилами. С другой стороны, если, например, мелкие частицы катализатора не будут удалены, это приведет к проблемам при последующем использовании, например, закупорке реакторов и технологических линий.

Хотя катализаторы с приемлемым узким распределением частиц по размерам (РЧР) описаны в патентной литературе, все еще есть место для обеспечения катализатора, имеющего желательное еще более узкое РЧР. Особенно высоко оценено было бы создание способа получения частиц олефинового катализатора или носителя катализатора с желаемым очень узким распределением частиц по размерам (РЧР) без необходимости использования какой-либо стадии разделения частиц по размерам после его получения для удаления нежелательных частиц. Другое полезное следствие отсутствия какой-либо дополнительной стадии удаления - повышенный выход каталитического материала при получении. Кроме того, крайне желательно найти способ, в котором размер частиц и распределение частиц по размерам твердого дисперсного олефинового катализатора или носителя можно контролировать во время их получения, чтобы получить дисперсный олефиновый катализатор или носитель катализатора с желаемым размером частиц и распределением частиц по размерам.

Из-за эффекта реплики полимерные частицы будут следовать морфологии частиц катализатора, то есть катализатор в виде частиц с узким распределением частиц по размерам должен приводить к получению полимеров, имеющих аналогичное распределение частиц по размерам, однако полученный полимер, естественно, будет иметь больший размер частиц. Полимеры с узким распределением частиц по размерам легче обрабатывать в постреакторных процессах, таких как транспортировка и сушка порошка. Кроме того, присутствие очень мелких частиц, то есть тонкодисперсных частиц, вызывает проблемы в полимеризационных реакторах и постреакторных процессах.

Таким образом, очень желательно найти способ получения твердого дисперсного катализатора для олефиновой полимеризации или подложки катализатора таким образом, чтобы размер частиц и распределение частиц по размерам можно было эффективно контролировать уже во время их получения, для обеспечения олефинового катализатора или носителя катализатора с желаемым узким распределением частиц по размеру. Благодаря такому усовершенствованному способу получения можно избежать стадии классификации частиц, такой как разделение частиц по размерам, что крайне желательно.

Кроме того, такой способ должен быть воспроизводимым и достаточно надежным, чтобы избежать какого-либо увеличения затрат и дополнительных проблем при производстве.

В предшествующем уровне техники описаны способы получения капель жидкости с однородным размером капель с использованием сопла с капиллярным отверстием, создающим ламинарную струю жидкости, которая распадается на капли. Распылителями, описанными в предшествующем уровне техники, являются, например, сопла с вращающимся диском или вибрационные сопла, такие как ультразвуковые вибрационные сопла.

CN202844967U, CN204699418U и CN104492108 описывают устройство для формирования однородных частиц в устройстве, содержащем аккумулятор, генератор капель равного диаметра и распылительную сушилку, известное как способ распылительной сушки с микрожидкостной струей. Механическое возмущение подается на сопло, например, с помощью пьезокерамического элемента, соединенного с генератором частоты.

Формирование струи монодисперсной жидкости с использованием, например, вибрирующей насадки с несколькими отверстиями описано в DE19617924, DE19739747 и CN103752431B.

Документы предшествующего уровня техники, указанные выше, описывающие сопло, генерирующее ламинарную струю жидкости, не описывают, и даже не упоминают, что устройства и способы, описанные в указанных публикациях, могут использоваться для получения катализатора олефиновой полимеризации или носителей катализатора.

Краткое описание изобретения

Предметом настоящего изобретения является обеспечение способа получения твердого дисперсного катализатора или носителя для олефиновой полимеризации, имеющих унимодальное и узкое распределение частиц по размерам, определяемое объемным SPAN, равным 0,7 или менее. Способ включает в себя комбинацию конкретного способа унимодального распыления жидкости со способом распылительной сушки. Унимодальный способ распыления жидкости включает вибрирующее сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм, создающее ламинарную струю жидкости, которая распадается на капли одинакового размера, поступающие в распылительную сушилку.

Распыление жидкости осуществляется при помощи форсунки с использованием распылительного сопла для рассеивания жидкости в распылительной сушилке.

Распылительная сушка, как правило, представляет собой способ получения сухого порошка из жидкости или суспензии путем сушки жидкости или суспензии в условиях

(например, давление, температура, парциальное давление растворителя), в которых выбранный растворитель испаряется из капель. Как правило, для сушки используется газ с повышенной температурой. Температура газа зависит от растворителя, испаряющегося из капель. Как правило, осушающий газ может проходить как параллельный ток, то есть в том же направлении, что и распыляемая жидкость из распылителя, или противоток, при котором газ протекает навстречу потоку из распылителя. При противотоке частицы проводят в системе больше времени, а жидкость обычно соединяется с системой с псевдооживленным слоем. Параллельный ток часто позволяет системе работать более эффективно, но не подходит для очень мелких частиц.

10 Изобретение относится также к применению комбинации унимодального способа распыления жидкости с распылительной сушкой для получения дисперсных носителей и катализаторов олефиновой полимеризации.

Кроме того, предметом настоящего изобретения является применение катализатора, описанного выше, или полученного способом согласно настоящему изобретению, для получения олефиновых полимеров α -олефинов с 2-10 атомами углерода или их сополимеров с этиленом и/или другими α -олефинами с 3-12 C-атомами.

Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе, содержащей олефиновый катализатор, как определено выше, или полученный способом согласно настоящему описанию, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов, и к применению указанной каталитической системы в процессе полимеризации олефинов.

В настоящее время неожиданно было обнаружено, что твердый дисперсный катализатор или носитель катализатора, имеющий объемное SPAN 0,7 или менее, может быть получен способом, описанным в пункте 1 формулы изобретения и зависимых пунктах формулы изобретения.

25 Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя, включающему стадии

- i) получения раствора катализатора или носителя в растворителе,
- ii) приведения раствора в состояние распыления путем распыления раствора через капиллярное вибрирующее распылительное сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм с образованием ламинарной струи жидкости, которая распадается на капли жидкости, поступающие в распылительную сушилку,
- iii) превращения капель с помощью газа в твердый дисперсный катализатор или носитель в распылительной сушилке,

- iv) выделения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя, имеющего распределение частиц по размерам, определяемое объемным SPAN 0,7 или менее.

- 5 Способ позволяет получать катализатор олефиновой полимеризации, если компоненты катализатора присутствуют во время способа распылительной сушки. Если во время способа распылительной сушки присутствуют только компоненты носителя катализатора, полученный дисперсный материал является носителем катализатора. Полученный носитель должен быть дополнительно обработан другими компонентами катализатора для
- 10 получения катализатора олефиновой полимеризации.

При получении катализатора или носителя катализатора при помощи способа согласно настоящему изобретению осушающий газ предпочтительно представляет собой инертный газ.

- Согласно настоящему изобретению твердые дисперсные катализаторы полимеризации олефинов и носители, имеющие SPAN 0,7 или менее, могут быть получены, предпочтительно получают, непосредственно из процесса производства без
- 15 необходимости использования каких-либо методов классификации, таких как методы разделения частиц по размерам, в качестве стадии последующей обработки для удаления нежелательных частиц из материала дисперсного катализатора или носителя.
- 20 Как указано выше, можно избежать многих проблем в процессе полимеризации и в постреакторных процессах, когда в процессе полимеризации используется катализатор, имеющий равномерное и узкое распределение частиц по размерам.

Подробное описание изобретения

- 25 В соответствии с настоящим изобретением твердые дисперсные олефиновые катализаторы и носители катализаторов получают при помощи способа с использованием комбинации конкретного способа унимодального распыления жидкости со способом распылительной сушки.

- В соответствии со способом согласно настоящему изобретению, сначала, на стадии i),
- 30 обеспечивают раствор катализатора олефиновой полимеризации или носителя. Затем указанный раствор на стадии ii) подвергают стадии распыления путем распыления раствора через вибрирующее распылительное сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм, в результате чего образуется ламинарная струя жидкости,

которая распадается на капли жидкости монодисперсного размера, поступающие в распылительную сушилку.

Размер распавшихся капель жидкости, образованных ламинарной струей жидкости, больше диаметра капилляра. На основании экспериментальных результатов, диаметр 5 капель может быть примерно вдвое больше диаметра капиллярного отверстия. Размер капли можно определить, например, визуально или с помощью высокоскоростной камеры. Способ более подробно описан в экспериментальной части.

10 Существуют также научные теории о капиллярных явлениях струй и теоретические расчеты размера капель. Такие расчеты известны как уравнения Рэлея по образованию капель.

Требуемый диапазон размеров капель находится в диапазоне 10-200 мкм при выходе из сопла. Размер капель зависит от диаметра капиллярного отверстия. Кроме того, на размер капель влияют свойства растворителя, используемого в растворе, например, вязкость.

15 Распыление происходит с помощью капиллярного вибрационного распылителя. Для создания вибрации можно использовать несколько методов, таких как ультразвуковые или пьезоэлектрические колебания. Таким образом, одним из предпочтительных вариантов распылительного сопла является капиллярное пьезоэлектрическое вибрационное распылительное сопло.

20 Превращение образовавшихся капель в твердые частицы с однородным размером частиц происходит в распылительной сушилке (стадия iii)) с использованием газа для сушки, то есть для испарения растворителя из капель для получения твердых частиц.

25 Для получения дисперсного катализатора или носителя газ, используемый в распылительной сушилке, предпочтительно представляет собой инертный газ, обычно газообразный азот. Температура газа должна быть достаточно высокой, чтобы можно было испарять растворитель из капель, но не слишком высокой, чтобы избежать разложения каталитического материала в каплях.

30 Размер частиц катализатора олефиновой полимеризации и носителя можно контролировать несколькими способами, например, путем выбора диаметра отверстия в капиллярном распылительном сопле. Кроме того, регулируя температуру подачи струи жидкости и/или потока газа, можно контролировать образование твердых частиц в распылительной сушилке. Выбранная температура зависит от растворителя, используемого при получении раствора.

Твердые частицы извлекают из распылительной сушилки в нижней части сушилки.

В предпочтительном варианте реализации в вертикальной распылительной башне с параллельным током осушающего газа, предпочтительно азота, свободно падающие капли раствора катализатора или носителя превращаются в частицы твердого катализатора олефиновой полимеризации или носителя. Более предпочтительно использовать ламинарный поток газа. Твердые частицы собирают в зоне сбора в нижней части сушилки.

Фигура 1 раскрывает общую схему способа с использованием параллельного тока осушающего газа.

Фигура 2 раскрывает разрушение ламинарной струи жидкости в капиллярном сопле устройства, используемого в настоящем изобретении.

10 Фигура 3 раскрывает профили диаметра носителя катализатора согласно настоящему изобретению IE1 при температурах сушки 85 °C, 100 °C и 115 °C.

Согласно Фигуре 1, раствор катализатора или носителя, который должен быть превращен в твердые частицы, подается по линии (2) в распылительную сушилку (1) через капиллярное вибрационное распылительное сопло (3). Инертный газ подается по линии 15 (4), удаляется по линии (5), а твердые частицы удаляются по линии (6).

Собранные частицы характеризуются высокой однородностью и очень узким распределением частиц по размеру, определяемым объемным SPAN, равным 0,7 или менее.

20 В другом варианте осуществления можно использовать противоток вместо параллельного тока осушающего газа, однако предпочтительно использовать параллельный ток.

Предпочтительный размер твердых частиц находится в диапазоне 5-150 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 100 мкм.

В зависимости от химического состава и используемого сырья, дисперсный материал, собранный на дне распылительной сушилки, может быть использован непосредственно 25 для полимеризации олефинов или, в случае получения носителя катализатора, носитель может быть подвергнут дополнительной обработке для получения желаемого дисперсного катализатора полимеризации. Полученные частицы катализатора, полученные либо непосредственно в процессе, либо полученные путем обработки носителя другими компонентами катализатора, являются очень однородными и имеют узкое распределение 30 частиц по размерам, с SPAN 0,7 или менее.

В предпочтительном варианте твердый дисперсный катализатор или носитель для олефиновой полимеризации получают способом, включающим стадии

i) получения раствора катализатора или носителя в растворителе,

- ii) приведения раствора в состояние распыления путем распыления через капиллярное вибрационное распылительное сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм, с образованием ламинарной струи жидкости, которая распадается на капли жидкости, поступающие в распылительную сушилку,
- iii) превращения капель с помощью параллельного тока инертного газа для отверждения дисперсного катализатора или носителя в распылительной сушилке,
- iv) извлечения дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя, имеющих распределение частиц по размерам, определяемое объемным SPAN 0,7 или менее, и средний размер частиц в диапазоне от 5 до 150 мкм.

В настоящей заявке используются следующие показатели размера частиц катализатора и распределения частиц по размерам:

Распределение частиц по размерам (РЧР):

РЧР определяют при помощи величины SPAN, представляющей собой относительное распределение частиц на основе объемного количества частиц, то есть объемное SPAN (SPAN_{об.}).

$SPAN_{об.} = (D90_{об.} - D10_{об.})/D50_{об.}$, где

D90_{об.} = диаметр частиц при совокупном объеме 90 %,

D10_{об.} = диаметр частиц при совокупном объеме 10 %,

D50_{об.} = диаметр частиц при совокупном объеме 50 % (средний размер частиц, об.)

SPAN_{об.}, D90_{об.}, D10_{об.} и D50_{об.} часто указывают в данной области техники без индекса «об.», то есть как SPAN, D90, D10 и D50, соответственно. В настоящей заявке, если не используется нижний индекс, SPAN, D90, D10 и D50 являются объемными значениями.

Твердые частицы катализатора или носителя с желаемым узким распределением частиц по размеру получают без какой-либо необходимости удаления частиц нежелательного размера. Таким образом, конечный твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации или носитель с желаемым средним размером частиц и распределением частиц по размерам получают непосредственно на выходе способа получения согласно настоящему изобретению, без использования какой-либо стадии разделения частиц по размерам.

Частицы твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя согласно настоящему изобретению и/или полученные при помощи способа согласно

настоящему изобретению имеют SPAN 0,70 или меньше, предпочтительно 0,60 или меньше, более предпочтительно 0,50 или меньше. В особенно предпочтительном варианте реализации SPAN может составлять даже 0,3 или меньше.

5 Частицы твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя согласно настоящему изобретению, и/или полученные при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеют средний размер частиц $D_{50_{об}}$ в диапазоне от 5 до 150 мкм, предпочтительно в диапазоне от 5 до 100 мкм.

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации твердый дисперсный катализатор или носитель для олефиновой полимеризации имеет объемное SPAN 0,6 или
10 менее, еще более предпочтительно 0,5 или менее и средний размер частиц в диапазоне от 5 до 150 мкм, предпочтительно в диапазоне от 5 до 100 мкм.

Твердый дисперсный катализатор полимеризации олефинов или носитель катализатора согласно настоящему изобретению, или полученный в соответствии со способом согласно настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой катализатор Циглера-
15 Натта.

Катализаторы Циглера-Натта, полученные при помощи способа согласно настоящему изобретению, содержат соединение металла группы 2, соединение переходного металла группы 4-10 или лантаноида или актиноида, необязательно, соединение металла группы 13 и, необязательно, внутренний донор электронов.

20 Соединение металла группы 2 предпочтительно представляет собой соединение магния, такое как галогенид магния, особенно дихлорид магния.

Дисперсный носитель согласно настоящему изобретению или полученный при помощи способа согласно настоящему изобретению представляет собой носитель на основе дигалогенида магния, содержащий аддукт формулы $MgCl_2 \cdot mROH$, как определено ниже.

25 В качестве исходного материала для получения носителя используется дигалогенид магния. Твердый носитель, применяемый в настоящем изобретении, представляет собой носитель, в котором спирт координирован с дигалогенидом Mg, предпочтительно $MgCl_2$. Дигалогенид магния, предпочтительно $MgCl_2$, смешивают со спиртом (ROH) и получают твердый носитель формулы $MgCl_2 \cdot mROH$ в соответствии со способом согласно
30 настоящему изобретению. Спирт при получении материала-носителя $MgCl_2 \cdot mROH$ представляет собой спирт ROH, где R представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, например от 1 до 4 атомов углерода. Обычно применяют этанол. В $MgCl_2 \cdot mROH$, m составляет от 0 до 6, более предпочтительно, от 1 до 4, особенно от 2,5

до 3,6. Аддукт также может содержать основание Льюиса, такое как простой эфир, сложный эфир, кетон, силан или амин, или смеси указанных соединений.

Соединение переходного металла предпочтительно представляет собой соединение группы 4-6, более предпочтительно, соединение переходного металла группы 4 или
5 соединение ванадия, и еще более предпочтительно, соединение титана. Особенно предпочтительно соединение титана представляет собой галогенсодержащее соединение титана формулы $X_yTi(OR^8)_{4-y}$, где R^8 представляет собой C_{1-20} алкил, предпочтительно C_{2-10} и более предпочтительно C_{2-8} алкильную группу, X представляет собой галоген, предпочтительно хлор, и y равен 1, 2, 3 или 4, предпочтительно 3 или 4 и более
10 предпочтительно 4.

Подходящие соединения титана включают монохлорид триалкоксититана, дихлорид диалкоксититана, трихлорид алкоксититана и тетрахлорид титана, и наиболее предпочтительно тетрахлорид титана.

В качестве внутренних доноров электронов, если они содержатся в катализаторе, в числе
15 прочего являются подходящими сложные (ди)эфиры (ди)карбоновых кислот, такие как фталаты или сложные (ди)эфиры нефталевых (ди)карбоновых кислот, простые эфиры, простые диэфиры или кислород- или азотсодержащие соединения кремния, или смеси указанных соединений.

Твердый катализатор Циглера-Натта может также содержать соединение металла группы
20 13, предпочтительно алкилалюминиевое соединение формулы $AlR_{3-m}R'_mX_n$, где R представляет собой алкил, R' представляет собой алкоксигруппу с 1 - 20, предпочтительно с 1-10 атомами углерода, X представляет собой галоген, предпочтительно хлорид, m равен 0, 1 или 2 и n равен 0, 1 или 2, при условии, что сумма m + n составляет не более 2.

Обычно в катализаторе Циглера-Натта согласно настоящему изобретению или
25 полученном при помощи способа согласно настоящему изобретению количество Ti находится в диапазоне от 1 до 10 масс. %, количество Mg находится в диапазоне от 5 до 25 масс. %, количество внутреннего донора электронов находится в диапазоне от 0 до 40 масс. %, а количество Al находится в диапазоне от 0 до 10 масс. %.

Каталитическая система согласно настоящему изобретению включает, помимо твердого
30 катализатора, как определено выше, сокатализатор, который также известен как активатор, и, необязательно, внешний донор электронов. Сокатализатор и необязательный внешний донор электронов подают по отдельности в процесс полимеризации, то есть они не являются частью твердого катализатора Циглера-Натта.

Сокатализаторы предпочтительно представляют собой металлоорганические соединения металла группы 13, обычно соединения алюминия. Указанные соединения включают соединения алкилалюминия и галогенидов алкилалюминия. Предпочтительно алкильная группа представляет собой C1-C8 алкильную группу, предпочтительно C1-C4 алкильную группу, и галогенид представляет собой хлорид. Предпочтительно сокатализатор (Со) представляет собой три-(C1-C4)-алкилалюминий, хлорид ди-(C1-C4)-алкилалюминия или дихлорид (C1-C4)-алкилалюминия, или смеси указанных соединений. Наиболее предпочтительно, алкильная группа представляет собой этил. В одном конкретном варианте реализации сокатализатор (Со) представляет собой триэтилалюминий (ТЭАЛ).

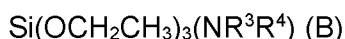
- 10 Внешние доноры электронов обычно применяют в полимеризации пропилена, однако также известно их применение в полимеризации этилена.

Подходящие внешние доноры (ВД) включают некоторые силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и смеси указанных соединений. Особенно предпочтительно применять силаны, выбранные из силанов общей формулы (А)



где R^a , R^b и R^c независимо представляют собой одинаковые или разные линейные, разветвленные или циклические углеводородные группы, содержащие от 1 до 12 атомов углерода, в частности, алкильную или циклоалкильную группу, и где p и q представляют собой числа в диапазоне от 0 до 3, причем их сумма $p + q$ равна или меньше 3; или

- 20 силаны общей формулы (В)



где R^3 и R^4 могут быть одинаковыми или разными и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

- 25 Наиболее предпочтительно внешние доноры, при наличии, выбраны из силанов формулы (А) и особенно выбраны из $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(\text{трет-бутил})_2Si(OCH_3)_2$, $(\text{циклогексил})(\text{метил})Si(OCH_3)_2$, $(\text{циклопентил})_2Si(OCH_3)_2$ и $(\text{фенил})_2Si(OCH_3)_2$.

- 30 Катализатор согласно настоящему изобретению применяют для полимеризации олефинов от C_2 до C_{10} , предпочтительно от C_2 до C_6 , необязательно, с одним или несколькими сомономерами олефинов от C_2 до C_{12} . Наиболее часто производимыми олефиновыми полимерами являются полиэтилен и полипропилен или их сополимеры. Обычно используемые сомомеры представляют собой альфа-олефиновые сомомеры, выбранные из C_2 - C_{12} -альфа-олефинов, предпочтительно выбранные из C_2 - C_{10} -альфа-

олефинов, таких как этилен (для сополимера пропилена), 1-бутен, изобутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен и 1-децен, а также диены, такие как бутадиен, 1,7-октадиен и 1,4-гексадиен или циклические олефины, такие как норборнен, и любые их смеси. Наиболее предпочтительно сомономер представляет собой 1-бутен и/или 1-гексен. Для пропиленовых сополимеров обычно используемым сомономером является этилен и/или 1-бутен.

Настоящее изобретение также относится к способу полимеризации для получения полимеров этилена или α -олефиновых мономеров с 3-10 C-атомами или их сополимеров с этиленовыми и/или другими α -олефиновыми сомономерами с 3-12 C-атомами, включающему стадии

а1) получения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации способом по любому из пп. 1-7, или

а2) получения твердого дисперсного носителя катализатора согласно способу по любому из пп. 1-7, и обработки полученного носителя соединениями катализатора с образованием твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации,

б) полимеризации этилена или указанных α -олефинов, необязательно, с указанным сомономером(ами) в присутствии катализатора, полученного на стадии а1) или а2), или в присутствии каталитической системы по п. 11, в условиях полимеризации в по меньшей мере одном полимеризационном реакторе.

Настоящий способ получения особенно подходит для получения носителя катализатора на основе $MgCl_2$, как определено выше, который затем может быть обработан соединением титана, таким как $TiCl_4$, и, необязательно, соединением алюминия и, необязательно, внутренним донором электронов, для получения желаемого твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации.

Полимеризация

Катализатор согласно настоящему изобретению можно применять в любых обычно применяемых уни- и мультимодальных способах получения полиолефинов. Полимеризацию можно проводить в условиях суспензии, раствора или газовой фазы или их комбинаций. Обычно этиленовые и пропиленовые (со)полимеры производят в промышленном масштабе в мультимодальной конфигурации способа. Такие способы мультимодальной полимеризации, известные в данной области техники, включают по меньшей мере две стадии полимеризации. Предпочтительно проводить стадии полимеризации в каскадном режиме. Подходящие способы, включающие каскадные

стадии суспензионной и газофазной полимеризации, раскрыты, среди прочего, в WO92/12182, WO96/18662 и WO98/58975.

В мультимодальной конфигурации полимеризации стадии полимеризации включают полимеризационные реакторы, выбранные из суспензионных и газофазных реакторов. В
5 одном предпочтительном варианте реализации конфигурация мультимодальной полимеризации включает по меньшей мере один суспензионный реактор, за которым следует по меньшей мере один газофазный реактор.

Катализатор можно передавать в способ полимеризации любым способом, известным в данной области техники. Так, можно суспендировать катализатор в разбавителе и
10 поддерживать его в виде гомогенной суспензии. Особенно предпочтительным является применение в качестве разбавителя масла, имеющего вязкость от 20 до 1500 мПа·с, как раскрыто в WO-A-2006/063771. Также можно смешивать катализатор с вязкой смесью жира и масла и подавать полученную пасту в зону полимеризации. Кроме того, можно дать катализатору осесть и вводить части полученного таким образом каталитического шлама
15 в зону полимеризации способом, раскрытым, например, в EP-A-428054.

Полимеризация в суспензии может происходить в инертном разбавителе, обычно в углеводородном разбавителе, таком как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентаны, гексаны, гептаны, октаны и т.д. или их смеси. Предпочтительно, разбавитель представляет собой низкокипящий углеводород, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, такой как
20 пропан, или смесь указанных углеводородов. При полимеризации пропилена в качестве реакционной среды обычно применяют мономер.

Температура в суспензионной полимеризации обычно составляет от 40 до 115 °C, предпочтительно от 60 до 110 °C и, в частности, от 70 до 100 °C. Давление составляет от 1 до 150 бар, предпочтительно от 10 до 100 бар.

Суспензионную полимеризацию можно проводить в любом известном реакторе, применяемом для суспензионной полимеризации. Такие реакторы включают реактор с непрерывным перемешиванием и петлевой реактор. Особенно предпочтительно проводить полимеризацию в петлевом реакторе. Водород, необязательно, подают в реактор для контроля молекулярной массы полимера, как известно в данной области
25 техники. Кроме того, в реактор можно вводить один или несколько альфа-олефиновых сомономеров. Фактическое количество подаваемого водорода и сомономера зависит от желаемого показателя текучести расплава (или молекулярной массы), плотности или содержания сомономера в полученном полимере.
30

Полимеризация в газовой фазе может проводиться в реакторе с псевдооживленным слоем, в быстром реакторе с псевдооживленным слоем или в реакторе с осажденным слоем, или в любой комбинации указанных реакторов.

- 5 Обычно реактор полимеризации с псевдооживленным слоем или осажденным слоем действует при температуре в диапазоне от 50 до 100 °С, предпочтительно от 65 до 90 °С. Подходящее давление составляет от 10 до 40 бар, предпочтительно от 15 до 30 бар.

Также при необходимости в суспензионный и/или газофазный реактор можно вводить антистатический агент(ы). Способ может дополнительно включать пре- и постреакторы.

- 10 Стадиям полимеризации может предшествовать стадия предварительной полимеризации. Стадию предварительной полимеризации можно проводить в суспензии или в газовой фазе. Предпочтительно предварительную полимеризацию проводят в суспензии, особенно в петлевом реакторе. Температура на стадии предварительной полимеризации обычно составляет от 0 до 90 °С, предпочтительно от 20 до 80 °С и более предпочтительно от 30 до 70 °С.

- 15 Давление не является критически важным и обычно составляет от 1 до 150 бар, предпочтительно от 10 до 100 бар.

Полимеризацию можно проводить в непрерывном или периодическом режиме, предпочтительно полимеризацию проводят в непрерывном режиме.

20 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы измерений

Методы измерений

Анализ ИСП (Al, Mg, Ti)

- 25 Образец, состоящий из сухого порошка катализатора, перемешивали, чтобы можно было взять репрезентативную порцию для испытаний. Примерно 20-50 мг образца отбирали в инертной атмосфере в сосуд объемом 20 мл с обжимной крышкой и регистрировали точную массу порошка.

- 30 В мерной колбе готовили испытываемый раствор известного объема (V). Разложение образца проводили в охлажденном сосуде путем добавления небольшого количества свежедистиллированной (Д) воды (5 % от V), а затем концентрированной азотной кислоты (HNO₃, 65 %, 5 % от V). Смесь переносили в мерную колбу. Раствор разбавляли Д водой до конечного объема V и оставляли для стабилизации на два часа.

Элементный анализ водных образцов проводили при комнатной температуре с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Thermo Elemental iCAP 6300 (ИСП-ОЭС). Прибор калибровали для Al, Ti и Mg с использованием холостого раствора (раствор 5 % HNO_3) и шести стандартов 0,5 ч./млн, 1 ч./млн, 10 ч./млн, 50 ч./млн, 100 ч./млн и 300 ч./млн Al, Ti и Mg в растворе 5 % HNO_3 в ДИ воде. Для калибровочной кривой применяли криволинейную подгонку и взвешивание величин 1/концентрация.

Непосредственно перед анализом калибровку проверяли и регулировали (функция прибора называется «reslope») с использованием холостого раствора и стандарта 300 ч./млн Al, 100 ч./млн Ti, Mg. Образец для контроля качества (QC; 20 ч./млн Al и Ti, 50 ч./млн Mg в растворе 5 % HNO_3 в деионизированной воде) использовали для подтверждения перекалибровки. Образец для контроля качества также запускали после каждого 5-го образца и в конце запланированного набора анализов.

Содержание магния контролировали с использованием линии 285,213 нм, а содержание титана с использованием линии 336,121 нм. Содержание алюминия контролировали с использованием линии 167,079 нм, когда концентрация Al в исследуемой части составляла от 0 до 10 масс. % и с использованием линии 396,152 нм для концентраций Al выше 10 масс. %.

Указанные значения представляют собой среднее значение трех последовательных аликвот, взятых из одного и того же образца, и относятся к исходному образцу катализатора на основе ввода исходной массы испытуемой части и объема разбавления в программное обеспечение.

ГХ анализ, содержание этанола

Образец, состоящий из сухого порошка прекатализатора, перемешивали, чтобы взять репрезентативную порцию для испытаний. Примерно 70-150 мг отбирали в инертной атмосфере в стеклянный сосуд объемом 20 мл и регистрировали общую массу. Сосуд закрывали крышкой с диафрагмой и вынимали из перчаточной камеры. Диафрагму прокалывали иглой для сброса давления и затем добавляли 10,0 мл дистиллированной воды и 60,0 мг н-пропанола (внутренний стандарт). Образец оставляли для полного растворения в воде, если не достигалось полное растворение, использовали ультразвуковую ванну.

Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 6890, снабженном инжектором с разделенным контуром, головным автоматическим пробоотборником G1888 и ионизационно-пламенным детектором. Использовали колонку DB-1 длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 1 мкм. Температура в рабочей камере

составляла 60 °С. В начале каждой серии измерений вводили эталонный образец, содержащий известные количества этанола и н-пропанола, чтобы определить коэффициенты для компонента и внутреннего стандарта. Результаты рассчитывали следующим образом:

$$5 \quad \text{Этанол, масс. \%} = \frac{A(Et) \times Rf(Et) \times N}{A(Int) \times Rf(Int) \times M} \times 100$$

где:

A(Et) = площадь этанольного компонента

F (Et) = коэффициент для этанольного компонента

N = масса внутреннего стандарта (н-пропанол), мг

10 A(Int) = площадь внутреннего стандарта (н-пропанол)

F(Int) = коэффициент для внутреннего стандарта (н-пропанол)

M = масса образца, мг

Показатель текучести расплава

15 Показатель текучести расплава измеряли в соответствии с ISO 1133 и указывали в г/10 мин.

ПТР₂: 190°C, нагрузка 2,16 кг; для полиэтилена

ПТР₂: 230 °C, нагрузка 2,16 кг; для полипропилена

Температура плавления

20 Температуру плавления измеряли при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) в соответствии с ISO 11357, на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler DSC2 (ДСК), на образцах 5-10 мг.

Содержание сомомера в ПЭ методом ИК-Фурье-спектроскопии

25 Содержание сомомера определяли по данным инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-ФП) с использованием спектрометра Bruker Tensor 37 совместно с программным обеспечением OPUS.

Примерно 0,3 г образца прессовали в пленки толщиной 250 мкм. С обеих сторон пленки использовали силиконовую бумагу. Пленки не касались голыми руками, чтобы избежать загрязнения. Пленки прессовали с помощью пресса Fontijne модели LabEcon 300.

30 Формование проводили при 160 °C с 2-минутным предварительным нагревом + 2 мин при

легком прессовании + 1 мин при полном прессовании. Охлаждение проводили при полной мощности пресса в течение 4 минут.

5 Содержание 1-бутенового сомономера определяли по оптической плотности при волновом числе приблизительно 1378 см^{-1} , с контрольным пиком 2019 см^{-1} . Анализ проводили с разрешением 2 см^{-1} , в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} , с числом разверток 128. Для каждой пленки получали по меньшей мере два спектра.

10 Содержание сомономера определяли по спектру в диапазоне волновых чисел от 1400 см^{-1} до 1330 см^{-1} . Нулевую линию определяли с использованием следующего метода: в пределах заданного диапазона волновых чисел находили самый высокий пик, а затем минимумы слева и справа от указанного самого высокого пика. Базовая линия связывала указанные минимумы. Значение оптической плотности на самом высоком пике делили на площадь опорного пика.

15 Градуировочный график для метода составляли для каждого типа сомономера отдельно. Содержание сомономера в неизвестном образце должно находиться в пределах содержания сомономера в калибровочных образцах. Содержание сомономера в материалах калибровочного образца предварительно определяли методом ЯМР-спектрометрии.

20 Содержание сомономера рассчитывали автоматически с использованием калибровочной кривой и следующей формулы:

$$W_E = 1 \times \frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}} \times C_1 + C_0$$

где

W_E = результат в масс. %

25 A_{α} = отношение поглощения измеренного пика (A_{α}) к площади эталонного пика (A_{β});

C_1 = наклон калибровочной кривой;

C_0 = смещение калибровочной кривой.

30 Содержание сомономера определяли по обоим полученным спектрам, а значение рассчитывали как среднее из этих результатов.

Растворимые в ксилоле вещества РК

5 Содержание полимера, растворимого в ксилоле, определяли в соответствии с ISO 16152; 5e

издание; 2005-07-01 при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Распределение частиц по размерам - автоматический анализ изображений

Образец, состоящий из сухого порошка катализатора, перемешивали, чтобы можно было взять репрезентативную порцию для испытаний. Примерно 50 мг образца отбирали в инертной атмосфере в сосуд объемом 20 мл с обжимным колпачком и регистрировали точную массу порошка. Раствор для испытаний готовили путем добавления белого минерального масла к порошку, чтобы концентрация составляла приблизительно 0,5-0,7 масс. %. Тестовый раствор тщательно перемешивали перед тем, как отобрать часть, которую помещали в измерительную ячейку, подходящую для прибора. Измерительная ячейка должна быть такой, чтобы расстояние между двумя оптически чистыми стеклами составляло не менее 200 мкм.

Анализ изображений проводили при комнатной температуре в системе Malvern Morphologi 3G. Измерительную ячейку размещали на предметном столике микроскопа с высокой точностью движения во всех направлениях. Измерение физических размеров в системе было стандартизировано по внутренней решетке или с использованием внешней калибровочной пластины. Площадь измерительной ячейки выбирали таким образом, чтобы распределение частиц было репрезентативным для тестируемого раствора. Указанную область записывали в частично перекрывающихся изображениях с помощью ПЗС-камеры, а изображения сохраняли в специальном программном обеспечении системы при помощи микроскопа, снабженного объективом с достаточным рабочим расстоянием и увеличением в пять раз. Применяли диаскопический источник света, и регулировали интенсивность освещения перед каждым запуском. Все изображения записывали с использованием набора из 4 фокальных плоскостей над выбранной областью. Собранные изображения анализировали при помощи программного обеспечения, в котором частицы индивидуально идентифицируются путем сравнения с фоном с использованием предварительно заданной настройки оттенков серого для материала. Схему классификации применяли к индивидуально идентифицированным частицам, так что собранная совокупность частиц может быть идентифицирована как принадлежащая физическому образцу. На основе выбора в пределах схемы классификации к выборке могут быть отнесены дополнительные параметры.

Диаметр частиц рассчитывали как диаметр круглого эквивалента (КЭ). Диапазон размеров для частиц, включенных в распределение, составлял 6,8-200 мкм. Распределение рассчитывали как численное распределение функции плотности отношения моментов, и статистические дескрипторы рассчитывали на основе численного распределения. Численное распределение для каждого размера ячейки может быть пересчитано для оценки преобразованного объема распределения.

Все графические представления основаны на сглаженной функции, основанной на 11 точках, а статистические дескрипторы популяции основаны на неизменной кривой. Диапазон рассчитывается как $(CE D[x, 0,9] - CE D[x, 0,1])/CE D[x, 0,5]$.

- 5 В экспериментах использовали следующие показатели размера частиц и распределения размера частиц:
- $D90_{об.}$ = диаметр частиц при совокупном объеме 90 %,
- $D10_{об.}$ = диаметр частиц при совокупном объеме 10 %,
- $D50_{об.}$ = диаметр частиц при совокупном объеме 50 % (средний размер частиц, об.)
- 10 $SPAN_{об.} = (D90_{об.} - D10_{об.})/D50_{об.}$

Эксперименты по сушке одной капли

- Одиночную каплю раствора $MgCl_2$ в абсолютном этаноле (6 %) размером приблизительно 3 мкл помещали на стеклянную нить, погруженную в газовую камеру и смежную с
- 15 видеокамерой высокого разрешения. Затем применяли ламинарный восходящий поток газа N_2 при различной температуре (85-115 °C), и изменение температуры и диаметра капли регистрировали с помощью термопары и видеокамеры соответственно. Конечный диаметр частиц, достигнутый при сушке, составлял приблизительно 50 % от первоначального диаметра капли (см. Фигуру 2).

20

ПРИМЕРЫ

Получение носителя

Примеры согласно изобретению 1 и 2 (ПИ1 и ПИ2)

- Дисперсный носитель катализатора $MgCl_2 \cdot EtOH$ для катализатора олефиновой
- 25 полимеризации готовили с использованием лабораторной распылительной сушилки с капиллярной пьезоэлектрической распылительной насадкой с диаметром отверстия 75 микрон. Нагретый N_2 использовали для сушки капель с образованием твердых частиц носителя $MgCl_2 \cdot EtOH$. Газообразный азот охлаждался, стекая вниз. В качестве раствора-носителя использовали 6 масс. % раствор безводного $MgCl_2$ в сухом этаноле.
- 30 Условия эксперимента для изготовления носителей описаны в Таблица1, а состав и свойства полученных частиц $MgCl_2 \cdot EtOH$ описаны в Таблице 2.

Экспериментально измеренное РЧР носителя ПИ1 согласно настоящему изобретению показан на кривой на Фиг. 3.

Таблица 1. Условия получения высушенных распылением частиц $MgCl_2$ -этанола согласно изобретению.

Условия эксперимента	Температура N_2 на входе [°C]	Температура N_2 на выходе [°C]	Поток N_2 [дм ³ /мин]	Скорость подачи жидкости [мл/мин]	Частота пьезоэлектрической керамики [кГц]
ПИ1	183	87	249	1,20	8,0
ПИ2	162	75	180	1,10	8,0

Сравнительные примеры 1 и 2 (СП1 и СП2)

- 5 В качестве сравнительных примеров были использованы два разных образца носителя $MgCl_2 \cdot EtOH$, приготовленного методом распылительной кристаллизации с использованием вращающегося распылителя в соответствии с WO9221705. За процессом распылительной кристаллизации следовало фракционирование частиц путем просеивания, чтобы получить фракции разных размеров с относительно узким распределением по размерам.
- 10 Таблица 2. Состав и свойства образцов носителя $MgCl_2 \cdot EtOH$.

Образец	Mg, масс. %	EtOH, масс. %	D50, мкм	Ширина распределения	Морфология
ПИ1	12,3	48,2	70	0,29	Сферический
ПИ2	14,1	55,2	72	0,13	Сферический
СП1	10,0	59,3	64	0,75	Сфера
СП2	10,1	59,0	40	0,73	Сфера

Получение катализатора

Пример согласно изобретению 3 (ПИЗ)

- 15 Катализатор готовили в соответствии со способом, описанным в примере 1 изобретения WO2016097193A1, но с использованием носителя $MgCl_2 \cdot EtOH$, полученного в ПИ1 настоящей заявки, с D50, равным 70 мкм. DTHFP (бис-дитетрагидрофурил)пропан был использован в качестве внутреннего донора электронов в препарате.

Пример согласно изобретению 4 (ПИ4)

- 20 Катализатор готовили в соответствии со способом, описанным в примере 1 изобретения WO2016097193A1, но с использованием носителя $MgCl_2 \cdot EtOH$, полученного в IE2 настоящей заявки, с D50, равным 72 мкм. DTHFP (бис-дитетрагидрофурил)пропан был использован в качестве внутреннего донора электронов в препарате.

Сравнительный пример 3 (СПЗ)

Катализатор готовили, используя препарат, как описано в ПИЗ, однако, используя в качестве носителя сферический носитель $MgCl_2$ -этанол, полученный путем обычной распылительной кристаллизации и последующего просеивания в соответствии с СП1.

5

Пример согласно изобретению 5 (ПИ5)

Катализатор полимеризации пропилена был получен с использованием сферического носителя ПИ2. В стеклянный реактор объемом 100 мл, снабженный верхней мешалкой, загружали тетрахлорид титана (41 мл). Бис-(2-этилгексил)-цитраконат (0,57 г) добавляли при комнатной температуре при перемешивании. Смесь охлаждали до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Суспензию твердого носителя (3,36 г) в гептане (10 мл) по каплям добавляли к полученному раствору при перемешивании при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут. После дополнительного перемешивания в течение 10 минут при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесь нагревали до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 90 минут при перемешивании. Еще через 30 минут при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ перемешивание прекращали и твердому материалу давали отстояться. Надосадочную жидкость откачивали и выбрасывали. Добавляли тетрахлорид титана (41 мл) и затем смесь перемешивали в течение 30 минут при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. После отстаивания и откачки надосадочной жидкости промывку $TiCl_4$ повторяли еще раз, а затем следовали три промывания н-гептаном (60 мл) при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Твердый катализатор затем сушили в потоке N_2 при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и собирали в виде коричневого сыпучего порошка.

Сравнительный пример 4 (СП4)

Катализатор готовили с использованием препарата, как описано в ПИ5, однако с использованием в качестве носителя сферического носителя $MgCl_2$ -этанол, полученного путем обычной распылительной кристаллизации и последующего просеивания в соответствии с СП1.

Свойства катализатора примеров ПИЗ-ПИ5 и СПЗ-СП4 описаны в Таблицах 3 и 4.

30 Полимеризация

Лабораторная сополимеризация этена с 1-бутеном,

Примеры согласно изобретению п-ПИ6 и п-ПИ7, Сравнительный пример п-СП5

Катализатор (8,5 мг) испытывали в сополимеризации с 1-бутеном. Триэтилалюминий (ТЭА) использовали в качестве сокатализатора с молярным соотношением Al/Ti, равным 15. Реакцию полимеризации проводили в 3-литровом лабораторном реакторе в соответствии со следующей процедурой:

В пустой лабораторный реактор объемом 3 л загружали 55 мл 1-бутена при 20 °C и перемешивали при 200 об./мин. Затем в реактор добавляли 1250 мл пропана в качестве среды для полимеризации с последующим добавлением газообразного водорода (0,75 бар). Реактор нагревали до 85 °C и периодически добавляли этилен (3,7 бар). Давление в реакторе поддерживали при избыточном давлении 0,2 бар, а скорость перемешивания увеличивали до 550 об./мин. Катализатор и сокатализатор добавляли вместе (несколько секунд предварительного контакта между катализатором и ТЭА) в реактор с дополнительными 100 мл пропана. Общее давление в реакторе поддерживалось на уровне 38,3 бар при непрерывной подаче этилена. Полимеризацию останавливали через 60 минут путем удаления мономеров и H₂. Полученный полимер оставляли сушиться в вытяжном шкафу на ночь перед взвешиванием.

Результаты катализаторов и полимеризации приведены в Таблице 3.

Лабораторная гомополимеризация пропилена

Пример согласно изобретению п-ПИ8, Сравнительный пример п-СП6

Катализатор (10,8 мг) испытывали в гомополимеризации пропилена. Триэтилалюминий (ТЭА) использовали в качестве сокатализатора с молярным соотношением Al/Ti, равным 250. Диметоксидициклопентилсилан использовали в качестве внешнего донора при молярном соотношении донор/Ti, равном 25. Реакцию полимеризации проводили в 5-литровом автоклавном реакторе с перемешиванием в соответствии со следующей процедурой:

Около 0,9 мл триэтилалюминия (ТЭА) (от Witco, используется как получено) в качестве сокатализатора, около 0,13 мл дициклопентилдиметоксисилана (DCDS), от Wacker, высушенного с помощью молекулярных сит, в качестве внешнего донора и 30 мл н-пентана перемешивали и оставляли реагировать в течение 5 минут. Затем половину смеси добавляли в полимеризационный реактор, а другую половину смешивали с примерно 20 мг катализатора. Через дополнительные 5 минут смесь катализатор / внешний донор ТЭА / н-пентан добавляли в реактор. Водород (200 ммоль) и 1400 г пропилена вводили в реактор, и температуру повышали в течение примерно 15 минут до температуры

полимеризации (80 °С). Время полимеризации после достижения температуры полимеризации составляло 60 минут, после чего полученный полимер вынимали из реактора и сушили в течение ночи перед взвешиванием.

Результаты катализаторов и полимеризации приведены в Таблице 4.

5

Таблица 3. Катализаторы полимеризации этилена и результаты полимеризации

Пример полимеризации	Пример носителя	Ширина распределения носителя	Пример катализатора	Свойства катализатора			Свойства полимера		
				Ti масс. %	Mg масс. %	Донор масс. %	ПТР 2 г/10 мин	Тпл. °С	С4 масс. %
п-СП5	СП1	0,75	СП3	7,0	14,2	8,9	0,7	123,8	3,7
п-ПИ6	ПИ1	0,29	ПИ3	7,1	11,3	3,0	1,47	124,5	4,6
п-ПИ7	ПИ2	0,13	ПИ4	7,5	12,1	6,6	1,26	125,4	4,9

*но - не определено

Таблица 4. Катализаторы полимеризации пропилена и результаты полимеризации

Пример полимеризации	Пример носителя	Ширина распределения носителя	Пример катализатора	Свойства катализатора				Свойства полимера		
				Ti масс. %	Mg масс. %	Донор масс. %		ПТР2 г/10 мин	НП кг/м ³	РК масс. %
п-СП6	СП1	0,75	СП4	4,7	17,9	7,1		17,5	410	2,4
п-ПИ8	ПИ2	0,13	ПИ5	2,5	13,6	10,1		но	но	но

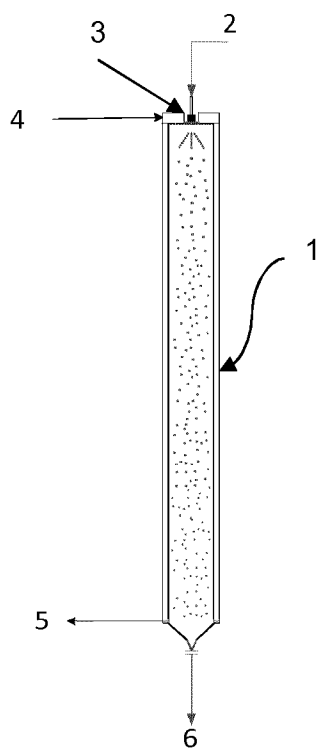
10

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

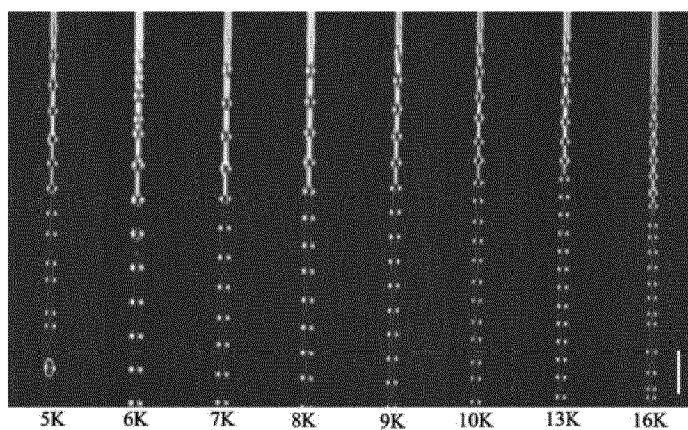
1. Способ получения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя катализатора, включающий стадии
 - i) получения раствора катализатора или носителя катализатора в растворителе,
 - 5 ii) приведения раствора в состояние распыления путем распыления раствора через капиллярное вибрирующее распылительное сопло с капиллярным отверстием диаметром от 5 до 100 мкм с образованием ламинарной струи жидкости, которая распадается на капли жидкости, поступающие в распылительную сушилку,
 - 10 iii) превращения капель с помощью газа в твердый дисперсный катализатор или носитель в распылительной сушилке,
 - iv) извлечения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации или носителя, имеющих распределение частиц по размерам, определяемое объемным SPAN 0,7 или менее.
2. Способ по п. 1, в отличающийся тем, что указанный твердый гранулированный катализатор олефиновой полимеризации или носитель имеет средний размер частиц в 15 диапазоне от 5 до 150 мкм.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что на стадии iii) газ является инертным и используется в качестве прямоточного газового потока, предпочтительно в качестве прямоточного ламинарного газового потока.
- 20 4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что указанный твердый гранулированный катализатор олефиновой полимеризации представляет собой катализатор Циглера-Натта.
5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что носитель катализатора, полученный по любому из пп. 1-3, обрабатывают соединением переходного металла, 25 предпочтительно соединением титана, необязательно соединением алюминия и необязательно внутренним донором электронов для получения катализатора полимеризации в форме твердых частиц.
6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что твердый дисперсный носитель катализатора олефиновой полимеризации представляет собой носитель на основе $MgCl_2$, 30 содержащий аддукт формулы $MgCl_2 \cdot mROH$, где R представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, и m равен от 0 до 6, более предпочтительно от 1 до 4.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что указанный твердый дисперсный катализатор или носитель полимеризации олефинов имеет объемный SPAN 0,5 или менее.
8. Твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации или носитель, отличающийся тем, что объемный SPAN составляет 0,5 или менее, а средний размер частиц находится в диапазоне от 5 до 150 мкм, предпочтительно в диапазоне от 5 до 100.
9. Твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации или носитель по п.8, отличающийся тем, что катализатор представляет собой катализатор Циглера-Натта, содержащий Ti в диапазоне 1-10 масс. %, Mg в диапазоне 5-25 масс. %, внутренний донор электронов в диапазоне от 0 до 40 масс. % и Al в диапазоне от 0 до 10 масс. %.
10. Твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации или носитель катализатора, полученный способом по любому из пп. 1-7.
11. Твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации или носитель катализатора по любому из пп. 8, 9 или 10, отличающийся тем, что катализатор представляет собой катализатор Циглера-Натта или носитель представляет собой носитель на основе $MgCl_2$, как определено в п. 6.
12. Каталитическая система, содержащая твердый дисперсный катализатор олефиновой полимеризации, как определено в любом из пп. 8-11, и сокатализатор в виде соединения металла группы 13 и, необязательно, внешний донор электронов.
13. Применение катализатора по любому из пп. 8-11 или каталитической системы по п. 12 для полимеризации α -олефинов с 2-10 атомами углерода, предпочтительно α -олефинов с 2-6 атомами углерода, или (со)полимеров указанных мономеров с этиленом и/или другими α -олефинами с 3-12 C-атомами.
14. Способ полимеризации для получения полимеров этилена или α -олефиновых мономеров с 3-10 C-атомами или (со)полимеров указанных мономеров с этиленом и/или другими α -олефиновыми сомономерами с 3-12 C-атомами, включающий стадии
 - а1) получения твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации способом по любому из пп. 1-7, или
 - а2) получения твердого дисперсного носителя катализатора согласно способу по любому из пп. 1-7, и обработки полученного носителя соединениями катализатора с образованием твердого дисперсного катализатора олефиновой полимеризации,
 - б) полимеризации этилена или указанных α -олефинов, необязательно, с указанным сомономером(ами) в присутствии катализатора, полученного на стадии а1) или а2), или в

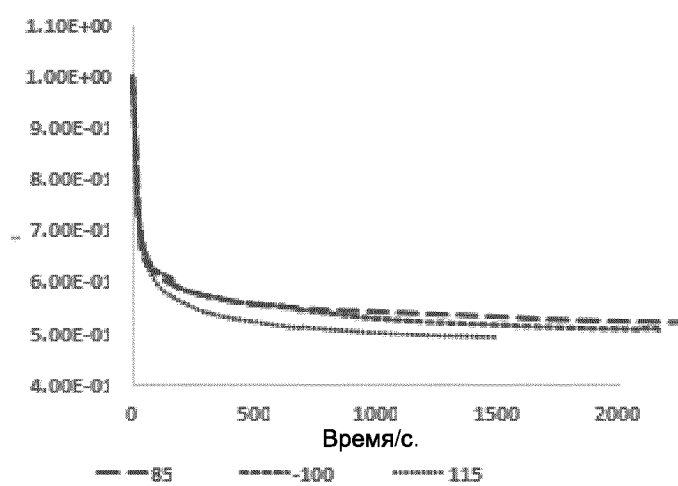
присутствии каталитической системы, как определено в п. 12, в условиях полимеризации в по меньшей мере одном полимеризационном реакторе.



Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3