



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 171 265** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 297/08, 4/642, 4/654**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96115290/04, 02.10.1995
(24) Дата начала действия патента: 02.10.1995
(30) Приоритет: 05.10.1994 IT M 194 A 002028
(43) Дата публикации заявки: 20.10.1998
(46) Дата публикации: 27.07.2001
(56) Ссылки: EP 395083, A3, 31.10.1990. EP 604917, A3, 06.07.1994. ИВАНЮКОВ И.Д. и др. Полипропилен. - М.: Химия, 1974, с.1-74.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.07.1996
(86) Заявка РСТ: EP 95/03896 (02.10.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 96/11218 (18.04.1996)
(98) Адрес для переписки: 103062, Москва, ул. Покровка, д.27, стр.1 АГ, Кооперативное агенство интеллектуальной собственности "ИНТЭЛС", Дьяконовой О.М.

(71) Заявитель: МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ. (NL)
(72) Изобретатель: КОЛЛИНА Джанни (IT), ДАЛЛ'ОЦЦО Тициано (IT), ГАЛИМБЕРТИ Маурицио (IT), АЛЬБИЦЦАТИ Энрико (IT), НОРИСТИ Лучано (IT)
(73) Патентообладатель: МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ. (NL)
(74) Патентный поверенный: Дьяконова Ольга Михайловна

(54) СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Описывается многостадийный способ полимеризации одного или более олефинов формулы $CH_2=CHR$, где R представляет собой водород или алкильную, циклоалкильную или арильную группу с 1-10 атомами углерода, отличающийся тем, что он включает (А) первую стадию полимеризации, на которой для получения олефинового гомо- или сополимера полимеризуют один или более указанных олефинов в одном или более реакторах в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между алкилалюминиевым соединением и твердым компонентом, включающим соединение переходного металла M^I , выбранного из группы, содержащей титан и ванадий, не содержащее связей $M^I-\pi$ и галогенид магния в активной форме; (В) стадию обработки, в

ходе проведения которой продукт, полученный на первой стадии полимеризации (А) любым способом (а) приводят в контакт с соединением, способным дезактивировать катализатор, присутствующий на указанной стадии (А), и (б) приводят в контакт с соединением переходного металла М, выбранным из группы, содержащей титан, цирконий, ванадий или гафний, содержащим по крайней мере одну связь $M-\pi$ с необязательно алкилалюминиевым соединением, (С) вторую стадию полимеризации, в процессе которой один или более указанных олефинов полимеризуют в одном или более реакторах в присутствии продукта, полученного на указанной стадии обработки (В). Технический результат - создание способа получения широкого диапазона составов олефинового полимера. 3 с. и 21 з.п.ф-лы, 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 171 265** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 297/08, 4/642, 4/654**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96115290/04, 02.10.1995
(24) Effective date for property rights: 02.10.1995
(30) Priority: 05.10.1994 IT M 194 A 002028
(43) Application published: 20.10.1998
(46) Date of publication: 27.07.2001
(85) Commencement of national phase: 05.07.1996
(86) PCT application:
EP 95/03896 (02.10.1995)
(87) PCT publication:
WO 96/11218 (18.04.1996)
(98) Mail address:
103062, Moskva, ul. Pokrovka, d.27, str.1
AG, Kooperativnoe agenstvo intellektual'noj
sobstvennosti "INTEhLS", D'jakonovoj O.M.

(71) Applicant:
MONTELL TEKNOLODZhi KOMPANI BV. (NL)
(72) Inventor: KOLLINA Dzhanni (IT),
DALL'OTsTsO Titsiano (IT), GALIMBERTI
Mauritsio (IT), AL'BITsTsATI Ehnriko
(IT), NORISTI Luchano (IT)
(73) Proprietor:
MONTELL TEKNOLODZhi KOMPANI BV. (NL)
(74) Representative:
D'jakonova Ol'ga Mikhajlovna

(54) **METHOD OR (CO)POLYMERIZATION OF OLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
described is multistage method of
polymerization of one or more olefins of
formula: $\text{CH}_2=\text{CHR}$ wherein R is hydrogen or
alkyl, cycloalkyl or aryl group having 1 to
10 carbo atoms. Method comprises first stage
of polymerization wherein, in order to
prepare olefin homo-or copolymer, one or
more said polymers are polymerized in one or
more reactors in the presence of catalyst
comprising product of reaction between alkyl
aluminium compound and solid component
comprising compound of transition metal
 M^1 selected from group containing titanium
and vanadium and containing no $\text{M}^1-\pi$ bonds,
and magnesium halide in active form; (B)

treatment stage during course of which
product prepared in first polymerization
stage (A) by any method (a) is made to
contact with compound capable of
deactivating catalyst present in said stage
(A) and (b) is made to contact with compound
of transition metal M selected from group
containing titanium, zirconium, vanadium or
hafnium containing at least one bond
 $\text{M}-\pi$ optionally with alkyl aluminium
compound, (C) second polymerization stage in
course of which one or more said olefins are
polymerized in one or more reactors in the
presence of product prepared in said
treatment stage (B). EFFECT: preparation of
wide range of compositions of olefin
polymer. 25 cl, 2 tbl

RU 2 171 265 C2

RU 2 171 265 C2

Изобретение относится к многостадийному процессу полимеризации олефинов формулы $CH_2=CHR$ (где R представляет водород или алкильную, циклоалкильную или арильную группу с 1-10 атомами углерода), осуществляемому в двух или более реакторах. По крайней мере в одном реакторе один или более из указанных олефинов полимеризуются в присутствии катализатора, включающего продукт реакции алкилалюминиевого соединения с соединением Ti и/или V, нанесенным на подложку из галогенида магния в активной форме; при этом получают олефиновый полимер. При дезактивации каталитической системы, функционировавшей в первом реакторе, по крайней мере в одном из других реакторов один или более указанных олефинов $CH_2=CHR$ полимеризуются в присутствии продукта, полученного при приведении в контакт указанного олефинового полимера с соединением переходного металла M, содержащего по крайней мере одну связь M-π, при этом новые полимерные композиции получают непосредственно из этих реакторов.

Многостадийные процессы полимеризации олефинов, проводимые в двух или более реакторах, известны из патентной литературы и представляют особый интерес для практического применения. Возможность независимого варьирования в любом из реакторов таких параметров процесса, как температура, давление, тип и концентрация мономеров, концентрация водорода или иного регулятора молекулярного веса, обеспечивает значительно большую гибкость при контроле состава и свойств конечного продукта одностадийного процесса

Обычно многостадийные процессы проводят с использованием одного и того же катализатора на разных стадиях/реакторах; продукт, полученный в одном реакторе, выгружают и направляют непосредственно на следующую стадию/реактор, не меняя природы катализатора.

Многостадийные процессы находят применение, например, при получении олефиновых (со)полимеров с широким молекулярно-весовым распределением путем приготовления в разных реакторах смесей полимеров с разными молекулярным весом. Молекулярный вес конечного продукта в каждом реакторе, а следовательно, и диапазон его молекулярно-весового распределения обычно контролируют применением разных концентраций регулятора молекулярного веса, предпочтительно водорода. Многостадийные процессы используют также при получении ударопрочных сополимеров пропилена последовательной полимеризацией пропилена и смесей пропилена с этиленом. На первой стадии пропилен гомополимеризуют или сополимеризуют с меньшими количествами этилена и/или олефинов, имеющих 4-10 атомов углерода, получая при этом стереорегулярный полимер; на второй стадии смеси этилена и пропилена полимеризуют в присутствии полимера, содержащего катализатор, полученный на первой стадии, при этом получают полипропиленовые составы с повышенной ударной прочностью.

Процессы такого типа описаны, например, в USP 4521566. В этом патенте

полипропиленовые составы с высокой ударной прочностью получают многостадийным процессом, который включает по меньшей мере одну стадию гомополимеризации пропилена и по меньшей мере одну стадию полимеризации этилен/пропиленовых смесей, и эти стадии проводят в присутствии катализатора, содержащего соединение титана, нанесенного на подложку галогенида магния в активной форме.

В Европейской патентной заявке EP-A-433989 описан процесс получения полипропиленового состава, содержащего от 20 до 99% по весу кристаллического (со)полимера (содержание в нем по весу мономерных пропиленовых звеньев составляет по меньшей мере 95%) и от 1 до 80% по весу некристаллического этилен/пропиленового сополимера (содержание в нем по весу мономерных этиленовых звеньев составляет от 20 до 90%). Этот процесс проводят в две стадии: на первой стадии, проводимой в жидком пропилене, получают кристаллический (со)полимер пропилена, а на второй стадии, проводимой в углеводородном растворителе, получают некристаллический, этилен/пропиленовый сополимер. На обеих этих стадиях используют один и тот же катализатор, содержащий хиральный металлоцен или алюмоксан.

В Европейской патентной заявке EP-A-433990 описан двухстадийный процесс получения полимерного состава на основе пропилена, аналогичный процессу, описанному в EP-A-433989, в котором на первой стадии, проводимой в жидком пропилене, получают указанный кристаллический (со)полимер пропилена, а на второй стадии газофазной полимеризацией получают некристаллический этилен/пропиленовый сополимер. В этом случае также один и тот же катализатор, содержащий хиральный металлоцен или алюмоксан, используют в обоих реакторах.

В Германской патентной заявке DE 4130429 описан многостадийный процесс получения блоксополимеров, осуществляемый целиком в газовой фазе. На первой стадии происходит получение матрицы, содержащей гомо- или сополимер пропилена в количестве от 45 до 95% по весу от веса общего продукта; на второй стадии, проводимой в присутствии полученной ранее полипропиленовой матрицы и использованного ранее катализатора, получают этилен/α-олефиновый сополимер, содержащий от 0.1 до 79.9% по весу мономерных этиленовых звеньев, количество этого сополимера составляет от 5 до 55% по весу от общего продукта. На обеих стадиях полимеризацию проводят в газовой фазе, используя один и тот же металлоценовый катализатор.

Эти процессы имеют разные ограничения, одно из которых вызвано тем, что один и тот же катализатор используют на разных стадиях процесса, а поэтому характеристики продуктов, получаемых на каждой отдельной стадии, не всегда оптимальны. Например, гетерофазные сополимеры, полученные многостадийным методом с использованием титановых катализаторов, имеют невысокие свойства каучукообразного сополимера, получаемого на второй стадии.

Действительно, известно, что с помощью титановых катализаторов получают этилен/пропиленовые сополимеры, содержащие относительно длинные последовательности одних и тех же мономерных звеньев, а следовательно, эластомерные свойства получаемого продукта низки.

В настоящее время найден многостадийный процесс, по которому, используя на разных стадиях этого процесса различные каталитические системы, можно получить широкий диапазон составов олефинового полимера. В частности, процесс по настоящему изобретению включает первую стадию, на которой получают олефиновый полимер в присутствии титановых или ванадиевых катализаторов, вторую стадию, на которой дезактивируют катализатор, применявшийся на первой стадии, и третью стадию, на которой в присутствии указанного олефинового полимера и соединения переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, V или Hf, содержащего по меньшей мере одну связь M-π и/или продукты их взаимодействия, полимеризуют один или более олефинов, причем эти олефины такие же или отличны от олефинов, полимеризованных на первой стадии.

Процесс по настоящему изобретению отличается тем, что он включает:

(A) первую стадию полимеризации, на которой, чтобы получить олефиновый гомо- или сополимер, полимеризуют один или более указанных олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$ в одном или более реакторах в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между алкилалюминиевым соединением и твердый компонент, включающий соединение переходного металла M^I , выбранного из Ti и V, не содержащее связей M-π, и галогенид магния в активной форме;

(B) стадию обработки, на которой продукт, полученный на первой стадии полимеризации (A), любым способом

a) приводят в контакт с соединением, способным дезактивировать катализатор, присутствующий на указанной стадии (A); и

b) приводят в контакт с соединением переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, V или Hf, содержащим по крайней мере одну связь M-π и, необязательно, с алкилалюминиевым соединением.

(C) вторую стадию полимеризации, на которой один или более из указанных олефинов полимеризуют в одном или более реакторах в присутствии продукта, полученного на указанной стадии обработки (B).

В одном предпочтительном воплощении настоящего изобретения олефиновый гомо- или сополимер, полученный на первой стадии полимеризации (A), имеет пористость, выраженную процентным содержанием пустот, выше 5%, предпочтительно - выше 10%, более предпочтительно - выше 15%.

Предпочтительно, чтобы полимеры, полученные на первой стадии полимеризации (A), характеризовались макропористостью. В целом более чем 40% пористости указанных полимеров обусловлено порами диаметром более 10000 \AA .

Пористость, выраженную процентным содержанием пустот, и распределение

радиуса пор определяли ртутным методом, описанным ниже.

При получении на стадии (C) каучукообразного сополимера, пористость полимера, получаемого на первой стадии полимеризации (A), дает возможность без особых проблем работать в газовой фазе.

Количество полимера, полученного на первой стадии полимеризации (A), обычно выше 1000 г на 1 г твердого компонента, предпочтительно выше 2000 г на 1 г, более предпочтительно выше 3000 г на 1 г.

Количество полимера, полученного на стадии полимеризации (A), предпочтительно составляет по весу от 10 до 90% от общего количества полимера, полученного на стадии (A) и (C), а более предпочтительно - от 20 до 80%.

Катализатор, используемый на первой стадии полимеризации (A), содержит продукт реакции между:

i) твердым компонентом, включающим соединение переходного металла M^I , выбранного из Ti и V и не содержащего связей $\text{M}^I-\pi$, нанесенным на подложку галогенида магния в активной форме. Этот твердый компонент может также содержать электронно-донорное соединение (внутренний донор). Как правило, этот внутренний донор используется, когда указанный твердый компонент применяют для получения катализаторов стереоспецифической полимеризации пропилена, 1-бутена и аналогичных (α -олефинов, в которых для приготовления полимеров с изотактическим индексом выше 90 необходима высокая стереоспецифичность;

ii) алкилалюминиевым соединением и, необязательно, электронно-донорным соединением (внешний донор).

Если стереорегулярные полимеры получают на первой стадии полимеризации (I) (например, полимеры пропилена с высоким изотактическим индексом), то внешний донор используется для сообщения катализатору необходимой стереоспецифичности. Однако если в качестве внутреннего донора используют диэфиры типа, описанного в патенте EP-A-361493, то стереоспецифичность катализатора достаточно высока сама по себе, и указанный внешний донор не является необходимым.

Галогениды магния, предпочтительно MgCl_2 , в активной форме используемые как подложки катализаторов Циглера-Натта, широко известны из патентной литературы. В патентах USP 4298718 и USP 4495338 впервые было описано применение этих соединений в катализе по Циглеру-Натту. Из этих патентов известно, что галогениды магния в активной форме, используемые как подложка или соподложка компонентов катализаторов полимеризации олефинов, имеют рентгеновские спектры, в которых наиболее интенсивная дифракционная линия, возникающая в спектре неактивного галогенида, уменьшается по интенсивности и замещается линией, интенсивность которой сдвигается в сторону меньших углов по сравнению с углами наиболее интенсивной линии.

Указанное соединение переходного металла M^I предпочтительно выбирают из группы, содержащей: галогениды титана,

галоген-алкоголяты титана, VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$, галоген-алкоголяты ванадия.

Среди отмеченных соединений титана предпочтительными являются $TiCl_4$ $TiCl_3$ и галоген-алкоголяты формулы $Ti(OR)_mX_n$, в которой R^1 представляет собой углеводородный радикал с 1-12 атомами углерода или группу $-COR^1$, X представляет собой галоген, а $(m+n)$ - валентность титана.

Указанный каталитический компонент (i) предпочтительно используется в форме сферических частиц со средним диаметром от 10 до 150 мкм. Подходящие методы получения указанных компонентов в сферической форме изложены, например, в патентах EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, описание которых, касающееся метода получения и характеристик этих продуктов, включено здесь в качестве ссылки.

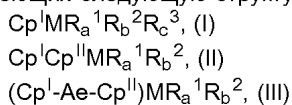
Примерами внутренних соединений донора являются простые эфиры, сложные эфиры, в частности эфиры поликарбонновых кислот, аминов, кетонов и 1,3-дизиров типа, описанного в патентах EP-A-361493, EP-A-361494, EP-A-362705 и EP-A-451645.

Указанные алкилалюминиевые соединения (ii) обычно выбирают из триалкилалюминиевых соединений, таких, например, как триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Можно также использовать смеси триалкилалюминия с галогенидами алкилалюминия, гидридами алкилалюминия или полуторные хлориды алкилалюминия, такие как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$.

Внешние доноры могут быть такими же, как внутренние доноры, или могут быть отличными от них. Когда внутренний донор представляет собой поликарбонную кислоту, такую как фталат, внешний донор предпочтительно выбирают из кремниевых соединений формулы $R_1R_2Si(OR)_2$, где R_1 и R_2 представляют собой алкильный, циклоалкильный или арильный радикал с 1-18 атомами углерода. Примерами таких силанов являются метилциклогексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутил-диметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан.

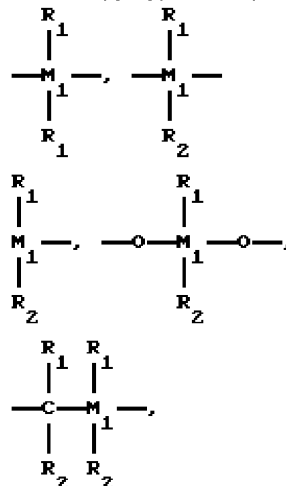
Указанные соединения переходного металла M, используемые при обработке на стадии (b), выбирают из соединений Ti, V, Zr и Hf, содержащих по меньшей мере одну связь M-π. Предпочтительно, чтобы указанные соединения содержали по крайней мере один лиганд L, имеющий моно- или полициклическую структуру, содержащую сопряженные π электроны, координируемые этим металлом M.

Указанное соединение Ti, V, Zr или Hf предпочтительно выбирать из компонентов, имеющих следующую структуру:



в которых M представляет собой Ti, V, Zr или Hf; Cp^I и Cp^II , одинаковые или разные, представляют собой циклопентадиенильные группы или замещенные циклопентадиенильные группы; два или более заместителей указанных

циклопентадиенильных групп могут образовывать один или более циклов, содержащих от 4 до 6 атомов углерода; R^1 , R^2 , R^3 одинаковые или разные, представляют собой атомы водорода, галогена, алкильную или алкокси группу с 1-20 атомами углерода, арил, алкиларил или арилалкил с 6-20 атомами углерода, ацилокси группу с 1-20 атомами углерода, аллильную группу, заместитель, содержащий атом кремния; A представляет собой алкенильный мостик или мостик со структурой, выбранной из:



= BR_1 , AlR_1 , $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR_1$, $=PR_1$ и $=P(O)R_1$, в которых M^1 представляет собой Si, Ge или Sn; R_1 , R_2 , одинаковые или разные, представляют собой алкильные группы с 1-4 атомами углерода или арильные группы с 6-10 атомами углерода; a, b и c независимо друг от друга представляют собой целые числа от 0 до 4; e представляет собой целое число от 1 до 6, а два или более радикалов R^1 , R^2 и R^3 могут образовывать цикл. В случае, когда группа Cr замещена, то предпочтительным заместителем является алкильная группа с 1-20 атомами углерода.

Типичные соединения формулы (I) включают: $(Me_5Cp)MMe_3$, $(Me_5Cp)M(OMe)_3$, $(Me_5Cp)MCl_3$, $(Cp)MCl_3$, $(Cp)MMe_3$, $(MeCp)MMe_3$, $(Me_3Cp)MMe_3$, $(Me_4Cp)MCl_3$, $(Ind)MBenz_3$, $(H_4Ind)MBenz_3$, $(Cp)Mbu_3$.

Типичные соединения формулы (II) включают: $(Cp)_2MMe_2$, $(Cp)_2MPh_2$, $(Cp)_2MMe_2$, $(Cp)_2MCl_2$, $(Cp)_2M(OMe)_2$, $(Cp)_2M(OMe)Cl$, $(MeCp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2MMe_2$, $(Me_5Cp)_2MMeCl$, $(Cp)(Me_5Cp)MCl_2$, $(1-MeFlu)_2MCl_2$, $(BuCp)_2MCl_2$, $(Me_3Cp)_2MCl_2$, $(Me_4Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2M(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2M(OH)Cl$, $(Me_5Cp)_2M(OH)_2$, $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)_2$, $(Me_5Cp)_2M(CH_3)Cl$, $(EtMe_4Cp)_2MCl_2$, $[(C_6H_5)Me_4Cp]_2MCl_2$, $(Et_5Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)Cl$, $(Ind)_2MCl_2$, $(Ind)_2MMe_2$, $(H_4Ind)_2MCl_2$, $(H_4Ind)_2MMe_2$, $\{[Si(CH_3)_3]_2Cp\}_2MCl_2$, $\{[Si(CH_3)_3]Cp\}_2MCl_2$, $(Me_4Cp)(Me_5Cp)MCl_2$.

Типичные соединения формулы (III) включают: $C_2H_4(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MMeOMe}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPrCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Flu})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCH}_2(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeH}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-5-iPrCp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-EtCp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,5\text{-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-EtInd})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-iPrInd})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-трет-бутил-Ind})\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-трет-бутил-5-MeCp})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-трет-бутил-5-MeCp})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-Me-4,5-бензоинденил})_2\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{CpMCl}_2$,
 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{H}^4\text{Ind})\text{M}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$, *изопропилиден-(3-трет-бутил-Cp)(Flu)MCl}_2,
 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{MeCp})\text{MCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{MMe}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}(\text{OEt})$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{Me}_4(\text{Ind})_2\text{MCl}_2$, $\text{MeSi}(3\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(3\text{-MeInd})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(5,6\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_3(3,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-MeH}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(4,7\text{-Me}_2\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4(2,4,7\text{-Me}_3\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(5,6\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{MCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{H}_4\text{Ind})_2\text{MCl}_2$.*

В приведенных выше упрощенных формулах символы имеют следующее значение: Me = метил, Et = этил, iPr = изопропил, Bu = бутил, Ph = фенил, Cp = циклопентадиенил, Ind = инденил, H₄Ind = 4,5,6,7-тетрагидроинденил, Flu = флуоренил, Benz = бензил, M = Ti, Zr или Hf, предпочтительно Zr.

Соединения типа $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Mend})_2\text{ZrCl}_2$ и типа $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeH}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_4$ и методы их получения приведены в Европейской патентной заявке EP-A-485822 и 485820, описание которых включено в качестве ссылки.

Соединения типа $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-трет-бутил-5-MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ и типа $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,4-бензоинденил})\text{ZrCl}_2$ и метод их получения приведены соответственно в USP 5132262 и в Европейской патентной заявке EP-A-549900, описание которых включено в качестве ссылки.

Первую стадию полимеризации (A) можно проводить в жидкой фазе или в газовой фазе,

в одном или более реакторах. Указанная жидкая фаза может содержать инертный углеводородный растворитель (суспензионная полимеризация) или один или более олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (полимеризация мономеров в жидкости). Газофазная полимеризация может быть осуществлена с использованием хорошо известной технологии кипящего слоя или в условиях механического перемешивания слоев.

Стадию обработки (B) проводят преимущественно в два этапа, на первом (a) приводя в контакт полимер, полученный на полимеризационной стадии (A), с соединением, которое способно дезактивировать катализатор, использованный на указанной стадии (A), а на втором этапе (b) приводя в контакт продукт, полученный на этапе (a), с раствором переходного металла M в углеводородных растворителях (бензол, толуол, гептан, гексан, жидкий пропан и тому подобное).

Соединения, которые могут быть использованы на стадии обработки (a), можно выбрать из группы, содержащей соединения общей формулы R_{y-x}XH , где R представляет собой водород или углеводородную группу с 1-10 атомами углерода, X представляет собой O, N или S, а y - валентность X.

Неограничивающими примерами таких соединений являются спирты, тиоспирты, моно- и диалкаламины, NH_3 , H_2O и H_2S . Предпочтительными являются те соединения, в которых X представляет собой кислород, а среди них особенно предпочтительна вода.

Другими примерами соединений, которые могут быть использованы на стадии обработки (a), являются CO, COS, CS₂, CO₂, O₂ и ацетиленовые или алленовые соединения.

Молярное отношение дезактивирующего соединения к соединению переходного металла M^I должно быть предпочтительно таким, чтобы гарантировать существенную дезактивацию катализатора стадии (A). Предпочтительно это отношение выше 50, более предпочтительно - выше 150 и, в частности, больше 250.

Этап обработки (a), на котором указанные дезактивирующие соединения приводят в контакт с полимером, полученным на стадии (A), может быть осуществлен разными путями. По одному из них этот полимер приводят в контакт с углеводородным растворителем, содержащим это дезактивирующее соединение в растворе, суспензии или дисперсии, на период от 1 мин до нескольких часов. Примером дисперсии дезактивирующего соединения в углеводородном растворителе является увлажненный гексан. По окончании этапа обработки (a) эту жидкость удаляют, а полимер подвергают обработке (b).

Обработку (b) предпочтительно проводят, используя соединение переходного металла M в растворе углеводородного растворителя, содержащего растворенное алкилалюминиевое соединение, такое как триизобутилалюминий, триэтилалюминий и/или алюмоксан, например, полиметилалюмоксан (MAO), тетраизобутилалюмоксан или тетра(2,5-диметилгексил)-алюмоксан.

Молярное отношение алкилалюминиевого соединения к соединению переходного металла M больше 2, а предпочтительно

составляет от 5 до 1000. Указанная обработка (b) может быть осуществлена суспендированием полимера, полученного на стадии (a), в углеводородном растворителе, содержащем это растворенное соединение переходного металла и, необязательно, алкилалюминиевое соединение и/или алюминоксан, обычно проводимым при температурах от 0 до 100°C, предпочтительно от 10 до 60°C, и удалением указанного растворителя в конце этой обработки. Или сухой полимер, полученный на стадии (a), можно привести в контакт с растворами соединения переходного металла M, содержащего минимальное количество растворителя для сохранения этого соединения в растворе. Стадию (B) удобно проводить в газовой фазе в реакторе с циркуляцией, при этом полимер, полученный на первой полимеризации, подвергается циркуляции током инертного газа. Растворы дезактивированного соединения и указанного соединения переходного металла M подают последовательно в газовой фазе (например, с помощью распылителя) в реактор с циркуляцией, а в конце этой обработки получают свободнотекущий продукт. До стадии (b) этот продукт удобно обработать соединениями, способными удалить загрязнения из системы, например, алкилалюминиевыми соединениями.

Количество соединения переходного металла M, содержащееся в указанном продукте, полученном на стадии (B), может меняться в широких пределах в зависимости от используемого соединения переходного металла M и относительного количества целевого продукта на различных стадиях. Обычно это количество составляет от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ г металла M на 1 г продукта, предпочтительно от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$, а более предпочтительно от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$.

Вторая стадия полимеризации (C) может быть проведена в жидкой или в газовой фазе в одном или более реакторах. Эта жидкая фаза может содержать инертный углеводородный растворитель (суспензионная полимеризация) или один или более олефинов $CH_2=CHR$ (полимеризация мономеров в жидкости). Газофазная полимеризация может быть осуществлена в реакторах кипящего слоя или в реакторах с механическим перемешиванием слоев. Во время указанной стадии (C) в полимеризационный реактор удобно подавать алкилалюминиевое соединение, выбранное из триалкилалюминиевых соединений, в которых алкильные группы имеют 1-12 атомов углерода, и линейные или циклические алюминоксановые соединения, содержащие повторяющееся мономерное звено $-(R_4)AlO-$, где R_4 представляет собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода или циклоалкильную или арильную группу с 6-10 атомами углерода, причем указанные соединения алюминоксана содержат от 1 до 50 повторяющихся мономерных звеньев. Как правило, это алкилалюминиевое соединение подают на полимеризационную стадию (C), если этап обработки (b) на стадии (B) проводят в отсутствие алкилалюминиевых соединений.

К преимуществам процесса согласно настоящему изобретению относятся как

качество конечного продукта, так и универсальность самого процесса. Действительно, стадия (B) дает возможность использовать разные каталитические системы на полимеризационных стадиях (A) и (C).

В частности, при отсутствии этапа обработки (a) было бы необходимо на стадии (A) получить настолько большие количества полимера, что это исчерпало бы активность самого катализатора на этой стадии. Однако это действительно влечет получение слишком больших количеств продукта, получаемого на указанной стадии. Это должно привести или к получению конечного продукта, в котором значительно преобладает часть, произведенная на стадии (A) этого процесса, или же к получению конечного продукта со сбалансированными фракциями, полученными на стадиях (A) и (C), но с неподходящими размерами частиц полимера.

Процесс по настоящему изобретению может быть использован для получения широкого диапазона олефиновых полимерных составов. В частности, это процесс очень подходит для получения ударопрочного полипропилена (гетерофазные сополимеры пропилен). В этом случае можно получить эластомерные сополимеры, в которых нет относительно длинных последовательностей одних и тех же мономерных звеньев, и поэтому можно получить сополимеры со значительными эластомерными свойствами.

Действительно, следующим аспектом настоящего изобретения является процесс получения гетерофазных сополимеров пропилен, характеризующийся тем, что он включает:

(A) первую стадию полимеризации, на которой полимеризуют пропилен и, возможно, этилен и/или один или более олефинов $CH_2=CHR^II$, в которых R^II представляет собой углеводородный радикал с 2-10 атомами углерода в одном или более реакторах в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между алкилалюминиевым соединением, необязательно электронно-донорным соединением (внешний донор) и твердым компонентом, включающим по меньшей мере одно соединение переходного металла M^I , выбранного из Ti и V, не содержащее связей M-π, и галогенид магния в активной форме и, необязательно, электронно-донорное соединение (внутренний донор). При этом получают олефиновый полимер, пористость которого, выраженная процентным содержанием пустот, составляет более 10%, содержание мономерных звеньев, производных от этилена и/или $CH_2=CHR^II$ олефина, составляет по весу менее 20%, содержание мономерных звеньев, производных от пропилен по весу, составляет более 80%, а нерастворимость в ксилоле - более 60%;

(B) стадию обработки, на которой продукт, полученный на первой стадии полимеризации (A) любым способом

a) приводят в контакт с соединением, способным дезактивировать катализатор, присутствующий на указанной стадии (A); и

b) приводят в контакт с соединением переходного металла M, выбранного из Ti, Zr, V или Hf, содержащим по крайней мере одну связь M-π и, необязательно, с

алкилалюминиевым соединением.

(С) вторую стадию полимеризации, на которой один или более из олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R представляет собой водород, алкильный, циклоалкильный или арильный радикалы с 1-10 атомами углерода, полимеризуются в одном или более реакторах в присутствии продукта, полученного на указанной стадии обработки (В). При этом получают в значительной степени аморфный олефиновый (со)полимер, его количество составляет от 20 до 80% по весу от общего количества полимера, полученного на стадиях (А) и (С).

Полимер, получаемый на первой стадии полимеризации (А), предпочтительно представляет собой гомополимер пропилена с высоким показателем изотактичности или кристаллический сополимер пропилена с весовым содержанием мономерных звеньев, производных от этилена и/или $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ олефина, ниже 10%.

Неограничивающими примерами в значительной степени аморфных олефиновых (со) полимеров, которые могут быть получены на стадии (С), являются эластомерные сополимеры этилена и пропилена и эластомерные тройные сополимеры этилена и пропилена с меньшим количеством диена, с весовым содержанием мономерных звеньев, производных от этилена, от ~30 до 70%; эластомерные сополимеры этилена и бутена и эластомерные тройные сополимеры этилена, бутена и пропилена с весовым содержанием мономерных звеньев, производных от этилена, от ~ 30 до 70%; атактические полипропилены с высоким молекулярным весом ($\eta > 1$). Примеры этих сополимеров описаны в Европейской патентной заявке EP-A-586658, EP-A-604917 и в патентной заявке Италии MI-93A000943, MI-93A001405, MI-93A001406, MI-93A001960 и MI-93A001963, на которые делается ссылка в части, относящейся к характеристикам указанных продуктов и катализаторам, используемым для их получения.

Стадию полимеризации (А) удобно проводить в жидком пропилене, в одном или более реакторах с циркуляцией, или в газовой фазе, используя реакторы кипящего слоя или с механическим перемешиванием слоев. Предпочтительной является газофазная технология с кипящим слоем.

Стадию полимеризации (С) предпочтительно осуществлять в одном или более реакторах в газовой фазе в кипящем слое. Можно использовать и другие технологии (например, суспензионную полимеризацию или полимеризацию в газовой фазе при механически перемешиваемом слое).

Предпочтительная пористость (выраженная в процентном содержании пустот) полимера, полученного на первой стадии полимеризации (А), составляет более 15%, а более предпочтительно - выше 20%. Распределение радиуса пор таково, что более 40% пористости обусловлено порами диаметром

более 10000 \AA . Предпочтительно, чтобы при высокой пористости более 90% пористости было обусловлено порами

диаметром более 10000 \AA .

Количество полимера, полученного на стадии полимеризации (С), предпочтительно составляет от 25 до 75% по весу от общего количества полимера, полученного на стадиях (А) и (С), более предпочтительно - от 35 до 65%.

Предпочтительно осуществлять процесс непрерывно, проводя обе фазы полимеризации (А) и (С) в газофазных реакторах кипящего слоя, а фазу обработки (В) - в газофазном реакторе с циркуляцией. Полимеризационной стадии (А) предпочтительно предшествует стадия форполимеризации, на которой пропилен или его смеси с этиленом и/или $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{II}}$ олефинами полимеризуют в присутствии катализатора, описанного в пункте (А), в количестве от 5 до 500 г на 1 г катализатора.

Следующие примеры даны для лучшей иллюстрации изобретения, но не для ограничения его.

Пористость и площадь поверхности, определяемые с помощью азота, определяли по методике В.Е.Т. (используемое оборудование: SORPTOMATIC 1800 от Carlo Erba).

Размер частиц катализатора измеряют, используя метод, основанный на принципе оптической дифракции монохроматического лазерного света на оборудовании "Malvern Instr. 2600". Средний размер составил P50.

Индекс плавления E (MIE), определяли согласно ASTM-D 1238, метод E.

Индекс плавления F (MIF) определяли согласно ASTM-D 1238, метод F.

Отношение индексов (F/E) - отношение между индексом плавления F и индексом плавления E.

Индекс плавления L (MIL) - определяли согласно ASTM-D, 1238, метод L.

Текучность - это время, необходимое для протекания 100 г полимера через воронку, выходное отверстие которой имеет диаметр 1.25 см и стенки которой составляют угол 20° с вертикалью.

Плотность; DIN 53194.

Морфология и распределение размера частиц полимера: ASTM-D 1921-63.

Фракции, растворимые в ксилоле, измеряют растворением полимера в кипящем ксилоле и определением нерастворимого остатка после охлаждения до 25°C .

Содержание сомономера - процентное содержание сомономера по весу, определяемое инфракрасной спектроскопией.

Эффективная плотность: ASTM-D 792.

Пористость: пористость, выражаемая процентным содержанием пустот, определяется абсорбцией ртути под давлением. Объем абсорбированной ртути соответствует объему пор. Для этого определения используют калиброванный дилатометр (диаметр 3 мм) CD3 (Carlo Erba), присоединенный к резервуару ртути и к высоковакуумному насосу ($1 \cdot 10^{-2}$ мбар). Взвешенное количество образца (~0,5 г) помещают в дилатометр. Затем это устройство помещают в высокий вакуум (< 0.1 мм Hg) и в течение 10 мин выдерживают в этих условиях. Потом дилатометр присоединяют к ртутному резервуару, и допускается медленное

поступление ртути в него до тех пор, пока ртуть не достигнет отметки, сделанной на dilatометре на высоте 10 см. Вентиль, соединяющий dilatометр с насосом, закрывают и в устройство нагнетают азот (2.5 кг/см²). Под воздействием повышенного давления ртуть проникает в поры и ее уровень снижается в соответствии с пористостью материала. Измерив тот уровень, на котором ртуть установилась, вычисляют объем пор, исходя из уравнения $V = R^2 \cdot \pi \cdot \Delta H$, где R - радиус dilatометра, а ΔH - разница в см между начальным и конечным уровнем ртути в dilatометре. Взвешивая сам dilatометр, dilatометр + ртуть, dilatометр + ртуть + образец, можно вычислить видимый объем образца V_1 до проникновения ртути в его поры. Этот объем образца задан уравнением:

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D,$$

где P - вес образца в г, P₁ - вес dilatометра + ртуть (в г), P₂ - вес dilatометра + ртуть + образец (в г), D - плотность ртути (при 25°C она составляет 13.546 г/см³). Процентное содержание пор дается соотношением $X = (100 \cdot V) / V_1$.

Собственная вязкость (IV): определяется в тетрагидронафталине при 135°C.

ПРИМЕР 1 (сравнительный)

Стадия (A): Получение полипропиленового гомополимера

В 50 мл стеклянной колбе 0.0161 г твердого каталитического компонента, полученного согласно примеру 3 Европейской патентной заявки EP-A-395083, предварительно контактировало с 0.7999 г триэтилалюминия (TEAL) и 0.31 г циклогексилметил-диметоксисилана (CMMS) в 8 мл безводного гексана. Полученную смесь ввели в стальной автоклав емкостью 4.25 л, который предварительно очистили промываниями сначала в течение 1 ч при 80 °C гексаном, а потом в течение 1 ч при 80 °C газообразным пропиленом. Далее ввели 1752 г жидкого пропилена вместе с 982 мл водорода при 30°C. Температуру подняли до 70°C в течение 180 мин проводили полимеризацию. При этом получили 248 г пропилена со следующими характеристиками: IV = 1.55 дл/г, нерастворимое в ксилоле вещество = 96% по весу.

Стадия (C): Сополимеризация этилена и пропилена

После удаления пропилена в тот же реактор загрузили 500 г жидкого пропана при температуре 50°C и давлении 19.5 бар. Затем ввели 7 ммол M-MAO, растворенного в ISOPAR C, и полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением его при 50°C, а для удаления остатков пропана провели несколько промываний газообразным пропиленом. В тот же реактор при 50°C к полученному таким образом полимеру добавили 19.3 г этилена и 41.6 г пропилена. Вводя смесь двух мономеров, содержащих 60% по весу этилена, осуществили полимеризацию. Сополимеризацию проводили при 50°C и 9 бар в течение 120 мин. Было получено 276 г сополимера с характеристиками, приведенными в табл. 1.

ПРИМЕР 2 (сравнительный)

Стадия (A): Получение полипропиленового

гомополимера

Катализатор и пропиленовый гомополимер получали, как это описано на стадии (A) примера 1. Полимеризацию проводили, используя 0.0132 г твердого каталитического компонента. Получили 209 г гомополимера со следующими характеристиками:

IV = 1.57 дл/г; нерастворимость в ксилоле = 96.1% по весу.

Стадия (B): Обработка (b) с помощью EBTNI-ZrCl₂

После удаления пропилена в тот же реактор загрузили 500 г жидкого пропана при 50°C и давлении 19.5 бар. Затем ввели 0.005 г EBTNI-ZrCl₂, предварительно

контактировавшего в ISOPAR C 10 мин при 25 °C с 11.7 ммол M-MAO. Полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением его при 50°C, а для удаления остатков пропана провели несколько промываний газообразным пропиленом.

Стадия (C): сополимеризация этилена и пропилена

Следовали методике, описанной в стадии (C) примера 1, сополимеризацию проводили в течение 240 мин, при этом было получено 381 г сополимера с характеристиками, указанными в таблице 1.

ПРИМЕР 3

Стадия (A): Получение полипропиленового гомополимера

Катализатор и пропиленовый гомополимер получали, как это описано на стадии (A) примера 1. Полимеризацию проводили, используя 0.0146 г твердого каталитического компонента. Получили 186 г гомополимера со следующими характеристиками: IV = 1.57 дл/г; нерастворимость в ксилоле = 96.1% по весу.

Стадия (B): Обработка (a) водой и обработка (b) с помощью EBTNI-ZrCl₂

После дегазации пропилена в тот же реактор загрузили 1000 мл гексана, увлажненного 0.0513 г воды. Его оставили в контакте с полимером на 30 мин при 50°C в атмосфере азота. Жидкость удалили сифонированием и провели несколько циклических промываний при комнатной температуре, используя вакуум и азот. В тот же реактор загрузили 500 г жидкого пропана при 50°C и давлении 19.5 бар. Затем ввели 0.005 г EBT-NI-ZrCl₂, предварительно контактировавшего в ISOPAR C 10 мин при 25 °C с 11.7 ммол M-MAO. Полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением его при 50°C, а для удаления его остатков провели несколько промываний газообразным пропиленом.

Стадия (C): сополимеризация этилена и пропилена

Следовали методике, описанной в стадии (C) примера 1, сополимеризацию проводили в течение 50 мин. При этом было получено 256 г сополимера с характеристиками, указанными в таблице 1.

ПРИМЕР 4 (сравнительный)

Стадия (A): Получение полипропиленового гомополимера

В 50 мл стеклянной колбе 0.0187 г твердого каталитического компонента, полученного согласно примеру 3 Европейской патентной заявки EP-A-395083,

предварительно привели в контакт с 1.48 г триизобутилалюминия (TIBAL) и 0.0706 г циклогексилметилдиметоксисилана (CMMS) в 8 мл безводного гексана. Полученную смесь поместили в стальной автоклав емкостью 4.25 л, который был предварительно очищен достаточным числом промываний, сначала гексаном при 80°C в течение 1 ч, а потом газообразным пропиленом при 80°C в течение 1 ч. Затем при 30°C ввели 1286 г жидкого пропилена. Температуру повысили до 70°C, а полимеризацию проводили в течение 120 мин. В результате получили 32 г гомополимера со следующими характеристиками: $IV = 5.68$ длг, нерастворимость в ксилоле = 89.7% по весу.

Стадия (C); сополимеризация этилена и пропилена

После дегазации пропилена в тот же реактор загрузили 500 г жидкого пропана при 50°C и давлении 19.5 бар. Затем ввели 9.38 ммол TIBAO, растворенного в циклогексане, и полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением при 50°C, а для удаления его остатков было проведено несколько промываний газообразным пропиленом при 50°C. К полученному при этом продукту в тот же реактор при 50°C добавили 33.8 г этилена и 72.9 г пропилена. Полученную композицию сополимера сохранили постоянной подачей смеси указанных мономеров, содержащих по весу 60% этилена. Сополимеризацию осуществляли в течение 245 мин при 50°C и 15 бар. Было получено 315 г сополимера, имеющего характеристики, указанные в таблице 2.

ПРИМЕР 5 (сравнительный)

Стадия (A): Получение полипропиленового гомополимера

Катализатор и пропиленовый гомополимер получали, как это описано на стадии (A) примера 4. Полимеризацию проводили, используя 0.02 г твердого каталитического компонента. Получили 69 г гомополимера со следующими характеристиками: $IV = 4.69$ длг; нерастворимость в ксилоле = 82% по весу.

Стадия (B): Обработка (b) с помощью EBTHI-ZrCl₂

После дегазации пропилена в тот же реактор загрузили 500 мл жидкого пропана при 50°C и давлении 19.5 бар. Затем ввели 0.004 г EBTHI-ZrCl₂, предварительно контактировавшего в циклогексане в течение 10 мин при 25°C с 9.38 ммол TIBAO. Полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением его при 50°C, а для удаления его остатков провели несколько промываний газообразным пропиленом.

Стадия (C): сополимеризация этилена и пропилена

Следовали методике, описанной в стадии (C) примера 1, сополимеризацию проводили в течение 54 мин. При этом было получили 353 г сополимера с характеристиками, указанными в таблице 2.

ПРИМЕР 6

Стадия (A): Получение полипропиленового гомополимера

Катализатор и пропиленовый гомополимер получали, как это описано на стадии (A)

примера 4. Полимеризацию проводили используя 0.0414 г твердого каталитического компонента. Получили 170 г гомополимера со следующими характеристиками: $IV = 4.4$ длг; нерастворимость в ксилоле = 85.3% по весу.

Стадия (B): Обработка (a) водой и обработка (b) с помощью EBTHI-ZrCl₂

После дегазации пропилена в тот же реактор загрузили 1000 мл гексана, увлажненного 0.068 г воды. Его оставили в контакте с полимером на 30 мин при 50°C в атмосфере азота. Жидкость удалили сифонированием и провели несколько циклических промываний при комнатной температуре, используя вакуум и азот. В тот же реактор загрузили 1.48 г TIBAL, растворенного в 500 г жидкого пропана при 50°C и давлении 19.5 бар. Полученный полимер оставили в контакте с этой смесью на 20 мин при 50°C. Затем ввели 0.020 г EBTHI-ZrCl₂, предварительно

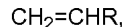
контактировавшего в циклогексане с 46.9 ммол TIBAO в течение 10 мин при 25°C. Полученную смесь оставили в контакте с полимером на 10 мин при 50°C. Пропан удалили испарением его при 50°C, а для удаления его остатков провели несколько промываний газообразным пропиленом.

Стадия (C): сополимеризация этилена и пропилена

Следовали методике, описанной в стадии (C) примера 1, сополимеризацию проводили в течение 81 мин, при этом получили 260 г сополимера с характеристиками, указанными в таблице 2.8

Формула изобретения:

1. Многостадийный способ полимеризации одного или более олефинов формулы



где R представляет собой водород или алкильную, циклоалкильную или арильную группу с 1-10 атомами углерода,

отличающийся тем, что он включает: (A) первую стадию полимеризации, на которой для получения олефинового гомо- или сополимера полимеризуют один или более указанных олефинов в одном или более реакторах в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между алкилалюминиевым соединением и твердым компонентом, включающим соединение переходного металла M^I, выбранного из группы, содержащей титан и ванадий, не содержащее связей M^I-π, и галогенид магния в активной форме; (B) стадию обработки, в ходе проведения которой продукт, полученный на первой стадии полимеризации (A) любым способом а) приводят в контакт с соединением, способным дезактивировать катализатор, присутствующий на указанной стадии (A), и б) приводят в контакт с соединением переходного металла M, выбранным из группы, содержащей титан, цирконий, ванадий или гафний, содержащим, по крайней мере, одну связь M-π с, необязательно, алкилалюминиевым соединением; (C) вторую стадию полимеризации, в процессе которой один или более указанных олефинов полимеризуют в одном или более реакторах в присутствии продукта, полученного на указанной стадии обработки (B).

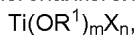
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

указанный гомо- или сополимер, полученный на стадии (А), имеет пористость, выраженную процентным содержанием пустот, выше чем на 5%.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанный гомо- или сополимер, полученный на стадии (А), имеет пористость, выраженную процентным содержанием пустот, выше чем 10%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве галогенида магния в активной форме используют хлорид магния, а указанное соединение переходного металла M^I выбирают из группы, содержащей галогениды титана, галогеналкоголяты титана, VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$, галогеналкоголяты ванадия.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанное соединение титана выбирают из группы, содержащей $TiCl_4$, $TiCl_3$, и галогеналкоголяты формулы



в которой R^1 представляет собой углеводородный радикал с 1-12 атомами углерода или группу $-COR^1$;

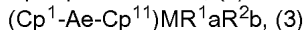
X представляет собой галоген;

(m+n)-валентность титана.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что твердый компонент, используемый на первой стадии полимеризации (А), имеет форму сферoidalных частиц со средним диаметром от 10 до 150 мкм.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное соединение переходного металла М содержит, по крайней мере, один лиганд L, координируемый этим металлом, причем указанный лиганд имеет моно- или полициклическую структуру, содержащую сопряженные π электроны.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанное соединение переходного металла М выбирают из



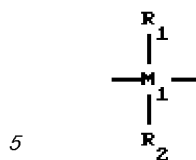
в которых М представляет собой Ti, V, Zr или Hf;

Cp^1 или Cp^{11} , одинаковые или разные, представляют собой циклопентадиенильные группы или замещенные циклопентадиенильные группы; два или более заместителей указанных

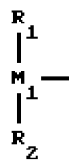
циклопентадиенильных групп могут образовывать один или более циклов, содержащих от 4 до 6 атомов углерода;

R^1 , R^2 , R^3 , одинаковые или разные, представляют собой атомы водорода, галогена, алкильную или алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арил, алкиларил или арилалкил с 6-20 атомами углерода, ацилоксигруппу с 1-20 атомами углерода, аллильную группу, заместитель, содержащий атом кремния;

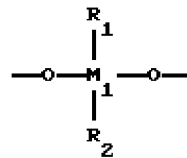
A представляет собой алкенильный мостик или мостик со структурой, выбранной из:



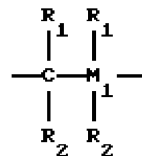
5



10



15



20

=BR₁, =AIR₁, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR₁, =PR₁.

25

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанное соединение переходного металла М выбирают из соединений, имеющих следующую структуру: $(Me_5Cp)MMe_3$,

$(Me_5Cp)M(OMe)_3$, $(Me_5Cp)MCl_3$, $(Cp)MCl_3$,

30

$(Cp)MMe_3$, $(MeCp)MMe_3$, $(Me_3Cp)MMe_3$,

$(Me_4Cp)MCl_3$, $(Ind)MBenz_3$, $(H_4Ind)MBenz_3$,

$(Cp)MBu_3$, где Me - метил, Cp - раскрыто

ранее, Benz - бензил, Ind - инденил, Bu - бутил.

35

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанное соединение переходного металла М выбирают из соединений

$(Cp)_2MMe_2$, $(Cp)_2MPh_2$, $(Cp)_2Met_2$,

$(Cp)_2MCl_2$, $(Cp)_2M(OMe)_2$,

40

$(Cp)_2M(OMe)Cl$, $(MeCp)_2MCl_2$,

$(Me_5Cp)_2MCl_2$, $(Me_5Cp)_2MMe_2$,

$(Me_5Cp)_2MMeCl$, $(Cp)(Me_5Cp)MCl_2$,

45

$(I-MeFlu)_2MCl_2$, $(BuCP)_2MCl_2$,

$(Me_3Cp)_2MCl_2$, $(Me_4Cp)_2MCl_2$,

$(Me_5Cp)_2M(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2M(OH)Cl$,

$(Me_5Cp)_2M(OH)_2$, $(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)_2$,

$(Me_5Cp)_2M(CH_3)Cl$, $(EtMe_4Cp)_2MCl_2$,

$[(C_6H_5)_4Me_4Cp]_2MCl_2$, $(Et_5Cp)_2MCl_2$,

50

$(Me_5Cp)_2M(C_6H_5)Cl$, $(Ind)_2MCl_2$, $(Ind)_2MMe_2$,

$(H_4Ind)_2MCl_2$, $(H_4Ind)_2MMe_2$, $\{[Si(CH_3)_3]_2Cp\}_2$,

$\{[Si(CH_3)_3]Cp\}_2MCl_2$, $(Me_4Cp)(Me_5Cp)MCl_2$.

55

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что

указанное соединение переходного металла М

выбирают из соединений

$C_2H_4(Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(Ind)_2MMe_2$,

$C_2H_4(H_4Ind)_2MCl_2$, $C_2H_4(H_4Ind)_2MMe_2$,

$Me_2Si(Me_4Cp)_2MCl_2$, $Me_2Si(Me_4Cp)_2MMe_2$,

$Me_2SiCp_2MCl_2$, $Me_2SiCp_2MMe_2$,

60

$Me_2Si(Me_4Cp)_2MMeOMe$, $Me_2Si(Flu)_2MCl_2$,

$Me_2Si(2-Et-5-iPrCp)_2MCl_2$,

$Me_2Si(H_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(H_4Flu)_2MCl_2$,

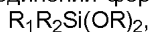
$Me_2SiCH_2(Ind)_2MCl_2$,

$Me_2Si(2-MeH_4Ind)_2MCl_2$, $Me_2Si(2-Me$

Ind)₂ MCl₂, Me₂Si(2-Et-5-iPrCp)₂MCl₂,
 Me²Si(2-Me-5-EtCp)₂MCl₂,
 Me²Si(2-Me-5-MeCp)₂MCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4,5-бензоинденил)₂MCl₂,
 Me²Si(4,5-бензоинденил)₂MCl₂,
 Me₂Si(2-EtInd)₂MCl₂, Me₂Si(2-iPrInd)₂MCl₂,
 Me₂Si(2-трет-бутил-Ind)MCl₂,
 Me²Si(3-трет-бутил-5-MeCp)₂MCl₂,
 Me²Si(3-трет-бутил-5-MeCp)₂MMe₂,
 Me₂Si(2-MeInd)₂MCl₂,
 C₂H₄(2-Me-4,5-бензоинденил)₂MCl₂,
 Me₂C(Flu)CpMCl₂, Ph₂Si(Ind)₂MCl₂, Ph(Me)
 Si(Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(H₄Ind)M(NMe₂)OMe,
 изопропилиден-(3-трет-бутил-Cp)(Flu)MCl₂,
 Me₂C(Me₄Cp)(MeCp)MCl₂,
 Me²Si(Ind)₂MCl₂, Me₂Si(Ind)₂MMe₂,
 Me₂Si(Me₄Cp)₂MCl(Oet),
 C₂H₄(Ind)₂M(NMe₂)₂, C₂H₄(Me₄Cp)₂MCl₂,
 C₂Me₄(Ind)₂MCl₂, MeSi(3-MeInd)₂MCl₂,
 C₂H₄(2-MeInd)MCl₂,
 C₂H₄(3-MeInd)₂MCl₂,
 C₂H₄(4,7-Me₂Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(5,6-Me₂Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(2,4,7-Me₃Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(3,4,7-Me₃Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(2-MeH₄Ind)₂MCl₂,
 C₂H₄(4,7-Me₂H₄Ind)MCl₂,
 C₂H₄(2,4,7-Me₃H₄Ind)₂MCl₂,
 Me²Si(4,7-Me₂Ind)₂MCl₂,
 Me₂Si(5,6-Me₂Ind)₂MCl₂,
 Me²Si(2,4,7-Me₃H₄Ind)₂MCl₂.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии первой полимеризации используют катализатор, содержащий продукт реакции между алкилалюминиевым соединением, электронно-донорным соединением, представляющим собой внешний донор, и твердым компонентом, содержащим, по меньшей мере, одно соединение переходного металла M^I, выбранного из группы, содержащей титан или ванадий, и не содержащее связей M^I-π, и галогенид магния в активной форме и электронно-донорное соединение, представляющее собой внутренний донор.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанное электронно-донорное соединение (внешний донор) выбирают из кремниевых соединений формулы



где R₁ и R₂ могут быть одинаковыми или разными и представляют собой алкильные, циклоалкильные или арильные группы с 1-18 атомами углерода;

R представляет собой алкильный радикал с 1-4 атомами углерода.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное соединение, дезактивирующее катализатор, используемый на стадии (B) полимеризации, выбирают из группы, содержащей CO, COS, CS₂, CO₂, O₂, ацетиленовые соединения, алленовые соединения и соединения общей формулы



где R представляет собой водород или углеводородный радикал с 1-10 атомами углерода;

X представляет собой O, N или S;

y - валентность X.

15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве соединения, способного дезактивировать катализатор, используемый на первой стадии полимеризации, используют воду.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии (B) продукт, полученный на первой стадии полимеризации (A), приводят в контакт с раствором, суспензией или дисперсной смесью дезактивирующего соединения в алифатических углеводородах, содержащих такое количество дезактивирующего соединения, что молярное отношение указанного соединения к M^I превышает 50, причем указанный продукт впоследствии подвергают обработке растворами, содержащими указанное соединение переходного металла M и алкилалюминиевое соединение, выбранное из триалкилов алюминия, в котором алкильные группы содержат 1-12 атомов углерода, и линейные или циклические соединения алюмоксана с повторяющимися мономерными звеньями -(R₄)AlO-, где R₄ представляет собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода или циклоалкильную или арильную группу с 6-10 атомами углерода, причем указанные соединения алюмоксана содержат 1-50 повторяющихся мономерных звеньев.

17. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на полимеризационной стадии (C), по крайней мере, один реактор загружают продуктом реакции, полученным на стадии обработки (B), и одновременно или отдельно алкилалюминиевым соединением, выбранным из триалкилов алюминия, в которых алкильные группы содержат 1-12 атомов углерода, и дополнительно линейными или циклическими соединениями алюмоксана, содержащими повторяющееся мономерное звено -(R₄)AlO-, где R₄ представляет собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода или циклоалкильную или арильную группу с 6-10 атомами углерода, причем указанные соединения алюмоксана содержат 1-50 повторяющихся мономерных звеньев.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимеризационную стадию (A) проводят в жидкой фазе, содержащей углеводородный растворитель или один и более олефинов CH₂=CHR, а полимеризационную стадию (C) проводят, по крайней мере, в одном реакторе с кипящим слоем или с механически перемешиваемым слоем.

19. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на обеих стадиях (A) и (C) полимеризацию проводят в газофазных реакторах с кипящим слоем или с механически перемешиваемым слоем.

20. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию обработки (B) проводят в газофазном реакторе с циркуляцией.

21. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество полимера, полученного на стадии (A), составляет по весу от 10 до 90% общего количества полимера, полученного на стадиях (A) и (C).

22. Способ по п.1, отличающийся тем, что

количество полимера, полученного на стадии (А), составляет по весу от 20 до 80% общего количества полимера, полученного на стадиях (А) и (С).

23. Многостадийный способ получения гетерофазных сополимеров пропилена, отличающийся тем, что он включает (А) первую стадию полимеризации, в ходе которой в одном или более реакторах полимеризуют пропилен, и возможно, этилен и/или один или более олефинов $CH_2=CHR^{II}$, где R^{II} представляет собой углеводородный радикал с 2-10 атомами углерода в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между алкилалюминиевым соединением, необязательно электронно-донорным соединением, используемым в качестве внешнего донора, и твердым компонентом, включающим соединение переходного металла M^I , выбранного из группы, содержащей титан и ванадий, не содержащее связей $M^I-\pi$, и галогенид магния в активной форме, и, необязательно, электронно-донорное соединение, используемое в качестве внутреннего донора, с получением олефинового полимера, пористость которого, выраженная процентным содержанием пустот, превышает 10%, содержание мономерных звеньев, производных этилена и/или олефина $CH_2=CHR^{II}$ составляет по весу менее 20%,

содержание мономерных звеньев, производных пропилена составляет по весу более 80% и нерастворимость в ксилоле свыше 60%; (В) стадию обработки, на которой указанный продукт, полученный на первой стадии (А), любым способом а) приводят в контакт с соединением, способным дезактивировать катализатор, присутствующий на указанной стадии (А), и б) приводят в контакт с соединением переходного металла М, выбранного из группы, содержащей титан, цирконий, ванадий или гафний, содержащим, по крайней мере, одну связь $M-\pi$ и, возможно, с алкилалюминиевым соединением, с) вторую стадию полимеризации, на которой полимеризуют один или более олефинов $CH_2=CHR$, где R представляет собой водород, алкильный, циклоалкильный или арильный радикалы с 1-10 атомами углерода, осуществляют в одном или нескольких реакторах в присутствии продукта полимеризации, полученного на стадии обработки (В), при этом получают в значительной степени аморфный олефиновый сополимер, количество которого составляет по весу от 20 до 80% общего количества полимера, полученного на стадиях (А) и (С).

24. Олефиновые гомо- и сополимеры, отличающиеся тем, что они получены способом, охарактеризованным в п.1 или 23.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Характеристики полимеров из примеров 1-3

Пример	Номер	1	2	3
Эластомерный сополимер этилена и пропилена	% по весу	21.4	53,8	40.2
Температура плавления *	°С	118	116	--
Температура плавления *	°С	167	164	166
Растворимость в ксилоле	% по весу	12.9	43.9	42
Нерастворимость в ксилоле	% по весу	87.1	56.1	58
IV гомополимер	дл/г	1.55	1.57	1.55
VI конечный	дл/г	2.77	2.71	1.24

Т а б л и ц а 2

Характеристики полимеров из примеров 4-6

Пример	Номер	4	5	5
Эластомерный сополимер этилена и пропилена	% по весу	90	82	35
Температура плавления *	°С	116	116	--
Температура плавления *	°С	158	156	159
Растворимость в ксилоле	% по весу	53.2	58.4	41.1
Нерастворимость в ксилоле	% по весу	44.7	39.8	57.9
IV гомополимер	дл/г	5.68	4.69	4.4
VI конечный	дл/г	8.81	6.35	2.96

* Исследовалась область термограмм между 100 и 180 °С, в которых могут появиться, если возникнут, пики температур плавления полипропиленового гомополимера и полукристаллической фракции каучука.