



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 011 652** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁵ **C 08 F 4/82, 10/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5001125/05, 02.07.1991

(30) Приоритет: US/03.07.90/547718

(30) Приоритет: 03.07.1990 US 90 547718

(46) Дата публикации: 30.04.1994

(71) Заявитель:

Дзе Дау Кемикал Компани (US)

(72) Изобретатель: Роберт Е.Лапойнт[US]

(73) Патентообладатель:

Дзе Дау Кемикал Компани (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ, СОСТАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Использование изобретения:
(co)полимеризация альфа-олефинов.
Сущность изобретения: альфа-олефины подвергают (co)полимеризации в среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, полученного взаимодействием в среде растворителя следующих компонентов: соединения общей формулы

L_1MX_2 , где L-циклопентадиенил, 2-(η^5 -циклопентадиенил)-2-(η^5 -флуоренил)пропан или (трет-бутиламино)диметил(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)силан, X бензил или метил, I= 1 или 2, M= титан или цирконий, и тетра(пентафторфенил)бората при их молярном соотношении от 1 : 1 до 1 : 1,3. 3 с. п. ф-лы.

RU 2 0 1 1 6 5 2 C 1

RU 2 0 1 1 6 5 2 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 011 652** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 08 F 4/82, 10/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5001125/05, 02.07.1991

(30) Priority: US/03.07.90/547718

(30) Priority: 03.07.1990 US 90 547718

(46) Date of publication: 30.04.1994

(71) Applicant:

DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)

(72) Inventor:

ROBERT E.LAPOJNT[US]

(73) Proprietor:

DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)

(54) METHOD OF PREPARING OF CATALYST USED FOR ALPHA-OLEFINS POLYMERIZATION, A COMPOSITION FOR PREPARING OF ALPHA-OLEFINS POLYMERIZATION CATALYST, AND A METHOD OF POLYOLEFINS SYNTHESIS

(57) Abstract:

FIELD: copolymerization of alpha-olefins.
SUBSTANCE: alpha-olefins are subjected for copolymerization in the medium of hydrocarbon solvent in the presence of catalyst. Catalyst is made by interaction in the medium of solvent of the following components: compound of the general formula L_1MX_2 , where L - cyclopentadienyl, 2-

(η^5 -cyclopentadienyl)-2-(η^5 -fluorenyl)-propane or (tert.-butylamido)-dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl) silane; X - benzyl or methyl; I = 1 or 2; M - titanium or zirconium, and tetra(pentafluorophenyl) borate at molar ratio from 1: 1 to 1: 1.3.
EFFECT: improved method of catalyst preparing. 4 cl

RU 2 0 1 1 6 5 2 C 1

RU 2 0 1 1 6 5 2 C 1

Изобретение относится к производству полиолефинов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является известный способ получения катализатора полимеризации альфа-олефинов путем взаимодействия циклопентадиенильного соединения переходного металла с вторым компонентом в среде растворителя, состав для получения этого катализатора, включающий перечисленные компоненты, и способ получения полиолефинов (со)полимеризацией альфа-олефинов в среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, представляющего собой раствор продукта взаимодействия указанных компонентов.

Известный состав включает бис-циклопентадиенильные соединения металлов, получаемые реакцией бис-циклопентадиенильных комплексов металлов с солями кислот Бренстеда, содержащими некоординирующийся совместимый анион. Такие комплексы используют в качестве катализаторов для полимеризации альфа-олефинов.

На катализаторы, полученные известным способом, отрицательно влияют побочные продукты - амины или фосфины, образующиеся при формировании катализатора. Так, при получении катализатора в системе протекает необратимая реакция между лигандом в соединении металла и катионом соли кислоты Бренстеда. На практике катионы, как правило, представляют собой ионы триалкиламмония или фосфония, что приводит к образованию третичного амина или фосфина вследствие переноса протона к лиганду при формировании катализатора. Указанные амины или фосфины являются нежелательными компонентами получаемого катализатора, так как они ингибируют процесс аддитивной полимеризации.

Техническая задача изобретения состоит в создании такого катализатора аддитивной полимеризации, при активации которого образуются только инертные и не мешающие протеканию процесса полимеризации побочные продукты.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе получения катализатора полимеризации альфа-олефинов путем взаимодействия циклопентадиенильного соединения переходного металла с вторым компонентом в среде растворителя в качестве циклопентадиенильного соединения переходного металла используют соединение общей формулы

L_1MX_2 , где: L - циклопентадиенил, 2-(η^5 -циклопентадиенил)-2-(η^5 -флуоренил)пропан или (трет-бутиламидо)диметил(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)силан;

X - бензил или метил;

l - 1 или 2;

M - титан или цирконий, а в качестве второго компонента - тетра(пентафторфенил)борат ферроценила и процесс проводят при молярном соотношении компонентов от 1: 1 до 1,3 соответственно.

Указанный технический результат достигается и тем, что состав для получения

катализатора полимеризации альфа-олефинов, включающий циклопентадиенильное соединение переходного металла, второй компонент и растворитель, в качестве циклопентадиенильного соединения переходного металла содержит соединение общей формулы

L_1MX_2 , где L - циклопентадиенил,

2((η^5 -циклопентадиенил)-2-(η^5 -флуоренил)пропан или (третбутиламидо)-диметил-(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)-силан;

X - бензил или метил;

l - 1 или 2;

M - титан или цирконий, а в качестве второго компонента - тетра(пентафторфенил)борат ферроценила при молярном соотношении компонентов от 1: 1 до 1,3 соответственно.

Указанный технический результат достигается также тем, что в способе получения полиолефинов (со)полимеризацией альфа-олефинов в среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, представляющего собой раствор продукта взаимодействия циклопентадиенильного соединения переходного металла и второго компонента, в качестве катализатора используют раствор продукта взаимодействия циклопентадиенильного соединения общей формулы

L_1MX_2 , где L - циклопентадиенил,

2((η^5 -циклопентадиенил)-2-(η^5 -флуоренил)-пропан или (трет-бутиламидо)-диметил-(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)силан;

M - цирконий или титан;

X - бензил или метил;

l - 1 или 2;

с тетра(пентафторфенил)боратом ферроценила при их молярном соотношении от 1: 1 до 1: 1,3 соответственно.

Пример 1. Катализатор получают взаимодействием 50 мкмоль бис-(циклопентадиенил)дипентилциркония и 50, мкмоль перфтортетрафенилбората ферроценила в 50 мл очищенного и деаэрированного толуола. Смесь перемешивают примерно 30 с до исчезновения голубой окраски ферроценильного соединения. Полимеризация.

Катализатор совмещают со смесью, содержащей 2 л смешанного алканового растворителя (I Sopar E™, поставляемый Chemicals InC), 75 мл водорода при давлении 350 КПа, и этилен (3,1 МПа) в реакторе объемом 4 л. Реагенты предварительно деаэрированы и очищены, содержимое реактора нагревают 170°C. Добавляют 10 мл раствора катализатора. Наблюдалось немедленное быстрое поглощение этилена и резкое повышение температуры в реакторе. Поглощение этилена более 100 г в минуту, повышение температуры более 17°C. Реакцию ведут в течение 10 мин, затем содержимое реактора выгружают, удаляют летучие компоненты, получают в результате 46 г полиэтилена высокой плотности.

Пример 2. К 25 мл деаэрированного очищенного толуола добавляют 25 мкмоль (трет-бутиламидо)диметил(тетраметил- η^5

-циклопентадиенил)силандибензилциркония и 25 мкмоль перфтортетрафенилбората ферроценила. Смесь перемешивают примерно 1 мин до исчезновения голубой окраски твердой соли ферроценила.

Полимеризация.

В реактор объемом 4 л загружают 2 л смешанного алканового растворителя (I Sorag E™) и 300 мл октена-1, нагрели реактор до 150°C и подали в него этилен до давления 3,1 МПа. Все компоненты предварительно деаэрированы и очищены. Добавляют 20 мл полученного раствора катализатора, в результате чего произошло немедленное быстрое поглощение этилена и значительное увеличение температуры реактора (примерно 50 г этилена в минуту и увеличение температуры на 26°C). По истечении 10 мин содержимое реактора выгружают, удаляют летучие компоненты и получают 78 г сополимера этилена с октеном. Содержание октена-1 в полимере составляет 7,5 мол. % (по данным материального баланса).

Пример 3. Раствор катализатора получают смешением 10 мкмоль (третбутиламидо)диметил-η⁵-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиенил)силандибензилтитана и 10 мкмоль пентафтортетрафенилбората ферроценила в 5 мл толуола. После 30-секундного перемешивания голубая окраска ферроценильного соединения исчезает и образуется зеленовато-коричневый раствор.

Полимеризация.

Добавление этого раствора катализатора к перемешиваемому (500 об. /мин) двухлитровому реактору, содержащему (I Sorag E/1000 мл), октен= 1 (200 мл), водород (50 мл) при давлении 50 фунтов (кв. дюйм, или 350 КПа) и этилен (добавлен до насыщения при давлении 3 МПа) при 130 °С приводит к увеличению температуры на 40 °С. Через 10 мин после добавления раствора катализатора в реактор содержимое реактора выгружают, удаляют летучие компоненты и получают 104 г линейного полиэтилена низкой плотности.

Пример 4. Катализатор получают из 10 мкмоль перфтортетрафенилбората ферроценила и 10 мкмоль 2-(η⁵-циклопентадиенил)-2-(η⁵-флуоренил)пропандибензилциркония в толуоле (5 мл). Зеленоватый раствор получен через 1 мин перемешивания.

Полимеризация.

Этот раствор катализатора добавляют к перемешиваемому (500 об. /мин) 2-литровому реактору, содержащему пропилен (200 г/(I Sorag E/600 мл) и октен-1 (200 мл) при 50°C. При добавлении катализатора происходит повышение температуры на 10°C, которое сохранялось в течение 3 мин, несмотря на охлаждение реактора смесью этиленгликоль/вода с температурой -10°C, циркулирующей во внутреннем охлаждающем змеевике. Через 30 мин реактор загружают, удаляют летучие продукты и получают 167 г прозрачного эластомерного синдиотактического сополимера пропилена с

октеном-1.

Формула изобретения:

1. Способ получения катализатора полимеризации альфа-олефинов путем взаимодействия циклопентадиенильного соединения переходного металла с вторым компонентом в среде растворителя, отличающийся тем, что в качестве циклопентадиенильного соединения переходного металла используют соединение общей формулы



где L - циклопентадиенил, 2-(η⁵-циклопентадиенил)-2-(η⁵-флуоренил)пропан или (трет-бутиламидо)-диметил-(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)силан;

X - бензил или метил;

I = 1 или 2;

M - титан или цирконий,

а в качестве второго компонента тетра-(пентафторфенил)борат ферроценила и процесс проводят при молярном соотношении компонентов от 1 : 1 до 1 : 1,3 соответственно.

2. Состав для получения катализатора полимеризации альфа-олефинов, включающий циклопентадиенильное соединение переходного металла, второй компонент и растворитель, отличающийся тем, что в качестве циклопентадиенильного соединения переходного металла он содержит соединение общей формулы



где L - циклопентадиенил, 2-(η⁵-циклопентадиенил)-2-(η⁵-флуоренил)-пропан или (трет-бутиламидо)-диметил-(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)силан;

M - цирконий или титан;

X - бензил или метил;

I = 1 или 2,

а в качестве второго компонента - тетра-(пентафторфенил)борат ферроценила при молярном соотношении компонентов от 1 : 1 до 1 : 1,3 соответственно.

3. Способ получения полиолефинов (со)полимеризацией альфа-олефинов в среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, представляющего собой раствор продукта взаимодействия циклопентадиенильного соединения переходного металла с вторым компонентом, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют раствор продукта взаимодействия циклопентадиенильного соединения общей формулы



где L - циклопентадиенил, 2-(η⁵-циклопентадиенил)-2-(η⁵-флуоренил)-пропан или (третбутиламидо)-диметил-(тетраметил-циклопентадиенил)силан,

M - цирконий или титан;

X - бензил или метил;

I = 1 или 2,

с тетра-(пентафторфенил)боратом ферроценила при их молярном соотношении от 1 : 1 до 1 : 1,3 соответственно.