

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **021660**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.08.31

(51) Int. Cl. **C08F 4/655** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201290283

(22) Дата подачи заявки
2010.11.18

(54) **КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ЦИГЛЕРА-НАТТА ДЛЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С ВЫСОКОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ**

(31) **MI2009A 002057**

(32) **2009.11.23**

(33) **IT**

(43) **2012.12.28**

(86) **PCT/EP2010/007067**

(87) **WO 2011/060958 2011.05.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)

(56) **WO-A1-0058368**

ENRICO MAGNI: "Gold-induced MgCl₂ reduction by AlEt₃. Surface science study of a novel reaction and its potential application to Ziegler-natta catalysis", LANGMUIR, vol. 16, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 8113-8121, XP002586549, page 8118, fig. 5d

(72) Изобретатель:
Пеннати Тициано (умер), Маси Франческо, Полеселло Марио, Фуско Роберто, Соммацци Анна, Прото Антони Альфонсо, Меда Лаура, Конти Джузеппе, Менкони Франческо (IT)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В. (RU)

(57) В изобретении представлен твердый катализатор с высокой тепловой устойчивостью для (со)полимеризации α -олефинов, содержащий титан, магний, по меньшей мере один металл, выбранный из гафния и циркония, алюминий и хлор, в котором по меньшей мере 60 мас.% титана имеет степень окисления +3 и который при исследовании с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии имеет полосу поглощения, характеризующуюся энергией связи от 455 до 458 эВ. Указанный катализатор, использованный в сочетании с подходящим сокатализатором в способах (со)полимеризации α -олефинов при высокой температуре, показывает улучшенную производительность, высокое внедрение сомономеров в сополимеризацию этилена и повышенную тепловую устойчивость по сравнению с до сих пор используемыми системами.

B1

021660

021660

B1

Настоящее изобретение относится к катализатору типа Циглера-Натта для (со)полимеризации α -олефинов, имеющему высокую производительность и тепловую устойчивость.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к улучшенному катализатору типа Циглера-Натта с высокой активностью и тепловой устойчивостью, образующему каталитическую систему, которая особенно эффективна в способах высокотемпературной полимеризации и сополимеризации α -олефинов, особенно этилена, для получения высоких промышленных уровней производительности.

Хорошо известно, что α -олефины и особенно этилен можно полимеризовать способами низкого, среднего и высокого давления с катализаторами типа Циглера-Натта (ЦН) с получением, по существу, линейных полимеров с высокой молекулярной массой. Эти катализаторы обычно состоят из соединения на основе одного или более элементов от четвертой до шестой групп Периодической таблицы, объединенных с металлоорганическим соединением или гидридом элементов групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы, особенно с алкилалюминием. Особенно известны катализаторы ЦН, включающие твердое вещество, содержащее переходный металл (обычно титан), двухвалентный металл (обычно магний), галоген (обычно хлор) и, возможно, соединение, являющееся донором электронов. Эти твердые катализаторы, объединенные с металлоорганическим соединением алюминия, образуют каталитические системы, активные при полимеризации или сополимеризации (далее (со)полимеризации) этилена в способах, выполняемых при низких температурах и давлениях. В патенте US 3642746, например, описывают твердый катализатор, полученный путем контакта соединения переходного металла с галогенидом двухвалентного металла, обработанного донором электронов. Согласно патенту US 4421674 катализатор получают путем контакта соединения переходного металла с продуктом, полученным сушкой распылением раствора хлорида магния в этаноле. Согласно патенту GB 1401708 твердый катализатор получают путем взаимодействия хлорида магния с негалогенированным соединением переходного металла и галогенидом алюминия. В патентах US 3901863 и US 4292200 описывают катализаторы, полученные путем приведения в контакт негалогенированного соединения магния с негалогенированным соединением переходного металла и с галогенидом алюминия.

В патентах US 4843049 и EP 243327 описывают твердый катализатор, содержащий титан, магний, алюминий, хлор и алкоксильные группы и очень активный в способах (со)полимеризации этилена, выполняемых при низкой температуре и давлении с помощью технологии в суспензии и в способах высокого давления и высокой температуры в сосуде или трубчатых реакторах соответственно. Эти твердые катализаторы обычно приготавливают путем реакции активного носителя хлорида магния, полученного сушкой распылением его раствора в этаноле, с тетраалкоксидом титана или тетрахлоридом титана и затем с хлоридом алкилалюминия.

Хорошо известно, что (со)полимеризация этилена при высоких температурах (160-260°C) дает значительные преимущества по сравнению со способами полимеризации в суспензии при низких температурах (50-90°C) [Y.V. Kissin, D.L. Beach, J. App. Polym. Sci., 28, 1171-1182, 1984]: 1) быстрое отделение полимера от растворителя путем испарения последнего при уменьшении давления, 2) возможность получения гранул полимера сразу после удаления расплавленного полимера из реактора, 3) использование теплоты реакции для поддержания высокой температуры вместо ее удаления путем охлаждения, 4) возможность использования общепринятых реакторов для способов полимеризации высокого давления.

Также известно, что катализаторы, подходящие для работы в низкотемпературных условиях, обеспечивают невысокотемпературные характеристики при высоких температурах, так как при этом снижаются как каталитические выходы, так и молекулярные массы и, следовательно, их невозможно использовать как таковые в высокотемпературных способах. Помимо этого, времена пребывания в реакторе в этих способах являются очень короткими (порядка нескольких минут) и их нельзя увеличить из-за короткого срока службы катализатора, вызванного очень быстрыми процессами деактивации при этих условиях. Поэтому используемые катализаторы должны достигать максимальной активности за очень короткие промежутки времени и индукционные периоды недопустимы.

Предпринимались различные попытки преодоления некоторых из этих недостатков, например улучшения свойств полимеров и сополимеров олефинов с использованием катализаторов на основе смесей переходных металлов. Например, в обоих патентах EP 177189 и EP 146507 описывают приготовление и использование катализаторов типа ЦН, состоящих из титана и гафния, с получением полиэтилена с широким (бимодальным) молекулярно-массовым распределением. Способ приготовления этих катализаторов состоит из введения титана и гафния на двух отдельных стадиях. В патенте EP 523785 описывают, что введение связей магний-карбоксилат и переходной металл-карбоксилат позволяет получить твердые катализаторы, которые по сравнению с известным уровнем техники имеют улучшенную активность в способах (со)полимеризации этилена и других α -олефинов, в способах, выполняемых при низких давлении и температуре, при высоких давлении и температуре, и в растворе, а также обладают улучшенной природой полученных полимеров. В патенте EP 1171479 заявляют особый биметаллический катализатор типа ЦН, нанесенный на хлорид магния, который также позволяет получить полимеры и сополимеры α -олефинов с высокими молекулярными массами в высокотемпературных способах.

Однако в случае этого последнего катализатора, несмотря на его улучшенную активность по срав-

нению с известным уровнем техники, также все еще присутствует быстрая деградация каталитических характеристик в показателях выхода и определенных свойств полученных полимеров, в частности средних молекулярных масс, при более высоких температурах ($T > 220^\circ\text{C}$) и более длительных временах пребывания.

В целом полагают, что снижение характеристик обусловлено тепловым разложением [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, J. Polym. Sci., 52, 107, 1975; J.A. Delgado Oyague, J.L. Hernandez-Vaquero Alvarez, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 8, 3, 1987], а также деактивацией активных поверхностных центров Ti(III), вызванной повышенной алкилирующей способностью триалкилалюминия при высоких температурах [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, J. Polym. Sci., 52, 107, 1975].

Также известно влияние алкилалюминия на восстановление титана [A. Schindler, *Macromol. Chem.*, 118, 1, 1968; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. It.*, 87, 549, 1957; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. It.*, 87, 570, 1957]. В частности, одновременное алкилирование соседних центров Ti(III) вызывает быстрое восстановление Ti(III) до Ti(II) [D.F. Hoeg, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, vol. 1, p. 47, Marcel Dekker Inc., New York, 1967].

Для разрешения указанных выше проблем и недостатков и для дополнительного улучшения способность производства полиолефинов заявитель обнаружил новые группы катализаторов, получаемых характеристическим регулированием переменных величин, связанных с образованием твердых частиц в течение реакции хлоралкилирования, в результате чего возможно получить намного более высокие каталитические характеристики по сравнению с известным уровнем техники в показателях производительности и устойчивости в высокотемпературных способах полимеризации как в растворе, так и при высоком давлении.

Поэтому первая цель настоящего изобретения относится к твердому катализатору для (со)полимеризации α -олефинов, содержащему титан, магний, алюминий, хлор и по меньшей мере один металл, выбранный из гафния и циркония, в следующих молярных отношениях:

$$M/Ti = 0,2 - 0,5, Mg/Ti = 3,0 - 15,0, Al/Ti = 0,1 - 4,0, Cl/Ti = 15,0 - 60,0,$$

где M является металлом, выбранным из гафния и циркония или их смеси, предпочтительно гафнием,

отличающемся тем, что по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 80% титана имеет степень окисления +3 и при исследовании с помощью РФС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) он имеет полосу поглощения, характерную для энергии связи от 454 до 458 эВ, предпочтительно 456 ± 1 эВ.

Термин "(со)полимеризация", используемый в настоящем описании и в формуле изобретения и относящийся к α -олефинам означает как гомополимеризацию α -олефина, например этилена, с образованием кристаллического полиэтилена высокой плотности, или пропилена с образованием полипропилена, так и сополимеризацию α -олефина по меньшей мере с одним отличным от него ненасыщенным соединением, способным к сополимеризации с ним (очевидно включающим другой α -олефин), например сополимеризацию этилена и этилиденнорборнена с образованием сшиваемого полиэтилена, или сополимеризацию этилена и 1-бутена с образованием линейного полиэтилена низкой плотности.

Для большей простоты в настоящем описании и в формуле изобретения термины "моль" и "молярное отношение" используют как для соединений, состоящих из молекул, так и для соединений, состоящих из атомов и ионов, исключая для последних термины грамм-атом или атомное отношение, даже если они более правильны с научной точки зрения.

Катализатор по настоящему изобретению отличается спектром РФС, обычным для структуры, в которой часть поверхностных титановых активных центров взаимодействует с галогенидом алкилалюминия, преимущественно с образованием аддукта, структура которого еще не определена. На основе отношения площадей характеристических пиков РФС с центрами, соответствующими величинам энергии связи 456 и 459 эВ, соответственно количество этих активных центров можно оценить как составляющее по меньшей мере 10%, предпочтительно от примерно 15 до примерно 40% от общего количества поверхностных активных центров Ti, которые вносят вклад в образование спектра РФС, то есть атомов Ti, включенных в поверхностный слой до глубины приблизительно 10 нм.

В соответствии с этим поверхностные атомы титана настоящего катализатора, на которых, как полагают, образуются каталитически активные центры, преимущественно (по меньшей мере 60%) имеют степень окисления +3 и по меньшей мере 10% из них отличаются большей плотностью электронного заряда на металлическом центре и более низкой энергией связи по сравнению с обычным пиком, показываемым при РФС аналогичными катализаторами, описанными в известном уровне техники, однако полученными с помощью другого способа, например полученными согласно упомянутому выше европейским заявкам на патент EP-A 523785 и EP-A 1171479.

Спектроскопическая технология, известная как РФС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), основана на фотоэлектрическом эффекте, в ней получают и анализируют фотоэлектроны, испущенные с поверхности облученного образца. Анализы осуществляют в сверхвысоком вакууме ($CBV = 1,33 \times 10^{-7}$ Па (10^{-9} Торр)) при комнатной температуре. Чтобы компенсировать положительный заряд, ко-

торый получают на поверхности вследствие процесса фотоэлектронной эмиссии, образец бомбардируют пучком низкоэнергетических электронов (нейтрализатором). Площадь анализа представляет собой круг с диаметром 0,8 мм и глубина взятия образца составляет приблизительно только 10 нм. Это поверхностный анализ, при котором можно обнаружить присутствие наиболее близких к поверхности химических веществ. Количественный результат получают, определяя соотношение атомного процентного содержания наиболее распространенных элементов, за исключением водорода. Из спектров одиночных элементов, полученных при большом разрешении, также возможно получить одиночные компоненты конкретного химического элемента с различным электронным окружением путем измерения положений пиков в показателях энергии связи, то есть энергии диссоциации электронов невозбужденного уровня на уровень с более высокой энергией, и их ширины на уровне половины пика (ПШПМ, "полная ширина на уровне половины максимума"). Помимо этого, измерение, связанное с площадями компонентов, позволяет получить качественную и количественную информацию о реальном электронном состоянии, испытываемом атомами очень близко к поверхности твердого катализатора, которую иначе невозможно было бы получить с помощью других технологий. Более подробное описание этой технологии и ее применения для обследования поверхности можно найти в многочисленных публикациях в литературе данной области, например в J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, in "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ed. by J. Chastain, Physical Electronics Div., Eden Prairie, MO, USA, 1992.

Катализаторы по настоящему изобретению показывают более низкое распределение поверхностного титана по сравнению с тем, которое ожидали на основании атомной композиции, при этом количество атомов алюминия значительно более высокое, что показывает на образование поверхностных аддуктов Ti-Al.

В частности, заявитель обнаружил, что на основании того, что можно вывести из характеристического РФС спектра, по меньшей мере 10%, предпочтительно от 15 до 40% поверхностных атомов титана указанного твердого катализатора находятся в электронном состоянии с плотностью электронов большей, чем та, которую наблюдают в твердых катализаторах, содержащих Ti и второй металл M группы 4, то есть Zr, Hf или их смесь, полученных согласно способам известного уровня техники.

Типичный спектр РФС твердого катализатора по настоящему изобретению показан на приложенной фиг. 3. Как совершенно очевидно из сравнения с кривой спектра РФС твердого катализатора, полученного согласно описанию опубликованной заявки на патент EP 1171479, также показанной на фиг. 3, катализатор по настоящему изобретению имеет сигнал при энергии связи 456 эВ, частично наложенный на основной сигнал при 459-460 эВ, что можно отнести на счет атомов Ti, погруженных в более высокую электронную плотность по сравнению с другими веществами, образующими твердый катализатор. Площадь полосы, соответствующей сигналу при приблизительно 456 эВ, также позволяет измерить относительное количество поверхностных атомов Ti, окруженных большей электронной плотностью.

Хотя в данный момент невозможно сформулировать какую-либо теорию, которая объясняет эти отличия и их влияние на поведение соответствующих катализаторов, было обнаружено, что катализаторы по настоящему изобретению оказываются сильно улучшенными по сравнению с известными до сих пор катализаторами в показателях как активности, так и долговечности в способах полимеризации α -олефинов, а также в показателях молекулярной массы полученных таким образом полимеров, особенно в высокотемпературных способах.

Согласно предпочтительному аспекту настоящего изобретения указанный катализатор находится в форме гранулированного твердого вещества, имеющего узкое распределение типа распределения Гаусса и высокое среднее значение максимального размера образующих его гранул, полученного путем регулирования условий приготовления твердого предшественника катализатора, как более подробно описывают ниже. В частности, гранулы частиц катализатора имеют средний диаметр от 2 до 15 мкм, предпочтительно от 3 до 12 мкм, и распределение, для которого 80% частиц имеет размеры от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 2 до 20 мкм. Также было обнаружено, что плотность твердого катализатора является повышенной по сравнению с плотностью, полученной ранее для катализаторов той же группы. Благодаря этой морфологии и свойствам можно улучшенным образом влиять на приготовление катализатора с большими быстродействием и эффективностью отделения твердого вещества, полученного в суспензии жидкой реакции или промывочной среды. Помимо этого, когда катализатор получают в форме суспензии в углеводородной среде (например, декане), можно приготовить более концентрированные суспензии с разумными временами декантирования, таким образом значительно уменьшая затраты на транспортировку и хранение емкостей на промышленной установке.

Согласно предпочтительному аспекту настоящего изобретения указанный твердый катализатор состоит по меньшей мере на 85 мас.%, предпочтительно от 90 до 100 мас.%, более предпочтительно от 95 до 100 мас.% из титана, магния, указанного металла M, алюминия и хлора. Помимо этих элементов катализатор может содержать меньшие количества других составляющих, причем они могут присутствовать в количестве до 15 мас.%, предпочтительно до 10 мас.%, более предпочтительно менее 5 мас.% неметаллического остатка, обычно происходящего из противоионов соединений, используемых в качестве реагентов, например алколюлятов, бромидных, фторидных, фосфатных групп, алкильных остатков и особенно карбоксилатов, не причиняя какого-либо особенного ущерба. На основании аналитических результа-

тов было, в частности, обнаружено, что указанный неметаллический остаток преимущественно (≥ 50 мас.%) состоит из анионов карбоксилатов, внедренных с помощью солибилизации карбоновыми кислотами в течение приготовления катализатора, как описано ниже. Также возможно присутствие предпочтительно не более 0,5 мас.% примесей других металлов, присутствующих в реагентах, используемых для приготовления твердого катализатора или его предшественника, без значительного изменения его улучшенных свойств. Однако предпочтительными являются катализаторы, имеющие наименьшее возможное количество примесей других металлов, особенно не выше 0,1 мас.%.

Количество титана, содержащегося в катализаторе по настоящему изобретению, предпочтительно не превышает 10 мас.% и более предпочтительно составляет от 1 до 5 мас.%. Содержания титана более 10 мас.% не предоставляют какого-либо дополнительного преимущества в показателях каталитической активности преимущественно из-за того, что дополнительный титан присутствует в твердом веществе в неактивной форме или недоступен для взаимодействия с полимеризуемым олефином.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения в катализаторе присутствуют различные составляющие в атомных отношениях к титану, находящихся в следующих диапазонах:

$$M/Ti = 0,5 - 4,0, Mg/Ti = 6,0 - 13,0, Al/Ti = 0,2 - 2,0, Cl/Ti = 18,0 - 50,0.$$

Как уже указывали, был обнаружен оригинальный и простой способ приготовления указанного выше катализатора, по существу, включающий четыре стадии.

В соответствии с этим второй аспект настоящего изобретения относится к способу приготовления твердого катализатора для (со)полимеризации α -олефинов, содержащего титан, магний, алюминий, хлор и по меньшей мере один металл M, выбранный из гафния и циркония, в следующих молярных отношениях:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0, Mg/Ti = 3,0 - 15,0, Al/Ti = 0,1 - 4,0, Cl/Ti = 15,0 - 60,0,$$

где M является металлом, выбранным из гафния и циркония или их смеси, предпочтительно гафнием,

включающему следующие стадии:

(i) приготовление смеси по меньшей мере одного хлорида магния, соединения титана, соединения металла M, определенного выше, и карбоновой кислоты R-COOH, где R является органической группой, содержащей от 2 до 30, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода, в количествах, соответствующих следующим молярным или атомным отношениям:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0, Mg/Ti = 3,0 - 20,0, R-COOH/(Mg + M) = 1,5 - 8,$$

в углеводородной жидкой среде, где по меньшей мере одно из указанных металлических соединений, предпочтительно по меньшей мере хлорид магния, по существу, нерастворимо как таковое;

(ii) поддержание смеси, приготовленной на стадии (i), при температуре от 50 до 200°C, предпочтительно от 60 до 130°C, в течение по меньшей мере 1 мин, предпочтительно от 0,5 до 4 ч, в закрытом контейнере, и фильтрование возможного нерастворенного остатка для получения раствора;

(iii) добавление к раствору, полученному на стадии (ii), охлажденному до температуры от 20 до 40°C, хлорида алкилалюминия, имеющего следующую общую формулу (I):



где R' является линейным или разветвленным алкильным радикалом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, и n является десятичным числом, имеющим значения от 0,5 до 2,5, предпочтительно от 0,9 до 2,1, по меньшей мере в количестве, которое достаточно для осаждения в форме твердого соединения 70%, предпочтительно 80% металлов Mg, M и Ti, присутствующих в растворе указанной стадии (ii), действуя предпочтительно так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 45°C и разница между максимальной и минимальной температурами смеси в течение добавления не превышала 15°C, чтобы получить суспензию;

(iv) нагревание суспензии, полученной на стадии (iii), до температуры от 50 до 130°C, предпочтительно от 70 до 110°C, в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 180 мин, предпочтительно от 40 до 150 мин, чтобы завершить осаждение твердого вещества, и отделение твердого соединения, осажденного из реакционной жидкости, чтобы получить твердый предшественник указанного катализатора;

(v) обрабатывание указанного твердого предшественника дополнительным количеством хлорида алкилалюминия, имеющего формулу (I), таким же или отличным от того, который добавляли на указанной стадии (iii), с отношением Al/Ti, большим или равным 5, предпочтительно от 10 до 200, более предпочтительно от 20 до 150, при температуре от -10 до 120°C, предпочтительно от 10 до 50°C, и отделение полученного таким образом катализатора от реакционной жидкости.

Используемый в настоящем изобретении и формуле изобретения термин "по существу, нерастворимый", относящийся к смеси соединения в жидкости, означает, что свыше 80% указанного соединения остается отделенным в фазовом состоянии, несмешиваемым с указанной жидкостью.

Термин "(со)полимеризация", используемый в настоящем описании и в формуле изобретения и от-

носящийся к α -олефинам, означает как гомополимеризацию α -олефина, например этилена, с образованием кристаллического полиэтилена высокой плотности, или пропилена с образованием полипропилена, так и сополимеризацию α -олефина по меньшей мере с одним отличным от него ненасыщенным соединением, способным к сополимеризации с ним (очевидно, включающим другой α -олефин), например сополимеризацию этилена и этилиденнорборнена с образованием сшиваемого полиэтилена, или сополимеризацию этилена и 1-бутена с образованием линейного полиэтилена низкой плотности.

Для большей простоты в настоящем описании и в формуле изобретения термины "моль" и "молярное отношение" используют как для соединений, состоящих из молекул, так и для соединений, состоящих из атомов и ионов, исключая для последних термины грамм-атом или атомное отношение, даже если они более правильны с научной точки зрения.

Жидкая среда, используемая для приготовления смеси на стадии (i) данного способа, может быть любым алифатическим или ароматическим углеводородом, находящимся в жидком состоянии при температурах, при которых выполняют указанную стадию (i). Для этого подходят алифатические или циклоалифатические углеводороды, такие, например, как гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, циклогексан, декалин, тетралин, смеси нафтенных с температурой кипения от 90 до 150°C. Однако в реакционной смеси также могут присутствовать ограниченные количества полярных органических жидкостей, таких как спирты, эфиры, кетоны, возможно полученные из тех же предшественников соединений, добавленных в смесь, например спирты или эфиры присутствуют в хлориде магния, полученном согласно известному способу сушки распылением.

На стадии (i) смесь приготавливают в инертной углеводородной жидкости, содержащей карбоновую кислоту и предшественники соединений металлов титана, магния, гафния и/или циркония, содержащихся в катализаторе, получаемом на завершающей стадии способа. Эти соединения можно выбрать из широкого диапазона известных металлоорганических и неорганических соединений указанных металлов как растворимых, так и нерастворимых в ранее выбранном жидком углеводороде. По меньшей мере одно из этих соединений, предпочтительно по меньшей мере два и более предпочтительно соединения магния, гафния и/или циркония являются нерастворимыми в указанной инертной жидкости. Все образующие смесь предшественники соединений металлов также могут быть нерастворимыми в инертной жидкости, выбранной для стадии (i). В особенно предпочтительном воплощении по меньшей мере 50 мас.% по отношению к общей массе указанных выше соединений являются нерастворимыми в ранее выбранной инертной жидкости. Эти соединения предпочтительно смешивают с инертной жидкостью с общей концентрацией металлов (как растворимых, так и нерастворимых), составляющей от 0,05 до 3,0, более предпочтительно от 0,1 до 1,0 моль/л. Порядок введения этих соединений в смесь, состоящую из них и инертной жидкости, не является особенно критическим для целей настоящего изобретения, однако карбоновую кислоту предпочтительно добавляют последней.

Соединения титана, магния, гафния и циркония подходящим образом выбираются специалистом в данной области из тех соединений, которые особенно подходят для растворения в реакции следующей стадии (ii). Выбор наиболее подходящих для данной цели соединений можно осуществить на основании параметров растворимости каждого соединения, если они известны, или с помощью испытаний на растворимость в присутствии выбранной карбоновой кислоты. Неограничивающими примерами подходящих соединений титана, гафния и циркония как растворимых, так и нерастворимых, являются хлориды, бромиды, алкоголяты, гидриды, β -дикетонаты, сложные β -ацилэфиры, амиды, карбонаты, карбоксилаты, фосфаты, соединения, смешанные с указанными противоионами, и смеси указанных групп соединений.

Особенно предпочтительны галогениды, особенно хлориды, и галогениды, объединенные с алкоголятами. Хлориды магния, подходящие для настоящего изобретения, могут находиться в различных кристаллических или аморфных формах $MgCl_2$, предпочтительно в форме порошка или мелких гранул (средний размер < 500 мкм), содержащих хлориды магния, полученные быстрым испарением в соответствии с известными технологиями, например, путем сушки распылением концентрированных растворов этанола. Другие хлориды, включенные в область настоящего изобретения, представляют собой смешанные хлориды магния, в которых по меньшей мере один атом хлора приходится на атом Mg, и остающиеся противоионы могут быть другими галогенами, например Br или F, или алкоголятной группой, например этилатом, или другим органическим или неорганическим анионом. Титан предпочтительно вводят в смесь в виде четырехвалентного иона, то есть в виде соединения Ti(IV).

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения магний, гафний и/или цирконий вводят в смесь стадии (i) в виде хлоридов в форме твердых гранул или порошка. Особенно подходящие соединения титана помимо хлоридов и смешанных хлоридов являются алкоголятами, такими как тетраэтилат или тетрабутилат титана.

Смесь стадии (i) можно приготовить простым введением при перемешивании в инертную жидкость металлических соединений и карбоновой кислоты, причем последняя предпочтительно находится в гранулированной или порошковой форме. Карбоновую кислоту предпочтительно вводят после металлических соединений, чтобы облегчить регулирование возможных частичных реакций уже в момент смешивания. Температуру в течение образования смеси обычно поддерживают на уровне ниже или равном

40°C. Нормальные температура и давление очевидно являются предпочтительными для большей простоты функционирования способа. Однако из области настоящего изобретения не исключают осуществление стадии (i) при условиях, которые допускают частичные реакции реагентов. В одном возможном воплощении, особенно в промышленном масштабе, стадию (i) и следующую стадию (ii) можно выполнять без нарушения непрерывности, подавая реагенты в то же оборудование, в котором они реагируют друг с другом, которое держат закрытым и при таких температурных условиях, при которых реакция с карбоновой кислотой запускается сразу после ее введения в углеводородную жидкость, смешанную с металлическими соединениями. В частном воплощении настоящего изобретения одну или более дополнительных порций карбоновой кислоты можно вводить в смесь реагентов также в течение стадии (ii).

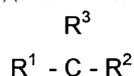
Любой другой способ образования смеси этих соединений в любом случае включают в область защиты настоящего изобретения.

Различные металлические соединения стадии (i) вводят в смесь в молярных отношениях, выбранных в соответствии с требуемыми атомными соотношениями соответствующих элементов в твердом веществе, получаемыми на завершающей стадии способа. Эти атомные соотношения не обязательно идентичны соотношениям металлов в соответствующих соединениях на стадии (i), так как возможны их сдвиги в соответствии со способом настоящего изобретения в связи с конкретными принятыми условиями, особенно в результате небольших количеств соединений, остающихся нерастворенными и отделенными в конце способа стадии (ii), или соединений, которые не осаждаются на стадии (iii) или (iv), которые обычно могут достигать более 30% или меньше, без значительного ухудшения ожидаемых свойств твердого катализатора, получаемого на завершающей стадии способа приготовления. Специалист в данной области способен в обычных предварительных действиях приготовления способа подтвердить существование этих сдвигов и затем оптимизировать отношения реагентов в соответствии с требуемыми атомными соотношениями элементов в конечном продукте. Предпочтительные атомные соотношения элементов на стадии (i) способа настоящего изобретения являются следующими:

$$M/Ti = 0,5 - 4,0, Mg/Ti = 3,0 - 16,0, R-COOH/(Mg + M) = 2,0 - 4,5.$$

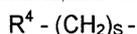
Имеющая формулу RCOOH карбоновая кислота, используемая на стадии (i) для частичного или полного растворения присутствующих твердых веществ, предпочтительно имеет относительно большое количество атомов углерода в цепи, составляющее от 5 до 15, чтобы способствовать растворению в жидкой среде углеводородного типа. Карбоновые кислоты с количеством атомов углерода более 31 трудно найти в свободной продаже, и они не предоставляют особенных преимуществ по сравнению с карбоновыми кислотами, содержащими до 30 атомов в цепи. Группа R в формуле карбоновой кислоты может быть любым углеводородным радикалом, содержащим до 30 атомов углерода, включая углеводородные радикалы, замещенные инертными группами, особенно галогенами, такими как фтор и хлор. Более предпочтительно она является алифатическим или циклоалифатическим радикалом, содержащим от 6 до 12 атомов углерода.

Неограничивающими примерами указанной группы R по настоящему изобретению являются линейный алкил, содержащий по меньшей мере 5 атомов углерода, например n-гексильные, n-октильные, n-децильные, n-ундецильные группы, разветвленный алкил, который можно представить следующей общей формулой:



где R¹ является водородом или алкилом и R² и R³ являются алкилом, в котором суммарное количество атомов углерода составляет по меньшей мере от 4 до 12, например изоамильными, 1-этилгексильными группами, разветвленными алифатическими радикалами версатиковых кислот,

алкил, содержащий разветвление на втором атоме углерода в положении β по отношению к атому углерода карбоксильной группы, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, например, в 3-этилпентановой и цитронелловой кислоте, циклоалкил, арил, алкилциклоалкил или алкиларил, имеющие общую формулу



где R⁴ представляет циклоалкильный или арильный фрагмент, содержащий от 5 до 10 атомов углерода, например циклогексильную, бензильную, фенильную, п-этилфенильную группу, и "s" является целым числом от 0 до 10.

Смеси кислот, включающих различные R группы, содержащие от 2 до 30 атомов углерода, согласно определенному выше также равным образом включают в определение карбоновой кислоты R-COOH по настоящему изобретению.

Карбоновую кислоту можно добавлять по частям или непрерывным образом в гетерогенную смесь стадии (i) или ее можно добавлять вместе со всеми реагентами в предварительно установленном количестве для осуществления частичного растворения вплоть до достижения требуемого процентного соотношения. Количество карбоновой кислоты каждый раз зависит от природы и количества нерастворимых соединений, присутствующих в смеси стадии (i), а также от количества нерастворимого остатка, который специалист может считать допустимым в конце способа стадии (ii). Этот остаток составляет менее

30 мас.%, предпочтительно не более 10 мас.% по отношению к массе исходного нерастворимого продукта. Молярное отношение R-COOH/(Mg+M) предпочтительно составляет от 2,0 до 5,0, более предпочтительно от 2,5 до 4,0.

Общее молярное количество карбоновой кислоты составляет от 1 до 3, более предпочтительно от 1,5 до 2 экв. нерастворимых соединений, предпочтительно введенных в течение стадии (i). Если, например, в смеси стадии (i) присутствуют 20 моль $MgCl_2$ и 3 моль $HfCl_2$, оба являющихся нерастворимыми в декане, и 2 моль тетрабутилата титана, являющегося растворимым в декане, количество карбоновой кислоты (например, версатиковой кислоты) предпочтительно выбирают от 52 до 156 моль, более предпочтительно от 78 до 104 моль.

Указанную выше карбоновую кислоту можно добавлять в смесь в чистом виде или разбавленную инертным растворителем предпочтительно такой же жидкостью, как смесь на стадии (i), например, для облегчения смешивания в случае кислоты, находящейся в твердой форме, или для более точного дозирования при использовании небольших количеств.

Стадию (ii) способом по настоящему изобретению предпочтительно выполняют при температуре выше комнатной, чтобы способствовать быстрому растворению присутствующих в смеси твердых веществ. Температура растворения предпочтительно составляет от 60 до 130°C, более предпочтительно от 70 до 110°C. Возможное охлаждение смеси после частичного растворения нерастворимых соединений включают в технологические операции в пределах области стадии (ii).

В течение стадии (ii) формируют смесь, где карбоновую кислоту, по меньшей мере частично, объединяют с присутствующими металлическими соединениями, образуя смешанные карбоксилаты в растворе. Твердый остаток, который, вероятно, может оставаться нерастворенным на завершающей стадии способа, может содержать один или более металлов, первоначально введенных на стадии (i). Было обнаружено, что если соединение магния на стадии (i) представляет собой $MgCl_2$, этот остаток, если он присутствует, по существу, состоит из хлорида магния.

Более преимущественно общее количество соединений, остающихся нерастворенными в смеси в конце стадии (ii), составляет самое большее 30 мас.%, предпочтительно не более 10 мас.% по отношению к общей массе исходного нерастворимого продукта. Таким образом получают превосходное сочетание факторов, которое позволяет получить твердый катализатор с превосходными характеристиками, уменьшенным расходом карбоновой кислоты и хлорида алкилалюминия.

Стадию (ii) предпочтительно выполняют так, чтобы не было значительных внешних утечек материала, например, в замкнутом контейнере или в условиях противотока растворителя. Если в течение реакции из-за присутствия хлоридов в указанных выше металлах образуется соляная кислота, она, следовательно, остается растворенной в реакционной смеси.

В конце способа стадии (ii) возможно присутствующий твердый остаток можно удобным образом отделить от жидкости перед тем, как ее обрабатывают хлоридом алкилалюминия на следующей стадии (iii). Отделение можно осуществлять предпочтительно после охлаждения смеси до температуры от 20 до 40°C с помощью любых известных технологий, подходящих для данной цели, таких, например, как фильтрация, декантирование, центрифугирование. В предпочтительном воплощении возможное отделение нерастворимого остатка осуществляют в подходящих закрытых контейнерах, поддерживая давление и температуру на таких уровнях, которые ограничивают высвобождение паров настолько, насколько это возможно.

На стадии (iii) способа приготовления катализатора по настоящему изобретению хлорид алкилалюминия, имеющий формулу (I), реагирует с раствором, полученным согласно предшествующей стадии (ii), возможно после отделения нерастворенного твердого вещества, с образованием суспензии твердого вещества, которое спонтанно отделяется от жидкой среды в виде гранулированного осадка. Согласно опыту заявителя суспендированное твердое вещество образуется в течение стадии (iii) и оно преимущественно состоит из хлоридов Mg и M (предпочтительно Hf), при этом титан преимущественно осаждается в течение следующей стадии (iv), преимущественно в форме $TiCl_3$. Таким образом получают предшественник катализатора, имеющий высокую активность и оптимальный размер частиц, также показывающий улучшенную устойчивость в способах полимеризации в пределах широкого диапазона температур.

Использование хлорида алкилалюминия, имеющего формулу (I), в качестве осаждающего реагента обеспечивает одновременное осаждение Mg и M в форме смешанных хлоридов или смешанных хлоридов-карбоксилатов, а также восстановление и осаждение титана в основном на стадии (iv) так, чтобы он преимущественно присутствовал в предшественнике твердого катализатора в степени окисления +3.

Хлориды алкилалюминия, имеющие формулу (I), известны и широко используются при полимеризации олефинов. Предпочтительные хлориды алкилалюминия представляют собой соединения, имеющие формулу (I), где R' является линейным или разветвленным алифатическим радикалом, содержащим от 2 до 8 атомов углерода. Подстрочный индекс n в формуле (I) предпочтительно имеет значение от 0,9 до 2,1, более предпочтительно от 1 до 2, включая конечные значения. Обычно примерами этих соединений являются дихлорид этилалюминия, хлорид диэтилалюминия, полуторахлорид этилалюминия, дихлорид изобутилалюминия, хлорид диоктилалюминия. Хлориды алкилалюминия, имеющие нецелые десятичные значения n, можно получить согласно известному уровню техники путем смешивания в подходящих

пропорциях хлоридов алюминия и триалкилов алюминия и/или смешанных соответствующим образом алкилхлоридов, имеющих n , равный 1 или 2.

Хлорид алкилалюминия, имеющий формулу (I), можно добавлять как таковой или предпочтительно в форме раствора в инертном органическом растворителе, выбранном из растворителей, используемых для приготовления смеси стадии (i). Добавление хлорида алкилалюминия можно осуществлять, поддерживая реакционную смесь при перемешивании при подходящей температуре и контролируя осаждение твердого вещества в суспензии в соответствии с любой известной технологией, например путем отбора проб и анализа, или путем прямого определения с помощью оптических способов, или другими способами, подходящими для данной цели, пока не будет достигнут требуемый уровень осаждения.

Согласно предпочтительному воплощению специалист в данной области с помощью стандартных испытаний может предварительно определить для каждой конкретной композиции раствора стадии (ii) количество хлорида алкилалюминия, которое достаточно для количественного осаждения металлов Mg, M и Ti в течение стадий (iii) и (iv) способа по настоящему изобретению. Также на основании многократных экспериментов было обнаружено, что количество хлорида алкилалюминия, которое обычно соответствует получению требуемого осаждения на стадиях (iii) и (iv) по настоящему изобретению с образованием требуемого предшественника, составляет по меньшей мере двойное количество от молей карбоновой кислоты, используемой на стадии (ii), и предпочтительно превосходит это количество от 3 до 5 раз. Более предпочтительно количество хлорида алкилалюминия, которое добавляют на стадии (iii), составляет от 1,2 до 2 от количества, вычисленного по формуле:

$$(AlR'_nCl_{(3-n)} \text{ (моль)}) = (1/(3 - n)) \times [(4 Ti \text{ (моль)} + 2 Mg \text{ (моль)} + 4 M \text{ (моль)} - \\ - Cl \text{ (моль)}_{\text{на стадии (i)}} + 2 (RCOOH \text{ (моль)})_{\text{на стадии (ii)}}].$$

Более высокие количества хлорида алкилалюминия дополнительно не улучшают свойства катализатора, но вызывают излишний расход алкилалюминия и приводят к необходимости повторных промывок осадка. Этот способ вычисления особенно предпочтителен, когда используемые на стадии (i) соединения, по существу, выбраны из алкоколятов и хлоридов, обычно являющимися промышленными продуктами, которые можно легко приобрести.

На стадии (iii) целесообразно действовать при температуре от 20 до 45°C в течение промежутка времени, который, в зависимости от предварительно выбранной температуры, может изменяться от 0,5 до 8 ч. В предпочтительном воплощении хлорид алкилалюминия добавляют в раствор, поступающий из стадии (ii), действуя так, чтобы разница между минимальной и максимальной температурой в фазе добавления не превышала 15°C. Этого можно достичь путем регулирования скорости добавления или потока хлорида алкилалюминия (или его раствора в углеводородном растворителе) в раствор так, чтобы вырабатываемое посредством данной реакции тепло можно было надлежащим образом удалить или поглотить, например, с помощью теплообменников или охлаждающих рубашек.

В соответствии со стадией (iv) способа приготовления после добавления хлорида алкилалюминия полученную суспензию нагревают и поддерживают при температуре от 50 до 130°C, более предпочтительно от 70 до 110°C, в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 180 мин, предпочтительно от 40 до 150 мин, чтобы полученное твердое вещество отвердело. Фазу нагревания и поддержания температуры стадии (iv) осуществляют в закрытом сосуде при равновесном давлении, достигнутом системой, которое обычно составляет от 100 до 500 кПа.

Специалист в данной области при необходимости может проводить настоящий способ приготовления, добавляя часть, предпочтительно составляющую до 30% по отношению к целому, хлорида алкилалюминия до начала нагревания на стадии (iv).

Действуя при указанных выше условиях, получают предшественник в форме твердого осадка или в форме порошка, частицы которого обычно имеют относительно узкое распределение Гаусса по размерам со средним диаметром, составляющим от 2 до 15 мкм, предпочтительно от 3 до 12 мкм, и 80% частиц имеют размеры от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 2 до 20 мкм. Это является дополнительным преимущественным аспектом способа приготовления катализатора по настоящему изобретению, так как позволяет получить в конце способа стадии (iv) предшественник со средним размером гранул и распределением размеров, идеальными для оптимального отделения маточного раствора и последующей промывки, а также для осуществления последующих действий, транспортировки и хранения полученных твердых веществ.

Полученный таким образом предшественник твердого катализатора отделяют от реакционной жидкости (содержащей остатки алкилалюминия, карбоксилата и другие примеси) обычно с помощью обычных средств разделения жидкости и твердого вещества, исключающих испарение растворителя, при котором в полученном продукте оставались бы следы нежелательных остатков. Обычно можно использовать декантирование, фильтрацию или центрифугирование либо сочетание этих способов, предпочтительно осуществляя промежуточные промывки углеводородным растворителем до получения уровня алюминия в отделенной жидкости ниже 1,5 ммоль/л, более предпочтительно 1 ммоль/л. Особенно предпочтительный способ отделения состоит из одной или более стадий декантирования, за которыми следуют одна или более стадий фильтрации и промывки углеводородами. Для этого твердый предшественник

ник оставляют осаждаться в объеме суспензии, составляющем менее 50%, предпочтительно 30% от начального объема, с концентрацией твердого вещества 200 г/л. Очищенную жидкость в верхней части удаляют и объем суспензии доводят до величины, аналогичной начальной, или даже большей, добавляя требуемое количество жидкого углеводорода, такого же, как в реакции, или отличного от него. Описанные выше стадии осаждения и отделения при необходимости повторяют один или два раза, затем переходят к фильтрации гранулированного твердого вещества и осуществляют заключительную промывку углеводородами до тех пор, пока не достигнут требуемого порогового значения примесей алюминия в промывочном растворителе. В этом способе особенным преимуществом является предоставление согласно одному из предпочтительных аспектов настоящего изобретения твердого предшественника с большим размером частиц для удобного осуществления процессов осаждения.

Предшественник катализатора, полученный в конце способа стадии (iii), представляет собой гранулированное твердое вещество, активное в (со)полимеризации альфа-олефинов, объединенное с сокатализатором, состоящим из алкилалюминия, и поэтому представляющее дополнительную цель настоящего изобретения. Указанный предшественник твердого катализатора для (со)полимеризации α -олефинов, содержащий титан, магний, по меньшей мере один металл М, выбранный из гафния и циркония, предпочтительно гафний, алюминий и хлор в следующих диапазонах молярных соотношений:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0, Mg/Ti = 3,0 - 15,0, Al/Ti = 0,1 - 3,0, Cl/Ti = 20,0 - 60,0,$$

отличается тем, что по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 80% титана имеет степень окисления +3, и данный предшественник имеет узкое распределение Гаусса размеров частиц с максимумом от 2 до 15 мкм, предпочтительно от 3 до 12 мкм, и такие размеры гранул, что 80 мас.% гранул находится в диапазоне от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 2 до 20 мкм. Плотность указанного предшественника, измеренная порозиметром Паскаля, предпочтительно выше 1,8 г/см³, составляя от 2,0 до 3,0 г/см³.

Аналогично конечному катализатору до 15 мас.%, предпочтительно до 10 мас.%, более предпочтительно до 6 мас.% предшественника состоит из органического остатка, преимущественно содержащего карбоксилат.

Указанный предшественник можно получить в конце указанной выше стадии (iv) в сухой гранулированной форме и, при необходимости, его сохраняют в инертной атмосфере для последующих применений или предпочтительно его получают в форме концентрированной суспензии (шлама) в углеводородном растворителе, предпочтительно таком же, как при последней промывке на завершающей стадии способа отделения путем декантирования, и таким образом его сохраняют или немедленно подают на стадию (v) способа приготовления катализатора. Предшественник подходящим образом имеет концентрацию от 150 до 500 г/л в суспензии в алифатических углеводородах, содержащих от 6 до 14, предпочтительно от 8 до 12 атомов углерода. Улучшенная морфология и большая плотность предшественника, полученного при предпочтительных регулируемых температурных условиях стадии (iii), позволяет получить указанные концентрированные суспензии путем декантирования за несколько часов.

На стадии (v) настоящего способа приготовления катализатора указанный твердый предшественник реагирует в суспензии жидкого углеводорода, предпочтительного такого, как указан выше, с дополнительным количеством хлорида алкилалюминия, выбранного из соединений, включенных в предшествующую формулу (I). Время контакта алюминия и твердого предшественника не особенно критично, так как реакция уже является достаточно быстрой при комнатной температуре. Смесь реагентов оставляют при перемешивании на срок от 1 до 120 мин, предпочтительно от 10 до 60 мин, с уменьшением данных промежутков времени при повышении выбранной температуры реакции. Однако, если используют температуру реакции выше 80°C и вплоть до 150°C, времена обработки хлоридом алкилалюминия предпочтительно уменьшают до промежутков от 1 до 15 мин, чтобы избежать нежелательных реакций. Было обнаружено, что полученное таким образом твердое вещество имеет такую же морфологию и распределение размеров частиц, как соответствующий твердый предшественник, полученный в конце способа стадии (iv).

Полученный таким образом катализатор затем отделяют от реакционной жидкости, содержащей избыточное количество хлорида алкилалюминия, с помощью одного из способов, описанных в предшествующей стадии (iv), предпочтительно путем декантирования и/или фильтрации, за которыми, при необходимости, следуют стадии промывки растворителем. На завершающей стадии катализатор можно сохранять в форме концентрированной суспензии, аналогично тому, что было указано выше для предшественника, или его можно получать в форме сухого продукта, испаряя остаток жидкости.

Все ранее описанные технологические операции, особенно относящиеся к тем, которые следуют за стадией (iii), выполняют в инертной атмосфере с регулируемым составом, например, в атмосфере азота или аргона, с учетом чувствительности алкилалюминия, предшественника и твердого катализатора к составу воздуха и влажности.

Поэтому катализатор, полученный на завершающей стадии способа по настоящему изобретению, содержит по меньшей мере два металла группы 4 Периодической таблицы и по этой причине его называют "биметаллическим". Его можно привести в контакт с сокатализатором, выбранным из гидридов или

металлоорганических соединений металлов групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы согласно известным технологиям приготовления катализаторов полимеризации типа Циглера-Натта с получением каталитической системы для (со)полимеризации α -олефинов, особенно этилена, обладающих высокой активностью и селективностью, а также повышенным сроком службы, особенно в высокотемпературных процессах.

По настоящему изобретению помимо вышеуказанных титана, магния, циркония, гафния, алюминия и хлора указанный твердый катализатор может содержать до 15 мас.%, предпочтительно до 10 мас.%, более предпочтительно менее 5 мас.% остатка, состоящего из других составляющих. Было доказано, что этот остаток преимущественно состоит из карбоксилата, поступающего из обработки карбоновой кислоты RCOOH на стадии (ii) способа приготовления катализатора. Также, не причиняя какого-либо особенного ущерба, могут присутствовать небольшие количества групп или анионов, полученные из других соединений, используемых в качестве реагентов в способе приготовления, например алкоголяты, бром, фосфатные группы, фтор и т.п. Также возможно присутствие примесей других металлов, присутствующих в реагентах, используемых при приготовлении катализатора, предпочтительно в количестве не более 0,5 мас.%, без значительного изменения его преимущественных свойств.

Количество титана, содержащееся в катализаторе по настоящему изобретению, предпочтительно не превышает 10 мас.% и более предпочтительно составляет от 1 до 5 мас.%. Титан, содержащийся в количестве более 10 мас.%, не предоставляет какой-либо дополнительной каталитической активности преимущественно из-за того, что дополнительные количества титана присутствуют в твердом катализаторе в неактивной форме или недоступны для взаимодействия с полимеризуемым олефином.

В предпочтительном воплощении способа по настоящему изобретению твердый катализатор, полученный на завершающей стадии этого способа, имеет композицию со следующими (атомными или молярными) отношениями:

$$\text{M/Ti} = 0,5 - 4,0, \text{Mg/Ti} = 6,0 - 13,0, \text{Al/Ti} = 0,2 - 2,0, \text{Cl/Ti} = 18,0 - 50,0,$$

и состоит по меньшей мере на 90 мас.% из указанных выше атомов и ионов.

По меньшей мере 60% титана, содержащегося в катализаторе, полученном по настоящему способу, находится в восстановленной форме (степень окисления +3). Титан в восстановленной форме предпочтительно составляет по меньшей мере 80%, более предпочтительно 90% от полного количества титана. Количество титана, имеющего степень окисления +3, в катализаторе преимущественно является настолько большим, насколько это возможно, и обычно увеличивается с увеличением количества хлорида алкилалюминия, имеющего формулу (I), введенного на указанной выше стадии (iii) и следующей стадии (iv).

Твердые катализаторы можно приготовить описанным выше способом по п.1 формулы изобретения. Заявитель обнаружил, что эти новые катализаторы отличаются поверхностным распределением активных металлов, таких как титан и гафний или цирконий, отличным от аналогичных катализаторов известного уровня техники, и обеспечивают очень высокие получаемые выходы с самого начала полимеризации в способах (со)полимеризации, выполняемых при температурах от 160 до 260°C, а также обеспечивают высокие производительности, благодаря их более долговременному использованию (то есть более долгой деактивации) при высокотемпературных полимеризациях.

Подходящими сокатализаторами, которые можно использовать в сочетании с катализатором по настоящему изобретению в способах (со)полимеризации олефинов, являются такие катализаторы, которые обычно описывают в уровне техники для приготовления катализаторов типа Циглера-Натта и которые упоминали выше. Предпочтительными сокатализаторами являются соединения типа триалкилалюминия и галогениды (преимущественно хлориды) алкилалюминия, содержащие от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода в каждой алкильной радикальной связи с Al. Среди них особенно предпочтительными являются соединения типа триалкилалюминия, такие как триэтилалюминий, три-*n*-бутилалюминий, триизобутилалюминий и тригексилалюминий.

Заявитель также обнаружил (и это образует дополнительное преимущество настоящего изобретения по отношению к известному уровню техники), что превосходные результаты в способах (со)полимеризации можно получить путем объединения катализатора по настоящему изобретению с алкилалюмоксаном. Подходящие алюмоксаны представляют собой соединения алкилалюминия, содержащие связи Al-O-Al, с переменным отношением Al/O, которые можно получить в уровне техники путем реакции при регулируемых условиях алкилалюминия с водой или другими соединениями, содержащими заранее определенные количества доступной воды, такими, например, как в случае реакции триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Алкилалюмоксаны, которые предпочтительно используют в сочетании с катализатором по настоящему изобретению, являются олиго- или полимерными соединениями, циклическими и/или линейными, отличающимися присутствием повторяющихся звеньев, имеющих следующую формулу (II):



в которой R_5 является C_1 - C_6 алкильной группой, предпочтительно метилом.

Каждая молекула алюмоксана предпочтительно содержит от 4 до 70 повторяющихся звеньев, которые также могут быть не равными друг другу, а содержать различные группы R₅.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (МАО) являются соединениями, которые можно получить с помощью известных способов металлоорганической химии, например путем добавления триметилалюминия в суспензию в гексане гидрата сульфата алюминия.

В катализаторах по настоящему изобретению атомное отношение алюминия (в сокатализаторе) к титану (в катализаторе) обычно составляет от 5:1 до 1000:1 и предпочтительно от 20:1 до 500:1 в зависимости от выбранного типа сокатализатора и конкретного способа полимеризации.

Указанную каталитическую систему (со)полимеризации образуют согласно известным способам путем контакта между твердым катализатором и сокатализатором, предпочтительно в подходящей жидкой среде, обычно углеводородной, которая также может состоять из одного или более полимеризуемых олефинов, или содержать их. В зависимости от характеристик способа полимеризации, в котором используют полученный по настоящему изобретению катализатор, состоящую из катализатора и сокатализатора каталитическую систему можно приготовить отдельно и затем ввести в реактор полимеризации, или ее можно приготовить *in situ* путем подачи по отдельности составляющих в реактор. Температура, при которой указанные составляющие приводят в контакт для образования каталитической системы, не является особенно критической и может изменяться в широком диапазоне, предпочтительно от 0°C до температуры способа полимеризации. Обычно каталитическая система образуется почти мгновенно уже при комнатной температуре, хотя, в некоторых случаях, в зависимости от температуры контакт между компонентами можно поддерживать от 10 с до 30 мин до того, как начнется полимеризация.

При необходимости в указанный выше катализатор по настоящему изобретению можно добавить одну или более добавок или дополнительных компонентов, чтобы получить каталитическую систему, подходящую для удовлетворения конкретных практических потребностей, аналогично тому, что известно в уровне техники. Полученные таким образом каталитические системы нужно считать включенными в область защиты настоящего изобретения. Добавками или компонентами, которые можно включить в приготовление и/или состав катализатора по настоящему изобретению, являются инертные жидкости, такие, например, как алифатические и/или ароматические углеводороды, подходящие для поддержания катализатора в суспензии, а также небольшие количества слабо координирующих добавок (основания Льюиса), выбранных, например, из неполимеризуемых олефинов, эфиров, четвертичных аминов и спиртов, другие галогенирующие агенты, такие как галогенированные углеводороды, предпочтительно хлористые соединения, а также все другие возможные компоненты, обычно используемых в уровне техники для приготовления традиционных катализаторов для (со)полимеризации этилена и других α -олефинов.

Описанный выше катализатор можно преимущественно использовать во всех известных способах (со)полимеризации α -олефинов как непрерывным образом, так и периодически на одной или более стадиях, таких, например, как способы низкого давления (0,1-1,0 МПа), среднего давления (1,0-10 МПа) или высокого давления (10-150 МПа), при температурах от 20 до 300°C, при необходимости в присутствии инертного разбавителя. В качестве регулятора молекулярной массы можно использовать водород.

Эти способы можно выполнять в растворе или суспензии в жидком разбавителе, обычно состоящем из насыщенных алифатических или циклоалифатических углеводородов, содержащих от 3 до 12, предпочтительно от 6 до 10 атомов углерода, который также может состоять из мономера, такого, например, как в известном способе сополимеризации этилена и пропилена в жидком пропилене. Количество катализатора, введенное в полимеризационную смесь, предпочтительно выбирают так, чтобы концентрация титана находилась в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-8} моль на 1 л.

α -Олефины, которые можно использовать в указанных выше способах, предпочтительно содержат от 2 до 20, более предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода и являются алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими, такими как этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метилпент-1-ен, 1-гексен и 1-октен, этилиденнорборнен, стирол. Этилен является особенно предпочтительным для способов как гомополимеризации, так и сополимеризации, в которых этилен в любом случае является преимущественным мономером, так как он составляет свыше 50 мас.% получаемого полимера.

В частности, катализатор по настоящему изобретению можно использовать при получении полимеров и сополимеров этилена с неожиданно узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с тем, что обычно получают в способах полимеризации с биметаллическими катализаторами. Данный факт можно использовать с превосходными результатами при полимеризации этилена с получением линейного полиэтилена и при сополимеризации этилена и пропилена или высших α -олефинов, предпочтительно содержащих от 4 до 10 атомов углерода, с получением сополимеров, имеющих различные характеристики, связанные с конкретными условиями полимеризации и количеством и структурой этих α -олефинов. Можно получить, например, линейные полиэтилены с плотностями от 0,880 до 0,950 и со средними молекулярными массами от 100000 до 2000000. α -Олефинами, предпочтительно используемыми в качестве сомономеров этилена при получении линейного полиэтилена низкой или средней плотности (известных под аббревиатурами ПЭСВН, ПЭОНП и ПЭНП (полиэтилен сверхнизкой плотности, очень низкой плотности и низкой плотности), в зависимости от плотности), являются 1-бутен, 1-гексен и 1-октен.

Катализатор по настоящему изобретению также можно использовать в способах сополимеризации этилена и пропилена с использованием пероксидов с получением насыщенных вулканизируемых эластомерных сополимеров, чрезвычайно устойчивых к изменению свойств в результате старения или окисления, или в четвертичной полимеризации этилена, пропилена и несопряженного диена, содержащего от 5 до 20 атомов углерода, с получением вулканизируемых каучуков типа ЭПДМ (каучуков на основе этилена, пропилена и диенового мономера).

Примерами несопряженных диенов, обычно используемых для получения этих сополимеров, являются 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ), 1,4-гексадиен и 1,6-октадиен.

Твердый катализатор по настоящему изобретению можно особенно преимущественно использовать в способах (со)полимеризации α -олефинов, особенно этилена, в растворе при высокой температуре. Эти способы обычно выполняют при температурах от 130 до 300°C, предпочтительно от 160 до 230°C, и давлении от 1 до 25 МПа, предпочтительно от 5 до 20 МПа, в присутствии инертной жидкости, способной поддерживать образуемый полимер в растворе при температуре способа. Таким образом образуют однородную реакционную смесь (за исключением катализатора), а также получают способ, который является легко регулируемым и приспособляемым, который обеспечивает короткие времена пребывания и высокие производительности. Предпочтительными жидкостями как с точки зрения их характеристик сольватации полиолефинов, так и с точки зрения низкой токсичности являются алифатические или циклоалифатические углеводороды, содержащие от 6 до 10 атомов углерода, такие как гептан, декан, циклогексан и декалин. Полимер затем отделяют путем осаждения или удаления летучих веществ из растворителя. Для общей информации по известным способам этого типа можно сослаться среди многочисленных доступных публикаций на "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2th edition (1986), volume 6, p. 471, 472, John Wiley & Sons Ed.

Так как полиолефины, особенно в полукристаллической форме, обладают низкой растворимостью в растворителях, для осуществления этих способов является критическим использование относительно высоких температур, предпочтительно от 150 до 250°C. Способы выполняют в адиабатических или изотермических реакторах в зависимости от принятой технологии. Однако известно, что в способах полимеризации при таких высоких температурах средняя молекулярная масса полученного полимера значительно понижена, что приводит к уровням индекса текучести расплава (ИТР), которые высоки настолько, что являются неприемлемыми для нормальных способов трансформации. Катализаторы, обычно используемые в способах в растворе, основаны на ванадии. Однако с ними нельзя получать полиолефины с молекулярными массами, удовлетворительными для широкого диапазона применений, что ограничивает распространение самого способа, несмотря на указанные выше преимущества. Помимо этого, существуют пределы для дальнейшего улучшения, также связанные с активностью этих катализаторов. С другой стороны, известные катализаторы типа Циглера-Натта на основе титана, обычно используемые в способах в суспензии, также являются менее подходящими, чем предшествующие катализаторы при использовании при высоких температурах, производя полиэтилены с особенно низкими молекулярными массами, неподходящие для большинства обычных применений.

Катализатор по настоящему изобретению неожиданно обеспечивает высокие средние молекулярные массы получаемых полимеров и сополимеров этилена, также функционируя при указанных выше высоких температурах с получением намного более низких значений ИТР (на порядок величины ниже) по сравнению традиционными катализаторами, используемыми при тех же условиях способа. В связи с этим было обнаружено, что способы полимеризации с высокой производительностью, осуществленные с этим катализатором при температурах выше 180°C, обеспечивали получение полимеров с индексом текучести расплава при 2,16 кг ниже 0,5 дг/мин, при этом полиэтилены, имеющие похожую композицию, полученные способом при тех же условиях, показывали значения ИТР выше 1,0 дг/мин.

Настоящее изобретение в его многочисленных аспектах более конкретно иллюстрируют с помощью следующих примеров, которые представлены лишь в целях иллюстрации, не образуя каким-либо образом ограничения, и их нельзя рассматривать как ограничение всей области защиты самого изобретения.

Описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой диаграмму скорости осаждения твердого вещества из маточного раствора в последующих примерах по настоящему изобретению с 1 по 4. По оси ординат диаграммы отложен "объем осаждения" твердого вещества, а по оси абсцисс - время в минутах.

Фиг. 2 представляет собой спектр РФС, зарегистрированный для модельных соединений, приготовленных согласно следующим модельным примерам, чтобы идентифицировать природу каталитических центров настоящего катализатора. По оси ординат отложена переменная $N(E)/E$, которая представляет в форме, нормализованной относительно измерения наивысшего пика спектра, условно принимаемого за 10, количество поверхностных электронов, имеющих определенную ЭС (энергию связи), при этом на оси абсцисс показана шкала значений ЭС.

Фиг. 3 представляет собой спектр РФС, зарегистрированный для катализатора по настоящему изобретению, полученного согласно следующему примеру 13, наложенный на спектр РФС, зарегистрированный для предшественника Р1 катализатора, полученного согласно следующему примеру 1.

Переменные по осям ординат и абсцисс имеют такие же значения, как и на предшествующей фиг. 2.

Примеры

Реагенты и материалы.

Реагенты и материалы, использованные в следующих примерах изобретения, и их возможная предварительная обработка указаны в следующем перечне, производитель указан в скобках.

Трихлорид титана (Aldrich, 99%), использованный как таковой.

Тетрахлорид титана (Aldrich, 99%), дистиллированный.

Тетрагидрофуран (Carlo Erba, RPE): обезвоженный путем дистилляции на LiAlH_4 .

Н-пентан (Carlo Erba, RPE): обезвоженный путем дистилляции на NaNH .

Н-гептан (Carlo Erba, RPE): обезвоженный путем дистилляции на NaNH .

Н-гексан (Carlo Erba, RPE): обезвоженный путем дистилляции на NaNH .

Метиленхлорид (Carlo Erba, RPE): обезвоженный путем дистилляции на P_2O_5 .

Грубодисперсный металлический натрий в 30% дисперсии в толуоле (Aldrich): использованный после фильтрования, промывки гептаном (3 раза) и сушки в вакууме.

Триизобутилалюминий (ТИБАЛ) (Crompton, чистый): использованный как таковой.

Триэтилалюминий (ТЭА) (Crompton, чистый): использованный как таковой.

Хлорид диэтилалюминия (ДЭАХ) (Crompton, чистый): использованный как таковой.

Хлорид диизобутилалюминия (ДИБАХ): 97%, Aldrich.

Хлорид диметилалюминия (ДМАХ): 97%, Aldrich.

Полуторахлорид этилалюминия (ЭАПХ): 97%, Aldrich.

Дихлорид изобутилалюминия (ИБАДИХ): 99%, Akzo-Nobel.

Н-декан: чистый, $\geq 95\%$ (Synthesis-Parma), обработанный на молекулярных ситах 4 и 10 Å от Grace Davison.

Этиловый спирт: Carlo Erba, RPE.

1-Гексен: 97%, Aldrich, дистиллированный на гидриде кальция.

Этилен: Rivoira Grade 3.5, чистота $\geq 99,95\%$.

Ацетон: Carlo Erba, RPH.

Безводный хлорид магния (Cezus-Areva): $> 99\%$, сорт T.202, использованный как таковой.

Тетрабутилат титана (TNBT VERTEC): Johnson Matthey Catalysts, чистота $> 98\%$.

Тетрахлорид гафния (Cezus-Areva): $> 95\%$, сорт 101, использованный как таковой.

2-Этилгексановая кислота (Gamma Chimica): обработанная на молекулярных ситах 4 Å.

Элементный анализ.

а) Определение Mg, Al, Hf и Ti.

Для определения массового количества металлов Mg, Al, Hf и Ti в предшествениках и твердых катализаторах по настоящему изобретению точно взвешенную часть, примерно 30-50 мг образца, действуя в сухой камере с потоком азота, помещали в платиновый тигель с объемом примерно 30 мл вместе со смесью 1 мл 40% Hf, 0,25 мл 96% H_2SO_4 и 1 мл 70% HNO_3 . Тигель затем нагревали на плитке, увеличивая температуру до тех пор, пока не появлялись белые сернистые испарения (примерно 200°C). Полученную таким образом смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 1 мл 70% HNO_3 и смесь затем снова доводили до появления испарений. После повторения данной последовательности еще два раза получали прозрачный почти бесцветный раствор. Затем добавляли без нагревания 1 мл HNO_3 и 15 мл воды, нагревая до 80°C в течение примерно 30 мин. Приготовленный таким образом образец разбавляли водой, имеющей чистоту системы очистки MilliQ, до достижения точно взвешенной массы примерно 50 г с получением раствора, на котором осуществляли инструментальное аналитическое определение, используя ОЭС ИСП (оптическую эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, для сравнения с растворами при известной концентрации. С этой целью для каждого анализируемого вещества приготавливали калибровочную линию в пределах диапазона от 0 до 10 ч./млн, измеряя растворы с известным титром, полученные разбавлением по массе сертифицированных растворов.

Раствор образца, приготовленный описанным выше образом, снова разбавляли по массе так, чтобы получить концентрации, близкие к тем, которые использовали в качестве эталонных, до осуществления спектрофотометрических анализов. Все образцы приготавливали попарно. Результаты считали приемлемыми, если одиночные данные испытания в паре не отличались более чем на 2% от их среднего значения.

б) Определение хлора.

Приблизительно 30-50 мг образца точно взвешивали в 100 мл стеклянных сосудах в сухой камере с потоком азота. Добавляли 2 г Na_2CO_3 и 50 мл воды MilliQ вне сухой камеры. Смесью доводили до температуры кипения на плитке при перемешивании магнитной мешалкой в течение примерно 30 мин. Ее оставляли охлаждаться, при этом разбавленную в отношении 1/5 H_2SO_4 добавляли до тех пор, пока реакция не становилась кислой, и смесь титровали 0,1 норм. AgNO_3 с помощью потенциометрического титрования.

Определение пористости.

Анализ объема пор, площади поверхности и плотности твердых катализаторов осуществляли с помощью ртутного порозиметра, используя порозиметры Pascal серии 140 (для макропор) и 240 (для мезопор), изготовленные Thermo Finnigan. На приборах были установлены следующие параметры:

Порозиметр Pascal 140:

набор скоростных насосов: 6 шт.

диапазон давления: 0,1 - 200 кПа

время проникновения: 25 минут

время сброса давления: 20 минут

Порозиметр Pascal 240:

набор скоростных насосов: 5 шт.

диапазон давления: 0,1 - 200 МПа

время проникновения: 25 минут

время сброса давления: 20 минут

Гранулометрический анализ.

Определение среднего размера и распределения частиц твердых катализаторов осуществляли с помощью оптического способа, используя MALVERN Particle Sizer, Series 2600, имеющего 63 мм фокусирующие линзы и оптическую длину ячейки 2 мм.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Исследование путем РФС осуществляли с помощью спектрометра Physical Electronics (модель РН-5600) с алюминиевым монохроматизированным источником генерации рентгеновского излучения (индуцированная на образце энергия рентгеновского излучения = 1486,6 эВ). Данная технология основана на фотоэлектрическом эффекте, при котором собирают и анализируют фотоэлектроны, излученные с поверхности облучаемого образца. Анализы осуществляют в сверхвысоком вакууме ($СВВ = 1,32 \times 10^{-7}$ Па) при комнатной температуре. Чтобы компенсировать положительный заряд, который получают на поверхности вследствие процесса фотоэлектронной эмиссии, образец бомбардируют пучком низкоэнергетических электронов (нейтрализатором). Площадь анализа представляет собой круг с диаметром 0,8 мм и глубина взятия образца составляет приблизительно только 10 нм. Это поверхностный анализ, при котором можно обнаружить присутствие наиболее близких к поверхности химических веществ.

Образцы анализируемых катализаторов и их предшественников представляют собой исключительно твердое вещество. В силу их реакционной способности их загружали в сухую камеру внутри герметичного передаточного устройства, в среде сухого азота, и затем перемещали в камеру СВВ не подвергая воздействию воздуха.

Количественный результат получают из спектра РФС, связанного с атомным процентным содержанием наиболее распространенных элементов, за исключением водорода. Из спектров одиночных элементов, полученных при большом разрешении, также возможно получить одиночные компоненты конкретного химического элемента с различным электронным окружением. В данном случае пик $Cl\ 2p$ служил в качестве эталонного значения внутренней энергии для определения абсолютного положения по оси абсцисс, при этом принимали, что его максимум находится при 199,0 эВ. Поэтому другие пики можно определить в показателях энергии и можно разделить на компоненты, соотносимые с веществами с различным электронным окружением. Спектр РФС выражают в показателях энергии связи (ЭС), то есть энергии, необходимой для удаления поверхностного электрона. Каждый элемент идентифицируют с помощью одного или нескольких пиков в характерном положении, зависящем от электронного окружения, присутствующего на поверхности. Ширина каждого пика (ПШПМ, полная ширина на уровне половины максимума) предоставляет дополнительную информацию и его площадь пропорциональна относительной массе составляющего элемента. Более подробное описание технологии РФС и ее применения для анализа поверхности представлено, например, в J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ed. J. Chastain, Physical Electronics Div., Eden Prairie, MO, USA, 1992.

ИК- и ЯМР-спектроскопия.

Композицию органического остатка в твердых катализаторах и предшественниках по настоящему изобретению определяли посредством ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ИКПФ (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье) анализ выполняли с помощью спектрометра Nicolet Nexus в диапазоне $4000-200\text{ см}^{-1}$ с 64 циклами сканированиями и номинальным разрешением, равным 2 см^{-1} . Исследуемые порошки твердых образцов (примерно 10 мг) обрабатывали примерно 10 мл 5% раствора HCl в воде в течение примерно 30 мин при комнатной температуре. Полученную суспензию экстрагировали три раза с полным количеством декана, составляющим 20 мл. Органический раствор, доведенный до объема 30 мл, анализировали в проходящем свете, исключая полосы, относящиеся к декану. Количественное ИК определение карбоксилата осуществляли путем калибровки с по-

мощью разбавленных растворов с известной концентрацией карбоновой кислоты, измеряя полосу от 1650 до 1775 нм.

Спектры ^{13}C ЯМР получали с помощью спектрометра Bruker, модель MSL 200 МГц, снабженного 7-мм зондом. Экспериментальные условия были следующими: импульсная последовательность ANTI-FOND.PC, продолжительность импульса 5 мкс, время исследования 50 мс, время релаксации 5 с.

Исследование полимеров и сополимеров.

Содержание полученных из 1-гексена мономерных звеньев в сополимерах этилена и 1-гексена определяли на образцах в форме пленки, используя ИКПФ спектрометр Nicolet Nexus согласно предшествующему параграфу путем измерения поглощений в полосах при 4390 и 4255 см^{-1} и на основании калибровочных кривых, приготовленных с помощью сополимеров с известной композицией.

Индекс текучести расплава, ИТР, полимеров измеряли согласно стандарту ASTM D-1238E с массой 2,16 кг.

Плотность полученных полимерных продуктов измеряли с помощью наклонной колонны согласно способу ASTM D1505-68.

Пример 1. Предшественник P1 катализатора с большим размером частиц.

Следующие продукты загружают по порядку при комнатной температуре в реактор с рубашкой и мешалкой, имеющий объем 500 л : 180 л н-декана, 17,58 кг хлорида магния и 7,1 кг тетраоксида гафния. После того как смесь оставляют гомогенизоваться при перемешивании в течение 10 мин, добавляют 5,7 кг тетрабутилата титана и 89,5 кг (620 моль) 2-этилгексановой кислоты. Воздух удаляют из реактора путем создания вакуума до 5 кПа, все еще при комнатной температуре. При закрытом реакторе и при перемешивании смесь нагревают посредством внешней рубашки до тех пор, пока ее не доведут до температуры 90°C, после чего данную температуру поддерживают в течение 1 ч. На завершающей стадии давление внутри реактора достигает 121 кПа.

Полученную таким образом смесь, все еще содержащую нерастворенное твердое вещество, подвергают горячему фильтрованию с помощью фильтр-пресса COMBER, имеющего поверхность 1 м^2 , с сеткой с ячейками 25 мкм, и затем перемещают в реактор с рубашкой и мешалкой, имеющий объем 1600 л. Из сетки на фильтре извлекают 3,51 кг твердого вещества, которое после анализа оказывается состоящим исключительно из хлорида магния.

376 кг (2450 моль) ИБАДИХ в 42,5 мас.% растворе в н-декане медленно добавляют к фильтрованному раствору после охлаждения до комнатной температуры, причем смесь поддерживают, по существу, однородной путем сильного перемешивания и точного регулирования расхода подачи и термостатического циркулирования так, что температура реакционной смеси в течение добавления находится в пределах от 29 до 43°C. Спустя примерно 3 ч добавление ИБАДИХ при указанных выше условиях завершают и реакционную смесь, все еще при перемешивании, доводят при закрытом реакторе до температуры 90°C в течение 2 ч. Давление в реакторе возрастает до 251 кПа. Наблюдают образование темно-пурпурного, окрашенного в коричневый цвет твердого вещества в суспензии.

Соблюдение описанных выше условий определяет микропористость и характеристики размеров частиц полученного таким образом твердого предшественника и, следовательно, времена и режимы последующих фаз приготовления.

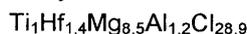
Твердый предшественник отделяют от маточного раствора путем декантирования. Скорость осаждения больше для твердых предшественников, имеющих большие размеры частиц, как можно наблюдать из диаграммы, показанной на фиг. 1, на которой представлена скорость осаждения твердого вещества из маточного раствора. Данные представлены для примеров 1-4. Процентная доля объема осаждения представляет собой объем непрозрачной воды, содержащей твердое вещество в суспензии (на основании линии разделения с расположенной выше чистой водой, определяемой визуально), по отношению к общему объему.

Суспензию твердого предшественника оставляют в покое примерно на 30 мин до тех пор, пока не получают объем осаждения 390 л. Расположенную выше чистую воду отделяют и затем добавляют 600 л свежего н-декана, перемешивая смесь до тех пор, пока снова не получают однородно диспергированную суспензию. Затем осуществляют второе декантирование в течение примерно 60 мин до достижения объема осаждения 150 л.

Приблизительно 150 л приготовленной, как описано выше, суспензии перемещают и фильтруют в азотной атмосфере в фильтр-прессе COMBER, имеющем поверхность фильтрования 1 м^2 , с геометрическим объемом 1500 л. На одном и том же фильтре осуществляют три промывки тремя долями по 500 л н-декана, отделяя жидкость от твердого вещества фильтрованием при каждой промывке. При третьей промывке наблюдают, что молярная концентрация алюминия, растворимого в растворителе, составляет 0,6 моль/л. После сушки получают 30 кг твердого предшественника P1 катализатора, окрашенного в пурпурный цвет, который сохраняют под азотом для последующих применений.

Долю, составляющую примерно 1 г указанного выше твердого предшественника P1, сушат в вакууме и используют для сравнительного исследования. Элементный анализ посредством ИСП показывает, что твердый предшественник имеет следующие содержания активных металлов (мас.%): Mg = 12,16, Ti = 2,82, Hf = 14,56, Al = 1,90, при этом количество Cl, определенное путем потенциометрического титрова-

ния, равно 60,32 мас.%. Поэтому предшественник Р1 катализатора оказывается обладает следующими элементными атомными отношениями к титану:



Остающиеся 8 мас.% твердого предшественника, по существу, состоят из органического остатка и небольшой части (<0,5 мас.%) примесей, чью природу дополнительно не определяли, как в случае настоящего примера, так и при приготовлениях предшественников, описанных в следующих примерах. Оказалось, что органический остаток предшественника Р1, проанализированный с помощью ИКПФ и ^{13}C ЯМР, содержит примерно 5 мас.% остатков 2-этилгексаноата по отношению к общей массе предшественника, со следами алкоголятов менее 1 мас.% по отношению к общей массе.

Полученный таким образом предшественник Р1 дополнительно исследовали с помощью порометрического анализа, результаты которого показаны в следующей табл. 1, и с помощью РФС с получением спектра, показанного на фиг. 3, кривая D. При гранулометрическом анализе обнаружили, что средний размер гранул составляет 5,6 мкм, а распределение таково, что 80 мас.% гранул имеют размер от 2,3 до 15,8 мкм.

Пример 2. Предшественник Р2 катализатора с большим размером частиц.

Первоначально предпринимают такую же процедуру, как в предшествующем примере 1, с тем отличием, что в реактор с рубашкой и мешалкой загружают 8,79 кг хлорида магния и 5,42 кг тетрахлорида гафния. После перемешивания смеси в течение 10 мин добавляют 5,7 кг тетрабутилата титана и 52,7 кг 2-этилгексановой кислоты. Смесь затем реагирует в закрытом реакторе, как описано в предшествующем примере 1. На конечной стадии давление внутри реактора при температуре 90°C достигает значения 123 кПа.

Полученную таким образом слегка мутную смесь подвергают горячему фильтрованию и перемещают в 160-л реакторе с мешалкой, как в предшествующем примере, но без извлечения значительных количеств твердого вещества на фильтре. После охлаждения до комнатной температуры 237 кг ИБАДИХ в 42,5 мас.% растворе в н-декане добавляют к раствору, точно регулируя расход подачи и термостатическое циркулирование так, что температура реакционной смеси в течение добавления находится в пределах от 29 до 40°C.

Спустя 2,5 ч добавление ИБАДИХ при указанных выше условиях завершают и реакционную смесь, все еще при перемешивании и при закрытом реакторе, доводят до температуры 90°C в течение 2 ч. Давление в реакторе возрастает до 251 кПа.

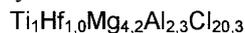
Наблюдают образование темно-пурпурного, окрашенного в коричневый цвет твердого вещества в суспензии.

Соблюдение описанных выше условий определяет микропористость и характеристики размеров частиц полученного таким образом твердого предшественника и, следовательно, времена и режимы последующих фаз приготовления.

Твердый предшественник отделяют от маточного ликера путем декантирования. Скорость осаждения представлена кривой, обозначенной надписью "Пример 2" на диаграмме фиг. 1.

Суспензию твердого предшественника оставляют в покое примерно на 30 мин до тех пор, пока не получают объем осаждения 400 л. Затем добавляют 600 л свежего н-декана, перемешивая смесь до тех пор, пока снова не получают однородно диспергированную суспензию. Затем осуществляют второе декантирование в течение примерно 5 ч, до достижения объема осаждения 150 л. Концентрированную таким образом суспензию подвергают промывке и фильтрации аналогично тому, что осуществляют согласно предшествующему примеру 1. В конце третьей промывки наблюдают, что молярная концентрация алюминия, растворимого в растворителе, составляет 0,5 моль/л. Таким образом получают 20 кг твердого предшественника Р2 катализатора, окрашенного в пурпурный цвет, который сохраняют под азотом для последующих применений.

Долно, составляющую примерно 1 г, указанного выше твердого предшественника Р2 сушат в вакууме в течение 8 ч и используют для сравнительного исследования. Из элементного анализа посредством ИСП получают следующую композицию (мас.%): Mg = 8,95, Ti = 4,25, Hf = 15,27, Al = 5,45. Количество Cl, определенное путем потенциометрического титрования, равно 64,0 мас.%. Поэтому предшественник Р1 катализатора оказывается обладает следующими элементными атомными отношениями к титану:



Полученный таким образом предшественник дополнительно исследовали с помощью порометрического анализа, результаты которого показаны в табл. 1.

Пример 3. Предшественник Р3 катализатора с большим размером частиц.

Первоначально принимают такую же процедуру, как в предшествующем примере 1, с тем отличием, что в реактор с рубашкой и мешалкой загружают 19,44 кг хлорида магния и 10,9 кг тетрахлорида гафния. После перемешивания смеси в течение 10 мин добавляют 5,7 кг тетрабутилата титана и 103 кг 2-этилгексановой кислоты. Смесь затем реагирует в закрытом реакторе, как описано в предшествующем примере 1. На конечной стадии давление внутри реактора при температуре 90°C достигает значения 123 кПа.

Полученную таким образом смесь, все еще содержащую нерастворенное твердое вещество, подвергают горячему фильтрованию и перемещают в реактор с мешалкой, как в примере 1. Из сетки фильтра извлекают 1,5 кг твердого вещества, которое после анализа оказывается состоящим исключительно из хлорида магния. После охлаждения до комнатной температуры 428 кг ИБАДИХ в 42,5 мас.% растворе в н-декане добавляют к раствору, точно регулируя расход подачи и термостатическое циркулирование так, что температура реакционной смеси в течение добавления находится в пределах от 29 до 40°C.

Спустя 3,5 ч добавление ИБАДИХ при указанных выше условиях завершают и реакционную смесь все еще при перемешивании и при закрытом реакторе доводят до температуры 90°C в течение 2 ч. Давление в реакторе возрастает до 250 кПа.

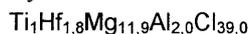
Наблюдают образование темно-пурпурного, окрашенного в коричневый цвет твердого вещества в суспензии.

Твердый предшественник отделяют от маточного раствора путем декантирования. Скорость осаждения представлена кривой, обозначенной надписью "Пример 3" на диаграмме фиг. 1.

Суспензию твердого предшественника оставляют в покое примерно на 2 ч до тех пор, пока не получают объем осаждения 390 л. Затем добавляют 600 л свежего н-декана, перемешивая смесь до тех пор, пока снова не получат однородно диспергированную суспензию. Затем осуществляют второе декантирование в течение примерно 5 ч до достижения объема осаждения 150 л. Концентрированную таким образом суспензию подвергают фильтрации и промывке, аналогично тому, что осуществляют согласно предшествующему примеру 1. В конце третьей промывки наблюдают, что молярная концентрация алюминия, растворимого в растворителе, составляет 0,7 моль/л.

Таким образом получают 30 кг твердого предшественника Р3 катализатора, окрашенного в пурпурный цвет, который сохраняют под азотом для последующих применений.

Долю, составляющую примерно 1 г, указанного выше твердого предшественника Р3 сушат в вакууме в течение 8 ч и используют для сравнительного исследования. Из элементного анализа посредством ИСП получают следующую композицию (мас.%): Mg = 13,65, Ti = 2,25, Hf = 15,44, Al = 2,57. Количество Cl, определенное путем потенциометрического титрования, равно 65,03 мас.%. Поэтому предшественник Р1 катализатора, оказывается, обладает следующими элементными атомными отношениями к титану:



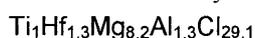
Пример 4 (сравнительный). Предшественник катализатора с частицами мелкого размера.

Приготавливают раствор в декане хлоркарбоксилатов Ti, Mg и Hf, точно повторяя первую стадию предшествующего примера 1. Фильтрованный раствор перемещают в реактор с рубашкой и мешалкой, имеющий геометрический объем 1350 л, в котором осуществляют алкилирование с помощью 424 кг ИБАДИХ в 37,75 мас.% растворе в н-декане, причем смесь поддерживают, по существу, однородной путем сильного перемешивания и, следуя процедуре и действиям, описанным в предшествующем примере 1, с единственным отличием, состоящим в том, что начальная температура реакционной смеси составляла 23°C и максимальная температура, достигнутая после добавления примерно 300 кг ИБАДИХ на протяжении 150 мин, составляла 40°C. Полученную таким образом суспензию затем нагревают до 80°C в течение 2 ч в закрытом реакторе (P = 260 кПа), охлаждают до комнатной температуры и оставляют в покое, чтобы содействовать осаждению твердого предшественника.

Однако в этом случае было обнаружено, что полученное твердое вещество является мелко измельченным и не возникает быстрого осаждения, наблюдаемого для твердого вещества примера 1. Спустя примерно 10 ч, 350 л осажденной суспензии отделяют путем декантирования расположенной сверху жидкости, все еще содержащей часть мелких частиц. В суспензию добавляют 600 л декана, который перемешивают и оставляют в покое снова на 10 ч. Отделяют 400 л суспензии и повторяют промывку 400 л декана. На заключительной стадии получают примерно 300 л суспензии, которую фильтруют и промывают, следуя такой же процедуре, как описана в примере 1.

Таким образом получают примерно 30 кг твердого предшественника Р4 катализатора (сравнительного), окрашенного в темно-коричневый цвет, который сохраняют под азотом для последующих применений.

Из элементного анализа предшественника Р4 посредством ИСП получают следующую композицию (мас.%): Mg = 11,5, Ti = 2,76, Hf = 13,35, Al = 2,04. Количество Cl, определенное путем потенциометрического титрования, равно 59,55 мас.%. Поэтому предшественник Р4 катализатора оказывается обладает следующими элементными атомными отношениями к титану:



С инновационными предшественниками Р1, Р2 и Р3 катализатора поэтому можно получить значительные увеличения скоростей осаждения и декантирования. Это позволяет значительно увеличить (даже до двух раз) ежедневное производство на кубический метр реактора, используемого для синтеза предшественника, а также уменьшить объемы, необходимые для перемещения и хранения суспензии предшественника и получаемого из него катализатора.

Таблица 1

Порометрический анализ предшественников, полученных согласно предшествующим примерам 1-4

Пример	Предшес-твенник	ОП ⁽¹⁾	Площадь поверхности (м ² /г)	Пористость (об. %)	Плотность (г/см ³)
1	P1	0,15	20,3	20,5	2,45
2	P2	0,13	19,6	19,9	2,51
3	P3	0,15	21,2	18,9	2,34
4 (сравн.)	P4	0,22	35,8	33,0	1,49

⁽¹⁾ Общий объем проникновения, выраженный в см³/г.

Пример 5. Сополимеризация этилена и 1-гексена с использованием предшественника P1.

Вакуумную обработку и продувку азотом осуществляют по меньшей мере три раза с общей продолжительностью примерно 2 ч в 5-литровом стальном автоклаве типа Brignole, снабженном бюреткой для добавления катализатора, пропеллерной мешалкой и нагреваемым тепловым сопротивлением, соединенным с термостатом для регулирования температуры. В автоклав вводят раствор, содержащий 1900 мл декана, 75 мл 1-гексена и 2,73 мл 0,1 М раствора ТИБАЛ (0,273 ммоль) в н-декане в качестве сокатализатора (молярное отношение Al/Ti = 49).

Температуру внутри реактора доводят до 190°C и 9,5 мг полученного согласно предшествующему примеру 1 предшественника P1 (5,58 мкмоль Ti) вводят в виде суспензии примерно в 10 мл декана через бюретку при немного повышенном давлении этилена. Автоклав накачивают этиленом при постоянном перемешивании до тех пор, пока общее давление в автоклаве не достигнет 1,5 МПа. Прекращают нагревание теплового сопротивления и наблюдают увеличение температуры, обусловленное экзотермичностью реакции полимеризации. Изменение энтальпии (ΔH) может непосредственно коррелировать с активностью превращенного этилена и оно пропорционально полученной каталитической активности, причем поток этилена, необходимый для замещения превращенного в полимер этилена, также регистрируют с помощью расходомеров ASA, калиброванных с помощью аналогового объемного расходомера. Полимеризацию продолжают в течение 3 мин, поддерживая систему при постоянном давлении 1,5 МПа. В конце реакцию прерывают путем введения примерно 10 мл этанола в автоклав. Смесь оставляют охлаждаться и содержимое реактора последовательно выгружают в примерно 3 л этанола. Полимер отделяют путем фильтрации, промывают ацетоном и сушат в печи в вакууме (примерно 100 Па) при температуре 90°C в течение примерно 12 ч. На конечной стадии получают 37 г сополимера этилена и 1-гексена, который исследуют путем измерения содержания 1-гексена, индекса текучести расплава и плотности. Результаты показаны ниже в табл. 2.

Пример 6. Сополимеризация этилена и 1-гексена с использованием предшественника P2.

Предпринимают такую же процедуру, как была описана в предшествующем примере 5, с тем отличием, что в автоклав вводят 11,2 мг (11,1 мкмоль Ti) предшественника P2 в виде суспензии в примерно 15 мл н-декана, и 5,44 мл 0,1 М раствора ТИБАЛ (0,544 ммоль) в н-декане в качестве сокатализатора (молярное отношение Al/Ti = 49). На конечной стадии получают 28 г сополимера этилена и 1-гексена, имеющего характеристики, показанные в табл. 2.

Пример 7. Сополимеризация этилена и 1-гексена с использованием предшественника P3.

Предпринимают такую же процедуру, как была описана в предшествующем примере 5, с тем отличием, что в автоклав вводят 21,5 мг (11,2 мкмоль Ti) предшественника P3 в виде суспензии в примерно 10 мл н-декана, и 5,49 мл 0,1 М раствора ТИБАЛ соответственно. На конечной стадии получают 62 г сополимера этилена и 1-гексена, имеющего характеристики, показанные в табл. 2.

Пример 8 (сравнительный). Сополимеризация этилена и 1-гексена с использованием предшественника P4.

Предпринимают такую же процедуру, как была описана в предшествующем примере 5, с тем отличием, что в автоклав вводят 9,53 мг (5,49 мкмоль Ti) предшественника P4 в виде суспензии в примерно 10 мл н-декана и 2,69 мл 0,1 М раствора ТИБАЛ соответственно. На конечной стадии получают 23 г сополимера этилена и 1-гексена, имеющего характеристики, показанные в табл. 2.

Таблица 2

Сополимеризация этилена и 1-гексена с использованием катализаторов на основе предшественников P1-P4; начальная T = 190°C, сокатализатор ТИБАЛ, молярное отношение ТИБАЛ/Ti = 49, давление этилена = 1,5 МПа

Прим.	Предшес-твенник	Ti (мг)	1-гексен (мл)	Выход (г)	Активность (кг/гTi)	ИТР при 2,16 кг (г/10 мин)	Плотность (г/см ³)
5	P1	0,26	75	37	137	0,11	0,925
6	P2	0,53	75	28	53	0,09	0,923
7	P3	0,53	75	62	116	0,19	0,924
8	P4	0,26	75	23	88	0,12	0,924

При изучении данных в табл. 2 можно заметить, что каталитическая активность примеров 5 и 7, вы-

раженная в виде кг/г Ti, намного выше по сравнению с каталитической активностью сравнительного примера 8. Каталитическая активность, полученная в примере 6 с предшественником по настоящему изобретению, ниже, чем в примере 5, а также ниже, чем в примере 8, как можно было ожидать для катализатора с низким атомным отношением Mg/Ti = 4, по сравнению с другими примерами в таблице, для которых данное отношение составляет от 8 до 12. На фоне относительно низкой продуктивности предшественник P2, с другой стороны, обеспечивает очень высокие средние молекулярные массы, получаемые в примере 6.

Пример 9. Катализатор "P1+ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 20$.

1,54 кг твердого предшественника P1, приготовленного согласно указанному примеру 1, 12 л н-декана и 2,81 кг (18,1 моль) ИБАДИХ (молярное отношение Al/Ti = 20, Cl/Ti = 40) вводят в реактор из нержавеющей стали, снабженный механической мешалкой и имеющий объем 48 л. Смесь оставляют при перемешивании в течение примерно 60 мин при комнатной температуре.

Растворитель удаляют путем фильтрации под давлением азота на фильтре с сеткой из нержавеющей стали с ячейками 5 мкм, имеющим объем примерно 80 л и диаметр 40 см, поставляемом компанией Faucitano S. r. l., и остаток промывают еще два раза долями по 25 л н-декана. Полученный таким образом катализатор (1,52 кг) повторно суспендируют в 7 л н-декана (конечная концентрация твердого вещества составляет 23 мас.%) и поддерживают в суспензии для последующих применений.

Часть, составляющую примерно 10 мл указанного катализатора в суспензии, отбирают для анализа путем откачивания сифоном в пробирку с заделанным концом, снабженную пористой мембраной, снова действуя в азотной атмосфере. Эту часть фильтруют, дважды промывают долями н-гексана, каждая по 50 мл, и твердый катализатор сушат в вакууме в течение примерно 8 ч. Элементный анализ образца, осуществленный описанными выше способами, предоставляет следующие результаты (мас.%): Mg = 12,20, Ti = 2,80, Hf = 14,49, Al = 1,96, Cl = 60,41. Поэтому можно вычислить следующие атомные отношения к титану: $Ti_1Hf_{1,4}Mg_{8,6}Al_{1,2}Cl_{29,1}$.

Как можно видеть, обработка хлоридом алкилалюминия (ИБАДИХ) в соответствии со стадией (v) способа приготовления катализатора по настоящему изобретению не изменяет значительным образом композицию твердого предшественника, полученного в конце стадии (iv) способа по изобретению, даже если она значительно увеличивает его активность. Такое поведение систематически обнаруживали в течение различных лабораторных испытаний и, следовательно, в следующих примерах композицию приготовленных таким образом катализаторов считают такой же, как у предшественника, не производя каждый раз элементный анализ.

На том же образце катализатора регистрировали ^{13}C ЯМР спектр в твердом состоянии при условиях полностью неспаренных протонов, чтобы определить присутствие карбоксилатов в органическом остатке после дополнительной обработки с использованием ИБАДИХ. В спектре ясно можно наблюдать следующее: сигнал при 191 ч./млн относится к карбоксильному CO, сигнал при примерно 50 ч./млн относится к СН 2-этилгексаноата и сигналы между 30 и 10 ч./млн являются характерными для алифатических углеводородов (атрибуции указаны в публикации "Carbon-13 NMR Spectroscopy", E. Breitmaier, W. Voelger, VCH, 3rd edition, 1987, p. 226-228). Такие же сигналы с такими же относительными интенсивностями ясно наблюдаются при сравнении с ^{13}C ЯМР спектром, зарегистрированным при аналогичных условиях на твердом образце предшественника P1. В заключение можно подтвердить, что обработка с использованием ИБАДИХ, даже до очень высоких молярных отношений Al/Ti, не изменяет значительным образом количество карбоксилата, присутствующего в предшественнике катализатора.

Пример 10. Катализатор "P1 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя 1,48 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 6,71 кг ИБАДИХ (43,3 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 11. Катализатор "P1 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя 1,45 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 13,24 кг ИБАДИХ (85,4 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 12. Катализатор "P1 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя 1,51 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 27,6 кг ИБАДИХ (177,9 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 400$.

Пример 13. Катализатор "P1 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя 1,48 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 5,23 кг ДЭАХ (43,4 моль) вместо ИБАДИХ так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 50$.

Пример 14. Катализатор "P1 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 13, но используя 1,52 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 10,7 кг ДЭАХ (88,7 моль) так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 15. Катализатор "P1 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 13, но используя 1,53 кг предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 21,6 кг ДЭАХ (179 моль) так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 16. Катализатор "P2 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя вместо предшественника P1 1,45 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 9,98 кг ИБАДИХ (64,4 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 17. Катализатор "P2 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 16, но используя 1,49 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 20,5 кг ИБАДИХ (132 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 18. Катализатор "P2 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 16, но используя 1,52 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 41,8 кг ИБАДИХ (270 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 400$.

Пример 19. Катализатор "P2 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 16, но используя 1,50 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 8,03 кг ДЭАХ (66,6 моль) вместо ИБАДИХ так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 50$.

Пример 20. Катализатор "P2 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 19, но используя 1,44 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 15,4 кг ДЭАХ (128 моль) вместо ИБАДИХ так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 21. Катализатор "P2 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 16, но используя 1,48 кг предшественника P2, приготовленного согласно примеру 2, и 31,7 кг ДЭАХ (263 моль) так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 22. Катализатор "P3 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 20$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 9, но используя вместо предшественника P1 1,52 кг предшественника P3, приготовленного согласно предшествующему примеру 3, и 2,21 кг ИБАДИХ (14,3 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 20$ и $Cl/Ti = 40$.

Пример 23. Катализатор "P3 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 22, но используя 1,45 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 5,28 кг ИБАДИХ (34,1 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 24. Катализатор "P3 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 22, но используя 1,50 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 10,93 кг ИБАДИХ (70,5 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 25. Катализатор "P3 + ИБАДИХ" с $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 22, но используя 1,46 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 21,3 кг ИБАДИХ (137,3 моль) так, что $Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 400$.

Пример 26. Катализатор "P3 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$.

Катализатор pripravляли, повторяя процедуру предшествующего примера 22, но используя 1,56 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 4,42 кг ДЭАХ (36,7 моль) вместо ИБАДИХ так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 50$ и $Cl/Ti = 50$.

Пример 27. Катализатор "P3 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 26, но используя 1,54 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 8,73 кг ДЭАХ (72,4 моль) так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 100$ и $Cl/Ti = 100$.

Пример 28. Катализатор "P3 + ДЭАХ" с $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$.

Катализатор приготавливали, повторяя процедуру предшествующего примера 26, но используя 1,47 кг предшественника P3, приготовленного согласно примеру 3, и 16,7 кг ДЭАХ (138 моль) так, что $Al_{(ДЭАХ)}/Ti = 200$ и $Cl/Ti = 200$.

Пример 29. Сополимеризация этилена и 1-гексена с получением ЛПЭНП.

Вакуумную обработку и продувку азотом осуществляют по меньшей мере три раза с общей продолжительностью примерно 2 ч в 5-литровом стальном автоклаве типа Brignole, снабженном находящейся под давлением бюреткой для добавления катализатора, пропеллерной мешалкой и нагреваемым тепловым сопротивлением, соединенным с термостатом для регулирования температуры. В автоклав вводят раствор, содержащий 1900 мл декана, 75 мл 1-гексена и 1,0 мл 1 М раствора ТИБАЛ (1,0 ммоль) в н-декане в качестве сокатализатора (молярное отношение $Al_{(ТИБАЛ)}/Ti = 49$).

Температуру внутри реактора доводят до 190°C, и 19,0 мг катализатора "P1 + ИБАДИХ" ($Al_{(ИБАДИХ)}/Ti = 20$), что соответствует 0,534 мг Ti (0,0112 ммоль Ti), приготовленного согласно предшествующему примеру 9, вводят в виде суспензии примерно в 10 мл декана через бюретку при немного повышенном давлении этилена. Автоклав накачивают этиленом при постоянном перемешивании до тех пор, пока общее давление в автоклаве не достигнет 1,5 МПа.

Прекращают нагревание теплового сопротивления и наблюдают увеличение температуры, обусловленное экзотермичностью реакции полимеризации при псевдоадиабатических условиях, то есть без удаления полученной при полимеризации теплоты с помощью охлаждающих средств. Изменение энтальпии (ΔH) может непосредственно коррелировать с количеством полимеризованного этилена и оно пропорционально полученной каталитической активности. Поток этилена, необходимый для замещения превращенного в полимер этилена, также регистрируют с помощью расходомеров ASA, калиброванных с помощью аналогового объемного расходомера. Полимеризацию продолжают в течение 3 мин, поддерживая систему при постоянном давлении 1,5 МПа. Наконец реакцию прерывают путем введения примерно 10 мл этанола в автоклав. Смесь оставляют охлаждаться и содержимое реактора последовательно выгружают в примерно 3 л этанола. Полимер отделяют путем фильтрации, промывают ацетоном и сушат в печи в вакууме (примерно 100 Па) при температуре 90°C в течение примерно 12 ч. Высушенный полимер взвешивают, чтобы вычислить каталитическую активность, выраженную в кг полимера на 1 г титана, а затем определяют индекс текучести расплава и плотность полимера согласно указанным выше способам. Результаты кратко суммируют ниже в табл. 3.

Примеры от 30 до 48.

Выполняли многочисленные испытания по сополимеризации при тех же условиях, которые были ранее указаны в примере 29, но каждый раз используя катализаторы, приготовленные согласно предшествующим примерам 10-28.

Результаты кратко просуммированы в табл. 3.

В табл. 3 показаны результаты испытаний по полимеризации согласно примерам 29-48. Для каждого примера, номер которого указан в первой колонке слева, в соответствующем порядке перечисляют следующее: ниже заголовка "Катализатор", в колонке "Пр. пред.", номер примера, соответствующий используемому в испытании катализатору, в колонке "стадия (v)" сочетание предшественника и хлорида алкилалюминия, используемых на стадии (v) способа приготовления, в колонке "Al/Ti" данное атомное отношение на стадии (v), в колонке "Тв." количество твердого катализатора, введенного в реактор, в колонке "Ti ин." соответствующее количество введенного Ti, в колонке "1-гексен" количество 1-гексена, введенного в реактор, в колонке " ΔT " наблюдаемое в течение полимеризации увеличение температуры, в колонке "Вых." количество полученного полимера, в колонке "Акт." активность катализатора, выраженную в килограммах полимера на грамм Ti, в колонке "ИТР 2,16" индекс текучести расплава при нагрузке 2,16 кг, и в последней колонке плотность полученного полимера.

После сравнения относящихся к полимеризациям, осуществленным с использованием предшественника, результатов табл. 3 с результатами, показанными в табл. 2, очевидна повышенная активность катализатора, являющаяся следствием дополнительной обработки твердого предшественника хлоридом алкилалюминия согласно стадии (v) способа приготовления по настоящему изобретению.

Пример 49 (сравнительный).

Для сравнения на стадии (v) способа приготовления катализатора полимеризации предшественник P1 обрабатывали соединением триалкилалюминия вместо хлорида алкилалюминия.

Соответственно повторяли процедуру предшествующего примера 9 в лабораторном масштабе. 1,45 г предшественника P1, приготовленного согласно примеру 1, и 9,73 г триэтилалюминия (ТЭА, 43,6 ммоль) вводили в 1 л реактор с мешалкой, содержащий 0,3 л н-декана в атмосфере аргона. Отношение $Al_{(ТЭА)}/Ti$ составляет 100. Смесь оставляли при перемешивании в течение примерно 60 мин при комнатной

температуре. Растворитель удаляли путем откачивания сифоном после декантирования и остаток промывали еще два раза долями по 0,25 л н-декана. Полученный таким образом твердый катализатор (P1 + ТЭА, сравнительный) повторно суспендировали в н-декане до достижения объема 50 мл и поддерживали в суспензии для последующих применений. Конечная концентрация твердого вещества в суспензии составляла 26,4 г/л (масса твердого вещества/объем суспензии), как было определено по доле, составляющей 10 мл, которую высушили и взвесили. Количество титана составляло 2,89 мас.% от сухого твердого вещества.

Пример 50 (сравнительный).

Для сравнения осуществляли сополимеризацию этилена и 1-гексена в присутствии катализатора (P1 + ТЭА), полученного в примере 49. В качестве реактора полимеризации использовали 5-литровый стальной автоклав типа Vignole, оборудованный и приготовленный, как описано в предшествующем примере 5. В автоклав вводят раствор, содержащий 1900 мл декана, 75 мл 1-гексена и 2,73 мл 0,1 М раствора ТИБАП (0,273 ммоль) в н-декане в качестве сокатализатора (молярное отношение Al/Ti = 49).

Температуру внутри реактора доводят до 190°C и 19 мг катализатора (P1 + ТЭА) (0,72 мл суспензии, полученной в примере 49, что соответствует 0,549 мг, 11,5 мкмоль Ti) вводят после разбавления примерно в 10 мл декана через бюретку при немного повышенном давлении этилена.

Автоклав накачивают этиленом при постоянном перемешивании до тех пор, пока общее давление в автоклаве не достигнет 1,5 МПа. Прекращают нагревание теплового сопротивления и наблюдают увеличение температуры, обусловленное экзотермичностью реакции полимеризации. Полимеризацию продолжают в течение 3 мин, поддерживая систему при постоянном давлении 1,5 МПа. На конечной стадии реакцию прерывают путем введения примерно 10 мл этанола в автоклав. Смесь оставляют охлаждаться и содержимое реактора последовательно выгружают примерно в 3 л этанола. Полимер отделяют путем фильтрации, промывают ацетоном и сушат в печи в вакууме (примерно 100 Па) при температуре 90°C в течение примерно 12 ч. На конечной стадии получают 28,5 г сополимера этилена и 1-гексена, который исследуют путем измерения содержания 1-гексена, индекса текучести расплава и плотности. Результаты показаны ниже в табл. 3.

При сравнении результатов этого сравнительного примера 50 с примерами 31 или 34, которые выполняли с использованием катализаторов, полученных из того же предшественника, но обработанных таким же молярным количеством хлорида алкилалюминия, ясно, что триалкилалюминий не оказывает стабилизирующего и активирующего воздействия на предшественник, а скорее деактивирует его. Помимо этого, характеристики полученного полимера также являются неудовлетворительными в том смысле, что достигают более высоких ИТР и плотности из-за меньшего внедрения 1-гексена и большей передачи цепи в течение реакции полимеризации.

Таблица 3

Сополимеризация этилена и 1-гексена; сокатализатор ТИБАП,
начальная T = 190°C, давление этилена = 1,5МПа, время 3 мин, Al_(ТИБАП)/Ti = 49

Пр.	Катализатор					1-гексен (мл)	ΔT (°C)	Выход (г)	Акт. (кг на г Ti)	ИТР 2,16 (г/10 мин)	Плотность (г/см ³)
	Пр. пред.	Стадия (v)	Al/Ti	Тв. (мг)	Ti ин. (мг)						
29	9	P1 + ИБАДИХ	20	19,07	0,534	75	25	93,6	175	0,09	0,9241
30	10	P1 + ИБАДИХ	50	19,07	0,534	75	33	118,6	222	0,08	0,9249
31	11	P1 + ИБАДИХ	100	9,54	0,267	75	23	70,2	263	0,07	0,9237
32	12	P1 + ИБАДИХ	200	19,03	0,533	75	34	136,7	256	0,06	0,9247
33	13	P1 + ДЕАХ	50	6,36	0,178	75	14	31,3	176	0,09	0,9232
34	14	P1 + ДЕАХ	100	6,43	0,180	75	15	34,3	191	0,12	0,9238
35	15	P1 + ДЕАХ	200	19,07	0,534	75	22	95,9	180	0,11	0,9233
36	16	P2 + ИБАДИХ	50	12,56	0,534	75	9	36,2	68	0,10	0,9238

Пр.	Катализатор					1-гексен (мл)	ΔТ (°С)	Выход (г)	Акт. (кг на г Тi)	ИТР 2,16 (г/10 мин)	Плотность (г/см ³)
	Пр. пред.	Стадия (v)	Al/Ti	Тв. (мг)	Ti ин. (мг)						
37	17	P2 + ИБАДИХ	100	6,28	0,267	75	7	20,1	75	0,08	0,9254
38	18	P2 + ИБАДИХ	200	4,19	0,178	75	6	11,3	63	0,07	0,9232
39	19	P2 + ДЕАХ	50	12,56	0,534	75	13	32,3	60	0,08	0,9254
40	20	P2 + ДЕАХ	100	12,54	0,533	75	16	34,9	65	0,07	0,9246
41	21	P2 + ДЕАХ	200	11,65	0,495	75	11	29,7	60	0,07	0,9244
42	22	P3 + ИБАДИХ	20	7,91	0,178	75	17	39,5	222	0,21	0,9243
43	23	P3 + ИБАДИХ	50	7,91	0,178	75	18	45,6	256	0,22	0,9254
44	24	P3 + ИБАДИХ	100	8,00	0,180	75	18	50	278	0,20	0,9233
45	25	P3 + ИБАДИХ	200	7,91	0,178	75	17	46,8	263	0,21	0,9231
46	26	P3 + ДЕАХ	50	7,91	0,178	75	14	30	169	0,21	0,9254
47	27	P3 + ДЕАХ	100	7,91	0,178	75	15	32	182	0,20	0,9238
48	28	P3 + ДЕАХ	200	7,91	0,178	75	14	31,2	175	0,18	0,9247
50	49	P1 + ТЭА	100	19,0	0,723	75	8	28,5	36,5	0,55	0,9337

Исследование РФС.

Чтобы приготовить эталонные образцы для исследования катализатора, по настоящему изобретению с помощью РФС были синтезированы различные модельные комплексы Ti и Al согласно следующим процедурам.

Модельный пример 1.

25 мл гептана, 1 г (2,7 ммоль) $TiCl_3(TGF)_3$ и 2,7 мл (2,6 г, 21,6 ммоль) чистого ДЭАХ (молярное отношение Al/Ti = 8) вводили в 50 мл колбу со многими горлышками, помещенную в азот. Соединение $TiCl_3(TGF)_3$ синтезировали согласно способу, описанному в литературе (E. Manzer, Inorganic Synthesis, vol. 21, 1982, p. 135-140).

После того как раствор оставляли на 4 ч при перемешивании при комнатной температуре, из него отделяли твердое вещество (комплекс M1) путем фильтрации на пористой мембране в азотной атмосфере, твердое вещество промывали три раза, каждый раз 5 мл гептана, и сушили в вакууме при 0,1 Па.

Полученный таким образом образец комплекса M1 анализировали путем РФС высокого разрешения, получая кривую B на фиг. 2.

Модельный пример 2.

50 мл безводного додекана загружают в атмосфере аргона в 100 мл колбу со многими горлышками. Раствор 2,6 г ДЭАХ (21,6 ммоль) в 3 мл додекана и затем 1 г $TiCl_3(TGF)_3$ (2,7 ммоль), суспендированного в 20 мл додекана, быстро добавляют друг за другом с помощью капельницы в нагретый до 180°C раствор. После того как смесь оставляют на 3 мин при перемешивании при 180°C, всю смесь охлаждают с помощью воды и ледяной ванны. Эти температурные условия и продолжительность реакции аналогичны принятым при обработке предшественника в предыдущих примерах. Получают черное твердое вещество (комплекс M2), которое отделяют от раствора путем фильтрации на пористой мембране G4, промывают три раза гептаном и сушат в вакууме 0,1 Па.

Полученный таким образом образец комплекса M2 анализировали путем РФС высокого разрешения, получая кривую C на фиг. 2.

Анализ РФС.

На фиг. 2 показаны сигналы РФС, соответствующие Ti 2p электронам твердого комплекса $TiCl_3(TGF)_3$ (кривая A), комплекса M1 (кривая B) и комплекса M2 (кривая C) соответственно. После анализа можно наблюдать сигнал $TiCl_3(TGF)_3$, расположенный как таковой при 459,2 эВ, при этом обработка ДЭАХ (Al/Ti = 8) при комнатной температуре (комплекс M1) показывает как сдвиг вправо основного пика (458,3 эВ), так и образование большого компонента с низкой энергией связи (456 эВ), что также подтверждается для комплекса M2, полученного при высокой температуре. Боковая полоса при 456 эВ обнаруживает образование поверхностных соединений Ti, на которые воздействует аддукт, связанный с хлоридом алкилалюминия, и которые поэтому отличаются большим электронным зарядом на металлическом центре.

Затем путем РФС были проанализированы два твердых образца, соответствующих предшественнику P1, полученному согласно предшествующему примеру 1, и катализатору (Cat 13), полученному после обработки P1 ДЭАХ (Al/Ti = 50) согласно предшествующему примеру 13 соответственно. Анализиро-

ванные образцы были получены путем отделения твердого вещества от суспензии, промывки гептаном и сушке, как описывали ранее. Анализы осуществляют при комнатной температуре. В табл. 4 суммированы данные, относящиеся к поверхностной атомной композиции, выраженные в процентных долях числа атомов каждого соединения по отношению к общему количеству атомов (ат.%).

Таблица 4

Элементный РФС анализ твердых катализаторов							
Образец	C	O	Ti	Al	Hf	Mg	Cl
P1 (ат.%)	34	21	5,4	1,3	0,5	11	27
Cat 13 (ат.%)	29	16	2,1	2,0	0,5	17	34

Для образца Cat 13 можно наблюдать, что добавление ДЭАХ влияет на частичное экранирование Ti, который находился на поверхности (с 5,4 до 2,1 ат.%). Это, таким образом, подтверждает образование поверхностного аддукта вследствие добавления ДЭАХ.

Чтобы оценить изменения электронного окружения непосредственно на соединениях титана, требовались спектры РФС высокого разрешения электронных уровней Ti 2p. Наложение пиков Ti 2p катализатора Cat 13 (кривая D) и предшественника P1 (кривая E) до обработки ДЭАХ (фиг. 3) показывает определенный общий сдвиг пика, относящегося к образцу Cat 13 по направлению к более низкой энергии связи, при этом также наблюдают образование нового компонента Ti при примерно 456 эВ. Этот компонент является тем же самым, который уже ясно проявлялся в модельных системах типа $TiCl_3(TiF)_3$, обработанного ДЭАХ как при комнатной, так и при высокой температуре, и который показан на фиг. 2. Это, таким образом, подтверждает отнесение пика при ЭС примерно 456 эВ к образованию комплекса Ti (+3) и молекулы хлорида алкилалюминия. Этот вывод подтверждается дополнительным УФ-спектроскопическим анализом, выполненным заявителем на тех же модельных соединениях, помимо не рассматриваемых образцов предшественника и катализатора по настоящему изобретению, которые допускают образование соединений Ti (+2), обусловленное действием хлоридов алкилалюминия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Твердый катализатор для (со)полимеризации α -олефинов, содержащий титан, магний, алюминий, хлор и по меньшей мере один металл, выбранный из гафния и циркония, в следующих молярных отношениях:

$$M/Ti = 0,2 - 0,5, Mg/Ti = 3,0 - 15,0, Al/Ti = 0,1 - 4,0, Cl/Ti = 15,0 - 60,0,$$

где M является металлом, выбранным из гафния и циркония или их смеси, отличающийся тем, что по меньшей мере 60% титана имеет степень окисления +3 и при исследовании с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, РФС, твердое вещество имеет полосу поглощения, характеризующуюся энергией связи от 454 до 458 эВ.

2. Твердый катализатор по п.1, в котором титан, магний, указанный металл M, алюминий и хлор составляют по меньшей мере 80 мас.% катализатора.

3. Твердый катализатор по любому из предшествующих пунктов, обладающий Гауссовым распределением размеров частиц с максимумом от 2 до 15 мкм и таким размером гранул, что 80 мас.% этих гранул находится в диапазоне от 1 до 30 мкм.

4. Твердый катализатор по любому из предшествующих пунктов, в котором титан содержится в количестве от 1 до 10 мас.% по отношению к общей массе твердого вещества.

5. Твердый катализатор по любому из предшествующих пунктов, содержащий до 20 мас.% остатка, в основном состоящего из карбоксилата.

6. Способ получения твердого катализатора для (со)полимеризации α -олефинов по любому из предшествующих пп.1-5, включающий следующие стадии:

(i) приготовление смеси по меньшей мере одного хлорида магния, соединения титана, определенного выше соединения металла M и карбоновой кислоты R-COOH, где R является органической группой, содержащей от 2 до 30 атомов углерода, в количествах, соответствующих следующим молярным или атомным отношениям:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0, Mg/Ti = 3,0 - 20,0, R-COOH/(Mg + M) = 1,5 - 8,$$

в углеводородной жидкой среде, в которой по меньшей мере одно из указанных металлических соединений, по существу, нерастворимо как таковое;

(ii) поддержание смеси, приготовленной на стадии (i), при температуре от 50 до 200°C в течение по меньшей мере 1 мин в закрытом контейнере, и фильтрование возможного нерастворенного остатка для получения раствора;

(iii) добавление к раствору, полученному на стадии (ii), охлажденному до температуры от 20 до 40°C, хлорида алкилалюминия, имеющего следующую общую формулу (I):



где R' является линейным или разветвленным алкильным радикалом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, и n является десятичным числом, имеющим значения от 0,5 до 2,5, по меньшей мере в количестве, которое достаточно для осаждения в форме твердого соединения 70% металлов Mg, M и Ti, присут-

ствующих в растворе указанной стадии (ii), чтобы получить суспензию;

(iv) нагревание суспензии, полученной на стадии (iii), до температуры от 50 до 130°C в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 180 мин, чтобы завершить осаждение твердого вещества, и отделение твердого соединения, осажденного из реакционной жидкости, чтобы получить твердый предшественник указанного катализатора;

(v) обработка указанного твердого предшественника дополнительным количеством хлорида алкилалюминия, имеющего формулу (I), таким же или отличным от того, который добавляли на указанной стадии (iii), с отношением Al/Ti, большим или равным 5, при температуре от -10 до 120°C, и отделение полученного таким образом катализатора от реакционной жидкости.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что на указанной стадии (iii) температура реакционной смеси не превышает 45°C и разница между максимальной и минимальной температурой смеси в течение реакции составляет 15°C или менее.

8. Способ по одному из предшествующих пп.6 или 7, в котором на стадии (iii) хлорид алкилалюминия, имеющий формулу (I), добавляют в молярных количествах, превышающих в два или более раз количество молей карбоновой кислоты RCOOH, введенной на стадии (i).

9. Способ по одному из предшествующих пп.6-8, в котором на стадии (i) молярные количества карбоновой кислоты RCOOH составляют от 1,2 до 5 экв. нерастворимых соединений.

10. Способ по одному из предшествующих пп.6-9, в котором на стадии (iv) суспензию нагревают до температуры от 70 до 110°C в течение промежутка времени от 40 до 150 мин.

11. Каталитическая система для (со)полимеризации α -олефинов, включающая в контакте друг с другом сокатализатор, состоящий из гидрида или металлоорганического соединения металла групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы элементов, и твердый катализатор по любому из предшествующих пп.1-5.

12. Каталитическая система по п.11, в которой указанный сокатализатор выбран из триалкилов алюминия, содержащих от 1 до 10 атомов углерода в каждом алкильном радикале.

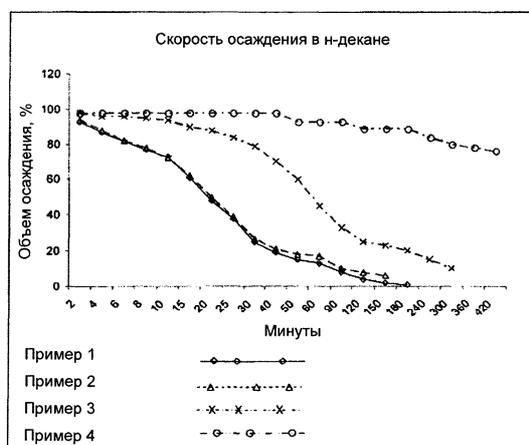
13. Каталитическая система по одному из предшествующих пп.11 и 12, в которой атомное отношение алюминия в сокатализаторе и титана в твердых катализаторах составляет от 5:1 до 1000:1.

14. Способ (со)полимеризации α -олефинов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного α -олефина как в непрерывном режиме, так и периодически в одну или более стадий при низком давлении 0,1-1,0 МПа, среднем давлении 1,0-10 МПа или высоком давлении 10-150 МПа и температурах от 20 до 300°C при необходимости в присутствии инертного разбавителя, в присутствии каталитической системы, отличающийся тем, что в качестве каталитической системы используют каталитическую систему по любому из предшествующих пп.11-13.

15. Способ (со)полимеризации по п.14, в котором по меньшей мере один α -олефин является этиленом.

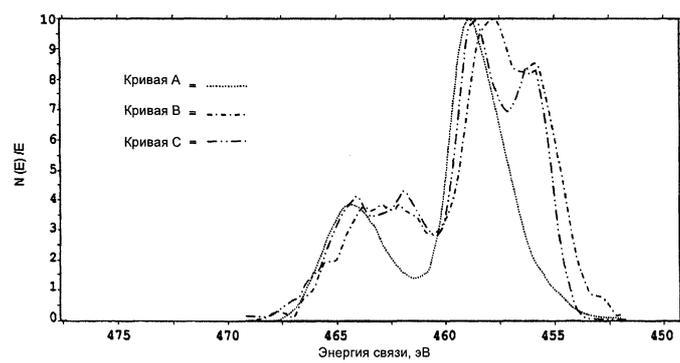
16. Способ (со)полимеризации по одному из пп.14 или 15, в котором этилен полимеризуют с получением линейного полиэтилена или сополимеризуют α -олефины, содержащие от 3 до 10 атомов углерода.

17. Способ (со)полимеризации по любому из предшествующих пп.14-16, отличающийся тем, что его осуществляют в растворе инертного растворителя при температуре от 130 до 300°C и давлении от 1 до 25 МПа.



Фиг. 1

РФС анализ модельных комплексов; кривая А - $TiCl_3(TiHf)_3$;
кривая В - комплекс М1; кривая С - комплекс М2



РФС анализ катализаторов; кривая D - катализатор;
кривая E - предшественник; Al/Ti = 50/1

