



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21)(22) Заявка: 2017102360, 30.07.2015

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.07.2014 IT MI2014A001392(43) Дата публикации заявки: 28.08.2018 Бюл. №
25(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.02.2017(86) Заявка РСТ:
EP 2015/067465 (30.07.2015)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/016355 (04.02.2016)

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ"

(71) Заявитель(и):

Версалис С.п.А. (ИТ)

(72) Автор(ы):

**МАСИ Франческо (ИТ),
СОММАЦЦИ Анна (ИТ),
ПОЛЕСЕЛЛО Марио (ИТ)****(54) ТВЕРДЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ****(57) Формула изобретения**

1. Способ получения твердого катализатора для (со)полимеризации альфа-олефинов, содержащего титан, магний, алюминий, хлор и возможно по меньшей мере один металл М, выбранный из гафния и циркония, предпочтительно циркония, включающий следующие последовательные стадии:

(i) получение первой смеси путем нагревания в среде жидкого углеводорода до температуры от 40 до 200°C, предпочтительно от 60 до 130°C, в течение по меньшей мере одной минуты, предпочтительно в течение времени от 0,5 до 20 часов, по меньшей мере одного хлорида магния, по меньшей мере одного соединения титана, по меньшей мере одной карбоновой кислоты R-COОН, где R представляет собой органическую группу, имеющую от 2 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода, и возможно по меньшей мере одного соединения указанного металла М в таком количестве, чтобы попасть в следующие диапазоны атомных соотношений и молярных соотношений:

$$M/Ti = 0,0-5,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; R-COОН/(Mg + M) = 1,5-8;$$

(ii) добавление в первую смесь, полученную на стадии (i), предпочтительно при температуре от 10°C до 70°C, хлорирующего агента, выбранного из хлорида кремния и хлорида алюминия, которые растворимы в указанной среде жидкого углеводорода

в количестве, достаточном для того, чтобы вызвать осаждение по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 80%, магния и любого металла М, присутствующего в растворе, в виде твердых хлоридов, чтобы получить вторую смесь, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

(iii) добавление во вторую смесь, полученную на предыдущей стадии

(ii), металлорганического соединения металла М', имеющего следующую формулу (IV):



в которой:

М' представляет собой металл, выбранный из трехвалентного алюминия, трехвалентного галлия, четырехвалентного олова или двухвалентного цинка;

R'''' представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от 1 до 20 атомов углерода,

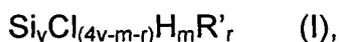
"n" представляет собой десятичное число, имеющее значение от 0,5 до p, предпочтительно от 1 до p, где p - валентность М';

и осуществление реакции до тех пор, пока по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 80%, присутствующего титана не выпадет в виде твердого соединения с получением указанного твердого катализатора.

2. Способ по п. 1, в котором указанный хлорирующий агент на стадии (ii) выбран из растворимых комплексов трихлорида алюминия, имеющих одну из следующих общих формул (II) или (III):



или из растворимых хлоридов Si и хлорсиланов, имеющих следующую формулу (I):



в которой:

каждый R', R'' и R'''' независимо представляет собой органическую группу, предпочтительно углеводородную или галогенированную углеводородную, имеющую от 1 до 30, предпочтительно от 2 до 15, атомов углерода,

Ar представляет собой возможно замещенное ароматическое углеводородное соединение, имеющее от 6 до 20 атомов углерода,

X представляет собой атом галогена, предпочтительно Cl,

v - целое число от 1 до 4, предпочтительно от 1 до 2,

m и r - два целых числа, сумма которых m+r составляет от 0 до 2v.

3. Способ по одному из предшествующих пп. 1-2, в котором указанный металл М' в соединении формулы (IV) представляет собой трехвалентный алюминий.

4. Способ по любому из предшествующих пп. 1-3, в котором на указанной стадии (i) общая концентрация металлов составляет от 0,1 до 1,0 моль/л.

5. Способ по любому из предшествующих пп. 1-4, в котором на указанной стадии (i) соединения Ti и M выбраны из хлоридов и алкоголятов указанных металлов.

6. Способ по любому из предшествующих пп. 1-5, в котором на стадии (i) молярное соотношение M/Ti составляет от 0,2 до 5,0.

7. Способ по любому из предшествующих пп. 1-6, в котором указанную стадию (i) проводят таким образом, что нет существенных побочных потерь материала.

8. Способ по любому из предшествующих пп. 1-7, в котором указанную стадию (ii) проводят, поддерживая во время добавления реагентов в указанную первую смесь температуру от 30 до 50°C, и затем нагревают образовавшуюся суспензию до температуры от 50 до 70°C.

9. Способ по любому из предшествующих пп. 1-8, в котором на указанной стадии (iii) добавление соединения формулы (IV) в указанную вторую смесь проводят при температуре от 20 до 60°C в течение времени от 10 минут до 4 часов, и затем полученную суспензию нагревают и выдерживают при температуре от 60 до 130°C в течение времени от 5 до 180 минут.

10. Способ по любому из предшествующих пп. 1-9, в котором на указанной стадии (iii) количество в моль соединения формулы (IV) от 1,5 до 20 раз кратно количеству моль титана, присутствующего в указанной второй смеси.

11. Способ по любому из предшествующих пп. 1-10, в котором в конце стадии (iii) указанный твердый катализатор отделяют от реакционной жидкости и получают в виде суспензии в алифатическом углеводороде, имеющем от 5 до 14 атомов углерода, с концентрацией от 150 до 500 г/л.

12. Способ по любому из предшествующих пп. 1-10, в котором в конце стадии (iii) указанный твердый катализатор получают в виде концентрированной смеси или суспензии, содержащей по меньшей мере некоторую часть, предпочтительно до 80%, реакционной жидкости.

13. Твердый катализатор для (со)полимеризации альфа-олефинов, содержащий титан, магний, хлор, металл M', предпочтительно алюминий, и возможно металл M, выбранный из гафния и циркония, предпочтительно цирконий, в следующих диапазонах молярных соотношений:

$$M/Ti = 0,0-4,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; M'/Ti = 0,1-3,0;$$

$$Cl/Ti = 15,0-50,0; (RCOO-)/Ti = 0,05-2,0,$$

где M, R и M' имеют значения, указанные выше, а RCOO- обозначает карбоксилат, присутствующий в твердом веществе,

отличающийся тем, что его получают способом по любому из предшествующих пп. 1-12.

14. Катализатор по п. 13, в котором соотношение M/Ti составляет от 0,5 до 4,0.

15. Катализатор по одному из предшествующих пп. 13 или 14, в котором по меньшей мере 70% титана находится в степени окисления +3, причем размер частиц характеризуется узким гауссовым распределением с максимумом от 2 до 15 мкм, и размеры зерен таковы, что 80% масс. частиц находится в диапазоне от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 2 до 20 мкм.

16. Катализатор по любому из предшествующих пп. 13-15, в котором количество титана составляет от 1 до 10% масс. и по меньшей мере 90% титана находится в степени окисления +3.

17. Каталитическая система для (со)полимеризации альфа-олефинов, содержащая в совместном контакте со-катализатор, состоящий из гидрида или металлорганического соединения металла из групп 1, 2 или 13 Периодической таблицы, и твердый катализатор по любому из предшествующих пп. 13-16.

18. Каталитическая система по п. 17, в которой указанный со-катализатор выбран из соединения триалкилалюминия, которое содержит от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 6, атомов углерода в каждом алкильном радикале.

19. Каталитическая система по одному из предшествующих пп. 17 и 18, в которой атомное отношение алюминия (в со-катализаторе) к титану (в твердом катализаторе) находится в диапазоне от 3:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 200:1.

20. Способ (со)полимеризации альфа-олефинов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного альфа-олефина, непрерывно или партиями, в одну или более стадий, при низком (0,1-1,0 МПа), среднем (от 1,0 до 10 МПа) или высоком (10-150 МПа) давлении, при температурах от 20 до 300°C, возможно в присутствии инертного

разбавителя, в присутствии подходящей каталитической системы, отличающийся тем, что указанная последняя каталитическая система представляет собой каталитическую систему по любому из предшествующих пп. 17-19.

21. Способ (со)полимеризации по п. 20, в котором по меньшей мере один альфа-олефин представляет собой этилен.

22. Способ (со)полимеризации по одному из предшествующих пп. 20-21, отличающийся тем, что его проводят в растворе в инертном растворителе при температурах от 150 до 250°C и давлении от 1 до 25 МПа.

RU 2017102360 A

RU 2017102360 A