



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C08F 4/654* (2006.01)  
*C08F 10/06* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006113594/04, 18.08.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.08.2004(30) Конвенционный приоритет:  
23.09.2003 US 60/505,312

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2006

(45) Опубликовано: 20.07.2009 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 0490451 A2, 17.06.1992. US 5414063 A,  
09.05.1995. RU 2117678 C1, 20.08.1998. SU  
1457813 A3, 07.02.1989. JP 61203105, 09.09.1986.  
US 2003/0064882 A1, 03.04.2003. US  
2003/0087755 A1, 08.05.2003. EP 0341723 A2,  
15.11.1989.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 24.04.2006(86) Заявка РСТ:  
US 2004/026836 (18.08.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/035596 (21.04.2005)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БРЭДЛИ Джеффри С. (US),  
ЧЕН Линфенг (US),  
ШЭРД Уильям Джордж (US),  
ЗУМ МАЛЕН Майкл Филип (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

## (54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ЭФИР МОНОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО ДОНОРА, И СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к стереоселективным композициям Циглера-Натта для использования при полимеризации пропилена. Описана каталитическая композиция для полимеризации пропилена или смеси пропилена с одним или более сополимеризуемых сомономеров, где указанная каталитическая композиция содержит одну или более композиций прокатализаторов Циглера-Натта, содержащих одно или более соединений переходных металлов и один или более

моноэфиров ароматических карбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов; один или более сокатализаторов, содержащих алюминий; и смесь двух или более различных агентов, регулирующих селективность (SCA), причем указанная смесь SCA содержит (i) от 70 до 98 моль процентов одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и (ii) от 30 до 2 моль процентов одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5-членных циклических групп, необязательно, содержащих один или более

гетероатомов Групп 14, 15 или 16. Также описан способ полимеризации пропилена или смеси пропилена и одного или более сополимеризующихся сомономеров в присутствии указанной выше композиции. Технический результат - каталитическая

композиция Циглера-Натта, обладающая улучшенным свойством регулировать скорость полимеризации и продолжительность процесса, уменьшение образования полимерных агломератов. 2 н. и 18 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл.

R U 2 3 6 1 8 8 5 C 2

R U 2 3 6 1 8 8 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C08F 4/654* (2006.01)  
*C08F 10/06* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006113594/04, 18.08.2004**

(24) Effective date for property rights:  
**18.08.2004**

(30) Priority:  
**23.09.2003 US 60/505,312**

(43) Application published: **10.09.2006**

(45) Date of publication: **20.07.2009 Bull. 20**

(85) Commencement of national phase: **24.04.2006**

(86) PCT application:  
**US 2004/026836 (18.08.2004)**

(87) PCT publication:  
**WO 2005/035596 (21.04.2005)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BREhDLI Dzheffri S. (US),  
ChEN Linfeng (US),  
ShEhRD Uill'jam Dzhordzh (US),  
ZUM MALEN Majkl Filip (US)**

(73) Proprietor(s):

**DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)**

**(54) CATALYTIC COMPOSITION, CONTAINING MONOCARBOXYLIC ESTER AS INTERNAL DONOR AND METHOD OF POLYMERISING PROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a catalytic composition for polymerising propylene or mixture of propylene with one or more copolymerisable comonomers, where the said catalytic composition contains one or more Ziegler-Natta procatalyst compositions, containing one or more compounds of transition metals and one or more monoesters; one or more cocatalysts, containing aluminium; and a mixture of two or more different selectivity controlling agents (SCA), where the said SCA mixture contains (i) 70 to 98 mol % of one or more esters of one or more aromatic monocarboxylic acids

or their substituted derivatives and (ii) 30 to 2 mol % of one or more alkoxy-silaned compounds, containing one or more 5-member cyclic groups, optionally containing one or more group 14, 15 or 16 heteroatoms. Described also is a method of polymerising propylene or mixture of propylene and one or more copolymerisable comonomers in the presence of the composition given above.

EFFECT: Ziegler-Natta catalytic composition with improved property of controlling rate of polymerisation and duration of the process, reduced formation of polymer agglomerates.

20 cl, 2 dwg, 2 tbl, 20 ex

**Утверждение перекрестной ссылки**

Данная заявка имеет приоритет на основании предварительной заявки США No. 60/505,312, поданной 23 сентября 2003г.

**Уровень техники изобретения**

5 Данное изобретение относится к стереоселективным композициям Циглера-Натта для использования при полимеризации пропилена, обладающих улучшенным свойством регулировать скорость полимеризации и продолжительность процесса в реакторе за счет тщательно выбранной смеси агентов, регулирующих селективность. Каталитические композиции Циглера-Натта для полимеризации пропилена хорошо  
10 известны в технике. Обычно эти композиции включают в себя соединения переходных металлов, особенно смеси, содержащие соединения титана, марганца и галогениды в сочетании с внутренним донором электронов (обозначаемым как прокатализатор); сокатализатор, обычно алюминий-органическое соединение, и агент, регулирующий селективность (SCA). Примеры таких каталитических композиций Циглера-Натта  
15 приведены в патентах: US-A-4,107,413; US-A-4,115,319; US-A-4,220,554; US-A-4,294,721; US-A-4,330,649; US-A-4,439,540; US-A-4,442,276; US-A-4,460,701; US-A-4,472,521; US-A-4,540,679; US-A-4,547,476; US-A-4,548,915; US-A-4,562,173; US-A-4,728,705; US-A-4,816,433; US-A-4,829,037; US-A-4,927,797; US-A-4,990,479; US-A-5,028,671; US-A-5,034,361; US-A-5,066,737; US-A-5,066,738; US-A-5,077,357; US-A-5,082,907;  
20 US-A-5,106,806; US-A-5,146,028; US-A-5,151,399; US-A-5,153,158; US-A-5,229,342; US-A-5,247,031; US-A-5,247,032 и US-A-5,432,244.

Каталитические композиции, разработанные, в первую очередь, для полимеризации пропилена или смеси пропилена и этилена, обычно включают в себя агент, регулирующий селективность, для того, чтобы оказывать влияние на свойства  
25 полимера, особенно на регулярность молекулярной структуры (тактичности) или стереорегулярность основной полимерной цепи. В качестве одного из критериев степени регулярности молекулярной структуры (тактичности), особенно изотактичности полипропилена, обычно используют количество полимера, растворимого в ксилоле или подобной жидкости, не являющейся растворителем для  
30 тактического полимера. Количество полимера, растворимого в ксилоле, рассматривают как содержание веществ, растворимых в ксилоле или XS. Помимо регулирования степени тактичности, использование SCA влияет также и на молекулярно-массовое распределение (MWD), текучесть расплава (MF) и другие свойства образующегося полимера. Было также замечено, что активность  
35 каталитической композиции как функция температуры может зависеть от выбора SCA. Однако часто SCA, дающий желаемый контроль над одним свойством полимера, оказывается неэффективным или причиняющим ущерб другим свойствам или признакам. Наоборот, SCA, являющийся эффективным в сочетании с одним прокатализатором, может быть неэффективным в комбинации с другим  
40 прокатализатором.

Известно, что использование некоторых алкокси-производных сложных эфиров ароматических карбоновых кислот, особенно этил-*l*-этоксibenзоата (PEEB) в сочетании с композицией, включающей прокатализатор Циглера-Натта, содержащей моноэфир ароматической монокарбоновой кислоты, представленной этилбензоатом,  
45 приводит к худшей каталитической композиции, обладающей более низкой общей полимеризационной активностью, и к образованию полимера с относительно низкой изотактичностью и повышенным содержанием олигомеров: каждое из этих свойств является обычно нежелательным результатом.

Однако неблагоприятно, если SCA на основе алкоксисилана, представленные  
50 дициклопентилдиметоксисиланом (DCPDMS), метилциклогексилдиметоксисиланом, (MChDMS) и *l*-пропилтриметоксисиланом (NPTMS), используемые в сочетании с этилбензоатом в качестве внутреннего донора, приводят к каталитическим композициям, которые, как правило, не являются самозатухающими. Иначе говоря,

из-за таких композиций могут возникать проблемы с регулированием процесса полимеризации, особенно это касается образования листов и больших кусков полимера, образующихся из-за трудностей при регулировании температурных отклонений, что приводит к тому, что полимерные частицы образуют агломераты.

5 Такие каталитические композиции не являются «самозатухающими». Более того, при более высоких температурах они проявляют большую активность, что приводит к трудностям в контроле за процессом. Кроме того, в условиях, когда происходит сбой в работе реактора или прекращение подачи электроэнергии, нормально кипящий реакционный слой газофазного полимеризационного реактора может осесть на  
10 диффузорную пластину реактора. Продолжение полимеризации в таком состоянии может привести к избыточным температурам, что может вызвать спекание всего содержимого реактора в твердую массу и потребует вскрытия реактора и больших усилий для удаления полимерной массы.

Известно использование смесей SCA для регулирования свойств полимеров.

15 Примеры ранее использовавшихся раскрытий каталитических композиций, использующих смешанные SCA, особенно смеси силановых или алкоксисилановых SCA включают: US-A-5,100,981, US-A-5,192,732, US-A-5,414,063, US-A-5,432,244, US-A-5,652,303, US-A-5,844,046, US-A-5,849,654, US-A-5,869,418, US-A-6,066,702, US-A-6,087,459, US-A-6,096,844, US-A-6,111,039, US-A-6,127,303,  
20 US-A-6,133,385, US-A-6,147,024, US-A-6,184,328, US-A-6,303,698, US-A-6,337,377, WO 95/21203, WO 99/20663 и WO 99/58585. Ссылки, обычно демонстрирующие смеси силанов и эфиров монокарбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов или другие SCA включают: US-A-5,432,244, US-A-5,414,063, JP61/203,105, и EP-A-490,451.

25 Несмотря на преимущества, обусловленные предыдущими раскрытиями, остается необходимость в создании технологии получения композиций, содержащих катализаторы Циглера-Натта, включающие эфиры ароматических монокарбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов, для полимеризации олефинов, особенно пропилена и пропиленсодержащих смесей, где каталитическая композиция  
30 сохраняет преимущества алкоксисилановых каталитических композиций, содержащих SCA, в отношении свойств полимеров, но дополнительно обладает улучшенными температурными свойствами и активностью. Особенно нужны такие композиции, которые являются внутренне «самозатухающими» в отношении каталитической активности как функции температуры, что в связи с этим должно  
35 приводить к уменьшению образования полимерных агломератов, улучшенному регулированию процесса полимеризации и повышенной защищенности реактора от сбоев или прекращения подачи электроэнергии.

### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к каталитической композиции для полимеризации  
40 пропилена или смесей пропилена с одним или более сополимеризуемых сомономеров, причем указанная каталитическая композиция содержит один или более прокатализаторов Циглера-Натта, включающих одно или более соединений переходных металлов и один или более моноэфиров ароматических карбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов; и один или более сокатализаторов,  
45 содержащих алюминий; и смесь двух или более различных агентов, регулирующих селективность, причем указанная смесь SCA содержит от 70 до 98 молярных процентов одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных, и от 30 до 2 мол.% одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5- или 6-членных  
50 циклических групп, необязательно содержащих один или более гетероатомов 14, 15 или 16 групп.

Настоящее изобретение также относится к способу полимеризации пропилена или смесей пропилена и одного или более сополимеризуемых сомономеров в условиях

полимеризации, с использованием ранее описанной каталитической композиции Циглера-Натта, содержащей указанную смесь SCA. В частности, способ включает контактирование пропилена или смеси пропилена и одного или более сополимеризуемых сомономеров в условиях полимеризации при температуре от 45 до 95°C, предпочтительно от 67 до 90°C, и наиболее предпочтительно от 68 до 85°C, с каталитической композицией, содержащей один или более прокатализаторов Циглера-Натта, содержащих одно или более соединений переходных металлов и один или более внутренних доноров электронов, выбранных их группы, состоящей из эфиров ароматических монокарбоновых кислот; один или более сокатализаторов, содержащих алюминий; и смесь двух или более различных агентов, регулирующих селективность, причем указанная смесь SCA содержит от 70 до 98 мол.% одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и от 30 до 2 мол.% одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5- или 6-членных циклических групп, необязательно, содержащих один или более гетероатомов 14, 15 или 16 групп.

Весьма желательно, чтобы полимеризация проходила в условиях, когда температура и содержание SCA были такими, которые бы не давали возможности для образования существенных полимерных агломератов в полимерном продукте, и снижали бы листование и загрязнение поверхности реактора и, предпочтительно, их устраняли. Катализатор, содержащий этилбензоат в качестве внутреннего донора электронов, обычно достигает оптимальной продуктивности при 65-67°C с РЕЕВ в качестве SCA, в то время как оптимальная температура для использования смеси РЕЕВ-алкоксисилан равна около 85°C. Поскольку используется смесь SCA соединений, температура реакции может быть благополучно поднята по сравнению с процессами, в которых используется только один SCA, без ущерба для контроля за условиями реакции или уменьшения продуктивности. Данные условия процесса приводят к большей каталитической активности. Кроме того, использование более высоких температур реакции приводит к большему выделению водорода, таким образом уменьшая количество водорода, необходимого для достижения полимером заданной молекулярной массы и уменьшения риска возгорания или взрыва или создавая условия для получения продуктов, которые не могут быть получены другим способом. Наконец, повышение температуры полимеризации приводит к повышению эффективности выработки, т.к. снижаются требования к охлаждению.

Несмотря на то, что известен широкий круг агентов, регулирующих селективность, конкретная каталитическая композиция может содержать индивидуальное соединение или группу соединений, с которыми она особенно совместима. Данное изобретение обеспечивает каталитическую композицию для полимеризации пропилена или смесей пропилена и одного или более сополимеризуемых сомономеров, которые особенно применимы с прокаталитическими композициями Циглера-Натта, образованными галогенированием смешанных алкоксид-металлических соединений. Заявитель обнаружил неожиданно, что в указанном выше рабочем интервале содержания смешанных SCA могут быть в значительной степени сохранены преимущества использования алкоксисилана в сочетании с эфиром ароматической монокарбоновой кислоты в качестве внутреннего донора электронов при одновременном улучшении самозатухающих свойств катализатора полимеризации. Дополнительные преимущества изобретения включают в себя получение полимеров с более узким молекулярно-массовым распределением и большей тактичностью.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

Фиг. 1 и 2 представляют собой графики определенных свойств полимеров  
Примера 2.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ**

Все ссылки на Периодическую таблицу элементов в патенте относятся к Периодической таблице элементов, опубликованной и охраняемой авторским

правом CRC Press, Inc., 2001. Кроме того, любые отсылки к Группе или Группам касаются Группы или Групп в контексте, отраженном в Периодической таблице элементов, используемой системой IUPAC для нумерации групп. С учетом патентной практики США содержание любого патента, заявки на патент или публикации, цитируемой в патенте, таким образом, полностью включены в виде ссылок, особенно это касается раскрытия структур, методов синтеза и общих сведений в данной области техники. Термин "ароматический" или "арил" относится к полиатомным, циклическим, кольцевым системам, содержащим  $(4\delta+2)$   $\pi$ -электронов, где  $\delta$  - целое число большее, чем или равное 1.

Использование в тексте термина "содержащий" и его производные не ставит задачи исключить присутствие любых других компонентов, стадий или процессов, независимо от того, раскрываются ли они в изобретении. Для того чтобы не было никаких сомнений, все композиции, заявленные в данном изобретении, благодаря использованию термина "содержащий" могут включать любые дополнительные добавки, адьюванты или вещества, за исключением несовместимых. Напротив, термин, "состоящий преимущественно из", если встречается в патенте, исключает из рассмотрения какие-либо последующие перечисления какого-либо другого компонента, стадии или процесса, за исключением тех, которые не существенны для осуществления изобретения. Термин "состоящий из", если используется, исключает любой компонент, стадию или процесс, специально не оговоренный или перечисленный. Термин "или", если не указано иначе, относится к перечисленным элементам, как индивидуальным, так и в любой комбинации. Термин "инертный" означает вещество или заместитель, которое в основном не участвует в протекании любой другой желаемой реакции или получении результата, раскрываемого в данном изобретении.

Кроме сформулированных иначе или так, как принято в области техники, все части или проценты, использованные в патенте, рассчитаны на массу. Термин "(поли)алкил-замещенные" обозначает необязательно более чем один алкильный заместитель. Термин "смесь", используемый в отношении SCA, означает использование двух или более SCA компонентов, совместно действующих, по крайней мере, на протяжении этапа полимеризационного процесса. Индивидуальные SCA могут быть добавлены отдельно в реактор или предварительно смешаны и добавлены в реактор в виде заданной смеси. Кроме того, другие компоненты полимеризационной смеси, включающие прокатализатор, могут быть соединены с одним или более компонентами SCA смеси и/или прокатализатора, сокатализатора и части предварительно заподимеризованного мономера, необязательно, до введения в реактор.

Преимущества изобретения получают при работе в диапазоне ограниченной доступности алкоксисилановых соединений, что приводит к значительной экономии процесса, особенно продуктивности катализатора при температурах реакции и к желаемым свойствам полимера, на примере текучести расплава, молекулярно-массового распределения, и/или содержания продуктов, растворимых в ксилоле, особенно MF в значительной мере сохраняются, в то время как значительно уменьшается полимеризационная активность каталитической композиции при умеренных температурах реактора, особенно при температурах реактора выше 90°C. Температуры, приводимые в патенте, являются средними температурами реакционной смеси. Отдельные области реактора могут иметь локальные температуры, отличающиеся от ранее установленных пределов.

Считают, что каталитические композиции, проявляющие пониженную активность при умеренных температурах, особенно при температуре выше, чем 100°C, более предпочтительно выше, чем 80°C по сравнению со стандартной температурой, такой как 67°C, являются самозатухающими. Кроме того, в качестве практического стандарта, особенно если полимеризация протекает в кипящем слое, выбирается то,

что газофазная полимеризация, протекающая в нормальном технологическом процессе, способна прерываться и приводить к коллапсу слоя без неблагоприятных последствий для агломерации полимерных частиц, каталитическую композицию называют самозатухающей.

5 Приведены сложные вычисления, используемые для сравнения каталитических активностей, когда полимеры, имеющие различные тактичности (измеряемые по количеству вещества, растворимого в ксилоле или XS). Эмпирически выведенное уравнение для перевода каталитической активности в каталитическую активность для получения стандартного полимера, содержащего 4 процента XS представляет собой:

$$10 \quad Y_4 = Y + 31,52 - 10,31X + 0,61X^2,$$

где  $Y_4$  - нормированная активность (кг/г прокатализатора) при содержании XS, равном 4 процентам,

$Y$  - измеряемая каталитическая активность (кг/г прокатализатора), и

15  $X$  - содержание XS в полимере в процентах, измеряемое методом  $^1\text{H}$  ЯМР в соответствии с USP 5,539,309, или гравиметрическим методом определения XS в соответствии с 21 CFR 177.1520.

Подразумевается, что настоящее изобретение не ограничивается использованием каких-либо конкретных условий полимеризации на практике. Действительно, 20 изобретение особенно выгодно при использовании в условиях газофазной полимеризации, что равносильно тому, что контроль за температурой реакции и предотвращение агломерации полимера особенно критично в газофазной полимеризации, особенно в условиях сбоя в работе реактора и прекращения подачи электроэнергии.

25 Подходящие алкоксисиланы, используемые в смеси SCA в изобретении, представляют собой соединения общей формулы:  $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}(\text{I})$ , где R независимо

при каждом упоминании - водород или гидрокарбильная или amino-группа, необязательно, замещенная одним или большим числом заместителей, содержащих один или более гетероатомов 14, 15, 16, или 17 группы, указанный R, содержащий 30 до 20 атомов, не считая водорода и галогена и, по крайней мере, одну группу R, представляет собой amino-группу или 5- или 6-членную циклическую группу, необязательно, содержащую один или более гетероатомов 14, 15 или 16 Групп, R' -

35  $\text{C}_{1-20}$  алкильная группа; и m равно 0, 1, 2 или 3. Предпочтительно, R -  $\text{C}_{6-12}$  арил, алкарил или аралкил,  $\text{C}_{3-12}$ -циклоалкил,  $\text{C}_{3-12}$ -разветвленный алкил, или  $\text{C}_{3-12}$  циклическая аминогруппа, R' -  $\text{C}_{1-4}$  алкил, и m равно 1 или 2. Примеры

алкоксисилановых агентов, контролирующих селективность, при использовании их в данном изобретении включают в себя: дициклопентилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, этилциклогексилдиметоксисилан, 40 дициклогексилдиметоксисилан, метилциклопентилдиметоксисилан, циклопентилтриметоксисилан, изопропилциклогексилдиметоксисилан, этилциклопентилдиметоксисилан, циклопентилпирролидинодиметоксисилан, бис(пирролидино)диметоксисилан, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилан, бис(пергидрохинолино)диметоксисилан, бис(пергидроизоиндолино)диметоксисилан, 45 бис(пергидроиндолино)диметоксисилан и (пергидрохинолино)(пергидроизохинолино)диметоксисилан. Наиболее предпочтительные алкоксисиланы - дициклопентилдиметоксисилан и метилциклогексилдиметоксисилан.

50 Подходящие эфиры ароматических монокарбоновых кислот или их производные для использования в сочетании с вышеназванными алкоксисилановыми соединениями в смеси SCA включают  $\text{C}_{1-10}$  алкильные или циклоалкильные эфиры ароматических монокарбоновых кислот. Их соответствующие замещенные производные включают соединения, замещенные как в ароматическом кольце(ах), так и в эфирной группе с



одним или более заместителями, содержащими один или более гетероатомов 14, 15 или 16 групп, особенно кислорода. Примеры таких заместителей включают (поли)алкилэфиры, циклоалкилэфиры, арилэфиры, аралкилэфиры, алкилтиоэфиры, арилтиоэфиры, диалкиламин, диариламин, диаралкиламин и триалкилсилановые группы. Предпочтительны  $C_{1-20}$  гидрокарбиловые эфиры бензойной кислоты, где гидрокарбиловая группа не замещена или замещена одним или более гетероатомами 14, 15 или 16 групп, содержащих заместители, и производные их  $C_{1-20}$  (поли)гидрокарбиловых эфиров, более предпочтительны  $C_{1-4}$  алкилбензоаты и их  $C_{1-4}$  циклические алкилированные производные, особенно метилбензоат, этилбензоат, пропилбензоат, метил-*п*-метоксибензоат, метил-*п*-этоксibenзоат, этил-*п*-метоксибензоат и этил-*п*-этоксibenзоат и, в наибольшей степени, особенно, этилбензоат и этил-*п*-этоксibenзоат.

Особенно предпочтительная комбинация компонентов SCA - смесь этил-*п*-этоксibenзоата и дициклопентилдиметоксисилана.

Предпочтительные смеси SCA в соответствии с изобретением те, которые содержат от 70 до 98 моль процентов, более предпочтительно, от 75 до 95 моль процентов, наиболее предпочтительно, от 80 до 90 моль процентов одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных, и от 30 до 2 моль процентов, более предпочтительно, от 25 до 5 моль процентов, и наиболее предпочтительно, от 20 до 10 моль процентов одного или более соответствующих техническим требованиям соединений алкоксисилана.

Использование в смеси SCA больших количеств моноэфиров неблагоприятно влияет на активность полимеризации и селективность реакции. При использовании больших количеств алкоксисилана самозатухающие преимущества изобретения не реализуются, и не может быть использована повышенная температура реакции, особенно, от 67 до 90°C, преимущественно от 68 до 85°C.

Общее молярное количество смеси SCA, используемое в данном изобретении, рассчитанное на моли переходного металла, составляет, предпочтительно, от 0,1 до 1000, более желательно, от 0,5 до 500 и наиболее желательно, от 1 до 100. Общее молярное количество сокатализатора, используемого в настоящем изобретении, рассчитанное на общее число молей смеси SCA, желательно, от 0,1 до 1000, более желательно, от 1 до 50 и наиболее предпочтительно, от 2 до 30.

Прокатализаторы Циглера-Натта, используемые в настоящем изобретении, содержат твердый комплекс, образованный соединениями переходных металлов, например гидрокарбилоксидами, гидрокарбилами, галогенидами титана, циркония, хрома или ванадия или их смесью и соединениями металлов Группы 2, особенно галогенида магния. Предпочтительные предшественники прокатализаторов содержат смесь галогенидов титана, нанесенных на соединения галогенида магния.

Любые из обычных прокатализаторов Циглера-Натта, содержащие соединение переходного металла, могут быть использованы в настоящем изобретении. Прокаталитический компонент обычных катализаторов Циглера-Натта предпочтительно содержит соединения переходных металлов общей формулы  $TgX_x$ , где Tg - переходный металл, X - галоген или  $C_{1-10}$  гидрокарбокисильная или гидрокарбиловая группа, а x - число таких групп X в соединении в сочетании с вышеупомянутым соединением металла Группы 2. Предпочтительно, Tg - металл Группы 4, 5 или 6, более предпочтительно, металл Группы 4, и наиболее предпочтительно, титан. Предпочтительно, X - хлорид, бромид,  $C_{1-4}$  алкоксид или феноксид или их смесь, более предпочтительно, хлорид.

Поясняющие примеры подходящих соединений переходных металлов, которые могут быть использованы для получения прокатализаторов Циглера-Натта -  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Zr(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Br$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$ ,

$Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$  и  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ . Могут быть также использованы смеси таких соединений переходных металлов. Не делается никаких ограничений в числе соединений переходных металлов до тех пор, пока присутствует по меньшей мере одно соединение переходных металлов. Предпочтительное соединение переходных металлов - соединение титана.

Примеры подходящих металлических соединений Группы 2 включают в себя галогениды магния, производные диалкоксимагния, галогенидов алкоксимагния, оксигалогенидов магния, диалкилмагния, оксида магния, гидроксида магния и карбоксилатов магния. Наиболее предпочтительным соединением металлов Группы 2 является дихлорид магния.

Наиболее желательно, чтобы прокатализаторы, используемые в изобретении, были производными соединений магния. Примерами являются безводный хлорид магния, аддукты хлорида магния, диалкоксиды или арилоксиды магния, или карбоксилированные диалкоксиды магния или арилоксиды. Предпочтительными соединениями являются ди( $C_{1-4}$ )алкоксиды магния, особенно диэтоксимагний. Кроме того, желательно, чтобы прокатализаторы включали в себя титансодержащий компонент. Соответствующие источники титансодержащих компонентов включают алкоксиды титана, арилоксиды титана и/или галогениды титана. Предпочтительные соединения, используемые для получения прокатализаторов, состоят из одного или более магнийди( $C_{1-4}$ )алкоксидов, магнийдигалогенидов, магнийалкоксигалогенидов или их смесей и одного или более тетра( $C_{1-4}$ )алкоксидов титана, тетрагалогенидов титана, титан( $C_{1-4}$ )алкоксигалогенидов или их смесей.

В технике известны различные способы получения соединений предшественников для приготовления современных прокатализаторов. Эти способы описаны в патентах: US-A-5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032 и в других источниках. В предпочтительном способе приготовления катализатора включает хлорирование вышеописанных смешанных соединений магния, соединений титана или их смесей и может включать использование одного или более веществ, относящихся к «регуляторам роста цепи», которые помогают в образовании или солюбилизации определенных композиций путем метатезиса твердое вещество/твердое вещество. Примеры соответствующих «регуляторов роста цепи» включают триалкилбораты, особенно триэтилбораты, фенольные соединения, особенно крезол, и силаны.

Предпочтительный предшественник для использования в данном изобретении - смесь соединений магния/титана формулы  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f$ , где  $R^e$  - алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий 1-14 атомов углерода или  $COR'$ , где  $R'$  - алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий 1-14 атомов углерода; каждая  $OR^e$  группа одна и та же или другая;  $X$  независимо представляет хлор, бром или иод;  $d$  - от 0,5 до 5, предпочтительно, 2-4, наиболее предпочтительно 3;  $e$  - 2-12, предпочтительно 6-10, наиболее предпочтительно 8; и  $f$  - 1-10, предпочтительно 1-3, наиболее предпочтительно 2. Предшественник идеально получается контролируемым осаждением путем удаления спирта, используемого при их приготовлении, из реакционной смеси. Особенно благоприятная реакционная среда состоит из смеси ароматических жидкостей, особенно хлорированных ароматических соединений, главным образом хлорбензола с алканами, особенно этанолом и неорганическим хлорирующим агентом. Соответствующие неорганические хлорирующие агенты включают хлорпроизводные кремния, алюминия и титана, особенно тетрахлорид титана или трихлорид титана, главным образом, тетрахлорид титана. Удаление алканола из раствора, используемого при хлорировании, приводит к осаждению твердого предшественника, имеющего особенно благоприятную

морфологию и площадь поверхности. Более того, образующиеся предшественники имеют чрезвычайно однородные по размерам частицы, также устойчивые к выкрашиванию и разрушению образующихся прокатализаторов.

5 Предшественник далее превращается в твердый прокатализатор в результате дополнительной реакции (галогенирования) неорганическим галоидсодержащим соединением, предпочтительно соединениями галогенидов титана, и включением  
10 внутреннего донора электронов. Если донор электронов сразу не был включен в состав предшественника в достаточном количестве, то он может быть отдельно добавлен до, во время или после галогенирования. Этот прием можно повторять один или более раз, необязательно в присутствии дополнительных добавок или  
15 вспомогательных веществ, и конечный твердый продукт промывают лифатическим растворителем. Любой способ приготовления, регенерации и хранения твердого прокатализатора пригоден для использования в данном изобретении.

Один из подходящих способов галогенирования предшественника - взаимодействие  
15 предшественника с четырехвалентным галогенидом титана при умеренной температуре, необязательно, в присутствии углеводородного или галоидоуглеводородного разбавителя. Предпочтительным четырехвалентным галогенидом титана является тетрахлорид титана. Произвольный углеводородный или галоидоуглеводородный разбавитель, используемый при приготовлении  
20 предшественника прокатализатора полимеризации олефинов, предпочтительно содержит до 12 атомов углерода, более предпочтительно до 9 атомов углерода. Типичные углеводороды включают пентан, октан, бензол, толуол, ксилол, алкилбензолы и декагидронафталин. Типичные алифатические галоидоуглеводороды включают метиленхлорид, метиленбромид, хлороформ, четыреххлористый углерод,  
25 1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлорэтан, трихлорциклогексан, дихлорфторметан и тетрахлороктан. Типичные ароматические галоидоуглеводороды включают хлорбензол, бромбензол, дихлорбензолы и хлортолуолы. Из алифатических галоидоуглеводородов предпочтительны соединения, содержащие, по крайней мере, два хлоридных заместителя, причем наиболее предпочтительны четыреххлористый  
30 углерод и 1,1,2-трихлорэтан. Из ароматических галоидоуглеводородов наиболее предпочтительны хлорбензол и *o*-хлортолуол.

Соответствующие прокатализаторы Циглера-Натта, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, могут быть получены в основном в соответствии с рекомендациями следующих патентов: US-A-4,927,797; US-A-4,816,433  
35 и US-A-4,839,321. Желательно, чтобы прокатализатор был получен (i) суспендированием диалкоксимагния, необязательно, смешанного с тетраалкоксидом титана в ароматическом углеводороде или галоидоуглеводороде, жидком при нормальных температурах, (ii) контактированием суспензии с галогенидом титана и дополнительно (iii) контактированием образующейся композиции вторично с  
40 галогенидом титана, и контактированием смеси с внутренним донором электронов время от времени в процессе обработки галогенидом титана по (ii). Внутренними донорами электронов, используемыми в данной каталитической композиции для обеспечения контроля за тактичностью и размерами кристаллитов катализатора, являются эфиры ароматических монокарбоновых кислот или их (поли)алкилэфирные  
45 производные, особенно, C<sub>1-4</sub> алкиловые эфиры бензойной кислоты, особенно этилбензоат. Катализатор Циглера-Натта, содержащий переходные металлы, может также при необходимости включать инертный носитель. Носитель должен быть инертным твердым веществом, которое не изменяет неблагоприятным образом каталитическое действие соединений переходных металлов. Примеры включают  
50 оксиды металлов, такие как алюминий и оксиды металлоидов, такие как кремнезем.

Прокаталитические композиции Циглера-Натта, используемые в настоящем изобретении, находятся преимущественно в форме пористых частиц или кристаллитов, имеющих относительно одинаковую форму и размеры, что, таким образом, дает

возможность осуществлять тесный контакт «лицо-к-лицу» между частицами, приводящий к относительно высокой объемной плотности как в статическом, так и динамическом (жидком) состоянии. Желательно, чтобы частицы, будучи пористыми, имели грубую морфологию, и находились, в основном, в форме сфер, сплюснутых сфероидов, зерен или многогранников, преимущественно, многогранников, имеющих 10 или более сторон. Желательно, чтобы отношение самой длинной оси к самой короткой оси частицы было меньше, чем 1,2. Обычно частицы не содержат поверхностных выступов. Желательно, чтобы 90 процентов частиц были описанными сферами, имеющими диаметр, равный по длине их главной оси. Такие частицы прокатализатора называют "морфологически контролируемые" прокатализаторами. Поскольку морфологически контролируемые каталитические композиции образуют полимеры с высокой объемной плотностью (соответственно, большей или равной 0,35 г/см<sup>3</sup>) и способны генерировать большие количества тепла на единицу объема, они концептуально склонны к образованию агломератов полимерных частиц. Благодаря настоящему изобретению каталитические композиции легко приобретают самозатухающие свойства и, соответственно, особенно хорошо подходят для использования с морфологически регулируемые каталитическими композициями.

Сокатализаторы, используемые с описанными выше катализаторами Циглера-Натта, в соответствии с изобретением включают алюминийорганические соединения, такие как триалкилалюминий-, диалкилалюминий гидрид-, алкилалюминий дигидрид-, диалкилалюминий галогенид-, алкилалюминий дигалогенид-, диалкилалюминий алкоксид- и алкилалюминий диалкоксидсоединения, содержащие от 1 до 10, преимущественно, 1-6 атомов углерода в каждой алкильной или алкоксильной группе. Предпочтительные сокатализаторы - соединения C<sub>1-4</sub> триалкилалюминия, особенно триэтилалюминий (TEA) и соединения диалкилалюминийхлорида, особенно, триэтилалюминий. Количество используемого сокатализатора может варьировать в широких пределах, но обычно используется в количестве от 1 до 100 моль на моль соединения переходного металла в прокатализаторе.

Один из подходящих способов проведения полимеризационного процесса в соответствии с данным изобретением состоит в выполнении следующих стадий в любом порядке или в любой комбинации или подкомбинации индивидуальных стадий:

- a) загрузка каталитической композиции Циглера-Натта в полимеризационный реактор;
- b) загрузка алюминийорганического соединения, являющегося сокатализатором, в полимеризационный реактор;
- c) загрузка смеси SCA, отвечающей вышеназванным требованиям в полимеризационный реактор;
- d) загрузка одного или более полимеризуемых мономеров, включая пропилен, в реактор; и
- e) экстрагирование полимерного продукта из реактора.

В другом подходящем способе проведения процесса один или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных можно периодически добавлять в реактор, содержащий каталитическую композицию Циглера-Натта, алюминийорганический сокатализатор и алкоксисилановый SCA в качестве средств регулирования скорости полимеризации в реакторе. В этом способе проведения процесса реактор может эксплуатироваться нормально при использовании только алкоксисиланового SCA, и когда учитываются условия, благоприятствующие образованию полимерных агломератов, или когда встречается самопроизвольная реакция, особенно в тех случаях, когда температура полимеризации превышает 67°C, главным образом, превышает 68°C, смешанные SCA могут образовываться *in situ*, путем добавления одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных к

содержимому реактора в течение времени, необходимого для уменьшения агломерации полимера, листования или засорения или стабилизации полимеризации иным путем.

В другом подходящем способе проведения процесса прокатализатор обрабатывают одним или более эфирами ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных (первый компонент SCA) в присутствии или отсутствии сокатализатора, содержащего алюминий. Образующуюся композицию можно хранить и перевозить до использования или использовать непосредственно при проведении реакции полимеризации в соответствии с изобретением, комбинируя композицию с одним или более алкоксисиланов (второй компонент SCA), и если сокатализатор уже не присутствует, необязательно, в сочетании с дополнительными количествами одного или более эфира(ов) ароматических монокарбоновых кислот. В этом осуществлении соединения триалкилалюминия являются предпочтительными сокатализаторами. Их использование приводит к тому, что прокатализатор, дополнительно включающий один или более эфиров ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и, необязательно, алкилалюминиевые соединения и каталитическую композицию, готовят путем его сочетания с одним или более алкоксисиланов, необязательно в сочетании с дополнительными количествами одного или более эфира(ов) ароматических монокарбоновых кислот и/или одного или более сокатализаторов.

В другом подходящем способе проведения процесса прокатализатор обрабатывают алкоксисилановым компонентом SCA (второй компонент SCA), необязательно, в присутствии сокатализатора, содержащего соединение алюминия. Образующуюся композицию можно хранить и перевозить до использования или использовать непосредственно при проведении реакции полимеризации в соответствии с изобретением, где только алкиловые эфиры компонента SCA (первый компонент SCA) добавляют отдельно, необязательно в сочетании с дополнительными количествами одного или более алкоксисилана(ов). В этом осуществлении также в качестве сокатализаторов предпочтительны соединения триалкилалюминия.

Было показано, что независимо от способа проведения процесса желательно сочетать алкоксисилан и алюминийорганическое соединение, особенно соединение триалкилалюминия до использования в данном изобретении и, наоборот, вредно сочетать алкиловый эфир SCA с алюминийорганическим соединением до использования в данном изобретении. В частности, для достижения повышенной эффективности алкоксисилан и алюминийорганическое соединение могут предварительно контактировать в течение периода времени от одной секунды до нескольких часов, предпочтительно, от 1 до 30 минут до контакта с прокатализатором и/или первым компонентом SCA.

Каталитическая композиция изобретения может быть использована в большинстве всех известных полимеризационных процессов, включая те, которые включают предполимеризационную стадию, посредством чего малые количества мономера контактируют с катализатором после того, как катализатор контактирует с сокатализатором и смесью агентов, регулирующих селективность, или их индивидуальных компонентов. Затем образующийся преактивированный каталитический поток вводится в зону реакции полимеризации и контактирует с оставшимся незаполимеризованным мономером, и необязательно, с одним или более компонентов SCA. Их использование приводит к тому, что прокатализатор, дополнительно включающий одно или более алкоксисилановых соединений и алюминийалкильное соединение и каталитическую композицию, получают его комбинацией с одним или более эфиром одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных, необязательно, в сочетании с дополнительными количествами одного или более алкоксисилановых соединений и/или одного или более сокатализаторов.

Предпочтительные полимеризационные процессы, к которым особенно применимо данное изобретение, включают полимеризационные процессы в газовой фазе, суспензии и объеме, протекающие в одном или более реакторов. Соответствующие полимеризационные процессы в газовой фазе включают использование  
 5 конденсаторного, а также суперконденсаторного способа, когда в реактор инжeksiруют газообразный компонент, включая добавленные инертные низкокипящие соединения в жидком состоянии, для отвода тепла. При использовании многочисленных реакторов желательно, чтобы они действовали последовательно, т.е. поток из первого реактора загружают во второй и прибавляют дополнительный  
 10 мономер или различные мономеры для продолжения полимеризации. Могут быть также добавлены дополнительный катализатор или компоненты катализатора (т.е. прокатализатор или сокатализатор) так же, как и дополнительные количества смеси SCA, другая смесь SCA или индивидуальные SCA, из которых состоит данная смесь SCA. Чрезвычайно важно, чтобы смесь SCA добавляли только в первый реактор  
 15 серии. В другом предпочтительном воплощении полимеризационный процесс или, по крайней мере, одну его стадию проводят в растворе или суспензии.

В одном воплощении процесс, описанный в изобретении, проводится в двух реакторах, в которых два олефина, наиболее предпочтительно, пропилен и этилен, взаимодействуют с образованием сополимера. В одном из таких процессов  
 20 полипропилен получают в первом реакторе, а сополимер этилена и пропилена получают во втором реакторе в присутствии полипропилена, полученного в первом реакторе. Понятно, что независимо от того, какую полимеризационную технику используют, используемая смесь SCA и каталитическая композиция, или, по крайней мере, компонент ее прокатализатора должны контактировать в отсутствие других  
 25 полимеризующихся компонентов, особенно мономера, до их добавления в реактор. Полимеризационный процесс является полимеризацией в растворе.

Следующие варианты осуществления представлены как своеобразная основа для прилагаемых пунктов формулы изобретения.

1. Каталитическая композиция для полимеризации пропилена или смеси пропилена  
 30 и одного или более сополимеризующихся сомономеров, где указанная каталитическая композиция содержит одну или более прокаталитических композиций Циглера-Натта, содержащих одно или более соединений переходных металлов и один или более моноэфиров ароматических карбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов; один или более алюминийсодержащих сокатализаторов; и смесь двух или  
 35 более различных агентов регулирования селективности, причем указанная смесь SCA содержит от 70 до 98 моль процентов одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных, и от 30 до 2 моль процентов одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5- или 6-членных циклических групп, необязательно, содержащих один или  
 40 более гетероатомов групп 14, 15 или 16.

2. Каталитическая композиция по п.1, где внутренним донором электронов является этилбензоат.

3. Каталитическая композиция по п.1, где смесь SCA содержит этил-*п*-этоксibenзоат и алкоксисилан, выбранный из группы, состоящей из дициклопентилдиметоксисилана,  
 45 метилциклогексилдиметоксисилана, этилциклогексилдиметоксисилана, дициклогексилдиметоксисилана, метилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилтриметоксисилана, изопропилциклогексилдиметоксисилана, этилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилпирролидинодиметоксисилана, бис(пирролидино)диметоксисилана, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилана,  
 50 бис(пергидрохинолино)диметоксисилана, бис(пергидроизоиндолино)диметоксисилана, бис(пергидроиндолино)диметоксисилана и (пергидрохинолино)(пергидроизохинолино)диметоксисилана.

4. Каталитическая композиция по п.3, где алкоксисиланом является

дициклопентилдиметоксисилан или метилциклогексилдиметоксисилан.

5. Каталитическая композиция по п.1, где общее количество используемых агентов регулирования селективности ограничено для обеспечения молярного соотношения в расчете на переходные металлы, составляющего от 1 до 100.

5 6. Способ полимеризации пропилена или смеси пропилена и одного или более сополимеризующихся сомономеров, включающий контактирование указанного мономера или смеси мономеров при температуре от 45 до 90°C с каталитической композицией, содержащей одну или более прокаталитическую композицию Циглера-Натта, содержащую одно или более соединений переходных металлов и один  
10 или более внутренних доноров электронов, выбранных из группы, состоящей из эфиров ароматических монокарбоновых кислот, одного или более алюминий-содержащих сокатализаторов; и смеси двух или более различных агентов регулирования селективности, причем указанная смесь SCA содержит от 70 до 98 моль процентов одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых  
15 кислот или их замещенных производных, и от 30 до 2 моль процентов одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5-или 6-членных циклических групп, необязательно, содержащих один или более гетероатомов групп 14, 15 или 16.

7. Способ по п.6, который проводят при температуре от 67 до 90°C.

20 8. Способ по п.6, где внутренним донором электронов является этилбензоат.

9. Способ по п.6, где смесь SCA содержит этил-*l*-этоксibenзоат и алкоксисилан, выбранный из группы, состоящей из дициклопентилдиметоксисилана, метилциклогексилдиметоксисилана, этилциклогексилдиметоксисилана, дициклогексилдиметоксисилана, метилциклопентилдиметоксисилана,  
25 циклопентилтриметоксисилана, изопропилциклогексилдиметоксисилана, этилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилпирролидинодиметоксисилана, бис(пирролидино)диметоксисилана, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилана, бис(пергидрохинолино)диметоксисилана, бис(пергидроизоиндолино)диметоксисилана, бис(пергидроиндолино)диметоксисилана и  
30 (пергидрохинолино)(пергидроизохинолино)диметоксисилана.

10. Способ по п.6, где алкоксисиланом является дициклопентилдиметоксисилан или метилциклогексилдиметоксисилан.

11. Способ по пунктам 6-10, проведенный в условиях газофазной полимеризации.

35 12. Способ по любому из пунктов 6-10, который проводят в более чем одном из реакторов, работающих последовательно.

Изобретение далее иллюстрируется следующими примерами, которые не следует рассматривать как ограничивающие настоящее изобретение. Если не утверждается противоположное или общепринятое в данной области, все части и проценты вычислены в расчете на массу.

#### 40 **Пример 1**

Титансодержащая каталитическая композиция Циглера-Натта используется для получения гомополимеров полипропилена. Каталитическая композиция включает регулирующий морфологию прокатализатор, полученный суспендированием смеси магний диэтоксид и титан этоксид/хлорида, содержащего предшественник,  
45 соответствующий формуле  $Mg_3Ti(OC_2H_5)_8Cl_2$  (составленной в основном в соответствии с US-A-5,077,357), с этилбензоатом (0,10 мл/г предшественника) в смеси 50/50 (об./об.)  $TiCl_4$ /монохлорбензол (MCB, 15,9 мл/г предшественника). После нагревания смеси при 70°C в течение 30 минут ее фильтруют. Образующуюся влажную массу суспендируют в 50/50 смеси  $TiCl_4$ /MCB (15,9 мл/г предшественника) и  
50 бензоилхлорида (0,056 мл/г предшественника) при 99°C в течение 10 минут и фильтруют. Последний процесс повторяют еще один раз с 0,10 мл/г предшественника при 95°C в течение 10 минут. Образующееся твердое вещество промывают

изопентаном, а затем высушивают в токе теплого азота.

Полимеризацию пропилена проводят в покрытом кожухом перемешиваемом реакторе на 3,6 л из нержавеющей стали. Перед использованием все растворители и интерьер реактора высушивают. Условия, используемые в реакторе, таковы:

начальная загрузка 3,0 стандартных литров  $H_2$ , 2,7 литров жидкого пропилена, 2,5

мл 5-процентного раствора триэтилалюминия (TEA) в гептане, измеренное количество SCA на общее количество 0,35 ммоль (вычисленное так, чтобы получить соотношение SCA/Ti, равное 70/1, и молярное отношение Al/SCA, равное 2,0), и 16,43 мг прокатализатора в виде 5,0 процентной суспензии в минеральном масле.

Компоненты катализатора инжектируют в реактор при 60°C. Полимеризацию проводят при 67°C в течение одного часа. После завершения полимеризации из реактора сбрасывают давление до давления окружающей среды, а затем его соединяют с атмосферой.

Испытанные смеси SCA включают: дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS)/PEEB, метилциклогексилдиметоксисилан (MChDMS)/PEEB,

диизобутилдиметоксисилан (DiBDMS)/PEEB, и

*n*-пропилтриметоксисилан (NPTMS)/PEEB. Нормированная активность ( $Y_4$ ) для различных комбинаций SCA, количества и температуры приведены в Таблице 1.

Номер опыта	Смесь SCA	Силан/эфир (мол.%)	Активность, $Y_4$ (кг/г прокат.)	$Y_4$ - увеличение (%)
1*	DCPDMS/PEEB	0/100	22,0	
2	“	5/95	29,0	32
3	“	20/80	28,2	28
4*	“	40/60	33,4	52
5*	MChDMS/PEEB	0/100	23,7	
6	“	5/95	28,1	19
7	“	20/80	29,4	24
8*	“	40/60	26,3	11
9*	DiBDMS/PEEB	0/100	25,8	
10*	“	5/95	27,2	5
11*	“	20/80	27,3	6
12*	“	40/60	30,2	17
13*	NPTMS/PEEB	0/100	23,7	
14*	“	5/95	28,1	19
15*	“	20/80	23,5	уменьшение
16*	“	40/60	21,1	уменьшение

\* Для сравнения, не является примером изобретения

Как видно из сноски к Таблице 1, при использовании определенных смесей SCA в соответствии с изобретением может быть достигнута улучшенная полимеризационная активность (нормированная к стандартному содержанию XS) по сравнению с использованием только соединений эфиров карбоновых кислот и по сравнению с использованием смеси, содержащей силан, в котором отсутствует 5- или 6-членная циклическая группа.

### Пример 2

Непрерывная газофазная полимеризация в псевдожидком слое используется для полимеризации пропилена в задаваемых условиях реакции, использующих прокатализатор Примера 1, триэтилалюминиевый сокатализатор и различные композиции SCA, PEEB, DCPDMS/PEEB и DChDMS/PEEB. Проведен анализ образующихся полимеров на содержание Ti (указывающее на продуктивность катализатора) и XS. Графики, представляющие эти результаты, приведены на Фигурах 1 и 2. Результаты показывают, что полимеры, имеющие как низкое содержание Ti, так и низкое значение XS, могут быть получены при использовании смешанных SCA в соответствии с изобретением.



### Пример 3

Тесты на осаждение слоя были проведены, используя реактор с псевдожидким слоем по примеру 2 для того, чтобы аппроксимировать условия прекращения подачи электроэнергии. В этих опытах компрессор останавливают после того, как реактор выходит на стационарные условия полимеризации пропилена, таким образом, позволяя частицам слоя оседать на распределительное плато. Затем фиксируют максимальную температуру, которую показывает термокапсула слоя. Для полипропилена желательно, чтобы максимальная температура слоя была меньше, чем 145°C для того, чтобы предотвратить слипание полимерных частиц. Для пропилен/этиленовых сополимеров максимальные температуры слоя должны быть более низкими, предпочтительно не превышающими 106°C. Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2		
Номер опыта	SCA (молярное соотношение)	Максимальная температура (°C)
17	DCPDMS/PEEB (10/90)	106
18	MChDMS/PEEB (20/80)	98
19*	NPTMS/PEEB (25/75)	136
20*	PEEB	92

\* для сравнения, не является примером изобретения

### Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для полимеризации пропилена или смеси пропилена с одним или более сополимеризуемых сомономеров, где указанная каталитическая композиция содержит одну или более композиций прокатализаторов Циглера-Натта, содержащих одно или более соединений переходных металлов и один или более моноэфиров ароматических карбоновых кислот в качестве внутренних доноров электронов; один или более сокатализаторов, содержащих алюминий; и смесь двух или более различных агентов, регулирующих селективность (SCA), причем указанная смесь SCA содержит (i) от 70 до 98 мол.% одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и (ii) от 30 до 2 мол.% одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5-членных циклических групп, необязательно содержащих один или более гетероатомов Групп 14, 15 или 16.

2. Каталитическая композиция по п.1 где внутренним донором электронов является этилбензоат.

3. Каталитическая композиция по п.1 или 2, где смесь SCA содержит алкоксисилан, выбранный из группы, состоящей из дициклопентилдиметоксисилана, метилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилтриметоксисилана, этилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилпирролидинодиметоксисилана, и их комбинации.

4. Каталитическая композиция по п.1 или 2, где общее количество используемых агентов регулирования селективности определяется молярным соотношением в расчете на переходный металл, находящимся в пределах от 1 до 100.

5. Способ полимеризации пропилена или смеси пропилена и одного или более сополимеризующихся сомономеров, включающий контактирование указанного мономера или смеси мономеров при температуре от 45 до 90°C с каталитической композицией, содержащей одну или более прокаталитических композиций Циглера-Натта, содержащую одно или более соединений переходных металлов и один или более внутренних доноров электронов, выбранных из группы, состоящей из эфиров ароматических монокарбоновых кислот; один или более алюминий-содержащих сокатализаторов; и смеси двух или более различных агентов регулирования селективности (SCA), содержащей (i) от 70 до 98 мол.% одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их

замещенных производных, и (ii) от 30 до 2 мол.% одного или более алкоксисилановых соединений, содержащих одну или более 5-членных циклических групп, необязательно содержащих один или более гетероатомов групп 14, 15 или 16.

6. Способ по п.5, который проводят при температуре от 67 до 90°C.

5 7. Способ по п.5 или 6, где внутренним донором электронов является этилбензоат.

8. Способ по п.5 или 6, включающий получение смеси SCA, содержащей алкоксисилан, выбранный из группы, состоящей из дициклопентилдиметоксисилана, метилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилтриметоксисилана, этилциклопентилдиметоксисилана, циклопентилпирролидинодиметоксисилана, и их комбинаций.

9. Способ по п.5 или 6, где каталитическая композиция содержит от 70 до 98 мол.% одного или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и от 30 до 2 мол.% алкоксисилана.

10. Способ по п.5 или 6, который проводят в условиях газофазной полимеризации.

15 11. Способ по п.5 или 6, который проводят в более чем одном из реакторов, работающих последовательно.

12. Способ по п.5 или 6, включающий получение полимера пропилена или сополимера пропилена, имеющих остаточное количество титана менее чем 2 част. на млн.

20 13. Способ по п.5 или 6, включающий получение полимера пропилена или сополимера пропилена, имеющих содержание соединений, растворимых в ксилоле, менее чем 4 мас.%.

14. Способ по п.5 или 6, включающий объединение композиции прокатализатора Циглера-Натта со смесью SCA перед контактированием.

25 15. Способ по п.5 или 6, включающий получение SCA, содержащего этил-п-этоксibenзоат.

16. Способ по п.5 или 6, включающий получение SCA, содержащего этил-п-этоксibenзоат и дициклопентилдиметоксисилан.

17. Способ по п.5 или 6, где смешение происходит перед контактированием.

30 18. Каталитическая композиция по п.1, где SCA содержит этил-п-этоксibenзоат.

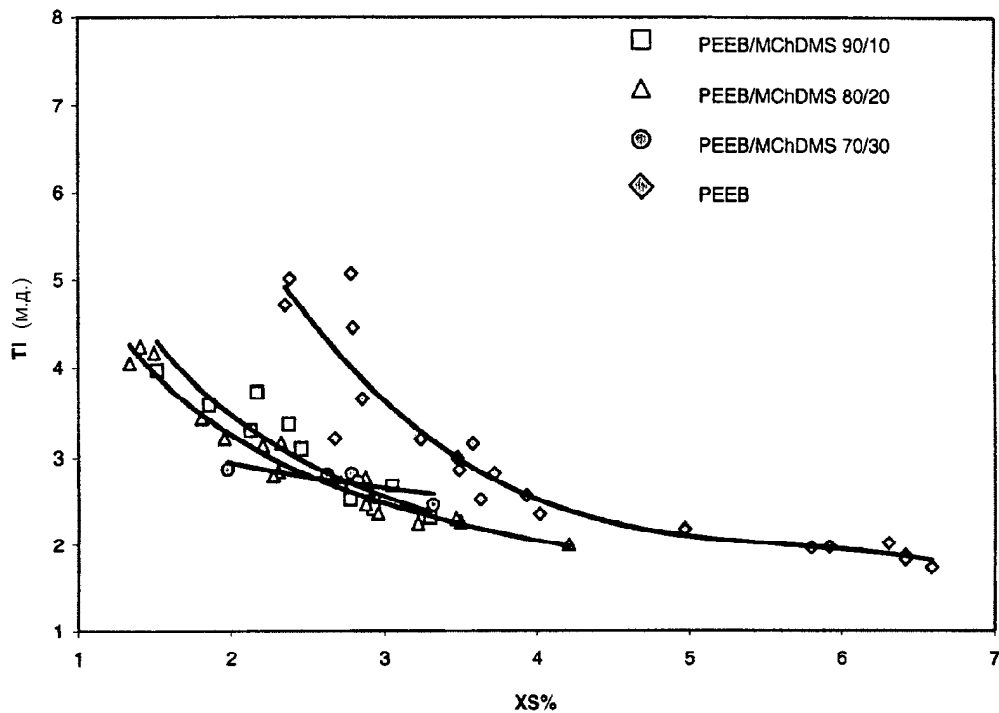
19. Каталитическая композиция по п.1, где SCA содержит один или более эфиров одной или более ароматических монокарбоновых кислот или их замещенных производных и дициклопентилдиметоксисилан.

35 20. Каталитическая композиция по п.1, содержащая от 80 до 95 мол.% этил-п-этоксibenзоата и от 20 до 5 мол.% дициклопентилдиметоксисилана.

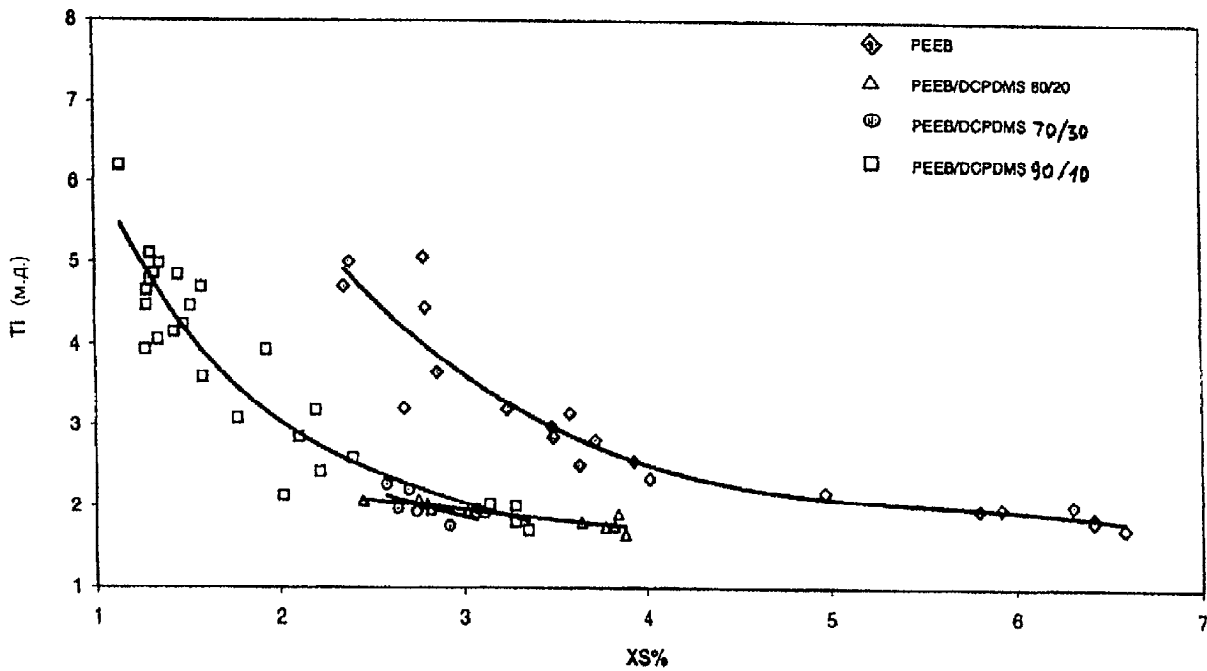
40

45

50



ФИГ.1



ФИГ.2