



(51) МПК
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010119499/04, 02.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 02.10.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 15.10.2007 EP 07118446.9
 18.10.2007 US 60/999,436

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2011 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 10.01.2013 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 640624 A1, 01.03.1995. EP 0086473 A2, 24.08.1983. JP 6145269 A, 24.05.1994. WO 03/054035 A1, 03.07.2003. WO 2005/113672 A1, 01.12.2005. RU 2138514 C1, 27.09.1999.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 17.05.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2008/063243 (02.10.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/050045 (23.04.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. А.В. Мицу

(72) Автор(ы):

**МАССАРИ Паола (ИТ),
 ЧЬЯРАФОНИ Марко (ИТ),
 ФУСКО Офелия (ИТ),
 МУРАКАМИ Хирофуми (JP),
 НАКАДЗИМА Такеси (JP),
 ТАКЕМИЯ Синтаро (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ
 С.Р.Л. (ИТ)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ВЫСОКОЙ ТЕКУЧЕСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полимеров пропилена. Полученный полимер пропилена имеет скорость течения расплава (230°C, 2,16 кг) выше 30 г/10 мин. Способ осуществляется в присутствии каталитической системы, включающей (а) твердый каталитический компонент, содержащий Mg, Ti, галоген и электронодонорное соединение, выбранное из сукцинатов; (b) алкилалюминиевый

сокатализатор; и (с) соединение кремния формулы $R^1Si(OR)_3$, в которой R^1 представляет собой разветвленный алкил и R представляет собой независимо C_1-C_{10} алкил. Описан также способ получения композиции полимера пропилена и гетерофазные композиции. Технический результат - получение полимеров пропилена, обладающих одновременно широким ММР и высокой скоростью течения расплава. 3 н. и 8 з.п. ф-лы, 5 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010119499/04, 02.10.2008**

(24) Effective date for property rights:
02.10.2008

Priority:

(30) Convention priority:
15.10.2007 EP 07118446.9
18.10.2007 US 60/999,436

(43) Application published: **27.11.2011 Bull. 33**

(45) Date of publication: **10.01.2013 Bull. 1**

(85) Commencement of national phase: **17.05.2010**

(86) PCT application:
EP 2008/063243 (02.10.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/050045 (23.04.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V. Mitsu**

(72) Inventor(s):

**MASSARI Paola (IT),
Ch'JaRAFONI Marko (IT),
FUSKO Ofelija (IT),
MURAKAMI Khirofumi (JP),
NAKADZIMA Takesi (JP),
TAKEMIJa Sintaro (JP)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)

(54) METHOD OF PRODUCING HIGH-FLUIDITY PROPYLENE POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing propylene polymers. The obtained propylene polymer has melt flow rate (230°C, 2.16 kg) higher than 30 g/10 min. The method is realised in the presence of a catalyst system comprising (a) a solid catalyst component containing Mg, Ti, halogen and an electron donor compound selected from succinates; (b) an alkylaluminium cocatalyst; and (c)

a silicon compound of formula $R^1Si(OR)_3$, in which R^1 is a branched alkyl and R is independently a C1-C10 alkyl. A method of producing a propylene polymer composition and heterophase compositions is also described.

EFFECT: obtaining propylene polymers having a wide molecular weight distribution and high melt flow rate.

11 cl, 3 tbl, 7 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения полимеров пропилена, имеющих скорость течения расплава (230°C, 2,16 кг) выше 30 г/10 мин и, предпочтительно, выше 50 г/10 мин, а также характеризующихся широким молекулярно-массовым распределением (MMP, MWD).

Молекулярно-массовое распределение представляет собой важный параметр поведения полимеров пропилена. Как правило, расширение молекулярно-массового распределения вызывает улучшение технологических характеристик полимера (легкость экструзии и общей текучести) и механических свойств (высокий модуль упругости при изгибе).

Одним из предпочтительных путей получения полимеров с широким молекулярно-массовым распределением является использование каталитических систем, которые по существу способны придать такое свойство полимеру. WO 00/63261 представляет собой документ, описывающий каталитическую систему Циглера-Натта, позволяющую получать полимеры с широким MMP, которая основана на (a) каталитическом компоненте, содержащем Mg, Ti, Cl и сукцинат в качестве внутреннего донора, (b) алюминийалкиле и (c) внешнем электронодонорном соединении.

В документе EP 640624 описан класс соединений кремния, используемых в качестве внешних доноров и имеющих формулу $(R^1O)_3Si-C(CH_3)_2-CH(R^2)(R^3)$, где каждый из R^1 , R^2 и R^3 представляют собой C_1 - C_3 углеводородные группы. Указано, что каталитические системы на основе указанных внешних доноров обеспечивают высокую активность, стереорегулярность и высокую температуру плавления.

С другой стороны, в WO 02/30998 описана каталитическая система, включающая (a) каталитический компонент, содержащий Mg, Ti, Cl и два внутренних донора электронов, имеющих различные характеристики экстрагируемости, причем один выбран из сукцинатов, а другой выбран из фталатов, (b) алюминийалкил и (c) внешнее электронодонорное соединение. Внешний донор электронов может быть выбран из моноалкилтриалкоксисиланов в целях получения полимеров с низкой кристалличностью.

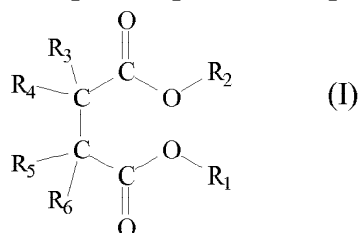
Ни один из указанных документов не затрагивает проблему получения полимеров пропилена, обладающих одновременно широким MMP и высокой скоростью течения расплава. В некоторых областях применения, в частности в тонкостенном литье под давлением (TWIM, ТСЛД), необходимо использовать полимеры с относительно высокой текучестью, т.е. с относительно низкой молекулярной массой, для того чтобы иметь высококачественные отливки.

Низкомолекулярные полимеры обычно получают путем увеличения содержания регулятора степени полимеризации (регулятора молекулярной массы). Обычно используемым регулятором молекулярной массы является водород, который является газообразным в обычных условиях полимеризации, его высокое содержание в полимеризационной смеси увеличивает давление в реакционной системе, делая необходимым использование оборудования, специально разработанного для выдерживания высокого давления и, таким образом, более дорогостоящего. Возможным решением, в частности, для жидкофазной полимеризации была бы работа установки при низкой температуре, что могло бы позволить снизить давление, но это отрицательно воздействует на эффективность теплообмена и относительную производительность установки. Поэтому было бы необходимо иметь каталитическую систему, показывающую улучшенную реакцию на водород, т.е. способность давать полимеры с низкой молекулярной массой в присутствии небольших количеств

водорода. Примерами катализаторов, обладающих высокой реакцией на водород, являются катализаторы Циглера-Натта, содержащие простые 1,3-диэфир, описанные, например, в EP 622380. Такие катализаторы, однако, обеспечивают возможность получения полимеров пропилена с высокими скоростями течения расплава только в сочетании с узким молекулярно-массовым распределением и поэтому не решают проблему.

Заявителями было установлено, что выбор определенного типа каталитической системы позволяет решить вышеуказанную проблему. Поэтому целью настоящего изобретения является способ получения полимеров пропилена, имеющих показатель полидисперсности выше 5 и индекс расплава (230°C, 2,16 кг) выше 30 г/10 мин, осуществляемый в присутствии каталитической системы, включающей (а) твердый каталитический компонент, содержащий Mg, Ti, галоген и электронодонорное соединение, выбранное из сукцинатов; (b) алкилалюминиевый сокатализатор; и (с) соединение кремния формулы $R^1Si(OR)_3$, в которой R^1 представляет собой разветвленный алкил и R представляет собой независимо C_1-C_{10} алкил.

Предпочтительно, твердый каталитический компонент содержит Mg, Ti, галоген и донор электронов, выбранный из сукцинатов формулы (I):



где радикалы R_1 и R_2 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; радикалы R_3-R_6 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой водород или C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, и радикалы R_3-R_6 , которые присоединены к одному и тому же атому углерода, могут быть соединены вместе с образованием цикла.

Радикалы R_1 и R_2 представляют собой предпочтительно C_1-C_8 алкильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную и алкиларильную группы. Особенно предпочтительными являются соединения, в которых R_1 и R_2 выбраны из первичных алкилов и, в частности, разветвленных первичных алкилов. Примерами подходящих групп R_1 и R_2 являются метил, этил, н-пропил, н-бутил, изобутил, неопентил, 2-этилгексил. Особенно предпочтительными являются этил, изобутил и неопентил.

Одной из предпочтительных групп соединений, описанных формулой (I), является группа соединений, где R_3-R_5 представляют собой водород и R_6 представляет собой разветвленный алкильный, циклоалкильный, арильный, арилалкильный и алкиларильный радикал, содержащий от 3 до 10 атомов углерода. Конкретными примерами подходящих однозамещенных сукцинатных соединений являются диэтил втор-бутилсукцинат, диэтил трет-гексилсукцинат, диэтил циклопропилсукцинат, диэтил норборнилсукцинат, диэтил перигидросукцинат, диэтил триметилсилилсукцинат, диэтил метоксисукцинат, диэтил п-метоксифенилсукцинат, диэтил п-хлорфенилсукцинат, диэтил фенилсукцинат, диэтил циклогексилсукцинат,

диэтил бензилсукцинат, диэтил циклогексилметилсукцинат, диэтил трет-бутилсукцинат, диэтил изобутилсукцинат, диэтил изопропилсукцинат, диэтил неопентилсукцинат, диэтил изопентилсукцинат, диэтил (1-трифторметилэтил)сукцинат, диэтил флуоренилсукцинат, 1-(этоксикарбодиизобутилфенил)сукцинат, диизобутил
5 втор-бутилсукцинат, диизобутил трет-гексилсукцинат, диизобутил циклопропилсукцинат, диизобутил норборнилсукцинат, диизобутил перигидросукцинат, диизобутилтриметилсилилсукцинат, диизобутилметоксисукцинат, диизобутил п-метоксифенилсукцинат, диизобутил п-хлорфенилсукцинат, диизобутил
10 циклогексилсукцинат, диизобутилбензилсукцинат, диизобутилциклогексилметилсукцинат, диизобутил трет-бутилсукцинат, диизобутил изобутилсукцинат, диизобутил изопропилсукцинат, диизобутил неопентилсукцинат, диизобутил изопентилсукцинат, диизобутил (1-трифторметилэтил)сукцинат, диизобутил флуоренилсукцинат, динеопентил втор-бутилсукцинат, динеопентил трет-гексилсукцинат, динеопентил циклопропилсукцинат, динеопентил норборнилсукцинат,
15 динеопентил перигидросукцинат, динеопентил триметилсилилсукцинат, динеопентил метоксисукцинат, динеопентил п-метоксифенилсукцинат, динеопентил п-хлорфенилсукцинат, динеопентил фенилсукцинат, динеопентил циклогексилсукцинат, динеопентил бензилсукцинат, динеопентил циклогексилметилсукцинат, динеопентил трет-бутилсукцинат, динеопентил изобутилсукцинат, динеопентил изопропилсукцинат, динеопентил неопентилсукцинат, динеопентил изопентилсукцинат, динеопентил (1-трифторметилэтил)сукцинат, динеопентил флуоренилсукцинат. Другой
25 предпочтительной группой соединений формулы (I) является группа соединений, где по меньшей мере два радикала из R_3 - R_5 являются отличными от водорода и выбраны из C_1 - C_{20} линейной или разветвленной алкильной, алкенильной, циклоалкильной, арильной, арилалкильной или алкиларильной группы, необязательно содержащей гетероатомы. Особенно предпочтительными являются соединения, в которых два
30 радикала, отличных от водорода, соединены с одним и тем же атомом углерода. Кроме того, также особенно предпочтительными являются соединения, в которых по меньшей мере два радикала, отличных от водорода, соединены с различными атомами углерода, т.е. R_3 и R_5 или R_4 и R_6 . Конкретными примерами подходящих
35 дизамененных сукцинатов являются: диэтил 2,2-диметилсукцинат, диэтил 2-этил-2-метилсукцинат, диэтил 2-бензил-2-изопропилсукцинат, диэтил 2-циклогексилметил-2-изобутилсукцинат, диэтил 2-циклопентил-2-н-бутилсукцинат, диэтил 2,2-диизобутилсукцинат, диэтил 2-циклогексил-2-этилсукцинат, диэтил 2-изопропил-2-метилсукцинат, диэтил 2-тетрадецил-2-этилсукцинат, диэтил 2-изобутил-2-этилсукцинат, диэтил 2-(1-трифторметилэтил)-2-метилсукцинат, диэтил 2-изопентил-2-изобутилсукцинат, диэтил 2-фенил-2-н-бутилсукцинат, диизобутил 2,2-диметилсукцинат, диизобутил 2-этил-2-метилсукцинат, диизобутил 2-бензил-2-изопропилсукцинат, диизобутил 2-циклогексилметил-2-изобутилсукцинат, диизобутил 2-циклопентил-2-н-бутилсукцинат, диизобутил 2,2-диизобутилсукцинат,
45 диизобутил 2-циклогексил-2-этилсукцинат, диизобутил 2-изопропил-2-метилсукцинат, диизобутил 2-тетрадецил-2-этилсукцинат, диизобутил 2-изобутил-2-этилсукцинат, диизобутил 2-(1-трифторметилэтил)-2-метилсукцинат, диизобутил 2-изопентил-2-изобутилсукцинат, диизобутил 2-фенил-2-н-бутилсукцинат, динеопентил 2,2-диметилсукцинат, динеопентил 2-этил-2-метилсукцинат, динеопентил 2-бензил-2-изопропилсукцинат, динеопентил 2-циклогексилметил-2-изобутилсукцинат, динеопентил 2-циклопентил-2-н-бутилсукцинат, динеопентил 2,2-диизобутилсукцинат, динеопентил 2-циклогексил-2-этилсукцинат, динеопентил 2-изопропил-2-

метилсукцинат, динеопентил 2-тетрадецил-2-этилсукцинат, динеопентил 2-изобутил-2-этилсукцинат, динеопентил 2-(1-трифторометилэтил)-2-метилсукцинат, динеопентил 2-изопентил-2-изобутилсукцинат, динеопентил 2-фенил-2-н-бутилсукцинат.

5 Кроме того, также особенно предпочтительными являются соединения, в которых по меньшей мере два радикала, отличных от водорода, соединены с различными атомами углерода, т.е. R₃ и R₅ или R₄ и R₆. Конкретными примерами подходящих соединений являются диэтил 2,3-бис(триметилсилил)сукцинат, диэтил 2,2-втор-бутил-3-метилсукцинат, диэтил 2-(3,3,3-трифторпропил)-3-метилсукцинат, диэтил 2,3-бис(2-этилбутил)сукцинат, диэтил 2,3-диэтил-2-изопропилсукцинат, диэтил 2,3-диизопропил-2-метилсукцинат, диэтил 2,3-дициклогексил-2-метилдиэтил 2,3-добензилсукцинат, диэтил 2,3-диизопропилсукцинат, диэтил 2,3-бис(циклогексилметил)сукцинат, диэтил 2,3-ди-трет-бутилсукцинат, диэтил 2,3-диизобутилсукцинат, диэтил 2,3-динеопентилсукцинат, диэтил 2,3-диизопентилсукцинат, диэтил 2,3-(1-трифторметилэтил)сукцинат, диэтил 2,3-тетрадецилсукцинат, диэтил 2,3-флуоренилсукцинат, диэтил 2-изопропил-3-изобутилсукцинат, диэтил 2-трет-бутил-3-изопропилсукцинат, диэтил 2-изопропил-3-циклогексилсукцинат, диэтил 2-изопентил-3-циклогексилсукцинат, диэтил 2-тетрадецил-3-циклогексилметилсукцинат, диэтил 2-циклогексил-3-циклопентилсукцинат, диизобутил 2,3-диэтил-2-изопропилсукцинат, диизобутил 2,3-диизопропил-2-метилсукцинат, диизобутил 2,3-дициклогексил-2-метилсукцинат, диизобутил 2,3-добензилсукцинат, диизобутил 2,3-диизопропилсукцинат, диизобутил 2,3-бис(циклогексилметил)сукцинат, диизобутил 2,3-ди-трет-бутилсукцинат, диизобутил 2,3-диизобутилсукцинат, диизобутил 2,3-динеопентилсукцинат, диизобутил 2,3-диизопентилсукцинат, диизобутил 2,3-(1-трифторметилэтил)сукцинат, диизобутил 2,3-тетрадецилсукцинат, диизобутил 2,3-флуоренилсукцинат, диизобутил 2-изопропил-3-изобутилсукцинат, диизобутил 2-трет-бутил-3-изопропилсукцинат, диизобутил 2-изопропил-3-циклогексилсукцинат, диизобутил 2-изопентил-3-циклогексилсукцинат, диизобутил 2-тетрадецил-3-циклогексилметилсукцинат, диизобутил 2-циклогексил-3-циклопентилсукцинат, динеопентил 2,3-бис(триметилсилил)сукцинат, динеопентил 2,2-втор-бутил-3-метилсукцинат, динеопентил 2-(3,3,3-трифторпропил)-3-метилсукцинат, динеопентил 2,3-бис(2-этилбутил)сукцинат, динеопентил 2,3-диэтил-2-изопропилсукцинат, динеопентил 2,3-диизопропил-2-метилсукцинат, динеопентил 2,3-дициклогексил-2-метилсукцинат, динеопентил 2,3-добензилсукцинат, динеопентил 2,3-диизопропилсукцинат, динеопентил 2,3-бис(циклогексилметил)сукцинат, динеопентил 2,3-ди-трет-бутилсукцинат, динеопентил 2,3-диизобутилсукцинат, динеопентил 2,3-динеопентилсукцинат, динеопентил 2,3-диизопентилсукцинат, динеопентил 2,3-(1-трифторметилэтил)сукцинат, динеопентил 2,3-тетрадецилсукцинат, динеопентил 2,3-флуоренилсукцинат, динеопентил 2-изопропил-3-изобутилсукцинат, динеопентил 2-трет-бутил-3-изопропилсукцинат, динеопентил 2-изопропил-3-циклогексилсукцинат, динеопентил 2-изопентил-3-циклогексилсукцинат, динеопентил 2-тетрадецил-3-циклогексилметилсукцинат, динеопентил 2-циклогексил-3-циклопентилсукцинат.

Особенно предпочтительными являются твердые каталитические компоненты, в которых атомы Ti являются производными соединения титана, которое содержит по меньшей мере одну связь Ti-галоген, и атомы Mg являются производными хлорида магния. В еще более предпочтительном аспекте как соединения титана, так и донор электронов формулы (I) нанесены на дихлорид магния. Предпочтительно, в

катализаторе по настоящему изобретению по меньшей мере 70% атомов титана и, более предпочтительно, по меньшей мере 90% атомов титана находятся в валентном состоянии +4.

5 В конкретном варианте осуществления дихлорид магния находится в активной форме. Активная форма дихлорида магния, присутствующего в каталитических компонентах по изобретению, распознается по тому факту, что в рентгеновском спектре каталитического компонента отражение главной интенсивности, которое имеет место в спектре неактивированного дихлорида магния (имеющего обычно
10 площадь поверхности менее $3 \text{ м}^2/\text{г}$), больше не присутствует, но вместо этого имеется галоген в положении максимальной интенсивности, сдвинутым относительно положения отражения главной интенсивности, или по тому факту, что отражение главной интенсивности представляет ширину половины пика, по меньшей мере на 30%
15 больше, чем ширина половины пика соответствующего отражения неактивированного дихлорида магния. Большинство активных форм являются такими, у которых галоген появляется в рентгеновском спектре твердого каталитического компонента. В случае большей части активных форм дихлорида магния галоген появляется вместо отражения, которое в спектре неактивированного
20 дихлорида магния расположено на межплоскостном расстоянии $2,56 \text{ \AA}$.

Предпочтительными соединениями титана являются галогениды или соединения формулы $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$, где $1 \leq n \leq 3$, X представляет собой галоген, предпочтительно хлор, и R^1 представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу. Особенно
25 предпочтительными соединениями титана являются тетрахлорид титана и соединения формулы TiCl_3OR^1 , где R^1 имеет значение, приведенное выше, и, в частности, выбран из метила, н-бутила или изопропила.

Согласно предпочтительному способу твердый каталитический компонент может быть получен взаимодействием соединения титана формулы $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$, где n
30 представляет собой валентность титана, а y представляет собой число в интервале от 1 до n, предпочтительно TiCl_4 с хлоридом магния, полученным из аддукта формулы $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$, где p представляет собой число в интервале от 0,1 до 6, предпочтительно от 2 до 3,5, и R представляет собой углеводородный радикал,
35 содержащий 1-18 атомов углерода. Аддукт может быть подходящим образом получен в сферической форме путем смешивания спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, не смешиваемого с аддуктом, при работе в условиях перемешивания при температуре плавления аддукта ($100\text{-}130^\circ\text{C}$). Затем эмульсию
40 быстро гасят, вызывая, тем самым, затвердевание аддукта в форме сферических частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных согласно указанной методике, описаны в US 4399054 и US 4469648. Полученный таким образом аддукт может непосредственно взаимодействовать с соединением титана, или он может быть
45 предварительно подвергнут термическому регулируемому деалкоголированию ($80\text{-}130^\circ\text{C}$) с тем, чтобы получить аддукт, в котором число молей спирта составляет обычно менее 3, предпочтительно в интервале от 0,1 до 2,5. Реакцию с соединением титана можно проводить путем суспендирования аддукта (деалкоголированного или как такового) в холодном TiCl_4 (обычно 0°C); смесь нагревают до $80\text{-}130^\circ\text{C}$ и
50 выдерживают при указанной температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка TiCl_4 может быть проведена один или несколько раз. В процессе обработки TiCl_4 может быть введен внутренний донор, и обработку донором электронов можно повторять один или несколько раз. Как правило, сукцинат формулы (I) используют в молярном

отношении к $MgCl_2$ от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,5. Получение каталитических компонентов в сферической форме описано, например, в заявке на Европейский патент EP-A-395083 и в заявке на Международный патент WO 98/44009.

5 Твердые каталитические компоненты, полученные согласно вышеуказанному способу, демонстрируют площадь поверхности (по методу БЭТ) обычно в интервале 20-500 m^2/g и предпочтительно в интервале 50-400 m^2/g и общую пористость (по методу БЭТ) выше 0,2 cm^3/g , предпочтительно в интервале 0,2-0,6 cm^3/g .

10 Пористость (по ртутному методу) за счет пор с радиусом до 10000 Å обычно находится в интервале от 0,3 до 1,5 cm^3/g , предпочтительно от 0,45 до 1 cm^3/g .

Другой способ получения твердого каталитического компонента по изобретению включает галогенирование дигидрокарбилоксидных соединений магния, таких как диалкоксид магния или диарилоксид магния, раствором $TiCl_4$ в ароматическом углеводороде (таком, как толуол, ксилол и т.д.) при температурах 80-130°C. 15 Обработку с помощью $TiCl_4$ в растворе ароматического углеводорода можно повторить один или несколько раз, и сукцинат вводят в процессе одной или нескольких из указанных обработок.

20 В любом из указанных способов получения желаемый сукцинат может быть введен как таковой или, альтернативным путем, он может быть получен *in situ* с использованием подходящего предшественника, способного преобразовываться в желаемое электронодонорное соединение с помощью, например, известных химических реакций, таких как этерификация, переэтерификация и т.д. Обычно сукцинат формулы (I) используют в молярном отношении к $MgCl_2$ от 0,01 до 1, 25 предпочтительно от 0,05 до 0,5.

Алкил-Al-соединение (b) предпочтительно выбирают из соединений триалкилалюминия, таких как, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Также можно 30 использовать смеси соединений триалкилалюминия с галогенидами алкилалюминия, гидридами алкилалюминия или сесквихлоридами алкилалюминия, такими как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$.

35 Соединение кремния (c) используют в качестве внешнего донора электронов и предпочтительно выбирают из соединений, в которых R представляет собой C_1-C_4 линейный алкил, предпочтительно метил или этил. Группа R^1 представляет собой разветвленный алкил, который может быть соединен с атомом Si через углеродный атом, который может быть первичным, вторичным или третичным.

40 Неограничивающими примерами разветвленных алкилов, соединенных с атомом Si через первичный углеродный атом, являются изобутил, изопентил, 2-этилгексил, циклогексилметил.

45 Неограничивающими примерами разветвленных алкилов, соединенных с атомом Si через вторичный углеродный атом, являются изопропил, циклопропил, циклопентил, циклогексил.

Неограничивающими примерами разветвленных алкилов, соединенных с атомом Si через третичный углеродный атом, являются трет-бутил, трет-гексил, (2,3-диметил-2-бутил), 2,3-диметил-2-пентил.

50 Соединения кремния, в которых разветвленный алкил соединен с атомом Si через третичный углеродный атом, являются предпочтительными и среди них наиболее предпочтительным является трет-гексилтриметоксисилан.

Катализатор по изобретению обеспечивает возможность полимеризации любого

вида $\text{CH}_2=\text{CHR}$ олефинов, в которых R представляет собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу. Однако, как указано выше, он является особенно подходящим для получения полимеров пропилена, имеющих скорость течения расплава выше 30 г/10 мин, предпочтительно выше 50 г/10 мин и более
5 предпочтительно выше 70 г/10 мин, в сочетании с ММР (выраженным как показатель полидисперсности, определенный, как описано далее) выше 5, предпочтительно выше 5,3 и более предпочтительно выше 6.

Такие полимеры пропилена, которые также могут быть охарактеризованы
10 фракцией, нерастворимой в ксилоле при комнатной температуре, выше 93 мас.% и предпочтительно выше 94 мас.%, можно использовать как таковые для ряда областей применения или, чаще всего, вводить в качестве кристаллического компонента в гетерофазные композиции, которые помимо указанной кристаллической части
15 включают также фракцию, содержащую сополимеры этилена с пропиленом и/или высшими альфа-олефинами, обычно в интервале от 10 до 90 мас.%, содержащие от 20 до 80 мас.% этилена. Такие сополимеры этилена обладают растворимостью в ксилоле при комнатной температуре выше 50 мас.%, предпочтительно выше 70 мас.% и более предпочтительно выше 80 мас.%.

При введении в такие композиции полимеры пропилена имеют скорость течения расплава MFR выше 80 г/10 мин, предпочтительно выше 100 г/10 мин и особенно в интервале 100-170 г/10 мин, тогда как вся гетерофазная композиция может иметь скорость течения расплава в интервале от 20 до 60 г/10 мин. Если требуется
20 чрезвычайно высокая текучесть, то изотактические полимеры пропилена, введенные в гетерофазную композицию, могут достигать значений в интервале 200-400 г/10 мин с интервалом MFR для всей композиции от 60 до 150 г/10 мин и предпочтительно от более чем 100 г/10 мин до 150 г/10 мин, более предпочтительно от 120 до 150 г/10 мин. Полученные таким образом гетерофазные композиции наделены хорошим балансом
25 жесткость/ударная прочность и превосходными характеристиками текучести по спирали.

Любой вид способа полимеризации может быть использован с катализаторами по изобретению, которые являются очень универсальными. Полимеризацию можно
35 осуществлять, например, в суспензии с использованием в качестве разбавителя жидкого инертного углеводорода, или в массе с использованием жидкого мономера (пропилена) в качестве реакционной среды, или в растворе с использованием либо мономеров, либо инертных углеводородов в качестве растворителя для образующегося полимера. Кроме того, способ полимеризации можно осуществлять в
40 газовой фазе, проводя процесс в одном или нескольких реакторах с псевдооживленным слоем или с механически перемешиваемым слоем.

Способ по настоящему изобретению является особенно предпочтительным для получения указанных изотактических полимеров пропилена с высокой текучестью в жидкой фазе, поскольку в таком типе способа более очевидны проблемы давления,
45 связанные с использованием повышенных количеств водорода. Как указано, жидкофазный способ может быть осуществлен либо в суспензии, растворе, либо в массе (жидкий мономер). Указанная последняя технология является наиболее предпочтительной и может быть осуществлена в различных типах реакторов, таких
50 как емкостные реакторы с непрерывным перемешиванием, реакторы с циркуляцией или реакторы с поршневым потоком. Полимеризацию обычно проводят при температуре от 20 до 120°C, предпочтительно от 40 до 85°C. Когда полимеризацию проводят в газовой фазе, рабочее давление находится обычно в интервале 0,5-10 МПа,

предпочтительно в интервале 1-5 МПа. При полимеризации в массе рабочее давление находится обычно в интервале 1-6 МПа, предпочтительно в интервале 1,5-4 МПа. В соответствии с одним предпочтительным способом гетерофазные композиции, содержащие кристаллическую часть с высокой текучестью, получают сначала полимеризацией в жидком мономере, предпочтительно в реакторе с циркуляцией пропилена в присутствии количеств водорода, дающих возможность получить изотактический полимер пропилена с MFR выше 50 г/10 мин, затем на последующей стадии этилен и пропилен или высшие альфа-олефины полимеризуют в газовой фазе с получением части сополимера, растворимой в ксилоле.

Катализатор по настоящему изобретению может быть использован как таковой в способе полимеризации при введении его непосредственно в реактор. В альтернативном варианте катализатор может быть предварительно полимеризован перед введением в первый полимеризационный реактор. Термин «форполимеризованный (преполимеризованный)», как используется в технике, означает катализатор, который был подвергнут стадии полимеризации при низкой степени конверсии. Согласно настоящему изобретению катализатор считается форполимеризованным, когда количество полученного полимера составляет от примерно 0,1 до примерно 1000 г на 1 г твердого каталитического компонента.

Форполимеризация может быть выполнена с α -олефинами, выбранными из той же группы олефинов, описанных выше. В частности, особенно предпочтительно форполимеризовать этилен или его смеси с одним или несколькими α -олефинами в количестве до 20 мол.%. Предпочтительно, конверсия форполимеризованного каталитического компонента составляет от примерно 0,2 г до примерно 500 г на 1 г твердого каталитического компонента.

Стадию форполимеризации можно осуществлять при температурах от 0 до 80°C, предпочтительно от 5 до 50°C, в жидкой или газовой фазе. Стадия форполимеризации может быть осуществлена в ряду как часть непрерывного способа полимеризации или отдельно в периодическом способе. Особенно предпочтительной является периодическая форполимеризация катализатора по изобретению с этиленом с получением количества полимера в интервале от 0,5 до 20 г на 1 г каталитического компонента.

Следующие примеры приведены для лучшей иллюстрации изобретения без его ограничения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК

Определение нерастворимых в ксилоле соединений

2,50 г полимера растворяют при перемешивании в 250 мл о-ксилола при 135°C в течение 30 минут, затем раствор охлаждают до 25°C и через 30 минут отфильтровывают нерастворимый полимер. Полученный раствор выпаривают в токе азота и остаток сушат и взвешивают с определением процентного содержания растворимого полимера, а затем, по разности, фракции, нерастворимой в ксилоле (%).

Скорость течения расплава (MFR)

MFR определяют в соответствии с ISO 1133 (230°C, 2,16 кг).

Показатель полидисперсности (ПП, PI)

Показатель полидисперсности определяют при температуре 200°C с использованием реометра с параллельными пластинами модели RMS-800, поставляемой RHEOMETRICS (США), при работе с частотой развертки, которая увеличивается от 0,1 рад/сек до 100 рад/сек. Значение показателя полидисперсности получают по модулю пересечения по уравнению:

$$PI=10^5/G_c,$$

в котором G_c представляет собой модуль пересечения, определенный как значение (выраженное в Па), при котором $G'=G''$, где G' представляет собой модуль накопления и G'' представляет собой модуль потерь.

Модуль упругости при изгибе

Модуль упругости при изгибе определяют согласно ISO 178.

Ударная прочность по Изоду

Ударную прочность по Изоду определяют согласно ISO 180/1A.

Определение текучести по спирали

Оценка текучести по спирали включает впрыск расплавленного полимера в центр полой спиральной формы и измерение общей длины затвердевшей смолы, чтобы определить, как далеко материал течет до того, как он затвердеет в определенных условиях давления и температуры.

Литьевая машина	SANDRETTO, серия 7190
Усилие смыкания	190 т
Диаметр шнека	50 мм
Максимальный объем впрыска	450 см ³
Толщина спирали	2,5 мм
Ширина спирали	12,7 мм
Температура плавления	230°C
Температура формы	40°C
Общее время цикла	31 секунда
Время охлаждения	20 секунд

Измерения текучести по спирали выполняют при четырех различных давлениях:

Давление, измеренное на машине
40 бар (4000 кПа)
80 бар (8000 кПа)

ПРИМЕРЫ

Методика общей полимеризации пропилена для твердого каталитического компонента, полученного по общей методике А

В 4-литровый автоклав, продутый потоком азота при 70°C в течение 2 часов, вводят в поток пропилена при 30°C 75 мл безводного гексана, содержащего 760 мг AlEt₃, трет-гексилтриметоксисилан (молярное соотношение TEAl/трет-гексилтриметоксисилан 20) и 10 мг твердого каталитического компонента. Автоклав закрывают. Вводят количество водорода, указанное в таблице 1, и затем при перемешивании подают 1,2 кг жидкого пропилена. В течение пяти минут повышают температуру до 70°C и при данной температуре проводят полимеризацию в течение двух часов.

Непрореагировавший пропилен удаляют, полимер извлекают и сушат при 70°C в вакууме в течение трех часов и затем взвешивают и анализируют для определения Mg остатков, по которым рассчитывают активность катализатора.

Методика полимеризации для получения гетерофазных сополимеров пропилена (В)

В полимеризационном реакторе с циркуляцией жидкого мономера получают гомополимер пропилена (компонент (А)) при подаче отдельно в непрерывном и постоянном потоке каталитического компонента в потоке пропилена, триэтилалюминия (TEAl), трет-гексилтриметоксисилана в качестве внешнего донора, водорода (используемого в качестве регулятора молекулярной массы) и пропилена с обеспечением условий, представленных в таблице 2.

Гомополимер пропилена, полученный в первом реакторе, выгружают в непрерывном потоке и после продувки непрореагировавших мономеров вводят в непрерывном потоке в газофазный полимеризационный реактор вместе с количественно постоянным потоком водорода, этилена и пропилена в газообразном состоянии, получая сополимер пропилен/этилен (компонент (В)). Условия полимеризации, молярное соотношение реагентов и состав полученных сополимеров показаны в таблице 2.

Частицы полимера, выходящие из конечного реактора, подвергают обработке паром для удаления реакционных мономеров и летучих веществ, а затем сушат.

Общая методика получения сферического аддукта

Начальное количество микросфероидального $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$ получают согласно способу, описанному в примере 2 WO 98/44009, но работая в большем масштабе и в условиях перемешивания, так чтобы получить аддукт, имеющий средний размер частиц 25 мкм.

Примеры 1-3

Получение твердого каталитического компонента

В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, продутую азотом, вводят при 0°C 250 мл $TiCl_4$. При перемешивании добавляют 10,0 г микросфероидального $MgCl_2 \cdot 1,8C_2H_5OH$ (полученного согласно способу, описанному в примере 2 USP 4399054, но работающему при 3000 об/мин вместо 10000 об/мин) и 9,1 ммоль диэтил 2,3-(диизопропил)сукцината. Температуру повышают до 100°C и поддерживают в течение 120 мин. Затем перемешивание прекращают, дают осесть твердому продукту и надосадочную жидкость сливают сифоном. Затем повторяют дважды следующие операции: добавляют 250 мл свежего $TiCl_4$, смесь подвергают взаимодействию при 120°C в течение 60 мин и сливают сифоном надосадочную жидкость. Твердое вещество промывают шесть раз безводным гексаном (6×100 мл) при 60°C.

Гомополимер пропилена получают путем проведения полимеризации в массе согласно общей методике полимеризации А. Конкретные условия полимеризации и характеристики полимера представлены в таблице 1.

Сравнительные примеры 1-2

Полимеризацию проводят в таких же условиях, как в примерах 1 и 3, с тем отличием, что вместо трет-гексилтриметоксисилана используют дициклопентилдиметоксисилан.

Примеры 4-5 и сравнительный пример 6

Гетерофазные композиции получают согласно общей методике полимеризации В с использованием такой же каталитической системы, как описано в примерах 1-3, для примеров 4 и 5, тогда как в сравнительном примере 6 используют каталитическую систему, описанную в примере 2 EP 728769. Конкретные условия полимеризации и характеристики полимера представлены в таблице 2.

Пример 7

Гетерофазную композицию получают в соответствии с общей методикой полимеризации В, используя такую же каталитическую систему, как описано в примерах 1-3, и большее количество водорода на первой стадии полимеризации. Конкретные условия полимеризации и характеристики полимера представлены в таблице 3.

					Таблица 1
Пример	1	2	3	Срав. пр. 1	Срав. пр. 2

H ₂ (см ³)	10000	15000	20000	10000	20000
MFR (г/10 мин)	100	190	340	45	161
Показатель полидисперсности	6,2	6,5	6,3	6,3	6,2
Активность (кг/г)	58	50	47	43,5	38,5

5

Таблица 2

Пример	4	5	Срав. пр. 6
Жидкофазная полимеризация			
T (°C)	75	70	80
H ₂			
MFR (г/10 мин)	115	250	250
Показатель полидисперсности	6,3	6,5	3,5
Нерастворимые в ксилоле соединения	97,5	97	нет данных
Газофазная сополимеризация этилена и пропилена			
мас.% сополимера В	23	21	20,5
мас.% C ₂ сополимера В	44	47	55
Конечная композиция			
Общий % C ₂	9,9	9,9	11,4
Растворимые в ксилоле соединения	21,9	21,7	18
MFR (г/10 мин)	39,5	75	100
Модуль упругости при изгибе (МПа)	1350	1235	1250
Ударная прочность по Изоду при 23°C	5,2	3,4	3,5
Текучесть по спирали			
40 бар (4000 кПа)		1125	1079
80 бар (8000 кПа)		1810	1690

25

Таблица 3

Пример	7
Жидкофазная полимеризация	
T (°C)	70
H ₂	
MFR (г/10 мин)	330
Показатель полидисперсности	6
Нерастворимые в ксилоле соединения	95,3
Газофазная сополимеризация этилена и пропилена	
мас.% сополимера В	22
мас.% C ₂ сополимера В	48
Конечная композиция	
Общий % C ₂	10,3
Растворимые в ксилоле соединения	22
MFR (г/10 мин)	115
Модуль упругости при изгибе (МПа)	1140
Ударная прочность по Изоду при 23°C	2,6

45

Формула изобретения

1. Способ получения полимеров пропилена, имеющих показатель полидисперсности выше 5 и значение индекса расплава, определенное согласно ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), выше 30 г/10 мин, осуществляемый в присутствии каталитической системы, включающей

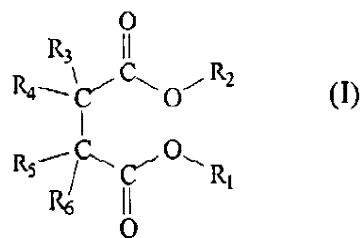
50

(а) твердый каталитический компонент, содержащий атомы Mg, Ti и галогена и электронодонорное соединение, выбранное из сукцинатов;

(b) алкилалюминиевый сокатализатор; и

(с) соединение кремния формулы $R_1Si(OR)_3$, в которой R_1 представляет собой разветвленный алкил и R представляет собой независимо C1-C10 алкил.

2. Способ по п.1, в котором электронодонорное соединение выбрано из сукцинатов формулы (I):



15 где радикалы R_1 и R_2 одинаковые или отличающиеся друг от друга представляют собой C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; радикалы R_3-R_6 одинаковые или отличающиеся друг от друга представляют собой водород или C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; и радикалы R_3-R_6 , которые присоединены к одному и тому же атому углерода, могут быть соединены вместе с образованием цикла.

25 3. Способ по п.1, в котором атомы Ti являются производными соединения титана, которое содержит по меньшей мере одну связь Ti-галоген, и атомы Mg являются производными хлорида магния.

4. Способ по п.1, в котором в соединении кремния (с) R представляет собой C1-C4 линейный алкил и группа R_1 представляет собой разветвленный алкил, который может быть соединен с атомом Si через углеродный атом, который может быть первичным, вторичным или третичным.

30 5. Способ по п.1, в котором соединением кремния (с) является трет-гексилтриметоксисилан.

6. Способ по п.1, в котором полимеры пропилена имеют скорость течения расплава выше 50 г/10 мин и показатель полидисперсности выше 5,3.

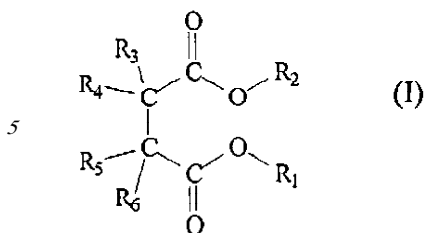
35 7. Способ получения композиции полимера пропилена, определенного согласно п.1, включающий на первой стадии (A) полимеризацию пропилена в присутствии водорода и каталитической системы, включающей (а) твердый каталитический компонент, содержащий атомы Mg, Ti и галогена и электронодонорное соединение, выбранное из сукцинатов; (b) алкилалюминиевый сокатализатор; и (с) соединение кремния формулы $R_1Si(OR)_3$, в которой R_1 представляет собой разветвленный алкил и R представляет собой независимо C1-C10 алкил, с получением полимера пропилена, имеющего фракцию, нерастворимую в ксилоле при комнатной температуре, выше 93 мас.%, и на второй стадии (B), осуществляемой в присутствии полимера пропилена, полученного на стадии (A), полимеризацию этилена и пропилена с получением сополимера этилена с пропиленом, имеющего растворимость в ксилоле при 45 комнатной температуре выше 50 мас.%.

8. Способ по п.7, в котором полимер пропилена, полученный на стадии (A), имеет скорость течения расплава выше 80 г/10 мин.

50 9. Способ по п.7, в котором соединением кремния (с) является трет-гексилтриметоксисилан.

10. Способ по п.7, в котором электронодонорное соединение выбрано из

сукцинатов формулы (I):



10 где радикалы R_1 и R_2 одинаковые или отличающиеся друг от друга представляют собой C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; радикалы R_3-R_6 одинаковые или отличающиеся друг от друга представляют собой водород или C_1-C_{20} линейную или

15 разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; и радикалы R_3-R_6 , которые присоединены к одному и тому же атому углерода, могут быть соединены вместе с образованием цикла.

20 11. Гетерофазные композиции, имеющие индекс расплава, определенный согласно ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), выше 100 г/10 мин, полученные способом по п.7, содержащие:

(А) 50-90 мас.% гомополимера пропилена или сополимера пропилена с другими олефинами, имеющего показатель полидисперсности выше 5, количество фракции, нерастворимой в ксилоле при комнатной температуре, выше 93 мас.% и индекс расплава (230°C, 2,16 кг) в интервале от 200 до 400 г/10 мин;

25

(В) 10-50 мас.% сополимера этилена с пропиленом или высшими альфа-олефинами, растворимого в ксилоле при комнатной температуре и содержащего от 20 до 80 мас.% этилена;

30 причем все процентные содержания относятся к сумме А и В.

35

40

45

50