

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034562**

(13) **B1**

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

- (45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.20
- (21) Номер заявки
201691284
- (22) Дата подачи заявки
2014.12.19
- (51) Int. Cl. **C08F 110/06** (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

- (31) **13199173.9; 14170833.9**
- (32) **2013.12.20; 2014.06.02**
- (33) **EP**
- (43) **2016.12.30**
- (86) **PCT/EP2014/078797**
- (87) **WO 2015/091983 2015.06.25**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA); САБИК
ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ Б.В. (NL)**
- (72) Изобретатель:
**Зейдевелд Мартин Александр,
Батинас-Гёртс Аурора Александра,
Букатов Геннадий Дмитриевич,
Сергеев Сергей Андреевич, Захаров
Владимир Александрович (NL)**
- (74) Представитель:
Трошина Л.Ю., Фелицына С.Б. (RU)
- (56) **US-A-4211670
DE-A1-1745117
WO-A1-2011106500
WO-A1-2012139897**

-
- (57) Изобретение относится к способу получения прокатализатора, подходящего для приготовления композиции катализатора для полимеризации олефинов. Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, который получен или может быть получен этим способом. Более того, изобретение относится к каталитической композиции для полимеризации олефинов, содержащей прокатализатор. Изобретение также относится к применению бензамида в качестве активатора при приготовлении нанесенного прокатализатора типа Циглера-Натта. Дополнительно изобретение относится к способу получения полиолефинов. Изобретение также относится к полиолефинам и гомополимеру полипропилена.
-

B1

034562

034562

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения прокатализатора, подходящего для приготовления композиции катализатора для полимеризации олефинов. Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, который получен или может быть получен этим способом. Более того, изобретение относится к каталитической композиции для полимеризации олефинов, содержащей прокатализатор. Изобретение также относится к применению бензамида в качестве активатора при приготовлении нанесенного прокатализатора типа Циглера-Натты. Дополнительно изобретение относится к способу получения полиолефинов. Изобретение также относится к полиолефинам и гомополимеру полипропилена.

Предшествующий уровень техники

Общеизвестны каталитические системы (или композиции катализаторов, используемые в этом изобретении как синонимы) и их компоненты, которые являются подходящими для получения полиолефинов. Один тип таких катализаторов обычно называют катализаторами Циглера-Натты. Термин "Циглера-Натты" известен из уровня техники, и обычно он относится к каталитическим системам, включающим катализатор, содержащий твердое соединение переходного металла (также обычно называется прокатализатором); металлоорганическое соединение (также обычно называется сокатализатором) и необязательно одно или нескольких соединений - доноров электронов (например, внешние доноры электронов).

Твердый катализатор, содержащий соединение переходного металла, содержит галид переходного металла (например, галид титана, галид хрома, галид гафния, галид циркония, или галид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или диоксида кремния). Обзор катализаторов такого типа приведен, например, в статье T. Pullukat и R. Hoff, Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, т. 3 и 4, с. 389-438, 1999. Получение указанного прокатализатора раскрыто, например, в документе WO 96/32427 A1. В патенте США № 4211670 A описан способ приготовления композиции трихлорида титана с улучшенной стереоспецифичностью для использования в качестве компонента катализатора при полимеризации пропилена. В документе DE 1745117 A1 описана каталитическая система для получения полиолефинов, причем в указанной каталитической системе содержится органическое соединение металла из групп I, II или III и галид переходного металла. В документе WO 2011/139897 раскрыт компонент пористого твердого катализатора, содержащего галид магния, соединение титана и по меньшей мере одно электронодонорное соединение простого 1,3-диэфира и по меньшей мере одно сукцинатное электронодонорное соединение. Недостатком уровня техники, цитированного выше, является то, что для определенной области применения активность прокатализатора является недостаточно высокой для приложений, где требуется узкое распределение молекулярной массы.

Однако в настоящее время существует потребность в полиолефинах, имеющих узкое распределение молекулярной массы, которые могут быть получены с высоким выходом. Таким образом, существует потребность в каталитических композициях, демонстрирующих улучшенные характеристики при полимеризации олефинов, особенно относительно повышенной активности и пониженного распределения молекулярной массы.

Сущность изобретения

Таким образом, целью изобретения является предоставление полиолефина, имеющего узкое распределение молекулярной массы, который может быть получен с высоким выходом.

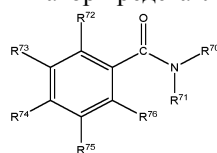
Дополнительной целью настоящего изобретения является получение прокатализатора для использования в каталитической композиции, которая демонстрирует улучшенные характеристики при полимеризации олефинов, особенно в связи с выходом.

Одна или несколько указанных выше целей настоящего изобретения достигаются с помощью различных аспектов настоящего изобретения.

Настоящее изобретение относится к активации твердого носителя - галида магния с помощью бензамидного активатора в сочетании с использованием внутреннего донора - простого 1,3-диэфира в прокатализаторе, что позволяет получить высокий выход, а также узкое распределение молекулярной массы.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что комбинированное применение бензамидного активатора и внутреннего донора - простого 1,3-диэфира в прокатализаторе, согласно настоящему изобретению, обеспечивает улучшенный выход в сочетании с узким распределением молекулярной массы.

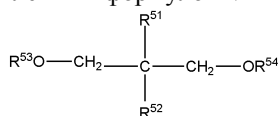
В первом аспекте изобретение относится к способу приготовления прокатализатора, подходящего для получения композиции катализатора для полимеризации олефина, причем указанный способ включает стадии получения носителя на основе магния, контактирование указанного носителя на основе магния с каталитическими частицами типа Циглера-Натты внутренним донором, (активированным) активатором, чтобы получить прокатализатор, где активатор представляет собой бензамид согласно формуле X



Формула X.

в которой каждый R⁷⁰ и R⁷¹ независимо выбирают из водорода или алкила, имеющего от 1 до 6 ато-

мов углерода, и каждый R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} независимо выбирают из водорода, гетероатома (предпочтительно галида), или группы углеводородного радикала, имеющего от 1 до 10 атомов углерода, выбранного, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; и где внутренний донор для прокатализатора выбирают из группы, состоящей из простых 1,3-диэфиров, представленных формулой VII



Формула VII,

в которой каждый R^{51} и R^{52} независимо выбирают из водорода или группы углеводородного радикала, выбранной, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; и

каждый R^{53} и R^{54} независимо представляет собой группу углеводородного радикала, имеющую от 1 до 10 атомов углерода, выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

В варианте осуществления указанного первого аспекта, способ включает в себя стадии:

A) предоставление указанного прокатализатора, полученного в способе, включающем стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ с алкокси- или арилоксисодержащим силановым соединением, чтобы получить первый промежуточный продукт реакции, который представляет собой твердое вещество $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, где R^4 является таким же, как R^1 , будучи линейной, разветвленной или циклической группой углеводородного радикала, независимо выбранной из алкильной или арильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; где указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и имеет от 1 до 20 атомов углерода; каждый X^4 и X^1 независимо выбирают из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; z находится в диапазоне больше чем 0 и меньше чем 2, то есть $0 < z < 2$; x находится в диапазоне больше чем 0 и меньше, чем 2, то есть $0 < x < 2$;

ii) контактирование твердого $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, полученного на стадии i), по меньшей мере с одним активирующим соединением формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, чтобы получить второй промежуточный продукт; в котором M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M означает металл, которым является Si; v означает валентность M^1 или M^2 ; w является меньше, чем v ; каждый R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; где указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов, и имеет от 1 до 20 атомов углерода;

iii) контактирование первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии i) или ii), с галогенсодержащим соединением титана, активатором и внутренним донором электронов согласно формуле VII, чтобы получить указанный прокатализатор.

Указанный полученный прокатализатор может быть использован для приготовления композиции катализатора путем сочетания прокатализатора по меньшей мере с одним внешним донором и предпочтительно с сокатализатором.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта, каждая группа углеводородного радикала R^{53} и R^{54} внутреннего донора имеет от 1 до 9 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Другими словами, группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 9, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Внутренний донор может быть выбран из группы, состоящей, например, из 1,3-диметоксипропана, 1,3-диэтоксипропана, 1,3-дибутоксипропана, 1-метокси-3-этоксипропана, 1-метокси-3-бутоксипропана, 1-метокси-3-циклогексоксипропана, 2,2-диметил-1,3-диметоксипропана, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропана, 2,2-ди-н-бутил-1,3-диметоксипропана, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана, 2-этил-2-н-бутил-1,3-диметоксипропана, 2-н-пропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропана, 2,2-диметил-1,3-диэтоксипропана, 2-н-пропил-2-циклогексил-1,3-диэтоксипропана, 2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропана, 2-изопропил-1,3-диметоксипропана, 2-н-бутил-1,3-диметоксипропана, 2-втор-бутил-1,3-диметоксипропана, 2-циклогексил-1,3-диметокси-пропана, 2-фенил-1,3-диэтоксипропана, 2-кумил-1,3-диэтоксипропана, 2-(2-фенилэтил)-1,3-диметоксипропана, 2-(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропана, 2-(пара-хлорфенил)-1,3-диметоксипропана, 2-(дифенилметил)-1,3-диметоксипропана, 2-(1-нафтил)-1,3-диметоксипропана, 2-(фторфенил)-1,3-диметоксипропана, 2-(1-декагидронафтил)-1,3-диметоксипропана, 2-(пара-трет-бутил-

фенил)-1,3-диметоксипропана, 2,2-дициклогексил-1,3-диметоксипропана, 2,2-ди-н-пропил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-н-пропил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-бензил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-этил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-фенил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана, 2,2-бис(пара-хлорфенил)-1,3-диметоксипропана, 2,2-бис(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-изобутил-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропана, 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропана, 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропана, 2,2-добензил-диметоксипропана, 2,2-бис(циклогексилметил)-1,3-диметоксипропана, 2,2-диизобутил-1,3-диэтоксипропана, 2,2-диизобутил-1,3-ди-н-бутоксипропана, 2-изобутил-2-изопропил-1,3-диметоксипропана, 2,2-ди-втор-бутил-1,3-диметоксипропана, 2,2-ди-трет-бутил-1,3-диметоксипропана, 2,2-ди-неопентил-1,3-диметоксипропана, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана, 2-фенил-2-бензил-1,3-диметоксипропана, 2-циклогексил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропана, 2-изопропил-2-(3,7-диметилоктил)-1,3-диметоксипропана, 2,2-диизопропил-1,3-диметоксипропана, 2-изопропил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропана, 2,2-диизопентил-1,3-диметоксипропана, изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропана, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропана, 2-н-гептил-2-н-пентил-1,3-диметоксипропана, 9,9-бис(метоксиметил)флуорена, 1,3-дициклогексил-2,2-бис(мет-оксиметил)пропана, 3,3-бис(метоксиметил)-2,5-диметилгексана, или любой комбинации из вышеуказанных, например, где внутренний донор выбирают из группы 1,3-дицикло-гексил-2,2-бис(метоксиметил)пропана, 3,3-бис(метоксиметил)-2,5-диметилгексана, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропана и любой их комбинации.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта внутренний донор представляет собой 9,9-бис(метоксиметил)флуорен.

В другом варианте осуществления первого аспекта в активаторе согласно формуле X по меньшей мере один из радикалов R^{70} и R^{71} является алкильной группой, в которой алкил имеет от 1 до 3 атомов углерода, предпочтительно, когда оба R^{70} и R^{71} представляют собой алкильные группы, более предпочтительно каждый радикал имеет от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно каждый радикал имеет от 1 до 3 атомов углерода.

В еще одном варианте осуществления первого аспекта активатор представляет собой N,N-диметилбензамид. В этом соединении оба R^{70} и R^{71} являются Cl алкильными группами, а именно металльными группами. Каждая из остальных групп R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} независимо представляет собой водород.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе, в количестве от 0,1 до 4 мас.%, что измеряется методом жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД).

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе в количестве от 0,1 до 3,5 мас.%, что измеряется методом ЖХВД.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе, в количестве от 0,1 до 3 мас.%, что измеряется методом ЖХВД. В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе в количестве от 0,1 до 2,5 мас.%, что измеряется методом ЖХВД.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе в количестве от 0,1 до 2,0 мас.%, что измеряется методом ЖХВД.

В дополнительном варианте осуществления первого аспекта бензамид присутствует в прокатализаторе, в количестве от 0,1 до 1,5 мас.%, что измеряется методом ЖХВД.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к прокатализатору, который получен или может быть получен по способу согласно первому аспекту изобретения. Указанный прокатализатор может быть использован для приготовления композиции катализатора, подходящей для полимеризации олефинов.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к прокатализатору, используемому в каталитической системе для полимеризации олефинов, причем указанный прокатализатор содержит бензамид согласно формуле X, в которой бензамид согласно формуле X присутствует в количестве от 0,1 до 3,5 мас.%, например в количестве от 0,1 до 3 мас.%, например в количестве от 0,1 до 2,5 мас.%, например от 0,1 до 2,0 мас.%, например от 0,1 до 1,5 мас.%, в расчете на прокатализатор, что измеряется методом ЖХВД, и внутренний донор, который выбирают из группы, состоящей из простых 1,3-диэфиров, представленных формулой VII.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к применению бензамида согласно формуле X в качестве активатора в приготовлении нанесенного прокатализатора Циглера-Натты, предпочтительно катализатора Циглера-Натты а на твердом носителе, более предпочтительно на твердом носителе на основе магния.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения полиолефинов, предпочтительно полипропилена, который включает в себя контактирование прокатализатора или композиции катализатора, которые описаны в изобретении по меньшей мере с одним олефином, и необязательно внешним донором, и/или необязательно с сокатализатором. Другими словами, способ приготовления

полиолефинов, предпочтительно полипропилена, включает в себя контактирование каталитической системы, содержащей прокатализатор согласно настоящему изобретению по меньшей мере с одним олефином.

Настоящее раскрытие кроме того описывает полиолефин, предпочтительно полипропилен, который может быть получен способом получения полиолефина, описанным здесь.

Настоящее раскрытие также описывает полиолефин, который имеет распределение молекулярной массы (M_w/M_n) меньше 5,0, например меньше 4,5, предпочтительно от 2 до 4,5, более предпочтительно от 3 до 4,5, более предпочтительно от 3,5 до 4,5, где величины M_w и M_n определены, как указанный ниже.

Настоящее раскрытие кроме того описывает гомополимер полипропилена (который является предпочтительным полиолефином, полученным или который может быть получен способом согласно изобретению), полученному путем суспензионной полимеризации, с использованием растворителя, предпочтительно гептана, имеющему

распределение молекулярной массы (M_w/M_n) меньше 5,0, например меньше 4,5, предпочтительно от 2 до 4,5, более предпочтительно от 3 до 4,5, более предпочтительно от 3,5 до 4,5, где величины M_w и M_n определены, как указано ниже;

скорость течения расплава выше 14, например в диапазоне от 14 до 1000, где скорость течения расплава измеряется, как указано ниже;

массовый процент атактического полипропилена (АПП) меньше чем 1,5, предпочтительно меньше чем 1,0, где АПП измеряется, как указано ниже;

содержание растворимой в ксилоле фракции (XS) меньше чем 4,5 мас.%, где XS измеряется, как указано ниже.

Эти аспекты и варианты осуществления более подробно будут описаны ниже.

Осуществление изобретения

При использовании в каталитической системе, прокатализатор согласно настоящему изобретению имеет то преимущество, что обеспечивает отличный выход. Кроме того, полиолефины, полученные с использованием катализатора согласно настоящему изобретению, обладают узким РММ.

Следующие определения используются в настоящем описании и формуле изобретения для того, чтобы определить сформулированный предмет изобретения. Подразумевается, что другие термины, не цитируемые ниже, имеют общепринятый смысл в этой области техники.

Определения

Термин "катализатор Циглера-Натты", который используется в настоящем изобретении, означает: твердый катализатор, содержащий соединение переходного металла, включая галид переходного металла, выбранный из галида титана, галида хрома, галида гафния, галида циркония, и галида ванадия, нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение диоксида кремния).

Выражения "каталитические частицы Циглера-Натты" или "каталитические частицы", которые используются в настоящем изобретении, означают: что частицы, содержащие переходный металл, включают галид переходного металла, выбранный из галида титана, галида хрома, галида гафния, галида циркония и галида ванадия.

Термины "внутренний донор", или "внутренний донор электронов", или "ID", которые используются в настоящем изобретении, означают: электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N). Указанный ID используется как реагент при получении твердого прокатализатора. Обычно внутренний донор описывается в уровне техники для приготовления твердой нанесенной каталитической системы Циглера-Натты для полимеризации олефинов; то есть путем контактирования магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором.

Термины "внешний донор", или "внешний донор электронов", или "ED", которые используются в настоящем изобретении, означают электронодонорное соединение, применяемое в качестве реагента при полимеризации олефинов. ED представляет собой соединение, добавляемое независимо от прокатализатора. Внешний донор не добавляют в ходе формирования прокатализатора. Он содержит по меньшей мере одну функциональную группу, которая способна отдавать по меньшей мере одну пару электронов атому металла. ED может влиять на характеристики катализатора; не ограничивающими примерами характеристик являются влияние на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих 3 или больше атомов углерода, восприимчивость к водороду, восприимчивость к этилену, случайный характер внедрения сомономеров и производительность катализатора.

Термин "активатор", который используется в настоящем изобретении, означает: электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N), которое используется при синтезе прокатализатора, до добавления или одновременно с добавлением внутреннего донора.

Термин "активирующее соединение", который используется в настоящем изобретении, означает соединение, которое используется для активации твердого носителя, до контактирования его с каталитическими частицами.

Термины "модификатор", или "модификатор из группы 13, или переходный металл", которые ис-

пользуются в настоящем изобретении, означают металлический модификатор, содержащий металл, выбранный из металлов группы 13 периодической таблицы элементов IUPAC и переходных металлов. Когда в описании используются термины металлический модификатор или модификатор на основе металла, это означает модификатор из группы 13 или переходного металла.

Термины "прокатализатор" и "компонент катализатора", которые используются в настоящем изобретении, имеют одинаковое значение: обычно это компонент композиции катализатора, содержащий твердый носитель, каталитические частицы, содержащие переходный металл, и необязательно один или несколько внутренних доноров.

Термин "галид", который используется в настоящем изобретении, означает ион, выбранный из группы: фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или йодид (I-).

Термин "галоген", который используется в настоящем изобретении, означает атом, выбранный из группы: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br) или йод (I).

Термин "гетероатом", который используется в настоящем изобретении, означает: атом, отличающийся от атомов углерода или водорода. Однако при использовании в изобретении, если не указано другое, такое как ниже, когда используется выражение "один или несколько гетероатомов", это означает один или несколько из следующих: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S или Si.

Выражение "гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC", которое используется в настоящем изобретении, означает гетероатом, выбранный из B, Al, Ga, In, Tl [группа 13], Si, Ge, Sn, Pb [группа 14], N, P, As, Sb, Bi [группа 15], O, S, Se, Te, Po [группа 16], F, Cl, Br, I, At [группа 17].

Термин "углеводородный радикал", который используется в настоящем изобретении, означает заместитель, содержащий водород и атом углерода, или линейный, разветвленный или циклический, насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал, такой как алкильный, алкенильный, алкадиенильный, алициклический радикал, такой как циклоалкил, циклоалкадиенил, циклоалкенил; ароматический радикал, такой как моноциклический или полициклический ароматический радикал, а также их комбинации, такие как алкарил и аралкил.

Термин "замещенный углеводородный радикал", который используется в настоящем изобретении, означает: группу углеводородного радикала, который замещен одной или несколькими замещающими группами неуглеводородного радикала. Не ограничивающим примером заместителя - неуглеводородного радикала является гетероатом. Примерами являются алкоксикарбонильные (а именно карбоксилатные) группы. Когда в настоящем изобретении используется термин "углеводородный радикал", он также может быть "замещенным углеводородным радикалом", если не указано другое.

Термин "алкил", который используется в настоящем изобретении, означает: алкильную группу, которая является функциональной группой, или боковую цепь, состоящую из атомов углерода и водорода, имеющую только одинарные связи. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной и может быть незамещенной или замещенной. Она может содержать или не содержит гетероатомы, такие как кислород (O), азот (N), фосфор (P), кремний (Si) или сера (S). Кроме того, алкильная группа включает в себя аралкильную группу, в которой один или несколько атомов водорода при алкильной группе замещены арильными группами.

Термин "арил", который используется в настоящем изобретении, означает: арильную группу, которая является функциональной группой, или боковой цепью, произведенной из ароматического кольца. Арильная группа может быть незамещенной или замещенной линейными или разветвленными группами углеводородных радикалов. Она может содержать или не содержит гетероатомы, такие как кислород (O), азот (N), фосфор (P), кремний (Si) или сера (S). Арильная группа также может включать алкарильные группы, в которых один или несколько атомов водорода в ароматическом кольце замещены алкильными группами.

Термины "алкоксид" или "алкокси", которые используются в настоящем изобретении, означают функциональную группу, или боковую цепь, полученную из алкилированного спирта. Она содержит алкил, связанный с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термины "арилоксид" или "арилокси" или "феноксид", которые используются в настоящем изобретении, означают: функциональную группу, или боковую цепь, полученную из арилового спирта. Она содержит арил, связанный с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термины "реактив Гриньяра" или "соединение Гриньяра", которые используются в настоящем изобретении, означают: соединение или смесь соединений формулы $R^4_zMgX^{4-2z}$ (значения R^4 , z , и X^4 определены ниже) или это соединение может быть комплексом, имеющим более крупные кластеры Mg, например $R_4Mg_3Cl_2$.

Термин "полимер", который используется в настоящем изобретении, означает: химическое соединение, содержащее повторяющиеся структурные блоки, где структурные блоки представляют собой мономеры.

Термин "олефин", который используется в настоящем изобретении, означает алкен.

Термины "полимер на основе олефина" или "полиолефин", которые используются в настоящем изобретении, означают полимер из одного или нескольких алкенов.

Термин "полимер на основе пропилена", который используется в настоящем изобретении, означает полимер пропилена и необязательного сомономера.

Термин "полипропилен", который используется в настоящем изобретении, означает полимер пропилена.

Термин "сополимер", который используется в настоящем изобретении, означает полимер, полученный из двух или больше различных мономеров.

Термин "мономер", который используется в настоящем изобретении, означает химическое соединение, которое может подвергаться полимеризации.

Термин "термопластичный", который используется в настоящем изобретении, означает способный размягчаться или плавиться при нагревании и снова затвердевать при охлаждении.

Термин "полимерная композиция", который используется в настоящем изобретении, означает смесь или из двух, или более полимеров, или из одного или нескольких полимеров и одной или нескольких добавок.

Термины " M_w " и " M_n " в контексте настоящего изобретения означают отношение средневесовой молекулярной массы M_w и среднечисловой молекулярной массы M_n образца, которые измеряются согласно ASTM D6474-12.

Термин "PDI" в контексте настоящего изобретения означает отношение средневесовой молекулярной массы M_w и среднечисловой молекулярной массы M_n образца, что измеряется согласно ASTM D6474-12. Используемые в изобретении термины "PDI" и "показатель полидисперсности" являются взаимозаменяемыми.

Термин "PMM" в контексте настоящего изобретения означает распределение молекулярной массы образца, которое представлено отношением средневесовой молекулярной массы M_w и среднечисловой молекулярной массы M_n образца, что измеряется согласно ASTM D6474-12. Используемые в изобретении термины "PMM" и "распределение молекулярной массы" являются взаимозаменяемыми.

Термин "XS", который используется в настоящем изобретении, означает растворимую в ксилоле фракцию, исходя из процента полимера, который не осаждается при охлаждении раствора полимера в ксилоле; указанный раствор полимера подвергается обработке в условиях кипячения, с охлаждением от температуры кипячения, которая равна температуре кипения ксилола, до 25°C. Показатель XS определяют согласно стандарту ASTM D5492-10. Используемые в изобретении термины "XS" и "растворимая в ксилоле фракция" являются взаимозаменяемыми.

Термин "условия полимеризации", который используется в настоящем изобретении, означает параметры температуры и давления внутри реактора полимеризации, подходящие для стимуляции полимеризации между прокатализатором и олефином с образованием желательного полимера. Эти условия зависят от типа используемой полимеризации.

Термины "производительность" или "выход", которые используются в настоящем изобретении, означают количество полимера (в кг), полученного на 1 г композиции катализатора, потребляемого в реакторе полимеризации за 1 ч, если не указано другое.

Используемое в настоящем изобретении обозначение "АПП" означает атактический полипропилен. Используемое в контексте настоящего изобретения выражение "процент по массе АПП" означает процент полипропилена от общего количества полипропилена, полученного в процессе суспензионной полимеризации, который удерживается в растворителе, например конкретно в гексане, который применяется в указанном процессе суспензионной полимеризации. Процент по массе АПП можно определить по следующей методике: отбирается количество А потока продукта из указанного процесса суспензионной полимеризации. Это количество А отфильтровывают с использованием фильтра, имеющего диаметр пор в диапазоне между 10 и 16 мкм, чтобы получить фильтрат Y и количество полимера по массе x, причем указанное количество полимера по массе x, представляет собой количество материала, которое остается на фильтре. Указанный фильтрат Y высушивают на паровой бане и затем в вакууме при 60°C, чтобы получить сухую массу АПП массой z. Процент по массе АПП (мас.%) рассчитывают по формуле

$$APP \text{ (in wt\%)} = \frac{z}{z + x} * 100\%$$

Используемый в настоящем изобретении термин "MFR" означает массовую скорость течения расплава, которая измеряется согласно ISO 1133:2005, при 230°C, под нагрузкой 2,16 кг. Используемые в описании термины "MFR", "скорость течения расплава" и "массовая скорость течения расплава" являются взаимозаменяемыми.

Термин "насыпная плотность", используемый в настоящем изобретении, означает массу на единицу объема материала, включая пустоты, имеющиеся в испытуемом материале. Насыпная плотность измеряется как кажущаяся плотность согласно ASTM D1895-96, повторно утверждён 2010-e1, метод испытания А.

В контексте настоящего изобретения "средний размер частиц" или " d_{50} " означает статистическое среднее распределение размера частиц, что измеряется согласно ISO 13320:2009, где средний размер частиц обозначается как x_{50} или d_{50} .

В контексте настоящего изобретения "диапазон значений" представляет собой показатель ширины

распределения размера частиц, что измеряется согласно ISO 13320:2009. Диапазон значений рассчитывается по формуле

$$\text{Диапазон значений} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}},$$

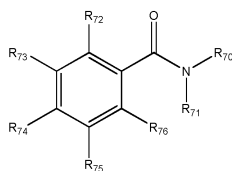
где величина d_{90} равна x_{90} , определенная в ISO 13320:2009, d_{10} равна x_{10} , определенная в ISO 13320:2009, и d_{50} равна x_{50} , определенная в ISO 13320:2009.

Если не указано другое, когда утверждается, что любая группа R является "независимо выбранной из," это означает, что, когда несколько одинаковых групп R присутствуют в молекуле, они могут иметь одинаковое значение или они могут иметь неодинаковое значение. Например, для соединения R_2M , в котором R независимо выбирают из этила или метила, обе группы R могут быть этилом, обе группы R могут быть метилом, или одна группа R может быть этилом, а другая группа R может быть метилом.

Настоящее изобретение описано ниже более подробно. Все варианты осуществления, описанные в связи с одним аспектом настоящего изобретения, также применимы к другим аспектам изобретения, если не указано другое.

Как указано выше, комбинация i) активации твёрдого носителя с использованием бензамида согласно настоящему изобретению и ii) использование внутреннего донора-простого 1,3-диэфира обеспечивает улучшенный выход при полимеризации, и приводит к полиолефинам, обладающим узким РММ.

Используемый в настоящем изобретении бензамидный активатор имеет структуру согласно формуле X



Формула X

В формуле X каждый R^{70} и R^{71} независимо выбирают из водорода или алкила, указанный алкил имеет от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода. Более предпочтительно каждый R^{70} и R^{71} независимо выбирают из водорода или метила. В варианте осуществления по меньшей мере один из R^{70} и R^{71} является алкилом, предпочтительно метилом, а другой из R^{70} и R^{71} предпочтительно является водородом. В варианте осуществления каждый из R^{70} и R^{71} представляет собой алкил, предпочтительно метил. В варианте осуществления каждый из R^{70} и R^{71} означает водород.

В формуле X каждый R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} независимо выбирают из водорода, гетероатома (предпочтительно галид), или группы углеводородного радикала, имеющего от 1 до 10 атомов углерода, выбранного, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Более предпочтительно каждый R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} представляет собой водород.

Подходящие, не ограничивающие примеры "бензамидов" включают бензамид (оба радикала R^{70} и R^{71} означают водород и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} представляет собой водород), также обозначенный как ВА-2Н, или метилбензамид (R^{70} означает водород; R^{71} является метилом и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} представляет собой водород), также обозначенный как ВА-НМе, или диметилбензамид (R^{70} и R^{71} представляют собой метил и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} означает водород), также обозначенный как ВА-2Ме.

Другие примеры включают моноэтилбензамид, диэтилбензамид, метилэтилбензамид, 2-(трифторметил)бензамид, N,N-диметил-2-(трифторметил)бензамид, 3-(трифторметил)бензамид, N,N-диметил-3-(трифторметил)бензамид, 2,4-дигидрокси-N-(2-гидроксиэтил)бензамид, N-(1Н-бензотриазол-1-илметил)бензамид, 1-(4-этилбензоил)пиперазин, 1-бензоилпиперидин.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что, когда бензамидный активатор добавляют в ходе первой стадии процесса (стадия I этапа С, как указано ниже) вместе с каталитическими частицами или непосредственно после добавления каталитических частиц (например, в течение 5 мин), достигается еще большее увеличение выхода по сравнению с выходом, когда активатор добавляют в ходе стадии II или стадии III процесса, как указано ниже. Поэтому предпочтительно добавляют активатор в ходе первой стадии следующего шага: iii) контактирование первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии i) или ii), с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов согласно формуле VII, чтобы получить указанный прокатализатор. Кроме того, возможно, что проводится дополнительная стадия iv) и дополнительная стадия v) после стадии iii), в этом случае или внутренний донор, и/или активатор также можно добавлять в ходе стадии v).

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что бензамидный активатор, имеющий две алкиль-

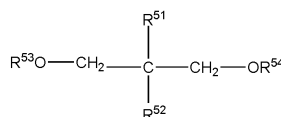
ных группы (например, диметилбензамид или диэтилбензамид, предпочтительно диметилбензамид), обеспечивает еще большее увеличение выхода, чем или бензамид, или моноалкилбензамид.

Без связи с какой-либо конкретной теорией авторы изобретения полагают, что тот факт, что наиболее эффективная активация достигается, когда бензамидный активатор добавляют в ходе первой стадии, имеет следующую причину. Предполагается, что бензамидный активатор может связывать каталитические частицы, и позднее он замещается внутренним донором, когда добавляется внутренний донор.

Кроме того, настоящее изобретение включает внутренний донор в прокатализаторе. Без связи с какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что внутренний донор электронов способствует регулярному формированию активных центров, и таким образом, повышается стереоселективность катализатора.

Предпочтительно используются, так называемые, не содержащие фталата внутренние доноры, поскольку все более жесткое государственное регулирование приближается к максимальному содержанию фталатов в полимерах. Это приводит к возрастающему спросу на прокатализаторы, не содержащие фталатов. В контексте настоящего изобретения, выражения "фталат практически отсутствует" или "не содержащий фталата" означают, что имеется содержание фталата меньше чем, например, 150 м.д., в качестве альтернативы меньше чем, например, 100 м.д., в качестве альтернативы меньше чем, например, 50 м.д., в качестве альтернативы, например, меньше чем 20 м.д.

Внутренний донор, использованный в настоящем изобретении, представляет собой "простой диэфир" или соединение 1,3-ди(гидрокарбоксо)пропан, необязательно замещенный в положении -2, который представлен формулой VII



Формула VII

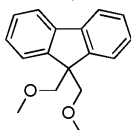
В формуле VII каждый R^{51} и R^{52} независимо выбирают из водорода или группы углеводородного радикала, выбранной, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Подходящие примеры групп углеводородного радикала включают алкил-, циклоалкил-, алкенил-, алкадиенил-, циклоалкенил-, циклоалкадиенил-, арил-, аралкильные, алкиларильные и алкильные группы.

В формуле VII каждый R^{53} и R^{54} независимо выбирают из группы углеводородного радикала, например, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие примеры диалкилдиэфирных соединений включают 1,3-диметоксипропан, 1,3-диэтоксипропан, 1,3-дибутоксипропан, 1-метокси-3-этоксипропан, 1-метокси-3-бутоксипропан, 1-метокси-3-циклогексоксипропан, 2,2-диметил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-этил-2-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-н-пропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диметил-1,3-диэтоксипропан, 2-н-пропил-2-циклогексил-1,3-диэтоксипропан, 2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-втор-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-циклогексил-1,3-диметоксипропан, 2-фенил-1,3-диэтоксипропан, 2-кумил-1,3-диэтоксипропан, 2-(2-фенилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(пара-хлорфенил)-1,3-диметоксипропан, 2-(дифенилметил)-1,3-диметоксипропан, 2-(1-нафтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(фторфенил)-1,3-диметоксипропан, 2-(1-декагидронафтил)-1,3-диметоксипропан, 2-(пара-трет-бутилфенил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклогексил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-н-пропил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-н-пропил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-бензил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-этил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-фенил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(п-хлорфенил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(2-циклогексилэтил)-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-изобутил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-(2-этилгексил)-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропан, 2,2-добензил-1,3-диметоксипропан, 2,2-бис(циклогексилметил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диэтоксипропан, 2,2-диизобутила-1,3-

ди-н-бутоксипропан, 2-изобутил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-втор-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-трет-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-динеопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, 2-фенил-2-бензил-1,3-диметоксипропан, 2-циклогексил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-(3,7-диметилоктил)-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизопропил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-н-гептил-2-н-пентил-1,3-диметоксипропан, 9,9-бис-(метоксиметил)флуорен, 1,3-дициклогексил-2,2-бис(метоксиметил)пропан, 3,3-бис(метоксиметил)-2,5-диметилгексан, или любые комбинации предшествующих соединений. В варианте осуществления внутренним донором электронов является 1,3-дициклогексил-2,2-бис(метоксиметил)пропан, 3,3-бис(метоксиметил)-2,5-диметилгексан, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан и их комбинации.

Примерами предпочтительных простых эфиров являются 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан и 9,9-бис(метоксиметил)флуорен



Настоящее изобретение относится к катализатору типа Циглера-Натта.

Прокатализатор типа Циглера-Натты обычно содержит твердый носитель, каталитические частицы, содержащие переходный металл, и один или несколько внутренних доноров и один или несколько активаторов. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе, содержащей прокатализатор типа Циглера-Натты, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов. Термин "катализатор Циглера-Натты" известен из уровня техники.

Твердый катализатор, содержащий соединение переходного металла содержит галид переходного металла (например, галид титана, галид хрома, галид гафния, галид циркония, галид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например соединение магния или соединение диоксида кремния). Конкретные примеры нескольких типов катализаторов Циглера-Натта описаны ниже.

Предпочтительно настоящее изобретение относится к так называемому катализатору TiNo; способ по пункту 2 относится к так называемому катализатору TiNo (см. также ниже обсуждение этапов A-D). Он представляет собой катализатор на основе магния с нанесенным галидом титана, необязательно содержащий один или несколько внутренних доноров.

В патенте EP 1273595 фирмы Vorealis Technology описан способ получения прокатализатора полимеризации олефина в виде частиц, имеющих заданный диапазон размеров; указанный способ включает: приготовление раствора комплекса металла из группы IIa и донора электронов путем взаимодействия соединения указанного металла с указанным донором электронов или его предшественником в реакционной среде органической жидкости; взаимодействие указанного комплекса в растворе по меньшей мере с одним соединением переходного металла, чтобы получить эмульсию, дисперсная фаза которой содержит больше чем 50 мол.% металла из группы IIa в указанном комплексе; поддержание среднего размера частиц указанной дисперсной фазы в диапазоне от 10 до 200 мкм с помощью перемешивания в присутствии стабилизатора эмульсии и затвердевания указанных частиц и извлечение, промывка и сушка указанных частиц, чтобы получить указанный прокатализатор.

В патенте EP 0019330 фирмы Dow описана композиция катализатора типа Циглера-Натты. Указанная композиция катализатора полимеризации олефинов получается с использованием способа, который включает в себя: а) продукт взаимодействия алюминий-органического соединения и донора электронов, и б) твердое вещество, которое получают путем галогенирования соединения магния, имеющего формулу MgR^1R^2 , в которой R^1 является алкильной, арильной, алкоксидной или арилоксидной группой и R^2 представляет собой алкил, арил, алкоксид или арилоксидную группу или галоген, контактирует с галидом четырехвалентного титана в присутствии галоидуглеводорода, и контактирование галоидированного продукта с четырехвалентным соединением титана. Этот способ получения, описанный в EP 0019330, введен как ссылка.

В примерах патента США 5093415 фирмы Dow раскрыт усовершенствованный способ приготовления прокатализатора. Указанный способ включает взаимодействие между тетрахлоридом титана, диизобутилфталатом и диэксидом магния, чтобы получить твердое вещество. Затем это твердое вещество суспендируют с тетрахлоридом титана в растворителе и добавляют фталоилхлорид. Реакционную смесь нагревают, чтобы получить твердое вещество, которое повторно суспендируют в растворителе с тетрахлоридом титана. Снова нагревают смесь и собирают твердое вещество. Еще раз суспендируют твердое вещество в растворе тетрахлорида титана, чтобы получить катализатор. Примеры патента США 5093415 введены как ссылка.

В примере 2 патента США 68251462 фирмы Dow описан другой усовершенствованный способ получения катализатора. Указанный способ включает взаимодействие в растворе между тетрахлоридом

титана с предшествующей композицией, приготовленной путем взаимодействия диоксида магния, тетраоксида титана, и тетрахлорида титана в смеси ортокрезола, этанола и хлорбензола, и этилбензоата в качестве донора электронов. Эту смесь нагревают и извлекают твёрдое вещество. К твёрдому тетрахлориду титана добавляют растворитель и бензоилхлорид. Эту смесь нагревают, чтобы получить твёрдый продукт. Повторяют последнюю стадию. Образовавшийся твёрдый прокатализатор обрабатывают, чтобы получить катализатор. Пример 2 в патенте США 6825146 введён как ссылка.

В патенте США 4771024 (столбец 10, строка 61 до столбца 11, строка 9) описано приготовление катализатора. Раздел "получение катализатора на диоксиде кремния" введён в настоящее изобретение как ссылка. Этот способ включает сочетание высушенного диоксида кремния с карбонизированным раствором магния (в раствор диоксид магния в этаноле барботируют CO_2). Растворитель выпаривают при 85°C . Образовавшееся твёрдое вещество промывают и добавляют к растворителю вместе с этилбензоатом смесь 50:50 тетрахлорида титана и хлорбензола. Смесь нагревают до 100°C и жидкость фильтруют. Снова добавляют TiCl_4 и хлорбензол, с последующим нагреванием и фильтрацией. Проводят окончательное добавление TiCl_4 , хлорбензола и бензоилхлорида, с последующим нагреванием и фильтрацией. После промывки получают катализатор.

В документе WO 03/068828 раскрыт способ получения компонента катализатора на странице 91- "Приготовление твёрдого компонента катализатора"; этот способ введён в настоящее изобретение как ссылка. Хлорид магния, толуол, эпoxисилхлорпропан и трибутилфосфат в атмосфере азота добавляют в реактор, с последующим нагреванием. Затем добавляют фталевый ангидрид. Раствор охлаждают до -25°C и по каплям добавляют TiCl_4 , с последующим нагреванием. В качестве внутреннего донора добавляют (дibenzoат 1,3-дифенил-1,3-пропиленгликоля, дibenzoат 2-метил-1,3-дифенил-1,3-пропиленгликоля, дипропионат 1,3-дифенил-1,3-пропиленгликоля или дипропионат 1,3-дифенил-2-метил-1,3-пропиленгликоля) и после перемешивания получают твёрдое вещество, которое промывают. Это твёрдое вещество дважды обрабатывают раствором TiCl_4 в толуоле, с последующей промывкой, чтобы получить компонент катализатора.

В патенте США 4866022 раскрыт компонент катализатора, который содержит продукт, полученный путем: А. Формируется раствор магнийсодержащих частиц из карбоната магния или карбоксилата магния; В. Из указанного магнийсодержащего раствора осаждаются частицы твёрдого вещества путем обработки галидом переходного металла и органическим силаном, имеющим формулу: $\text{R}_n\text{SiR}'_{4-n}$, в которой $n =$ от 0 до 4 и где R означает водород или алкил, галоидалкил или арильный радикал, содержащий от одного до приблизительно десяти атомов углерода, или галоидсилильный радикал, или галоидалкилсилильный радикал, содержащий от одного до приблизительно восьми атомов углерода, и R' представляет собой группу OR или галоген; С. Повторное осаждение указанных твёрдых частиц из смеси, содержащей циклический эфир; и D. Обработка повторно осажденных частиц соединением переходного металла и донором электронов. Этот способ приготовления катализатора введён в настоящее изобретение как ссылка.

Прокатализатор может быть получен любым способом, известным из уровня техники.

Кроме того, прокатализатор может быть получен, как описано в документе WO 96/32426A; в этом документе раскрыт способ полимеризации пропилена с использованием катализатора, содержащего компонент катализатора, полученный путем контактирования соединения с формулой $\text{Mg}(\text{OAlk})_x\text{Cl}_y$, где x больше чем 0 и меньше, чем 2, y равен $2-x$ и каждый Alk независимо представляет собой алкильную группу, с тетраалкоксидом титана, и/или спиртом в присутствии инертного диспергирующего агента, чтобы получить промежуточный реакционный продукт, причем этот промежуточный реакционный продукт контактирует с тетрахлоридом титана в присутствии внутреннего донора, которым является ди-*n*-бутилфталат (DBP).

Предпочтительно прокатализатор типа Циглера-Натты, в каталитической системе согласно настоящему изобретению, получают по способу, который описан в документе WO 2007/134851 A1. Этот способ относится к так называемому катализатору TiNo . В примере 1 этот способ раскрыт более подробно. Пример 1, включая все вспомогательные примеры (IA-IE) документа WO 2007/134851 A1, введён в настоящее изобретение. Более подробно различные варианты осуществления описаны, начиная со страницы 3, строка 29 до стр. 14, строка 29 документа WO 2007/134851 A1. Эти варианты осуществления введены в настоящее изобретение как ссылка.

В следующей части описания будут рассмотрены различные стадии и этапы способа получения прокатализатора согласно варианту осуществления настоящего изобретения. Этот способ приводит к так называемому прокатализатору TiNo , который рассмотрен в пункте 2.

Способ получения прокатализатора, согласно варианту осуществления настоящего изобретения, включает в себя следующие этапы:

этап А): приготовление твёрдого носителя для прокатализатора;

этап В): необязательная активация указанного твёрдого носителя, полученного на этапе А), с использованием одного или нескольких активирующих соединений, чтобы получить активированный твёрдый носитель;

этап С): контактирование указанного твёрдого носителя, полученного на этапе А), или указанного активированного носителя, полученного на этапе В), с каталитическими частицами, где этап С) включает

одну из следующих операций:

* контактирование указанного твёрдого носителя, полученного на этапе А), или указанного активированного носителя, полученного на этапе В), с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами, чтобы получить указанный прокатализатор; или

* контактирование указанного твёрдого носителя, полученного на этапе А), или указанного активированного носителя, полученного на этапе В), с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами, чтобы получить промежуточный продукт; или

* контактирование указанного твёрдого носителя, полученного на этапе А), или указанного активированного носителя, полученного на этапе В), с каталитическими частицами и активатором, чтобы получить промежуточный продукт;

необязательно этап D: модификация указанного промежуточного продукта, полученного на этапе С), где этап D) включает одну из следующих операций:

* модификация указанного промежуточного продукта, полученного на этапе С), модификатором из группы 13 или переходным металлом, в случае использования внутреннего донора в ходе этапа С), для того, чтобы получить прокатализатор;

* модификация указанного промежуточного продукта, полученного на этапе С), модификатором из группы 13 или переходным металлом и одним или несколькими внутренними донорами, в случае использования активатора в ходе этапа С), для того, чтобы получить прокатализатор. В варианте осуществления этап С) включает в себя несколько стадий, из которых по меньшей мере одну проводят после этапа D, если этот этап D присутствует. В настоящем изобретении активатор всегда должен присутствовать на этапе С). При проведении этапа D) активатор может быть использован на стадии этапа С), до или после этапа D).

Полученный таким образом прокатализатор может быть использован при полимеризации олефинов с использованием внешнего донора и сокатализатора.

Различные стадии, использованные для получения катализатора согласно настоящему изобретению (и уровня техники), более подробно описаны ниже.

Этап А. Приготовление твёрдого носителя для прокатализатора

В способе настоящего изобретения для приготовления прокатализатора предпочтительно используется магнийсодержащий носитель. Указанный магнийсодержащий носитель известен из уровня техники как типичный компонент прокатализатора Циглера-Натта. Эта стадия приготовления твёрдого носителя для катализатора является такой же, как в способе уровня техники. В следующем описании объясняется способ приготовления носителя на основе магния. Также могут быть использованы другие носители.

Синтез магнийсодержащих носителей, таких как галиды магния, алкилы магния и арилы магния, а также магний-алкоксидные и магнийарилоксидные соединения, для получения полиолефинов, особенно для получения полипропиленов, описаны, например, в документах US 4978648, WO 96/32427A1, WO 01/23441 A1, EP 1283222A1, EP 122214B1; US 5077357; US 5556820; US 4414132; US 5106806 и US 5077357; однако способ настоящего изобретения не ограничивается раскрытием в этих документах.

Предпочтительно способ получения твёрдого носителя для прокатализатора в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения включает в себя следующие стадии: стадия о), которая является необязательной, и стадия i).

Стадия о) приготовление реактива Гриньяра (необязательно)

Реактив Гриньяра, $R_z^4MgX^{4-2z}$, используемый на стадии i), может быть приготовлен путем контактирования металлического магния с алкилорганическим галидом R^4X^4 , как описано в документах WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1. Могут быть использованы все формы металлического магния, но предпочтительно используют тонко измельченный металлический магний, например порошок магния. Для того чтобы реакция прошла быстро, предпочтительно магний нагревают в атмосфере азота, до использования.

R^4 представляет собой группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкиларильной или алкоксикарбонильной групп, где указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической, и может быть замещенной или незамещенной; указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода или их комбинаций. Группа R^4 может содержать один или несколько гетероатомов.

X^4 выбирают из группы, состоящей из фторида (F^-), хлорида (Cl^-), бромиды (Br^-) или йодида (I^-). Величина z находится в диапазоне больше, чем 0 и меньше, чем 2: $0 < z < 2$.

Комбинации из двух или более органических галидов R^4X^4 также могут быть использованы.

Магний и алкилорганический галид R^4X^4 могут взаимодействовать друг с другом без использования отдельного диспергирующего агента; тогда органический галид R^4X^4 используется в избытке.

Кроме того, контакт органического галида R^4X^4 и магния может быть осуществлен с помощью инертного диспергирующего агента. Примерами таких диспергирующих агентов являются: алифатические, алициклические или ароматические диспергирующие агенты, содержащие от 4 вплоть до 20 атомов углерода.

Предпочтительно на этой стадии о) приготовления $R_z^4MgX^{4-2z}$ в реакционную смесь также добав-

ляют простой эфир. Примерами эфиров являются диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, диизобутиловый эфир, диизоамиловый эфир, диаллиловый эфир, тетрагидрофуран и анизол. Предпочтительно используются дибутиловый эфир и/или диизоамиловый эфир. Предпочтительно используется избыток хлорбензола в качестве органического галида R^4X^4 . Таким образом, хлорбензол выполняет функцию диспергирующего агента, а также органического галида R^4X^4 .

Соотношение органический галид/простой эфир влияет на активность прокатализатора. Например, объемное соотношение хлорбензол/дибутиловый эфир может изменяться от 75:25 до 35:65, предпочтительно от 70:30 до 50:50,

Может быть добавлено небольшое количество йода и/или алкилгалидов, для того чтобы взаимодействие между металлическим магнием и органическим галидом R^4X^4 протекало с большей скоростью. Примерами алкилгалидов являются бутилхлорид, бутилбромид и 1,2-дибромэтан. Когда органическим галидом R^4X^4 является алкилгалид, предпочтительно используется йод и 1,2-дибромэтан.

Температура реакции на стадии о) приготовления $R^4_zMgX^4_{2-z}$ обычно составляет от 20 до 150°C; время реакции обычно составляет от 0,5 до 20 ч. После завершения процесса приготовления $R^4_zMgX^4_{2-z}$, растворенный реакционный продукт может быть отделен от твердых остаточных продуктов. Реакционную смесь можно перемешивать. Специалист в этой области техники может определить скорость перемешивания, которая должна быть достаточной для смешивания реагентов.

Стадия i) взаимодействие реагента Гриньяра с силановым соединением

Стадия i): контактирование соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$, в котором R^4 , X^4 и z являются такими, как рассмотрено выше - с алкокси- или арилоксисодержащим силановым соединением, чтобы получить первый промежуточный продукт реакции. Указанный первый промежуточный продукт реакции представляет собой твердый магнийсодержащий носитель. Следует отметить, что выражение "алкокси- или арилоксисодержащий" означает содержащий группу OR^1 . Другими словами указанные алкокси- или арилоксисодержащие силановые соединения содержат по меньшей мере одну OR^1 группу. R^1 выбирают из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических групп углеводородного радикала, независимо выбранных из алкильной или арильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; где указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и имеет от 1 до 20 атомов углерода.

Таким образом, на стадии i) первый промежуточный продукт реакции получают путем контактирования следующих реагентов: *Реактив Гриньяра, который представляет собой соединение или смесь соединений формулы $R^4_zMgX^4_{2-z}$, и *алкокси- или арилоксисодержащее силановое соединение. Примеры этих реагентов раскрыты, например, в документах WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1.

Соединение $R^4_zMgX^4_{2-z}$, используемое в качестве исходного материала, также называется реактивом Гриньяра. В соединении $R^4_zMgX^4_{2-z}$ X предпочтительно является хлором или бромом, более предпочтительно хлором.

R^4 может быть алкилом, арилом, аралкилом, алкоксидом, феноксидом и т.д., или их смесями. Подходящие примеры группы R^4 представляют собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, гексил, циклогексил, октил, фенил, толил, ксиллил, мезитил, бензил, фенил, нафтил, тиенил, индолил. В предпочтительном варианте осуществления изобретения R^4 является ароматической группой, например фенильной группой.

Предпочтительно в качестве реагента Гриньяра $R^4_zMgX^4_{2-z}$, используемого на стадии i), применяется фенил-Гриньяр или бутил-Гриньяр. Выбор между фенил-Гриньяром или бутил-Гриньяром зависит от требований.

При использовании реагента Гриньяра имеется в виду соединение согласно формуле $R^4_zMgX^4_{2-z}$. Когда используется фенил-Гриньяр, имеется в виду соединение согласно формуле $R^4_zMgX^4_{2-z}$, где R^4 является фенилом, например, $PhMgCl$. Когда используется бутил-Гриньяр, имеется в виду соединение согласно формуле $R^4_zMgX^4_{2-z}$, где R^4 является бутилом, например, бутил $MgCl$ или н-бутил $MgCl$.

Преимущество использования реагента фенил-Гриньяр состоит в том, что он является более активным, чем бутил-Гриньяр. Предпочтительно при использовании реагента бутил-Гриньяр, с целью повышения активности проводится стадия активации с использованием алифатического спирта, такого как метанол. Указанная стадия активации может не потребоваться с использованием реагента фенил-Гриньяр. Недостатком использования реагента фенил-Гриньяр является то, что может присутствовать остаточный продукт - бензол и что этот реактив является более дорогим, и поэтому фенил-Гриньяр менее привлекателен для промышленности.

Преимущество использования реагента бутил-Гриньяр состоит в том, что он не содержит бензола и более привлекателен для промышленности в связи с низкой стоимостью. Недостатком использования реагента бутил-Гриньяр является то, что для достижения активности требуется стадия активации.

Способ получения прокатализатора согласно настоящему изобретению может быть осуществлен с использованием любого реагента Гриньяра, однако два указанных выше соединения являются наиболее предпочтительными.

В реактиве Гриньяра формулы $R^4_zMgX^4_{2-z}$ предпочтительно z имеет значение приблизительно от 0,5 до 1,5.

Соединение $R^4_zMgX^{4-2z}$ может быть приготовлено на необязательной стадии (стадия о), которая рассмотрена выше), предшествующей стадии i), или может быть приготовлено в другом процессе.

Однозначно отмечается возможность того, что реактив Гриньяра, используемый на стадии i), в качестве альтернативы может иметь другую структуру, например может быть комплексом. Указанные комплексы уже известны специалисту в этой области техники; конкретным примером таких комплексов является фенил₄Mg₃Cl₂.

Алкокси- или арилоксисодержащий силан, используемый на стадии i), предпочтительно является соединением или смесью соединений с общей формулой $Si(OR^5)_{4-n}R^6_n$, здесь необходимо отметить, что группа R^5 является такой же, как группа R^1 . Группа R^1 происходит из группы R^5 в ходе синтеза первого промежуточного продукта реакции.

R^5 является группой углеводородного радикала, независимо выбранной, например, из алкильной или арильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической.

Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, такую как, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил или гексил; наиболее предпочтительно группу выбирают из этила и метила.

R^6 представляет собой группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно, указанная группа углеводородного радикала представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, такую как, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил или циклопентил.

Значение n находится в диапазоне от 0 вплоть до 4, предпочтительно n имеет значение от 0 вплоть до и включая 1.

Примеры подходящих силановых соединений включают тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтрибутоксисилан, фенилтриэтоксисилан, диэтилдифеноксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, изобутилизопропилдиметоксисилан, фенилтриметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, трифторпропилметилдиметоксисилан, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, динорборнилдиметоксисилан, ди(н-пропил)диметоксисилан, ди(изопропил)диметоксисилан, ди(н-бутил)диметоксисилан и/или ди(изобутил)диметоксисилан.

Предпочтительно тетраэтоксисилан используется в качестве силанового соединения при приготовлении твердого Mg-содержащего соединения в ходе стадии i), в способе согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно на стадии i) силановое соединение и реактив Гриньяра одновременно вводятся в устройство смешения, что приводит к частицам первого промежуточного продукта реакции, имеющего выгодную морфологию. Например, это описано в документе WO 01/23441 A1. Здесь термин "морфология" относится не только к форме частиц твердого соединения Mg и полученного из него катализатора, но также к распределению частиц по размеру (также характеризуется как диапазон), содержанию тонкой фракции, текучести порошка, и насыпной плотности частиц катализатора. Более того, хорошо известно, что порошок полиолефина, полученный в процессе полимеризации с использованием каталитической системы на основе указанного прокатализатора, имеет морфологию, аналогичную прокатализатору (так называемый "матричный эффект"; например, см. S. van der Ven, "Полипропилен и другие полиолефины", Elsevier 1990, с. 8-10). Соответственно получаются почти круглые полимерные частицы с отношением длина/диаметр (L/D) меньше, чем 2 и с хорошей текучестью порошка.

Как рассмотрено выше, реагенты предпочтительно вводятся одновременно. Выражение "вводятся одновременно" означает, что введение реактива Гриньяра и силанового соединения осуществляется таким образом, что молярное отношение Mg/Si практически не изменяется во время введения указанных соединений в устройство смешения, как описано в документе WO 01/23441 A1.

Силановое соединение и реактив Гриньяра могут быть введены в устройство смешения непрерывно или периодически. Предпочтительно оба соединения непрерывно вводятся в устройство смешения.

Устройство смешения может иметь различные формы; это может быть устройство смешения, в котором силановое соединение заранее смешивается с реактивом Гриньяра, устройство смешения также может быть реактором с мешалкой, в котором протекает взаимодействие между указанными соединениями. Отдельные компоненты можно дозировать в устройство смешения с помощью перистальтических насосов.

Предпочтительно соединения заранее смешиваются до введения смеси в реактор на стадии i). Таким образом, формируется морфология прокатализатора, которая приводит к полимерным частицам с наилучшей морфологией (высокая насыпная плотность, узкое распределение частиц по размеру, (практическое) отсутствие мелких частиц, отличная текучесть).

Молярное отношение Si/Mg в ходе стадии i) может быть в диапазоне от 0,2 до 20.

Предпочтительно молярное отношение Si/Mg составляет от 0,4 до 1,0.

Время предварительного смешения реагентов на указанной выше стадии реакции может изменяться в широких пределах, например от 0,1 до 300 с. Предпочтительно предварительное смешение осуществляется в течение 1 до 50 с.

Температура в ходе стадии предварительного смешения реагентов конкретно не является критической, и, например, может изменяться от 0 до 80°C; предпочтительно температура составляет от 10 до 50°C.

Взаимодействие между указанными реагентами может происходить, например, при температуре от -20 до 100°C; например при температуре от 0 до 80°C. Время реакции составляет, например, от 1 до 5 ч.

Скорость перемешивания в ходе реакции зависит от типа используемого реактора и от масштаба используемого реактора. Специалист в этой области техники может определить скорость перемешивания. В качестве не ограничивающего примера, смешение может быть осуществлено при скорости перемешивания от 250 до 300 об/мин. В варианте осуществления, с использованием лопастной мешалки скорость перемешивания составляет от 220 до 280 об/мин, а при использовании пропеллерной мешалки скорость перемешивания составляет от 270 до 330 об/мин. В ходе реакции скорость мешалки может увеличиваться, например, в ходе дозирования скорость перемешивания может увеличиваться каждый час на 20-30 об/мин.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный путем взаимодействия между силановым соединением и реактивом Гриньяра, обычно очищают путем декантирования или фильтрации, с последующей промывкой инертным растворителем, например, углеводородным растворителем, имеющим, например, 1-20 атомов углерода, подобным пентану, изопентану, гексану или гептану. Твердый продукт можно хранить и в дальнейшем использовать в виде суспензии в указанном инертном растворителе. В качестве альтернативы, продукт можно высушить, предпочтительно частично высушить и предпочтительно в мягких условиях; например, при температуре и давлении окружающей среды.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный по указанной стадии i), может включать соединение формулы $Mg(OR^1)_x X^{1-2-x}$, в которой

R^1 представляет собой группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно группу выбирают из этила и метила.

X^1 выбирают из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-). Предпочтительно X^1 представляет собой хлорид или бромид и более предпочтительно X^1 является хлоридом.

Величина x находится в диапазоне больше, чем 0 и меньше, чем 2: $0 < x < 2$. Предпочтительно x имеет значение от 0,5 до 1,5.

Этап В. Активация указанного твердого носителя для катализатора

Процесс активации указанного твердого носителя включает в себя следующую стадию ii). Этот этап может включать одну или несколько стадий.

Стадия ii) активация твердого соединения магния

Стадия ii) контактирование твердого $Mg(OR^1)_x X^{1-2-x}$ по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и металл-алкоксидными соединениями формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой

R^2 представляет собой группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной

или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, такую как, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил или гексил; наиболее предпочтительно выбранную из этила и метила.

R^3 представляет собой группу углеводородного радикала, независимо выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода; наиболее предпочтительно выбранной из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор-бутила, изобутила, трет-бутила и циклопентила.

M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; v означает валентность M^1 ; M^2 означает металл, которым является Si; v означает валентность M^2 и w является меньше, чем v .

Доноры электронов и соединения формул $M(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ и $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ в изобретении также называются активирующими соединениями.

На этой стадии могут быть использованы или один, или оба типа активирующих соединений (а именно, активирующие доноры электронов или алкоксиды металлов).

Преимущество использования указанной стадии активации до контактирования твёрдого носителя с галогенсодержащим соединением титана (технологический этап C) заключается в том, что получается более высокий выход полиолефинов на грамм прокатализатора. Кроме того, благодаря указанной стадии активации, также увеличивается восприимчивость каталитической системы к этилену при сополимеризации пропилена и этилена. Эта стадия активации подробно описана в документе WO 2007/134851 настоящего Заявителя.

Примеры подходящих активирующих доноров электронов, которые могут быть использованы на стадии ii), известны специалисту в этой области техники и описаны ниже в изобретении, то есть включают карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, эфиры карбоновых кислот, галиды карбоновых кислот, спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды, нитрилы, альдегиды, алкоксиды, сульфонамиды, тиоэфиры, тиоэфиры кислот и другие органические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, таких как азот, кислород, сера и/или фосфор.

Предпочтительно в качестве активирующего донора электронов на стадии ii) используется спирт. Более предпочтительно спирт представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический спирт, имеющий 1-12 атомов углерода. Еще более предпочтительно спирт выбирают из метанола, этанола, бутанола, изобутанола, гексанола, ксиленола и бензилового спирта. Наиболее предпочтительно спирт является этанолом или метанолом, предпочтительно этанолом.

Подходящие карбоновые кислоты в качестве активирующего донора электронов могут быть алифатическими или (частично) ароматическими. Примеры включают муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, изобутановую кислоту, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, винную кислоту, циклогексановую монокарбоновую кислоту, цис-1,2-циклогександикарбоновую кислоту, фенилкарбоновую кислоту, толуолкарбоновую кислоту, нафталинкарбоновую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту и/или тримеллитовую кислоту.

В качестве примеров ангидридов карбоновых кислот могут быть упомянуты ангидриды указанных выше карбоновых кислот, такие как, например, ангидрид уксусной кислоты, ангидрид масляной кислоты и ангидрид метакриловой кислоты.

Подходящими примерами эфиров вышеупомянутых карбоновых кислот являются формиаты, например бутилформиат; ацетаты, например этилацетат и бутилацетат; акрилаты, например этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат; бензоаты, например метилбензоат и этилбензоат; метилпаратолуат; этиловый эфир нафталиновой кислоты и фталаты, например монометилфталат, дибутилфталат, диизобутилфталат, диаллилфталат и/или дифенилфталат.

Примеры подходящих галидов карбоновых кислот в качестве активирующих доноров электронов представляют собой галиды вышеупомянутых карбоновых кислот, например ацетилхлорид, ацетилбромид, пропионилхлорид, бутаноилхлорид, бутаноилиодид, бензоилбромид, пара-толуилхлорид и/или фталонилдихлорид.

Подходящие спирты представляют собой линейные или разветвленные алифатические спирты с 1-

12 атомами углерода, или ароматические спирты. Примеры включают метанол, этанол, бутанол, изобутанол, гексанол, ксиленол и бензиловый спирт. Эти спирты могут быть использованы индивидуально или в комбинации. Предпочтительно, спирт представляет собой этанол или гексанол.

Примеры подходящих простых эфиров представляют собой диэфиры, такие как 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан и/или 9,9-бис(метоксиметил)флуорен. Кроме того, могут быть использованы циклические эфиры, подобные тетрагидрофурану (ТГФ), или триэфиры.

Подходящие примеры других органических соединений, содержащих гетероатом, для применения в качестве активирующих доноров электронов, включают 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 2,6-диметилпиперидин, пиридин, 2-метилпиридин, 4-метилпиридин, имидазол, бензонитрил, анилин, диэтиламин, дибутиламин, диметилацетамид, тиофенол, 2-метилтиофен, изопропилмеркаптан, диэтилтиоэфир, дифенилтиоэфир, тетрагидрофуран, диоксан, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, анизол, ацетон, трифенилфосфин, трифенилфосфит, диэтилфосфат и/или дифенилфосфат.

Примеры подходящих металлалкоксидов для использования на стадии ii) представляют собой алкоксиды металлов формул: $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ и $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которых M^1 , M^2 , R^2 , R^3 , v и w имеют значение, определенное выше. Кроме того, R^2 и R^3 могут быть ароматическими углеводородными группами, необязательно замещенными, например, алкильными группами, и могут содержать, например, от 6 до 20 атомов углерода. Заместители R^2 и R^3 предпочтительно содержат 1-12 или 1-8 атомов углерода. В предпочтительных вариантах осуществления R^2 и R^3 представляют собой этил, пропил или бутил; более предпочтительно все группы являются этильными группами.

Предпочтительно, M^1 в указанном активирующем соединении представляет собой Ti или Si. Кремнийсодержащие соединения, подходящие в качестве активирующих соединений, являются такими же, как указано выше для стадии i).

Предпочтительно w имеет значение 0, причем активирующее соединение является, например, тетраалкоксидом титана, содержащим в сумме 4-32 атомов углерода в четырех алкоксигруппах. Четыре алкоксидные группы в соединении могут быть одинаковыми или могут независимо отличаться. Предпочтительно по меньшей мере одна из алкоксигрупп в соединении является этоксигруппой. Более предпочтительно это соединение представляет собой тетраалкоксид, такой как тетраэтоксид титана.

Для приготовления прокатализатора в предпочтительном способе может быть использовано одно активирующее соединение, но также может быть использована смесь из двух или более соединений.

Комбинация соединения $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ с донором электронов является предпочтительной в качестве активирующего соединения для того, чтобы получить каталитическую систему, которая, например, демонстрирует высокую активность, причем на восприимчивость системы к этилену можно влиять путем подбора внутреннего донора; это особенно выгодно при приготовлении сополимеров, например пропилена и этилена.

Предпочтительно соединения на основе титана, например тетраэтоксид титана, используются вместе со спиртом, подобным этанолу или гексанолу, или с эфирным соединением кислоты, подобным этилацетату, этилбензоату или эфиру фталевой кислоты, или вместе с простым эфиром, подобным дибутиловому эфиру, или с пиридином.

Если на стадии ii) используются два или больше активирующих соединений, то последовательность их добавления не является критической, но может влиять на характеристики катализатора в зависимости от используемых соединений. Специалист в этой области техники сможет оптимизировать последовательность их добавления, выполнив несколько экспериментов. Соединения стадии ii) можно добавлять совместно или последовательно.

Предпочтительно сначала добавляют электронодонорное соединение к соединению с формулой $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, куда потом добавляют соединение формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, как определяется в описании. Предпочтительно каждое активирующее соединение добавляют медленно, например в течение 0,1-6 ч, предпочтительно 0,5-4 ч, наиболее предпочтительно в течение 1-2,5 ч.

Первый промежуточный продукт реакции, который получается на стадии i), может контактировать (когда используется больше чем одно активирующее соединение) в любой последовательности с активирующими соединениями. В одном варианте осуществления активирующий донор электронов сначала добавляют в первый промежуточный продукт реакции и затем добавляют соединение $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$; при такой последовательности добавления агломерация твердых частиц не наблюдается. Предпочтительно каждое соединение на стадии ii) добавляют медленно, например в течение 0,1-6 ч, предпочтительно 0,5-4 ч, наиболее предпочтительно в течение 1-2,5 ч.

Молярное отношение активирующего соединения к $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$ может изменяться в широких пределах, например от 0,02 до 1,0. Предпочтительно молярное отношение составляет от 0,05 до 0,5, более предпочтительно от 0,06 до 0,4, или даже от 0,07 до 0,2.

Температура на стадии ii) может находиться в диапазоне от -20 до 70°C, предпочтительно от -10 до 50°C, более предпочтительно в диапазоне от -5 до 40°C и наиболее предпочтительно в диапазоне от 0 до 30°C.

Предпочтительно по меньшей мере один из компонентов реакции дозируется во времени, напри-

мер, в течение от 0,1 до 6, предпочтительно от 0,5 до 4 ч, более предпочтительно в течение 1-2,5 ч.

Время реакции по окончании добавления активирующих соединений предпочтительно составляет от 0 до 3 ч.

Скорость перемешивания в ходе взаимодействия зависит от типа используемого реактора и от масштаба используемого реактора. Специалист в этой области техники может определить скорость перемешивания, которая должна быть достаточной для смешивания реагентов.

Инертный диспергирующий агент, используемый на стадии ii), предпочтительно является углеводородным растворителем. Диспергирующий агент может быть, например, алифатическим или ароматическим углеводородом с 1-20 атомами углерода. Предпочтительно диспергирующий агент представляет собой алифатический углеводород, более предпочтительно пентан, изопентан, гексан или гептан, при этом гептан является наиболее предпочтительным.

Исходя из твердого Mg-содержащего продукта с контролируемой морфологией, полученного на стадии i), указанная морфология не подвергается отрицательному влиянию в ходе обработки активирующим соединением на стадии ii). Считается, что твердый второй промежуточный продукт реакции, полученный на стадии ii), является аддуктом Mg-содержащего соединения и, по меньшей мере, одного активирующего соединения, определенного в стадии ii), и еще обладающего контролируемой морфологией.

Полученный второй промежуточный продукт реакции, после стадии ii), может быть твердым веществом, и в последующем его можно промывать, предпочтительно растворителем, который также используется в качестве инертного диспергирующего агента; затем продукт сохраняют и в дальнейшем используют в виде суспензии в указанном инертном растворителе. В качестве альтернативы, продукт можно высушить, предпочтительно частично высушить, предпочтительно медленно и в мягких условиях; например, при температуре и давлении окружающей среды.

Этап С. Контактное взаимодействие указанного твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами, и/или необязательно с активатором

Этап С - контактирование твердого носителя с каталитическими частицами, активатором и внутренними донорами.

Эта стадия может иметь различные формы, такие как i) контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами и необязательно с активатором, чтобы получить промежуточный продукт, ii) контактирование твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами и необязательно с активатором, чтобы получить прокатализатор. В случае, если на этапе С активатор не используется, активатор используется в ходе стадии v) на этапе D, рассмотренном ниже.

Контактирование твердого носителя с каталитическими частицами может включать несколько стадий (например, I, II и/или III). В течение каждой из этих последовательных стадий твердый носитель контактирует с указанными каталитическими частицами.

Другими словами, добавление или взаимодействие указанных каталитических частиц можно повторять один или несколько раз. В ходе этих стадий могут быть использованы одинаковые или различные каталитические частицы.

По меньшей мере, в течение этих стадий твердый носитель дополнительно контактирует с 1,3-дизфирным внутренним донором. В течение одной из указанных стадий твердый носитель дополнительно контактирует с бензамидным активатором.

Эти стадии можно подразделить на этап С (например, стадия iii) и этап D (например, стадия v) или стадии v-a) и v-b). Возможно, что этап С содержит одну или несколько стадий и что этап D также содержит одну или несколько стадий.

Например, в ходе стадии I, на этапе С (стадия iii) твердый носитель (первый промежуточный продукт) или активированный твердый носитель (второй промежуточный продукт) сначала контактирует с указанными каталитическими частицами и в последующем необязательно с одним или несколькими внутренними донорами. Когда имеется вторая стадия, в ходе стадии II (или этап С, или этап D), промежуточный продукт, полученный на стадии I, может контактировать с дополнительными каталитическими частицами, которые могут быть такими же или отличаться от каталитических частиц, добавленных во время первой стадии, и необязательно с одним или несколькими внутренними донорами и необязательно с активатором.

В случае наличия трех стадий в варианте осуществления стадия III представляет собой стадию v) этапа D, который предпочтительно является повторением стадии I или может включать контактирование продукта, полученного на этапе II, с обеими каталитическими частицами (которые могут быть одинаковыми или различными, как указано выше) и с одним или несколькими внутренними донорами. Другими словами, внутренний донор может быть добавлен в течение каждой из этих стадий или в течение двух или больше из указанных стадий. Когда внутренний донор добавляют в ходе нескольких стадий, внутренние доноры могут быть одинаковыми или различными. В варианте осуществления стадия I является стадией iii) этапа С, стадия II является стадией v-a) этапа D, и стадия III представляет собой стадию v-b) этапа D.

Согласно настоящему изобретению активатор может быть добавлен или в ходе стадии I, или стадии II, или стадии III (то есть или на этапе C, или на этапе D или на обоих этапах). Активатор также может быть добавлен в ходе нескольких стадий. Однако активатор должен присутствовать, по меньшей мере, в ходе одной из стадий.

Предпочтительно этап C включает следующую стадию iii).

Стадия iii) взаимодействие твёрдого носителя с галидом переходного металла

Стадия iii) представляет собой взаимодействие твёрдого носителя с галидом переходного металла (например, с галидом титана, хрома, гафния, циркония или ванадия), но предпочтительно с галидом титана. На этой стадии твёрдый носитель контактирует с каталитическими частицами. В последующем описании описан только процесс для прокатализатора Циглера-Натты на основе титана, однако изобретение также применимо к другим типам прокатализатора Циглера-Натты.

Стадия iii): представляет собой контактирование первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии i) или ii), с галогенсодержащим соединением титана и с внутренним донором электронов или активатором, чтобы получить третий промежуточный продукт.

Стадия iii) может быть осуществлена после стадии i) с первым промежуточным продуктом или после стадии ii) со вторым промежуточным продуктом.

На стадии iii) молярное отношение переходного металла к магнию предпочтительно составляет от 10 до 100, наиболее предпочтительно, от 10 до 50.

Внутренний донор электронов может присутствовать в ходе стадии iii). Кроме того, могут быть использованы смеси внутренних доноров электронов. Примеры внутренних доноров электронов описаны ниже. Согласно настоящему изобретению присутствует по меньшей мере один 1,3-диэфирный внутренний донор.

Молярное отношение внутреннего донора электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например от 0,02 до 0,75. Предпочтительно указанное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,4; более предпочтительно от 0,1 до 0,4 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,3.

В ходе контактирования первого или второго промежуточного продукта с галогенсодержащим соединением титана, предпочтительно используется инертный диспергирующий агент. Предпочтительно диспергирующий агент выбирают таким образом, чтобы практически все образовавшиеся побочные продукты растворялись в диспергирующем агенте. Подходящие диспергирующие агенты включают, например, алифатические и ароматические углеводороды и галоидированные ароматические растворители, например, содержащие 4-20 атомов углерода. Примеры включают толуол, ксилол, бензол, гептан, о-хлортолуол и хлорбензол.

Температура реакции в ходе стадии iii) предпочтительно составляет от 0 до 150°C, более предпочтительно от 50 до 150°C и более предпочтительно от 100 до 140°C. Наиболее предпочтительно температура реакции составляет от 110 до 125°C.

Время реакции в ходе стадии iii) предпочтительно составляет от 10 мин до 10 ч. В случае наличия нескольких стадий для каждой стадии время реакции может составлять от 10 мин до 10 ч. Специалист в этой области техники может определить время реакции с учетом типа и масштаба используемого реактора и прокатализатора.

Скорость перемешивания в ходе взаимодействия зависит от типа используемого реактора и от масштаба используемого реактора. Специалист в этой области техники может определить скорость перемешивания, которая должна быть достаточной для смешивания реагентов.

Полученный продукт реакции можно промыть, обычно инертным алифатическим или ароматическим углеводородом, или галоидированным ароматическим соединением, чтобы получить прокатализатор изобретения. По желанию, реакцию и последующие стадии очистки можно повторять один или несколько раз. Предпочтительно окончательную промывку проводят алифатическим углеводородом, получая взвешенный или, по меньшей мере, частично высушенный прокатализатор, как описано выше для других стадий.

Активатор также присутствует в ходе этапа C или в ходе этапа D и используется, по меньшей мере, в течение одной стадии контактирования твердого носителя или промежуточного продукта с каталитическими частицами. Если активатор присутствует в ходе этапа C, что является предпочтительным, молярное отношение активатора к магнию может изменяться в широких пределах, например от 0,02 до 0,5. Предпочтительно указанное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,4; более предпочтительно от 0,1 до 0,3 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2.

Этап D. Модификация указанного катализатора модификатором на основе металла

Этот этап D является необязательным для настоящего изобретения. В предпочтительном способе модифицирования нанесенного катализатора этот этап включает стадию iv) модифицирование третьего промежуточного продукта металлом-модификатором, чтобы получить модифицированный промежуточный продукт.

После стадии iv) (если она проводится) на дополнительной стадии промежуточный продукт контактирует с каталитическими частицами (другими словами, дополнительная стадия):

Стадия v) контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта с галидом

титана и необязательно с одним или несколькими внутренними донорами и/или активаторами, чтобы получить прокатализатор согласно изобретению. В случае, когда в ходе этапа С активатор не используется, активатор используется в ходе стадии v) этапа D.

Полагают, что порядок добавления, а именно последовательность первой стадии iv) и затем стадии v), является весьма важным для формирования надлежащих кластеров металлов группы 13 или переходного металла и титана с образованием модифицированных и более активных каталитических центров.

Каждая из указанных стадий более подробно описана ниже.

Следует отметить, что стадии iii), iv) и v) (а именно, этапы С и D) предпочтительно проводятся в том же самом реакторе, а именно в той же реакционной смеси, непосредственно одна за другой.

Предпочтительно стадия iv) проводится непосредственно после стадии iii) в том же самом реакторе. Предпочтительно стадия v) проводится непосредственно после стадии iv) в том же самом реакторе.

Стадия iv) модификация металлом из группы 13 или переходным металлом

Модификация металлом из группы 13 или переходным металлом, предпочтительно алюминием, обеспечивает присутствие металла из группы 13 или переходного металла в прокатализаторе, дополнительно к магнию (из твёрдого носителя) и титану (из обработки титаном).

Без связи с какой-либо конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что возможное объяснение заключается в том, что в присутствии металла группы 13 или переходного металла увеличивается реакционная способность активных центров, и поэтому повышается выход полимера.

Стадия iv) включает в себя модифицирование третьего промежуточного продукта, полученного на стадии iii), модификатором, имеющим формулу $M(p)X_p$, предпочтительно MX_3 , в котором M представляет собой металл, выбранный из группы 13 и переходных металлов периодической системы элементов IUPAC, p означает степень окисления металла M, и где X представляет собой галид, чтобы получить модифицированный промежуточный продукт. В случае, когда степень окисления M, например, алюминия равна трем, M(p) означает Al(III), и имеются три одновалентных галида X, например $AlCl_3$ или AlF_3 . В случае, когда степень окисления M, например, меди равна двум, M(p) означает Cu(II) и имеются два одновалентных галида X, $CuBr_2$ или $CuCl_2$.

Предпочтительно стадию iv) проводят непосредственно после стадии iii), более предпочтительно в том же самом реакторе и предпочтительно в той же реакционной смеси. В варианте осуществления смесь трихлорида алюминия и растворителя, например, хлорбензола, добавляют в реактор после проведения стадии iii). После завершения реакции, твёрдому веществу дают осадиться, что может быть достигнуто или путем декантирования или фильтрации, с необязательной очисткой, или суспензия продукта в растворителе может быть использована на следующей стадии, а именно на стадии v).

Предпочтительно металлический модификатор выбран из группы алюминиевых модификаторов (например, галиды алюминия), борные модификаторы (например, галиды бора), галлиевые модификаторы (например, галиды галлия), цинковые модификаторы (например, галиды цинка), медные модификаторы (например, галиды меди), таллиевые модификаторы (например, галиды таллия), индиевые модификаторы (например, галиды индия), ванадиевые модификаторы (например, галиды ванадия), хромовые модификаторы (например, галиды хрома) и железные модификаторы (например, галиды железа).

Примерами подходящих модификаторов являются трихлорид алюминия, трибромид алюминия, трийодид алюминия, трифторид алюминия, трихлорид бора, трибромид бора, трийодид бора, трифторид бора, трихлорид галлия, трибромид галлия, трийодид галлия, трифторид галлия, дихлорид цинка, дибромид цинка, диiodид цинка, дифторид цинка, дихлорид меди, дибромид меди, диiodид меди, дифторид меди, хлорид меди, бромид меди, йодид меди, фторид меди, трихлорид таллия, трибромид таллия, трийодид таллия, трифторид таллия, хлорид таллия, бромид таллия, йодид таллия, фторид таллия, трихлорид индия, трибромид индия, трийодид индия, трифторид индия, трихлорид ванадия, трибромид ванадия, трийодид ванадия, трифторид ванадия, трихлорид хрома, дихлорид хрома, трибромид хрома, дибромид хрома, дихлорид железа, трихлорид железа, трибромид железа, дихлорид железа, трийодид железа, диiodид железа, трифторид железа и дифторид железа.

Количество галида металла, добавленное в ходе стадии iv), может изменяться в соответствии с желательным количеством металла, присутствующего в прокатализаторе. Например, это количество изменяется от 0,1 до 5 мас.% в расчете на общую массу носителя, предпочтительно от 0,5 до 1,5 мас.%.

Предпочтительно галид металла смешивается с растворителем до добавления в реакционную смесь. Растворитель для этой стадии может быть выбран, например, из алифатических и ароматических углеводородов и галоидированных ароматических растворителей, имеющих, например, 4-20 атомов углерода. Примеры включают толуол, ксилол, бензол, декан, о-хлортолуол и хлорбензол. Растворитель также может быть смесью из двух или больше растворителей.

Продолжительность стадии модификации может изменяться от 1 до 120 мин, предпочтительно от 40 до 80 мин, более предпочтительно от 50 до 70 мин. Указанное время зависит от концентрации модификатора, температуры, типа использованного растворителя и др.

Стадия модификации предпочтительно проводится при повышенной температуре (например, от 50 до 120°C, предпочтительно от 90 до 110°C).

Стадия модификации может быть проведена при перемешивании. Скорость перемешивания в ходе

взаимодействия зависит (в числе прочих) от типа применяемого реактора и от масштаба используемого реактора. Специалист в этой области техники сможет определить скорость перемешивания. В качестве не ограничивающего примера, смешивание может осуществляться при скорости перемешивания от 100 до 400 об/мин, предпочтительно от 150 до 300 об/мин, более предпочтительно приблизительно 200 об/мин.

Отношение массы галида металла к объему растворителя на стадии iv) находится в диапазоне от 0,01 до 0,1 на 5,0-100 мл.

Модифицированный промежуточный продукт находится в растворителе. Продукт может храниться в этом растворителе, после чего следующая стадия v) проводится непосредственно. Однако продукт может быть выделен и/или очищен. Твёрдому веществу дают осадиться, прекращая перемешивание. Жидкость над осадком можно удалить путем декантирования. В качестве альтернативы, также возможна фильтрация суспензии. Твёрдый продукт можно промыть один или несколько раз тем же растворителем, который использовался в ходе взаимодействия, или другим растворителем, выбранным из той же группы, что описана выше. Твёрдое вещество можно снова суспендировать или можно высушить, или частично высушить для хранения.

После этой стадии проводится стадия v) для того, чтобы получить прокатализатор согласно настоящему изобретению.

Стадия v) обработка промежуточного продукта титанатом

Эта стадия весьма подобна стадии iii). Эта стадия относится к дополнительной обработке титанатом модифицированного промежуточного продукта. Она представляет собой дополнительную стадию контактирования с каталитическими частицами (а именно, обработку титанатом в этом варианте осуществления).

Стадия v) представляет собой контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с галогенсодержащим соединением титана, чтобы получить прокатализатор согласно настоящему изобретению. Когда активатор, но не внутренний донор, используется в ходе стадии iii), тогда внутренний донор используется в ходе стадии v).

Стадию v) предпочтительно проводят непосредственно после стадии iv), более предпочтительно в том же самом реакторе и предпочтительно в той же реакционной смеси.

В варианте осуществления в конце стадии iv) или в начале стадии v) жидкость над осадком удаляют из твёрдого модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с помощью фильтрации, или путем декантирования. К оставшемуся твёрдому веществу может быть добавлена смесь галида титана (например, тетрахлорид) и растворителя (например, хлорбензол). В последующем реакционную смесь выдерживают при повышенной температуре (например, от 100 до 130°C, такой как 115°C) в течение определенного периода времени (например, от 10 до 120 мин, такого как от 20 до 60 мин, например 30 мин). После этого твёрдому веществу дают осадиться, прекращая перемешивание.

Молярное отношение переходного металла к магнию предпочтительно составляет от 10 до 100, наиболее предпочтительно от 10 до 50.

Необязательно внутренний донор электронов также присутствует на этой стадии. Кроме того, могут быть использованы смеси внутреннего донора электронов. Примеры внутреннего донора электронов описаны выше. Молярное отношение внутреннего донора электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например от 0,02 до 0,75. Предпочтительно указанное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,4; более предпочтительно от 0,1 до 0,4 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,3.

Растворитель для этой стадии может быть выбран, например, из алифатических и ароматических углеводородов и галогенированных ароматических растворителей, например, имеющих 4-20 атомов углерода. Растворитель также может быть смесью из двух или больше растворителей.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанная стадия v) повторяется, другими словами, жидкость над осадком удаляют, как описано выше, и добавляют смесь галида титана (например, тетрахлорида) и растворителя (например, хлорбензола). Взаимодействие продолжается при повышенной температуре в течение определенного времени, которое может быть таким же или отличается от времени реализации стадии v) в первый раз.

Эта стадия может быть проведена при перемешивании. Скорость перемешивания в ходе взаимодействия зависит от типа используемого реактора и от масштаба используемого реактора. Специалист в этой области техники может определить скорость перемешивания, которая может быть такой же, как рассматривалось выше для стадии iii).

Таким образом, можно считать, что в этом варианте осуществления стадия v) состоит по меньшей мере из двух вспомогательных стадий, представляющих собой:

v-a) контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с тетрахлоридом титана (необязательно с использованием внутреннего донора), чтобы получить частично титанированный прокатализатор; (например, это может считаться стадией II, которая рассмотрена выше для трехстадийного этапа C);

v-b) контактирование указанного частично титанированного прокатализатора, полученного на стадии v-a), с тетрахлоридом титана, чтобы получить прокатализатор (например, это может считаться ста-

дией III, которая рассмотрена выше для трехстадийного этапа С).

Возможно наличие дополнительных вспомогательных стадий для того, чтобы увеличить число стадий титанирования до четырех или больше (например, стадии IV, V и т.д.)

Полученное твердое вещество (прокатализатор) промывают несколько раз растворителем (например, гептаном), предпочтительно при повышенной температуре, например от 40 до 100°C, в зависимости от температуры кипения применяемого растворителя, предпочтительно от 50 до 70°C. После этого получают прокатализатор, взвешенный в растворителе. Растворитель может быть удален путем фильтрации или декантации. По существу, прокатализатор может быть использован смоченным в растворителе или взвешенным в растворителе, или прокатализатор можно сначала высушить, предпочтительно частично высушить, для хранения. Например, сушка может быть осуществлена в токе азота при низком давлении в течение нескольких часов.

Таким образом, в этом варианте осуществления, общая обработка титаном включает в себя три этапа добавления галида титана. Причем первый этап добавления отделен от второго и третьего этапов добавления стадий модификации галидом металла.

Согласно настоящему изобретению стадия титанирования (а именно, стадия контактирования с галидом титана) разделяется на две части, причем стадия модификации металлом группы 13 или переходным металлом вводится между двумя частями или стадиями обработки титаном. Предпочтительно первая часть обработки титаном содержит единственную стадию титанирования (стадия I), и вторая часть обработки титаном содержит две последовательные стадии титанирования (стадии II и III). Однако также могут быть использованы другие методики. Авторы изобретения обнаружили, что когда указанная модификация проводится до стадии титанирования, наблюдается более значительное увеличение активности. Когда указанная модификация проводится после стадии титанирования, наблюдается менее значительное увеличение активности, как отмечено авторами изобретения.

Вариант настоящего изобретения включает в себя следующие стадии: i) приготовление первого промежуточного продукта реакции; ii) активация твердого носителя, чтобы получить второй промежуточный продукт реакции; iii) первая обработка титаном или стадия I, чтобы получить третий промежуточный реакционный продукт, включая активатор; iv) модификация, чтобы получить модифицированный промежуточный продукт; v) вторая обработка титаном или стадия II/III, чтобы получить прокатализатор, включая внутренний донор.

Вариант настоящего изобретения включает в себя следующие стадии: i) приготовление первого промежуточного продукта реакции; ii) активация твердого носителя, чтобы получить второй промежуточный продукт реакции; iii) первая обработка титаном или стадия I, чтобы получить третий промежуточный реакционный продукт, включая активатор и внутренний донор; iv) модификация, чтобы получить модифицированный промежуточный продукт; v) вторая обработка титаном или стадия II/III, чтобы получить прокатализатор.

Вариант настоящего изобретения включает в себя следующие стадии: i) приготовление первого промежуточного продукта реакции; ii) активация твердого носителя, чтобы получить второй промежуточный продукт реакции; iii) первая обработка титаном или стадия I, чтобы получить третий промежуточный реакционный продукт, включая внутренний донор; iv) модификация, чтобы получить модифицированный промежуточный продукт; v) вторая обработка титаном или стадия II/III, включая активатор, чтобы получить прокатализатор.

Прокатализатор может иметь содержание титана, гафния, циркония, хрома или ванадия (предпочтительно титана) приблизительно от 0,1 до приблизительно 6,0 мас.%, в расчете на общую массу твердого вещества, или приблизительно от 1,0 до приблизительно 4,5 мас.%, или приблизительно от 1,5 до приблизительно 3,5 мас.%.

Отношение по массе титана, гафния, циркония, хрома или ванадия (предпочтительно титана) к магнию в твердом прокатализаторе может составлять приблизительно от 1:3 до приблизительно 1:60, или приблизительно от 1:4 до приблизительно 1:50, или приблизительно от 1:6 до 1:30. Процент по массе рассчитывается на общую массу прокатализатора.

Твердый катализатор, содержащий соединение переходного металла согласно настоящему изобретению, включает в себя галид переходного металла (например, галид титана, галид хрома, галид гафния, галид циркония, галид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение диоксида кремния).

Предпочтительно в настоящем изобретении используется носитель на основе магния или магнийсодержащий носитель. Указанный носитель получается из магнийсодержащего носителя-предшественника, такого как галиды магния, магнийалкилы и магнийарилы, а также магний-алкоксиды и магнийарилокси-соединения.

Носитель можно активировать с использованием активирующих соединений, как описано более подробно выше, для этапа В.

Каталитическая система согласно настоящему изобретению включает сокатализатор. Используемый в изобретении термин "сокатализатор" является хорошо известным термином в области катализаторов Циглера-Натты и представляет собой соединение, способное превращать прокатализатор в активный

катализатор полимеризации. Обычно сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической системы элементов (Справочник по физической химии, 70-е издание - Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990).

Сокатализатор может включать любые соединения, известные из уровня техники, которые применяются в качестве "сокатализаторов", такие как гидриды, алкилы, или арилы алюминия, лития, цинка, олова, кадмия, бериллия, магния, и их комбинаций. Сокатализатор может быть алюминий-углеводородным сокатализатором, представленным формулой R^{20}_3Al .

Радикал R^{20} независимо выбирают из водорода или группы углеводородного радикала, например, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. При условии, что по меньшей мере один R^{20} является группой углеводородного радикала, необязательно две или три группы R^{20} объединяются в циклический радикал, образуя гетероциклическую структуру.

Не ограничивающие примеры подходящих R^{20} групп представляют собой метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, неопентил, гексил, 2-метилпентил, гептил, октил, изооктил, 2-этилгексил, 5,5-диметилгексил, нонил, децил, изодецил, ундецил, додецил, фенил, фенотил, метоксифенил, бензил, толил, ксиллил, нафтил, метилнафтил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

Подходящие примеры алюминий-углеводородных соединений, в качестве сокатализаторов, включают триизобутилалюминий (ТИБА), тригексилалюминий, диизобутилалюминий гидрид (DIBALH), дигексилалюминий гидрид, изобутилалюминий дигидрид, гексилалюминий дигидрид, диизобутилагексилалюминий, изобутилдигексилалюминий, триметилалюминий, триэтилалюминий, трипропилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-бутилалюминий, триоктилалюминий, тридецилалюминий, тридодецилалюминий, трибензилалюминий, трифенилалюминий, тринафтилалюминий и тритоллилалюминий. В варианте осуществления сокатализатор выбирают из триэтилалюминия, триизобутилалюминия, тригексилалюминия, диизобутилалюминий гидрида и дигексилалюминий гидрида. Более предпочтительными являются триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, и/или триоктилалюминий. Наиболее предпочтительным является триэтилалюминий (сокращенно ТЭА).

Кроме того, сокатализатор может быть алюминий-углеводородным соединением, представленным формулой $R^{21}_mAlX^{21}_{3-m}$.

R^{21} представляет собой алкильную группу. Указанная алкильная группа может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная алкильная группа может быть замещенной или незамещенной. Предпочтительно указанная алкильная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Не ограничивающими примерами подходящих R^{21} групп являются: метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, неопентил, гексил, 2-метилпентил, гептил, октил, изооктил, 2-этилгексил, 5,5-диметилгексил, нонил, децил, изодецил, ундецил и додецил.

X^{21} выбирают из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-) или алкоксида (RO-). Предпочтительно m имеет значение 1 или 2.

Не ограничивающие примеры подходящих алкилгалидных соединений алюминия для сокатализатора включают тетраэтилдиалюмоксан, метилалюмоксан, изобутил-алюмоксан, тетраизобутилдиалюмоксан, диэтилалюминийметоксид, диизобутил-алюминийхлорид, метилалюминийдихлорид, диэтилалюминийхлорид, этилалюминий-дихлорид и диметилалюминийхлорид.

Не ограничивающие примеры подходящих соединений включают тетраэтилдиалюмоксан, метилалюмоксан, изобутилалюмоксан, тетраизобутилдиалюмоксан, диэтилалюминийэтоксид, диизобутилалюминийхлорид, метилалюминийдихлорид, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийдихлорид и диметилалюминийхлорид.

Предпочтительно сокатализатор представляет собой триэтилалюминий. Молярное отношение алюминия к титану может быть приблизительно от 5:1 до приблизительно 500:1, или приблизительно от 10:1 до приблизительно 200:1, или приблизительно от 15:1 до приблизительно 150:1, или приблизительно от 20:1 до приблизительно 100:1. Молярное отношение алюминия к титану предпочтительно составляет около 45:1.

Одной из функций внешнего донорного соединения является влияние на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих три или больше атомов углерода. Поэтому это соединение также может называться агентом, регулирующим селективность.

Примерами внешних доноров, подходящих для использования в настоящем изобретении, являются: простые 1,3-диэфирные внутренние доноры, рассмотренные выше, эфиры бензойной кислоты, алкиламиноалкоксисиланы, алкилалкоксисиланы, имидосиланы и алкилимидосиланы.

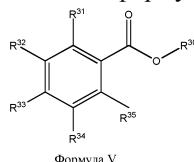
Молярное отношение алюминий/внешний донор в каталитической системе полимеризации пред-

почтительно составляет от 0,1 до 200; более предпочтительно от 1 до 100.

Могут присутствовать смеси внешних доноров, которые могут включать приблизительно от 0,1 до приблизительно 99,9 мол.% первого внешнего донора и приблизительно от 99,9 до приблизительно 0,1 мол.% или второго, или дополнительного алкоксисиланового внешнего донора, описанного ниже.

Когда используется силановый внешний донор, молярное отношение Si/Ti в каталитической системе может изменяться от 0,1 до 40, предпочтительно от 0,1 до 20, еще более предпочтительно от 1 до 20 и наиболее предпочтительно от 2 до 10.

В качестве внешнего донора может быть использован эфир монокарбоновой кислоты (также называемый "эфир бензойной кислоты"), который показан в формуле V



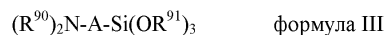
R³⁰ выбирают из группы углеводородного радикала, независимо выбранного, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно, указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Подходящие примеры групп углеводородного радикала включают алкил-, циклоалкил-, алкенил-, алкадиенил-, циклоалкадиенил-, арил-, аралкильные, алкиларильные и алкенильные группы.

Каждый R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵ независимо выбирают из водорода, гетероатома (предпочтительно галида), или группы углеводородного радикала, например, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие, не ограничивающие примеры "эфиров бензойной кислоты" включают алкил пара-алкоксибензоат (такой как этил пара-метоксибензоат, метил пара-этоксибензоат, этил пара-этоксибензоат), алкилбензоат (такой как этилбензоат, метил-бензоат), алкил пара-галоидбензоат (этил пара-хлорбензоат, этил пара-бромбензоат), и бензойный ангидрид. Эфир бензойной кислоты предпочтительно выбран из этилбензоата, бензоилхлорида, этил пара-бромбензоата, n-пропилбензоата и бензойного ангидрида. Эфир бензойной кислоты более предпочтительно представляет собой этилбензоат.

В документах EP1538167 и EP1783145 раскрыт катализатор типа Циглера-Натты, содержащий кремнийорганическое соединение в качестве внешнего донора, которое представлено формулой Si(OR^c)₃(NR^dR^e), где R^c представляет собой углеводородную группу, имеющую от 1 до 6 атомов углерода, R^d является углеводородной группой, имеющей от 1 до 12 атомов углерода или атом водорода, и R^e является углеводородной группой, имеющей от 1 до 12 атомов углерода, которые применяются как внешний донор электронов.

Другим примером подходящих внешних доноров согласно настоящему изобретению является соединение согласно формуле III



Каждая группа R⁹⁰ и R⁹¹ независимо является алкилом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода. Указанная алкильная группа может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная алкильная группа может быть замещенной или незамещенной. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода. Предпочтительно каждый радикал R⁹⁰ является этилом. Предпочтительно каждый R⁹¹ представляет собой этил. А означает или непосредственную связь между азотом и кремнием, или разделитель, выбранный из алкила, имеющего 1-10 атомов углерода, предпочтительно А представляет собой непосредственную связь; другими словами, А отсутствует.

Примером такого внешнего донора является диэтиламинотриэтоксисилан (ДЭАТЭС), в котором А представляет собой непосредственную связь, и каждый R⁹⁰ является этилом и каждый R⁹¹ означает этил.

Алкилалкоксисиланы согласно формуле IV могут быть использованы в качестве внешних доноров.

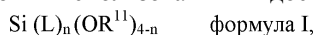


Каждая группа R⁹² и R⁹³ независимо является алкилом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода. Указанная алкильная группа может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная алкильная группа может быть замещенной или незамещенной. Предпочтительно указанная группа углеводородного

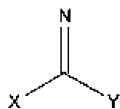
радикала имеет от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода. Предпочтительно все три группы R^{93} являются одинаковыми. Предпочтительно R^{93} означает метил или этил. Предпочтительно R^{92} представляет собой этил или пропил, более предпочтительно *n*-пропил. Примерами являются *n*-пропилтриэтоксисилан (нПТЭС) и *n*-пропилтриметоксисилан (нПТМС).

Типичные внешние доноры, известные из уровня техники (например, которые описаны в документах WO 2006/056338A1, EP 1838741B1, US 6395670B1, EP 398698A1, WO 96/32426A), представляют собой кремнийорганические соединения, имеющие общую формулу $Si(OR^a)_{4-n}R^b$, в которой *n* может означать от 0 вплоть до 2, и каждый R^a и R^b , независимо, представляет собой алкильную или арильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, например O, N, S или P, например, имеющую 1-20 атомов углерода; такую как *n*-пропилтриметоксисилан (нПТМС), *n*-пропилтриэтоксисилан (nPEMS), диизобутилдиметоксисилан (DiBDMS), трет-бутилизопропилдиметоксисилан (tBiPDMS), циклогексилметилдиметоксисилан (CHMDMS), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS).

В качестве внешних доноров могут быть использованы имидосиланы согласно формуле I.



в которой Si означает атом кремния с валентностью 4+; O является атомом кислорода с валентностью 2-, причем кислород присоединяется к Si с помощью связи кремний-кислород; *n* означает 1, 2, 3 или 4; R^{11} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере, 20 атомов углерода, и ароматического, замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода; две группы R^{11} могут соединяться вместе с образованием циклической структуры; и L является группой, представленной формулой I''



Формула I'',

в которой L присоединяется к атому кремния с помощью связи кремний-азот; L имеет единственный заместитель при атоме азота, причем этот единственный заместитель имеет иминный атом углерода; и каждый X и Y независимо выбирают из группы, состоящей из:

- атома водорода;
- группы, содержащей гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC, с помощью которой каждый X и Y независимо присоединяется к иминному атому углерода в формуле II, в которой гетероатом замещен группой, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC; и/или ароматическими, замещенными и незамещенными углеводородными радикалами, имеющими от 6 до 20 атомов углерода, необязательно содержащими гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC;
- линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC; и
- ароматического, замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 таблицы IUPAC.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из X и Y выбирают из b), c) или d). Другими словами, в указанном предпочтительном варианте осуществления оба X и Y не являются атомами водорода.

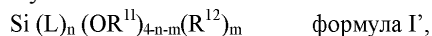
R^{11} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода.

Предпочтительно R^{11} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода или от 3 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие примеры R^{11} включают метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, изобутил, трет-бутил, втор-бутил, *n*-пентил, изопентил, циклопентил, *n*-гексил и циклогексил. Более предпочтительно R^{11} является линейным алкилом, имеющим от 1 до 10, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно R^{11} является метилом или этилом.

Конкретными примерами являются следующие соединения: 1,1,1-триэтокси-N-(2,2,4,4-тетраметилпентан-3-илиден)силанамин (все группы R^{11} означают этил, а оба X и Y являются трет-бутилом); 1,1,1-триметокси-N-(2,2,4,4-тетраметилпентан-3-илиден)силанамин (все группы R^{11} означают метил, а X и Y представляют собой трет-бутил), N,N,N',N'-тетраметилгуанидин-триэтоксисилан (все группы R^{11} означают этил, а оба X и Y являются диметиламиногруппой).

Алкилимидосиланы согласно могут быть использованы в качестве внешних доноров.



в которой Si означает атом кремния с валентностью 4+;

O является атомом кислорода с валентностью 2- и

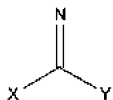
O присоединяется к Si с помощью связи кремний-кислород;

n означает 1, 2, 3 или 4;

R^{I} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, и ароматического, замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода; и

R^{II} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, и ароматического, замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода; и

L является группой, представленной формулой I''



Формула I'',

в которой L присоединяется к атому кремния с помощью связи кремний-азот;

L имеет единственный заместитель при атоме азота, причем этот единственный заместитель имеет иминный атом углерода; и

каждый X и Y независимо выбирают из группы, состоящей из:

a) атома водорода;

b) группы, содержащей гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC, с помощью которой каждый X и Y независимо присоединяется к иминному атому углерода в формуле II, в которой гетероатом замещен группой, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC; и/или ароматическим, замещенным и незамещенным углеводородным радикалом, имеющим от 6 до 20 атомов углерода, необязательно содержащими гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC;

c) линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов IUPAC; и

d) ароматического, замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода, необязательно содержащего гетероатом, выбранный из групп 13, 14, 15, 16 или 17 таблицы IUPAC.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из X и Y выбирают из b), c) или d). Другими словами, в указанном предпочтительном варианте осуществления оба X и Y не являются атомами водорода.

R^{I} выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода.

R^{II} выбирают из группы, состоящей из линейной, разветвленной и циклической группы углеводородного радикала, независимо выбранной, например, из алкила, алкенила, арила, аралкила, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или несколько их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода.

Предпочтительно R выбирают из группы, состоящей из линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего по большей мере 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода или от 3 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие примеры R^{I} включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, втор-бутил, н-пентил, изопентил, циклопентил, н-гексил и циклогексил. Более предпочтительно R^{I} является линейным алкилом, имеющим от 1 до 10, даже более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно, R представляет собой метил или этил.

Подходящие примеры R^{II} включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, втор-бутил, изобутил, н-пентил, изопентил, циклопентил, н-гексил, циклогексил, незамещенный или замещенный фенил.

В первом конкретном примере, внешний донор может иметь структуру, соответствующую формуле I', в которой n=1, m=2, X=Y=фенил, обе группы R^{II} представляют собой метил и R^{I} является бутилом.

Во втором конкретном примере, внешний донор может иметь структуру, соответствующую форму-

ле I', в которой $n=4$, $m=0$, X = метил и Y = этил.

В третьем конкретном примере, внешний донор может иметь структуру, соответствующую формуле I', в которой $n=1$, $m=1$, X = фенил, $Y = -CH_2-Si(CH_3)_3$ и $R^{12} = R^{11} =$ метил.

В четвертом конкретном примере, внешний донор может иметь структуру, соответствующую формуле I', в которой $n=1$, $m=1$, $X = -NH-C=NH(NH_2)-$, $Y = -NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ и $R^{12} = -(CH_2)_3-NH_2$; $R^{11} =$ этил.

Дополнительное соединение (соединения) во внешнем доноре согласно изобретению может представлять собой один или несколько алкоксисиланов. Алкоксисилановое соединение может иметь любую структуру из указанных в изобретении. Алкоксисилан описывается формулой IX



R^7 независимо представляет собой углеводородный радикал, например, выбранный из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно, указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода. Например, R^7 может быть C6-12 арилом, алкилом или агалкилом, C3-12 циклоалкилом, C3-12 разветвленным алкилом, или C3-12 циклической или ациклической аминогруппой. Значение для t выбирают из 1 или 2.

Для формулы $SiNR^7_t(OR^8)_{4-t}$ радикал R^7 также может быть водородом.

R^8 независимо выбирают из водорода или группы углеводородного радикала, например, выбранного из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной группы, и одной или нескольких их комбинаций. Указанная группа углеводородного радикала может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной. Указанная группа углеводородного радикала может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно, указанная группа углеводородного радикала имеет от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Например, R^8 может быть C1-4 алкилом, предпочтительно метилом или этилом.

Не ограничивающие примеры подходящих силановых соединений включают тетраметоксисилан (TMOS или тетраметилортосиликат), тетраэтоксисилан (TEOS или тетраэтилортосиликат), метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтрипропоксисилан, метилтрибутоксисилан, этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтрипропоксисилан, этилтрибутоксисилан, *n*-пропилтриметоксисилан, *n*-пропилтриэтоксисилан, *n*-пропилтрипропоксисилан, *n*-пропилтрибутоксисилан, изопропилтриметоксисилан, изопропилтриэтоксисилан, изопропилтрипропоксисилан, изопропилтрибутоксисилан, фенилтриметоксисилан, фенилтриэтоксисилан, фенилтрипропоксисилан, фенилтрибутоксисилан, циклопентилтриметоксисилан, циклопентил-триэтоксисилан, диэтиламинотриэтоксисилан, диметилдиметоксисилан, диметил-диэтоксисилан, диметилдипропоксисилан, диметилдибутоксисилан, диэтилдиметоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, диэтилдипропоксисилан, диэтилдибутоксисилан, ди-*n*-пропилдиметоксисилан, ди-*n*-пропилдиэтоксисилан, ди-*n*-пропилдипропоксисилан, ди-*n*-пропилдибутоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизопропилдиэтоксисилан, диизопропилдипропоксисилан, диизопропилдибутоксисилан, дифенилдиметоксисилан, дифенилдиэтоксисилан, дифенилдипропоксисилан, дифенилдибутоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, дициклопентилдиэтоксисилан, диэтилдифеноксисилан, ди-трет-бутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, этилциклогексилдиметоксисилан, изобутилизопропилдиметоксисилан, трет-бутилизопропилдиметоксисилан, трифторпропилдиметоксисилан, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, ди-*n*-орборнилдиметоксисилан, циклопентилпирролидинодиметоксисилан и бис(пирролидино)диметоксисилан.

В варианте осуществления силановое соединение для дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметилдибутоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, *n*-пропилтриметоксисилан, *n*-пропилтриэтоксисилан, диметиламинотриэтоксисилан и одну или несколько их комбинаций.

Изобретение также относится к способу получения каталитической системы путем контактирования прокатализатора типа Циглера-Натты, сокатализатора и внешнего донора электронов. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор могут контактировать любым способом, который известен специалисту в этой области техники, а также описан в изобретении, и более конкретно описан в примерах.

Кроме того, изобретение относится к способу получения полиолефина путем контактирования олефина с каталитической системой согласно настоящему изобретению. Прокатализатор, сокатализатор, внешний донор и олефин могут контактировать любым способом, известным специалисту в этой области техники, а также описанным в изобретении.

Например, внешний донор в каталитической системе согласно настоящему изобретению может образовать комплекс с сокатализатором и смешиваться с прокатализатором (предварительная смесь) до контакта между композицией катализатора и олефином. Внешний донор также независимо может быть

добавлен в реактор полимеризации. Прокатализатор, сокатализатор, и внешний донор можно смешивать или комбинировать другим способом, до добавления в реактор полимеризации.

Контактирование олефина с каталитической системой согласно настоящему изобретению может быть осуществлено в стандартных условиях полимеризации, известных специалисту в этой области техники. Смотрите, например, Pasquini N. (ред.) "Справочник по полипропилену" 2^е издание, Carl Hanser Verlag Munich, 2005; глава 6.2 и цитированные там ссылки.

Процесс полимеризации может быть газофазным, суспензионным или процессом полимеризации в массе, с эксплуатацией одного или нескольких реакторов. В реактор полимеризации можно вводить один или несколько олефиновых мономеров, которые взаимодействуют с прокатализатором и образуют полимер на основе олефина (или псевдооживленный слой полимерных частиц).

В случае полимеризации в суспензии (в жидкой фазе) присутствует диспергирующая добавка. Подходящие диспергирующие добавки включают, например, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, гексан (например, изо- или н-), гептан (например, изо- или н-), октан, циклогексан, бензол, толуол, ксилол, жидкий пропилен и/или их смеси. Условия полимеризации такие как, например, температура и время полимеризации, давление мономера, предотвращение загрязнения катализатора, выбор среды полимеризации в суспензионных процессах, использование дополнительных компонентов (подобных водороду) для регулирования молекулярной массы полимера, и другие условия хорошо известны специалистам в этой области техники. Температура полимеризации может изменяться в широких пределах и, например, при полимеризации пропилена, изменяется от 0 до 120°C, предпочтительно от 40 до 100°C. Давление в ходе (со)полимеризации (пропилена) составляет, например, от 0,1 до 6 МПа, предпочтительно от 1 до 4 МПа.

Получаются различные типы полиолефинов, такие как гомополиолефины, статистические сополимеры и гетерофазный полиолефин. Для последнего, и особенно для гетерофазного полипропилена, отмечается следующее.

Гетерофазные сополимеры пропилена обычно получают в одном или нескольких реакторах, путем полимеризации пропилена и необязательно одного или нескольких других олефинов, например, этилена, в присутствии катализатора, с последующей полимеризацией смеси пропилена и α -олефина. В полученных полимерных материалах можно обнаружить множество фаз (в зависимости от соотношения мономеров), однако специфическая морфология обычно зависит от способа получения и соотношения мономеров. Гетерофазные сополимеры пропилена, применяемые в способе согласно настоящему изобретению, могут быть получены с использованием любой традиционной методики, известной специалисту в этой области техники, например, в многостадийном процессе полимеризации, таком как полимеризация в массе, газофазная полимеризация, суспензионная полимеризация, полимеризация в растворе или любые их комбинации. Могут быть использованы любые традиционные каталитические системы, например, Циглера-Натты или металлоценовые. Такие приемы и катализаторы описаны, например, в документе WO 06/010414; в статье "Полипропилен и другие полиолефины", Ser van der Ven, Studies in Polymer Science 7, Elsevier 1990; WO 06/010414, US 4399054 и US 4472524.

Молекулярную массу полиолефина, полученного в процессе полимеризации, можно регулировать, добавляя водород или любой другой реагент, известный как подходящий для этой цели в ходе полимеризации. Полимеризация может быть осуществлена в непрерывном или периодическом режиме. В изобретении рассматриваются суспензионный, газофазный процессы полимеризации, процесс полимеризации в массе, многостадийные процессы каждого из указанных способов полимеризации, или комбинации различных типов способов полимеризации в многостадийных процессах. Предпочтительно процесс полимеризации является одностадийным или многостадийным газофазным процессом, например двухстадийным газофазным процессом, например, в котором на каждой стадии используется газофазный процесс или включается отдельный (небольшой) реактор предварительной полимеризации.

Примеры газофазных процессов полимеризации включают как реакторы с перемешиваемым слоем, так и системы реакторов с псевдооживленным слоем; такие процессы хорошо известны из уровня техники. Типичные системы реакторов газофазной полимеризации олефинов обычно включают в себя реакционный сосуд, в который можно добавлять олефиновый мономер (мономеры) и каталитическую систему и который содержит перемешиваемый слой растущих полимерных частиц. Предпочтительно процесс полимеризации представляет собой одностадийный или многостадийный газофазный процесс, например двухстадийный газофазный процесс, в котором на каждой стадии используется газофазный процесс.

Используемое в изобретении выражение "газофазная полимеризация" означает способ с восходящей флюидизированной средой, причем флюидизированная среда, содержащая один или несколько мономеров, в присутствии катализатора, проходит через псевдооживленный слой полимерных частиц, находящихся в псевдооживленном состоянии под действием флюидизированной среды, необязательно при содействии механического перемешивания. Примерами газофазной полимеризации являются псевдооживленный слой, горизонтальный перемешиваемый слой и вертикальный перемешиваемый слой.

Термины "псевдооживленный слой," "флюидизированный," или "флюидизирующий" означают процесс контактирования газа с твердым веществом, в котором слой тонко измельченных полимерных частиц поднимается и перемешивается восходящим потоком газа, необязательно выполняемый с помощью

механического перемешивания. В "перемешиваемом слое" скорость восходящего газа меньше, чем порог псевдооживления.

Типичный газофазный реактор полимеризации (или газофазный реактор) включает емкость (то есть реактор), псевдооживленный слой, систему выгрузки продукта и может содержать механическую мешалку, распределяющую пластину, трубную обвязку входа и выхода, компрессор, холодильник циркулирующего газа или теплообменник. Реактор может включать реакцию зону и может включать зону уменьшения скорости, которая расположена выше реакционной зоны (то есть слоя). Флюидизированная среда может включать газообразный пропилен и по меньшей мере один другой газ, такой как олефин и/или газ-носитель, такой как водород или азот. Контактное взаимодействие может осуществляться путем подачи прокатализатора внутрь реактора полимеризации и введения олефина внутрь реактора полимеризации. В варианте осуществления способ включает контактирование олефина с сокатализатором. Сокатализатор может смешиваться с прокатализатором (предварительная смесь) до введения прокатализатора внутрь реактора полимеризации. Сокатализатор также можно добавлять в реактор полимеризации независимо от прокатализатора. Независимое введение сокатализатора внутрь реактора полимеризации может происходить (практически) одновременно с подачей прокатализатора. Внешний донор также может присутствовать в ходе процесса полимеризации.

Олефин согласно изобретению может быть выбран из моно- и диолефинов, содержащих от 2 до 40 атомов углерода. Подходящие олефиновые мономеры включают альфа-олефины, такие как этилен, пропилен, альфа-олефины, имеющие от 4 до 20 атомов углерода (а именно, C₄-C₂₀), такие как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен и тому подобные; C₄-C₂₀ диолефины, такие как 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, норборнадиен, 5-винил-2-норборнен (VNB), 1,4-гексадиен, 5-этилиден-2-норборнен (ENB) и дициклопентадиен; винилароматические соединения, имеющие от 8 до 40 атомов углерода (а именно, C₈-C₄₀), включая стирол, о-, м- и п-метилстиролы, дивинилбензол, винилбифенил, винилнафталин; и галоидзамещенные C₈-C₄₀ винилароматические соединения, такие как хлорстирол и фторстирол.

Предпочтительно олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена, чтобы получить полимер на основе пропилена, такой как гомополимер пропилена или пропилен-олефиновый сополимер. Олефин может быть альфа-олефином, имеющим вплоть до 10 атомов углерода, таким как этилен, бутен, гексен, гептен, октен. Выражение пропиленовый сополимер в изобретении включает так называемые статистические сополимеры, которые обычно имеют относительно низкое содержание сомономера, например, вплоть до 10 мол.%, а также так называемые ударопрочные сополимеры полипропилена (ПП) или гетерофазные ПП сополимеры, имеющие более высокое содержание сомономера, например от 5 до 80 мол.%, более типично от 10 до 60 мол.%. Фактически, ударопрочными ПП сополимерами являются смеси различных полимеров пропилена; такие сополимеры могут быть получены в одном или двух реакторах и могут быть смесями первого компонента с малым содержанием сомономера и высокой степенью кристалличности, и второго компонента с высоким содержанием сомономера, имеющего низкую степень кристалличности или даже характеристики эластомера. Такие статистические и ударопрочные сополимеры хорошо известны специалистам в этой области техники. Пропилен-этиленовый статистический сополимер может быть получен в одном реакторе. Ударопрочные сополимеры ПП могут быть получены в двух реакторах: гомополимер пропилена может быть получен в первом реакторе; содержимое первого реактора последовательно переносится во второй реактор, в который вводится этилен (и необязательно пропилен). Это приводит к образованию пропилен-этиленового сополимера (то есть ударопрочного сополимера) во втором реакторе.

Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, полученному или получаемому в способе, который включает контактирование олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена с прокатализатором согласно настоящему изобретению. Термины полипропилен и полимер на основе пропилена используются в изобретении попеременно. Полипропилен может быть гомополимером пропилена или смесью пропилена и этилена, такой как сополимер на основе пропилена, например гетерофазный пропилен-олефиновый сополимер; статистический пропилен-олефиновый сополимер, предпочтительно олефин в сополимерах на основе пропилена представляет собой C₂ или C₄-C₆ олефин, такой как этилен, бутилен, пентен или гексен. Указанные (со)полимеры на основе пропилена известны специалисту в этой области техники, они также описаны выше в изобретении.

Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно к полимеру на основе пропилена, полученному или получаемому в способе, который описан выше в изобретении, и включает в себя контактирование пропилена или смеси пропилена и этилена с каталитической системой согласно настоящему изобретению.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к получению гомополимера полипропилена. Для такого полимера могут иметь значение такие характеристики, как изотактичность, жесткость и выбросы в окружающую среду.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения получают (статистический) сополимер пропиленового и этиленового мономеров. Для такого полимера могут иметь значение такие

характеристики, как XS и уменьшение помутнения во времени.

Section 1.01

В изобретении рассматриваются некоторые характеристики полимера.

Полиолефин, предпочтительно полипропилен согласно настоящему изобретению имеет распределение молекулярной массы (M_w/M_n) меньше 5,0 или меньше 4,5, или даже меньше 4. Более предпочтительно РММ изменяется от 3 до 5, более предпочтительно от 3,5 до 4,5.

Преимущество узкого распределения молекулярной массы полипропилена состоит в том, что смола ПП может иметь пониженную восприимчивость к сдвигу и может иметь низкую эластичность расплава и вязкость растяжения при экструзии.

Растворимая в ксилоле фракция (XS) предпочтительно составляет приблизительно от 0,5 до приблизительно 10 мас.%, или приблизительно от 1 до приблизительно 8 мас.%, или от 2 до 6 мас.%, или приблизительно от 1 до приблизительно 5 мас.%. Предпочтительно количество растворимой в ксилоле фракции (XS) составляет меньше чем 6 мас.%, предпочтительно меньше чем 5 мас.%, более предпочтительно меньше чем 4 мас.% или даже меньше чем 3 мас.% и наиболее предпочтительно меньше чем 2,7 мас.%.

Содержание комков предпочтительно составляет меньше 10 мас.%, предпочтительно меньше 4 мас.% и более предпочтительно меньше 3 мас.%.

Производительность предпочтительно составляет приблизительно от 1 до приблизительно 100 кг/г/ч, или приблизительно от 10 до приблизительно 40 кг/г/ч.

Величина MFR предпочтительно составляет приблизительно от 0,01 г/10 мин до приблизительно 2000 г/10 мин, или приблизительно от 0,01 г/10 мин до приблизительно 1000 г/10 мин; или приблизительно от 0,1 г/10 мин до приблизительно 500 г/10 мин, или приблизительно от 0,5 г/10 мин до приблизительно 150 г/10 мин, или приблизительно от 1 г/10 мин до приблизительно 100 г/10 мин.

Полагают, что олефиновый полимер, полученный в настоящем изобретении, является термопластичным полимером. Кроме того, термопластичная полимерная композиция согласно изобретению может содержать одну или несколько обычных добавок, подобные вышеупомянутым добавкам, включая стабилизаторы, например термические стабилизаторы, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы; красящие вещества, подобные пигментам и красителям; осветлители; модификаторы поверхностного натяжения; смазочные материалы; ингибиторы горения; антиадгезивы для пресс-форм; добавки скольжения; пластификаторы; антистатик; ударопрочные модификаторы; пенообразующие вещества; наполнители и армирующие материалы; и/или компоненты, которые усиливают межповерхностное сцепление между полимером и наполнителем, например, малеированный полипропилен, в случае, когда термопластичный полимер представляет собой полипропиленовую композицию. Специалист в этой области техники сможет легко подобрать любые подходящие комбинации добавок и количество добавок без чрезмерного экспериментирования.

Количество добавки зависит от типа и функции добавки. Типичное количество добавки составляет от 0 до 30 мас.%, предпочтительно от 0 до 20 мас.%, более предпочтительно от 0 до 10 мас.% и наиболее предпочтительно от 0 до 5 мас.%, в расчете на общую композицию. Сумма всех компонентов, добавленных в процессе образования полиолефинов, предпочтительно полимеров на основе пропилена или их композиций, должна составлять вплоть до 100 мас.%.

Термопластичная полимерная композиция изобретения может быть получена путем смешения одного или нескольких термопластичных полимеров с одной или несколькими добавками с использованием любого подходящего средства. Предпочтительно, термопластичная полимерная композиция изобретения получается в форме, которая обеспечивает легкую переработку в формованные изделия на последующей стадии, наподобие таблеток или гранулированной формы. Композиция может быть смесью различных частиц или таблеток; подобно смеси термопластичного полимера и маточной смеси композиции агента зародышеобразования, или смеси таблеток термопластичного полимера, содержащего один из двух агентов зародышеобразования и макрочастицы, содержащие другой агент зародышеобразования, возможно таблетки термопластичного полимера, содержащие указанный другой агент зародышеобразования. Предпочтительно, термопластичная полимерная композиция изобретения имеет форму таблеток или гранул, которые получают путем смешения всех компонентов в устройстве, наподобие экструдера; преимуществом является композиция с однородной и хорошо определенной концентрацией агентов зародышеобразования (и других компонентов).

Изобретение также относится к использованию полиолефинов, предпочтительно полимеров на основе пропилена (также называемых полипропиленами) согласно изобретению, в литье под давлением, формовании раздувом, экструзионном формовании, компрессионном формовании, формовании отливкой, тонкостенном литье под давлением и др., например, для применения в контакте с продуктами питания.

Кроме того, изобретение относится к формованным изделиям, содержащим полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена согласно настоящему изобретению.

Полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена согласно настоящему изобретению, можно преобразовывать в формованные изделия (полуфабрикаты), используя разнообразные технологии

производства. Примеры подходящих технологий производства включают литье под давлением, инжекционно-компрессионное формование, тонкостенное литье под давлением, экструзию, и экструзионно-компрессионное формование. Литье под давлением широко применяется для производства изделий, например, таких как крышки и пробки, батареи, ведра, контейнеры, автомобильные наружные детали, подобные бамперам, автомобильные внутренние детали, подобные приборной панели, или автомобильным деталям под капотом. Экструзия, например, широко применяется для производства таких изделий, как стержни, листы, пленки и трубы. Например, тонкостенное литье под давлением может использоваться для получения тонкостенной упаковки, как для пищевых, так и непищевых продуктов. Они включают ведра и контейнеры и кадки с белым жиром/маргарином и молочные банки.

Благодаря узкому распределению молекулярной массы и отличному качеству поверхности, сополимер вполне подходит для использования в литье под давлением для каркаса чемоданов, решетчатой тары и ящиков, бытовых приборов и автомобильных деталей. Следовательно, в этом варианте осуществления изобретение также относится к каркасам, решетчатой таре и ящикам, бытовым приборам и автомобильным деталям, содержащим термопластичный полимер согласно настоящему изобретению.

Отмечается, что изобретение относится к всевозможным комбинациям признаков, указанных в формуле изобретения. Кроме того, указанные в описании признаки могут комбинироваться.

Хотя изобретение подробно описано с целью иллюстрации, понятно, что указанные подробности приведены только с этой целью, и специалист в этой области техники может выполнить вариации изобретения, без отклонения от сущности и объема изобретения, которые определены в формуле изобретения.

Дополнительно отмечается, что изобретение относится к всевозможным комбинациям признаков, описанных в изобретении, особенно предпочтительными являются те комбинации признаков, которые имеются в формуле изобретения.

Кроме того, отмечается, что термин "включающий" не исключает присутствия других элементов. Однако также следует понимать, что описание продукта, включающего определенные компоненты, также раскрывает продукт, состоящий из этих компонентов. Аналогично, также следует понимать, что описание способа, включающего определенные стадии, также раскрывает способ, состоящий из этих стадий.

Изобретение будет дополнительно истолковано с помощью следующих примеров, которые не ограничивают изобретение.

Примеры

Пример 1.

А. Стадия образования реактива Гриньяра

Эта стадия проводится, как описано в примере XVI патента EP 122214 B1.

Реактор из нержавеющей стали объемом 9 л заполняют порошком магния (360 г). Реактор находится в атмосфере азота. Магний нагревают при 80°C в течение 1 ч, после чего добавляют смесь дибутилового эфира (1 л) и хлорбензола (200 мл). Затем в реакционную смесь последовательно добавляют йод (0,5 г) и н-хлорбутан (50 мл). После обесцвечивания йодного окрашивания повышают температуру до 94°C. Затем медленно добавляют смесь дибутилового эфира (1,6 л) и хлорбензола (400 мл) в течение 1 ч и затем медленно добавляют 4 л хлорбензола в течение 2,0 ч. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне 98-105°C. Реакционную смесь перемешивают еще в течение 6 ч при 97-102°C. Затем прекращают перемешивание и нагревание и дают осадиться твердому веществу в течение 48 ч. Путем декантирования раствора над осадком получают раствор хлорида фенилмагния - реакционного продукта А с концентрацией 1,3 моль Mg/л. Этот раствор используется в дальнейшем при приготовлении катализатора.

В. Приготовление первого промежуточного продукта реакции

Эта стадия проводится, как описано в примере XX патента EP 122214 B1, за исключением того, что температура дозирования в реактор составляет 35°C, время дозирования равно 360 мин, и используется пропеллерная мешалка. В 1-литровый реактор вводят 250 мл дибутилового эфира. Реактор снабжен пропеллерной мешалкой и двумя дефлекторами. Реактор термостатируют при 35°C.

Раствор реакционного продукта стадии А (360 мл, 0,468 моль Mg) и 180 мл раствора 55 мл тетраэтоксисилана (ТЭС) в 125 мл дибутилового эфира (ДБЭ), охлаждают до 10°C и затем дозируют одновременно в устройство смешения объемом 0,45 мл, снабженное мешалкой и рубашкой. Из устройства смешения смешанные компоненты непосредственно вводят реактор. Устройство смешения (мини-миксер) охлаждают до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке мини-миксера. Время дозирования равно 360 мин. Скорость перемешивания в мини-миксере составляет 1000 об/мин. Скорость перемешивания в реакторе составляет 350 об/мин в начале дозирования и постепенно увеличивается вплоть до 600 об/мин в конце стадии дозирования.

По окончании дозирования реакционную смесь нагревают вплоть до 60°C и выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем прекращают перемешивание и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования. Твердое вещество промывают три раза, используя 500 мл гептана. В результате получают светло-желтое твердое вещество, реакционный продукт В (первый твердый промежуточный продукт реакции; носитель), взвешенный в 200 мл гептана. Средний размер частиц но-

сителя равен 22 мкм и диапазон значений $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,5$.

С. Приготовление второго промежуточного продукта реакции

Активацию носителя проводят, как описано в примере IV документа WO/2007/134851, чтобы получить второй промежуточный продукт реакции.

В инертной атмосфере азота при 20°C заполняют стеклянную колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, суспензией (5 г) реакционного продукта стадии В, диспергированного в 60 мл гептана. В последующем дозируют раствор 0,22 мл этанола (EtOH/Mg = 0,1) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляют раствор 0,79 мл тетраоксида титана (ТЕТ/Mg = 0,1) в 20 мл гептана в течение 1 ч.

Суспензии дают медленно нагреться вплоть до 30°C за 90 мин и выдерживают при этой температуре еще в течение 2 ч. Окончательно жидкость над осадком декантируют с твердого реакционного продукта (второй промежуточный продукт реакции; активированный носитель), который промывают 1 раз 90 мл гептана при 30°C.

Д. Приготовление компонента катализатора

В реактор (500 мл), находящийся в атмосфере азота, добавляют 62,5 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 100°C и при перемешивании добавляют в реактор суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя (стадия С) в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси повышают до 110°C в течение 10 мин и добавляют в реактор 0,71 г бензамида (молярное отношение ВА-2Н/Mg = 0,15) в 2 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживают при 100°C в течение 30 мин и добавляют в реактор 62,5 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживают при 100°C в течение 30 мин и добавляют в реактор 1,0 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение flu/Mg = 0,1) в 3 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышают до 115°C и реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 60 мин (1-я стадия приготовления катализатора). Затем прекращают перемешивание и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после чего твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100-110°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (2-я стадия приготовления катализатора), после чего дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и последнюю обработку повторяют еще раз (3-я стадия приготовления катализатора). Полученное твердое вещество промывают пять раз, используя 150 мл гептана при 60°C, после чего получают компонент катализатора, взвешенный в гептане.

Е. Полимеризация пропилена

Полимеризацию пропилена проводят в реакторе из нержавеющей стали (объемом 0,7 л) в гептане (300 мл) при температуре 70°C, общем давлении 0,7 МПа и в присутствии водорода (55 мл), в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, содержащей компонент катализатора в соответствии со стадией Д, триэтилалюминий и н-пропилтриметоксисилан. Концентрация компонента катализатора составляет 0,033 г/л; концентрация триэтилалюминия составляет 4,0 ммоль/л; концентрация н-пропилтриметоксисилана равна 0,2 ммоль/л. Данные характеристики катализатора при полимеризации пропилена представлены в табл. 1.

Пример 1а.

Пример 1а проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии Е не используют н-пропилтриметоксисилан (nPTMS).

Пример 2.

Пример 2 проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии Д используют N-метилбензамид (молярное отношение ВА-НМе/Mg = 0,15) вместо бензамида (ВА-2Н).

Пример 2а.

Пример 2а проводят таким же образом, как пример 2, но на стадии Е не используют nPTMS.

Пример 3.

Пример 3 проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии Д используют N,N-диметилбензамид (молярное отношение ВА-2Ме/Mg = 0,15) вместо бензамида (ВА-2Н).

Пример 3а.

Пример 3а проводят таким же образом, как пример 3, но на стадии Е не используют nPTMS.

Пример 4.

Пример 4 проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии Д используют молярное отношение ВА-2Н/Mg = 0,1, вместо молярного отношения ВА-2Н/Mg = 0,15.

Пример 4а.

Пример 4а проводят таким же образом, как пример 4, но на стадии Е не используют nPTMS.

Пример 5.

Пример 5 проводят таким же образом, как пример 2, но на стадии Д используют молярное отношение ВА-НМе/Mg=0,1, вместо молярного отношения ВА-НМе/Mg = 0,15.

Пример 5а.

Пример 5а проводят таким же образом, как пример 5, но на стадии Е не используют nPTMS.

Пример 6.

Пример 6 проводят таким же образом, как пример 2, но на стадии D используют молярное отношение ВА-НМе/Mg=0,25, вместо молярного отношения ВА-НМе/Mg = 0,15.

Пример 6а.

Пример 6а проводят таким же образом, как пример 6, но на стадии E не используют nPTMS.

Пример SE-A (сравнительный эксперимент A).

Пример SE-A проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии D используют этилбензоат (молярное отношение EB/Mg=0,15) вместо бензамида.

Пример SE-Aa.

Пример SE-Aa проводят таким же образом, как пример SE-A, но на стадии E не используют nPTMS.

Пример SE-B (сравнительный эксперимент B).

Пример SE-B проводят таким же образом, как пример 1, но на стадии D используют только 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорен (молярное отношение flu/Mg = 0,15) без бензамида, следующим образом. В реактор, находящийся в атмосфере азота, добавляют 125 мл тетрахлорид титана. Реактор нагревают до 100°C и при перемешивании добавляют в реактор суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси повышают до 110°C в течение 10 мин и добавляют в реактор 1,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение flu/Mg = 0,15) в 3 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышают до 115°C и реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 105 мин (1-я стадия приготовления катализатора). Затем прекращают перемешивание и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после чего твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100-110°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (2-я стадия приготовления катализатора), после чего дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и последнюю обработку повторяют еще раз (3-я стадия приготовления катализатора). Полученное твердое вещество промывают пять раз, используя 150 мл гептана при 60°C, после чего получают компонент катализатора, взвешенный в гептане.

Пример SE-Ba.

Пример SE-Ba проводят таким же образом, как пример SE-B, но на стадии E не используют nPTMS.

Пример SE-C (сравнительный эксперимент C).

Пример SE-C проводят таким же образом, как пример SE-B, но на стадии D используют ди-н-бутилфталат (DBP) при молярном отношении DBP/Mg = 0,15 вместо flu/Mg = 0,15.

Пример SE-D (сравнительный эксперимент D).

Пример SE-D проводят таким же образом, как пример SE-A, но на стадии D используют молярное отношение DBP/Mg = 0,1 вместо молярного отношения flu/Mg=0,1.

Пример SE-E (сравнительный эксперимент E).

Пример SE-E проводят таким же образом, как пример SE-A, но на стадии D используют этилбензоат (молярное отношение EB/Mg = 0,15) на 1-й стадии и ди-н-бутилфталат (молярное отношение DBP/Mg = 0,05) на 3-й стадии, следующим образом.

В реактор, находящийся в атмосфере азота, добавляют 125 мл тетрахлорид титана. Реактор нагревают до 100°C и при перемешивании добавляют в реактор суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя в 15 мл гептана. Реакционную смесь выдерживают при 100°C в течение 10 мин. Затем добавляют 0,886 г этилбензоата (молярное отношение EB/Mg = 0,15). Реакционную смесь выдерживают в течение 60 мин (1-я стадия приготовления катализатора). Затем прекращают перемешивание и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после чего твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 100°C в течение 30 мин (2-я стадия приготовления катализатора), после чего прекращают перемешивание и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем добавляют в реактор ди-н-бутилфталат (DBP) при молярном отношении DBP/Mg=0,05 в 2 мл хлорбензола и повышают температуру реакционной смеси до 115°C. Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (3-я стадия приготовления катализатора). После чего прекращают перемешивание, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (4-я стадия приготовления катализатора), после чего дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования и твердое вещество промывают пять раз с использованием 150 мл гептана при 60°C, после чего получают компонент катализатора, взвешенный в гептане.

В табл. 1 и 2 показаны результаты испытаний, причем в первом столбце указан номер примера. Во

втором столбце указана стадия, на которой добавляют активатор и тип использованного активатора. В третьем столбце указано молярное отношение активатора (ВА) к магнию в носителе (Mg). В четвертом столбце указано молярное отношение внутреннего донора к магнию в носителе (Mg) и тип внутреннего донора. В пятом, шестом и седьмом столбцах указано количество внутреннего донора, активатора и титана в мас.% в расчете на всю массу композиции катализатора. В восьмом столбце указан выход полипропилена в кг/г катализатора. В девятом столбце указано количество атактического ПП (АПП) в мас.%, в расчете на всю массу полученного полимера. В десятом столбце указано количество полимера, растворимого в ксилоле (XS) в мас.%.

Сокращения и методы измерения: Выход ПП (кг/г кат.) означает количество полипропилена, полученного на 1 г композиции катализатора; единицы измерения MFR - это г/10 мин.

Анализ внутренних доноров и активирующих соединений в прокатализаторе TiNo с использованием ЖХВД:

Экстрагируют образец катализатора (0,1-0,2 г) с 10 мл ацетонитрила в закрытой пробкой колбе, при перемешивании магнитной мешалкой в течение 1 ч. Экстракт фильтруют с помощью одноразового шприц-фильтра Minisart SRP 15 с тефлоновой мембраной (размер пор 0,45 мкм).

Раствор анализируют методом ЖХВД, с использованием колонки C₁₈ с обращенной фазой (колонка фирмы Shimadzu Pathfinder C₁₈, 4,6x50 мм, размер частиц 2,5 мкм, размер пор 100 Ангстрем) и изократической подвижной фазой (ацетонитрил/вода = 85/15 по объему). Температура колонки составляет 40°C. Для детектирования используется УФ-детектор (при одной длине волны 254 нм). Объем введенной пробы 5 мкл. Все пробы вводили по 2 раза.

Стандартный раствор для калибровки: 0,02-0,03 г внутреннего донора или активирующего соединения в 10 мл ацетонитрила анализируют в таких же условиях, как и образец катализатора. Содержание дибутилфталата рассчитывают таким образом:

$$\text{Содержание внутреннего донора/активирующее соединение} = \frac{S}{S_{\text{стандарт}}} \cdot \frac{W_{\text{стандарт}}}{G} \cdot 100 \quad (\text{мас.}\%),$$

где S - средняя площадь пика образца;

S_{стандарт} - средняя площадь пика стандартного образца;

W_{стандарт} - масса стандартного образца, г;

G - масса катализатора, г.

Анализ прокатализатора методом ICP-AES

Небольшое количество образца прокатализатора контактируют в течение 30 мин с раствором H₂SO₄-HNO₃, чтобы обеспечить полное превращение прокатализатора. После этого раствор продукта реакции H₂SO₄-HSO₃/прокатализатор анализируют методом ICP-AES, используя прибор ThermoFisher Scientific, iCAP6500, регистрируя содержание Ti и Mg (мас.%) в массе прокатализатора.

Таблица 1

При- мер	ID	ВА/ Mg	ID/Mg	ID	ВА	Ti	Выход ПП	АПП	XS	MFR	M _w /M _n
1	ВА-2Н	0,15	0,1 flu	9,2	4	3,0	8,5	0,8	2,7	15,5	4,3
2	ВА-НМе	0,15	0,1 flu	11,6	1,6	3,0	13,1	0,65	2,1	14,7	4,3
3	ВА-2 Ме	0,15	0,1 flu	11,7	2,2	4,6	13,4	0,6	2,2	17,2	3,9
4	ВА-2Н	0,1	0,1 flu	11,7	2,3	3,2	9,8	0,55	3,7	14,4	4,3
5	ВА-НМе	0,1	0,1 flu	12,9	1,8	3,2	11,1	0,6	2,2	17,7	4,5
6	ВА-НМе	0,25	0,1 flu	10,7	1,9	2,7	10,9	0,6	2,5	17	4,3
СЕ-А	ЕВ	0,15	0,1 flu	13,5	3,3	2,9	16,5	0,35	2,6	14,4	5,1
СЕ-В	-	0,15	flu	16,5	ЕВ	3,4	9,2	0,8	3,5	10,7	5,1
СЕ-С	-	0,15	DBP	10,5		2,6	13,5	0,5	3,0	12,7	4,8
СЕ-Д	ЕВ	0,15	0,1 DBP	7,3	2,3	2,8	11,1	1,0	5,4	18,4	5,6
СЕ-Е	ЕВ	0,15	0,05 DBP	9,2	0,7	2,3	11,3	0,6	4,0	15,8	5,0

нением с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердое вещество $Mg(OR^1)_x X^{1-2-x}$, где R^4 является таким же, как R^1 , будучи линейной, разветвленной или циклической группой углеводородного радикала, независимо выбранной из алкильной или арильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; где указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и имеет от 1 до 20 атомов углерода; каждый X^4 и X^1 независимо выбирают из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-); z находится в диапазоне больше чем 0 и меньше чем 2, то есть $0 < z < 2$; x находится в диапазоне больше чем 0 и меньше чем 2, $0 < x < 2$;

ii) контактирование твердого $Mg(OR^1)_x X^{2-x}$, полученного на стадии i), по меньшей мере с одним активирующим соединением формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ с получением второго промежуточного продукта реакции; в котором M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 означает металл, которым является Si; v означает валентность M^1 или M^2 ; w является меньше, чем v ; каждый R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую группу углеводородного радикала, независимо выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп, и одной или нескольких их комбинаций; где указанная группа углеводородного радикала может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и имеет от 1 до 20 атомов углерода; и

iii) контактирование носителя, который представляет собой первый или второй промежуточный продукт реакции, полученный соответственно на стадии i) или ii), с каталитическими частицами типа Циглера-Натта, которые представляют собой галогенсодержащее соединение титана, активатором формулы X и внутренним донором электронов формулы VII, чтобы получить указанный прокатализатор.

3. Способ по п.1 или 2, в котором каждая группа углеводородного радикала R^{53} и R^{54} имеет от 1 до 9 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

4. Способ по любому из пп.1-3, где внутренний донор представляет собой 9,9-бис(метоксиметил)флуорен.

5. Способ по любому из пп.1-4, где в активаторе формулы X по меньшей мере один из радикалов R^{70} и R^{71} является алкильной группой, в которой алкил имеет от 1 до 3 атомов углерода.

6. Способ по любому из пп.1-5, где в активаторе формулы X оба R^{70} и R^{71} означают алкил.

7. Способ по любому из пп.1-6, где активатор представляет собой N,N-диметилбензамид.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором бензамид присутствует в прокатализаторе, в количестве от 0,1 до 4 мас.%, что измеряется методом ЖХВД, предпочтительно в количестве от 0,1 до 3,5 мас.%, более предпочтительно в количестве от 0,1 до 3 мас.%, даже более предпочтительно в количестве от 0,1 до 2,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 2,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 1,5 мас.%.

9. Прокатализатор, который получен или может быть получен по способу согласно любому из пп.1-8.

10. Композиция катализатора для полимеризации олефинов, включающая прокатализатор, содержащий бензамид согласно формуле X, где бензамид согласно формуле X присутствует в количестве от 0,1 до 3,5 мас.% в расчете на прокатализатор, что измеряется методом ЖХВД, и дополнительно содержащий внутренний донор, который выбирают из группы, состоящей из простых 1,3-диэфиров, представленных формулой VII.

11. Применение бензамида согласно формуле X в качестве активатора в получении нанесенного прокатализатора Циглера-Натта.

12. Способ получения полиолефинов, который включает в себя контактирование прокатализатора по п.9 или композиции катализатора по п.10 по меньшей мере с одним олефином.

13. Способ получения полиолефинов, который включает в себя контактирование прокатализатора по п.9 или композиции катализатора по п.10 по меньшей мере с одним олефином, где полиолефин представляет собой полипропилен.

14. Способ по п.12 или 13, дополнительно включающий контактирование с внешним донором и/или с сокатализатором.

