

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036725**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.11

(51) Int. Cl. **C08F 4/651** (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201692461

(22) Дата подачи заявки
2015.06.01

(54) ПРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) **14170831.3; 62/057,260; 15161408.8;
62/163,744**

(32) **2014.06.02; 2014.09.30; 2015.03.27;
2015.05.19**

(33) **EP; US; EP; US**

(43) **2017.05.31**

(86) **PCT/EP2015/062117**

(87) **WO 2015/185489 2015.12.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
B.V. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Аль-Бахили Халид Абдулла (SA),
Сайнани Джайпракаш Бриджлал,**

**Шириш Абхьянкан (IN), Букатов
Геннадий Димитриевич, Зейдевелд
Мартин Александр, Тафтаф Мансур,
Батинас-Гёртс Аурора Александра
(NL), Аль-Хумайдан Осама (SA),
Захаров Владимир Александрович,
Сергеев Сергей Андреевич (NL)**

(74) Представитель:
Трошина Л.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2014001257
EP-A1-2803678
EP-A1-2636687
EP-A1-2712875**

(57) Изобретение относится к прокатализатору, включающему соединение, представленное формулой А, в качестве внутреннего донора электронов, при этом в указанной формуле R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и выбраны независимо из группы, включающей водород или линейную, разветвленную и циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода; R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода; и каждый R представляет собой независимо группу, выбранную из алкила, имеющего от 1 до 6 атомов углерода; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода и C представляет собой атом углерода. Настоящее изобретение также относится к способу получения прокатализатора для полимеризации и к каталитической системе для полимеризации, включающей указанный прокатализатор, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению соединения формулы А в качестве внутреннего донора электронов в катализаторах для полимеризации олефинов.

B1**036725****036725****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к прокатализатору для полимеризации олефинов. Изобретение также относится к способу получения указанного прокатализатора и к прокатализатору, полученному указанным способом. Кроме того, изобретение относится к каталитической системе для полимеризации олефинов, включающей указанный прокатализатор, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов; способу получения олефинов путем контактирования по меньшей мере одного олефина с указанной каталитической системой и к полиолефинам, полученным указанным способом. Изобретение также относится к применению указанного прокатализатора при полимеризации олефинов. Кроме того, настоящее изобретение относится к полимерам, полученным полимеризацией с использованием указанного прокатализатора и к формованным изделиям из указанных полимеров и к применению указанных полимеров. Кроме того, настоящее изобретение относится к соединению формулы А, описанному ниже.

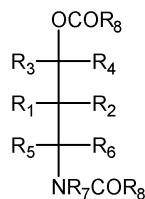
Предшествующий уровень техники

Каталитические системы и их компоненты, которые подходят для получения полиолефинов, вообще известны. Один тип таких катализаторов обычно относится к катализаторам Циглера-Натта. Термин "Циглера-Натта" известен в технике и типично относится к каталитическим системам, включающим твердое каталитическое соединение, содержащее переходный металл (также называемое прокатализатором); металлоорганическое соединение (также обычно называемое сокатализатором) и, необязательно, одно или несколько соединений доноров электронов (например, внешних доноров электронов).

Каталитическое соединение, содержащее переходный металл, включает галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединения кремния). Обзор таких типов катализаторов имеется, например, в T. Pullukat and R. Hoff in Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, vol. 3 and 4, 389-438, 1999. Получение такого прокатализатора раскрыто, например, в WO 96/32427 A1.

В настоящее время в промышленности существует потребность в свободных от фталатов катализаторах для получения полимеров.

Из WO 2014001257 авторов настоящего изобретения известно применение в качестве внутреннего донора электронов следующего свободного от фталатов соединения (I)



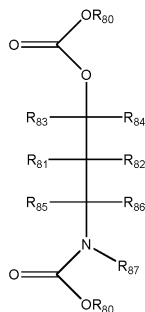
Формула (I)

в которой R_8 представляет собой ароматическую группу, предоставляя амидобензоатный донор.

Целью изобретения является свободный от фталата прокатализатор для полимеризации олефинов. Другой целью настоящего изобретения является прокатализатор, который показывает хорошую производительность, в особенности, показывает улучшенную чувствительность к водороду.

Сущность изобретения

По меньшей мере одной из указанных выше целей настоящего изобретения достигают с помощью первого аспекта настоящего изобретения, представляющего прокатализатор для полимеризации олефинов, который включает соединение, представленное формулой (A), в качестве внутреннего донора электронов.



Формула А

Каждая группа R^{80} представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкила, имеющую от 1 до 6 атомов углерода.

R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} , каждый независимо, выбирают из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода.

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно, имеющую от 1 до 20 атомов углерода.

N представляет собой атом азота;

O представляет собой атом кислорода и

C представляет собой атом углерода.

Формула A представляет собой так называемое карбонат-карбаматное соединение.

В одном воплощении указанного первого аспекта R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают независимо из группы, включающей водород, линейный и разветвленный (C_1 - C_{10})алкил, (C_3 - C_{10})циклоалкил, (C_6 - C_{10})арил и (C_7 - C_{10})алкарильную и аралкильную группу.

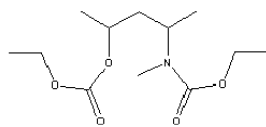
В другом воплощении указанного первого аспекта R^{81} и R^{82} , каждый независимо, представляют собой атом водорода, и R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают независимо из группы, включающей линейный и разветвленный (C_1 - C_{10})алкил, (C_3 - C_{10})циклоалкил, (C_6 - C_{10})арил и (C_7 - C_{10})алкарильную и аралкильную группу, предпочтительно из линейного и разветвленного (C_1 - C_{10})алкила и предпочтительнее из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной, трет-бутильной, фенильной группы.

В другом воплощении указанного первого аспекта, когда один из R^{83} и R^{84} и один из R^{85} и R^{86} имеет по меньшей мере один атом углерода, тогда другой из R^{83} и R^{84} и из R^{85} и R^{86} представляет собой, каждый, атом водорода.

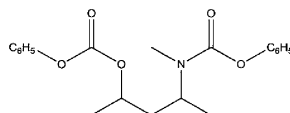
В другом воплощении указанного первого аспекта R^{87} выбирают из группы, включающей метильную, этильную, пропильную, изопропильную, бутильную, трет-бутильную, фенильную, бензильную, замещенную бензильную и галогенфенильную группу.

В другом воплощении указанного первого аспекта R^{80} выбирают из группы, включающей метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил. Наиболее предпочтительно R^{80} представляет собой этил.

Примерами предпочтительных внутренних доноров являются

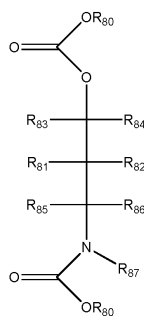


этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамат и



фенил(4-((феноксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамат.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу получения прокатализатора по настоящему изобретению, включающему контактирование магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, при этом внутренний донор электронов представлен формулой A.



Формула A

в которой каждая группа R^{80} представляет собой независимо алкил, имеющий от 1 до 6 атомов углерода;

R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} , каждый независимо, выбирают из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

N представляет собой атом азота;
 O представляет собой атом кислорода и
 C представляет собой атом углерода.

Предпочтительно R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода.

В одном воплощении указанного второго аспекта указанный способ включает стадии

i) контактирования соединения $R_z^4MgX_{2-z}^4$ с алкокси- или арилоксисодержащим силаном с образованием первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX_{2-x}^1$, где R^4 является таким же, как R^1 , представляющим собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций; при этом указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно имеет от 1 до 20 атомов углерода; X^4 и X^1 , каждый независимо, выбирают из группы, включающей фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-), предпочтительно хлорид; z находится в интервале от больше 0 и до меньше 2, т.е. $0 < z < 2$;

ii) необязательно, контактирования твердого $Mg(OR^1)_xX_{2-x}^1$, полученного на стадии i), с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и алкоксидами металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с образованием второго промежуточного продукта; при этом M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Al или Si; v представляет собой валентность M^1 ; M^2 представляет собой металл, являющийся Si; v представляет собой валентность M^2 ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций; при этом указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно имеет от 1 до 20 атомов углерода; причем v равен 3 или 4 и w меньше v ; и

iii) контактирования первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии i) или ii), с галогенсодержащим соединением Ti и указанным внутренним донором электронов, представленным формулой A.

Иными словами, это способ, который включает стадии i) контактирования соединения $R_z^4MgX_{2-z}^4$, где R^4 представляет собой ароматическую, алифатическую или циклоалифатическую группу, содержащую 1-20 атомов углерода, X^4 представляет собой галогенид и z находится в интервале от больше 0 и до меньше 2, с алкокси- или арилоксисодержащим силаном с образованием первого промежуточного продукта реакции; ii) контактирования твердого $Mg(OR^1)_xX_{2-x}^1$ с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной донорами электронов и соединениями формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, где M^1 представляет собой Ti, Zr, Hf, Al или Si, и $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, где M^2 представляет собой Si, причем каждый R^2 и R^3 представляет собой независимо алкильную, алкенильную или арильную группу, v представляет собой валентность M^1 , причем v равен 3 или 4, и w меньше v ; и

iii) контактирования второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением Ti, внутренним донором электронов, представленным формулой A, где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и выбраны независимо из группы, включающей водород, линейный, разветвленный или циклический алкил и ароматический замещенный или незамещенный углеводородный радикал с 1-20 атомами углерода; R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода; каждая группа R^{80} представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 30 атомов углерода; N представляет собой атом азота; и O представляет собой атом кислорода; при этом предпочтительно первый промежуточный продукт реакции на стадии ii) вводят в контакт со спиртом и тетраалкоксидом титана.

В другом воплощении указанного второго аспекта на стадии ii) в качестве активирующих соединений используют спирт как активирующий донор электронов и как алкоксид металла используют тетраалкоксид титана.

В другом воплощении активатор используют предпочтительно на стадии iii).

В другом воплощении указанный активатор выбирают из группы, включающей бензамиды, алкилбензоаты и сложные моноэфир.

В другом воплощении указанный активатор выбирают из группы, включающей этилацетат, амил-ацетат, бутилацетат, этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат, бензамид, метилбензамид, диметилбензамид, метилбензоат, этилбензоат, н-пропилбензоат, изопропилбензоат, н-бутилбензоат, 2-

можно использовать на стадии iii), и прокатализатор получают с использованием в качестве соединения Гриньяра на стадии i) фенилсодержащего соединения Гриньяра, предпочтительно PhMgCl .

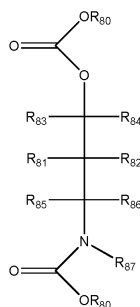
В другом аспекте для получения прокаталитической композиции используют бутилсодержащее соединение Гриньяра (предпочтительно BuMgCl). Предпочтительно во время получения прокатализатора добавляют активатор, предпочтительнее этилацетат.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации, включающей прокатализатор по настоящему изобретению, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения полиолефина, предпочтительно, полипропилена, путем контактирования по меньшей мере одного олефина с каталитической системой по настоящему изобретению.

В одном воплощении такого аспекта в качестве указанного олефина используют пропилен и получают полипропилен.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к применению соединения, представленного формулой А, в качестве внутреннего донора электронов в прокатализаторе для полимеризации по меньшей мере одного олефина.



Формула А

где в указанной формуле каждый R^{80} представляет собой независимо группу, выбранную из группы, включающей алкил, имеющий от 1 до 6 атомов углерода;

R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} , каждый независимо, выбирают из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно имеющих от 1 до 20 атомов углерода;

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода.

N представляет собой атом азота;

O представляет собой атом кислорода и

C представляет собой атом углерода.

Указанные аспекты и воплощения будут описаны подробнее ниже.

В настоящем описании и формуле изобретения используются следующие далее определения для определения установленного предмета изобретения. Другие термины, не цитированные ниже, имеют обычные значения, установленные в данной области.

Для всех аспектов настоящего изобретения соблюдаются приведенные далее определения.

"Катализатор Циглера-Натта" при использовании в настоящем описании обозначает содержащее переходный металл каталитическое соединение, включающее галогенид переходного металла, выбранный из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида циркония и галогенида ванадия, нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединения диоксида кремния).

"Тип катализатора Циглера-Натта" или "тип катализатора" при использовании в настоящем описании обозначает тип содержащего переходный металл катализатора, включающего галогенид переходного металла, выбранный из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида циркония и галогенида ванадия.

"Внутренний донор" или "внутренний донор электронов" или "ID" при использовании в настоящем описании обозначает отдающее электроны соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N). Такой ID используют в качестве реагента при получении твердого прокатализатора. Внутренний донор на известном уровне техники обычно описывается для получения каталитической системы Циглера-Натта на твердом носителе для полимеризации олефинов, т.е. получения путем контактирования магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором.

"Внешний донор" или "внешний донор электронов" или "ED" при использовании в настоящем описании обозначает отдающее электроны соединение, используемое в качестве реагента при полимеризации олефинов. ED представляет собой соединение, добавляемое независимо от прокатализатора. Его не добавляют во время образования прокатализатора. Оно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную отдавать по меньшей мере одну пару электронов атому металла. ED может влиять на свойства катализатора, неограниченными примерами чего являются воздействие на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих 3 или больше атомов углерода, чувствительность к водороду, чувствительность к этилену, хаотичность включения сомомера и производительность катализатора.

"Активатор" при использовании в настоящем описании обозначает отдающее электроны соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N), которое используют во время синтеза прокатализатора до или одновременно с добавлением внутреннего донора.

"Активирующее соединение" при использовании в настоящем описании обозначает соединение, используемое для активации твердого носителя перед его контактированием с типом катализатора.

"Модификатор" или "металл-модификатор группы 13 или переходный металл" при использовании в настоящем описании обозначает металл-модификатор, включающий металл, выбранный из металлов группы 13 Периодической таблицы элементов ИЮПАК и переходных металлов. Когда в описании используются термины "металл-модификатор" или "модификатор на основе металла", это означает металл группы 13 или переходный металл.

"Прокатализатор" и "компонент катализатора" при использовании в настоящем описании означает то же, что компонент каталитической композиции, как правило, включающий твердый носитель, каталитические частицы, содержащие переходный металл и, необязательно, один или нескольких внутренних доноров.

"Галогенид" или "галогенид-ион" или "галоген" или "атом галогена" при использовании в настоящем описании обозначает ион, выбранный из группы фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-).

"Гетероатом" при использовании в настоящем описании обозначает атом иной, чем атом углерода или водорода. Однако при использовании в настоящем описании, если не указано иное, как ниже, когда используется термин "один или несколько гетероатомов", это означает один или нескольких следующих атомов: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S или Si.

Таким образом, гетероатом также включает галогениды.

Выражение "гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК", используемое в настоящем описании, обозначает 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]. Предпочтительнее "гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК" включает N, O, P, B, S или Si.

"Углеводородный радикал" при использовании в настоящем описании обозначает заместитель, содержащий атомы водорода и углерода, или линейный, разветвленный или циклический, насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал, такой как алкил, алкенил, алкадиенил и алкинил; 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.

"Замещенный углеводородный радикал" при использовании в настоящем описании обозначает углеводородную группу, которая замещена одним или несколькими неуглеводородными группами-заместителями. Неограниченным примером неуглеводородного заместителя является гетероатом. Примерами являются алкоксикарбонильные (а именно, карбоксилатные) группы. Когда в настоящем описании используется "углеводородный радикал", это также может означать "замещенный углеводородный радикал", если не указано иное.

"Алкил" при использовании в настоящем описании обозначает алкильную группу, являющуюся функциональной группой или боковой цепью, состоящей из атомов углерода и водорода, имеющую только простые связи. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной и может быть незамещенной или замещенной.

"Арил" при использовании в настоящем описании обозначает арильную группу, являющуюся функциональной группой или боковой цепью, образованной от ароматического цикла. Арильная группа может быть незамещенной или замещенной линейными или разветвленными углеводородными группами. Арильная группа также включает алкарильные группы, в которых один или несколько атомов водорода ароматического цикла заменены алкильными группами.

"Аралкил" при использовании в настоящем описании обозначает арилалкильную группу, представляющую собой алкильную группу, в которой один или несколько атомов водорода заменены арильными группами.

"Алкоксид" или "алкокси" при использовании в настоящем описании обозначает функциональную группу или боковую цепь, образованную от алкилового спирта. Он состоит из алкила, соединенного с

отрицательно заряженным атомом кислорода.

"Арилоксид" или "арилокси" или "феноксид" при использовании в настоящем описании обозначает функциональную группу или боковую цепь, образованную от арилового спирта. Он состоит из арила, соединенного с отрицательно заряженным атомом кислорода.

"Реактив Гриньяра" или "соединение Гриньяра" при использовании в настоящем описании обозначают соединение или смесь соединений формулы $R_z^4MgX^{4-2z}$ (R^4 , z и X^4 имеют значения, указанные ниже), или они могут представлять собой комплекс, имеющий больше кластеров Mg, например $R_4Mg_3Cl_2$.

"Полимер" при использовании в настоящем описании обозначает химическое соединение, включающее повторяющиеся структурные звенья, при этом структурные звенья представляют собой мономеры.

"Олефин" при использовании в настоящем описании обозначает алкен.

"Полимер на основе олефина" или "полиолефин" при использовании в настоящем описании обозначает полимер одного или нескольких алкенов.

"Полимер на основе пропилена" при использовании в настоящем описании обозначает полимер пропилена и, необязательно, сомомера.

"Полипропилен" при использовании в настоящем описании обозначает полимер пропилена.

"Сополимер" при использовании в настоящем описании обозначает полимер, полученный из двух или больше различных мономеров.

"Мономер" при использовании в настоящем описании обозначает химическое соединение, которое может претерпевать полимеризацию.

"Термопластичный" при использовании в настоящем описании означает способный размягчаться или плавиться при нагревании и снова отверждаться при охлаждении.

"Полимерная композиция" при использовании в настоящем описании обозначает смесь или двух или большего числа полимеров или одного или нескольких полимеров и одной или нескольких добавок.

"MWD" или "молекулярно-массовое распределение" при использовании в настоящем описании обозначает то же, что и "PDI" или "индекс полидисперсности". Это является отношением среднемассовой молекулярной массы (M_w) к среднечисловой молекулярной массе (M_n), а именно M_w/M_n , и используется как мера ширины молекулярно-массового распределения полимера. M_w и M_n определяют GPC с использованием или i) хроматографа для гелепроникающей хроматографии Waters, 150°C, объединенного с дифференциальным вискозиметром Viscotek 100; хроматограммы получают при 140°C с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя; используют детектор показателя преломления для получения сигнала молекулярных масс; или ii) Polymer Laboratories PL-GPC220, объединенной с вискозиметром Polymer Laboratories PL BV-400, и детектора показателя преломления, и детектированием в инфракрасной области Polymer Char IR5; хроматограммы получают при 150°C с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя; используют детектор показателя преломления для получения сигнала молекулярных масс. Величины, полученные обоими методами, являются одинаковыми, так как оба используют калибровку против стандартов.

"XS" или "растворимая в ксилоле фракция" или "CXS" при использовании в настоящем описании обозначают массовый процент (мас.%) растворимого в ксилоле выделенного полимера, измеренный согласно ASTM D 5492-10.

"Условия полимеризации" при использовании в настоящем описании обозначают параметры температуры и давления в реакторе-полимеризаторе, подходящие для промотирования полимеризации олефина вместе с прокатализатором для образования нужного полимера. Такие условия зависят от типа используемой полимеризации.

"Производительность" или "выход" при использовании в настоящем описании обозначают количество в килограммах полученного полимера на грамм прокатализатора, израсходованного в реакторе-полимеризаторе в час, если не указано иное.

"Мас.% APP" или "массовый процент атактического полипропилена" при использовании в настоящем описании обозначают фракцию полипропилена, полученного при суспензионной полимеризации, которая остается в растворителе. APP можно определить, взяв 100 мл фильтрата ("y", в миллилитрах), полученного во время отделения от порошка полипропилена после суспензионной полимеризации ("x", в граммах). Растворитель выпаривают досуха на паровой бане и затем в вакууме при 60°C. Это дает выход APP ("z", в граммах). Общее количество APP ("q", в граммах) составляет $(y/100) \times z$. Массовый процент APP составляет $(q/q+x) \times 100\%$.

"MFR" или "скорость течения расплава" при использовании в настоящем описании измеряют при температуре 230°C с нагрузкой 2,16 кг и измеряют согласно ISO 1133:2005.

Если не указано иное, когда устанавливают, что любую группу R "выбирают независимо из", это означает, что когда в молекуле присутствуют несколько одинаковых групп R, они могут иметь одинаковые значения или не иметь одинаковые значения. Например, для соединения R_2M , где R независимо выбирают из этила или метила, обе группы R могут представлять собой этил, обе группы R могут представлять собой метил, или одна группа R может представлять собой этил, а другая группа R может представ-

лять собой метил.

Настоящее изобретение описывается подробнее ниже. Все воплощения, описанные в отношении одного аспекта настоящего изобретения, также применимы к другим аспектам изобретения, если не указано иное.

Неожиданно обнаружено, что прокатализатор, включающий соединение формулы А в качестве внутреннего донора электронов, показывает хорошее регулирование стереохимии и показывает хорошую чувствительность к водороду.

Полиолефины со средним молекулярно-массовым распределением в настоящем описании представляют собой полиолефины, которые имеют M_w/M_n от 5,0 до 6,5, например от 5,5 до 6,0.

Высокая изотактичность указывает на малое количество аморфного атактического полимера в полученных продуктах, так, например, на менее 3 мас.%, менее 2 мас.% или даже менее 1 мас.% от общего количества полимера.

Содержание растворимой в ксилоле фракции в полиолефинах, полученных с прокатализатором по настоящему изобретению, является от умеренного до низкого, например менее 12 мас.% или менее 10 мас.%, менее 8 мас.% или менее 4 мас.%.

Способы, используемые в настоящем изобретении для определения молекулярно-массового распределения, количества атактического полимера, содержания растворимой в ксилоле фракции и интервала течения расплава описаны в экспериментальной части настоящего изобретения.

Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что во время реакции полимеризации образуется разумно низкое количество смолы, т.е., низкомолекулярных полимеров, что приводит к уменьшенному или отсутствию "налипания" на внутренних стенках реактора-полимеризатора и внутри реактора. Кроме того, прокатализатор по настоящему изобретению может быть свободным от фталатов и таким образом позволяет получать нетоксичные полиолефины, не оказывающие вредного действия на здоровье человека и которые, таким образом, можно использовать, например, в медицинской отрасли.

Предпочтительно прокатализатор по настоящему изобретению включает соединение формулы А в качестве единственного внутреннего донора электронов в каталитической композиции Циглера-Натта.

Воплощения внутреннего донора раскрыты ниже.

В одном воплощении R^{80} представляет собой алифатическую группу, выбранную из замещенных и незамещенных алкилов. Указанная алкильная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Указанная алкильная группа имеет 1-6 атомов углерода. Следует отметить, что две группы R^{80} могут быть одинаковыми, но также могут быть различными. R^{80} может быть таким же или отличаться от любого из R^{81} - R^{87} .

Предпочтительнее R^{80} выбирают из группы, включающей метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил, предпочтительнее этил.

R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают, каждый независимо, из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода.

Предпочтительнее R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают независимо из группы, включающей водород, (C_1-C_{10}) алкильную линейную или разветвленную, (C_3-C_{10}) циклоалкильную, (C_6-C_{10}) арильную и (C_7-C_{10}) алкарильную и аралкильную группу.

Даже предпочтительнее R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают независимо из группы, включающей водород, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, трет-бутил, фенил, трифторметил и галогенфенильную группу.

Наиболее предпочтительно каждый из R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} представляет собой водород, метил, этил, пропил, трет-бутил, фенил или трифторметил.

Предпочтительно каждый из R^{81} и R^{82} представляет собой атом водорода. Предпочтительнее каждый из R^{81} и R^{82} представляет собой атом водорода и каждый из R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбирают из группы, включающей водород, (C_1-C_{10}) алкилы линейные или разветвленные, (C_3-C_{10}) циклоалкилы, (C_6-C_{10}) арилы и (C_7-C_{10}) алкарильную и аралкильную группу.

Предпочтительно по меньшей мере один из R^{83} и R^{84} и по меньшей мере один из R^{85} и R^{86} представляет собой углеводородную группу.

Предпочтительнее, когда по меньшей мере один из R^{83} и R^{84} и один из R^{85} и R^{86} представляет собой углеводородную группу, имеющую по меньшей мере один атом углерода, тогда другой из R^{83} и R^{84} и из R^{85} и R^{86} представляет собой, каждый, атом водорода. R^{85} и R^{86} могут быть выбраны из группы, включающей (C_1-C_{10}) алкил, такой как метил, этил, пропил, изопропил, бутил, трет-бутил, фенил, трифторметил и галогенфенильную группу, и наиболее предпочтительно, метил.

Наиболее предпочтительно, когда один из R^{83} и R^{84} и один из R^{85} и R^{86} представляет собой углеводородную группу, имеющую по меньшей мере один атом углерода (предпочтительно метил), тогда дру-

гой из R^{83} и R^{84} и из R^{85} и R^{86} представляет собой, каждый, атом водорода. Например, $R^{81} = R^{82} = R^{83} = R^{85} = H$, и $R^{84} = R^{86} = \text{метил}$.

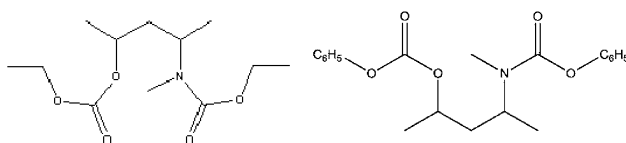
R^{87} представляет собой водород или углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных и алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 10 атомов углерода. R^{87} может быть таким же или иным, чем любой из R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} , при условии, что R^{87} не является атомом водорода.

Предпочтительнее R^{87} выбирают из группы, включающей (C_1-C_{10}) алкильную линейную или разветвленную, (C_3-C_{10}) циклоалкильную, (C_6-C_{10}) арильную и (C_7-C_{10}) алкарильную и аралкильную группу.

Даже предпочтительнее R^{87} выбирают из группы, включающей метил, этил, пропил, изопропил, бутыл, трет-бутил, фенил, бензил и замещенный бензил и галогенфенильную группу.

Наиболее предпочтительно R^{87} представляет собой метил, этил, пропил, изопропил, бензил или фенил и даже наиболее предпочтительно R^{87} представляет собой метил, этил или пропил.

Без ограничения указанным, конкретные примеры соединений формулы А представляют собой структуры, отображенные ниже.



Соединение, соответствующее формуле А, можно получить любым способом, известным в технике. В связи с этим можно обратиться к работам J. Chem. Soc. Perkin trans., I, 1994, 537-543, и Org. Synth., 1967, 47, 44. В этих документах раскрывается стадия а) контактирования замещенного 2,4-дикетона с замещенным амином в присутствии растворителя с образованием бета-енаминокетона, с последующей стадией б) контактирования бета-енаминокетона с восстановителем в присутствии растворителя с образованием гамма-аминоспирта. Замещенный 2,4-дикетон и замещенный амин можно применять на стадии а) в количествах, колеблющихся от 0,5 до 2,0 моль, предпочтительно, от 1,0 до 1,2 моль. Растворитель на стадиях а) и б) можно добавлять в количестве 5-15 объемов относительно общего количества дикетона, предпочтительно 3-6 объемов. Отношение бета-енаминокетона к дикетонамиду на стадии б) может составлять от 0,5 до 6, предпочтительно от 1 до 3. Мольное отношение восстановителя к бета-енаминокетону на стадии б) может составлять от 3 до 8, предпочтительно от 4 до 6; восстановитель можно выбрать из группы, включающей металлический натрий, $NaBH_4$ в уксусной кислоте, сплав Ni-Al. Предпочтительно восстановителем является металлический натрий, поскольку он является дешевым реагентом.

Гамма-аминоспирт, который можно использовать при получении соединения А, можно синтезировать так, как описано в литературе и также упоминается в настоящем описании, или это соединение можно просто закупить и использовать в реакции как исходное соединение для получения соединения, представленного формулой А. В частности, гамма-аминоспирт можно ввести во взаимодействие с замещенным или незамещенным алкилхлорформиатом в присутствии основания и получить соединение, представленное формулой А (что упоминается в настоящем описании также как стадия с), независимо от того, синтезирован ли гамма-аминоспирт так, как описано в литературе, или закуплен коммерчески). Молярное отношение замещенного или незамещенного алкилхлорформиата к гамма-аминоспирту может колебаться от 2 до 4, предпочтительно, от 2 до 3. Основание может представлять собой любое основное химическое соединение, которое способно депротонировать гамма-аминоспирт. Указанное основание может иметь pK_a по меньшей мере 5 или по меньшей мере 10 или предпочтительно от 5 до 40, где pK_a представляет собой константу, уже известную специалистам как отрицательный логарифм константы диссоциации K_a . Предпочтительно основание представляет собой пиридин, триалкиламин, например, триэтиламин, или гидроксид металла, например, NaOH, KOH. Предпочтительно основание представляет собой пиридин. Молярное отношение основания к гамма-аминоспирту может колебаться от 3 до 10, предпочтительно от 4 до 6.

Растворитель, используемый на любой из стадий а), б) и с), можно выбрать из любых органических растворителей, таких как толуол, дихлорметан, 2-пропанол, циклогексан или смеси любых органических растворителей. Предпочтительно на каждой из стадий а), б) и с) используют толуол. Предпочтительнее на стадии б) используют смесь толуола и 2-пропанола. Растворитель на стадии с) может быть добавлен в количестве 3-15 объемов, предпочтительно от 5 до 10 объемов, относительно гамма-аминоспирта.

Реакционную смесь на любой из стадий а), б) и с) можно перемешивать с использованием любого типа обычных мешалок в течение более примерно 1 ч, предпочтительно более примерно 3 ч, и наиболее предпочтительно в течение более примерно 10 ч, но менее примерно 24 ч. Температура реакции на любой из стадий а), б) и с) может быть комнатной температурой, т.е. от примерно 15 до примерно 30°C,

предпочтительно от примерно 20 до примерно 25°C. Температура реакции на стадии с) может колебаться от 0 до 10°C, предпочтительно от 5 до 10°C. Реакционную смесь на любой из стадий а), b) и с) можно кипятить с обратным холодильником в течение более примерно 10 ч, предпочтительно в течение более примерно 20 ч, но менее примерно 40 ч или до тех пор, пока реакция не завершится (завершение реакции можно определить газовой хроматографией, ГХ). Затем реакционную смесь со стадий а) и b) можно охладить до комнатной температуры, т.е. до температуры от примерно 15 до примерно 30°C, предпочтительно от примерно 20 до примерно 25°C. Растворитель и любой избыток компонентов можно удалять на любой из стадий а), b) и с) любым способом, известным в технике, таким как выпаривание, промывка. Полученный продукт на любой из стадий а), b) и с) можно выделить из реакционной смеси любым способом, известным в технике, таким как экстракция над солями металлов, например, сульфатом натрия.

Молярное отношение внутреннего донора формулы А к магнию может составлять от 0,02 до 0,5. Предпочтительно такое молярное отношение составляет от 0,05 до 0,2.

Способ получения прокатализатора по настоящему изобретению включает контактирование магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором, при этом внутренний донор электронов является соединением, представленным формулой А.

Настоящее изобретение относится к катализатору типа катализатора Циглера-Натта. Прокатализатор типа Циглера-Натта, как правило, включает твердый носитель, тип металлсодержащего катализатора и внутренний донор. Настоящее изобретение также относится к каталитической системе, включающей прокатализатор типа Циглера-Натта, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов.

Каталитическое твердое содержащее переходный металл соединение включает галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение диоксида кремния).

Конкретные примеры некоторых типов катализаторов Циглера-Натта раскрываются ниже.

Предпочтительно настоящее изобретение относится к так называемому катализатору TiNo. Он представляет собой катализатор галогенид титана на магнийсодержащем носителе, необязательно включающий внутренний донор.

Магнийсодержащий носитель и галогенсодержащие соединения титана, используемые в способе по настоящему изобретению, известны в технике как типичные компоненты каталитических композиций Циглера-Натта. Любой из указанных видов катализатора Циглера-Натта, известный в технике, можно использовать в способе по настоящему изобретению. Например, синтез таких каталитических композиций на основе титана-магния с различными предшественниками магнийсодержащего носителя, такими как галогениды магния, магнийалкилы и магнийарины и также магнийалкокси- и магнийарилоксисоединения, для получения полиолефинов, в частности получения полипропиленов, описан, например, в US 4978648, WO 96/32427A1, WO 01/23441A1, EP 1283222A1, EP 1222214B1; US 5077357; US 5556820; US 4414132; US 5106806 и US 5077357, но способ по настоящему изобретению не ограничивается раскрытием в этих документах.

В EP 1273595, Borealis Technology, раскрывается способ получения прокатализатора для полимеризации олефинов в форме частиц с размерами в предварительно установленном интервале, причем указанный способ включает получение раствора комплекса металла группы Па и донора электронов путем взаимодействия соединения указанного металла с указанным донором электронов или его предшественником в органической жидкой реакционной среде; взаимодействие указанного комплекса в растворе с по меньшей мере одним соединением переходного металла с образованием эмульсии, дисперсная фаза которой содержит более 50 мол.% металла группы Па в указанном комплексе, поддержание частиц указанной дисперсной фазы в интервале среднего размера 10-200 мкм путем перемешивания в присутствии стабилизатора эмульсии и отверждение указанных частиц и извлечение, промывку и сушку указанных частиц для получения указанного прокатализатора.

В EP 0019330, Dow, раскрывается композиция катализатора типа Циглера-Натта. Указанная каталитическая композиция для полимеризации олефинов включает а) продукт взаимодействия алюминийорганического соединения и донора электронов и b) твердый компонент, который получен галогенированием соединения магния формулы MgR^1R^2 , где R^1 представляет собой алкильную, арильную, алкоксидную или арилоксидную группу и R^2 представляет собой алкильную, арильную, алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с галогенидом четырехвалентного титана в присутствии галогенуглеводорода и контактирование галогенированного продукта с соединением четырехвалентного титана.

Прокатализатор можно получить любым способом, известным в технике, с использованием внутреннего донора электронов согласно формуле А.

Прокатализатор также можно получить так, как раскрыто в WO 96/32426A; в этом документе раскрывается способ полимеризации пропилена с использованием катализатора, включающего прокатализатор, полученный способом, в котором соединение формулы $Mg(OAlk)_xCl_y$, где x больше 0 и меньше 2, y равен $2-x$ и каждый Alk представляет собой независимую алкильную группу, вводят в контакт с тетраалкоксидом титана и/или спиртом в присутствии инертного диспергатора, и получают промежуточный продукт реакции, и где промежуточный продукт реакции вводят в контакт с тетрахлоридом титана в

присутствии внутреннего донора, который представляет собой ди-н-бутилфталат.

Предпочтительно прокатализатор типа Циглера-Натта в каталитической системе по настоящему изобретению получают способом, описанным в WO 2007/134851 A1. В примере I способ раскрывается подробнее. Пример I, включая все подпримеры (IA-IE) включен в настоящее описание. Больше деталей различных воплощений раскрывается, начиная со страницы 3, строка 29, по страницу 14, строка 29. Эти воплощения включены в настоящее описание в качестве ссылки.

В следующей части описания будут обсуждаться различные стадии и фазы способа получения прокатализатора по настоящему изобретению.

Способ получения прокатализатора по настоящему изобретению включает следующие фазы:

фазу A): получение твердого носителя для прокатализатора;

фазу B): необязательная активация указанного твердого носителя, полученного в фазе A), с использованием одного или нескольких активирующих соединений, с получением активированного твердого носителя;

фазу C): контактирование указанного твердого носителя, полученного в фазе A), или указанного активированного твердого носителя, полученного в фазе B), с каталитическими частицами, при этом фаза C) включает одно из следующих действий:

контактирование указанного твердого носителя, полученного в фазе A), или указанного активированного твердого носителя, полученного в фазе B), с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами с получением указанного прокатализатора; или

контактирование указанного твердого носителя, полученного в фазе A), или указанного активированного твердого носителя, полученного в фазе B), с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами с получением промежуточного продукта; или

контактирование указанного твердого носителя, полученного в фазе A), или

указанного активированного твердого носителя, полученного в фазе B), с каталитическими частицами и активатором с получением промежуточного продукта;

необязательно, фазу D): модификация указанного промежуточного продукта, полученного в фазе C), при этом фаза D) включает одно из следующих действий:

модификацию указанного промежуточного продукта, полученного в фазе C), металлом-модификатором группы 13 или переходным металлом в случае использования внутреннего донора во время фазы C), для того, чтобы получить прокатализатор;

модификацию указанного промежуточного продукта, полученного в фазе C), металлом-модификатором группы 13 или переходным металлом, и в случае активатора во время фазы C) используют внутренний донор для того, чтобы получить прокатализатор.

Прокатализатор, полученный таким образом, можно использовать при полимеризации олефинов с использованием внешнего донора и сокатализатора.

Таким образом отмечается, что способ по настоящему изобретению отличается от способа известного уровня техники использованием другого внутреннего донора.

Различные стадии, используемые для получения прокатализатора по настоящему изобретению (и известного уровня техники) описываются подробнее ниже.

Фаза A: получение твердого носителя для катализатора

В способе по настоящему изобретению предпочтительно используют магнийсодержащий носитель. Указанный магнийсодержащий носитель известен в технике как типичный компонент прокатализатора Циглера-Натта. Эта стадия получения твердого носителя для катализатора такая же, как в способе известного уровня техники. Последующее описание поясняет способ получения носителя на основе магния. Можно использовать другие носители.

Синтез магнийсодержащих носителей, таких как галогениды магния, магнийалкилы и магнийари-лы, и также магнийалкокси- и магнийарилоксисоединения, для получения полиолефинов, в частности получения полипропиленов, описан, например, в US 4978648, WO 96/32427A1, WO 01/23441 A1, EP 1283222A1, EP 1222214B1, US 5077357, US 5556820, US 4414132, US 5106806 и US 5077357, но способ по настоящему изобретению не ограничивается раскрытиями в указанных документах.

Предпочтительно способ получения твердого носителя для катализатора по настоящему изобретению включает следующие стадии: стадию o), которая является необязательной, и стадию i). Стадия o) это получение реактива Гриньяра (необязательная), и стадия i) это взаимодействие соединения Гриньяра с производным силана.

Стадия o): получение реактива Гриньяра (необязательная)

Реактив Гриньяра R^4ZMgX^{4-2-z} , используемый на стадии i), можно получить путем контактирования металлического магния с органическим галогенидом R^4X^4 , как описано в WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1. Можно использовать все формы металлического магния, но предпочтительно использовать тонко измельченный металлический магний, например порошок магния. Для того чтобы получить быструю реакцию, предпочтительно магний нагреть в атмосфере азота перед применением.

R^4 представляет собой углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкиларильных или алкоксикарбонильных групп, при этом указанная угле-

водородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической и может быть замещенной или незамещенной; причем указанная углеводородная группа предпочтительно имеет от 1 до 20 атомов углерода; или их комбинаций. Группа R^4 может содержать один или несколько гетероатомов.

X^4 выбирают из группы, включающей фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-). Величина z находится в интервале от свыше 0 и до меньше 2: $0 < z < 2$.

Также можно использовать комбинации двух или больше органических галогенидов R^4X^4 .

Магний и органический галогенид R^4X^4 можно ввести во взаимодействие друг с другом без применения отдельного диспергатора; тогда органический галогенид R^4X^4 используют в избытке.

Органический галогенид R^4X^4 и магний также можно привести в контакт друг с другом и инертным диспергатором. Примерами таких диспергаторов являются алифатические, ациклические или ароматические диспергаторы, содержащие от 4 до 20 атомов углерода.

Предпочтительно на этой стадии о) получения $R_z^4MgX_{2-z}^4$ к реакционной смеси также добавляют простой эфир. Примерами простых эфиров являются диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, диизобутиловый эфир, диизоамиловый эфир, диаллиловый эфир, тетрагидрофуран и анизол. Предпочтительно используют дибутиловый эфир и/или диизоамиловый эфир. Предпочтительно в качестве органического галогенида R^4X^4 используют избыток хлорбензола. Таким образом, хлорбензол служит в качестве диспергатора, а также в качестве органического галогенида R^4X^4 .

Отношение органический галогенид/простой эфир влияет на активность прокатализатора. Объемное отношение хлорбензол/дибутиловый эфир может изменяться, например от 75:25 до 35:65, предпочтительно от 70:30 до 50:50.

Можно добавлять небольшие количества иода и/или алкилгалогенидов для того, чтобы вызвать реакцию между металлическим магнием и органическим галогенидом R^4X^4 , протекающую с более высокой скоростью. Примерами алкилгалогенидов являются бутилхлорид, бутилбромид и 1,2-дибромэтан. Когда органический галогенид R^4X^4 представляет собой алкилгалогенид, предпочтительно используют иод и 1,2-дибромэтан.

Температура реакции на стадии о) получения $R_z^4MgX_{2-z}^4$ обычно составляет от 20 до 150°C; время реакции обычно составляет от 0,5 до 20 ч. После того, как реакция получения $R_z^4MgX_{2-z}^4$ завершится, растворенный продукт реакции можно отделить от остальных твердых продуктов. Реакционную смесь можно перемешивать. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники, и она должна быть достаточной для перемешивания реагентов.

Стадия i) взаимодействия соединения Гриньяра с производным силана

Стадия i): контактирование соединения $R_z^4MgX_{2-z}^4$, где R^4 , X^4 и z имеют значения, установленные выше, с алкокси- или арилоксисодержащим производным силана с образованием первого промежуточного продукта реакции. Указанный первый промежуточный продукт реакции представляет собой твердый магнийсодержащий носитель.

На стадии i), таким образом, получают первый промежуточный продукт реакции путем контактирования следующих реагентов:

реактива Гриньяра, представляющего собой соединение или смесь соединений формулы $R_z^4MgX_{2-z}^4$, и алкокси- или арилоксисодержащего производного силана. Примеры таких реагентов раскрываются, например, в WO 96/32427 A1 и WO01/23441 A1.

Соединение $R_z^4MgX_{2-z}^4$, используемое в качестве исходного продукта, также относится к соединению Гриньяра. В $R_z^4MgX_{2-z}^4$ X^4 предпочтительно представляет собой хлор или бром, предпочтительнее хлор.

R^4 может представлять собой алкил, арил, аралкил, алкоксид, феноксид и т.д. или их смеси. Подходящими примерами группы R^4 являются метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, гексил, циклогексил, октил, фенил, толил, ксилл, мезитил, бензил, нафтил, тиенил, индолил. В предпочтительном воплощении изобретения R^4 представляет собой ароматическую группу, например, фенильную группу.

В соединении Гриньяра формулы $R_z^4MgX_{2-z}^4$ z предпочтительно равен от примерно 0,5 до 1,5.

Соединение $R_z^4MgX_{2-z}^4$ можно получить на необязательной стадии (стадия о), которая обсуждалась выше), предыдущей стадии i) или другим способом.

Недвусмысленно отмечено, что возможно, что соединение Гриньяра, используемое на стадии i), может, с другой стороны, иметь другую структуру, например, может представлять собой комплекс. Такие комплексы уже известны специалистам в данной области техники, отдельным примером таких комплексов является фенил₄Mg₃Cl₂.

Алкокси- или арилоксисодержащее производное силана, используемое на стадии i), предпочтительно представляет собой соединение или смесь соединений общей формулы $Si(OR^5)_{4-n}R^n_6$.

При этом следует отметить, что группа R^5 является такой же, как группа R^1 . Группа R^1 образуется из группы R^5 во время синтеза первого промежуточного продукта реакции.

R^5 представляет собой углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или цикли-

ческой. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее 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^6 представляет собой углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода, такую как, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил или циклопентил.

Величина n находится в интервале от 0 до 3, предпочтительно n равен от 0 до и включая 1.

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

Предпочтительно при получении твердого Mg-содержащего соединения во время стадии i) в способе по настоящему изобретению используют тетраэтоксисилан.

Предпочтительно на стадии i) производное силана и соединение Гриньяра вводят в смеситель одновременно, и получают частицы первого промежуточного продукта реакции, имеющие выгодную морфологию. Это описано, например, в WO 01/23441 A1. В настоящем описании "морфология" относится не только к форме частиц твердого соединения Mg и полученного из них катализатора, но также к распределению частиц по размерам (также характеризующемуся как *span*), содержанию мелочи, текучести порошка и объемной плотности частиц катализатора. Кроме того, хорошо известно, что порошок полиолефина, полученного способом полимеризации с использованием каталитической системы на основе такого прокатализатора, имеет морфологию схожую с прокатализатором (так называемый "эффект реплики", см., например, S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p. 8-10). Соответственно получают почти круглые частицы полимера с отношением длина/диаметр (l/D) меньше 2 и с хорошей текучестью порошка.

Как обсуждалось выше, реагенты предпочтительно вводят одновременно. "Вводят одновременно" означает, что введение соединения Гриньяра и производного силана осуществляют таким образом, что молярное отношение Mg/Si, по существу, не изменяется во время введения этих соединений в смеситель, как описано в WO 01/23441 A1.

Производное силана и соединение Гриньяра можно вводить в смеситель непрерывно или периодически. Предпочтительно оба соединения вводят в смеситель непрерывно.

Смеситель может иметь различные формы; он может представлять собой смеситель, в котором производное силана предварительно смешивают с соединением Гриньяра, смеситель также может представлять собой реактор с перемешиванием, в котором происходит реакция между соединениями. Отдельные компоненты можно дозировать в смеситель с помощью перистальтического насоса.

Предпочтительно соединения предварительно смешивают перед введением в реактор на стадии i). При таком способе образуется прокатализатор с морфологией, которая ведет к частицам полимера с самой лучшей морфологией (высокая объемная плотность, узкое распределение частиц по размерам (фактически) без мелочи, превосходная текучесть).

Молярное отношение Si/Mg во время стадии i) может колебаться от 0,2 до 20. Предпочтительно молярное отношение Si/Mg составляет от 0,4 до 1,0.

Период предварительного смешивания реагентов на указанной выше стадии реакции может изменяться в широких пределах, например, 0,1-300 с. Предпочтительно предварительное смешивание выполняют в течение 1-50 с.

Температура во время стадии предварительного смешивания реагентов не является особенно критической и может колебаться, например, 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 во время реакции зависит от типа используемого реактора и размера используемого реактора. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники. Как неограничительный пример, перемешивание можно осуществлять при скорости перемешивания от 250 до 300 об/мин. В одном воплощении, когда используют лопастную мешалку, скорость перемешивания составляет от 220 до 280 об/мин, и когда используют пропеллерную мешалку, скорость перемешивания составляет от 270 до 330 об/мин. Скорость перемешивания может возрастать во время реакции. Например, во время дозирования скорость перемешивания может возрастать каждый час на 20-30 об/мин.

Предпочтительно на стадии i) используемым реактивом Гриньяра является PhMgCl или n-BuMgCl.

Предпочтительно в качестве соединения Гриньяра $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$, используемого на стадии i), используют фенил- или бутилсодержащий реактив Гриньяра. Выбор фенил- или бутилсодержащего реактива Гриньяра зависит от технических требований.

Когда используют соединение Гриньяра, это означает соединение согласно формуле $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$. Когда используют фенилсодержащее соединение Гриньяра, это означает соединение согласно формуле $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$, где R^4 представляет собой фенил, например, PhMgCl. Когда используют бутилсодержащее соединение Гриньяра, это означает соединение согласно формуле $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$, где R^4 представляет собой бутил, например BuMgCl или n-BuMgCl.

Преимуществом использования фенилсодержащего соединения Гриньяра является то, что оно более активно, чем бутилсодержащее соединение Гриньяра. Предпочтительно, когда используют бутилсодержащее соединение Гриньяра, для того, чтобы повысить активность, выполняют стадию активации с использованием алифатического спирта, такого как метанол. Такая стадия активации не требуется при использовании фенилсодержащего соединения Гриньяра. Недостатком использования фенилсодержащего соединения Гриньяра является то, что могут присутствовать остаточные бензольные продукты, и что оно более дорогое и, следовательно, коммерчески менее интересное.

Преимуществом использования бутилсодержащего соединения Гриньяра является то, что оно свободно от бензола и коммерчески более интересное из-за меньшей цены. Недостатком использования бутилсодержащего соединения Гриньяра является то, что для того, чтобы иметь более высокую активность, требуется стадия активации.

Способ получения прокатализатора по настоящему изобретению можно осуществлять с использованием любого соединения Гриньяра, но два, описанных выше, являются двумя соединениями, которые наиболее предпочтительны.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный при реакции между производным силана и соединением Гриньяра, обычно очищают путем декантации или фильтрации с последующей промывкой инертным растворителем, например, углеводородным растворителем с, например, 1-20 атомами углерода, подобным пентану, изопентану, гексану или гептану. Твердый продукт можно хранить и использовать в дальнейшем в виде суспензии в указанном инертном растворителе. С другой стороны, продукт можно высушить, предпочтительно, частично высушить, и предпочтительно в умеренных условиях, например, при температуре и давлении окружающей среды.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный на стадии i), может включать соединение формулы $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, в которой R^1 представляет собой углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов.

Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно углеводородную группу выбирают из этила и метила.

X^1 выбирают из группы, включающей фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-). Предпочтительно X^1 представляет собой хлорид или бромид, и предпочтительнее X^1 представляет собой хлорид.

Величина x находится в интервале от свыше 0 и до меньше 2: $0 < x < 2$. Величина x предпочтительно равна от 0,5 до 1,5.

Фаза В: активация указанного твердого носителя для катализатора

Такая стадия активации указанного твердого носителя для катализатора является необязательной стадией, которая не требуется, но предпочтительна в настоящем изобретении. Если такую стадию активации выполняют, предпочтительно способ активации указанного твердого носителя включает следующую стадию ii). Данная фаза может включать один или несколько этапов.

Стадия ii): активация твердого соединения магния

Стадия ii): контактирование твердого $\text{Mg}(\text{OR}^1)_x\text{X}^1_{2-x}$ с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и алкоксидами металлов формулы $\text{M}^1(\text{OR}^2)_{v-w}(\text{OR}^3)_w$ или $\text{M}^2(\text{OR}^2)_{v-w}(\text{R}^3)_w$, при этом

R^2 представляет собой углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее 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 углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно имеющую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода, наиболее предпочтительно, выбранную из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор-бутила, изобутила, трет-бутила и циклопентила.

M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Al или Si; v представляет собой валентность M^1 ;

M^2 представляет собой металл, являющийся Si; v представляет собой валентность M^2 , и w меньше v .

Доноры электронов и соединения формул $\text{M}^1(\text{OR}^2)_{v-w}(\text{OR}^3)_w$ и $\text{M}^2(\text{OR}^2)_{v-w}(\text{R}^3)_w$ в настоящем описании также могут называться активирующими соединениями.

На данной стадии можно использовать один или оба типа активирующих соединений (а именно, активирующий донор электронов или алкоксиды металлов).

Преимуществом применения такой стадии активации перед контактированием твердого носителя с галогенсодержащим соединением титана (способ в фазе C) является то, что получают более высокий выход полиолефинов на грамм прокатализатора. Кроме того, чувствительность к этилену каталитической системы при сополимеризации пропилена и этилена также повышается из-за такой стадии активации. Такая стадия активации подробно раскрыта в WO 2007/134851 заявителя настоящего изобретения.

Примеры подходящих активирующих доноров электронов, которые можно использовать на стадии ii), известны специалистам и описаны в настоящем описании ниже, т.е., они включают карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, эфиры карбоновых кислот, галоидоангидриды карбоновых кислот, спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды, нитрилы, альдегиды, алкоксиды, сульфонамиды, простые тиоэфиры, сложные тиоэфиры и другие органические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, таких как атомы азота, кислорода, серы и/или фосфора.

Предпочтительно на стадии ii) в качестве активирующего донора электронов используют спирт. Предпочтительнее спирт представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический спирт с 1-12 атомами углерода. Даже предпочтительнее спирт выбирают из метанола, этанола, бутанола, изобутанола, гексанола, ксиленола и бензилового спирта. Наиболее предпочтительно спирт представляет собой этанол или метанол, предпочтительно этанол.

Подходящими карбоновыми кислотами в качестве активирующих доноров электронов могут быть алифатические или (частично) ароматические кислоты. 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-циклогексановую дикарбоновую кислоту, фенилкарбоновую кислоту, толуолкарбоновую кислоту, нафталинкарбоновую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту и/или тримеллитовую кислоту.

В качестве примеров ангидридов карбоновых кислот можно упомянуть ангидриды вышеуказанных кислот, такие как, например, уксусный ангидрид, масляный ангидрид и метакриловый ангидрид.

Подходящими примерами эфиров вышеуказанных карбоновых кислот являются формиаты, например, бутилформиат; ацетаты, например этилацетат и бутилацетат; акрилаты, например этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат; бензоаты, например метилбензоат и этилбензоат; метил-п-толуат; этилнафат и фталаты, например монометилфталат, дибутилфталат, диизобутилфталат, диаллилфталат

и/или дифенилфталат.

Примерами подходящих галоидоангидридов карбоновых кислот в качестве активирующих доноров электронов являются галоидоангидриды карбоновых кислот, упомянутых выше, например, ацетилхлорид, ацетилбромид, проионилхлорид, бутаноилхлорид, бутаноилиодид, бензоилбромид, п-толуилхлорид и/или фталоилдихлорид.

Подходящими спиртами являются линейные или разветвленные спирты с 1-12 атомами углерода или ароматические спирты. Примеры включают метанол, этанол, бутанол, изобутанол, гексанол, ксиле-нол и бензиловый спирт. Спирты можно использовать по отдельности или в комбинации. Предпочтительно спирт представляет собой этанол или гексанол.

Примерами подходящих простых эфиров являются диэфиры, такие как 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан и/или 9,9-бис(метоксиметил)флуорен. Также можно использовать простые циклические эфиры, подобные тетрагидрофурану (ТГФ), или простые триэфиры.

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

Примерами подходящих алкоксидов металлов для использования на стадии ii) являются алкоксиды металлов формул $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ и $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, где M^1 , M^2 , R^2 , R^3 , v и w имеют значения, указанные в настоящем описании. R^2 и R^3 также могут представлять собой ароматические углеводородные группы, необязательно замещенные, например, алкильными группами, и могут содержать, например, от 6 до 20 атомов углерода. R^2 и R^3 предпочтительно включают 1-12 или 1-8 атомов углерода. В предпочтительных воплощениях R^2 и R^3 представляют собой этил, пропил или бутил, предпочтительнее все группы представляют собой этильные группы.

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

Величина w предпочтительно равна 0, причем активирующее соединение представляет собой, например, тетраалкоксид титана, содержащий 4-32 атома углерода в целом в четырех алкоксигруппах. Четыре алкоксидные группы в соединении могут быть одинаковыми или могут различаться независимо. Предпочтительно по меньшей мере одна из алкоксигрупп в соединении представляет собой этоксигруппу. Предпочтительнее соединение представляет собой тетраалкоксид, такой как тетраэтоксид титана.

В предпочтительном способе получения прокатализатора можно использовать одно активирующее соединение, но также можно использовать смесь двух или больше 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 предпочтительна в качестве активирующего соединения для получения каталитической системы, которая, например, показывает высокую активность, и на чувствительность к этилену которой может влиять выбор внутреннего донора; которая специфически выгодна при получении сополимеров, например, пропилена и этилена.

Предпочтительно соединение на основе Ti, например, тетраэтоксид титана, используют вместе со спиртом, подобным этанолу или гексанолу, или со сложным эфиром, подобным этилацетату, этилбензоату или фталату, или с пиридином.

Если на стадии ii) используют два или больше активирующих соединений, порядок их добавления не является критичным, но может влиять на характеристику катализатора в зависимости от используемого соединения. Специалист может оптимизировать порядок их добавления на основании экспериментов. Соединения на стадии ii) можно добавлять вместе или последовательно.

Предпочтительно сначала к соединению формулы $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ добавляют соединение донор электронов и затем добавляют соединение формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, определенные в настоящем описании. Активирующие соединения предпочтительно добавляют, каждое, постепенно, например, в течение 0,1-6, предпочтительно 0,5-4 ч, наиболее предпочтительно в течение 1-2,5 ч.

Первый промежуточный продукт реакции, который получен на стадии i), можно ввести в контакт с активирующими соединениями, когда используют более одного активирующего соединения, в любой последовательности. В одном воплощении к первому промежуточному продукту реакции сначала добавляют активирующий донор электронов, и затем добавляют соединение $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$; при таком порядке не наблюдают агломерацию твердых частиц. На стадии ii) каждое соединение добавляют предпочтительно постепенно, например, в течение 0,1-6, предпочтительно в течение 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 колебаться в широких пределах и составляет, например, от 0,02 до 1,0. Предпочтительно молярное отношение составляет от 0,05 до 0,5, предпочтительнее от 0,06 до 0,4 или даже от 0,07 до 0,2.

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

Предпочтительно по меньшей мере один из реакционных компонентов дозируют за время, например, 0,1-6, предпочтительно в течение 0,5-4 ч, предпочтительнее в течение 1-2,5 ч.

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

Скорость перемешивания во время реакции зависит от типа используемого реактора и размера используемого реактора. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники, и она должна быть достаточной для перемешивания реагентов.

Инертный диспергатор, используемый на стадии ii), представляет собой предпочтительно углеводородный растворитель. Диспергатор может представлять собой, например, алифатический или ароматический углеводород с 1-20 атомами углерода. Предпочтительно диспергатор представляет собой алифатический углеводород, предпочтительнее пентан, изопентан, гексан или гептан, причем гептан является наиболее предпочтительным.

Когда исходят из твердого Mg-содержащего продукта с регулируемой морфологией, полученного на стадии i), указанная морфология не действует отрицательно во время обработки активирующим соединением во время стадии ii). Считается, что твердый второй промежуточный продукт реакции, полученный на стадии ii), представляет собой аддукт Mg-содержащего соединения и по меньшей мере одного активирующего соединения, определенного на стадии ii), и еще имеет регулируемую морфологию.

Полученный после стадии ii) второй промежуточный продукт реакции может представлять собой твердое вещество и может быть дополнительно промыт, предпочтительно, растворителем, также используемым в качестве инертного диспергатора, и затем может храниться и использоваться далее в виде суспензии в указанном инертном растворителе. С другой стороны, продукт можно высушить, предпочтительно высушить частично, предпочтительно медленно и в умеренных условиях, например, при температуре и давлении окружающей среды.

Фаза С: контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами или активатором

Фаза С: контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами. Эта стадия принимает различные формы, такие как i) контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами для получения указанного прокатализатора; ii) контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами и одним или несколькими внутренними донорами для получения промежуточного продукта; iii) контактирование указанного твердого носителя с каталитическими частицами и активатором для получения промежуточного продукта.

Фаза С может включать несколько этапов. Во время каждого из таких последовательных этапов твердый носитель вводят в контакт с указанными каталитическими частицами. Иными словами, добавление или реакция указанных каталитических частиц может повторяться один или несколько раз.

Например, во время этапа I фазы С указанный твердый носитель (первое промежуточное соединение) или активированный твердый носитель (второе промежуточное соединение) сначала контактирует с указанными каталитическими частицами и, необязательно, последовательно с внутренним донором. Когда присутствует второй этап, во время этапа II промежуточный продукт, полученный на этапе I, будет введен в контакт с дополнительными каталитическими частицами, которые могут быть такими же или иными, чем каталитические частицы, добавленные во время первого этапа и, необязательно, внутренним донором. В случае присутствия трех этапов этап III предпочтительно представляет собой повторение этапа II или может включать контактирование продукта, полученного на этапе II, как с каталитическими частицами (которые могут быть такими же или другими, как описано выше), так и с внутренним донором. Иными словами, внутренний донор можно добавлять во время каждого из таких этапов или во время двух или больше таких этапов. Когда внутренний донор добавляют во время более одного этапа, он может быть тем же самым или другим внутренним донором. Внутренний донор согласно формуле А добавляют во время по меньшей мере одного из этапов фазы С.

Активатор по настоящему изобретению, если используется, можно добавлять или во время этапа I или во время этапа II или во время этапа III. Активатор также можно добавлять во время нескольких этапов.

Предпочтительно способ контактирования указанного твердого носителя с каталитическими частицами и внутренним донором включает следующую стадию iii).

Стадия iii): взаимодействие твердого носителя с галогенидом переходного металла

Стадия iii): взаимодействие твердого носителя с галогенидом переходного металла (например, титана, хрома, гафния, циркония, ванадия), но предпочтительно галогенидом титана. В обсуждении ниже раскрывается только способ для прокатализатора Циглера-Натта на основе титана, однако такое применение также приемлемо для прокатализаторов Циглера-Натта других типов.

Стадия iii): контактирование первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии i) или ii), с галогенсодержащим соединением Ti и, необязательно, внутренним донором электронов или активатором для получения третьего промежуточного продукта.

Стадию iii) можно осуществлять после стадии i) с первым промежуточным продуктом или после стадии ii) со вторым промежуточным продуктом.

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

Предпочтительно внутренний донор электронов также присутствует во время стадии iii). Также можно использовать смеси внутренних доноров электронов. Примеры внутренних доноров электронов описаны ниже.

Молярное отношение внутреннего донора электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,01 до 0,75. Предпочтительно такое молярное отношение составляет от 0,02 до 0,4, предпочтительнее от 0,03 до 0,2 и наиболее предпочтительно от 0,04 до 0,08.

Во время контактирования второго промежуточного продукта и галогенсодержащего соединения титана предпочтительно использовать инертный диспергатор. Диспергатор предпочтительно выбирают такой, чтобы фактически все образовавшиеся побочные продукты растворялись в диспергаторе. Подходящие диспергаторы включают, например, алифатические и ароматические углеводороды и галогенированные ароматические растворители с, например, 1-20 атомами углерода. Примеры включают толуол, ксилол, бензол, гептан, о-хлортолуол и хлорбензол.

Температура реакции во время стадии iii) предпочтительно составляет от 0 до 150°C, предпочтительнее от 50 до 150°C и еще предпочтительнее от 100 до 140°C. Наиболее предпочтительно температура реакции составляет от 110 до 125°C.

Время реакции на стадии iii) предпочтительно составляет от 10 мин до 10 ч. В случае нескольких этапов каждый этап может иметь время реакции от 10 мин до 10 ч. Время реакции может определить специалист в данной области техники с учетом реактора и прокатализатора.

Скорость перемешивания во время реакции зависит от типа используемого реактора и размера используемого реактора. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники, и она должна быть достаточной для смешивания реагентов.

Полученный продукт реакции можно промыть, обычно инертным или алифатическим или ароматическим углеводородом или галогенированным ароматическим соединением, и получить прокатализатор по изобретению. При желании стадии реакции и последующей очистки можно повторить один или несколько раз. Конечную промывку предпочтительно выполнять алифатическим углеводородом для получения суспендированного или по меньшей мере частично высушенного прокатализатора, как описано выше для других стадий.

Необязательно во время стадии iii) фазы C вместо внутреннего донора присутствует активатор, что подробнее поясняется ниже в разделе "Активаторы".

Молярное отношение активатора относительно магния может изменяться в широких пределах, например, от 0,02 до 0,5. Предпочтительно такое молярное отношение составляет от 0,05 до 0,4, предпочтительнее от 0,1 до 0,3 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2.

Фаза D: модификация указанного промежуточного продукта модификатором на основе металла

Фаза D в настоящем изобретении является необязательной. В предпочтительном способе модификации катализатора на носителе эта фаза состоит из следующих стадий: стадия iv) модификация третьего промежуточного продукта металлом-модификатором с образованием модифицированного промежуточного продукта; стадия v) контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта с галогенидом титана и, необязательно, одним или несколькими внутренними донорами для получения прокатализатора по настоящему изобретению.

Порядок добавления, а именно, порядок сначала стадия iv) и затем стадия v) считается весьма важным для образования правильных кластеров металла группы 13 или переходного металла и титана, образующих модифицированный и более активный каталитический центр.

Каждая из указанных стадий раскрывается подробнее ниже.

Следует отметить, что стадии iii), iv) и v) (а именно, фазы C и D) предпочтительно осуществлять в одном и том же реакторе, а именно, в одной и той же реакционной смеси, непосредственно одну за другой.

Предпочтительно стадию iv) осуществляют непосредственно после стадии iii) в том же реакторе. Предпочтительно стадию v) осуществляют непосредственно после стадии iv) в том же реакторе.

Стадия iv): модификация металлом группы 13 или переходным металлом

Модификация металлом группы 13 или переходным металлом, предпочтительно, алюминием, гарантирует присутствие в прокатализаторе, кроме магния (из твердого носителя) и титана (от обработки соединением титана), металла группы 13 или переходного металла.

Без желания привязываться к какой-либо определенной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что одним возможным пояснением является то, что присутствие металла группы 13 или переходного металла повышает реакционную способность активного участка и, следовательно, повышает выход полимера.

Стадия iv) включает модификацию третьего промежуточного продукта, полученного на стадии iii), модификатором формулы MX_3 , где M представляет собой металл, выбранный из металлов группы 13 и

переходных металлов из Периодической таблицы элементов ИЮПАК, и где X представляет собой галогенид, с образованием модифицированного промежуточного продукта.

Стадию iv) предпочтительно осуществляют непосредственно после стадии iii), предпочтительнее, в том же реакторе и предпочтительно в той же реакционной смеси. В одном воплощении смесь трихлорида алюминия и растворителя, например хлорбензола, добавляют в реактор после выполнения стадии iii). После завершения реакции твердому веществу дают отстояться, и его можно получить или декантацией или фильтрацией и, необязательно, очистить, или суспензию его в растворителе можно использовать на следующей стадии, а именно, стадии v).

Металл-модификатор предпочтительно выбирают из группы алюминиевых модификаторов (например, галогенидов алюминия), борных модификаторов (например, галогенидов бора), галлиевых модификаторов (например, галогенидов галлия), цинковых модификаторов (например, галогенидов цинка), медных модификаторов (например, галогенидов меди), таллиевых модификаторов (например, галогенидов таллия), индиевых модификаторов (например, галогенидов индия), ванадиевых модификаторов (например, галогенидов ванадия), хромовых модификаторов (например, галогенидов хрома), железистых модификаторов (например, галогенидов 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, диодид цинка, дифторид цинка, дихлорид меди, дибромид меди, диодид меди, дифторид меди, хлорид меди, бромид меди, иодид меди, фторид меди, трихлорид таллия, трибромид таллия, трийодид таллия, трифторид таллия, хлорид таллия, бромид таллия, иодид 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, дибромид железа, трийодид железа, диодид железа, трифторид железа, дифторид железа.

Количество галогенида металла, добавляемого во время стадии iv), может изменяться согласно желательному количеству металла, присутствующего в прокатализаторе. Оно может колебаться, например, от 0,01 до 5 мас.% относительно общей массы носителя, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас.%, при выполнении непосредственно после стадии iii) в том же реакторе.

Галогенид металла предпочтительно смешивают с растворителем перед добавлением в реакционную смесь. Растворитель для такой стадии можно выбрать из, например, алифатических и ароматических углеводородов и галогенированных ароматических растворителей с, например, 4-20 атомами углерода. Примеры включают толуол, ксилол, бензол, декан, о-хлортолуол и хлорбензол. Растворитель также может представлять собой смесь двух или больше растворителей.

Длительность стадии модификации может изменяться от 1 до 120 мин, предпочтительно от 40 до 80 мин, предпочтительнее от 50 до 70 мин. Это время зависит от концентрации модификатора, температуры, типа используемого растворителя и т.д.

Стадию модификации предпочтительно осуществляют при повышенных температурах (например, от 50 до 120°C, предпочтительно от 90 до 110°C).

Стадию модификации можно выполнять при перемешивании. Скорость перемешивания во время реакции зависит от типа используемого реактора и размера используемого реактора. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники. Как неограничительный пример, перемешивание можно выполнять при скорости перемешивания от 100 до 400 об/мин, предпочтительно от 150 до 300 об/мин, предпочтительнее при примерно 200 об/мин.

Отношение мас./об. для галогенида металла и растворителя на стадии iv) составляет 0,01-0,1 г : 5,0-100 мл.

Модифицированный промежуточный продукт находится в растворителе. Его можно держать в таком растворителе, после чего непосредственно осуществляют следующую стадию v). Однако его также можно выделить и/или очистить. Твердому веществу можно позволить осесть, остановив перемешивание. Затем супернатант можно удалить декантацией. По-другому также возможна фильтрация суспензии. Твердый продукт можно промыть один или несколько раз тем же растворителем, который используют во время реакции, или другим растворителем, выбранным из той же группы, какая описана выше. Твердое вещество можно ресуспендировать или можно высушить или частично высушить для хранения.

Вслед за этой стадией осуществляют стадию v) для получения прокатализатора по настоящему изобретению.

Стадия v): дополнительная обработка промежуточного продукта

Такая стадия v) весьма схожа со стадией iii). Она содержит дополнительную обработку модифицированного промежуточного продукта.

Стадия v): контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с галогенсодержащим соединением титана для получения прокатализатора по настоящему изобретению. Когда во время стадии iii) используют активатор, во время этой стадии используют внутренний донор.

Стадию v) предпочтительно осуществляют непосредственно после стадии iv), предпочтительнее в

том же реакторе и предпочтительно в той же реакционной смеси.

В одном воплощении при окончании стадии iv) или при начале стадии v) супернатант с твердого модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), удаляют фильтрацией или декантацией. К оставшемуся твердому веществу можно добавить смесь галогенида (например, тетрахло-рида) титана и растворителя (например, хлорбензола). Затем реакционную смесь выдерживают при повышенной температуре (например, от 100 до 130°C, такой как 115°C) в течение некоторого времени (например, от 10 до 120 мин, например от 20 до 60 мин, например 30 мин). После этого твердому веществу дают осесть, прекращая перемешивание.

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

Необязательно во время этой стадии также может присутствовать дополнительный внутренний донор электронов. Также можно использовать смеси внутренних доноров электронов. Молярное отношение внутреннего донора электронов относительно магния может изменяться в широких пределах, например, от 0,02 до 0,75. Предпочтительно молярное отношение составляет от 0,05 до 0,4, предпочтительнее от 0,1 до 0,4 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,3.

Растворитель для этой стадии можно выбрать, например, из алифатических и ароматических углеводородов и галогенированных ароматических растворителей с, например, 4-20 атомами углерода. Растворитель также может представлять собой смесь двух или больше растворителей.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения такую стадию v) повторяют, иными словами, супернатант удаляют, как описано выше, и добавляют смесь галогенида (например, тетрахло-рида) титана и растворителя (например, хлорбензола). Реакцию продолжают при повышенной температуре в течение некоторого времени, которые могут быть такими же или отличаться от осуществления стадии v) в первый раз.

Стадию можно осуществлять при перемешивании. Скорость перемешивания во время реакции зависит от типа используемого реактора и размера используемого реактора. Скорость перемешивания может определить специалист в данной области техники. Она может быть такой же, как описано выше для стадии iii).

Таким образом, стадию v) в таком воплощении можно рассматривать как состоящую из по меньшей мере двух субстадий, представляющих собой v-a) контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с тетрахло-ридом титана, необязательно, с использованием внутреннего донора, для получения по меньшей мере частично титанированного прокатализатора;

v-b) контактирование указанного частично титанированного прокатализатора, полученного на стадии v-a), с тетрахло-ридом титана для получения прокатализатора.

Дополнительные субстадии могут иметь место для увеличения числа стадий титанирования до четырех или больше.

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 используемого растворителя, предпочтительно от 50 до 70°C. После этого получают прокатализатор, суспендированный в растворителе. Растворитель можно удалить фильтрацией или декантацией. Прокатализатор для хранения можно использовать как таковой, смоченный растворителем или суспендированный в растворителе, или его можно сначала высушить, предпочтительно высушить частично. Сушку можно осуществить, например, в токе азота при низком давлении в течение нескольких часов.

Таким образом, в данном воплощении обработка - полное титанирование включает три фазы добавления галогенида титана. При этом первая фаза добавления отделена от второй и третьей фаз добавления модификацией галогенидом металла.

Можно сказать, что различием между известным уровнем техники и настоящим изобретением является то, что стадия титанирования (а именно, стадия контактирования с галогенидом титана) по настоящему изобретению разделена на две части, и между двумя этапами титанирования введена стадия модификации металлом группы 13 или переходным металлом. Предпочтительно первая часть титанирования включает одну единственную стадию титанирования, и вторая часть титанирования включает две последовательные стадии титанирования. Когда такую модификацию осуществляют перед стадией титанирования, возрастание активности, как наблюдали авторы изобретения, является большим. Когда такую модификацию осуществляют после стадии титанирования, возрастание активности, как наблюдали авторы изобретения, меньше.

Коротко, одно воплощение настоящего изобретения включает следующие стадии: i) получение первого промежуточного продукта реакции; ii) активация твердого носителя с образованием второго промежуточного продукта реакции; iii) первое титанирование или этап I с образованием третьего промежуточного продукта реакции; iv) модификация с образованием модифицированного промежуточного продукта; v) второе титанирование или этап II/III с образованием прокатализатора.

Прокатализатор может иметь содержание титана, гафния, циркония, хрома или ванадия (предпоч-

титана) от примерно 0,1 до примерно 6,0 мас.% относительно общей массы твердых веществ, или от примерно 1,0 мас.% до примерно 4,5 мас.%, или от примерно 1,5 мас.% до примерно 3,5 мас.%.

Массовое отношение титана, гафния, циркония, хрома или ванадия (предпочтительно титана) к магнию в твердом прокатализаторе может составлять от примерно 1:3 до примерно 1:160 или от примерно 1:4 до примерно 1:50 или от примерно 1:6 до примерно 1:30. Массовый процент является процентом от общей массы катализатора.

Способ по настоящему изобретению приводит к прокатализатору с высокой чувствительностью к водороду, что позволяет получать полиолефины, предпочтительно, полипропилен, со средним молекулярно-массовым распределением.

Содержащее переходный металл соединение твердого катализатора по настоящему изобретению включает галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия), нанесенный на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение диоксида кремния).

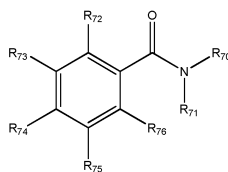
Предпочтительно в настоящем изобретении используют носитель на основе магния или магнийсодержащий носитель. Такой носитель получают из предшественников магнийсодержащего носителя, таких как галогениды магния, магнийалкилы и магнийарилы, и также алкокси- и арилоксисоединения магния.

Носитель может быть активирован с использованием активирующих соединений, как подробнее описано выше для фазы В.

Промежуточный продукт может быть дополнительно активирован во время фазы С, что описано для способа выше. Активация повышает выход от полученного прокатализатора при полимеризации олефинов.

Можно использовать ряд активаторов, таких как бензамиды, алкилбензоаты и сложные моноэфиры. Каждый из них будет обсуждаться ниже.

Бензамидный активатор имеет структуру, соответствующую формуле X



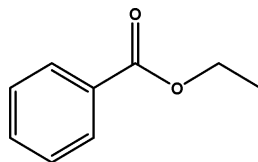
R^{70} и R^{71} , каждый независимо, выбирают из водорода или алкила. Предпочтительно указанный алкил имеет от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 3 атомов углерода. Предпочтительнее R^{70} и R^{71} , каждый независимо, выбирают из водорода или метила.

R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , каждый независимо, выбирают из водорода, гетероатома (предпочтительно, галогена) или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие неограничительные примеры "бензамидов" включают бензамид (R^{70} и R^{71} , оба, представляют собой водород, и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} представляет собой водород), также обозначенный ВА-2Н, или метилбензамид (R^{70} представляет собой водород, R^{71} представляет собой метил, и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} представляет собой водород), также обозначенный 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} представляет собой водород), также обозначенный 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.

Без желания привязываться к какой-либо определенной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что тот факт, что наиболее эффективная активация достигается, когда бензамидный активатор добавляют во время этапа I, имеет следующую причину. Полагают, что бензамидный активатор будет связывать тип катализатора и позднее замещается внутренним донором, когда внутренний донор добавляют.

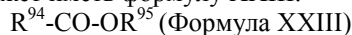
В качестве активаторов можно использовать алкилбензоаты. В результате активатор можно выбрать из группы алкилбензоатов с алкильной группой, имеющей от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Примерами подходящих алкилбензоатов являются метилбензоат, этилбензоат согласно формуле II, н-пропилбензоат, изопропилбензоат, н-бутилбензоат, 2-бутилбензоат, трет-бутилбензоат.



Формула II

Предпочтительнее активатор представляет собой этилбензоат.

В качестве активаторов можно использовать сложные моноэфиры. Моноэфир согласно настоящему изобретению может представлять собой любой эфир монокарбоновой кислоты, известный в технике. Структуры согласно формуле V являются сложными моноэфирами, но в данном разделе не поясняются, см. раздел с формулой V. Моноэфир может иметь формулу XXIII.



R^{94} и R^{95} , каждый независимо, выбирают из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Когда R^{94} представляет собой арил, эта структура схожа с формулой V. Примеры ароматических сложных моноэфиров обсуждаются при обращении к формуле V.

Предпочтительно указанный сложный моноэфир представляет собой алифатический моноэфир. Подходящие примеры сложных моноэфиров включают формиаты, например, бутилформиат; ацетаты, например, этилацетат, амилацетат и бутилацетат; акрилаты, например, этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат. Предпочтительнее алифатический сложный моноэфир представляет собой ацетат. Наиболее предпочтительно алифатический сложный моноэфир представляет собой этилацетат.

В одном воплощении сложный моноэфир, используемый на стадии iii), представляет собой алифатический эфир монокарбоновой кислоты и имеет от 1 до 10 атомов углерода. При этом R^{94} представляет собой алифатическую углеводородную группу.

Молярное отношение сложного моноэфира на стадии iii) и Mg может колебаться от 0,05 до 0,5, предпочтительно от 0,1 до 0,4, и наиболее предпочтительно от 0,15 до 0,25.

В одном воплощении сложный моноэфир не используют.

Сложный моноэфир не используют в качестве агента стереоспецифичности подобно обычным внутренним донорам, известным на уровне техники. Сложный моноэфир используют в качестве активатора.

Без связи с какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что сложный моноэфир, используемый в способе по настоящему изобретению, принимает участие в формировании кристаллитов галогенида магния (например, $MgCl_2$) во время взаимодействия Mg-содержащего носителя с галогенидом титана (например, $TiCl_4$). Сложный моноэфир может образовывать промежуточные комплексы с галогенидами Ti и Mg (например, $TiCl_4$, $TiCl_3(OR)$, $MgCl_2$, $MgCl(OEt)$ и т.д.), способствовать удалению титановых продуктов из твердых частиц в маточный раствор и влиять на активность конечного катализатора. Поэтому сложный моноэфир по настоящему изобретению также может называться активатором.

Каталитическая система по настоящему изобретению включает сокатализатор. Используемый в настоящем описании термин "сокатализатор" является термином, хорошо известным в технике в области катализаторов Циглера-Натта и определяется как вещество, способное превращать прокатализатор в активный катализатор полимеризации. Как правило, сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл группы 1, 2, 12 или 13 Периодической системы элементов (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990).

Сокатализатор может включать любые соединения, известные в технике как используемые в качестве "сокатализаторов", такие как гидриды, алкилы или арилы алюминия, лития, цинка, олова, кадмия, бериллия, магния и их комбинации. Сокатализатор может представлять собой гидрокарбилалюминиевый сокатализатор, представленный формулой R^{20}_3Al .

R^{20} выбирают независимо из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода, при условии, что, по меньшей мере, один R^{20} представляет собой углеводородную группу. Необязательно две или три группы R^{20} соединяются в циклический радикал, образуя гетероциклическую структуру.

Неограничительными примерами подходящих групп R^{20} 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, додецил, фенил, фенотил, метоксифенил, бензил, толил, ксиллил, нафтил, метилнафтил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

Подходящие примеры гидрокарбиалюминиевых соединений как сокатализатора включают триэтилалюминий, тригексилалюминий, гидрид диизобутилалюминия, гидрид дигексилалюминия, дигидрид изобутилалюминия, дигидрид гексилалюминия, диизобутилгексилалюминий, изобутилдигексилалюминий, триметилалюминий, триэтилалюминий, трипропилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-бутилалюминий, триоктилалюминий, тридецилалюминий, тридодецилалюминий, трибензилалюминий, трифенилалюминий, тринафтилалюминий и тритоллилалюминий. В одном воплощении сокатализатор выбирают из триэтилалюминия, триизобутилалюминия, тригексилалюминия, гидрида диизобутилалюминия и гидрида дигексилалюминия. Более предпочтительны триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и/или триоктилалюминий. Наиболее предпочтителен триэтилалюминий (сокращенно TEAL).

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

Одной из функций соединения внешнего донора является воздействие на стереоспецифичность каталитической системы при полимеризации олефинов с тремя или больше атомами углерода. Поэтому его также можно отнести к агенту, регулирующему селективность.

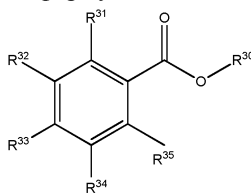
Примерами внешних доноров, подходящих для применения в настоящем изобретении, являются эфиры бензойной кислоты, простые 1,3-диэфиры, алкиламиноалкоксисиланы, алкилалкоксисилан, имидосиланы и алкилимидосиланы.

Молярное отношение алюминий/внешний донор в каталитической системе для полимеризации предпочтительно составляет от 0,1 до 200, предпочтительнее от 1 до 100.

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

Когда используют силановый внешний донор, молярное отношение Si/Ti в каталитической системе может колебаться от 0,1 до 40, предпочтительно от 0,1 до 20, даже предпочтительнее от 1 до 20 и наиболее предпочтительно от 2 до 10.

Эфир бензойной кислоты можно использовать в качестве внешнего донора. Он представляет собой эфир монокарбоновой кислоты, показанный формулой V.



Формула V

R^{30} выбирают из углеводородной группы, выбранной независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Подходящие примеры углеводородных групп включают алкильные, циклоалкильные, алкенильные, алкадиенильные, циклоалкенильные, циклоалкадиенильные, арильные, аралкильные, алкиларильные и алкинильные группы.

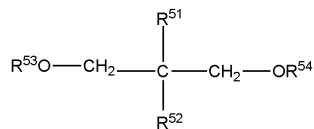
R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , каждый независимо, выбирают из водорода, гетероатома (предпочтительно, галогена) или углеводородной группы, выбранной из, например, алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие неограничительные примеры "эфиров бензойной кислоты" включают алкил-п-алкоксибензоат (такой как этил-п-метоксибензоат, метил-п-метоксибензоат, этил-п-этоксибензоат), алкилбензоат (такой как этилбензоат, метилбензоат), алкил-п-галогенбензоат (этил-п-хлорбензоат, этил-п-

бромбензоат) и бензойный ангидрид. Эфир бензойной кислоты предпочтительно выбирают из этилбензоата, бензоилхлорида, этил-п-бромбензоата, п-пропилбензоата и бензойного ангидрида. Предпочтительнее эфир бензойной кислоты представляет собой этилбензоат.

В одном воплощении используемый внешний донор представляет собой этилбензоат. В другом воплощении используемый внешний донор представляет собой этил-п-этоксibenзоат.

При использовании в настоящем описании "простой диэфир" может представлять собой соединение 1,3-ди(гидрокарбокci)пропан, необязательно замещенный в положении 2, представленный формулой VII.



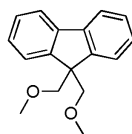
Формула VII

R^{51} и R^{52} , каждый независимо, выбирают из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее, от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее, от 1 до 6 атомов углерода. Подходящие примеры углеводородных групп включают алкильные, циклоалкильные, алкенильные, алкадиенильные, циклоалкенильные, циклоалкадиенильные, арильные, аралкильные, алкиларильные и алкинильные группы.

R^{53} и R^{54} , каждый независимо, выбирают из водорода, галогена или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее, от 1 до 8 атомов углерода, даже предпочтительнее, от 1 до 6 атомов углерода.

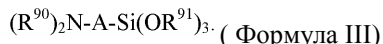
Подходящие примеры простых диалкилдиэфиров включают 1,3-диметоксипропан, 1,3-диэтоксипропан, 1,3-дибутоксипропан, 1-метокси-3-этоксипропан, 1-метокси-3-бутоксипропан, 1-метокси-3-циклогексоксипропан, 2,2-диметил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 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-(п-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-(п-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-диизобутил-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 любую комбинацию вышеуказанных групп. В одном воплощении внутренний донор электронов представляет собой 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 простые диэфиры, такие как диэтиловый эфир, 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан и 9,9-бис(метоксиметил)флуорен.



В документах EP 1538167 и EP 1783145 раскрывается тип катализаторов Циглера-Натта, включающих кремнийорганическое соединение в качестве внешнего донора, которое представлено формулой $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$, где R^c представляет собой углеводородную группу, имеющую 1-6 атомов углерода, R^d представляет собой углеводородную группу, имеющую 1-12 атомов углерода, или атом водорода, и R^e представляет собой углеводородную группу, имеющую 1-12 атомов углерода, которое используют в качестве внешнего донора электронов.

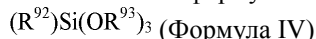
Другим примером подходящего внешнего донора электронов по настоящему изобретению является соединение, соответствующее формуле III



Группы R^{90} и R^{91} , каждая независимо, представляют собой алкильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода. Указанная алкильная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная алкильная группа может являться замещенной или незамещенной. Предпочтительно указанная алкильная группа имеет от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода, даже предпочтительнее от 2 до 4 атомов углерода. Предпочтительно каждый R^{90} представляет собой этил. Предпочтительно каждый R^{91} представляет собой этил. А представляет собой или прямую связь между азотом и кремнием или спейсер, выбранный из алкила с 1-10 атомами углерода, предпочтительно прямую связь.

Примером такого внешнего донора является диэтиламинотриэтоксисилан (DEATES), где А представляет собой или прямую связь, каждый R^{90} представляет собой этил, и каждый R^{91} представляет собой этил.

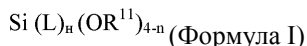
Можно использовать алкилалкоксисиланы согласно формуле IV.



Группы R^{92} и R^{93} , каждая независимо, представляют собой алкил, имеющий от 1 до 10 атомов углерода. Указанная алкильная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная алкильная группа может являться замещенной или незамещенной. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 8 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода, даже предпочтительнее от 2 до 4 атомов углерода. Предпочтительно все три группы R^{93} являются одинаковыми. Предпочтительно R^{93} представляет собой метил или этил. Предпочтительно R^{92} представляет собой этил или пропил, предпочтительнее н-пропил.

Типичные внешние доноры электронов, известные в технике (например, раскрытые в документах WO 2006/056338A1, EP 1838741B1, US 6395670B1, EP 398698A1, WO 96/32426A), представляют собой кремнийорганические соединения общей формулы $\text{Si}(\text{OR}^a)_{4-n}\text{R}^b_n$, где n может быть равен от 0 до 2, и каждый R^a и R^b независимо представляет собой алкильную или арильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, например O, H, S или P, например, с 1-20 атомами углерода, такие как н-пропилтриметоксисилан (nPTMS), н-пропилтриэтоксисилан (nPEMS), диизобутилдиметоксисилан (DiBDMS), трет-бутилизопропилдиметоксисилан (tBiPDMS), циклогексилметилдиметоксисилан (CHMDMS), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) или ди(изопропил) диметоксисилан (DiPDMS).

В качестве внешних доноров можно использовать имидосиланы согласно формуле I



в которой

Si представляет собой атом кремния с валентностью 4+;

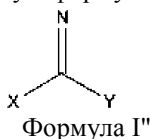
O представляет собой атом кислорода с валентностью 2- и

O соединен с Si кремнийкислородной связью;

n равен 1, 2, 3 или 4;

R^{11} выбирают из группы, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, и ароматическую замещенную и незамещенную углеводородную группу, имеющую 6-20 атомов углерода; две группы R^{11} могут соединяться и вместе могут образовывать циклическую структуру и

L представляет собой группу, представленную формулой I''



в которой

L соединяется с атомом кремния кремнийазотной связью;

L имеет один заместитель у атома азота, где этот единственный заместитель представляет собой атом углерода имина; и

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

a) атом водорода;
b) группу, включающую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК, через который X и Y, каждый независимо, связан с атомом углерода имина формулы II, при этом гетероатом замещен группой, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК; и/или ароматическую замещенную и незамещенную углеводородную группу, имеющую 6-20 атомов углерода, необязательно содержащую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК;

c) линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК; и

d) ароматическую замещенную и незамещенную углеводородную группу, имеющую 6-20 атомов углерода, необязательно содержащую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК.

R¹¹ выбирают из группы, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода.

Предпочтительно R¹¹ выбирают из группы, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, предпочтительно 1-10 атомов углерода или 3-10 атомов углерода, предпочтительнее 1-6 атомов углерода.

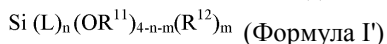
Подходящие примеры R¹¹ включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, втор-бутил, н-пентил, изопентил, циклопентил, н-гексил и циклогексил. Предпочтительнее R¹¹ представляет собой линейный алкил, имеющий 1-10, даже предпочтительнее 1-6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно R¹¹ представляет собой метил или этил.

R¹² выбирают из группы, включающей линейную, разветвленную и циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода.

Подходящие примеры R¹² включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, втор-бутил, н-пентил, изопентил, циклопентил, н-гексил, циклогексил, незамещенный или замещенный фенил.

Конкретными примерами являются следующие соединения: 1,1,1-триэтокси-N-(2,2,4,4-тетраметилпентан-3-илиден)силанамин (все группы R¹¹= этил, и X и Y, оба, представляют собой трет-бутил); 1,1,1-триметокси-N-(2,2,4,4-тетраметилпентан-3-илиден)силанамин (все группы R¹¹ представляют собой метил, и X и Y, оба, представляют собой трет-бутил), триэтоксисилан N,N,N',N'-тетраметилгуанидина (все группы R¹¹ представляют собой этил, как X, так и Y представляют собой диметиламино).

В качестве внешних доноров можно использовать алкилимидосиланы согласно формуле I':



в которой

Si представляет собой атом кремния с валентностью 4+;

O представляет собой атом кислорода с валентностью 2- и

O соединен с Si кремнийкислородной связью;

n равен 1, 2, 3 или 4;

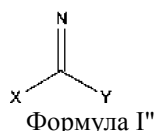
m равен 0, 1 или 2;

n+m ≤ 4;

R¹¹ выбирают из группы, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, и ароматической замещенной и незамещенной углеводородной группы, имеющей 6-20 атомов углерода; и

R¹² выбирают из группы, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, и ароматической замещенной и незамещенной углеводородной группы, имеющей 6-20 атомов углерода;

L представляет собой группу, представленную формулой I''



в которой

L соединяется с атомом кремния кремнийазотной связью;

L имеет один заместитель у атома азота, где этот единственный заместитель представляет собой атом углерода имина; и

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

а) атом водорода;

б) группу, включающую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК, через который X и Y, каждый независимо, связан с атомом углерода имина формулы II, при этом гетероатом замещен группой, включающей линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК; и/или ароматическую замещенную и незамещенную углеводородную группу, имеющую 6-20 атомов углерода, необязательно содержащую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК;

с) линейный, разветвленный и циклический алкил, имеющий самое большее 20 атомов углерода, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК; и

д) ароматическую замещенную и незамещенную углеводородную группу, имеющую 6-20 атомов углерода, необязательно содержащую гетероатом, выбранный из группы 13, 14, 15, 16 или 17 Периодической таблицы элементов ИЮПАК.

R^{11} и R^{12} имеют значения, указанные выше.

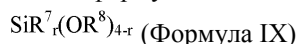
В первом конкретном примере внешний донор может иметь структуру, соответствующую формуле I', где $n = 1$, $m = 2$, $X = Y =$ фенил, обе группы R^{12} представляют собой метил и R^{11} представляет собой бутил.

Во втором конкретном примере внешний донор может иметь структуру, соответствующую формуле I', где $n = 4$, $m = 0$, $X =$ метил, и $Y =$ этил.

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

Дополнительное(ые) соединение(я) во внешнем доноре по изобретению может(могут) представлять собой один или несколько алкоксисиланов. Алкоксисилан может иметь любую из структур, раскрытых в настоящем описании. Алкоксисилан описывается формулой IX



R^7 представляет собой независимо углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее, от 6 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее, от 3 до 12 атомов углерода. Например, R^7 может представлять собой ар ил, алкил или аралкил C_{6-12} , циклоалкил C_{3-12} , разветвленный алкил C_{3-12} или C_{3-12} циклическую или ациклическую аминогруппу. Величину r выбирают из 1 или 2.

В формуле $SiNR^7_r(OR^8)_{4-r}$ R^7 также может представлять собой водород.

R^8 выбирают независимо из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа может являться линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может являться замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа имеет от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, даже предпочтительнее от 1 до 6 атомов углерода. Например, R^8 может представлять собой C_{1-4} -алкил, предпочтительно метил или этил.

Неограничительные примеры подходящих производных силана включают тетраметоксисилан (TMOS или тетраметилортосиликат), тетраэтоксисилан (TEOS или тетраэтилортосиликат), метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтрипропоксисилан, метилтрибутоксисилан, этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтрипропоксисилан, этилтрибутоксисилан, n-пропилтриметоксисилан, n-

пропилтриэтоксисилан, н-пропилтрипропоксисилан, н-пропилтрибутоксисилан, изопропилтриметоксисилан, изопропилтриэтоксисилан, изопропилтрипропоксисилан, изопропилтрибутоксисилан, фенилтриметоксисилан, фенилтриэтоксисилан, фенилтрипропоксисилан, фенилтрибутоксисилан, циклопентилтриметоксисилан, циклопентилтриэтоксисилан, диэтиламинотриэтоксисилан, диметилдиметоксисилан, диметилдиэтоксисилан, диметилдипропоксисилан, диметилдибутоксисилан, диэтилдиметоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, диэтилдипропоксисилан, диэтилдибутоксисилан, ди-н-пропилдиметоксисилан, ди-н-пропилдиэтоксисилан, ди-н-пропилдипропоксисилан, ди-н-пропилдибутоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизопропилдиэтоксисилан, диизопропилдипропоксисилан, диизопропилдибутоксисилан, дифенилдиметоксисилан, дифенилдиэтоксисилан, дифенилдипропоксисилан, дифенилдибутоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, дициклопентилдиэтоксисилан, диэтилдифеноксисилан, ди-трет-бутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, этилциклогексилдиметоксисилан, изобутилизопропилдиметоксисилан, трет-бутилизопропилдиметоксисилан, трифторпропилметилдиметоксисилан, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, динорборнилдиметоксисилан, циклопентилпирролидинодиметоксисилан и бис(пирролидино)диметоксисилан.

В одном воплощении производное силана для дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диметиламинотриэтоксисилан и одну или несколько их комбинаций.

Изобретение также относится к способу получения каталитической системы путем контактирования прокатализатора типа Циглера-Натта, сокатализатора и внешнего донора электронов. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно ввести в контакт любым путем, известным специалисту в данной области техники и также описанным в настоящем описании, конкретнее, так как описано в примерах.

Изобретение также относится к способу получения полиолефина путем контактирования олефина с каталитической системой по настоящему изобретению. Прокатализатор, сокатализатор, внешний донор и олефин можно ввести в контакт любым путем, известным специалисту в данной области техники и также описанным в настоящем описании.

Например, можно получить комплекс внешнего донора в каталитической системе по настоящему изобретению с сокатализатором и смешать с прокатализатором (предварительно смешать) перед контактом прокатализатора и олефина. Внешний донор также можно добавить в реактор-полимеризатор независимо. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно смешать или объединить иначе перед добавлением в реактор-полимеризатор.

Контактирование олефина с каталитической системой по настоящему изобретению можно осуществить в стандартных условиях полимеризации, известных специалистам в данной области техники. См., например, Pasquini N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2nd edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005. Chapter 6.2, и ссылки, цитированные в этом документе.

Способ полимеризации может представлять собой газофазную, суспензионную полимеризацию или полимеризацию в массе при работе в одном или нескольких реакторах. Один или несколько олефиновых мономеров можно ввести в реактор-полимеризатор для взаимодействия с прокатализатором и образования полимера на основе олефинов (или псевдооживленного слоя полимерных частиц).

В случае полимеризации в суспензии (жидкая фаза) присутствует диспергатор. Подходящие диспергаторы включают, например, пропан, н-бутан, изобутин, 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, избегание загрязнения катализатора, выбор полимеризационной среды в суспензионных способах, использование дополнительных ингредиентов (подобных водороду) для регулирования молекулярной массы и другие условия хорошо известны специалистам в данной области техники. Температура полимеризации может изменяться в широких пределах, например, для полимеризации пропилена она составляет от 0 до 120°C, предпочтительно от 40 до 100°C. Давление во время (со)полимеризации (пропилена) составляет, например, от 0,1 до 6 МПа, предпочтительно от 1 до 4 МПа.

Получают несколько типов полиолефинов, таких как гомополиолефины, статистические сополимеры и гетерофазный полиолефин. В последнем случае, и в особенности, в случае гетерофазного полипропилена, отмечают следующее.

Гетерофазные сополимеры пропилена, как правило, получают в одном или нескольких реакторах путем полимеризации пропилена и необязательно одного или нескольких других олефинов, например, этилена, в присутствии катализатора и последующей полимеризации смеси пропилен-α-олефин. Полученные полимерные материалы могут показывать несколько фаз (в зависимости от соотношения мономеров), но конкретная морфология обычно зависит от способа получения и соотношения мономеров. Гетерофазные сополимеры пропилена, используемые в способе по настоящему изобретению, могут быть получены с использованием любого обычного метода, известного специалистам, например, многостадийным способом полимеризации, таким как полимеризация в массе, газофазная полимеризация, суспензионная полимеризация, полимеризация в растворе или их любые комбинации. Могут быть использова-

ны любые обычные каталитические системы, например, Циглера-Натта или металлоценовые. Такие методы и катализаторы описаны, например, в WO 06/010414; Polypropylene and other Polyolefins, by Ser van der Ven, Studies in Polymer Science 7, Elsevier 1990; WO 06/010414, US 4399054 и US 4472524.

Молекулярную массу полиолефина, получаемого во время полимеризации, можно регулировать путем добавления во время полимеризации водорода или любого другого агента, известного как подходящий для такой цели. Полимеризацию можно выполнять непрерывным способом или периодическим. Способы суспензионной, в массе и газовой полимеризации, многостадийные способы каждого из таких типов способов полимеризации или комбинации различных типов способов полимеризации в многостадийном способе рассматриваются в настоящем описании. Предпочтительно способ полимеризации представляет собой одностадийный газовый способ или многостадийный, например, двухстадийный газовый способ, например, при этом на каждой стадии газового способа используют или включают отдельный (небольшой) реактор полимеризации.

Примеры способов газовой полимеризации включают системы как реакторов с перемешиванием слоя, так и реакторов с псевдооживленным слоем; такие способы хорошо известны в технике. Типичные системы реакторов для газовой полимеризации олефинов типично включают реактор, в который загружают олефиновый(ые) мономер(ы) и каталитическую систему, и который содержит перемешиваемый слой растущих полимерных частиц. Предпочтительно способ полимеризации представляет собой одностадийный газовый способ или многостадийный, например 2-стадийный газовый способ, когда на каждой стадии используют газовый способ.

При использовании в настоящем описании "газовая полимеризация" представляет собой прохождение псевдооживленной среды, причем псевдооживленная среда содержит один или несколько мономеров, в присутствии катализатора через весь псевдооживленный слой полимерных частиц, поддерживаемый в псевдооживленном состоянии псевдооживленной средой, необязательно, с помощью механического перемешивания. Примерами газовой полимеризации является полимеризация в псевдооживленном слое, в горизонтальном слое при перемешивании и вертикальном слое при перемешивании.

"Псевдооживленный слой", "псевдооживленный" или "флюидизация" представляет собой способ контактирования газа и твердого вещества, при котором слой тонко измельченных полимерных частиц увеличивается и перемешивается поднимающимся потоком газа, необязательно, с помощью механического перемешивания. В "слое с перемешиванием" скорость восходящего газа меньше, чем пороговая скорость флюидизации.

Типичный реактор для газовой полимеризации (или газовый реактор) включает резервуар (т.е., реактор), псевдооживленный слой, систему выгрузки продукта и может включать механическую мешалку, распределительную тарелку, трубы для впуска и выпуска, компрессор, охладитель циклического газа или теплообменник. Резервуар может включать реакционную зону и может включать зону снижения скорости, которая располагается выше реакционной зоны (а именно, слоя). Псевдооживленная среда может включать газ пропилен, по меньшей мере один другой газ, такой как олефин, и/или газ-носитель, такой как водород или азот. Контактное взаимодействие может происходить путем подачи прокатализатора в реактор для полимеризации и введения олефина в реактор для полимеризации. В одном воплощении способ включает контактирование олефина с сокатализатором. Сокатализатор можно смешать с прокатализатором (предварительное смешивание) перед введением прокатализатора в реактор для полимеризации. Сокатализатор также можно добавить в реактор для полимеризации независимо от прокатализатора. Независимое введение сокатализатора в реактор для полимеризации может происходить (по существу) одновременно с загрузкой прокатализатора. Во время процесса полимеризации также может присутствовать внешний донор.

Олефин по изобретению можно выбрать из моно- и диолефинов, содержащих от 2 до 40 атомов углерода. Подходящие олефиновые мономеры включают альфа-олефины, такие как этилен, пропилен, альфа-олефины с 4-20 атомами углерода (а именно, C_4-C_{20}), такие как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, 1-додцен и т.п.; диолефины C_4-C_{20} , 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 с 8-40 атомами углерода (а именно, C_8-C_{40}), включающие стирол, о-, м- и п-метилстирол, дивинилбензол, винилбифенил, винилнафталин; и галогензамещенные винилароматические соединения C_8-C_{40} , такие как хлорстирол и фторстирол.

Предпочтительно олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена, для получения в итоге полимера на основе пропилена, такого как гомополимер пропилена или сополимер пропилена и олефина. Олефин может представлять собой альфа-олефин, имеющий до 10 атомов углерода, такой как этилен, бутен, гексен, гептен, октен. Сополимер пропилена в настоящем описании обозначает сополимер, включающий как так называемые статистические сополимеры, которые типично имеют относительно низкое содержание сомономера, например, до 10 мол.%, а также так называемые ударопрочные сополимеры ν или гетерофазные сополимеры ПП, включающие более высокое содержание сомономеров, например от 5 до 80 мол.%, более типично от 10 до 60 мол.%. Ударопрочные сополимеры ПП фактически представляют собой смеси различных полимеров пропилена; такие сополимеры можно получить в одном или двух реакторах и можно смешать первый компонент с низким содержанием сомоно-

мера и высокой степенью кристалличности и второй компонент с высоким содержанием сомомера с низкой степенью кристалличности или даже с каучукоподобными свойствами. Такие статистические и ударопрочные сополимеры хорошо известны специалистам в данной области техники. Статистический сополимер пропилена и этилена можно получить в одном реакторе. Ударопрочные сополимеры ПП можно получить в двух реакторах: в первом реакторе можно получить полипропилен гомополимер; затем содержимое первого реактора переносят во второй реактор, в который вводят этилен (и необязательно пропилен). Это приводит к образованию сополимера пропилена и этилена (т.е., ударопрочного сополимера) во втором реакторе.

Настоящее раскрытие также относится к полиолефину, предпочтительно, полипропилену, полученному или который можно получить способом, включающим контактирование олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена, с прокатализатором по настоящему изобретению. Термины "полипропилен" и "полимер на основе пропилена" используются в настоящем описании как взаимозаменяемые. Полипропилен может представлять собой гомополимер пропилена или полимер из смеси пропилена и этилена, такой как сополимер на основе пропилена, например, гетерофазный сополимер пропилена и олефина; статистический сополимер пропилена и олефина, причем предпочтительно олефин в сополимерах на основе пропилена представляет собой олефин C_2 или C_4-C_6 , такой как этилен, бутилен, пентен или гексен. Такие (со)полимеры на основе пропилена известны специалистам в данной области техники; они также описаны в настоящем описании выше.

Настоящее раскрытие также относится к полиолефину, предпочтительно, полимеру на основе пропилена, полученному или который можно получить способом, описанным в настоящем описании выше, включающим контактирование пропилена или смеси пропилена и этилена с каталитической системой по настоящему изобретению.

Настоящее раскрытие кроме того относится к получению гомополимера полипропилена.

Некоторые свойства полимера раскрываются в настоящем описании.

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

Производительность составляет предпочтительно от примерно 1 до примерно 100 кг/г/ч или от примерно 5 до примерно 20 кг/г/ч.

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

Полагают, что полимер олефина, полученный в настоящем раскрытии, является термопластичным полимером. Композиция термопластичного полимера по изобретению также может содержать одну или несколько обычных добавок, подобных упомянутым выше, включая стабилизаторы, например, теплостабилизаторы, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы; красители, подобные пигментам и краскам; осветлители; модификаторы поверхностного натяжения; лубриканты; антипирены; смазки для форм; добавки для повышения текучести; пластификаторы; антистатики; эластификаторы; газообразователи; наполнители и упрочняющие наполнители, и/или компоненты, которые усиливают взаимосвязь между полимером и наполнителем, такие как малеатированный полипропилен в случае, если термопластичный полимер представляет собой полипропиленовую композицию. Специалист может легко выбрать любую подходящую комбинацию добавок и количества добавок без дополнительного экспериментирования.

Количество добавок зависит от их типа и функции; оно типично составляет от примерно 0 до примерно 30 мас.%, предпочтительно от примерно 0 до примерно 20 мас.%, предпочтительнее от примерно 0 до примерно 10 мас.%, и наиболее предпочтительно от примерно 0 до примерно 5 мас.% от всей композиции. Сумма всех компонентов, добавляемых в способе для образования полиолефинов, предпочтительно, полимеров на основе пропилена, или их композиций, должна составлять 100%.

Композицию термопластичного полимера согласно раскрытию можно получить, смешивая один или несколько термопластичных полимеров с одной или несколькими добавками, используя любые подходящие средства. Предпочтительно композицию термопластичного полимера по изобретению получают в форме, которая облегчает переработку в формованное изделие на следующей стадии, возможно, в форме таблеток или гранул. Композиция может представлять собой смесь различных частиц или таблеток, подобную смеси термопластичного полимера и маточной смеси композиции зародышеобразователей, или смесь таблеток термопластичного полимера, включающую один или два зародышеобразователя, и частицы, включающие другой зародышеобразователь, возможно, таблетки термопластичного полимера, включающие указанный другой зародышеобразователь. Предпочтительно композиция термопластичного полимера согласно раскрытию находится в таблетированной или гранулированной форме, полученной путем смешивания всех компонентов в аппарате, подобном экструдеру; причем преимуществом является гомогенная композиция с точно установленными концентрациями зародышеобразователей (и других компонентов).

Раскрытие также относится к применению полиолефинов, предпочтительно, полимеров на основе пропилена (также называемых полипропиленами) согласно раскрытию в литьевом формовании, выдувном формовании, экструзии, прямом прессовании, литье, формовании тонкостенным литьем и т.д., например, в применениях в контакте с пищевыми продуктами.

Кроме того, раскрытие относится к формованному изделию, включающему полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена, согласно настоящему раскрытию.

Полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена, согласно настоящему раскрытию можно трансформировать в формованное (полу)завершенное изделие с использованием различных методов переработки. Примеры подходящих методов переработки включают литьевое формование, инъекционно-компрессионное формование, формование тонкостенным литьем, экструзию и экструзионно-компрессионное формование. Литьевое формование широко используют для производства изделий, таких как, например, крышки и пробки, полки, ведра, контейнеры, наружные части автомобилей, подобные бамперам, внутренние частей автомобилей, подобные приборным панелям, или части автомобилей под капотом. Экструзию, например, широко используют для получения изделий, таких как стержни, листы, пленки и трубы. Формование тонкостенным литьем можно использовать, например, для изготовления тонкостенных упаковочных материалов для применений как в продуктовых, так и непродуктовых сегментах. Это включает ведра и контейнеры и термоформованные коробочки для желтых жиров/маргарина и стаканчиков для пищевых продуктов.

Отмечается, что изобретение относится к возможным комбинациям особенностей, перечисленных в формуле изобретения. Особенности, описанные в описании, также можно комбинировать.

Хотя изобретение описано подробно с целью пояснения, понятно, что такие подробности приводят-ся только для такой цели, и специалисты в данной области техники могут осуществлять изменения в них без отхода от сущности и объема изобретения, определенных в формуле изобретения.

Дополнительно отмечается, что изобретение относится ко всем возможным комбинациям особенностей, раскрытых в настоящем описании, предпочтительны, в частности, такие комбинации особенностей, которые присутствуют в формуле изобретения.

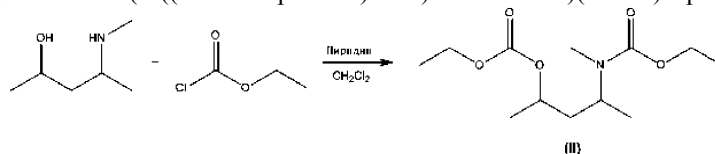
Дополнительно отмечается, что термин "включающий" не исключает присутствия других элементов. Однако также следует иметь в виду, что описание продукта, включающего определенные компоненты, также раскрывает продукт, состоящий из таких компонентов. Подобным образом, также следует иметь в виду, что описание способа, включающего определенные стадии, также раскрывает способ, состоящий из таких стадий.

Изобретение будет дополнительно поясняться следующими далее примерами, которые не ограничивают изобретение.

Осуществление изобретения

Примеры

Пример А. Получение этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамата



К смеси пиридина (20 г) и метилендихлорида (200 мл) добавляют 4-(метиламино)пентан-2-ол (10 г). Массу охлаждают до 10°C и добавляют по каплям этилхлорформиат (25 мл). Смесь перемешивают в течение ночи при 25°C. Для завершения реакции к реакционной массе добавляют раствор хлорида аммония. Органический слой отделяют, промывают водой, сушат над безводным сульфатом натрия и отгоняют растворитель, и получают 18,7 г (85%) этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамата (II). Продукт характеризуют.

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ = 0,9 (д, 6H); 1,32-1,37 (м, 6H); 1,4 (м, 2H); 1,6 (м, 2H); 1,8 (м, 2H); 2,06 (м, 2H); 2,65 (м, 2H); 3,9 (м, 3H); 4,3 (м, 1H); 4,5 (м, 1H) (смесь изомеров).

¹³C ЯМР: δ = 14,17, 14,45, 14,59, 17,97, 18,30, 18,58, 19,60, 20,18, 26,97, 27,20, 27,44, 27,66, 39,47, 39,63, 39,76, 39,89, 47,32, 47,5, 47,68, 61,02, 63,43, 71,59, 71,81, 72,60, 72,79 (смесь изомеров), m/z 262,4 (m+1).

Пример для сравнения В. Получение 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоата

Это соединение получают так, как раскрыто в примерах в WO 2014001257.

Пример 1.

Стадия А). Стадия образования соединения Гриньяра

Эту стадию осуществляют так, как раскрыто в примере XVI в EP 1222214 B1. В реактор из нержавеющей стали объемом 9 л загружают 360 г порошка магния. В реакторе создают атмосферу азота. Магний греют при 80°C в течение 1 ч, после чего добавляют смесь дибутилового эфира (1 л) и хлорбензола (200 мл). Затем к реакционной смеси последовательно добавляют иод (0,5 г) и н-хлорбутан (50 мл). После исчезновения окраски иода температуру поднимают до 94°C. Затем постепенно в течение 1 ч добавляют смесь дибутилового эфира (1,6 л) и хлорбензола (400 мл). Затем постепенно в течение 2 ч добавля-

ют 4 л хлорбензола. Температуру реакции поддерживают в интервале 98-105°C. Реакционную смесь перемешивают еще в течение 6 ч при температуре от 97 до 102°C. Затем перемешивание и нагревание прекращают и дают оседать твердому веществу в течение 48 ч. Путем декантации раствора над осадком получают продукт реакции А фенолмагнийхлорид с концентрацией 1,3 моль Mg/л. Раствор используют в дальнейшем при получении катализатора.

Стадия В) Получение первого промежуточного продукта реакции

Эту стадию осуществляют так, как раскрыто в примере XX в EP 1222214 B1, за исключением того, что температура реактора во время загрузки составляет 35°C; время загрузки составляет 360 мин, и используют пропеллерную мешалку. В 1-л реактор загружают 250 мл дибутилового эфира. Реактор снабжают пропеллерной мешалкой и двумя перегородками. Реактор термостатируют при 35°C.

Раствор продукта реакции со стадии А (360 мл, 0,468 моль Mg) и 180 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (55 мл TES и 125 мл DBE) охлаждают до 10°C и затем одновременно вводят дозами в смеситель объемом 0,45 мл, снабженный мешалкой и кожухом. Время дозирования составляет 360 мин. После этого предварительно смешанные продукт реакции А и раствор TES загружают в реактор. Смеситель (минимиксер) охлаждают до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в кожухе минимиксера. Скорость перемешивания в минимиксере составляет 1000 об/мин. Скорость перемешивания в реакторе составляет 350 об/мин в начале загрузки и постепенно повышается до 600 об/мин к концу загрузки. По завершении загрузки реакционную смесь нагревают до 60°C и выдерживают при такой температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание прекращают, и позволяют твердому веществу оседать. Супернатант удаляют декантацией. Твердое вещество промывают три раза с использованием 500 мл гептана. В результате получают бледно-желтое твердое вещество продукт реакции В (твердый первый промежуточный продукт реакции; носитель), суспендированный в 200 мл гептана. Средний размер частиц носителя составляет 22 мкм, и величина $\text{span} (d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,5$.

Стадия С) Получение второго промежуточного продукта реакции

Активацию носителя выполняют так, как описано в примере IV WO/2007/134851, и получают второй промежуточный продукт реакции.

В инертной атмосфере азота при 20°C в 250-мл стеклянную колбу, снабженную механической мешалкой, загружают суспензию 5 г продукта реакции со стадии В, диспергированные в 60 мл гептана. Затем при перемешивании в течение 1 ч добавляют раствор 0,22 мл этанола ($\text{EtOH/Mg}=0,1$) в 20 мл гептана. После выдержки реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин в течение 1 ч добавляют раствор 0,79 мл тетраэтоксид титана ($\text{TET/Mg}=0,1$) в 20 мл гептана. Суспензию медленно нагревают до 30°C в течение 90 мин и выдерживают при такой температуре еще в течение 2 ч. Наконец жидкость над осадком отделяют декантацией от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции активированный носитель), и продукт промывают один раз 90 мл гептана при 30°C.

Стадия D) Получение прокатализатора

В реакторе создают атмосферу азота, и в него загружают 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 100°C, и при перемешивании добавляют в него суспензию, содержащую примерно 5,5 г активированного носителя (стадия С) в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 110°C в течение 10 мин, в реактор добавляют 1,53 г внутреннего донора, полученного в примере А (а именно, этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамата или АЕС), при молярном соотношении АЕС/Mg 0,15 в 3 мл хлорбензола, и реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 105 мин. Затем перемешивание прекращают и позволяют твердому веществу оседать. Супернатант удаляют декантацией, после чего твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывочный раствор удаляют декантацией, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин, после чего твердому веществу позволяют оседать. Супернатант удаляют декантацией, и снова повторяют последнюю обработку один раз. Полученное твердое вещество промывают пять раз с использованием 150 мл гептана при 60°C, после чего получают прокатализатор, суспендированный в гептане.

Стадия Е) Полимеризация пропилена

Полимеризацию пропилена осуществляют в реакторе из нержавеющей стали (объемом 0,7 л) в гептане (300 мл) при температуре 70°C, общем давлении 0,7 МПа в присутствии водорода (55 мл) в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, включающей прокатализатор согласно стадии D, триэтилалюминия как сокатализатора и н-пропилтриметоксисилана в качестве внешнего донора. Концентрация прокатализатора составляет 0,033 г/л; концентрация триэтилалюминия составляет 4,0 ммоль/л; концентрация н-пропилтриметоксисилана составляет 0,2 ммоль/л.

Данные о производительности катализатора для полимеризации пропилена приводятся в табл. 1.

Пример 2.

Пример 2 выполняют таким же путем, как пример 1, но получение прокатализатора на стадии D осуществляют так, как описано далее.

Стадия D) Получение прокатализатора

В реакторе создают атмосферу азота, и в него загружают 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 90°C, и при перемешивании добавляют в него суспензию, содержащую примерно 5,5 г акти-

вирующего носителя в 15 мл гептана. Реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 10 мин. Затем добавляют 0,866 г этилацетата (EA/Mg=0,25 моль). Реакционную смесь выдерживают в течение 60 мин (этап I получения прокатализатора). Затем перемешивание прекращают и позволяют твердому веществу осесть. Супернатант удаляют декантацией, после чего твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывочный раствор удаляют декантацией, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Температуру реакционной смеси поднимают до 115°C и в реактор добавляют 0,51 г внутреннего донора этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамата, полученного в примере А (AEC/Mg = 0,05 моль), в 2 мл хлорбензола.

Затем реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (этап II получения прокатализатора). После этого перемешивание прекращают, и позволяют твердому веществу осесть. Супернатант удаляют декантацией, после чего добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (этап III получения прокатализатора), после чего твердому веществу позволяют осесть. Супернатант удаляют декантацией, и твердое вещество промывают пять раз с использованием 150 мл гептана при 60°C, после чего получают прокатализатор, суспендированный в гептане. Данные о производительности катализатора при полимеризации пропилена приводятся в табл. 1. Обозначение ME (моноэфир) относится к этилацетату (EA).

Пример 3.

Пример 3 осуществляют так же, как пример 2, но вместо этилацетата используют 0,886 г этилбензоата. Данные о производительности катализатора при полимеризации пропилена приводятся в табл. 1. Обозначение ME (моноэфир) относится к этилбензоату (EB).

Пример 4 для сравнения.

Пример 4 для сравнения осуществляют таким же путем, как раскрытый в примере 1, с использованием донора, полученного в примере В для сравнения, в качестве внутреннего донора. Данные о производительности катализатора при полимеризации пропилена приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Пр	ID	ID/ Mg	ME	ME/ Mg	ID, мас. %	Ti, мас. %	Выход ПП	APP, мас. %	XS, %	MFR, г/10 мин	Mw/ Mn
1	Пр. А	0,15	-	-	4,0	3,7	6,0	1,4	7,0	6,1	6,5
2	Пр. А	0,05	EA	0,25	5,4	3,8	10,0	1,0	3,2	6,8	6,0
3	Пр. А	0,05	EB	0,15	3,0	3,2	8,5	1,3	4,3	5,9	5,3
4	Соед. В	0,15	-	-	17,9	2,4	4,4	0,9	2,5	0,6	7,7

Аббревиатуры и методы измерения

ID/Mg представляет собой молярное отношение внутреннего донора (ID) к магнию.

ME/Mg представляет собой молярное отношение моноэфира (ME) к магнию.

ID, мас. % представляет собой количество внутреннего донора в мас. % относительно общего количества прокаталитической композиции.

Ti, мас. % представляет собой количество титана в мас. % относительно общего количества прокаталитической композиции.

Выход ПП в кг/г кат. представляет собой количество полученного полипропилена на грамм прокатализатора.

APP, мас. % представляет собой массовый процент атактического полипропилена. Атактический ПП представляет собой фракцию ПП во время полимеризации, растворимую в гептане. APP определяют следующим образом: 100 мл фильтрата (у мл), полученного при разделении порошка полипропилена (х г) и гептана, сушат на паровой бане и затем в вакууме при 60°C. Это дает z г атактического ПП. Общее количество атактического ПП (q г) составляет (y/100)×z. Массовый процент атактического ПП составляет (q/(q+x))×100%.

XS, мас. % представляет собой растворимую в ксилоле фракцию, измеренную согласно ASTM D 5492-10.

MFR представляет собой скорость течения расплава, измеренную при 230°C с нагрузкой 2,16 кг, измеренную согласно ISO 1133:2005.

M_n/M_w - молекулярную массу полимера и ее распределение (MWD) определяют с помощью хроматографа для гелепроникающей хроматографии Waters 150°C, объединенного с дифференциальным вискозиметром Viscotek 100. Хроматограммы получают при 140°C с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя при скорости потока 1 мл/мин. Для регистрации сигнала молекулярных масс используют детектор показателя преломления.

Спектры ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР регистрируют на ЯМР-спектрометре Varian Mercury-300 МГц с использованием дейтерированного хлороформа в качестве растворителя.

Следует отметить, что количество внутреннего донора составляет 3,0 мас. % (пр. 3) в случае внутреннего донора по изобретению (пример А), в то время как количество внутреннего донора в случае примера 4 для сравнения с использованием внутреннего донора не по изобретению значительно выше (17,9 мас. %) (пример В для сравнения). Объяснение этому следующее. Отношение внутреннего донора к носителю (Id/Mg) поддерживается в примерах одно и то же, а именно 0,15 для обоих примеров 1 и 4. До-

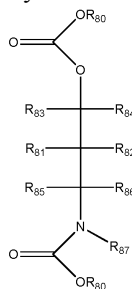
нор по настоящему изобретению связывается менее сильно с носителем и, возможно, частично разлагается в условиях синтеза, что ведет к меньшему количеству в конечном катализаторе. Однако результаты таких экспериментов можно сравнивать.

Из приведенных выше примеров ясно, что применение алифатического карбонат-карбамата согласно формуле А (примеры 1, 2, 3) при сравнении с аминокбензоатом не по изобретению, но согласно формуле I (пример 4 для сравнения), дает более хорошие результаты.

Следовательно, одна или несколько целей настоящего изобретения достигаются путем использования внутреннего донора согласно формуле А.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прокатализатор для полимеризации олефинов, который в качестве внутреннего донора электронов включает соединение, представленное формулой А



Формула А

в которой R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и выбраны независимо из группы, включающей водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или несколько их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

каждая группа R^{80} выбрана из алкила, имеющего от 1 до 6 атомов углерода.

2. Прокатализатор по п.1, где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбраны независимо из группы, включающей водород, линейную и разветвленную (C_1 - C_{10})алкильную, (C_3 - C_{10})циклоалкильную, (C_6 - C_{10})арильную и (C_7 - C_{10})аралкильную и (C_7 - C_{10})алкиларильную группу.

3. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где каждый из R^{81} и R^{82} представляет собой атом водорода и R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} выбраны независимо из группы, включающей линейную и разветвленную (C_1 - C_{10})алкильную, (C_3 - C_{10})циклоалкильную, (C_6 - C_{10})арильную и (C_7 - C_{10})алкарильную и аралкильную группу, предпочтительно из линейной и разветвленной (C_1 - C_{10})алкильной и предпочтительнее из метильной, этильной, пропильной, изопропильной, бутильной, трет-бутильной, фенильной группы.

4. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где один из R^{83} и R^{84} и один из R^{85} и R^{86} имеет по меньшей мере один атом углерода, в то время как другой из R^{83} и R^{84} и из R^{85} и R^{86} представляет собой, каждый, атом водорода.

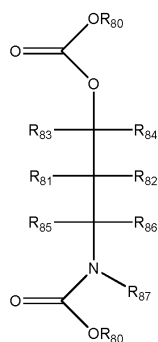
5. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где R^{87} выбирают из группы, включающей метильную, этильную, пропильную, изопропильную, бутильную, трет-бутильную, фенильную, бензильную, замещенную бензильную группу.

6. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где R^{80} выбран из группы, включающей метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил.

7. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где R^{80} представляет собой этил.

8. Прокатализатор по любому из предшествующих пунктов, где внутренний донор электронов выбран из группы, включающей этил(4-((этоксикарбонил)окси)пентан-2-ил)(метил)карбамат.

9. Способ получения прокатализатора по любому из пп.1-8, включающий контактирование магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, при этом внутренний донор электронов представлен соединением формулы А



Формула А

в которой R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и выбраны независимо из группы, включающей водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

каждая группа R^{80} выбрана из алкила, имеющего от 1 до 6 атомов углерода.

10. Способ по п.9, который включает стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ с алкокси- или арилоксисодержащим производным силана с образованием первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, где R^4 является таким же, как R^1 и представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных или арильных групп и одной или нескольких их комбинаций; и имеет от 1 до 20 атомов углерода; X^4 и X^1 , каждый независимо, выбраны из группы, включающей фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-), предпочтительно хлорид; x и z , оба, находятся в интервале от больше 0 и до меньше 2, т.е. $0 < x < 2$, $0 < z < 2$;

ii) контактирование первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии i), с галогенсодержащим соединением Ti и указанным внутренним донором электронов, представленным формулой А.

11. Способ по п.9, который включает стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ с алкокси- или арилоксисодержащим производным силана с образованием первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, где R^4 является таким же, как R^1 и представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных или арильных групп и одной или нескольких их комбинаций; и имеет от 1 до 20 атомов углерода; X^4 и X^1 , каждый независимо, выбраны из группы, включающей фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или иодид (I-), предпочтительно хлорид; x и z , оба, находятся в интервале от больше 0 и до меньше 2, т.е. $0 < x < 2$, $0 < z < 2$;

ii) контактирование твердого $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, полученного на стадии i), с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и алкоксидами металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с образованием второго промежуточного продукта, представляющего собой аддукт Mg-содержащего соединения и, по меньшей мере, одного активирующего соединения; при этом M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Al или Si; v представляет собой валентность M^1 ; M^2 представляет собой металл, являющийся Si; v представляет собой валентность M^2 ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную независимо из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, и имеет от 1 до 20 атомов углерода; причем v равен 3 или 4 и w меньше v ; и

iii) контактирование второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии ii), с галогенсодержащим соединением Ti и указанным внутренним донором электронов, представленным формулой А, предпочтительно при этом на стадии ii) первый промежуточный продукт реакции вводят в контакт со спиртом в качестве активирующего донора электронов и тетраалкоксидом титана в качестве алкоксида металла.

12. Способ по любому из пп.9-11, отличающийся тем, что до или одновременно с добавлением внутреннего донора электронов используют активатор, выбранный из группы, включающей бензамиды, алкилбензоаты и сложные моноэфир, предпочтительно указанный активатор выбирают из группы, включающей этилацетат, амилацетат, бутилацетат, этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат, бензамид, метилбензамид, диметилбензамид, метилбензоат, этилбензоат, *n*-пропилбензоат, изопропилбензоат, *n*-бутилбензоат, 2-бутилбензоат и трет-бутилбензоат.

13. Каталитическая система для полимеризации олефинов, включающая прокатализатор по любому

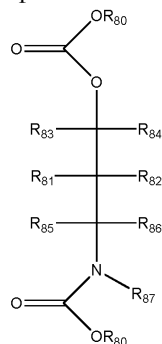
из пп.1-8 и сокатализатор.

14. Каталитическая система для полимеризации олефинов по п.13, дополнительно включающая внешний донор электронов.

15. Способ получения полиолефина путем контактирования олефина с каталитической системой по п.13 или 14.

16. Способ по п.15, где указанный полиолефин представляет собой полипропилен.

17. Применение соединения, представленного формулой А, в качестве внутреннего донора электронов в прокатализаторе для полимеризации олефина.



Формула А

в которой R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и выбраны независимо из группы, включающей водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, имеющую от 1 до 20 атомов углерода;

каждая группа R^{80} выбрана из алкила, имеющего от 1 до 6 атомов углерода.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2