

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034784**(13) **B9**

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

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле: п.3

(51) Int. Cl. **C08F 4/656** (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2020.09.09, Бюллетень №9'2020

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.20

(21) Номер заявки
201791602

(22) Дата подачи заявки
2016.01.20

(54) ПРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) 15151903.0; 62/158,580

(32) 2015.01.21; 2015.05.08

(33) EP; US

(43) 2017.11.30

(86) PCT/EP2016/051052

(87) WO 2016/116469 2016.07.28

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Падманабхан Судхакар Р. (NL), Аль-
Бахили Халид (SA)

(74) Представитель:
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A-4384087
US-A1-2010174038
US-A1-2010130710
WO-A1-2015091984
EP-B1-2027164
EP-A1-0501741

(57) Изобретение касается прокатализатора для полимеризации олефинов. Изобретение касается также способа получения указанного прокатализатора. Кроме того, изобретение касается каталитической системы для полимеризации олефинов, содержащей указанный прокатализатор, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов; способа получения полиолефинов путем контактирования олефина с указанной каталитической системой и полиолефинов, которые получены или могут быть получены указанным способом. Изобретение касается также применения указанного прокатализатора в полимеризации олефинов.

B9**034784****034784****B9**

Предшествующий уровень техники

Настоящее изобретение касается прокатализатора для полимеризации олефинов, способа получения указанного прокатализатора, каталитической системы для полимеризации олефинов, содержащей указанный прокатализатор, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов; способа получения полиолефинов путем контактирования олефина с указанной каталитической системой и полиолефинов, получаемых указанным способом. Настоящее изобретение касается также применения указанного прокатализатора в полимеризации олефинов.

Каталитические системы и их компоненты, подходящие для получения полиолефина, в целом известны. Один тип таких катализаторов в общем называют катализаторами Циглера-Натта. Термин "катализатор Циглера-Натта" известен в данной области техники и обычно относится к каталитическим системам, содержащим твердое каталитическое соединение, содержащее переходный металл (обычно именуемое также прокатализатором); металлоорганическое соединение (обычно именуемое также сокатализатором) и, необязательно, одно или больше электронодонорных соединений (например, внешних доноров электронов). В документе EP 2027164 B1 описан способ получения компонента катализатора полимеризации.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение касается прокатализатора, имеющего магнийсодержащую подложку, которую получают простым способом. В одном аспекте применяют комбинацию алкилмагния и реагента Гриньяра. В способе, описанном в EP 2027164 B1, применяется только реагент Гриньяра для магнийсодержащей подложки. В одном аспекте применяется дополнительная стадия, на которой твердую подложку осаждают с применением тетрагалогенсилана, предпочтительно тетрахлорсилана.

По настоящему изобретению соотношение между алкилмагнием и реагентом Гриньяра можно изменять; при увеличении количества алкилмагния повышается содержание хлорида, что, в свою очередь, приводит к снижению содержания этоксида. Путем регулирования количества тетрагалогенсилана можно управлять содержанием этоксида; чем выше количество тетрагалогенсилана, тем ниже содержание этоксида в подложке; это напрямую отражается на катализаторе, что позволяет лучше контролировать полимеризацию. Кроме того, можно регулировать содержание титана путем изменения содержания этоксида, которое, в свою очередь, можно изменять в зависимости от количества добавляемого силилхлорида. Когда количество этоксида уменьшается, количество зафиксированного титана также снижается и получающийся полимер имеет более высокий уровень изотактичности.

Способ по настоящему изобретению позволяет получать каталитическую композицию, дающую полимеры, имеющие более высокий уровень изотактичности и более низкое содержание растворимых в ксилоле соединений.

Аспекты изобретения

Первый аспект настоящего изобретения касается способа получения прокатализатора, подходящего для приготовления каталитической композиции для полимеризации олефинов, включающего следующие стадии:

i) контактирование соединения R^4MgX^{4-2-z} и соединения $MgR^{4'}_2$ с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1-2-z}$, где R^4 и $R^{4'}$ такие же, как R^1 , и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп, и одной или больше из их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; X^4 и X^1 , каждый независимо, выбраны из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; z находится в диапазоне от 0 до менее чем 2 и $0 < z < 2$;

ib) осаждение твердого $Mg(OR^1)_xX^{1-2-z}$, полученного на стадии i), посредством взаимодействия с тетрагалогенсиланом, $SiX^{4'}_4$, где каждый $X^{4'}$ независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида, с получением твердой подложки;

ii) необязательно, контактирование твердой подложки, полученной на стадии ib), по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из активирующих доноров электронов и металл-алкоксидных соединений, имеющих формулу $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением второго промежуточного продукта реакции; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 это металл, представляющий собой Si; v это валентность M^1 или M^2 ; R^2 и R^3 , каждый независимо, представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или больше из их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

iii) контактирование первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии ib) или ii) соответственно, с галогенсодержащим соединением титана и либо активатором, либо

внутренним донором электронов с получением третьего промежуточного продукта реакции;

iv) необязательно, модифицирование третьего промежуточного продукта реакции, полученного на стадии iii), модификатором, имеющим формулу MX^3 , где М представляет собой металл, выбранный из металлов 13 группы и переходных металлов Периодической таблицы элементов ИЮПАК, и где Х представляет собой галогенид, с получением модифицированного промежуточного продукта реакции;

v) контактирование описанного выше третьего промежуточного продукта реакции, полученного на стадии iii), или описанного выше модифицированного промежуточного продукта реакции, полученного на стадии iv), с галогенсодержащим соединением титана и, в случае если на стадии iii) применялся активатор, с внутренним донором с получением прокатализатора, где стадию v) предпочтительно проводят по меньшей мере два раза.

В одном варианте осуществления добавляемый на стадии iii) активатор выбран из группы, состоящей из алкилбензоата, бензамида и сложного моноэфира. В одном варианте осуществления добавляемый на стадии iii) активатор представляет собой этилбензоат. В одном варианте осуществления применяемое на стадии i) алкилмагниевое соединение представляет собой дибутилмагний. В одном варианте осуществления применяемый на стадии i) реагент Гриньяра представляет собой бутилмагний хлорид. В одном варианте осуществления соединение, имеющее формулу $\text{R}_z^4\text{MgX}^{4-2-z}$, применяемое на стадии i), галогенсодержащее соединение титана, применяемое на стадии iii) и стадии v), применяются в таких количествах, что получаемый прокатализатор содержит в мас.% относительно общего веса прокатализатора: магний - от 15 до 24, титан - от 1 до 4. В одном варианте осуществления соединение, имеющее формулу $\text{R}_z^4\text{MgX}^{4-2-z}$, применяемое на стадии i), галогенсодержащее соединение титана, применяемое на стадии iii) и стадии v), применяются в таких количествах, что получаемый прокатализатор содержит в мас.% относительно общего веса прокатализатора: магний - от 18,0 до 19,5; титан - от 1,5 до 3,5. В одном варианте осуществления стадию ii) проводят с применением комбинации спирта, предпочтительно этилового спирта, и тетраалкоксититанового соединения, предпочтительно тетраэтоксититана, в качестве активирующих соединений. В одном варианте осуществления соотношение между алкилмагнием и реагентом Гриньяра составляет от 1:1 до 1:4. В одном варианте осуществления указанное тетрагалогенсилановое соединение присутствует относительно количества магния (в форме алкилмагния и реагента Гриньяра) в соотношении от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,5 до 1.

Другой аспект настоящего изобретения касается прокатализатора, получаемого способом по настоящему изобретению. В одном варианте этого аспекта указанный прокатализатор представляет собой титановый катализатор, нанесенный на твердую магнийсодержащую подложку, где указанный прокатализатор содержит в мас.% относительно общего веса прокатализатора: магний - от 15 до 24; титан - от 1 до 4. В другом варианте осуществления указанный прокатализатор содержит в мас.% относительно общего веса прокатализатора: магний - от 19,0 до 19,5; титан - от 1,5 до 3,5.

Другой аспект настоящего изобретения касается прокатализатора, представляющего собой титановый катализатор, нанесенный на твердую магнийсодержащую подложку, где указанный прокатализатор содержит в мас.% относительно общего веса прокатализатора: магний - от 15 до 24; титан - от 1 до 4.

Другой аспект настоящего изобретения касается каталитической системы, подходящей для полимеризации олефинов, содержащей прокатализатор по настоящему изобретению или получаемый способом по настоящему изобретению, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов. В одном варианте осуществления сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической системы элементов.

Другой аспект настоящего изобретения касается способа получения полиолефина путем контактирования по меньшей мере одного олефина с полимеризационной каталитической системой по настоящему изобретению. В одном варианте осуществления олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена. В одном варианте осуществления олефин представляет собой смесь пропилена и этилена.

Настоящее изобретение касается также полиолефина, полученного или получаемого способом получения полиолефина по настоящему изобретению. В одном варианте осуществления указанный полиолефин представляет собой гомополимер пропилена, имеющий содержание ксилол-растворимой фракции меньше 2 мас.%. Кроме того, в другом аспекте настоящее изобретение касается гомополимера пропилена, полученного или получаемого способом получения полиолефина по настоящему изобретению, имеющего содержание ксилол-растворимой фракции менее 2 мас.%.

Указанные аспекты и варианты осуществления будут более подробно описаны ниже.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) для варианта прокатализатора по настоящему изобретению. Справа показано увеличение фотографии, расположенной слева.

На фиг. 2 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа для варианта прокатализатора по настоящему изобретению. Справа показано увеличение фотографии, расположенной слева.

На фиг. 3 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа для варианта прокатализатора по настоящему изобретению. Справа показано увеличение фотографии, расположенной слева.

На фиг. 4 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) для варианта прокатализатора по настоящему изобретению. Справа показано увеличение фотографии, расположенной слева.

На фиг. 5 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показывающие морфологию активированной подложки (фиг. 5a) и неактивированной подложки (фиг. 5b).

Определения

Приведенные определения применяются в настоящем описании и формуле изобретения для описания предмета настоящего изобретения. Другие термины, не приведенные ниже, имеют общепринятые в данной области значения.

Термин "катализатор Циглера-Натта" в контексте настоящего изобретения означает содержащее переходный металл твердое каталитическое соединение, содержащее каталитические соединения Циглера-Натта, нанесенное на соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединения кремния).

Термин "каталитические соединения Циглера-Натта" или "каталитические соединения" в контексте настоящего изобретения означает содержащие переходный металл соединения, содержащие галогенид переходного металла, выбранный из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида циркония и галогенида ванадия.

Термин "внутренний донор" или "внутренний донор электронов" или "ВнутД" в контексте настоящего изобретения означает электронодонорное соединение, содержащее один или больше атомов кислорода (О) и/или азота (N).

Термин "внешний донор" или "внешний донор электронов" или "ВнешД" в контексте настоящего изобретения означает электронодонорное соединение, применяющееся в качестве реагента в полимеризации олефинов. Оно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную донировать по меньшей мере одну пару электронов атому металла.

Термин "активатор" в контексте настоящего изобретения означает: электронодонорное соединение, содержащее один или больше атомов кислорода (О) и/или азота (N), которое применяется в синтезе прокатализатора до или одновременно с добавлением внутреннего донора.

Термин "активирующее соединение" в контексте настоящего изобретения означает соединение, применяющееся для активации твердой подложки перед ее контактированием с каталитическими соединениями.

Термин "модификатор" или "модификатор, содержащий металл из группы 13 или переходный металл" в контексте настоящего изобретения означает металлсодержащий модификатор, содержащий металл, выбранный из металлов 13 группы Периодической таблицы элементов ИЮПАК и переходных металлов. Там, где в описании применяется термин "металлсодержащий модификатор" или "модификатор на основе металла", имеется в виду "модификатор, содержащий металл из группы 13 или переходный металл".

Термины "прокатализатор" и "компонент катализатора" в контексте настоящего изобретения имеют одинаковое значение: компонент каталитической композиции, обычно содержащий твердую подложку, содержащие переходный металл каталитические соединения и, необязательно, один или больше внутренних доноров.

Термин "галогенид" или "галоген" в контексте настоящего изобретения означает ион, выбранный из следующей группы: фторид (F⁻), хлорид (Cl⁻), бромид (Br⁻) или йодид (I⁻).

Термин "гетероатом" в контексте настоящего изобретения означает атом, отличный от углерода и водорода. Однако при использовании в настоящем тексте, если не указано иное, как, например, ниже, когда применяется выражение "один или больше гетероатомов", то имеется в виду один или больше из следующих: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S или Si. Таким образом, "гетероатом" охватывает также галогениды.

Термин "гидрокарбил" в контексте настоящего изобретения означает 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 гидрокарбил" в контексте настоящего изобретения означает углеводородную

группу, замещенную одной или больше негидрокарбильными группами-заместителями. Неограничивающим примером негидрокарбильного заместителя является гетероатом. Примерами являются алкоксикарбонильные (т.е. карбоксилатные) группы. Когда в настоящем описании применяется термин "гидрокарбил", то это может быть также "замещенный гидрокарбил", если не указано иное.

Термин "алкил" в контексте настоящего изобретения означает алкильную группу, являющуюся функциональной группой или боковой цепью, состоящую из атомов углерода и водорода, содержащую только простые связи. Алкильная группа может быть линейной или разветвленной и может быть незамещенной или замещенной. Термин "алкильная группа" включает также аралкильные группы, где один или больше атомов водорода в алкильной группе заменены на арильные группы.

Термин "арил" в контексте настоящего изобретения означает арильную группу, являющуюся функциональной группой или боковой цепью, представляющую собой производное от ароматического кольца. Арильная группа может быть незамещенной или замещенной линейными или разветвленными углеводородными группами. Термин "арильная группа" включает также алкарильные группы, где один или больше атомов водорода в ароматическом кольце заменены на алкильные группы.

Термин "алкоксид" или "алкокси" в контексте настоящего изобретения означает функциональную группу или боковую цепь, являющуюся производным алкилового спирта. Она состоит из алкила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термин "арилоксид", или "арилокси", или "феноксид" в контексте настоящего изобретения означает функциональную группу или боковую цепь, являющуюся производным арилового спирта. Она состоит из арила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термин "реагент Гриньяра" или "соединение Гриньяра" в контексте настоящего изобретения означает соединение или смесь соединений, имеющих формулу $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ (R^4 , z и X^4 имеют указанные выше значения), или это может быть комплекс, содержащий больше Mg кластеров, например $R^4Mg_3Cl_2$.

Термин "полимер" в контексте настоящего изобретения означает химическое соединение, содержащее повторяющиеся структурные фрагменты, где указанные структурные фрагменты являются мономерами.

Термин "олефин" в контексте настоящего изобретения означает алкен.

Термин "полимер на основе олефина" или "полиолефин" в контексте настоящего изобретения означает полимер, сформированный из одного или больше алкенов.

Термин "полимер на основе пропилена" в контексте настоящего изобретения означает полимер пропилена и, необязательно, сомономера.

Термин "полипропилен" в контексте настоящего изобретения означает полимер пропилена.

Термин "сополимер" в контексте настоящего изобретения означает полимер, полученный из двух или больше мономеров.

Термин "мономер" в контексте настоящего изобретения означает химическое соединение, претерпевающее полимеризацию.

Термин "термопластичный" в контексте настоящего изобретения означает способный размягчаться или расплавляться при нагревании и снова становиться твердым при охлаждении.

Термин "полимерная композиция" в контексте настоящего изобретения означает либо смесь двух или больше полимеров, либо одного или больше полимеров с одной или больше добавками.

Термин "РМВ" или "распределение молекулярных весов" в контексте настоящего изобретения означает то же самое, что "ИП" или "индекс полидисперсности". Это соотношение средневесового молекулярного веса (M_w) и среднечислового молекулярного веса (M_n), т.е. M_w/M_n , и применяется как критерий широты распределения молекулярных весов в полимере. M_w и M_n определяют методом ГПХ с использованием гель-проникающего хроматографа Waters 150°C в связке с дифференциальным вискозиметром Viscotek 100; хроматограммы регистрировали при 140°C с применением 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя; применяли рефрактометрический детектор для измерения сигнала молекулярного веса.

Термин "КРФ" или "ксил-растворимая фракция" или "РХКФ" или "растворимая в холодном ксилоле фракция" в контексте настоящего изобретения означает весовой процент (мас.%) растворимых в ксилоле соединений в выделенном полимере, измеренный согласно ASTM D 5492-10.

Термин "условия полимеризации" в контексте настоящего изобретения означает параметры температуры и давления в реакторе для проведения полимеризации, подходящих для проведения полимеризации с участием каталитической композиции и олефина с образованием целевого полимера. Эти условия зависят от типа применяемой полимеризации.

Термин "производительность" или "выход" в контексте настоящего изобретения означает количество килограммов полимера, получаемых из расчета на 1 г каталитической композиции, расходуемой в реакторе для полимеризации, в 1 ч, если не указано иное.

Термин "объемная плотность" в контексте настоящего изобретения означает массу частиц полимера, поделенную на общий объем, занимаемый этими частицами. Ее измеряют согласно ASTM D 1895.

Если не указано иное, когда говорится, что любая группа R "независимо выбрана из", то это означает, что когда в молекуле присутствует несколько групп R, то они могут иметь одинаковое значение или могут иметь разные значения. Например, для соединения R_2M , где R независимо выбран 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 представлять собой метил.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение более подробно описано ниже. Все варианты осуществления, описанные в отношении одного аспекта, применимы также к другим аспектам настоящего изобретения, если не указано иное. Настоящее изобретение касается прокатализатора и способа его получения; включая получение магнийсодержащей подложки для указанного прокатализатора без нарушения морфологии и распределения размеров частиц в твердой подложке. Другими словами, морфология и распределение размеров частиц в твердой подложке, полученной по настоящему изобретению, аналогичны таковым параметрам для подложки, полученной описанным в EP 2027164 B1 способом, как указано выше. Твердую подложку для прокатализатора получают с применением комбинации алкилмагния и алкилмагни галогенида (реагент Гриньяра), в то время как в предшествующем уровне техники применялся только алкилмагни галогенид (реагент Гриньяра).

Как указано выше, прокатализатор по настоящему изобретению имеет более высокую объемную плотность, особенно в случае гомо-полипропилена, и демонстрирует лучшую изотактичность и низкое содержание ксилол-растворимой фракции благодаря возможности изменять содержание хлорида (например, увеличивать) и содержание этоксида (например, уменьшать). Считается, что содержание хлорида оказывает влияние на пористость подложки, которая, в свою очередь, играет важную роль в ходе (со)-полимеризации. Кроме того, считается, что при уменьшении количества этоксида в прокатализаторе также уменьшается количество зафиксированного титана и поэтому получаемый полимер демонстрирует более высокую изотактичность.

Целью настоящего изобретения является легкий способ получения описанного выше прокатализатора с применением процесса, не требующего специальной подготовки или оборудования (такого как специально сконструированные мини-мешалки).

Содержание хлорида в подложке может варьироваться, например, в диапазоне от 20 до 50 мас.%, предпочтительно от 30 до 50 мас.%, более предпочтительно от 35 до 45 мас.%. Содержание хлорида в прокатализаторе может варьироваться, например, в диапазоне от 50 до 85 мас.%, предпочтительно от 50 до 75 мас.%, более предпочтительно от 60 до 75 мас.%.

Содержание этоксида в подложке может варьироваться, например, в диапазоне от 1 до 40 мас.%, предпочтительно от 5 до 30 мас.%. Содержание этоксида в прокатализаторе может варьироваться, например, в диапазоне от 0,005 до 4 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 2 мас.%, более предпочтительно от 0,01 до 1,5 мас.%. Содержание этоксида регулируют на стадии осаждения с применением тетрагалогенсилана.

Размер (распределение размеров частиц) и форма (морфология) каталитических частиц не меняются, что приводит к высокой объемной плотности с низким количеством мелких частиц.

В одном аспекте прокатализатор Циглера-Натта в каталитической системе по настоящему изобретению получают способом, сходным со способом, описанным в примере I в EP 2027164 B1; способ получения твердой подложки отличается. Пример I, включая все подпримеры (IA-IE), включен в настоящий текст. Более подробно различные варианты осуществления описаны в абзацах [0016]-[0089]. Все варианты осуществления, относящиеся к способу и продуктам, включены в настоящий текст посредством ссылки.

В следующей части настоящего текста будут описаны различные стадии и фазы способа получения прокатализатора. Способ получения прокатализатора согласно одному аспекту включает следующие фазы:

фаза А): приготовление твердой подложки для прокатализатора; это ключевая фаза настоящего изобретения;

фаза В): необязательно, активация указанной твердой подложки, полученной на фазе А), с использованием одного или больше активирующих соединений, с получением активированной твердой подложки;

фаза С): контактирование указанной твердой подложки, полученной на фазе А), или указанной активированной твердой подложки с фазы В) с каталитическим соединением, где фаза С) включает одно из следующих:

контактирование указанной твердой подложки, полученной на фазе А), или указанной активированной твердой подложки с фазы В) с каталитическим соединением и одним или больше внутренними донорами, с получением промежуточного продукта; или

контактирование указанной твердой подложки, полученной на фазе А), или указанной активированной твердой подложки с фазы В) с каталитическим соединением и активатором, с получением промежуточного продукта; и

фаза D): необязательно, модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного на фазе C), где фаза D) может включать одно из следующих:

модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного на фазе C), модификатором, содержащим металл из группы 13 или переходный металл, в случае применения внутреннего донора во время фазы C), с получением прокатализатора; или

модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного на фазе C), модификатором, содержащим металл из группы 13 или переходный металл и один или больше внутренних доноров, в случае применения активатора во время фазы C), с получением прокатализатора.

Приготовленный таким образом прокатализатор можно применять в полимеризации олефинов с использованием внешнего донора и сокатализатора. Различные стадии, применяющиеся для получения катализатора по настоящему изобретению (и из предшествующего уровня техники), более подробно описаны ниже. Полученный таким образом катализатор по настоящему изобретению можно применять в полимеризации олефинов с использованием внешнего донора и сокатализатора.

В первом частном варианте осуществления способ получения прокатализатора по настоящему изобретению включает:

фаза A): приготовление твердой подложки для катализатора с применением бутильного реагента Гриньяра и бутилмагниевого соединения;

фаза B): активация указанной твердой подложки для катализатора;

фаза C): контакт указанной твердой подложки с каталитическими соединениями и фталатным внутренним донором.

Фаза A): приготовление твердой подложки для катализатора.

Магнийсодержащую подложку применяют согласно настоящему описанию. Стадию приготовления подложки для катализатора модифицируют в сравнении с ранее известным способом. Синтезы магнийсодержащих подложек, таких как галогениды магния, алкил-, арил-, алкокси- и арилокси-соединения для производства полиолефинов (например, ПП), описаны, например, в US 4978648, WO 96/32427 A1, WO 01/23441 A1, EP 1283222 A1, EP 1222214 B1; US 5077357; US 5556820; US 4414132; US 5106806 и US 5077357.

В одном аспекте способ получения твердой подложки для прокатализатора включает стадию o), которая является необязательной, и стадию i).

На стадии i) применяются два соединения, представляющие собой реагент Гриньяра, имеющий формулу $R^4_zMgX^4_{2-z}$, и алкилмагниевого соединения, имеющее формулу MgR^4_2 , где R^4 и R^4 , каждый независимо, представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или больше из их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода.

R^4 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп, и одной или больше из их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода.

Предпочтительно обе R^4 группы одинаковые. Предпочтительно обе R^4 группы представляют собой бутильные, более предпочтительно н-бутильные группы.

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

X^4 выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-). Значение z находится в диапазоне от 0 до 2: $0 < z < 2$, например от 0,5 до 1,5. Соотношение между алкилмагниевым соединением и реагентом Гриньяра может варьироваться от 4:1 до 1:4, более предпочтительно от 3:1 до 1:3, еще более предпочтительно от 2:1 до 1:3. Примерами соотношений являются 1:1, 1:2 или 2:3. Предпочтительно реагент Гриньяра присутствует в количестве, равном или превышающем количество алкилмагниевого соединения. В случае избытка алкилмагниевого соединения это привело бы к более длительному времени осаждения, что нежелательно.

Стадия o). Приготовление реагента Гриньяра (необязательная).

Реагент Гриньяра, применяемый на стадии i), можно получить путем контакта металлического магния с органическим галогенидом R^4X^4 , как описано в WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1. R^4 такой, как описано выше. Можно использовать все формы металлического магния, но предпочтительно использование тонкоизмельченного металлического магния, например магниевого порошка. Для быстрого прохождения реакции предпочтительно нагреть магний в атмосфере азота перед применением. Можно также применять комбинации двух или более органических галогенидов R^4X^4 .

Магний и органический галогенид R^4X^4 можно вводить в реакцию друг с другом с применением или без применения отдельного диспергатора; органический галогенид R^4X^4 используют в избыточном количестве, когда не применяется диспергатор. Примерами таких диспергаторов являются алифатические, алициклические или ароматические диспергаторы, содержащие от 4 до 20 атомов углерода.

Предпочтительно на стадии о) в реакционную смесь добавляют простой эфир. Примерами простых эфиров являются диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, диизобутиловый эфир, диизоамиловый эфир, диаллиловый эфир, тетрагидрофуран и анизол. Предпочтительно применяют дибутиловый эфир и/или диизоамиловый эфир. Предпочтительно избыток хлорбензола применяют в качестве органического галогенида R^4X^4 . Таким образом, хлорбензол служит диспергатором, а также органическим галогенидом R^4X^4 . Соотношение органический галогенид/простой эфир зависит от активности прокатализатора. Объемное соотношение хлорбензол/дибутиловый эфир может, например, варьироваться от 75:25 до 35:65, предпочтительно от 70:30 до 50:50. Можно добавлять небольшие количества йода и/или алкилгалогенидов для стимулирования более быстрого прохождения реакции между металлическим магнием и органическим галогенидом R^4X^4 . Примерами алкилгалогенидов являются бутилхлорид, бутилбромид и 1,2-дибромэтан. Когда органический галогенид R^4X^4 представляет собой алкилгалогенид, предпочтительно применяют йод и 1,2-дибромэтан.

Температура реакции на стадии о) может составлять от 20 до 150°C; время реакции обычно составляет от 0,5 до 20 ч. После завершения реакции получения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ растворенный продукт реакции можно отделить от твердых продуктов. Реакционную смесь можно перемешивать. Скорость перемешивания может определить квалифицированный специалист в данной области, и она должна быть достаточной для перемешивания реагентов.

Стадия i). Взаимодействие реагента Гриньяра с алкилмагниевым соединением и силановым соединением.

Стадия i): контактирование соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ и соединения MgR^4_2 , где R^4 , R^4' , X^4 и z такие, как описано выше, с алкокси- или арилоксисодержащим силановым соединением, с получением первого промежуточного продукта реакции. Указанный первый промежуточный продукт реакции представляет собой твердую магниесодержащую подложку. На стадии i) первый промежуточный продукт реакции получают путем контакта следующих реагентов:

реагент Гриньяра, представляющий собой соединение или смесь соединений, имеющих формулу $R^4_zMgX^4_{2-z}$;

диалкилмагниевое соединение;

алкокси- или арилоксисодержащее силановое соединение.

Примеры этих реагентов описаны, например, в WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1. Описанные в указанных источниках соединения включены в настоящий текст посредством ссылки.

Примеры подходящих алкокси- или арилоксисодержащих силановых соединений для применения на стадии i) включают соединения, содержащие по меньшей мере одну, предпочтительно по меньшей мере две, более предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно четыре алкокси- или арилоксигруппы, такие как метокси, этокси, пропокси, бутокси, изобутокси, трет-бутокси или фенокси и одну или больше из их комбинаций. Эти соединения могут также содержать одну, две или три дополнительные группы, такие как алкильные группы, например метил, этил, пропил, бутил, изобутил, трет-бутил, фенил и т.д. и одну или больше из их комбинаций. Подходящие неограничивающие примеры перечислены ниже: тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, тетрабутоксисилан, тетра-изобутоксисилан, тетрафеноксисилан, тетра(п-метилфенокси)силан, тетрабензилоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтрибутоксисилан, метилтрифеноксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтриизобутоксисилан, этилтрифеноксисилан, диметилдифеноксисилан, дифенилдиметоксисилан, бутилтриметоксисилан, бутилтриэтоксисилан, бутилтрибутоксисилан, бутилтрифеноксисилан, изобутилтриизобутоксисилан, винил триэтоксисилан, аллилтриэтоксисилан, бензилтрифеноксисилан, метилтриаллилоксисилан, диметилдиметоксисилан, диметил-диэтоксисилан, диметилдиизопропилоксисилан, диметилдибутоксисилан, диметилдигексилоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, диэтилдиизобутоксисилан, диэтилдифеноксисилан, дибутилдиизопропилоксисилан, дибутилдибутоксисилан, дибутилдифеноксисилан, диизобутилдиэтоксисилан, диизобутилдиизобутоксисилан, дифенилдиэтоксисилан, дифенилдибутоксисилан, дибензилдиэтоксисилан, дивинил дифеноксисилан, диаллил-дипропоксисилан, дифенилдиаллилоксисилан, метилфенилдиметоксисилан, хлорфенилдиэтоксисилан, фенилтриметокси-силан, фенилтриэтоксисилан, диэтилдифеноксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, циклогексил-метилдиметоксисилан, 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.

В одном варианте осуществления в качестве реагента Гриньяра, применяемого на стадии i), используют фенильный реагент Гриньяра или бутильный реагент Гриньяра (где R^4 представляет собой фенил или бутил, X представляет собой Cl, и z равен 1). Бутильный реагент Гриньяра предпочтителен, когда ис-

пользуется дибутилмагний, поскольку дает гомогенную систему. В случае применения фенильного реагента Гриньяра вместе с дибутилмагнием, наблюдалась бы гетерогенность в твердой подложке. Фенильный реагент Гриньяра более активен, чем бутильный реагент Гриньяра. Когда применяется бутильный реагент Гриньяра, предпочтительно проводят стадию активации с применением алифатического спирта, такого как метанол, для повышения активности. Такая стадия активации не требуется при использовании фенильного реагента Гриньяра. Фенильный реагент Гриньяра может давать побочные бензольные продукты и более дорогой. Бутильный реагент Гриньяра не содержит бензола и более интересен с коммерческой точки зрения, благодаря более низкой цене.

В реагенте Гриньяра, имеющем формулу $R_z^4MgX_{2-z}^4$, z предпочтительно составляет примерно от 0,5 до 1,5.

Соединение $R_z^4MgX_{2-z}^4$ можно получить на опциональной стадии (стадия о), которая обсуждается выше), предшествующей стадии i), или можно получить другим способом. Алкокси- или арилоксисодержащий силан, применяемый на стадии i), предпочтительно представляет собой соединение или смесь соединений, имеющих общую формулу $Si(OR^5)_{4-n}R^n_6$. Следует отметить, что группа R^5 такая же, как группа R^1 . Группа R^1 берет начало от группы R^5 во время синтеза первого промежуточного продукта реакции. R^5 представляет собой углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или больше из их комбинаций. Больше информации о группе R^5 приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 18, строка 33 - с. 19, строка 9, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. R^5 наиболее предпочтительно выбран из этила и метила. R^6 представляет собой углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или больше из их комбинаций. Больше информации о группе R^6 приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 19, строки 11-20, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Значение n составляет от 0 до 4, предпочтительно n имеет значение от 0 до 1 включительно. Примеры подходящих силановых соединений описаны в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 19, строки 25-33, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Предпочтительно тетраэтоксисилан применяют в качестве силанового соединения в получении твердого Mg-содержащего соединения на стадии i) в способе по настоящему изобретению.

Предпочтительно на стадии i) силановое соединение добавляли к соединению Гриньяра при интенсивном перемешивании при контролируемой температуре, получая частицы первого промежуточного продукта реакции, имеющего предпочтительную морфологию. В настоящем тексте термин "морфология" относится не только к форме частиц твердого Mg-соединения и получаемого из него катализатора, но также к распределению размеров частиц (также называемому разбросом), содержанию тонкоизмельченной фракции, сыпучести порошка и объемной плотности частиц катализатора. Кроме того, хорошо известно, что порошок полиолефина, получаемый в процессе полимеризации с применением каталитической системы, основанной на таком прокатализаторе, имеет сходную морфологию с прокатализатором (так называемый "реплика-эффект"; см., например, работу S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefines, Elsevier 1990, p. 8-10). Соответственно, получают почти круглые частицы полимера с соотношением длина/диаметр (Д/Д) меньше 2 и с хорошей сыпучестью порошка.

Как обсуждалось выше, реагенты предпочтительно вводят одновременно. Под выражением "вводят одновременно" подразумевается, что введение соединения Гриньяра и силанового соединения проводят таким образом, что мольное соотношение Mg/Si существенно не изменяется во время введения этих соединений. Силановое соединение и соединение Гриньяра можно вводить в аппарат для перемешивания непрерывно или порциями. Предпочтительно оба соединения загружают в аппарат для перемешивания непрерывно. Аппарат для перемешивания может иметь различные формы; это может быть аппарат для перемешивания, в котором силановое соединение предварительно смешивается с соединением Гриньяра, аппарат для перемешивания может одновременно служить перемешиваемым реактором, в котором проходит реакция между указанными соединениями. Отдельные компоненты можно дозированно подавать в аппарат для перемешивания посредством перистальтических насосов. Предпочтительно соединения предварительно смешивают перед тем, как смесь вводится в реактор для проведения стадии i). Таким образом формируется прокатализатор с такой морфологией, которая приводит к получению полимерных частиц с наилучшей морфологией (высокая объемная плотность, узкое распределение размеров частиц, (практически) отсутствие тонкоизмельченной фракции, прекрасная сыпучесть).

Мольное соотношение Si/Mg на стадии i) может составлять от 0,2 до 20. Предпочтительно мольное соотношение Si/Mg составляет от 0,5 до 1,0. Температура на стадии предварительного смешивания реагентов не является критичной и может составлять, например, от 0 до 80°C; предпочтительно температура составляет от 10 до 50°C. Реакция между указанными реагентами может, например, проходить при температуре от -20 до 100°C; например при температуре от 0°C до 80°C. Время реакции составляет, например, от 1 до 5 ч.

Скорость перемешивания во время реакции зависит от типа применяемого реактора и масштаба реакции. Скорость перемешивания может определить квалифицированный специалист в данной области. В

качестве неограничивающего примера перемешивание можно проводить при скорости перемешивания от 250 до 300 об/мин. В одном варианте осуществления при использовании лопастной мешалки скорость перемешивания составляет от 220 до 280 об/мин, а при использовании пропеллерной мешалки скорость перемешивания составляет от 270 до 330 об/мин. Скорость мешалки можно увеличивать во время прохождения реакции. Например, при дозированном введении скорость перемешивания можно увеличивать каждый час на 20-30 об/мин.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный на стадии i), может содержать соединение, имеющее формулу $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где R^1 представляет собой углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или больше из их комбинаций. Указанная углеводородная группа может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или больше гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно указанная углеводородная группа представляет собой алкильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, наиболее предпочтительно выбрана из этила и метила. X^1 выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромид (Br-) или йодида (I-). Предпочтительно X^1 представляет собой хлорид или бромид, более предпочтительно X^1 представляет собой хлорид. Значение x составляет больше 0 и меньше 2 и $0 < z < 2$. Значение x предпочтительно составляет от 0,5 до 1,5.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный реакцией между силановым соединением, алкилмагниевым соединением и соединением Гриньяра, далее высаживают, применяя стадию высаживания ib).

Стадия ib).

Формирование $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ завершается его высаживанием. Высаживание осуществляют путем добавления тетрагалогенсиланового соединения предпочтительно в соотношении от 0,2 до 5 относительно Mg и более предпочтительно в соотношении от 0,5 до 1. Это добавление можно, например, проводить при температуре от 0 до 50°C. Это добавление предпочтительно проводят при 10°C, и затем раствор нагревают до 50°C в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, дают осесть твердым частицам и после этого декантируют надосадочный раствор, а твердый остаток промывают предпочтительно алканом, более предпочтительно гептаном, предпочтительно при температуре от 30 до 50°C. Полученный твердый продукт можно хранить и далее использовать в виде суспензии в указанном инертном растворителе. Альтернативно, полученный продукт можно высушивать, предпочтительно частично высушивать, предпочтительно в мягких условиях; например, при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Фаза B). Активация твердой подложки для катализатора.

Данная стадия активации твердой подложки для катализатора является необязательной, которая не является необходимой, но предпочтительна в настоящем изобретении. Если проводится данная стадия активации, предпочтительно процесс активации твердой подложки включает описанную далее фазу ii). Эта фаза может включать одну или больше стадий. Стадия ii) относится к активации твердого магниевого соединения, и данная стадия, включая многие варианты осуществления, подробно описана в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 23 строка 3 - с. 28, строка 14, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. По настоящему изобретению твердая подложка и прокатализатор предпочтительно имеют среднее распределение размеров частиц (или распределение размеров частиц PDS) в диапазоне 24-30 мкм. Размер частиц измеряют посредством метода тестирования на основе ASTM стандартного метода тестирования D4464-201.

Фаза C). Контактное указание твердой подложки с каталитическими соединениями и либо внутренним донором, либо активатором.

Подробное описание данной фазы можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 28 строка 15 - с. 31 строка 30, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Фаза D). Необязательное модифицирование катализатора металлсодержащим модификатором.

Данная фаза D) является необязательной в настоящем изобретении. Данная фаза, описанная ниже, может быть полностью опущена в настоящем изобретении. В одном варианте осуществления данная фаза состоит из следующих стадий:

стадия iv): модифицирование третьего промежуточного продукта реакции металлсодержащим модификатором с получением модифицированного промежуточного продукта реакции;

стадия v): контактирование указанного модифицированного промежуточного продукта реакции с галогенидом титана и, необязательно, внутренним донором, с получением прокатализатора.

Больше информации по данной фазе приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 31 строка 25 - с. 32 строка 27, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Стадия iv). Модификация металлом группы 13 или переходным металлом.

Данная стадия относится к модификации металлом группы 13 или переходным металлом, предпочтительно алюминием, что гарантирует присутствие металла группы 13 или переходного металла в прокатализаторе, в дополнение к магнию (из твердой подложки) и титану (вследствие титанирующей обработки). Подробное описание стадии iv) можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 32 строка 31 - с. 35 строка 11, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

После этой необязательной стадии, проводят стадию v) с получением прокатализатора по настоящему изобретению. В другом варианте осуществления стадию v) проводят сразу после стадии iii), описанной выше.

Стадия v). Титанирование промежуточного продукта.

Данная стадия очень похожа на стадию iii). Она включает дополнительное титанирование промежуточного продукта, полученного на стадии iii) или стадии iv). Стадия v) контактирование указанного третьего промежуточного продукта, полученного на стадии iii), или указанного модифицированного промежуточного продукта, полученного на стадии iv), с галогенсодержащим соединением титана, с получением прокатализатора по настоящему изобретению. Когда применяется активатор на стадии iii), то на этой стадии применяется внутренний донор. Подробное описание стадии v) можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 35 строка 26 - с. 37 строка 14, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Больше информации касательно, например, соотношений продуктов реакции, весовых соотношений некоторых компонентов в твердом прокатализаторе и подробности касательно прокатализатора и его компонентов описаны в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 40 строка 25 - с. 41 строка 23, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

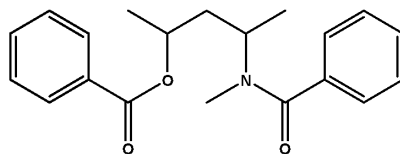
В одном варианте осуществления активатор присутствует на стадии iii). Предпочтительно на этой стадии не добавляют внутренний донор, в случае применения активатора. Активатор предпочтительно представляет собой алкилбензоат, более предпочтительно этилбензоат. Активатор может также представлять собой моноэфир. Когда активатор присутствует на этой стадии, внутренний донор добавляют во время стадии v), описанной ниже. Алкилбензоаты можно применять в качестве активаторов. Подробное описание применения алкилбензоатов в качестве активаторов можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 42 строки 1-12, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Моноэфиры можно применять в качестве активаторов. Моноэфир по настоящему изобретению может представлять собой любой эфир монокарбоновой кислоты, известный в данной области. Подробное описание применения моноэфиров в качестве активаторов можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 42 строка 14 - с. 43 строка 24, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Внутренний донор электронов, применяемый в прокатализаторе, может представлять собой любое соединение, известное в данной области как применяющееся в качестве внутреннего донора электронов. Подходящие примеры внутренних доноров включают эфиры ароматических кислот, такие как эфиры монокарбоновых кислот или эфиры дикарбоновых кислот (например, эфиры орто-дикарбоновых кислот, такие как эфиры фталевой кислоты), (N-алкил)амидобензоаты, 1,3-диэфиры, силиловые эфиры, флуорены, сукцинаты и/или их комбинации.

В одном аспекте внутренний донор, применяющийся во время стадии iii) или стадии v), выбран из группы, состоящей из эфиров дикарбоновых кислот (фталатов). Подробное описание применения внутреннего донора, выбранного из группы, состоящей из эфиров дикарбоновых кислот (фталатов) во время стадии iii) или стадии v), можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 44 строка 4 - с. 45 строка 8, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Когда аминокбензоат (AB), имеющий формулу XI из WO 2015/091984 A1 того же заявителя, применяется в качестве внутреннего донора, это гарантирует лучший контроль стереоселективности и дает возможность получать полиолефины, имеющие более широкое распределение молекулярных весов. Подробное описание применения аминокбензоата (AB) в качестве внутреннего донора можно найти в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 45 строка 10 - с. 53 строка 6, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Предпочтительно аминокбензоат представляет собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат:



Другие подходящие внутренние доноры, такие как эфиры бензойной кислоты (эфиры монокарбоновых ароматических кислот), 1,3-диэфиры, сукцинатные эфиры, силиловые эфиры и другие органические соединения, описаны в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 53 строка 12 - с. 58 строка 15, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки, или представляют собой одну или больше их комбинаций, или в комбинации с описанными выше предпочтительными внутренними донорами.

Способ по настоящему изобретению дает прокатализаторы, которые позволяют получать полиолефины с высоким выходом и высокой объемной плотностью полимера. Настоящее изобретение касается также прокатализатора для полимеризации олефинов, полученного или получаемого способом по настоящему изобретению. Настоящее изобретение касается также каталитической системы, которая включает прокатализатор по настоящему изобретению и сокатализатор. Предпочтительно каталитическая система также содержит внешнее электронодонорное соединение, называемое также внешним донором электронов или просто внешним донором. Каталитическая система по настоящему изобретению включает сокатализатор. При использовании в настоящем тексте "сокатализатор" представляет собой термин, хорошо известный в области катализаторов Циглера-Натта, и он представляет собой вещество, способное превращать прокатализатор в активный катализатор полимеризации. В целом, сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 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 данной области как применимые в качестве "сокатализаторов", как описано в WO 2015091984 A1 того же заявителя, с. 59 строка 1 - с. 60 строка 30, и указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Одной из функций внешнего донора является влияние на стереоселективность каталитической системы в полимеризации олефинов, содержащих три или больше атома углерода. Поэтому их можно считать также агентами, контролирующими селективность. Примерами внешних доноров, подходящих для применения по настоящему изобретению, являются эфиры бензойных кислот и 1,3-диэфиры. Кроме того, можно применять следующие внешние доноры: алкиламиноалкоксисиланы, алкилалкоксисиланы, имидосиланы и алкилимидосиланы. Мольное соотношение алюминий/внешний донор в полимеризационных каталитических системах предпочтительно составляет от 0,1 до 200; более предпочтительно от 1 до 100. Могут присутствовать смеси внешних доноров, и они могут включать примерно от 0,1 до примерно 99,9 мол.% первого внешнего донора и примерно от 99,9 до примерно 0,1 мол.% второго или дополнительного алкоксисиланового внешнего донора, описанных ниже. Когда применяется силановый внешний донор, мольное соотношение Si/Ti в каталитической системе может составлять от 0,1 до 40, предпочтительно от 0,1 до 20, еще более предпочтительно от 1 до 20, и наиболее предпочтительно от 2 до 10.

В документах EP 1538167 и EP 1783145 описан катализатор типа Циглера-Натта, содержащий кремнийорганическое соединение в качестве внешнего донора, которое имеет формулу $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$, где R^c представляет собой углеводородную группу, содержащую 1-6 атомов углерода, R^d представляет собой углеводородную группу, содержащую 1-12 атомов углерода или атом водорода и R^e представляет собой углеводородную группу, содержащую 1-12 атомов углерода, применяющееся в качестве внешнего донора электронов. Примеры подходящих внешних доноров по настоящему изобретению известны из WO 2015/091984 A1 и представляют собой соединения, имеющие формулу III, алкилалкоксисиланы, имеющие формулу IV, кремнийорганические соединения, имеющие формулу $\text{Si}(\text{OR}^a)_{4-n}\text{R}^b_n$, имидосиланы, имеющие формулу I, алкилимидосиланы, имеющие формулу I', описанные на с. 61 строка 26 - с. 67 строка 8, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Алкоксисилан галогениды используются для получения имидосилановых и алкилимидосилановых внутренних доноров и соответственно имеют формулу XXIVa: $\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n}$ и формулу XXIVa: $\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n-m}(\text{R}^{12})_m$. В алкоксисилангалогениде, представленном формулами XXIVa и XXIVb, Z представляет собой галогенидную группу и более предпочтительно хлоридную группу; n=1, 2 или 3. Частные примеры внешнего донора, имеющего формулу I' в WO 2015/091984 A1, описаны в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, стр. 67 строки 9-22, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Дополнительным(-и) соединением(-ями) во внешнем доноре по настоящему изобретению могут быть один или больше алкоксисиланов, описанных в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 67 строка 24 - с. 69 строка 4, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. В одном варианте осуществления силановое соединение для дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентил диметоксисилан, ди-изопропил диметоксисилан, ди-изобутил диметоксисилан, метилциклогексил диметоксисилан, н-пропил триметоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диметиламино триэтоксисилан и одну или больше из их комбинаций. Предпочтительно внешний донор представляет собой алкилалкоксисилан, имеющий формулу IV (предпочтительно н-пропил триметоксисилан или н-пропилтриэтоксисилан), или циклогексилметилдиметоксисилан или другой диалкилдиалкоксисилан.

Настоящее изобретение касается также способа получения каталитической системы путем контактирования прокатализатора типа Циглера-Натта, сокатализатора и внешнего донора электронов. Контакт прокатализатора, сокатализатора и внешнего донора можно осуществлять любым способом, известным квалифицированному специалисту в данной области; и также описан в настоящем тексте, более конкретно - в примерах. Настоящее изобретение касается также способа получения полиолефина путем контактирования по меньшей мере одного олефина с полимеризационной каталитической системой, содержащей прокатализатор по настоящему изобретению. Предпочтительно полиолефин, полученный с применением каталитической системы по настоящему изобретению, представляет собой полипропилен. Преимуществом настоящего изобретения является то, что полиолефины получают с более высоким выходом, чем при использовании немодифицированных прокатализаторов, известных в предшествующем уровне

техники.

Например, внешний донор в каталитической системе по настоящему изобретению может образовывать комплекс с сокатализатором, и его можно смешивать с прокатализатором (премикс) перед контактом между каталитической композицией и олефином. Внешний донор можно также добавлять независимо в реактор для полимеризации. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно смешивать или комбинировать каким-то иным образом перед добавлением в реактор для полимеризации. Контактное взаимодействие олефина с каталитической системой по настоящему изобретению можно осуществлять в стандартных условиях полимеризации, известных квалифицированным специалистам в данной области. Смотри, например, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2nd edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005. Chapter 6.2 и приведенные там ссылки. Процесс полимеризации может проходить в газовой фазе, в суспензии и в объеме, при использовании одного реактора или больше чем одного реактора. Один или больше олефиновых мономеров можно вводить в реактор для полимеризации для осуществления реакции с каталитической композицией и образования полимера на основе олефина (или псевдоожоженного слоя из полимерных частиц). Полимеризация в суспензии (в жидкой фазе), а также информация о полиолефинах, которые получают или можно получить таким способом, описана в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 70 строка 15 - с. 71 строка 23, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки; информация о газофазных способах полимеризации описана в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 71 строка 25 - с. 72 строка 26, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки.

Олефин по настоящему изобретению может быть выбран из моно- или диолефинов, содержащих 2-40 атомов углерода; см. также WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 72 строка 28 - с. 73 строка 5, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Предпочтительно олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена с получением полимера на основе пропилена, такого как гомополимер пропилена или сополимер пропилен-олефин. Олефин может представлять собой альфа-олефин, содержащий до 10 атомов углерода, такой как этилен, бутен, гексен, гептен, октен; больше данных о получаемых полимерах приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 73 строки 6-23, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Настоящее изобретение касается также полиолефина, предпочтительно полипропилена, полученного или получаемого способом, включающим контактирование олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена, с прокатализатором по настоящему изобретению; больше данных о получаемых полимерах приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 73 строки 25-34, указанный фрагмент включен в настоящий текст посредством ссылки. Настоящее изобретение касается также полиолефина, предпочтительно полимера на основе пропилена, полученного или получаемого описанным выше способом, включающим контактирование пропилена или смеси пропилена и этилена с каталитической системой по настоящему изобретению. В одном варианте осуществления настоящее изобретение касается получения гомополимера полипропилена. Для такого полимера могут быть важными такие свойства, как изотактичность, жесткость и эмиссия.

Полиолефин, предпочтительно полипропилен, по настоящему изобретению имеет распределение молекулярных весов выше 3,5, предпочтительно выше 4, более предпочтительно выше 4,5 и, например, ниже 10, или ниже 9, или даже ниже 6. Распределение молекулярных весов полиолефинов, предпочтительно полипропилена, по настоящему изобретению составляет, например, от 3,5 до 9, предпочтительно от 4 до 6, более предпочтительно от 4,5 до 6. Ксилол-растворимая фракция (КРФ) предпочтительно составляет от примерно 0,5 до примерно 5 мас.%, или от примерно 1 до примерно 4 мас.%, или от 1,5 до 3,5 мас.%, или от примерно 1,8 до примерно 3 мас.%. Предпочтительно ксилол-растворимая фракция (КРФ) составляет меньше 5 мас.%, предпочтительно меньше 4 мас.%, более предпочтительно меньше 3,5 мас.% или даже меньше 3 мас.%, и наиболее предпочтительно меньше 2,7 мас.% или даже меньше 2 мас.%. В настоящем изобретении показано, что количество растворимых в ксилоле соединений можно уменьшить до 4-5 мас.% в случае прокатализатора из предшествующего уровня техники и до 2 мас.% в случае прокатализатора по настоящему изобретению. Это описано в примерах. Без каких-либо теоретических обоснований, авторы настоящего изобретения предполагают, что описанный в настоящем изобретении прокатализатор имеет уменьшенное содержание этоксида, что, в свою очередь, приводит к уменьшению количества растворимых в ксилоле соединений. Более высокое содержание этоксида приводит к формированию атактического сайта вследствие меньшей электроотрицательности активного металлического центра. Этот активный металлический центр эффективно связывается с донором электронов, давая высокоизотактичный полимер, что очень благоприятно в случае уменьшенного содержания этоксида. Содержание этоксида по настоящему изобретению можно регулировать. Чем выше содержание хлорида (например, вследствие повышения количества применяемого тетрагалогенсилана), тем ниже содержание этоксида. Изотактичность предпочтительно имеет значение по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 96%, еще более предпочтительно по меньшей мере 97%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 98%. Авторы настоящего изобретения показали, что изотактичность, например, для гомополимера пропилена можно повысить с 96% в случае прокатализатора из предшествующего уровня техники до значения между 97 и 98% в случае прокатализатора по настоящему изобретению. Это описа-

но в примерах. Производительность предпочтительно составляет от примерно 1 до примерно 100 кг/г/ч или от примерно 10 до примерно 40 кг/г/ч. Больше данных о получаемом олефиновом полимере приведено в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 74, строка 26 - с. 75, строка 23.

Настоящее изобретение касается также применения полиолефинов, предпочтительно полимеров на основе пропилена (называемых также полипропиленами) по настоящему изобретению, в литьевом прессовании, раздувном формовании, экструзионном формовании, компрессионном формовании, литьевом формовании, тонкостенном литьевом прессовании и т.д., например, для получения изделий, предназначенных для контакта с пищей. Кроме того, настоящее изобретение касается формованного изделия, содержащего полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена по настоящему изобретению. Полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена по настоящему изобретению можно трансформировать в формованные (полу)конечные изделия с применением различных методик обработки. Их примеры описаны в WO 2015/091984 A1 того же заявителя, с. 76, строки 1-10.

Следует отметить, что настоящее изобретение касается всех возможных комбинаций отличительных признаков, описанных в формуле изобретения. Отличительные признаки, описанные в тексте описания, также можно комбинировать. Хотя настоящее изобретение было подробно описано в иллюстративных целях, понятно, что приведенные детали описаны исключительно для иллюстрации и что различные изменения могут вноситься квалифицированными специалистами в данной области без выхода за рамки сути и объема настоящего изобретения, указанных в формуле изобретения. Термин "включая" или "включающий" не исключает присутствия других элементов; продукт, содержащий определенные компоненты, также охватывает продукт, состоящий из указанных компонентов; способ, включающий определенные стадии, также охватывает способ, состоящий из указанных стадий. Настоящее изобретение далее описано на приведенных примерах, но не ограничивается только ими.

Примеры

Готовили несколько прокатализаторов по настоящему изобретению и сравнительных прокатализаторов, не входящих в объем настоящего изобретения. Первой стадией является получение подложки, подложку необязательно активируют и затем готовят прокатализатор. Производительность полимеризации выражают в килограммах полимера, выделенных на 1 г катализатора после 60 мин полимеризации (1 кг ПП, образовавшегося на 1 г катализатора в 1 ч).

Приготовление подложки по настоящему изобретению.

Раствор Bu_2Mg (1 M, 50 мл) в гептане упаривали для удаления гептана при температуре 60°C в атмосфере азота до получения вязкой желтой массы. Полученная желтая масса затвердевала при охлаждении. В полученную затвердевшую массу добавляли ди-изобутиловый эфир, получая раствор Bu_2Mg (1 M) в дибутиловом эфире. Полученный раствор Bu_2Mg смешивали с раствором $BuMgCl$ (1 M, 50 мл для подложки 1a, 75 мл для подложки 2a и 100 мл для подложки 3a) в соотношении 1:1 для подложки 1a, в соотношении 2:3 для подложки 2a и в соотношении 1:2 для подложки 3a. Добавление бутилмагний хлорида к бутилмагнию проводили медленно, чтобы избежать выпадения осадка. Полученную смесь затем добавляли в 15 мл раствора $Si(OEt)_4$ в 50 мл дибутилового эфира при 5°C. Образовавшийся желтый прозрачный раствор перемешивали при добавлении при 5°C. Затем раствор оставляли нагреваться до 25°C и перемешивали еще 30 мин. После этого температуру повышали до 60°C, и реакционную смесь выдерживали 1 ч. После охлаждения реакции до 5°C и во время стадии 1b) медленно добавляли $SiCl_4$ (15 мл для подложки 1a и 10 мл для подложки 2a и 3a) в 50 мл дибутилового эфира и реакционную смесь перемешивали при 25°C 30 мин, затем 2 ч перемешивали при 60°C. После этого реакционную смесь оставляли охлаждаться, надосадочный раствор декантировали при 30°C и выпавший осадок промывали гептаном при 50°C и затем изопентаном при 25°C. Получали подложку 1a, или 2a, или 3a.

Приготовление подложки, не входящей в объем настоящего изобретения.

Магнийсодержащую подложку готовили согласно стадиям A и B из примера II в EP 2027164 B1, за исключением того, что применяли бутильный реагент Гриньяра вместо фенильного реагента Гриньяра. Получали подложку 4a.

Активация подложки по настоящему изобретению и подложки, не входящей в объем настоящего изобретения.

В инертной атмосфере при 0°C 250-миллилитровую стеклянную колбу, оснащенную механической мешалкой, наполняли суспензией 5 г продукта реакции приготовления подложки (подложка 1a, 2a, 3a или 4a) в 60 мл гептана. Затем добавляли раствор 1,0 мл этанола в 20 мл гептана при 0°C, что давало отношение этанол/Mg, равное 0,45. После выдерживания реакционной смеси при 0°C в течение 30 мин добавляли раствор 0,79 мл тетраэтоксид титана ($Ti(OC_2H_5)_4$) в 20 мл гептана при 0°C в течение 1 ч. Затем полученную суспензию медленно нагревали до 30°C в течение 90 мин и выдерживали при этой температуре еще 2 ч. Наконец, декантировали надосадочный раствор с твердого продукта реакции (примерно 5,5 г) и промывали осадок один раз 90 мл гептана при 30°C. Суспензию выдерживали при 30°C еще 2 ч. Декантировали надосадочный раствор с твердого продукта (примерно 5,5 г), который промывали один раз 80 мл гептана при 30°C. В результате получали активированную подложку 1, 2 или 3 или не входящую в объем настоящего изобретения подложку 4, суспендированные в 15 мл гептана.

Получение прокатализатора.

Реактор заполняли азотом и добавляли в него 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревали до 115°C и добавляли при перемешивании суспензию, содержащую около 5,5 г подложки 1а в 15 мл гептана. Затем реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 15 мин и добавляли в реактор 2,4 мл ди-н-бутилфталата в качестве внутреннего донора. Затем реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 105 мин. После этого перемешивание останавливали и оставляли для осаждения твердого осадка. Надосадочный раствор удаляли декантированием, после которого твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Промывной раствор удаляли декантированием, после чего добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин, оставляли для осаждения твердого осадка и последнюю обработку повторяли еще раз. Полученное твердое вещество промывали пять раз, используя 150 мл гептана при 60°C, в результате получая прокатализатор I, суспендированный в гептане.

Для примера II (E-II) использовали подложку 2а для получения прокатализатора II.

Для примера III (E-III) использовали подложку 3а для получения прокатализатора III.

Для примера IV (E-IV) использовали активированную подложку 1 для получения прокатализатора IV.

Для примера V (E-V) использовали активированную подложку 2 для получения прокатализатора V.

Для примера VI (E-VI) использовали активированную подложку 3 для получения прокатализатора VI.

Сравнительные примеры I и II (C-I и C-II). Получение прокатализатора VII и VIII.

Подложку 4 использовали для получения прокатализатора VII. Активированную подложку 4 использовали для получения прокатализатора VIII. Прокатализатор готовили согласно стадии D из примера II в EP 2027164 B1. Получали прокатализатор VII или VIII.

Информация о прокатализаторах I-VIII приведена в табл. 1. Колонки означают следующее:

первая = номер примера;

вторая = отношение Bu_2Mg к $BuMgCl$ (в сравнительном примере применяется алкилмагний, поэтому данное отношение не применимо);

третья = количество $SiCl_4$;

четвертая = содержание магния в (активированной) подложке в мас.%;

пятая = содержание хлорида в (активированной) подложке в мас.%;

шестая = содержание этоксида в (активированной) подложке в мас.% (измерено методом ГХ, по методу с внутренним стандартом);

колонки 4-6 рассчитаны относительно веса подложки;

седьмая = присутствует или не присутствует стадия активации подложки;

восьмая = содержание хлорида в финальном прокатализаторе в мас.%;

девятая = содержание титана в финальном прокатализаторе в мас.%;

десятая = содержание этоксида в финальном прокатализаторе в мас.%;

колонки 8-10 рассчитаны относительно веса прокатализатора.

В качестве внутреннего донора применяли ди-н-бутилфталат (DNBP). Подложка и прокатализатор имеют среднее распределение размеров частиц (или распределение размеров частиц PDS) в диапазоне 24-30 мкм. Полученные частицы порошка полимера имели круглую форму. Морфология подложки сходна с активированной подложкой, как свидетельствуют фиг. 1-4.

На фиг. 1 показана СЭМ фотография прокатализатора I (E-I);

на фиг. 2 показана СЭМ фотография прокатализатора IV (E-IV);

на фиг. 3 показана СЭМ фотография прокатализатора V (E-V);

на фиг. 4 показана СЭМ фотография прокатализатора VI (E-VI);

на фиг. 5 видно, что морфология активированной подложки из сравнительного примера C-II (фиг. 5a) очень похожа на морфологию неактивированной подложки из сравнительного примера C-I (фиг. 5b).

Полимеризация пропилена.

Полимеризацию пропилена проводили в реакторе из нержавеющей стали (объем 3 л) в пропилене (1,375 кг) при температуре 67°C, при суммарном давлении 24 бар и давлении водорода (200 фунт/кв.дюйм) в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, содержащей прокатализатор (I-VI), триэтилалюминий (ТЭАЛ, в качестве сокатализатора), и циклогексилметилдиметоксисилана (в качестве внешнего донора электронов, который представляет собой так называемый C-донор или углеродный донор). Количество использовавшегося прокатализатора составляло 0,024 г, количество триэтилалюминия составляло 2,0 ммоль, и концентрация циклогексилметилдиметоксисилана составляла 50 мкл во всех экспериментах. В табл. 2 суммированы результаты для полимерных продуктов, полученных при полимеризации.

С прокатализаторами по настоящему изобретению можно получать полимеры, имеющие высокую объемную плотность. Этого можно добиться путем увеличения содержания титана, которое можно регулировать содержанием этоксида. Увеличение содержания этоксида приводит к увеличению содержания титана. Содержание этоксида можно регулировать правильным выбором количества тетрагалогенсилана во время осаждения подложки. С прокатализаторами по настоящему изобретению можно получать полимеры, имеющие высокую изотактичность. Прокатализаторы с подложкой из предшествующего уровня техники имеют изотактичность до 96%. По настоящему изобретению можно получить значение выше: 97-98%. Это заметно более высокое значение. С прокатализаторами по настоящему изобретению можно получать полимеры, имеющие низкое содержание растворимых в ксилоле соединений. Значение для прокатализатора со стандартной подложкой составляет от 4 до 6%, в то время как по настоящему изобретению были получены значения ниже 1,5% вследствие активации подложки и высокого содержания этоксида в подложке по настоящему изобретению. Содержание по настоящему изобретению можно регулировать.

Рандомная сополимеризация этилена и пропилена.

Сополимеризацию пропилена и этилена проводили в реакторе из нержавеющей стали (объем 3 л) в пропилене (1,375 кг), 40-200 г этилена, при температуре 67°C, суммарном давлении 24 бар и в присутствии водорода (200 фунт/кв.дюйм), в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, содержащей прокатализатор (IV-VI), триэтилалюминий (ТЭАЛ, в качестве сокатализатора) и циклогексилметилдиметоксисилан (в качестве внешнего донора электронов, который представляет собой так называемый С-донор или углеродный донор). Количество применявшегося прокатализатора составляло 0,025 г, количество триэтилалюминия составляло 2,0 ммоль, и концентрация циклогексилметилдиметоксисилана составляла 50 мкл. В табл. 3 суммированы результаты для полимерных продуктов, полученных при полимеризации.

Было обнаружено, что полиолефины, полученные с применением указанного катализатора, имеют высокую плотность и хорошую чувствительность к включению этилена в рандомный полипропилен.

Таблица 1

Пр.	Отношение Bu ₂ Mg: BuMgCl	SiCl ₄ (мл)	Mg под- ложки (мас.%)	Cl под- ложки (мас.%)	Этоксид под- ложки (мас.%)	Актив- ация	Cl прокат. (мас.%)	Ti прокат. (мас.%)	Этоксид прокат. (мас.%)
E-I	1:1	15	17,24	48	6,2	Нет	75	0,86	0,02
E-IV	1:1	15	17,14	45	7,6	Да	74	0,98	0,02
E-II	2:3	10	18,46	42	14,2	Нет	72	1,34	0,74
E-V	2:3	10	18,26	41	16,1	Да	65	1,38	0,98
E-III	1:2	10	18,42	36	24,5	Нет	58	2,02	1,2
E-VI	1:2	10	18,22	35	26,3	Да	60	2,12	1,3
C-I	-	0	20,16	64	31	Нет	62	2,21	1,1
C-II	-	0	21,2	55	36	Да	56	2,32	0,8

Таблица 2

Опыт	Проката- лизатор	Проката- лизатор (мг)	ТЭАЛ ммоль	Активность (кг ПП/г кат.)	КРФ (вес %)	Об. плотность (г/100 мл)	Изотакти- чность (%)
1	I	55	2	6,4	0,5	34,6	98,2
2	I	57	4	9,1	1,3	37,2	н.о.
3	IV	50	2	7,2	0,7	33,8	98,1
4	IV	48	4	12,4	1,2	36,5	н.о.
5	II	46	2	11,6	0,7	41,2	98,4
6	II	37	4	11,2	0,9	40,7	н.о.
7	V	35	2	19,4	1,1	43,1	97,8
8	V	36	4	21,3	1,2	41,8	н.о.
9	III	22	2	20,1	1,4	40,7	97,9
10	III	24	4	20,5	1,5	41,4	н.о.
11	VI	23	2	21,5	1,2	42,5	97,5
12	VI	24	4	22,8	1,4	42,2	н.о.
13	VII	20	2	18,1	5,4	40,2	93,2
14	VII	20	4	20,1	5,5	40,8	н.о.
15	VIII	20	2	28,2	4,1	42,1	96,1
16	VIII	20	4	30,1	5,5	41,0	94,1

Таблица 3

Опыт	Катали- затор (мг)	ТЭАЛ (ммоль)	Кол-во этилена [C ₂ (г)]	Активность (кг ПП/г кат.)	Этилен включ. [E в (%)]* по ЯМР	Об. плотность (г/100 мл)
17	IV (50)	2	40	12,2	0,5	32,6
18	IV (48)	2	100	14,4	1,6	35,4
19	V (35)	2	100	21,4	1,7	40,4
20	V (36)	2	150	21,8	2,1	41,2
21	VI (23)	2	100	22,0	2,6	40,2
22	VI (24)	2	150	23,8	3,8	40,5
23	VI (24)	2	200	24,1	5,2	40,1
24	VII (20)	2	200	21,2	2,1	40,5
25	VIII (20)	2	200	33,1	2,4	42,1

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения прокатализатора, подходящего для приготовления каталитической композиции для полимеризации олефинов, включающий следующие стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX^{4'}_{2-z}$, представляющего собой реагент Гриньяра, и соединения $MgR^{4'}_2$ с алкокси- или арилоксисодержащим силановым соединением с получением продукта стадии i), представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1'}_{2-x}$, где R^4 и $R^{4'}$ такие же, как R^1 , и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и их комбинаций, причем указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и содержит от 1 до 20 атомов углерода; X^4 и $X^{1'}$, каждый независимо, выбраны из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-); $0 < z < 2$ и $0 < x < 2$;

ib) осаждение твердого $Mg(OR^1)_xX^{1'}_{2-x}$, полученного на стадии i), посредством взаимодействия его с тетрагалогенсиланом $SiX^{4'}_4$, где каждый $X^{4'}$ независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), с получением твердой подложки;

iii) контактирование твердой подложки с галогенсодержащим соединением титана и либо активатором, либо внутренним донором электронов с получением продукта стадии iii);

v) контактирование продукта стадии iii) с галогенсодержащим соединением титана и, в случае если на стадии iii) применяли активатор, с внутренним донором с получением прокатализатора.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию ii), осуществляемую до стадии iii), включающую контактирование твердой подложки, полученной на стадии ib), по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из активирующих доноров электронов и металл-алкоксидных соединений, имеющих формулу $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением промежуточного продукта реакции, где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой Si; v - это валентность M^1 или M^2 ; w меньше чем v ; R^2 и R^3 , каждый независимо, представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и их комбинаций, причем указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или больше гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий стадию iv), осуществляемую до стадии v), включающую модифицирование продукта стадии iii), модификатором, имеющим формулу MX_3 , где M представляет собой металл, выбранный из металлов 13 группы и переходных металлов согласно Периодической таблице элементов ИЮПАК, и где X представляет собой галогенид, с получением модифицированного продукта стадии iii).

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором стадию iv) или стадию v) осуществляют по меньшей мере два раза.

5. Способ по п.1, где активатор выбран из группы, состоящей из алкилбензоата, предпочтительно этилбензоата, бензамида и моноэфира.

6. Способ по п.1, где соединение $MgR^{4'}_2$, применяемое на стадии i), представляет собой дибутилмагний.

7. Способ по п.1, где реагент Гриньяра, применяемый на стадии i), представляет собой бутилмагний хлорид.

8. Способ по п.1, где соединение, имеющее формулу $R^4_zMgX^{4'}_{2-z}$, применяемое на стадии i), и галогенсодержащее соединение титана, применяемое на стадии iii) и стадии v), используют в таких количествах, что полученный прокатализатор содержит в массовых процентах относительно общего веса прокатализатора: магний - от 15 до 24, предпочтительно от 18,0 до 19,5; титан - от 1 до 4, предпочтительно от 1,5 до 3,5.

9. Способ по п.2, где стадию ii) проводят с применением комбинации спирта, предпочтительно этилового спирта, и тетраалкоксититанового соединения, предпочтительно тетраэтоксититана, в качестве активирующих соединений.

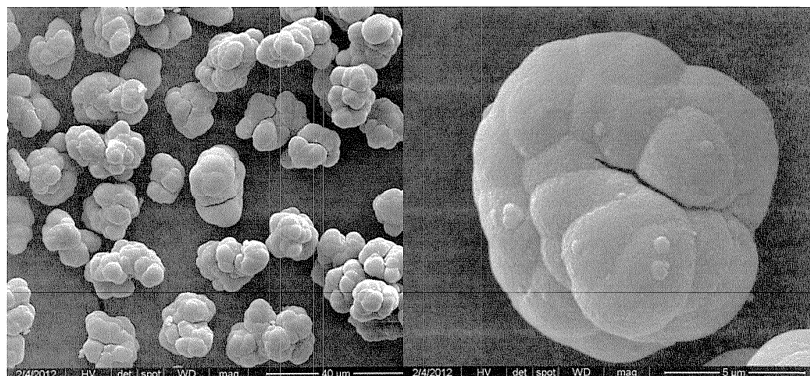
10. Способ по п.1, где молярное соотношение между алкилмагнием и реагентом Гриньяра составляет от 1:1 до 1:4.

11. Способ по п.1, где молярное отношение указанного силанового соединения к количеству магния в соединении $R^4_zMgX^{4'}_{2-z}$ и соединении $MgR^{4'}_2$ составляет от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,5 до 1.

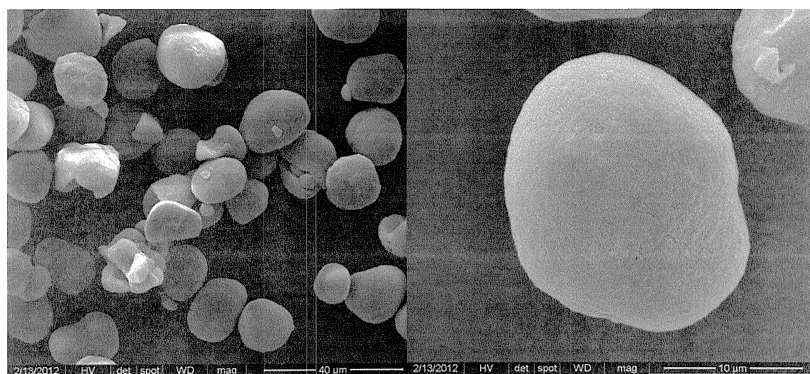
12. Прокатализатор, полученный способом по любому из пп.1-11, содержащий титановый катализатор, нанесенный на твердую магнийсодержащую подложку, отличающийся тем, что прокатализатор содержит в массовых процентах относительно общего веса прокатализатора: магний - от 15 до 24; титан - от 1 до 4; этоксид - от 0,005 до 4 и хлорид - от 50 до 85.

13. Прокатализатор по п.12, содержащий в массовых процентах относительно общего веса прокатализатора: магний от 19,0 до 19,5 и/или титан от 1,5 до 3,5.

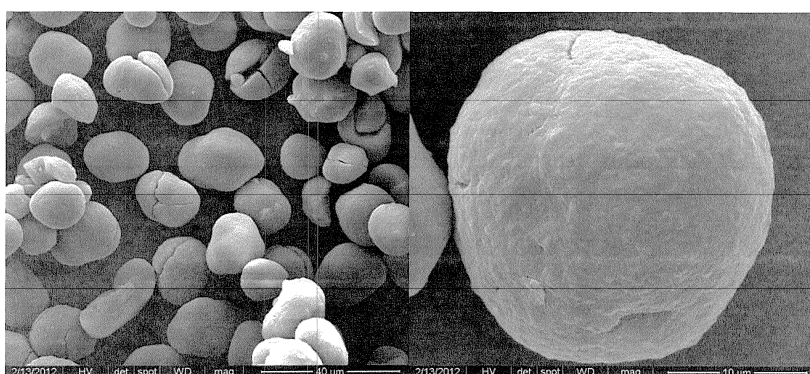
14. Каталитическая система, подходящая для полимеризации олефинов, содержащая прокатализатор по пп.12 или 13 или полученный способом по любому из пп.1-11, и сокатализатор.
15. Каталитическая система по п.14, дополнительно содержащая внешний донор электронов.
16. Каталитическая система по п.14 или 15, в которой сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической системы элементов.
17. Способ получения полиолефина путем полимеризации по меньшей мере одного олефина в присутствии каталитической системы по любому из пп.14-16.
18. Способ по п.17, где олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена.



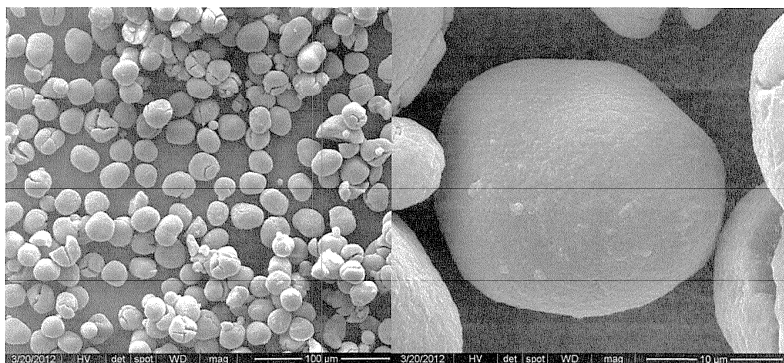
Фиг. 1



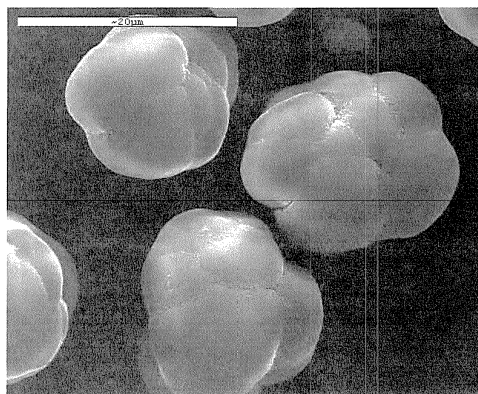
Фиг. 2



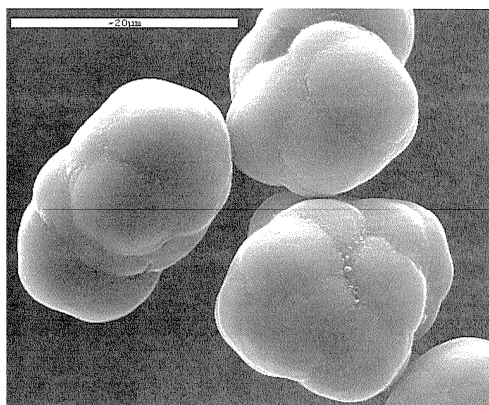
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5a



Фиг. 5b

