

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038377**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.18

(21) Номер заявки
201891300

(22) Дата подачи заявки
2016.11.23

(51) Int. Cl. **C08F 110/06** (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

(54) ПРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) **15197471.4; 62/401,469**

(32) **2015.12.02; 2016.09.29**

(33) **EP; US**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/078499**

(87) **WO 2017/093092 2017.06.08**

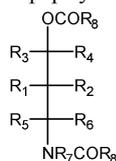
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Моман Ахлак, Хумиди-Аль
Абдулазиз, Сиддикви Инамул Хак
(SA), Падманабхан Судхакар Р,
Альмохаммади Бандар Абдулла (NL),
Альшайбан Ахмад Абдулла (SA)**

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

(56) **WO-A1-2011106500
WO-A1-2014118164
WO-A1-2015185490**

(57) Настоящее изобретение относится к прокатализатору для полимеризации олефинов, при этом прокатализатор основан на соединении магния формулы MgR'R", где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, каждая из которых содержит от 1 до 20 атомов углерода, и где R" представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, каждая из которых содержит от 1 до 20 атомов углерода, или галоген, предпочтительно галогенид четырехвалентного титана, на активаторе, представляющем собой сложный моноэфир, и на внутреннем доноре, представленном соединением формулы А:



Формула А,

где каждая R₈-группа представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и R₆ независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода; R₇ представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации, содержащей прокатализатор, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов; к способу получения полиолефина, предпочтительно полипропилена, путем приведения в контакт олефина с каталитической системой; к полиолефину, предпочтительно полипропилену, полученному или получаемому посредством данного способа; к полиолефину, предпочтительно полипропилену, характеризующемуся молекулярно-массовым распределением от 4 до 15, молекулярной массой (M_w) от 300000 до 1500000 г/моль, температурой плавления выше 150°C, показателем растворимых веществ на основе ксилола менее 4 вес.%, и к формованному изделию из него.

B1**038377****038377****B1**

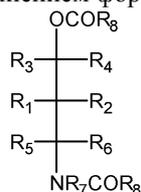
Настоящее изобретение относится к прокатализатору для полимеризации. Такие каталитические системы, обычно называемые катализаторами "Циглера-Натта", содержат твердое каталитическое соединение, содержащее переходный металл (как правило, также называемое прокатализатором), металлоорганическое соединение (как правило, также называемое сокатализатором) и необязательно один или несколько электронодонорных соединений (например, внешних доноров электронов).

Такой прокатализатор, например, известен из патентных документов US 4414132 и US 4535068, где соединение магния, такое как диоксид магния, вводят в реакцию с соединением, представляющим собой галогенид титана, в присутствии галогензамещенного углеводорода, и, например, этилбензоата или п-метилтолуата в качестве внутреннего донора, и, кроме того, галогенангидрида, такого как бензоилхлорид. Недостатком такого прокатализатора является то, что число растворимых веществ на основе ксилола зачастую является слишком высоким. Кроме того, если присутствуют следы бензоилхлорида, то они могут быть токсичными, и это, следовательно, является нежелательным.

Цель настоящего изобретения заключается в обеспечении нового прокатализатора, который не содержит фталата и характеризуется улучшенными показателями в отношении XS. Другая цель настоящего изобретения заключается в обеспечении прокатализатора, который обладает высокой производительностью. Еще одна цель настоящего изобретения заключается в обеспечении нового прокатализатора, с помощью которого можно усилить контроль молекулярно-массового распределения продукта, молекулярной массы и растворимых веществ на основе ксилола, а также увеличить чувствительность к водороду.

Краткое описание настоящего изобретения

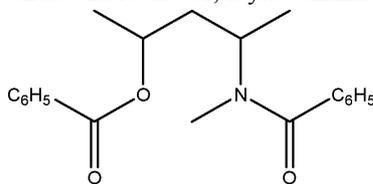
Настоящее изобретение относится к прокатализатору для полимеризации олефинов, при этом прокатализатор основан на соединении магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, предпочтительно на соединении, представляющем собой диалкоксид магния, которое прореагировало с галогенидом четырехвалентного титана, активатором, представляющим собой сложный моноэфир, и внутренним донором, представленным соединением формулы А:



Формула А,

где каждая R_8 -группа представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 и R_6 независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода; R_7 представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода.

В одном варианте осуществления указанный активатор представляет собой сложный эфир бензойной кислоты, более предпочтительно этилбензоат, и указанный внутренний донор представляет собой



4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ).

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием активатора от 1 до 7 вес.%, таким как от 2 до 5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием внутреннего донора от 5 до 25 вес.%, предпочтительно от 10 до 20 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием четырехвалентного титана от 1,5 до 5,5 вес.%, предпочтительно от 2,0 до 4,5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, полученному или получаемому посредством способа получения каталитического компонента для полимеризации олефинов, при этом

способ включает стадии:

(а) галогенирования соединения магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора, представляющего собой сложный моноэфир, с образованием первого промежуточного продукта;

(b) приведения в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта и

(с) промывания второго промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода.

Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, полученному или получаемому посредством способа получения прокатализатора для полимеризации олефинов, при этом способ включает следующие стадии:

(а) галогенирование соединения магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора, представляющего собой сложный моноэфир, с образованием первого промежуточного продукта;

(b1) приведение в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта; и

(b2) приведение в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана с получением третьего промежуточного продукта; и

(с) промывание третьего промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода с получением прокатализатора.

Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, полученному или получаемому посредством способа получения прокатализатора для полимеризации олефинов, при этом способ включает следующие стадии:

(а) галогенирование соединения магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора, представляющего собой сложный моноэфир, с образованием первого промежуточного продукта;

(b1) приведение в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и первой порции внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта; и

(b2) приведение в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана и второй порцией внутреннего донора электронов формулы А с получением третьего промежуточного продукта; и

(с) промывание третьего промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода с получением прокатализатора.

В одном варианте осуществления указанное соединение магния представляет собой диалкоксимагний, где указанный галогенид четырехвалентного титана представляет собой тетрагалогенид титана, где указанный активатор представляет собой этилбензоат, где указанный внутренний донор представляет собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ), и где указанная инертная жидкость на основе углеводорода представляет собой алкан.

В одном варианте осуществления указанное соединение магния представляет собой диэтоксимагний, где указанный галогенид четырехвалентного титана представляет собой $TiCl_4$, и где указанный галогензамещенный углеводород представляет собой хлорбензол.

Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения полиолефина, предпочтительно полипропилена, путем приведения в контакт олефина с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением.

Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, полученному или получаемому посредством способа в соответствии с настоящим изобретением.

Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, характеризующемуся молекулярно-массовым распределением от 4 до 15 или даже от 7 до 10, молекулярной массой (M_w) от 300000 до 1500000 г/моль или даже от 400000 до 1200000 г/моль, температурой плавления выше $150^\circ C$ или даже выше $165^\circ C$ и показателем растворимых веществ на основе ксилола менее 4 вес.%, предпочтительно менее 2,7 вес.% или даже менее 2,5 вес.%. Другими словами, указанный полио-

лефин характеризуется высоким MWD, высокой молекулярной массой, высокой температурой плавления и низкими показателями XS.

Кроме того, настоящее изобретение относится к формованному изделию, содержащему полиолефин, предпочтительно полипропилен, в соответствии с настоящим изобретением.

Определения

Нижеизложенные определения применяются в данном описании и формуле изобретения для определения заявленного объекта изобретения. Подразумевается, что другие термины, не приведенные ниже, имеют общепринятые в данной области значения.

Термины "внутренний донор", или "внутренний донор электронов", или "ID", используемые в данном описании, означают электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N). Данный ID применяется в качестве реагента при получении твердого прокатализатора.

Термин "активатор", используемый в данном описании, означает электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N), которое применяют в ходе синтеза прокатализатора перед добавлением внутреннего донора или одновременно с этим.

Термины "внешний донор", или "внешний донор электронов", или "ED", используемые в данном описании, означают электронодонорное соединение, применяемое в качестве реагента при полимеризации олефинов. ED представляет собой соединение, добавляемое независимо от прокатализатора.

Термин "прокатализатор", используемый в данном описании, имеет такое же значение: компонент каталитической композиции, обычно содержащий твердую подложку, каталитические соединения, содержащие переходный металл, и необязательно один или несколько внутренних доноров.

Термин "галогенид", используемый в данном описании, означает ион, выбранный из группы фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-).

Термины "алкоксид" или "алкокси", используемые в данном описании, означают функциональную группу или боковую цепь, полученную из спирта на основе алкила. Она состоит из алкила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода. Термин "алкил", используемый в данном описании, означает алкильную группу, являющуюся функциональной группой, или боковую цепь, состоящую из атомов углерода и водорода, которая содержит только одинарные связи. Алкильная группа может быть прямой или разветвленной и может быть незамещенной или замещенной. Алкильная группа может также включать алкенильную или алкиларильную группы.

Термины "арилоксид", или "арилокси", или "фенокси", используемые в данном описании, означают функциональную группу или боковую цепь, полученную из арилового спирта. Она состоит из арила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода. Термин "арил", используемый в данном описании, означает арильную группу, являющуюся функциональной группой, или боковую цепь, полученную из ароматического кольца. Арильная группа может быть незамещенной или замещенной, с прямой или разветвленной углеводородными группами. Арильная группа также охватывает алкарильные группы, где один или несколько атомов водорода при ароматическом кольце заменены алкильными группами.

Термины "MWD" или "молекулярно-массовое распределение", используемые в данном описании, означают то же самое, что и "PDI" или "коэффициент полидисперсности". Это соотношение средневзвешенной молекулярной массы (Mw) и среднечисловой молекулярной массы (Mn), т.е. Mw/Mn, применяется как показатель ширины молекулярно-массового распределения полимера. Mw и Mn определяют посредством GPC с применением хроматографа Waters для проведения гель-проникающей хроматографии (GPC), 150°C, с подсоединенным дифференциальным вискозиметром Viscotek 100; хроматограммы получали при 140°C с применением 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя; рефрактометрический детектор применяли для формирования сигнала в отношении молекулярных масс.

Термины "XS", или "растворимая фракция ксилола", или "CXS", или "холодная растворимая фракция ксилола", используемые в данном описании, означают весовой процент (вес.%) растворимых веществ на основе ксилола в выделенном полимере, измеренный согласно ASTM D 5492-10.

Термин "насыпная плотность", используемый в данном описании, означает вес единицы объема материала, включая пустоты, присущие испытываемому материалу. Насыпная плотность измеряется как кажущаяся плотность согласно ASTM D1895-96, повторно утвержденному 2010-e1, способ испытания А.

Показатель "d50", используемый в данном описании, означает распределение частиц по размеру D50, или медианный диаметр, или среднее значение распределения частиц по размеру, и его измеряют с применением лазерного дифракционного анализатора Malvern SCIROCCO 2000 согласно ASTM D4464-15.

Термины "эффективность" или "выход", используемые в данном описании, означают количество полученного полимера, выраженное в килограммах, на грамм прокатализатора, расходуемого в реакторе для полимеризации за час, если не указано иное.

Если не указано иное, то когда отмечено, что любая R-группа является "независимо выбранной из", это означает, что в случае присутствия в молекуле нескольких одинаковых R-групп, они могут иметь одинаковое значение или они могут иметь неодинаковое значение. Например, в соединении R₂M, где R независимо выбран из этила или метила, обе R-группы могут быть этилом, обе R-группы могут быть метилом или же одна R-группа может быть этилом, а другая R-группа может быть метилом.

Данный представленный прокатализатор обеспечивает превосходную производительность катализатора, усиленный контроль за молекулярно-массовым распределением продукта, молекулярной массой и растворимыми веществами на основе ксилола, увеличенную чувствительность к водороду вместе с непродолжительным временем получения катализатора и низкими затратами на изготовление катализатора.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что полимер, полученный с помощью представленного прокатализатора, неожиданно характеризуется объединением свойств высокой прочности на разрыв и высокой ударной прочности, которые являются очень желательными свойствами во множестве различных применений. Кроме того, был получен продукт с содержанием растворимых веществ на основе ксилола менее 4 вес.%, предпочтительно 2,7 вес.% или даже менее 2,5 вес.% в соответствии с настоящим изобретением, что потенциально может быть нацелено на получение продуктов повышенной жесткости в соответствии с текущими требованиями рынка.

Подробное описание настоящего изобретения

Как рассмотрено выше, настоящее изобретение относится к прокатализатору для полимеризации олефинов, при этом прокатализатор основан на соединении магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, предпочтительно на соединении, представляющем собой диалкоксид магния, которое прореагировало с галогенидом четырехвалентного титана, активатором, представляющим собой сложный моноэфир, и внутренним донором, представленным соединением формулы А.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что с помощью такого прокатализатора можно достигнуть одной или нескольких целей настоящего изобретения.

В одном варианте осуществления указанный активатор представляет собой сложный эфир бензойной кислоты, более предпочтительно этилбензоат (ЕВ), и указанный внутренний донор представляет собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ). По мнению авторов настоящего изобретения, такая конкретная комбинация активатора ЕВ и внутреннего донора АВ в данном типе катализатора обеспечивает оптимальные результаты. Известна (например, из патентного документа WO 2014/118164) комбинация ЕВ в качестве активатора и АВ в качестве внутреннего донора в сочетании с более сложным прокатализатором на основе соединения магния, полученного из продукта реакции соединений Гриньяра и соединений силана. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что комбинация более простого катализатора на основе соединения магния, которое является галогенированным и титанированным, вместе с ЕВ в качестве активатора и АВ в качестве внутреннего донора обеспечивает результаты, которые превосходят ожидаемые. В примерах будет более явно продемонстрирован данный эффект.

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием активатора от 1 до 7 вес.%, таким как от 2 до 5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что это обеспечивает оптимальные результаты.

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием внутреннего донора от 5 до 25 вес.%, предпочтительно от 10 до 20 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что это обеспечивает оптимальные результаты.

В одном варианте осуществления указанный прокатализатор характеризуется содержанием четырехвалентного титана от 1,5 до 5,5 вес.%, предпочтительно от 2,0 до 4,5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что это обеспечивает оптимальные результаты.

Кроме того, настоящее изобретение относится к прокатализатору, полученному или получаемому посредством способа получения каталитического компонента для полимеризации олефинов, при этом способ включает стадии:

(а) галогенирования соединения магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора, представляющего собой сложный моноэфир, с образованием первого промежуточного продукта;

(b) приведения в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта; а затем либо (b1) приведения в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта и (b2) приведения в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана с получением третьего промежуточного продукта; либо (b1) приведения в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и первой порции внутреннего донора электронов формулы А с получением второго промежуточного продукта и (b2) приведения в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана и второй порцией внутреннего донора электронов формулы А с получением третьего промежуточного продукта; и

(с) промывания промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что применение активатора и внутреннего донора в прокатализаторе обеспечивает улучшенный прокатализатор. Прокатализатор по настоящему изобрете-

нию может быть получен с помощью трехстадийного способа, включающего стадии (a), (b) и (c). Каждая из таких стадий рассмотрена ниже.

Стадия (a)

Стадия (a) относится к галогенированию соединения магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора с образованием первого промежуточного продукта.

Примеры подходящих соединений магния формулы $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и где R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 4, строки 11-34, и в патентном документе US 4414132, колонка 2, строки 33-50, разделы которых включены посредством ссылки. В одном варианте осуществления соединение магния соответствует $MgR'R''$, где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, и R'' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, наиболее предпочтительно $R'=R''$. В одном варианте осуществления соединения магния представляет собой соединение на основе диалкоксимагния, где в формуле $MgR'R''$ R' представляет собой алкоксид, и R'' представляет собой алкоксид, наиболее предпочтительно $R'=R''$. В одном варианте осуществления соединения магния представляет собой диэтоксимагний, где $R'=R''=$ этоксид (т.е. $-OCH_2CH_3$). В одном варианте осуществления R' может содержать от 1 до 20 атомов углерода. В одном варианте осуществления R'' может содержать от 1 до 20 атомов углерода.

Подходящие примеры соединений четырехвалентного титана раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 4, строки 53-58, и в патентном документе US 4414132, колонка 3, строки 3-8, разделы которых включены посредством ссылки. Примерами являются дигалогениды диалкоксититана, тригалогениды алкоксититана, тригалогениды феноксититана и тетрагалогениды титана. В одном варианте осуществления соединения четырехвалентного титана представляет собой тетрагалогенид титана, предпочтительно $TiCl_4$.

Подходящие примеры галогензамещенного углеводорода раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 4, строка 59 - колонка 5, строка 9, и в патентном документе US 4414132, колонка 3, строки 10-25, разделы которых включены посредством ссылки. В одном варианте осуществления галогензамещенный углеводород представляет собой ароматический галогензамещенный углеводород, такой как (ди)хлорбензол. В одном варианте осуществления галогензамещенный углеводород представляет собой хлорбензол. В дополнение к указанному галогензамещенному углеводороду также может присутствовать инертный разбавитель или растворитель. В данном случае могут также применяться такие же инертные растворители, которые применяются на стадии (c).

Соотношение между количеством соединения титана и галогензамещенного углеводорода может составлять, например, от 25:75 до 75:25, например, от 60:40 до 40:60 или даже 50:50 (все в об./об.).

В ходе стадии (a) галогенирование магния предпочтительно осуществляют таким образом, чтобы образовался галогенид магния, в котором соотношение атомов галогена и магния составляет по меньшей мере 1,2, предпочтительно по меньшей мере 1,5. Молярное соотношение соединения магния и соединения титана в ходе стадии (a) составляет в одном варианте осуществления от 0,005:1 до 2:1, предпочтительно от 0,01:1 до 1:1.

В одном варианте осуществления активатор представляет собой сложный моноэфир, предпочтительно сложный эфир бензойной кислоты, более предпочтительно этилбензоат. Больше сложных моноэфиров рассмотрено в патентном документе WO 2014/118164, на страница 7, строка 28 - страница 8, строка 26, раздел которой включен посредством ссылки. Количество активатора может быть таким, чтобы содержание активатора в прокатализаторе составляло от 1 до 7 вес.%, например, от 2 до 5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

Молярное отношение внутреннего донора электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,01 до 5,0. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,02 до 2,0. Более предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,5.

Стадию (a) можно осуществлять при температурах в диапазоне, например, от 60 до 140°C, предпочтительно от 80 до 120°C, более предпочтительно от 100 до 120°C, например, при 110°C. В одном варианте осуществления исходные соединения сперва смешивают при комнатной температуре, например, при 25°C, а затем нагревают. Стадию (a) можно осуществлять в течение промежутка времени от 0,1 до 6 ч, предпочтительно от 0,5 до 3,5 ч, например, от 0,5 до 1,0 ч.

После стадии (a) предпочтительно проводят дополнительную стадию, которая представляет собой стадию (a'): на стадии (a') проводят фильтрование реакционной смеси, полученной на стадии (a), с получением твердого продукта, который представляет собой первый промежуточный продукт реакции. Удержанный на фильтре продукт представляет собой первый промежуточный продукт реакции. Фильтрат можно отбрасывать. Вместо фильтрования также можно применять декантирование.

Стадия (b)

Стадия (b) относится к приведению в контакт первого промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана и внутренним донором электронов. Существует несколько аспектов и вариантов

осуществления данной стадии, которые будут рассмотрены ниже.

Подходящие примеры соединений четырехвалентного титана раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 4, строки 53-58, и в патентном документе US 4414132, колонка 3, строки 3-8, разделы которых включены посредством ссылки. В одном варианте осуществления на каждой из стадий (a) и (b) применяют одно и то же соединение четырехвалентного титана. Примерами являются дигалогениды диалкоксититана, тригалогениды алкоксититана, тригалогениды феноксититана и тетрагалогениды титана. В одном варианте осуществления соединение четырехвалентного титана представляет собой тетрагалогенид титана, предпочтительно $TiCl_4$. В одном варианте осуществления на каждой из стадий (a) и (b) применяют $TiCl_4$.

Подходящие примеры галогензамещенного углеводорода раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 4, строка 59 - колонка 5, строка 9, и в патентном документе US 4414132, колонка 3, строки 10-25, разделы которых включены посредством ссылки. В одном варианте осуществления галогензамещенный углеводород представляет собой ароматический галогензамещенный углеводород, такой как (ди)хлорбензол. В одном варианте осуществления галогензамещенный углеводород представляет собой хлорбензол.

Соотношение между количеством соединения титана и галогензамещенного углеводорода может составлять, например, от 25:75 до 75:25, например, от 60:40 до 40:60 или даже 50:50 (все в об./об.).

С помощью обработок титанированием повышается содержание титана в твердом катализаторе. Предпочтительно конечное отношение атомов четырехвалентного титана и магния в полученном прокатализаторе составляет от 0,005 до 3,0, предпочтительно от 0,02 до 1,0.

В одном варианте осуществления конечное содержание четырехвалентного титана составляет от 1,5 до 5,5 вес.%, предпочтительно от 2,0 до 4,5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

Стадию (b) можно осуществлять при температурах в диапазоне, например, от 60 до 140°C, предпочтительно от 80 до 120°C, более предпочтительно от 100 до 120°C, например, при 110°C. Стадию (b), или (b1), или (b2) можно осуществлять в течение от 0,1 до 6 ч, предпочтительно от 0,25 до 2 ч, например, от 0,33 до 1 ч, например, 0,5 ч.

После стадии (b) (или после обеих стадий (b1) и (b2)) предпочтительно проводят дополнительную стадию, представляющую собой соответственно стадию (b')/(b1')/(b2').

На стадии (b') проводят фильтрование реакционной смеси, полученной на стадии (b), с получением твердого продукта, который представляет собой второй промежуточный продукт реакции. Удержанный на фильтре продукт представляет собой второй промежуточный продукт реакции. Фильтрат можно отбрасывать. Вместо фильтрования также можно применять декантирование.

На стадии (b1') проводят фильтрование реакционной смеси, полученной на стадии (b1), с получением твердого продукта, который представляет собой второй промежуточный продукт реакции. Удержанный на фильтре продукт представляет собой второй промежуточный продукт реакции. Фильтрат можно отбрасывать. Вместо фильтрования также можно применять декантирование.

На стадии (b2') проводят фильтрование реакционной смеси, полученной на стадии (b2), с получением твердого продукта, который представляет собой третий промежуточный продукт реакции. Удержанный на фильтре продукт представляет собой третий промежуточный продукт реакции. Фильтрат можно отбрасывать. Вместо фильтрования также можно применять декантирование.

Внутренний донор представлен соединением формулы А, где каждая R_8 -группа представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 и R_6 независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода; R_7 представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащих от 1 до 20 атомов углерода; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода. В одном варианте осуществления указанное соединение формулы А представляет собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (AB).

Больше соединений формулы А, которые являются подходящими, и больше информации о предпочтительных вариантах осуществления рассмотрено в патентном документе WO 2014/118164, страница 8, строка 28 - страница 10, строка 8, раздел которого включен посредством ссылки. Следует отметить, что формула I из патентного документа WO 2014/118164 соответствует формуле А в соответствии с настоящим изобретением.

В одном варианте осуществления содержание внутреннего донора в прокатализаторе (в пересчете на вес прокатализатора) составляет от 5 до 25 вес.%, предпочтительно от 10 до 20 вес.%.

В первом аспекте стадия (b) включает две подстадии (b1) и (b2): (b1) приведение в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и внутреннего донора элек-

тронов с получением второго промежуточного продукта и (b2) приведение в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана с получением третьего промежуточного продукта. В данном аспекте внутренний донор добавляют одной порцией в ходе стадии (b1). Данный вариант осуществления предусматривает на стадии (a) галогенирования магния добавление активатора и 1-е титанирование, на стадии (b1) - добавление ID и 2-е титанирование, и на стадии (b2) - 3-е титанирование. Стадия (c) относится к выделению продукта. С помощью прокатализатора, полученного согласно данному первому аспекту, получают полимер, характеризующийся равномерным или широким молекулярно-массовым распределением и сравнительно низким показателем растворимых веществ на основе ксилола.

Во втором аспекте стадия (b) включает две подстадии: (b1) приведение в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и первой порции внутреннего донора электронов с получением второго промежуточного продукта и (b2) приведение в контакт второго промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и второй порции внутреннего донора электронов с получением третьего промежуточного продукта. Данный вариант осуществления предусматривает на стадии (a) галогенирования магния добавление активатора и 1-е титанирование, на стадии (b1) - добавление ID и 2-е титанирование, и на стадии (b2) - добавление ID и 3-е титанирование. Стадия (c) относится к выделению продукта. С помощью прокатализатора, полученного согласно данному первому аспекту, получают полимер, характеризующийся в некоторой степени более узким молекулярно-массовым распределением и еще более низким показателем растворимых веществ на основе ксилола.

Отличие первого варианта осуществления от второго заключается в том, что внутренний донор электронов добавляют либо на одной стадии (на стадии (b) или (b1) - первый аспект), либо на двух отдельных стадиях (на стадиях (b1) и (b2) - второй аспект). Регулируя данное добавление внутреннего донора электронов, можно отрегулировать свойства прокатализатора. В данном аспекте объединенные первая порция и вторая порция составляют в итоге 100% внутреннего донора электронов. Разделение на первую и вторую порции может составлять, например, от 80/20 до 20/80%, более предпочтительно от 60/40 до 40/60%, наиболее предпочтительно 50/50%; т.е. в ходе каждой из стадий b1 и b2 добавляется половина от общего количества.

Стадия (c)

Стадия (c) относится к промыванию полученного промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода.

Промывание на стадии (c) можно проводить за один или несколько циклов промывания. В ходе каждого цикла промывания твердый промежуточный продукт приводят в контакт с некоторым количеством инертной жидкости на основе углеводорода и смешивают. Можно проводить, например, два, три, четыре, пять, шесть или семь циклов промывания. Количество жидкости, добавляемой в ходе каждого цикла промывания, может быть определено специалистом в данной области техники. В ходе каждого цикла промывания жидкость может быть различной или одинаковой, предпочтительно одинаковой. В ходе каждого цикла промывания количество жидкости может быть различным или одинаковым, предпочтительно одинаковым.

В одном варианте осуществления стадию (c) можно проводить при температуре от комнатной до 100°C, предпочтительно от комнатной до 60°C. Температура в ходе стадии (c) может быть постоянной или может быть понижена, например, с 60 до 25°C, за несколько стадий. Например, если проводят 5 циклов промывания, то температуру можно понижать на каждом цикле. Температура может определяться температурой добавляемой жидкости или же внешним охлаждением или нагреванием.

В одном варианте осуществления инертная жидкость на основе углеводорода представляет собой алкан, такой как n-пентан, изопентан, n-гексан, n-гептан, изооктан, предпочтительно n-гептан или изопентан. Однако толуол также можно применять. Данную инертную жидкость на основе углеводорода применяют для промывки полученного твердого промежуточного продукта. В ходе данного промывания может быть удален любой непрореагировавший материал, в том числе физически абсорбированный галогензамещенный углеводород.

После стадии (c) предпочтительно проводят дополнительную стадию, которая представляет собой стадию (c'): на стадии (c') проводят фильтрование реакционной смеси, полученной на стадии (c), с получением твердого продукта, который представляет собой прокатализатор. Удержанный на фильтре продукт представляет собой прокатализатор. Фильтрат можно отбрасывать. Вместо фильтрования также можно применять декантирование.

Прокатализатор можно применять как есть, смоченным растворителем или суспендированным в растворителе, или же он может быть сперва высушен, предпочтительно частично высушен, для хранения. После стадии (c') предпочтительно проводят дополнительную стадию, которая представляет собой стадию (c''): на стадии (c'') проводят высушивание твердого продукта, полученного на стадии (c'). Данную стадию можно проводить, например, с помощью традиционных средств для высушивания, таких как поток инертного газа, например сухого азота, в течение некоторого периода времени, например, от 0,5 до 10 ч, например, от 1 до 3 ч, например, 2 ч. Высушивание можно проводить, например, с помощью потока азота низкого давления на протяжении нескольких часов, предпочтительно при температуре от 10 до

100°C в зависимости от точки кипения применяемого растворителя, предпочтительно от 15 до 70°C. Полученный прокатализатор можно применять высушенным или суспендированным в минеральном масле для хранения.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

Сокатализатором может быть любой сокатализатор, известный в данной области техники, который является подходящим для данной цели, например, алюминийорганическое соединение. Его примеры раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 6, строки 45-55, и в патентном документе US 4414132, колонка 4, строки 43-53, разделы которых включены посредством ссылки. Внешним донором электронов может быть любой внешний донор электронов, известный в данной области техники, который является подходящим для данной цели. Его примеры раскрыты в патентном документе US 4535068, колонка 6, строки 20-37, и в патентном документе US 4414132, колонка 4, строки 14-43, разделы которых включены посредством ссылки. Предпочтительным внешним донором электронов является циклогексилметилдиметоксилан. Соотношение внешнего донора электронов к атомам Ti из прокатализатора составляет от 100:1 до 1:1, например, 25:1.

Для получения катализатора или каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением прокатализатор, сокатализатор и внешний донор электронов можно просто объединять.

В одном варианте осуществления их объединяют таким образом, что соотношение алюминия из сокатализатора и титана из прокатализатора составляет от 1:1 до 500:1, предпочтительно от 30:1 до 110:1.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения полиолефина, предпочтительно полипропилена, путем приведения в контакт олефина с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением. Приведение в контакт олефина с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением можно выполнять при стандартных условиях полимеризации, известных специалисту в данной области техники. См., например, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2nd edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005, глава 6.2, и ссылки, приведенные в данном документе.

Указанный способ полимеризации может представлять собой, например, способ, проводимый во взвеси/жидкостной или газовой фазе. Полимеризацию проводят при температуре от 0 до 120°C, предпочтительно от 40 до 100°C, например, при 67°C. Давление в ходе (со)полимеризации (пропилена) составляет, например, от 10 до 60 бар изб. (манометрическое давление), предпочтительно от 20 до 40 бар изб. Полимеризацию проводят непрерывным или периодическим способом.

Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, полученному или получаемому посредством способа в соответствии с настоящим изобретением. Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, характеризующемуся молекулярно-массовым распределением от 4 до 15, предпочтительно от 7 до 10; молекулярной массой (M_w) от 300000 до 1500000 г/моль, предпочтительно от 400000 до 1200000 г/моль; температурой плавления выше 150°C, предпочтительно выше 165°C; показателем растворимых веществ на основе ксилола менее 4 вес.%, предпочтительно менее 2,7 вес.%, более предпочтительно менее 2,5 вес.%.

Растворимая фракция ксилола (XS) составляет предпочтительно от приблизительно 0,5 до приблизительно 10 вес.%, или от приблизительно 1 до приблизительно 8 вес.%, или от 2 до 6 вес.%, или от приблизительно 1 до приблизительно 5 вес.%. Предпочтительно количество ксилола (XS) составляет менее 6 вес.%, предпочтительно менее 5 вес.%, более предпочтительно менее 4 вес.% или даже менее 3 вес.% и наиболее предпочтительно менее 2,7 вес.%. В наиболее предпочтительном варианте осуществления показатель XS составляет менее 2,5 вес.% или даже менее 2 вес.%.

Полиолефин, предпочтительно полипропилен в соответствии с настоящим изобретением, характеризуется молекулярно-массовым распределением выше 5, предпочтительно выше 6, более предпочтительно выше 7 и, например, менее 15 или даже менее 10.

Эффективность предпочтительно составляет от приблизительно 1 кг/г/ч. до приблизительно 100 кг/г/ч. или от приблизительно 10 кг/г/ч. до приблизительно 80 кг/г/ч. Насыпная плотность предпочтительно составляет более 300 кг/м³. Кристалличность, выраженная в процентах, предпочтительно составляет от 40 до 60%. Предел прочности при растяжении предпочтительно составляет от 30 до 60 МПа. Предел прочности при разрыве предпочтительно составляет от 10 до 40 МПа. Относительное удлинение при растяжении предпочтительно составляет от 5 до 30%. Модуль упругости предпочтительно составляет от 1100 до 1600 МПа. Прочность на изгиб предпочтительно составляет от 20 до 60 МПа. Модуль упругости при изгибе предпочтительно составляет от 900 до 1300 МПа. Ударная вязкость по Изоду предпочтительно составляет от 15 до 40 Дж/м.

Полимер по настоящему изобретению может быть следующих сортов: для волокна, для ВОРР и для формования литьем под давлением.

Кроме того, настоящее изобретение относится к формованному изделию, содержащему полиолефин, предпочтительно полипропилен, в соответствии с настоящим изобретением.

Было обнаружено, что прокатализатор по настоящему изобретению позволяет получить полиолефины с молекулярно-массовым распределением от 4 до 15 или даже от 7 до 10. Данный диапазон моле-

кулярно-массового распределения является подходящим для применений в волокне, двухосноориентированной полипропиленовой пленке и формованных литьем под давлением изделиях.

При сравнении с более сложным катализатором, таким как катализатор на основе соединения магния, полученного из продукта реакции соединений Гриньяра и соединений силана с многократными стадиями титанирования, прокатализатор по настоящему изобретению обеспечивает более низкие затраты на изготовление катализатора вследствие устранения потребности в дополнительных стадиях титанирования, меньшей потребности в активаторе, отсутствия требований в отношении активации подложки и использования недорогой подложки, высокой стабильности температуры титанирования. Это позволяет расширить производственные рамки рабочих условий и повысить производительность катализатора при полимеризации. Прокатализатор по настоящему изобретению показал превосходную эластичность по сравнению с подобным прокатализатором с применением другого донора и без активатора.

Настоящее изобретение дополнительно поясняется, на основании примеров ниже по тексту, которые являются лишь иллюстративными и не считаются ограничивающими настоящее изобретение. Следует отметить, что варианты осуществления, изложенные в отношении одного аспекта настоящего изобретения, также применимы в отношении любого другого аспекта настоящего изобретения, если не указано иное.

Примеры

Было синтезировано несколько разных прокатализаторов согласно примерам синтеза ниже по тексту. Характеристики данных прокатализаторов предоставлены в табл. 1.

В табл. 1 представлено следующее: в первом столбце - номер примера синтеза, во втором столбце - обозначение прокатализатора, в третьем столбце - активатор, а также его количество (в скобках), в четвертом столбце - внутренний донор, а также его количество (в скобках), в пятом столбце - показатель d_{50} полученных частиц прокатализатора, выраженный в микронах, определенный путем анализа рассеяния лазерного излучения на Malvern SCIROCCO 2000 в соответствии с ASTM D4464-15, в шестом - десятом столбцах - процентные содержания соответственно магния, титана, внутреннего донора, активатора и алкоксида исходного продукта алкоксида магния.

Затем эти различные прокатализаторы применяли в полимеризации пропилена. Более подробная информация о них рассмотрена в примерах полимеризации ниже по тексту и в табл. 2.

В табл. 2 представлено следующее: в первом столбце - номер примера полимеризации, во втором столбце - обозначение прокатализатора, в третьем столбце - производительность при получении РР (в килограммах на грамм катализатора), в четвертом столбце - насыпная плотность (в килограммах на кубический метр), в пятом столбце - средневзвешенная молекулярная масса (M_w) (в граммах на моль), в шестом столбце - среднечисловая молекулярная масса (M_n) (в граммах на моль), в седьмом столбце - молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n), в восьмом столбце - процентное содержание растворимых веществ на основе ксилола, в девятом и десятом столбцах - температура плавления (T_m) и температура кристаллизации (T_c) соответственно (в градусах Цельсия), и в одиннадцатом столбце - кристалличность полимера, выраженная в процентах; данные значения температуры определены посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) в соответствии с ASTM D3418-12.

В табл. 3 представлено следующее: в первом столбце - номер примера полимеризации, во втором столбце - обозначение прокатализатора, в третьем и четвертом столбцах - предел прочности (в МПа), в пятом столбце - относительное удлинение, в шестом столбце - модуль упругости (в МПа), в седьмом и восьмом столбцах - прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе соответственно (в МПа), и в девятом последнем столбце - ударная вязкость по Изоду (в Дж/м). Механические свойства при растяжении измеряли в соответствии с ASTM D638M-96, эластические свойства - в соответствии с ASTM D790-10 и ударные свойства по Изоду - в соответствии с ASTM D256-10e1 с применением устройства Zwick.

Пример синтеза 1. Получение прокатализатора А

Стадия а: галогенирование магния и 1-е титанирование

Этоксид магния в количестве 4,5 г (со средним размером частиц 538 микрон) помещали в реакционно-фильтрационную колбу емкостью 300 мл в атмосфере азота. Затем в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (СВ) (40:60 об./об.) при температуре, составляющей 25°C. Затем в колбу добавляли раствор 0,8 мл этилбензоата (ЕВ) в 3 мл СВ при температуре, составляющей 25°C. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей 110°C, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 40 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали при 110°C.

Стадия b1: добавление ID и 2-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и СВ (40:60 об./об.) при температуре, составляющей 25°C. Затем в колбу добавляли раствор 1318 мг внутреннего донора, представляющего собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-ил-бензоат (АВ), в 2 мл СВ. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей 110°C, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали.

Стадия b2: 3-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (40:60 об./об.). Полученную реакционную смесь нагревали до $110^\circ C$ и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали при $110^\circ C$.

Стадия с: выделение продукта

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего содержимое колбы промывали 5 раз с помощью 100 мл гептана, начиная при температуре, составляющей $60^\circ C$. Твердый продукт перемешивали в течение 5 мин за промывание с последующим фильтрованием, при котором фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе. В ходе промываний температуру постепенно понижали с 60 до $25^\circ C$. Наконец полученный твердый продукт высушивали с помощью продувания азотом при температуре, составляющей $25^\circ C$, в течение периода времени, составляющего 2 ч. Характеристики данного прокатализатора приведены в табл. 1.

Пример синтеза 2. Получение прокатализатора В

Пример синтеза 2 проводили так же, как и пример синтеза 1, за исключением того, что применяли 1058 мг АВ вместо 1318 мг. Характеристики данного прокатализатора приведены в табл. 1.

Пример синтеза 3. Получение прокатализатора С

Стадия а: галогенирование магния и 1-е титанирование в присутствии активатора

Этоксид магния в количестве 4,5 г (со средним размером частиц 538 микрон) помещали в реакционно-фильтрационную колбу емкостью 300 мл в атмосфере азота. Затем в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (СВ) (40:60 об./об.) при температуре, составляющей $25^\circ C$. Затем в колбу добавляли раствор 0,8 мл этилбензоата (ЕВ) в 3 мл СВ при температуре, составляющей $25^\circ C$. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей $110^\circ C$, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 40 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали при $110^\circ C$.

Стадия b1: 1-е добавление внутреннего донора и 2-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и СВ (40:60 об./об.) при температуре, составляющей $25^\circ C$. Затем в колбу добавляли раствор 659 мг внутреннего донора, представляющего собой АВ, в 2 мл СВ. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей $110^\circ C$, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали.

Стадия b2: 2-е добавление внутреннего донора и 3-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 100 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (40:60 об./об.). Далее в колбу добавляли раствор 659 мг внутреннего донора, представляющего собой АВ, в 2 мл СВ. Полученную реакционную смесь нагревали до $110^\circ C$ и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали.

Стадия с: выделение продукта

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего содержимое колбы промывали 5 раз с помощью 100 мл гептана, начиная при температуре, составляющей $60^\circ C$. Твердый продукт перемешивали в течение 5 мин за промывание с последующим фильтрованием, при котором фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе. В ходе промываний температуру постепенно понижали с 60 до $25^\circ C$. Наконец полученный твердый продукт высушивали с помощью продувания азотом при температуре, составляющей $25^\circ C$, в течение периода времени, составляющего 2 ч. Характеристики данного прокатализатора приведены в табл. 1.

Пример синтеза 4*. Получение прокатализатора D*

Стадия 1*): галогенирование магния и 1-е титанирование в присутствии внутреннего донора

Этоксид магния в количестве 5,7 г (со средним размером частиц 538 микрон) помещали в реакционно-фильтрационную колбу емкостью 300 мл в атмосфере азота. Затем в колбу добавляли 150 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (СВ) (50:50 об./об.) при температуре, составляющей $25^\circ C$. Затем в колбу добавляли раствор 2,4 мл этилбензоата (ЕВ) в 3 мл СВ при температуре, составляющей $25^\circ C$. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей $110^\circ C$, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 60 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали при $110^\circ C$.

Стадия 2*): 2-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 150 мл смеси $TiCl_4$ и СВ (50:50 об./об.) при температуре, составляющей $25^\circ C$. Полученную реакционную смесь нагревали до температуры, составляющей $110^\circ C$, и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали.

Стадия 3*): реакция с галогенангидридом и 3-е титанирование

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего в колбу добавляли 150 мл смеси $TiCl_4$ и хлорбензола (50:50 об./об.). Затем в колбу добавляли 0,4 мл бензоилхлорида. Полученную реакционную смесь нагревали до $110^\circ C$ и перемешивали при данной температуре в течение периода времени, составляющего 30 мин. После прекращения перемешивания полученную реакционную смесь фильтровали.

Стадия 4*): выделение продукта

Фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе, после чего содержимое колбы промывали 6 раз с помощью 150 мл изопентана, начиная при температуре, составляющей $25^\circ C$. Твердый продукт перемешивали в течение 5 мин за промывание с последующим фильтрованием, при котором фильтрат отбрасывали и твердое вещество оставляли в колбе. Наконец полученный твердый продукт высушивали с помощью продувания азотом при температуре, составляющей $40^\circ C$, в течение периода времени, составляющего 90 мин. Характеристики данного прокатализатора приведены в табл. 1.

Пример синтеза 5*. Получение прокатализатора E*

Пример синтеза 5* проводили согласно процедуре, раскрытой в примере 4 патентного документа WO 2014/0118164. Характеристики данного прокатализатора приведены в табл. 1.

Пример полимеризации 1. Полимеризация с применением прокатализатора A

Полимеризацию в жидком слое пропилена проводили в лабораторном реакторе объемом один галлон. Способ полимеризации предусматривает термообработку реактора для полимеризации при температуре, составляющей $110^\circ C$, в течение периода времени, составляющего 60 мин, затем применение трех продуваний азотом при высоком давлении (15 бар) и при температуре, составляющей $110^\circ C$, затем понижение температуры реактора до $30^\circ C$ при продувании реактора азотом. Затем реактор продували три раза с помощью 50 г пропилена во время каждого продувания. Затем в реактор помещали 1,375 кг жидкого пропилена с последующим добавлением водорода при избыточном давлении в 200 фунтов/кв. дюйм изб. в реактор из цилиндра объемом 75 мл из нержавеющей стали. Затем температуру реактора повышали до $62^\circ C$, при этом скорость перемешивания составляла 500 об/мин, и вводили в реактор 0,25 ммоль внешнего донора электронов - циклогексилметилдиметоксисилана. Затем в реактор вводили 2,0 ммоль сокатализатора - триэтилалюминия. Затем в реактор вводили прокатализатор, соответствующий 0,01 ммоль Ti. Температуру реактора затем повышали до $67^\circ C$, скорость перемешивания повышали до 1500 об/мин и проводили полимеризацию в течение периода времени, составляющего 1 ч. После окончания этого периода времени из реактора выпускали пропилен и собирали продукт, представляющий собой полипропилен. Выход определяли после того, как продукт высушивался. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 2.

Пример полимеризации 2. Полимеризация с применением прокатализатора B

Повторяли пример полимеризации 1, за исключением того, что в способе применяли прокатализатор B. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 2.

Пример полимеризации 3. Полимеризация с применением прокатализатора C

Повторяли пример полимеризации 1, за исключением того, что в способе применяли прокатализатор C. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 2.

Пример полимеризации 4*. Полимеризация с применением прокатализатора D*

Повторяли пример полимеризации 1, за исключением того, что в способе применяли прокатализатор D. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 2.

Пример полимеризации 5*: с применением прокатализатора E*

Повторяли пример полимеризации 1, за исключением того, что в способе применяли прокатализатор E. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 3.

Таблица 1

| № пр. синтеза | Прокат. | Акт. ([мл]) | ID ([мл]) | d50 [мкм] | Mg [%] | Ti [%] | ID | Акт. [%] | RO [%] |
|---------------|---------|-------------------|-------------------|-----------|--------|--------|-------|----------|--------|
| 1 | A | EB (0,8) | AB (1318) | 86,63 | 16,50 | 3,57 | 16,14 | 2,69 | 0,58 |
| 2 | B | EB (0,8) | AB (1058) | 63,17 | 16,43 | 3,63 | 16,88 | 2,96 | 0,67 |
| 3 | C | EB (0,8) | AB (659/659) | 80,13 | 16,78 | 3,43 | 16,88 | 2,00 | 0,31 |
| 4* | D*# | EB (2,4) | BC (0,4 мл)\$ | 84,00 | 17,98 | 2,87 | - | 9,00 | 0,25 |
| 5* | E* | EB (EB/Mg = 0,15) | AB (AB/Mg = 0,15) | н. о. | н. о. | 3,0 | 11,4 | н. о. | н. о. |

* сравнительный пример

соотношение $TiCl_4/CB$ 50:50 об./об. на всех стадиях титанирования вместо 40:60

\$ в качестве активатора добавляли бензоилхлорид

Таблица 2

| № пр. полимера | Прокат. | Продуктивн. [кг/г кат.] | BD [кг/м ³] | Mw [г/моль] | Mn [г/моль] | MWD | XS [%] | Tm [°C] | Tc [°C] | Кристаллич. [%] |
|----------------|---------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|------|--------|---------|---------|-----------------|
| 1 | A | 26,2 | 326 | 712306 | 88907 | 8,00 | 2,19 | 166,4 | 109,3 | 45,8 |
| 2 | B | 32,1 | 309 | 1050000 | 122000 | 8,60 | 3,1 | 166,4 | 111,4 | 46,4 |
| 3 | C | 28,8 | 308 | 564050 | 81500 | 6,15 | 1,96 | 167,3 | 110,5 | 48,1 |
| 4* | D* | 17,5 | 330 | 151650 | 21750 | 6,97 | 4,56 | 162,0 | - | - |
| 5* | E* | 9,7 | н. о. | н. о. | н. о. | 8,7 | 3,2 | н. о. | н. о. | н. о. |

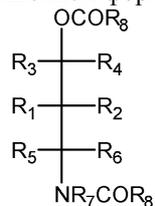
Из данной таблицы очевидно, что, если прокатализатор в соответствии с предшествующим уровнем техники (прокатализатор D*) сравнить с прокатализатором по настоящему изобретению (с прокатализатором A), то можно наблюдать, что увеличивается производительность (с 17,5 до 26,2), увеличивается молекулярная масса (как Mw, так и Mn), а также MWD (с 6,97 до 8,00). Уменьшается XS (с 4,56 до 2,19). Другими словами, настоящее изобретение позволяет с помощью прокатализатора обеспечить более низкий показатель XS и более высокую производительность с широким MWD.

Настоящее изобретение позволяет дополнительно регулировать желательные свойства посредством внесения изменений в способ, с помощью которого получают катализатор по настоящему изобретению. Если, например, внутренний донор добавляют двумя порциями/на двух стадиях (прокатализатор C), это приводит к следующим изменениям по сравнению с прокатализатором A; например, уменьшаются молекулярная масса и MWD, XS уменьшается еще больше. Следовательно, регулируя способ получения катализатора по настоящему изобретению, также можно регулировать свойства конечного полимера.

Другой способ регулирования желательных свойств заключается в регулировании количества внутреннего донора, наблюдаемого по разнице между прокатализаторами A и B. При уменьшении количества внутреннего донора увеличивается производительность, увеличиваются молекулярная масса и MWD, а также показатель XS. Это четко показывает, что, регулируя количества внутренних доноров, можно регулировать свойства конечного полимера.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прокатализатор для полимеризации олефинов, при этом прокатализатор основан на соединении магния формулы MgR'R", где R' представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, каждая из которых содержит от 1 до 20 атомов углерода, и где R" представляет собой алкоксидную или арилоксидную группу, каждая из которых содержит от 1 до 20 атомов углерода, или галоген, которое прореагировало с галогенидом четырехвалентного титана, активатором, представляющим собой сложный моноэфир, и внутренним донором, представленным соединением формулы A:



Формула A,

где каждая R₈-группа представляет собой независимо линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, содержащих от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и R₆ независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, содержащих от 1 до 20 атомов углерода; R₇ представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, содержащих от 1 до 20 атомов углерода; и

где прокатализатор имеет содержание активатора от 1 до 7 вес.% в пересчете на вес прокатализатора,

где прокатализатор получают способом, включающим следующие стадии:

(a) галогенирование соединения магния формулы MgR'R" с помощью галогенида четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода и активатора, представляющего собой сложный моноэфир, с образованием первого промежуточного продукта;

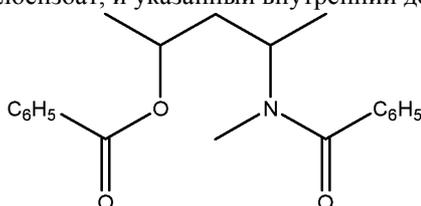
(b1) приведение в контакт первого промежуточного продукта со смесью галогенида четырехвалентного титана и первой порции внутреннего донора электронов формулы A с получением второго

промежуточного продукта; и

(b2) приведение в контакт второго промежуточного продукта с галогенидом четырехвалентного титана и второй порцией внутреннего донора электронов формулы А с получением третьего промежуточного продукта; и

(с) промывание третьего промежуточного продукта инертной жидкостью на основе углеводорода с получением прокатализатора.

2. Прокатализатор по п.1, где указанный активатор представляет собой сложный эфир бензойной кислоты, более предпочтительно этилбензоат, и указанный внутренний донор представляет собой:



4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ).

3. Прокатализатор по любому из предыдущих пунктов, характеризующийся содержанием активатора от 2 до 5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

4. Прокатализатор по любому из предыдущих пунктов, характеризующийся содержанием внутреннего донора от 5 до 25 вес.%, предпочтительно от 10 до 20 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

5. Прокатализатор по любому из предыдущих пунктов, характеризующийся содержанием четырехвалентного титана от 1,5 до 5,5 вес.%, предпочтительно от 2,0 до 4,5 вес.%, в пересчете на вес прокатализатора.

6. Прокатализатор по любому из предыдущих пунктов, где указанное соединение магния представляет собой диалкоксимагний, где указанный галогенид четырехвалентного титана представляет собой тетрагалогенид титана, где указанный активатор представляет собой этилбензоат, где указанный внутренний донор представляет собой 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ), и где указанная инертная жидкость на основе углеводорода представляет собой алкан.

7. Прокатализатор по любому из предыдущих пунктов, где указанное соединение магния представляет собой диэтоксимагний, где указанный галогенид четырехвалентного титана представляет собой $TiCl_4$ и где указанный галогензамещенный углеводород представляет собой хлорбензол.

8. Каталитическая система для полимеризации олефинов, содержащая прокатализатор по любому из пп.1-7, сокатализатор.

9. Каталитическая система по п.8, дополнительно содержащая внешний донор электронов.

10. Способ получения полиолефина путем приведения в контакт олефина с каталитической системой по п.8 или 9.

11. Способ по п.10, где полиолефин представляет собой полипропилен.

