

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040081**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.18

(21) Номер заявки
201990811

(22) Дата подачи заявки
2017.09.14

(51) Int. Cl. **C08F 110/06** (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) **16191491.6; 62/471,581**

(32) **2016.09.29; 2017.03.15**

(33) **EP; US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/073148**

(87) **WO 2018/059955 2018.04.05**

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

(72) Изобретатель:
**Моман Ахлак, Сиддикьюн Инаамул
Хак, Падманабхан Судхакар Р. (NL),
Аль-Хумайдан Осама, Аль-Энази
Хайтам (SA)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2015185490
EP-A2-0613912
WO-A1-2015091983
US-A1-2011269928**

(57) Изобретение относится к способу получения прокатализатора, подходящего для получения композиции катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии: стадию А) обеспечения или получения соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$, где R^4 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода; X^4 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или иодида (I-); z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$; стадию В) приведения соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$ в контакт с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где каждый из R^1 , R^5 и R^6 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода; X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или иодида (I-); n находится в диапазоне от 0 до 4; z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$; x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$; стадию С) активации указанной твердой подложки, предусматривающую две подстадии: стадию С1) - первую стадию активации, осуществляемую путем приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним первым активирующим соединением, которое представляет собой соединение, представляющее собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , и w меньше v ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода; и со вторым активирующим соединением, которое представляет собой активирующий донор электронов; и стадию С2) - вторую стадию активации, осуществляемую путем приведения активированной твердой подложки, полученной на стадии С1), в контакт с активирующим донором электронов, где активирующий донор электронов представляет собой этанол, с получением второго промежуточного продукта реакции; стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С2), с галогенсодержащим соединением Ti или с галогенсодержащим

B1**040081****040081****B1**

соединением Ti и активатором перед добавлением внутреннего донора или одновременно с ним, а также по меньшей мере с одним внутренним донором электронов с получением указанного прокатализатора.

040081 B1

040081 B1

Предпосылки создания изобретения

Изобретение относится к способу получения прокатализатора для полимеризации олефинов, содержащего активированную твердую подложку. Настоящее изобретение также относится к указанному полученному прокатализатору. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации олефинов, содержащей указанный прокатализатор, необязательно сокатализатор и необязательно внешний донор электронов. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения полиолефинов путем приведения по меньшей мере одного олефина в контакт с указанной каталитической системой. Более того, настоящее изобретение относится к полимерам, полученным путем полимеризации с применением указанного прокатализатора, и к формованным изделиям из указанных полимеров.

Каталитические системы и их компоненты, которые являются подходящими для получения полиолефина, являются общеизвестными. Один тип таких катализаторов обычно называют катализаторами Циглера-Натта. Термин "Циглер-Натта" является известным из уровня техники и, как правило, относится к каталитическим системам, содержащим металлоорганическое соединение (также называемое сокатализатором) и необязательно одно или несколько соединений, которые представляют собой доноры электронов (например, внешние доноры электронов), и соединение, представляющее собой твердый катализатор, содержащий переходный металл (также, как правило, называемый прокатализатором). При этом указанный прокатализатор содержит галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия) на подложке, представляющей собой соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение кремния). Обзор таких типов катализаторов представлен, например, у T. Pullukat и R. Hoff в Catal. Rev. -Sci. Eng. 41, vol. 3 и 4, 389-438, 1999. Получение такого прокатализатора раскрыто, например, в WO 96/32427 A1. Таким образом, в промышленности в настоящее время существует потребность в катализаторе для получения полимеров, не содержащем фталата.

Целью настоящего изобретения является обеспечение улучшенного способа получения прокатализатора для полимеризации олефинов, не содержащего фталата. Дополнительной целью настоящего изобретения является обеспечение прокатализатора, который демонстрирует надлежащие характеристики, в частности, демонстрирует улучшенную производительность, насыпную плотность и Mn (низкое содержание олигомеров) и узкое MWD.

Краткое описание изобретения

По меньшей мере одна из вышеуказанных целей настоящего изобретения достигается с помощью нескольких аспектов, рассмотренных ниже.

Настоящее изобретение относится к способу получения прокатализатора, подходящего для получения композиции на основе катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии: стадию А) обеспечения или получения соединения Гриньяра; стадию В) приведения соединения Гриньяра в контакт с силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердую подложку; стадию С) активации указанной твердой подложки, которая предусматривает две подстадии: стадию С1) приведения твердой подложки, полученной на стадии В), в контакт с по меньшей мере одним первым активирующим соединением и вторым активирующим соединением, которое представляет собой активирующий донор электронов, и стадию С2) вторую стадию активации, осуществляемую путем приведения активированной твердой подложки, полученной на стадии С1), в контакт с активирующим донором электронов, с получением второго промежуточного продукта реакции; стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), с галогенсодержащим соединением Ti, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов за несколько подстадий с получением указанного прокатализатора.

Предмет настоящего изобретения представляет собой способ получения прокатализатора, подходящего для получения композиции на основе катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии, раскрытые в п.1 формулы изобретения. Данный способ предусматривает двухстадийную активацию твердой подложки.

Определения

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

Термин "катализатор Циглера-Натта", используемый в настоящем описании, означает соединение, которое представляет собой твердый катализатор, содержащий переходный металл, которое предусматривает обладающее каталитической активностью соединение, нанесенное на подложку, представляющую собой соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение кремния).

Термин "обладающее каталитической активностью соединение", используемый в настоящем описании, означает соединение, содержащее переходный металл, которое предусматривает галогенид переходного металла, выбранный из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида

циркония и галогенида ванадия.

Термины "внутренний донор", или "внутренний донор электронов", или "ID", используемые в настоящем описании, означают электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N).

Термины "внешний донор", или "внешний донор электронов", или "ED", используемые в настоящем описании, означают электронодонорное соединение, применяемое в качестве реагента при полимеризации олефинов. Оно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную отдавать по меньшей мере одну пару электронов атому металла.

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

Термин "активирующее соединение", используемый в настоящем описании, означает соединение, которое применяют для активации твердой подложки перед приведением ее в контакт с обладающим каталитической активностью соединением.

Термины "модификатор" или "модификатор, представляющий собой металл группы 13 или переходный металл", используемые в настоящем описании, означают модификатор, представляющий собой металл, предусматривающий металл, выбранный из металлов группы 13 Периодической таблицы элементов IUPAC и переходных металлов. Если в описании используют выражения "модификатор, представляющий собой металл" или "модификатор на основе металла", подразумевают модификатор, представляющий собой металл группы 13 или переходный металл.

Термин "прокатализатор", используемый в настоящем описании, имеет такое же значение: компонент композиции на основе катализатора, обычно содержащей твердую подложку, обладающее каталитической активностью соединение, содержащее переходный металл, и необязательно один или несколько внутренних доноров.

Термины "галогенид" или "галоген", используемые в настоящем описании, означают ион, выбранный из группы: фторид (F⁻), хлорид (Cl⁻), бромид (Br⁻) или иодид (I⁻).

Термин "гетероатом", используемый в настоящем описании, означает атом, отличный от углерода или водорода. Однако, при использовании в данном документе, если не указано иное, такое как ниже, если используют выражение "один или несколько гетероатомов", то подразумевают одно или несколько из следующего: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S или Si. Таким образом, гетероатом также включает галогениды.

Термин "углеводородный радикал", используемый в настоящем описании, 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, например, алкарил и аралкил. Углеводородная группа может быть замещена одной или несколькими замещающими группами, не являющимися углеводородными. Неограничивающим примером заместителя, не являющегося углеводородным, является гетероатом. Примерами являющимся алкоксикарбонильные (т.е. карбоксилатные) группы. Если в настоящем описании используют термин "углеводородный радикал", он также может представлять собой "замещенный углеводородный радикал", если не указано иное.

Термин "алкил", используемый в настоящем 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 также охватывает аралкильные группы, где один или несколько атомов водорода алкильной группы заменены арильными группами.

Термин "арил", используемый в настоящем 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 в ароматическом кольце заменены алкильными группами.

Термины "алкоксид" или "алкокси", используемые в настоящем описании, означают функциональную группу или боковую цепь, полученную из алкилового спирта. Она состоит из алкила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термины "арилоксид" или "арилокси" или "феноксид", используемые в настоящем описании, означают функциональную группу или боковую цепь, полученную из арилового спирта. Она состоит из арила, связанного с отрицательно заряженным атомом кислорода.

Термины "реагент Гриньяра" или "соединение Гриньяра", используемые в настоящем описании, означают: соединение или смесь соединений формулы $R^4_zMgX^{4-2z}$ (R^4 , z и X^4 определены ниже), или может подразумеваться комплекс, содержащий больше Mg-кластеров, например $R_4Mg_3Cl_2$.

Термин "полимер", используемый в настоящем описании, означает химическое соединение, содержащее повторяющиеся структурные единицы, где структурные единицы представляют собой мономеры.

Термин "олефин", используемый в настоящем описании, означает алкен.

Термины "полимер на основе олефина" или "полиолефин", используемые в настоящем описании, означают полимер из одного или нескольких алкенов.

Термин "полимер на основе пропилена", используемый в настоящем описании, означает полимер из пропилена и необязательно сомономера.

Термин "полипропилен", используемый в настоящем описании, означает полимер из пропилена.

Термин "сополимер", используемый в настоящем описании, означает полимер, полученный из двух или более различных мономеров.

Термин "мономер", используемый в настоящем описании, означает химическое соединение, которое можно подвергать полимеризации.

Термины "MWD" или "молекулярно-массовое распределение", используемые в настоящем описании, означают то же самое, что и "PDI" или "коэффициент полидисперсности". Это отношение среднемолекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n), т.е. M_w/M_n , применяется как показатель ширины молекулярно-массового распределения полимера. M_w и M_n определяют посредством GPC с применением хроматографа Waters 150°C для проведения гель-проникающей хроматографии в сочетании с 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.

Термин "насыпная плотность", используемый в настоящем 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.

Термины "XS" или "растворимая в ксилоле фракция" или "CXS" или "растворимая в холодном ксилоле фракция", используемые в настоящем описании, означают весовой процент (вес.%) растворимого в ксилоле изолированного полимера, измеренный согласно ASTM D 5492-10.

Термин "условия для полимеризации", используемый в настоящем описании, означает параметры температуры и давления в реакторе для полимеризации, подходящие для обеспечения полимеризации с участием композиции на основе катализатора и олефина с образованием необходимого полимера. Такие условия зависят от применяемого типа полимеризации.

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

Термины "MFR" или "показатель текучести расплава", используемые в настоящем описании, измеряют при температуре, составляющей 230°C, при нагрузке 2,16 кг и измеряют в соответствии с ISO 1133:2005.

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. Настоящее изобретение более подробно описано ниже. Все варианты осуществления, описанные в отношении одного аспекта настоящего изобретения, также являются применимыми в отношении других аспектов настоящего изобретения, если не указано иное.

Подробное описание вариантов осуществления

Неожиданно было обнаружено, что свойства прокатализатора можно улучшать посредством улучшенного способа в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения.

Преимущество настоящего изобретения, предусматривающего применение двойной стадии активации твердой подложки, состоит в получении катализатора с высокой производительностью. Другое преимущество состоит в обеспечении увеличенной насыпной плотности полиолефина. Другое преимущество состоит в более узком молекулярно-массовом распределении полученного полиолефина. Другое преимущество состоит в увеличенном M_n (низкое содержание олигомеров) и низком содержании растворимых в ксилоле веществ полученного полиолефина. Следовательно, ожидается обеспечение таких улучшенных физических и механических свойств продукта, как свойства волокон, продуктов, полученных литьевым формованием, и пленок, если такие продукты получают с применением настоящего изобретения.

Как указано выше, первый аспект настоящего изобретения относится к многостадийному способу, включающему стадии А), В), С) и D), т.е. к способу получения прокатализатора, подходящего для получения композиции на основе катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии: стадию А) обеспечения или получения соединения Гриньяра; стадию В) приведения соединения Гриньяра в контакт с алкокси- или арилоксисилановым соединением с получением твердой подложки; стадию С) сначала приведения полученной твердой подложки в контакт с первым активирующим соединением, т.е. по меньшей мере одним активирующим соединением, представляющим собой алкоксид металла, и вторым активирующим соединением, т.е. активирующим донором электронов (стадия С1), и затем приведения (частично) активированной подложки в контакт с активирующим донором электронов (стадия С2); а также стадию D) осуществления реакции активированной подложки с галогенсодержащим соединением Ti в качестве обладающего каталитической активностью

соединения, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов, предпочтительно за несколько подстадий или этапов. Каждая из данных стадий А), В), С) и D) раскрыта более подробно ниже. Данные стадии показаны в п.1 формулы изобретения в отношении первого аспекта настоящего изобретения.

Предпочтительно прокатализатор типа Циглера-Натта в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением получают с помощью способа, подобного способу, описанному в EP 2027164 B1. Пример I, включающий все подпримеры (IA-IE), включен в настоящее описание. Более подробные сведения о различных вариантах осуществления раскрыты в абзацах с [0016] по [0089]. Все данные варианты осуществления, которые относятся к способу и продуктам, включены посредством ссылки в настоящее описание. В следующей части описания будут рассмотрены различные стадии и фазы способа получения прокатализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Способ получения прокатализатора в соответствии с настоящим изобретением включает следующие фазы или стадии:

фаза I): получение твердой подложки для прокатализатора (стадия А и стадия В);

фаза II): активация указанной твердой подложки, полученной в фазе I, с применением по меньшей мере двух активирующих соединений, за по меньшей мере две стадии активации (C1 и C2) с получением активированной твердой подложки (стадия С);

фаза III): приведение указанной активированной твердой подложки, полученной в фазе II, в контакт с обладающим каталитической активностью соединением, необязательно с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором (стадия D);

и необязательно фаза IV): модификация указанного промежуточного продукта, полученного в фазе III, при этом фаза IV может предусматривать одно из следующего: модификацию указанного промежуточного продукта, полученного в фазе III, с помощью модификатора, представляющего собой металл группы 13 или переходный металл, в случае, если в ходе фазы III применяли внутренний донор, с целью получения прокатализатора; модификацию указанного промежуточного продукта, полученного в фазе III, с помощью модификатора, представляющего собой металл группы 13 или переходный металл, и внутреннего донора в случае, если в ходе фазы III применяли активатор, с целью получения прокатализатора.

Полученный таким образом прокатализатор можно применять при полимеризации олефинов с применением, например, внешнего донора электронов и сокатализатора. Различные стадии, применяемые для получения катализатора в соответствии с настоящим изобретением, описаны более подробно ниже.

Фаза I. Получение твердой подложки для катализатора.

Способ получения твердой подложки для прокатализатора в соответствии с настоящим изобретением включает следующие стадии: стадию А) обеспечения или получения реагента Гриньяра; и стадию В) осуществления реакции соединения Гриньяра с силановым соединением.

Стадия А) может включать обеспечение ранее полученного или коммерчески полученного реагента Гриньяра или может включать получение реагента Гриньяра. Указанный реагент Гриньяра, обеспеченный или полученный на стадии А, представляет собой соединение $R^4_zMgX^{4-2z}$. R^4 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; предпочтительно R^4 представляет собой фенил или бутил, более предпочтительно бутил. X^4 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-), предпочтительно хлорида, z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$. Например, $R^4_zMgX^{4-2z}$ представляет собой хлорид *n*-бутилмагния или хлорид фенилмагния, где R^4 соответственно представляет собой *n*-бутил или фенил, $z=1$, и $X=Cl$. Стадия А), в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 15, строка 14 - страница 16, строка 28, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Стадия В) включает приведение соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$ (определено выше для стадии А) в контакт с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где каждый из R^1 , R^5 и R^6 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-), предпочтительно хлорида; n находится в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно n составляет от 0 и до 1 включительно; x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$. Предпочтительно в ходе стадии В) в качестве силанового соединения применяют тетраэтоксисилан (TES; $R^5=этил$, $n=0$) с получением соединения формулы $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где R^1 представляет собой Et, и X^1 представляет собой Cl. Стадия В), в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1,

страница 16, строка 30 - страница 22, строка 25, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Фаза II. Активация указанной твердой подложки для катализатора (стадия C) Данная стадия активации указанной твердой подложки для катализатора является ключевой стадией в настоящем изобретении и предусматривает две подстадии: C1) и C2).

Стадия C1) включает приведение твердой подложки, полученной на стадии B), в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, которое представляет собой соединение, представляющее собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением частично активированного продукта реакции; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , и w меньше v; v равняется, например, 3 или 4, и w равняется, например, 0, 1 или 2; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода. Применяют второе активирующее соединение, которое представляет собой активирующий донор электронов. Более предпочтительно в качестве активирующего донора электронов применяют спирт, такой как метанол или этанол, при этом более предпочтительным является этанол. Способ, предусматривающий активацию с помощью одного активирующего соединения, которое представляет собой либо донор электронов, либо алкоксид металла, описан подробно в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 23, строка 3 - страница 28, строка 14, весь раздел которого включен в данный документ посредством ссылки. Следует отметить, что настоящее изобретение относится к активации с помощью как активирующего донора электронов, так и алкоксида металла. В соответствии с настоящим изобретением твердая подложка и прокатализатор предпочтительно характеризуются средним размером частиц (или APS), составляющим 18-30 мкм. Размер частиц измеряют с применением аналитического метода, основанного на стандартном аналитическом методе ASTM согласно D4464-201.

Стадия C2) относится ко второй активации с применением активирующего донора электронов, предпочтительно спирта, более предпочтительно метанола, этанола или пропанола, наиболее предпочтительно этанола. Этанол является предпочтительным по сравнению с метанолом вследствие токсичности метанола. Активирующий донор электронов, применяемый на стадии C2), в одном варианте осуществления может быть таким же, как и активирующий донор электронов, применяемый на стадии C1).

В одном варианте осуществления стадия C1) предусматривает первую стадию активации с применением активирующего донора электронов, предпочтительно метанола или этанола, наиболее предпочтительно - этанола, и соединения, представляющего собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, предпочтительно тетраэоксида титана (ТЕТ); и стадия C2) предусматривает вторую стадию активации, которую проводят с применением активирующего донора электронов, предпочтительно этанола.

Активирующее соединение, представляющее собой алкоксид металла.

В качестве алкоксида металла, применяемого в ходе стадии C1), предпочтительными являются соединения, соответствующие $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, более предпочтительными являются соединения, где $M^1=Ti$, т.е. соединения формулы $Ti(OR^2)_{4-w}(OR^3)_w$. Каждая группа R^2 может быть такой же, как другая группа R^2 , или может быть отличной. В одном варианте осуществления все группы R^2 являются одинаковыми. Каждая группа R^3 может быть такой же, как и другая группа R^3 , или может быть отличной. В одном варианте осуществления все группы R^3 являются одинаковыми. Значение w (в обеих формулах, показанных выше) предпочтительно составляет 0, что образует формулы $M^1(OR^2)_v$ и $Ti(OR^2)_4$, при этом активирующее соединение представляет собой, например, тетраалкоксид титана, содержащий в сумме от 4 до 32 атомов углерода в четырех алкоксигруппах. Четыре алкоксидных группы в соединении могут быть одинаковыми или могут независимо быть различными. Предпочтительно по меньшей мере одна из алкоксигрупп в соединении представляет собой этоксигруппу. Более предпочтительно соединение представляет собой тетраалкоксид, такой как тетраэтоксид титана (ТЕТ), где $w=0$; и каждая группа $R^2=этил$. В предпочтительном варианте осуществления на стадии C1) применяют следующую комбинацию активирующего донора электронов и соединения, представляющего собой алкоксид металла, т.е. ТЕТ и этанол.

Предпочтительно соединение на основе Ti, например, тетраэтоксид титана, применяют вместе со спиртом, таким как этанол или гексанол, или с соединением, представляющим собой сложный эфир, таким как этилацетат, этилбензоат или сложный эфир фталиевой кислоты, или вместе с простым эфиром, таким как дибутиловый эфир, или с пиридином.

Если на стадии C1) применяют два или более активирующих соединений, порядок их добавления не является критическим, но может влиять на характеристики катализатора в зависимости от применяемых соединений. Специалист в данной области техники может оптимизировать порядок их добавления на основании нескольких экспериментов. Активирующие соединения на стадии C1) можно добавлять вместе или последовательно. Предпочтительно сначала к твердой подложке добавляют соединение, которое представляет собой активирующий донор электронов, после чего добавляют соединение, представляю-

шее собой алкоксид металла.

Активирующие доноры электронов.

Примерами подходящих активирующих доноров электронов, которые могут применяться на стадиях С1 и/или С2), являются карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры карбоновых кислот, галогениды карбоновых кислот, спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды, нитрилы, альдегиды, алкоксиды, сульфонамиды, тиоэфиры, сложные тиоэфиры и другие органические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, таких как азот, кислород, сера и/или фосфор.

Предпочтительно спирт применяют в качестве активирующего донора электронов. В одном варианте осуществления как на С1), так и на С2) в качестве активирующего донора электронов применяют спирт. В конкретном варианте осуществления соединение Тi применяют в качестве соединения, представляющего собой алкоксид металла, на стадии С1), и спирт применяют как на стадии С1), так и на стадии С2) в качестве активирующего донора электронов. Более предпочтительно спирт представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический спирт, имеющий от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно линейный С₁-С₃-спирт. Еще более предпочтительно спирт выбран из метанола, этанола, бутанола, изобутанола, гексанола, ксиленола и бензилового спирта. Наиболее предпочтительно спирт представляет собой этанол или метанол, предпочтительно этанол. Вследствие токсичности метанола этанол является предпочтительным.

Условия в ходе стадии С) (как для С1), так и С2)).

Предпочтительно по меньшей мере одно из активирующих соединений медленно добавляют, например, в течение периода, составляющего от 0,01 до 6 ч, предпочтительно в течение от 0,05 до 4 ч, наиболее предпочтительно в течение от 0,1 до 2,5 ч. Молярное отношение каждого из активирующих соединений на стадии С1) и стадии С2) к Mg в твердой подложке находится в широком диапазоне, например, от 0,001 до 1,0, предпочтительно, молярное отношение составляет от 0,005 до 0,5, более предпочтительно от 0,01 до 0,2. Температура на стадии С) может находиться в диапазоне от -20 до 70°C, предпочтительно от -10 до 60°C, более предпочтительно в диапазоне от -5 до 50°C. Длительность реакции после добавления активирующего(-их) соединения(-ий) предпочтительно составляет от 0 до 5 ч.

На стадии С) можно применять инертное диспергирующее средство, предпочтительно представляющее собой углеводородный растворитель. Диспергирующее средство может представлять собой, например, алифатический или ароматический углеводород с 1-20 атомами углерода. Предпочтительно, диспергирующее средство представляет собой алифатический углеводород, более предпочтительно пентан, изопентан, гексан или гептан, при этом наиболее предпочтительным является гептан. Исходя из твердого Mg-содержащего продукта с контролируемой морфологией, полученного на стадии В), на указанную морфологию не оказала отрицательного эффекта обработка активирующим соединением в ходе стадии С). Считается, что второй твердый промежуточный продукт реакции, полученный на стадии С), является аддуктом Mg-содержащего соединения и по меньшей мере двух активирующих соединений, определенных на стадиях С1) и С2), и он все еще характеризуется контролируемой морфологией.

Фаза III. Получение прокатализатора.

Стадия D) включает осуществление реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), с галогенсодержащим соединением Тi, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов, предпочтительно за несколько подстадий или этапов.

Стадия D) может предусматривать несколько этапов (например, I, II и III и необязательно IV). В ходе каждого из данных последовательных этапов твердую подложку приводят в контакт с обладающим каталитической активностью соединением. Другими словами, добавление или проведение реакции с участием указанного обладающего каталитической активностью соединения можно повторять один или несколько раз. Предпочтительно на каждом этапе применяют то же самое обладающее каталитической активностью соединение. Предпочтительно в качестве обладающего каталитической активностью соединения применяют TiCl₄ на всех этапах стадии D). Частицы катализатора можно добавлять сначала с последующим добавлением активатора и/или донора на любом из этапов.

В одном варианте осуществления указанные подстадии или этапы предусматривают:

D-I) на первом этапе: приведение в контакт второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), с галогенсодержащим соединением Тi, необязательно активатором и необязательно внутренним донором (его частью);

D-II) на втором этапе: приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Тi и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

D-III) на третьем этапе: приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Тi и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

D-IV) необязательно на четвертом этапе: приведение продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Тi и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

где указанный внутренний донор электронов добавляют в ходе по меньшей мере одного из этапов D-I, D-II, D-III и D-IV с получением указанного прокатализатора.

Без ограничения какой-либо теорией авторы настоящего изобретения предполагают, что главной

функцией активатора является увеличение производительности катализатора (активатор можно добавлять на любом из этапов); при этом главной функцией внутреннего донора является контроль стереоспецифичности продукта, а именно растворимых в ксилоле веществ.

Данная фаза III, также называемая фазой D, описана подробно в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 28, строка 15 - страница 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

В одном варианте осуществления в ходе D-I) галогенсодержащее соединение Ti, необязательно активатор и необязательно внутренний донор электронов смешивают при температуре, составляющей от -30 до 120°C, предпочтительно от 0 до 100°C, более предпочтительно от 10 до 60°C и перемешивают в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин; затем температуру реакции повышают до температуры от 60 до 140°C, предпочтительно от 90 до 120°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин.

В одном варианте осуществления в ходе D-II) полученную реакционную смесь перемешивают при температуре, составляющей от 60 до 140°C, предпочтительно от 90 до 120°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин.

В одном варианте осуществления в ходе D-III) и необязательно D-IV) полученную реакционную смесь перемешивают при температуре, составляющей от 60 до 140°C, предпочтительно от 90 до 120°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 20 до 80 мин.

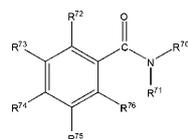
Обладающее каталитической активностью соединение.

Стадия D) включает на всех подстадиях осуществление реакции твердой (активированной) подложки с галогенидом переходного металла (например, галогенидом титана, галогенидом хрома, галогенидом гафния, галогенидом циркония, галогенидом ванадия), но предпочтительно с галогенидом титана, например, с TiX₄, где X представляет собой хлорид или фторид, предпочтительно хлорид. Стадия D (также называемая стадией iii)) описана подробно в WO 2015091984 A1, страница 29, строка 28 - страница 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Активатор.

Активатор можно добавлять в ходе стадии D). Молярное отношение активатора к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,02 до 1,0. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,8, более предпочтительно от 0,1 до 0,6 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,5. В одном варианте осуществления активатор присутствует в ходе данной стадии D). Можно применять несколько видов активаторов, таких как бензамид, алкилбензоаты и сложные моноэфир. Каждый из них будет рассмотрен ниже.

Активатор, представляющий собой бензамид, характеризуется структурой, раскрытой в WO 2015091983 A1 от того же заявителя, страница 13, строка 13 – страница 14, строка 37, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Активатор может представлять собой бензамид в соответствии с формулой X



где каждый из R⁷⁰ и R⁷¹ независимо выбран из водорода или алкила и каждый из R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ независимо выбран из водорода, гетероатома (предпочтительно галогенида) или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно бензамид (BA или BA-2H, R⁷⁰-R⁷⁶=H), N-метилбензамид (BA-HMe, R⁷⁰=Me, R⁷¹-R⁷⁶=H) или N,N-диметилбензамид (BA-2Me, R⁷⁰, R⁷¹=Me, и R⁷²-R⁷⁶=H). Подходящие неограничивающие примеры "бензамидов" включают бензамид (BA-2H), метилбензамид (BA-HMe) или N,N-диметилбензамид (BA-2Me). Без ограничения конкретной теорией авторы настоящего изобретения полагают, что тот факт, что наиболее активной активации достигают, если добавлять активатор, представляющий собой бензамид, в ходе этапа I, имеет следующее объяснение. Полагают, что активатор, представляющий собой бензамид, будет связывать обладающее каталитической активностью соединение и затем замещается внутренним донором, когда добавляют внутренний донор.

Подробное описание в отношении применения сложных моноэфиров в качестве активаторов можно найти в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 42, строка 12 - страница 43, строка 24, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Подробное описание в отношении применения алкилбензоатов в качестве активаторов можно найти в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 42, строки 1-12, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Средство для активации, например, выбрано из группы, состоящей из бутилформиата, этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата, изобутилметакрилата, алкилбензоата, такого как этил-п-метоксибензоат, метил-п-этоксибензоат, этил-п-этоксибензоат, этилбензоат, метилбензоат, пропилбензоат, этил-п-хлорбензоат, этил-п-бромбензоат, метил-п-толуат и этилнафтаг; предпочтительно этилацетата,

этилбензоата, бензоилхлорида, этил-п-бромбензоата, н-пропилбензоата и бензойного ангидрида, более предпочтительно этилбензоата.

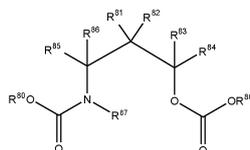
Внутренние доноры.

В ходе стадии D) добавляют по меньшей мере один донор электронов. Также можно применять смеси внутренних доноров электронов. Примеры внутренних доноров электронов раскрыты ниже. Молярное отношение внутреннего донора электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,01 до 0,75. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,02 до 0,5; более предпочтительно от 0,03 до 0,3. Внутренний донор можно добавлять одной порцией в ходе одного из этапов I, II, III или IV. Внутренний донор также можно добавлять отдельными порциями, например, двумя порциями, или тремя порциями, или еще большим числом. Если внутренний донор добавляют двумя порциями, его можно добавлять, например, на этапах I и II или на этапах II и III. Если внутренний донор добавляют тремя порциями, его можно добавлять, например, на этапах I, II и III или на этапах II, III и IV.

В одном варианте осуществления внутренний донор электронов добавляют двумя порциями, при этом количество внутреннего донора разделено между двумя данными порциями в весовом отношении от 80%:20% до 20%:80%, более предпочтительно от 60%:40% до 40%:60%, наиболее предпочтительно примерно 50%:50%.

В одном варианте осуществления внутренний донор электронов добавляют тремя порциями, при этом количество внутреннего донора разделено между тремя данными порциями с весовой долей от 20 до 40% для каждой порции, где три порции в сумме составляют 100%, наиболее предпочтительно каждая порция составляет от 30 до 35% общего количества внутреннего донора.

В одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют карбонат-карбаматное соединение в соответствии с формулой A



где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; каждая группа R^{80} независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода; R^{80} предпочтительно выбран из группы, состоящей из алкила, содержащего от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил, наиболее предпочтительно - этил; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат (AB-OEt). Больше информации о данном внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2015/185489, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку. Получение данного донора раскрыто в WO 2015/185489, пример A, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку.

В одном варианте осуществления активатор добавляют в ходе этапа I и внутренний донор добавляют в ходе этапов II и III и необязательно IV, предпочтительно указанный активатор представляет собой сложный моноэфир, и внутренний донор представляет собой карбонат-карбамат. В конкретном варианте осуществления активатор EB добавляют в ходе этапа I и AB-OEt добавляют в ходе этапа II и этапа III. В конкретном варианте осуществления активатор EB добавляют в ходе этапа I и AB-OEt добавляют в ходе этапов II, III и IV.

В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II, III и IV добавляют AB-OEt в качестве внутреннего донора тремя порциями, причем каждая порция имеет весовую долю от 30 до 35%, при этом три порции в сумме составляют 100%.

В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II и III добавляют AB-OEt в качестве внутреннего донора двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 100%.

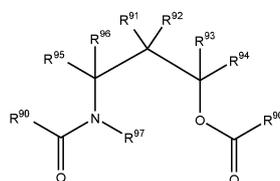
Больше информации о данном внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществле-

ния можно найти в WO 2015/185489, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку. Получение данного донора раскрыто в WO 2015/185489, пример А, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку.

В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), ТЕТ и этанол применяют на стадии С1) и этанол применяют на стадии С2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на стадии D-I), АВ-ОEt применяют в качестве внутреннего донора на этапах II и III. В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), ТЕТ и этанол применяют на стадии С1) и этанол применяют на стадии С2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на стадии D-I), АВ-ОEt применяют в качестве внутреннего донора на этапах II, III и IV.

В конкретном варианте осуществления в случае применения комбинации EB и АВ-ОEt этап I проводят с добавлением EB при температуре, составляющей 25°C, осуществляют нагревание до температуры реакции, составляющей 115°C, и перемешивают в течение периода времени, составляющего 90 мин; этап II проводят при 115°C в течение 60 мин, этап III - при 115°C в течение 30 мин и этап IV - при 115°C в течение 30 мин.

В одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют аминобензоатное соединение в соответствии с формулой В



где каждая группа R^{90} независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу, предпочтительно содержащую от 6 до 20 атомов углерода; каждый из R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} , R^{95} , R^{96} независимо выбран из водорода или углеводородной группы, предпочтительно водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{97} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; при этом N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (AB). Больше информации о данном внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2014/001257, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку. Получение данного донора раскрыто в WO 2014/001257, примеры, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку.

В одном варианте осуществления активатор добавляют в ходе этапа I и внутренний донор добавляют в ходе этапа III. В одном варианте осуществления активатор добавляют в ходе этапа I и внутренний донор добавляют в ходе этапов II и III и необязательно IV. Предпочтительно указанный активатор представляет собой сложный моноэфир, и внутренний донор представляет собой аминобензоат. В конкретном варианте осуществления активатор EB добавляют в ходе этапа I и АВ добавляют в ходе этапа III. В конкретном варианте осуществления активатор EB добавляют в ходе этапа I и АВ добавляют в ходе этапов II и III. В конкретном варианте осуществления активатор EB добавляют в ходе этапа I и АВ добавляют в ходе этапов II, III и IV.

В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II и III добавляют АВ в качестве внутреннего донора двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 100%.

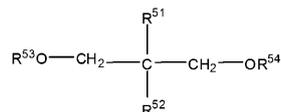
В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II, III и IV добавляют АВ в качестве внутреннего донора тремя порциями, при этом каждая порция имеет весовую долю от 30 до 35%, где три порции в сумме составляют 100%.

В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), сначала на стадии С1) применяют ТЕТ и этанол, а затем этанол применяют на стадии С2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на стадии D-I), АВ применяют в качестве внутреннего донора на этапах II и III. В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), сначала на стадии С1) применяют ТЕТ и этанол, а затем этанол применяют на стадии С2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на стадии D-I), АВ применяют в качестве

внутреннего донора на этапе III. В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии A), TES применяют на стадии B), TET и этанол применяют на стадии C1) и этанол применяют на стадии C2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на стадии D-I), AB применяют в качестве внутреннего донора на этапах II, III и IV.

В конкретном варианте осуществления в случае применения комбинации EB и AB этап I проводят с добавлением EB при температуре, составляющей $25^\circ C$, осуществляют нагревание до температуры реакции, составляющей $115^\circ C$, и перемешивают в течение периода времени, составляющего 90 мин; этап II проводят при $115^\circ C$ в течение 60 мин, этап III - при $115^\circ C$ в течение 30 мин и этап IV - при $115^\circ C$ в течение 30 мин.

В одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют простой 1,3-диэфир, представленный формулой C



где каждый из R^{51} и R^{52} независимо выбран из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, и где каждый из R^{53} и R^{54} независимо представляет собой углеводородную группу, выбранную из, например, алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа R^{53} - R^{54} может быть линейной, разветвленной или циклической; она может быть замещенной или незамещенной; она может содержать один или несколько гетероатомов; она может содержать от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, более предпочтительно 1-6 атомов углерода. Предпочтительно применяют 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (Flu). Больше информации о данном внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2015/091983, которая включена посредством ссылки в настоящую заявку.

В одном варианте осуществления активатор добавляют в ходе этапа I и внутренний донор добавляют в ходе этапа I, предпочтительно указанный активатор представляет собой бензамид, такой как N,N-диметилбензамид (BA-2Me), и внутренний донор представляет собой простой 1,3-диэфир. В конкретном варианте осуществления активатор BA-2Me добавляют в ходе этапа I и Flu добавляют в ходе этапа I.

В одном варианте осуществления активатор добавляют в ходе этапа I и внутренний донор добавляют в ходе этапов I и II, предпочтительно указанный активатор представляет собой бензамид, и внутренний донор представляет собой простой 1,3-диэфир. В конкретном варианте осуществления активатор BA-2Me добавляют в ходе этапа I и Flu добавляют в ходе этапа I и этапа II.

В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D в качестве активатора добавляют BA-2Me, и при этом в ходе этапов I и II в качестве внутреннего донора добавляют Flu двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 100%.

В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии A), TES применяют на стадии B), TET и этанол применяют на стадии C1) и этанол применяют на стадии C2), $TiCl_4$ применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); BA-2Me применяют в качестве активатора на стадии D-I), Flu применяют в качестве внутреннего донора на этапах I и II.

В конкретном варианте осуществления в случае применения комбинации BA-2Me и Flu этап I проводят с добавлением BA-2Me при температуре, составляющей $25^\circ C$, осуществляют нагревание до температуры реакции, составляющей $115^\circ C$, и перемешивают в течение периода времени, составляющего 60 мин; этап II проводят при $115^\circ C$ в течение 60 мин, этап III - при $115^\circ C$ в течение 60 мин и этап IV - при $115^\circ C$ в течение 30 мин. В конкретном варианте осуществления этап I проводят с добавлением BA-2Me при температуре, составляющей $25^\circ C$, осуществляют нагревание до температуры реакции, составляющей $115^\circ C$, и перемешивают в течение периода времени, составляющего 60 мин; этап II проводят при $105^\circ C$ в течение 60 мин, этап III - при $105^\circ C$ в течение 60 мин и этап IV - при $105^\circ C$ в течение 30 мин.

Сокатализатор.

Каталитическая система в соответствии с настоящим изобретением предусматривает сокатализатор. Используемый в настоящем документе термин "сокатализатор" является общеизвестным в уровне техники в области катализаторов Циглера-Натта и означает вещество, способное к превращению прокатализатора в активный катализатор полимеризации. Как правило, сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической таблицы элементов (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990). Сокатализатор может предусматривать любые соединения, известные из уровня техники, как применяемые в качестве "сокатализаторов", как описано в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 59, строка 1 - страница 60, строка 30, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Внешний донор электронов.

Каталитическая система в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно содержит внешний донор электронов. Одной из функций соединения, которое представляет собой внешний донор, является влияние на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих три или более атомов углерода. Следовательно, его также можно называть средством контроля селективности. Примерами внешних доноров, подходящих для применения в настоящем изобретении, являются такие внутренние доноры как сложные эфиры бензойной кислоты и простые 1,3-диэфиры. Кроме того, можно применять следующие внешние доноры: алкиламиноалкоксисиланы, алкилалкоксисилан, имидосиланы и алкилимидосиланы. Молярное отношение алюминий/внешний донор в каталитической системе для полимеризации предпочтительно составляет от 0,1 до 200; более предпочтительно от 1 до 100. Могут присутствовать смеси внешних доноров и они могут содержать от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 99,9 мол.% первого внешнего донора и от приблизительно 99,9 мол.% до приблизительно 0,1 мол.% либо второго, либо дополнительного внешнего донора на основе алкоксисилана, раскрытого ниже. Если применяют внешний донор на основе силана, молярное отношение Si/Ti в каталитической системе может находиться в диапазоне от 0,1 до 80, предпочтительно от 0,1 до 60, еще более предпочтительно от 1 до 50 и наиболее предпочтительно от 2 до 30.

В документах EP 1538167 и EP 1783145 раскрыт тип катализатора Циглера-Натта, содержащий кремнийорганическое соединение в качестве внешнего донора, представленное формулой $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$, где R^c представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, R^d представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, или представляет собой атом водорода, и R^e представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, который применяют в качестве внешнего донора электронов. Примеры подходящих внешних доноров в соответствии с настоящим изобретением известны из WO 2015091984 A1 и представляют собой соединения в соответствии с формулой III, алкилалкоксисиланы в соответствии с формулой IV, кремнийорганические соединения, характеризующиеся формулой $\text{Si}(\text{OR}^a)_{4-n}\text{R}^b_n$, имидосиланы в соответствии с формулой I, алкилимидосиланы в соответствии с формулой I', описанные на странице 61, строка 26 - странице 67, строка 8, при этом указанный документ включен в данный документ посредством ссылки. Галогениды алкоксисиланов применяют для получения имидосилановых и алкилимидосилановых внутренних доноров, и они соответствуют формуле XXIVa: $\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n}$ и формуле XXIVa: $\text{ZnSi}(\text{OR}^{11})_{4-n-m}(\text{R}^{12})_m$ соответственно. В галогениде алкоксисилана, представленном формулами XXIVa и XXIVb, Z представляет собой группу в виде галогена и более предпочтительно - группу в виде хлора; n=1, 2 или 3; m=1 или 2. Конкретные примеры в отношении внешнего донора, принимая во внимание формулу I' в WO 2015091984 A1, описаны в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 67, строки 9-22, который включен в данный документ посредством ссылки.

Дополнительным(-и) соединением(-ями) в качестве внешнего донора в соответствии с настоящим изобретением может(-ут) быть один или несколько алкоксисиланов, описанных в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 67, строка 24 - страница 69, строка 4, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. В одном варианте осуществления силановое соединение в качестве дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, n-пропилтриметоксисилан, n-пропилтриэтоксисилан, диметиламинотриэтоксисилан и одну или несколько их комбинаций. Предпочтительно внешний донор представляет собой алкилалкоксисилан в соответствии с формулой IV (предпочтительно n-пропилтриметоксисилан или n-пропилтриэтоксисилан), или циклогексилметилдиметоксисилан, или другой диалкилдиалкоксисилан.

Каталитическая система.

Настоящее изобретение также относится к способу получения каталитической системы путем приведения в контакт прокатализатора типа Циглера-Натта, сокатализатора и необязательно одного или нескольких внешних доноров электронов. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно приводить в контакт каким-либо образом, известным специалисту в данной области техники; а также как описано в данном документе, более конкретно в примерах. Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения полиолефина, осуществляемому путем приведения по меньшей мере одного олефина в контакт с каталитической системой для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительно полиолефин, полученный путем применения каталитической системы по настоящему изобретению, представляет собой полипропилен. Например, внешний донор в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением можно вводить в комплекс с сокатализатором и смешивать с прокатализатором (предварительная смесь) перед приведением в контакт прокатализатора и олефина. Внешний донор независимо также можно добавлять в реактор для полимеризации. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно смешивать или другим образом объединять перед добавлением в реактор для полимеризации. Приведение олефина в контакт 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, а также ссылки,

приведенные в этом документе.

Способ полимеризации.

Способ полимеризации может представлять собой способ газофазной полимеризации, полимеризации во взвеси или объемной полимеризации, который осуществляют в одном или более чем одном реакторе. Один или несколько мономеров олефина можно вводить в реактор для полимеризации с проведением реакции с прокатализатором и образованием полимера на основе олефина (или псевдоожоженного слоя или перемешиваемого слоя частиц полимера). Полимеризация во взвеси (жидкая фаза), а также информация о полиолефинах, которые получают/можно получать, описаны в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 70, строка 15 10 - страница 71, строка 23, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки; информация о способах газофазной полимеризации описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 71, строка 25 - страница 72, строка 26, которая включена в данный документ посредством ссылки.

Олефин.

Олефин в соответствии с настоящим изобретением может быть выбран из моно- и диолефинов, содержащих от 2 до 40 атомов углерода; см. также WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 72, строка 28 - страница 73, строка 5, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Предпочтительно олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена, что обеспечивает получение полимера на основе пропилена, такого как гомополимер пропилена или сополимер пропилена и олефина. Олефин может представлять собой альфа-олефин, содержащий не более 10 атомов углерода, такой как этилен, бутен, гексен, гептен, октен.

Полиолефин.

Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полипропилену, полученному или получаемому с помощью способа, предусматривающего приведение олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена, в контакт с прокатализатором в соответствии с настоящим изобретением. Больше информации о полученных полимерах раскрыто в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 73, строки 6-23 и 25-34 и страница 74, строка 26 - страница 75, строка 24, раздел которой целиком включен в данный документ посредством ссылки. Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полимеру на основе пропилена, полученному или получаемому с помощью способа, описанного в данном документе выше, предусматривающего приведение пропилена или смеси пропилена и этилена в контакт с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к получению гомополимера полипропилена. Несколько свойств полимера рассмотрены в данном документе.

Растворимая в ксилоле фракция (XS) предпочтительно составляет от приблизительно 0,5 вес.% до приблизительно 10 вес.%, или от приблизительно 0,5 вес.% до приблизительно 8 вес.%, или от 1,0 до 6 вес.%. Производительность предпочтительно составляет от приблизительно 1 кг/г/ч до приблизительно 100 кг/г/ч или от приблизительно 20 кг/г/ч до приблизительно 90 кг/г/ч. MFR предпочтительно составляет от приблизительно 0,01 г/10 мин до приблизительно 2000 г/10 мин, или от приблизительно 0,01 г/10 мин до приблизительно 1000 г/10 мин; или от приблизительно 0,1 г/10 мин до приблизительно 500 г/10 мин, или от приблизительно 0,5 г/10 мин до приблизительно 150 г/10 мин, или от приблизительно 1 г/10 мин до приблизительно 100 г/10 мин.

Применение полиолефина.

Настоящее изобретение также относится к применению полиолефинов, предпочтительно полимеров на основе пропилена (также называемых полипропиленами) в соответствии с настоящим изобретением, в литьевом формовании, в формовании раздувом, в формовании из экструдированных заготовок, в формовании под давлением, в литье, в тонкостенном литьевом формовании и т.д., например, в вариантах применения, предусматривающих контакт с пищевыми продуктами. Кроме того, настоящее изобретение относится к формованному изделию, содержащему полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена в соответствии с настоящим изобретением. Полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена, в соответствии с настоящим изобретением можно преобразовывать в формованные (полу)обработанные изделия с применением ряда методик обработки. Примеры подходящих методик обработки включают литьевое формование, литьевое формование под давлением, тонкостенное литьевое формование, экструзию и экструзионное формование под давлением. Литьевое формование широко применяют для получения изделий, таких как, например, крышки и изделия для закупорки, элементы питания, ведра, контейнеры, внешние части автомобиля, такие как бамперы, внутренние части автомобиля, такие как приборные панели, или части автомобиля, находящиеся под капотом. Экструзию, например, широко применяют для получения изделий, таких как прутья, листы, пленки и трубки. Тонкостенное литьевое формование, например, можно применять для осуществления вариантов применения тонкостенной упаковки, как для сегментов, предусматривающих контакт с пищевыми продуктами, так и для сегментов, не предусматривающих его. Они предусматривают ведра, и контейнеры, и емкости для масляной продукции/маргарина, и стаканы для молочных продуктов.

Настоящее изобретение далее подробно раскрыто с помощью следующих неограничивающих примеров.

Примеры

Пример 1.

Стадия А). Получение реагента Гриньяра.

Колбу объемом 1,7 л, оснащенную обратным холодильником и воронкой, заполняли порошкообразным магнием (40,0 г, 1,65 моль). Колбу вносили в атмосферу азота. Магний высушивали при 80°C в течение 2 ч при продувании азотом, после чего последовательно добавляли дибутиловый эфир (200 мл), йод (0,05 г) и н-хлорбутан (10 мл) и перемешивали при 120 об./мин. Температуру поддерживали при 80°C и медленно добавляли смесь н-хлорбутана (146 мл) и дибутилового эфира (1180 мл) за 3 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 3 ч при 80°C. Затем перемешивание и нагревание прекращали и обеспечивали осаждение небольшого количества твердого материала в течение 24 ч. Посредством декантирования бесцветного раствора, находящегося над осадком, получали раствор хлорида бутилмагния с концентрацией 0,90 моль Mg/л.

Стадия В). Получение первого промежуточного продукта реакции.

Получение подложки.

Раствор продукта реакции со стадии А (500 мл, 0,45 моль Mg) и 260 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (47 мл TES и 213 мл DBE) охлаждали до 5°C и затем подавали одновременно в смесительное устройство (минисмеситель) объемом 0,45 мл, оснащенное мешалкой и рубашкой. Мини-смеситель охлаждали до 5°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минисмесителя. Скорость перемешивания в минисмесителе составляла 1000 об./мин. Из смесительного устройства смешанные компоненты непосредственно вводили в реактор объемом 1,3 л, оснащенный лопастной мешалкой и содержащий 350 мл дибутилового эфира. Температура введения в реактор составляла 35°C, и длительность введения составляла 360 мин. По завершению введения реакционную смесь нагревали до температуры не более 60°C за 30 мин и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание останавливали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 700 мл гептана при температуре реактора, составляющей 50°C, три раза. Получали бледно-желтое твердое вещество, продукт В реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка) после высушивания при продувании азотом. Средний размер частиц подложки составлял 20 мкм.

Стадия С). Активация подложки.

Стадия С1). Первая активация подложки.

Стеклообразную колбу объемом 1000 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 20°C заполняли с помощью 50 г продукта В реакции, диспергированного в 500 мл гептана, и перемешивали при 250 об./мин. Последовательно вводили раствор 2,7 мл этанола (EtOH/Mg=0,1) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляли раствор 9,5 мл тетраоксида титана (TiO₂/Mg=0,1) в 20 мл гептана в течение 1 ч. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до 30°C за 30 мин и ее выдерживали при данной температуре в течение еще 2 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; первая активированная подложка), который промывали один раз с помощью 500 мл гептана при 30°C и высушивали путем продувания азотом.

Стадия С2). Вторая активация подложки.

Стеклообразную колбу объемом 1000 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 25°C заполняли с помощью 50 г второго промежуточного продукта С реакции, диспергированного в 500 мл гептана, и перемешивали при 250 об./мин. Последовательно вводили раствор 6,3 мл этанола (EtOH/Mg=0,3), 20,8 мл толуола и 37,5 мл гептана при 25°C при перемешивании в течение 1 ч. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до 30°C за 30 мин и ее выдерживали при данной температуре в течение еще 3 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (третий промежуточный продукт реакции; вторая активированная подложка), который промывали один раз с помощью 500 мл гептана при 25°C и высушивали путем продувания азотом.

Стадия D). Получение прокатализатора А.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрации, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетрахлорида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки, полученной на стадии С2), в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор добавляли 0,89 г N,N-диметилбензамида (молярное отношение BA-2Me/Mg=0,15) в 4 мл хлорбензола через 10 мин и в реактор добавляли 1,0 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение Flu/Mg=0,1) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Температуру реакционной смеси повышали до 100°C и затем реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 60 мин. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка прокатализатора.

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 мин на каждое промывание, после чего фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали путем продувания азотом при температуре, составляющей 25°C, в течение 2 ч. Состав полученного твердого прокатализатора А приведен в табл. 1.

Пример 2. Получение прокатализатора В.

Стадии А - С) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили следующим образом.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетраоксида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки, полученной на стадии С2), в 15 мл гептана. Содержимое реактора перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре, составляющей 25°C. Затем в реактор добавляли 0,89 г N,N-диметилбензамида (молярное отношение BA-2Me/Mg=0,15) в 4 мл хлорбензола через 10 мин и в реактор добавляли 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение Flu/Mg=0,05) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Температуру реакционной смеси повышали до 100°C и затем реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 60 мин. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение Flu/Mg=0,05) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка прокатализатора.

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 мин на каждое промывание, после чего фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали путем продувания азотом при температуре, составляющей 25°C, в течение 2 ч. Состав полученного твердого прокатализатора В приведен в табл. 1.

Пример 3. Получение прокатализатора С.

Стадии А), В), С1) и С2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили как в примере 2, за исключением того, что этапы II, III и IV проводили при 105°C вместо 115°C. Состав полученного твердого прокатализатора С приведен в табл. 1.

Пример 4. Получение прокатализатора D.

Стадии А), В), С1) и С2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили как в примере 2, за исключением того, что на этапе I стадии D) применяли 0,7 г вместо 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена и на этапе II стадии D) применяли 0,7 г вместо 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена. Состав полученного твердого прокатализатора D приведен в табл. 1.

Пример 5. Получение прокатализатора E.

Стадии А), В), С1) и С2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили как в примере 2, за исключением того, что на этапе I стадии D) применяли 1,0 г вместо 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена и на этапе II стадии D) применяли 1,0 г вместо 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена. Состав полученного твердого прокатализатора E приведен в табл. 1.

Пример 6. Получение прокатализатора F.

Стадии А), В), С1) и С2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили следующим образом.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетраоксида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки, полученной на стадии С2), в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор через 10 мин добавляли

1,78 мл этилбензоата, EB (молярное отношение EB/Mg=0,30) в 4 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышали до 115°C и затем реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 90 мин. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,60 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (AB-OEt/Mg=0,06) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,48 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (AB-OEt/Mg=0,05) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка прокатализатора.

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 мин на каждое промывание, после чего фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали путем продувания азотом при температуре, составляющей 25°C, в течение 2 ч. Состав полученного твердого прокатализатора F приведен в табл. 1.

Пример 7. Получение прокатализатора G.

Стадии A), B), C1) и C2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводили следующим образом.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетраоксида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки, полученной на стадии C2), в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор через 10 мин добавляли 1,78 мл этилбензоата, EB (молярное отношение EB/Mg=0,30) в 4 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышали до 115°C и затем реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 90 мин. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,36 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (AB-OEt/Mg=0,03) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,36 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (AB-OEt/Mg=0,03) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,36 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (AB-OEt/Mg=0,03) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка прокатализатора.

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 мин на каждое промывание, после чего фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали путем продувания азотом при температуре, составляющей 25°C, в течение 2 ч. Состав полученного твердого прокатализатора G приведен в табл. 1.

Пример 8. Получение прокатализатора H.

Стадии A), B), C1) и C2) проводили как в примере 1. Стадию D) проводят следующим образом.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетраоксида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки, полученной на стадии C2), в 15 мл гептана при 25°C.

Затем в реактор через 10 мин добавляли 1,78 мл этилбензоата, EB (молярное отношение EB/Mg=0,30) в 4 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышали до 115°C и затем реакци-

онную смесь перемешивали при 115°C в течение 90 мин. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 60 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляли 0,51 г 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-ил-бензоата ($AB/Mg=0,04$) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Этап IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 115°C в течение 30 мин. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка прокатализатора.

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 мин на каждое промывание, после чего фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали путем продувания азотом при температуре, составляющей 25°C, в течение 2 ч. Состав полученного твердого прокатализатора G приведен в табл. 1.

Пример 9. Получение прокатализатора I.

Стадия A'). Получение реагента Гриньяра.

Перемешиваемую колбу, оснащенную обратным холодильником и воронкой, заполняли порошкообразным магнием (24,3 г). Колбу вносили в атмосферу азота. Магний нагревали при 80°C в течение 1 ч, после чего последовательно добавляли дибутиловый эфир (150 мл), йод (0,03 г) и н-хлорбутан (4 мл). После исчезновения окраски, обусловленной йодом, температуру повышали до 80°C и медленно добавляли смесь н-хлорбутана (110 мл) и дибутилового эфира (750 мл) в течение 2,5 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 3 ч при 80°C. Затем перемешивание и нагревание прекращали и обеспечивали осаждение небольшого количества твердого материала в течение 24 ч. Посредством декантирования бесцветного раствора, находящегося над осадком, получали раствор хлорида бутилмагния с концентрацией 1,0 моль Mg/л.

Стадия B'). Получение первого промежуточного продукта реакции.

Получение подложки.

Данную стадию проводили, как описано в примере XX патентного документа EP 1222214 B1, за исключением того, что температура введения в реактор составляла 35°C, длительность введения составляла 360 мин, и использовали мешалку. В реактор емкостью 1 л помещали 250 мл дибутилового эфира. Обеспечивали термостатирование реактора при 35°C.

Раствор продукта реакции со стадии A' (360 мл, 0,468 моль Mg) и 180 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (55 мл TES и 125 мл DBE) охлаждали до 10°C и затем одновременно вводили в смесительное устройство объемом 0,45 мл, оборудованное мешалкой и рубашкой. Из смесительного устройства смешанные компоненты непосредственно вводили в реактор. Смесительное устройство (минисмеситель) охлаждали до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минисмесителя. Длительность введения составляла 360 мин. Скорость перемешивания в минисмесителе составляла 1000 об./мин.

По завершении введения реакционную смесь нагревали до температуры не более 60°C и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание останавливали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 500 мл гептана. В результате получали бледно-желтое твердое вещество, продукт B' реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка), суспендированное в 200 мл гептана. Средний размер частиц подложки составлял 22 мкм, и разброс значений составлял $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,5$.

Стадия C). Получение второго промежуточного продукта реакции.

Активация подложки.

Активацию подложки проводили, как описано в примере IV патентного документа WO/2007/134851, с получением второго промежуточного продукта реакции.

Стадия C1'). Первая активация.

Стеклообразную колбу объемом 250 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 20°C заполняли взвесью 5 г продукта B' реакции, диспергированного в 60 мл гептана. Последовательно вводили раствор 0,22 мл этанола ($EtOH/Mg=0,1$) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляли раствор 0,79 мл тетраоксида титана ($TET/Mg=0,1$) в 20 мл гептана в течение 1 ч. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до температуры не более 30°C за 90 мин и ее выдерживали при данной температуре еще в течение

2 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированная подложка), который промывали один раз с помощью 90 мл гептана при 30°C.

Стадия С2'). Вторая активация.

Стеклянную колбу объемом 250 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 20°C заполняли взвесью 5 г продукта реакции со стадии С1'), диспергированного в 60 мл гептана. Последовательно вводили раствор 0,52 мл метанола ($\text{MeOH/Mg}=0,3$, молярное) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин обеспечивали медленное нагревание взвеси до температуры не более 30°C за 30 мин и выдерживали ее при данной температуре еще в течение 2 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта С реакции, который промывали один раз с помощью 90 мл гептана при 30°C.

Стадия D'). Получение прокатализатора.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор вносили в атмосферу азота и в него добавляли 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревали до 100°C и при перемешивании в него добавляли суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированной подложки, полученной на стадии С2'), в 15 мл гептана. Реакционную смесь выдерживали при 110°C в течение 10 мин. Затем добавляли этилбензоат ($\text{EB/Mg}=0,25$, молярное) в 2 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживали в течение 60 мин при 110°C. Затем перемешивание останавливали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывочный раствор удаляли путем декантирования.

Этап II получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Температуру реакционной смеси повышали до 115°C и перемешивали в течение 30 мин. Затем перемешивание останавливали и обеспечивали осаждение твердого вещества.

Этап III получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Температуру реакционной смеси повышали до 115°C и в реактор добавляли 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (аминобензоат, АВ, $\text{AB/Mg}=0,15$, молярное) в 2 мл хлорбензола. Затем реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Этап IV получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин, после чего обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Обработка прокатализатора.

Твердое вещество промывали пять раз с помощью 150 мл гептана при 60°C, после чего получали прокатализатор, суспендированный в гептане. Состав полученного твердого прокатализатора I приведен в табл. 1.

Сравнительный Пример СЕ-1. Получение прокатализатора СЕ-А.

Стадия А'). Получение реагента Гриньяра.

Перемешиваемую колбу, оснащенную обратным холодильником и воронкой, заполняли порошкообразным магнием (24,3 г). Колбу вносили в атмосферу азота. Магний нагревали при 80°C в течение 1 ч, после чего последовательно добавляли дибутиловый эфир (150 мл), йод (0,03 г) и н-хлорбутан (4 мл). После исчезновения окраски, обусловленной йодом, температуру повышали до 80°C и медленно добавляли смесь н-хлорбутана (110 мл) и дибутилового эфира (750 мл) в течение 2,5 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 3 ч при 80°C. Затем перемешивание и нагревание прекращали и обеспечивали осаждение небольшого количества твердого материала в течение 24 ч. Посредством декантирования бесцветного раствора, находящегося над осадком, получали раствор хлорида бутилмагния с концентрацией 1,0 моль Mg/л.

Стадия В'). Получение первого промежуточного продукта реакции.

Получение подложки.

Данную стадию проводили, как описано в примере XX патентного документа EP 122214 B1, за исключением того, что температура введения в реактор составляла 35°C, длительность введения составляла 360 мин, и использовали мешалку. В реактор емкостью 1 л помещали 250 мл дибутилового эфира. Обеспечивали термостатирование реактора при 35°C.

Раствор продукта реакции со стадии А' (360 мл, 0,468 моль Mg) и 180 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (55 мл TES и 125 мл DBE) охлаждали до 10°C и затем одновременно вводили в смесительное устройство объемом 0,45 мл, оборудованное мешалкой и рубашкой. Из смесительного устройства смешанные компоненты непосредственно вводили в реактор. Смесительное устройство (минисмеситель) охлаждали до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минисмесителя. Длительность введения составляла 360 мин. Скорость перемешивания в минисмесителе

составляла 1000 об./мин.

По завершении введения реакцию смесь нагревали до температуры не более 60°C и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание останавливали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 500 мл гептана. В результате получали бледно-желтое твердое вещество, продукт В' реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка), суспендированное в 200 мл гептана. Средний размер частиц подложки составлял 22 мкм, и разброс значений составлял $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,5$.

Стадия С). Получение второго промежуточного продукта реакции.

Активация подложки.

Активацию подложки проводили, как описано в примере IV патентного документа WO 2007/134851, с получением второго промежуточного продукта реакции. Стеклообразную колбу объемом 250 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 20°C заполняли взвесью 5 г продукта реакции со стадии В', диспергированного в 60 мл гептана.

После введения вводили раствор 0,22 мл этанола (EtOH/Mg=0,1) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляли раствор 0,79 мл тетраоксида титана (TiO₂/Mg=0,1) в 20 мл гептана в течение 1 ч.

Обеспечивали медленное нагревание взвеси до температуры не более 30°C за 90 мин и ее выдерживали при данной температуре еще в течение 2 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта С реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированная подложка), который промывали один раз с помощью 90 мл гептана при 30°C.

Стадия D'). Получение прокатализатора.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 250 мл вносили в атмосферу азота и в него добавляли 125 мл тетрахлорида титана. Реактор при перемешивании нагревали до 90°C и при перемешивании в него добавляли суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированной подложки, полученной на стадии С), в 15 мл гептана. Затем в реактор добавляли N,N-диметилбензамид (молярное отношение BA-2Me/Mg=0,15) в 2 мл хлорбензола. Затем добавляли 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорен (молярное отношение Flu/Mg=0,1) в 2 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживали при 90°C в течение 60 мин. Обеспечивали осаждение твердого вещества и его промывали с помощью 125 мл хлорбензола при 90°C в течение 15-20 мин. Обеспечивали осаждение твердого вещества и его декантировали.

Этап II получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь 62,5 мл тетрахлорида титана и 62,5 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживали при 90°C в течение 30 мин при перемешивании. Обеспечивали осаждение твердого вещества и его декантировали.

Этап III получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь 62,5 мл тетрахлорида титана и 62,5 мл хлорбензола, температуру реактора устанавливали на уровне 115°C. Температуру реакционной смеси поддерживали при 115°C и реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Этап IV получения прокатализатора

В реактор добавляли смесь 62,5 мл тетрахлорида титана и 62,5 мл хлорбензола, температуру реактора устанавливали на уровне 115°C. Температуру реакционной смеси поддерживали при 115°C и реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Обработка прокатализатора.

Полученное твердое вещество промывали пять раз с помощью 100-150 мл гептана при 60°C, после чего получали прокатализатор, суспендированный в гептане. Состав полученного твердого катализатора SE-A приведен в табл. 1.

Сравнительный пример SE-2. Получение прокатализатора SE-B.

Стадии A'), B') и C) проводили как в сравнительном примере SE-1. Стадию D') проводят следующим образом.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор вносили в атмосферу азота и в него добавляли 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревали до 100°C и при перемешивании в него добавляли суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированной подложки C'' в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси повышали до 110°C в течение 10 мин и в реактор добавляли 1,76 г этилбензоата (EB) с молярным отношением EB/Mg, равным 0,3, в 2 мл хлорбензола и реакционную смесь выдерживали при 110°C в течение 60 мин. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывочный раствор удаляли путем декантирования.

Этап II получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C. Затем добавляли 0,55 грамм внутреннего донора, 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамата (молярное отношение АВ-ОEt/Mg=0,50), в 2 мл хлорбензола и перемешивали при 115°C в течение 60 мин, после чего обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Этап III получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C. Затем добавляли 0,44 г внутреннего донора, 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамата (молярное отношение АВ-ОEt/Mg=0,40), в 2 мл хлорбензола и перемешивали при 115°C в течение 30 мин, после чего обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Этап IV получения прокатализатора.

Добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 30 мин, после чего обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования.

Обработка прокатализатора.

Полученное твердое вещество промывали пять раз с помощью 150 мл гептана при 60°C, после чего получали прокатализатор СЕ-В, суспендированный в гептане. Состав полученного твердого прокатализатора СЕ-В приведен в табл. 1.

Полимеризация пропилена с применением прокатализаторов А, В, С, D, E, F, G, H и I, а также прокатализаторов СЕ-А и СЕ-В.

Полимеризацию в жидком слое пропилена проводили в лабораторном реакторе объемом один галлон. Способ полимеризации предусматривает термообработку реактора для полимеризации при 110°C, в течение 60 мин, осуществление трех продувок азотом при высоком давлении (15 бар) при 110°C, затем понижение температуры реактора до 30°C при продувании реактора азотом. Затем реактор продували три раза с помощью 50 г пропилена в ходе каждой продувки. Затем в реактор вводили 1,375 кг жидкого пропилена с последующим добавлением в реактор водорода при избыточном давлении 200 фунтов/кв. дюйм изб. из цилиндра объемом 75 мл из нержавеющей стали.

Затем температуру реактора повышали до 62°C и скорость перемешивания устанавливали на 500 об./мин. Затем в реактор вводили 0,25 ммоль чистого внешнего донора электронов, представляющего собой циклогексилметилдиметоксисилан. Затем в реактор вводили 2,0 ммоль сокатализатора, представляющего собой триэтилалюминий. Затем в реактор вводили прокатализатор, соответствующий 0,01 ммоль Ti. Температуру реактора повышали до 67°C, скорость перемешивания повышали до 1500 об./мин и полимеризацию проводили в течение одного часа. После этого периода времени из реактора выпускали пропилен и получали продукт, который представлял собой полипропилен. Выход определяли после обеспечения высушивания продукта. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в табл. 2.

Таблица 1

Кат.	Пр.	d50 [мкм]	Mg [%]	Ti [%]	ID	ID [%]	Активатор	Акт. [%]	EtO [%]
A	1	18,98	16,78	2,14	Flu	14,50	BA-2Me	1,19	1,85
B	2	21,10	16,00	1,97	Flu	16,30	BA-2Me	1,10	2,30
C	3	22,37	13,30	1,80	Flu	14,50	BA-2Me	1,00	2,10
D	4	19,43	16,73	2,04	Flu	16,51	BA-2Me	1,24	1,99
E	5	21,14	14,58	1,50	Flu	21,04	BA-2Me	0,50	1,88
F	6	20,23	20,16	2,36	AB-OEt	6,23	EB	1,45	2,60
G	7	22,98	18,88	2,23	AB-OEt	6,50	EB	1,71	2,82
H	8	22,16	19,65	2,40	AB	8,41	EB	6,68	1,48
I	9	17,64	14,64	2,17	AB	5,10	EB	2,30	2,60
CE-A	CE-1	18,33	18,20	1,95	Flu	16,00	BA-2Me	1,24	2,90
CE-B	CE-2	17,48	14,77	2,09	AB-OEt	9,86	EB	0,70	2,40

Таблица 2

Кат.	Пр.	d50 [мкм]	Прозв. [кг/г кат.]	BD [кг/м ³]	APS [мм]	Дисперсные вещества [%]	Mw [г/моль]	Mn [г/моль]	MWD	MI [2,16 кг]	XS [%]
A	1	18,98	31,3	371	0,436	0,10	228302	48005	4,80	7,2	2,89
B	2	21,10	37,6	409	0,551	0,15	259500	60000	4,30	10,6	1,98
C	3	22,37	35,4	397	0,526	0,29	254871	69766	3,65	7,2	2,30
D	4	19,43	35,0	417	0,454	0,55	263737	63837	4,13	13,7	2,05
E	5	21,14	33,0	384	0,546	0,11	173000	38000	4,60	9,8	1,63
F	6	20,23	26,3	410	-	-	414003	71013	5,80	-	3,90
G	7	22,98	24,5	407	-	-	416743	78660	5,30	-	2,53
H	8	22,16	28,2	358	-	-	537651	73710	7,29	1,7	4,01
I	9	17,64	19,4	381	-	-	525914	60554	8,68	-	3,08
CE-A	CE-1	18,33	12,4	326	-	-	193422	29176	6,63	-	2,50
CE-B	CE-2	17,3	399	-	-	-	405694	61216	6,63	-	3,34

Эффект второй стадии активации, предпочтительно осуществляемой с помощью этанола, можно

наблюдать при сравнении примера 1 со сравнительным примером 1 в отношении комбинации активатор/внутренний донор, BA-2ME/Flu. Насыпная плотность увеличивается, и производительность увеличивается более чем в два раза. Увеличивается M_n (меньшее количество олигомеров), и MWD является более узким.

Эффект второй стадии активации, предпочтительно осуществляемой с помощью этанола, также можно наблюдать при сравнении примера 6 со сравнительным примером 2 в отношении комбинации активатор/внутренний донор, EB/AB-OEt. Насыпная плотность увеличивается, и производительность повышается; увеличивается M_n (меньшее количество олигомеров), и MWD является более узким.

Эффект от применения этанола вместо метанола в ходе второй стадии активации также можно наблюдать при сравнении примера 8 с примером 9 в отношении комбинации активатор/внутренний донор, EB/AB. Повышается производительность; увеличивается M_n (меньшее количество олигомеров), и MWD является более узким.

Более того, из примеров можно видеть, что для контроля параметров продукта, таких как M_i, MWD и XS неожиданно можно применять температуру в ходе осуществления способа по настоящему изобретению.

Следует отметить, что температуру на этапах II, III и IV понижали от 115°C в примере 2 до 105°C в примере 3 для отдельного добавления Flu за этап II и III. Данное понижение температуры обеспечивает увеличение M_n, уменьшение MWD и увеличение XS. Следовательно, свойства полимера можно регулировать, например, путем регулирования температуры.

Раздельное (например, двухразовое или трехразовое) добавление внутреннего донора улучшает включение внутреннего донора в форму катализатора, что означает значительную экономию, связанную с использованием донора. Это обеспечивает повышение производительности, насыпной плотности, M_i и уменьшение XS. Также неожиданно M_n является более высоким (меньшее количество олигомеров) при раздельном добавлении внутреннего донора.

Это можно наблюдать, например, при сравнении примера 2 (двухразовое добавление Flu) с примером 1 (единоразовое добавление Flu). Раздельное добавление обеспечивает повышение производительности, насыпной плотности и M_n, более узкое MWD и уменьшение XS.

Это можно наблюдать, например, при сравнении примера 7 (трехразовое добавление AB-OEt) с примером 6 (двухразовое добавление AB-OEt). Трехразовое раздельное добавление обеспечивает увеличение M_n, более узкое MWD и уменьшение XS.

Неожиданно было обнаружено, что прокатализатор, полученный с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, демонстрирует высокую производительность прокатализатора, высокую насыпную плотность, узкое молекулярно-массовое распределение, повышенный показатель M_n (низкое содержание олигомеров) и небольшое количество растворимых в ксилоле веществ. Ожидаются улучшенные физические и механические свойства продукта, такие как свойства волокон, продуктов, полученных литьевым формованием, и пленок, полученных с помощью таких продуктов. Следовательно, были достигнуты одна или несколько целей настоящего изобретения.

Перечень пунктов:

1. Способ получения прокатализатора, подходящего для получения композиции на основе катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии:

стадию А) обеспечения или получения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$, где

R^4 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций;

где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

X^4 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-), предпочтительно хлорида;

z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$;

стадию В) приведения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ в контакт с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердый $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$, где:

каждый из R^1 , R^5 и R^6 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-), предпочтительно хлорида;

n находится в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно n составляет от 0 до 1 включительно;

z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$;

x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$;

стадию С) активации указанной твердой подложки, предусматривающую две подстадии:

стадию С1) - первую стадию активации, осуществляемую путем приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним первым активирующим соединением, которое представляет собой соединение, представляющее собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , и w меньше v ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; и необязательно со вторым активирующим соединением, которое представляет собой активирующий донор электронов; и

стадию С2) - вторую стадию активации, осуществляемую путем приведения активированной твердой подложки, полученной на стадии С1), в контакт с активирующим донором электронов с получением второго промежуточного продукта реакции;

стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С2), с галогенсодержащим соединением Ti, необязательно активатором, а также с по меньшей мере одним внутренним донором электронов с получением указанного прокатализатора.

2. Способ в соответствии с п.1, где стадия D) предусматривает следующие этапы:

D-I) первый этап приведения второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С2), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti, необязательно активатором и необязательно внутренним донором (его частью);

D-II) второй этап приведения продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

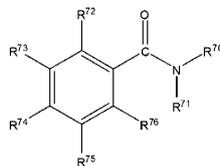
D-III) третий этап приведения продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

D-IV) необязательно четвертый этап приведения продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

где указанный внутренний донор электронов добавляют в ходе по меньшей мере одного из этапов D-I, D-II, D-III и D-IV.

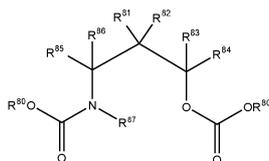
3. Способ в соответствии с любым из предыдущих пунктов, где на стадии С1) в качестве активирующего соединения, которое представляет собой алкоксид металла, применяют тетраэтоксид титана (ТЕТ), и где на стадии С1) в качестве активирующего донора электронов применяют этанол в качестве второго активирующего соединения, и где в ходе стадии С2) в качестве активирующего донора электронов применяют этанол.

4. Способ в соответствии с любым из предыдущих пунктов, где в качестве активатора применяют одно из следующего: i) сложный моноэфир, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из бутилформиата, этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата, изобутилметакрилата, этил-п-метоксибензоата, метил-п-этоксibenзоата, этил-п-этоксibenзоата, этилбензоата, метилбензоата, пропиленбензоата, этил-п-хлорбензоата, этил-п-бромбензоата, метил-п-толуата и этилнафтата, предпочтительно этилацетата, этилбензоата, бензоилхлорида, этил-п-бромбензоата, н-пропилбензоата и бензойного ангидрида, более предпочтительно этилбензоата; или ii) бензамид в соответствии с формулой X

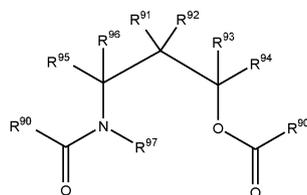


где каждый из R^{70} и R^{71} независимо выбран из водорода или алкила, и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} независимо выбран из водорода, гетероатома (предпочтительно галогенида) или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно бензамид (BA или BA-2H, $R^{70}-R^{76}=H$), N-метилбензамид (BA-NMe, $R^{70}=Me$, $R^{71}-R^{76}=H$) или N,N-диметилбензамид (BA-2Me, R^{70} , $R^{71}=Me$ и $R^{72}-R^{76}=H$)

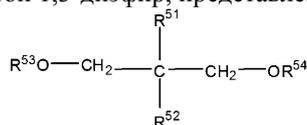
5. Способ в соответствии с любым из предыдущих пунктов, где в качестве внутреннего донора применяют одно из следующего: i) карбонат-карбаматное соединение в соответствии с формулой A



где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; каждая группа R^{80} независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода; R^{80} предпочтительно выбран из группы, состоящей из алкила, содержащего от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно представляет собой метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил, наиболее предпочтительно этил; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат (AB-OEt); или (ii) аминоксикарбонильное соединение в соответствии с формулой В



где каждая группа R^{90} независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу; каждый из R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} , R^{95} и R^{96} независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{97} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (AB); или iii) простой 1,3-диэфир, представленный формулой С,



где каждый из R^{51} и R^{52} независимо выбран из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, и каждый из R^{53} и R^{54} независимо представляет собой углеводородную группу, выбранную из, например, алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (Flu).

6. Способ в соответствии с любым из п.1-5, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют ВА-2Ме и в качестве внутреннего донора добавляют Flu.

7. Способ в соответствии с любым из п.1-5, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют EB и в качестве внутреннего донора добавляют AB-OEt.

8. Способ в соответствии с любым из п.1-5, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют EB и в качестве внутреннего донора добавляют AB.

9. Способ в соответствии с любым из п.2-8, где внутренний донор электронов добавляют двумя порциями в ходе двух этапов стадии D), при этом количество внутреннего донора разделено между двумя данными порциями в весовом отношении от 80%:20% до 20%:80%, более предпочтительно от 60%:40% до 40%:60%, наиболее предпочтительно примерно 50%:50%.

10. Способ в соответствии с любым из п.2-8, где внутренний донор электронов добавляют тремя порциями в ходе трех этапов стадии D), при этом количество внутреннего донора разделено между тремя данными порциями с весовой долей от 20% до 40% для каждой порции, причем три порции в сумме со-

ставляют 100%, при этом наиболее предпочтительно каждая порция составляет от 30 до 35% общего количества внутреннего донора.

11. Прокатализатор, полученный или получаемый с помощью способа в соответствии с любым из п.1-10.

12. Каталитическая система, содержащая прокатализатор в соответствии с п.11, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

13. Способ получения полиолефинов, предусматривающий приведение каталитической системы в соответствии с п.12 в контакт по меньшей мере с одним олефином, предпочтительно пропиленом, с получением гомополимера полипропилена, или со смесью пропилена и олефина, такого как этилен, бутен или гексен, с получением сополимера пропилена и олефина.

14. Полиолефин, предпочтительно полипропилен, получаемый с помощью способа в соответствии с п.13, или формованное изделие, содержащее указанный полиолефин.

15. Полиолефин, предпочтительно сополимер пропилена и олефина, получаемый с помощью способа в соответствии с п.13, или формованное изделие, содержащее указанный полиолефин.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения прокатализатора, подходящего для получения композиции катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает стадии:

стадию А) обеспечения или получения соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$, где

R^4 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций;

где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

X^4 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-);

z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$;

стадию В) приведения соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$ в контакт с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где

каждый из R^1 , R^5 и R^6 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или иодида (I-);

n находится в диапазоне от 0 до 4;

z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$;

x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$;

стадию С) активации указанной твердой подложки, предусматривающую две подстадии:

стадию С1) - первую стадию активации, осуществляемую путем приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним первым активирующим соединением, которое представляет собой соединение, представляющее собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , и w меньше v ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода; и со вторым активирующим соединением, которое представляет собой активирующий донор электронов; и

стадию С2) - вторую стадию активации, осуществляемую путем приведения активированной твердой подложки, полученной на стадии С1), в контакт с активирующим донором электронов, где активирующий донор электронов представляет собой этанол, с получением второго промежуточного продукта реакции;

стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С2), с галогенсодержащим соединением Ti или с галогенсодержащим соединением Ti и активатором перед добавлением внутреннего донора или одновременно с ним, а также по меньшей мере с одним внутренним донором электронов с получением указанного прокатализатора.

2. Способ по п.1, в котором

X^4 представляет собой хлорид;
 X^1 представляет собой хлорид и/или
 n составляет от 0 до 1 включительно.

3. Способ по п.1 или 2, где стадия D) предусматривает следующие этапы:

D-I) первый этап приведения второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии C2), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti, необязательно активатором и необязательно внутренним донором (его частью);

D-II) второй этап приведения продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

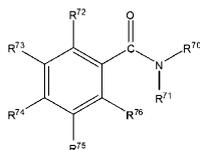
D-III) третий этап приведения продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

D-IV) необязательно четвертый этап приведения продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов (его частью);

где указанный внутренний донор электронов добавляют в ходе по меньшей мере одного из этапов D-I, D-II, D-III и D-IV.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на стадии C1) в качестве активирующего соединения, которое представляет собой алкоксид металла, применяют тетраэтоксид титана (ТЕТ), и где на стадии C1) в качестве активирующего донора электронов применяют этанол в качестве второго активирующего соединения.

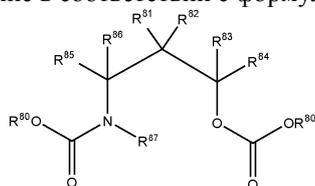
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в качестве активатора применяют одно из следующего: i) сложный моноэфир, выбранный из группы, состоящей из бутилформиата, этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата, изобутилметакрилата, этил-п-метоксибензоата, метил-п-этоксibenзоата, этил-п-этоксibenзоата, этилбензоата (ЕВ), метилбензоата, пропилбензоата, этил-п-хлорбензоата, этил-п-бромбензоата, метил-п-толуата и этилнафтата, или бензоилхлорид, или бензойный ангидрид, предпочтительно этилацетат, этилбензоат, бензоилхлорид, этил-п-бромбензоат, н-пропилбензоат или бензойный ангидрид, более предпочтительно этилбензоат; или ii) бензамид в соответствии с формулой X



где каждый из R^{70} и R^{71} независимо выбран из водорода или алкила, и каждый из R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} независимо выбран из водорода, гетероатома, предпочтительно галогенида, или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно бензамид (ВА или ВА-2Н), когда R^{70} - R^{76} =H, N-метилбензамид (ВА-НМе), когда R^{70} =Me, R^{71} - R^{76} =H, или N,N-диметилбензамид (ВА-2Me), когда R^{70} , R^{71} =Me, и R^{72} - R^{76} =H.

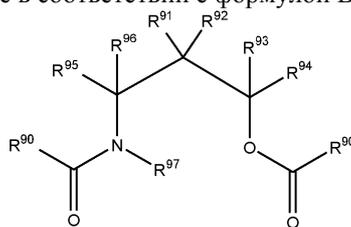
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в качестве внутреннего донора применяют одно из следующего:

i) карбонат-карбаматное соединение в соответствии с формулой А



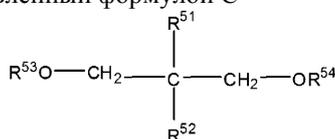
где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{87} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; каждая группа R^{80} независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода; R^{80} предпочтительно выбран из группы, состоящей из алкила, содержащего от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, еще более предпочтительно представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, 2-бутил, трет-бутил, пентил или гексил, наиболее предпочтительно - этил; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-

[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат (АВ-ОEt); или
(ii) аминокбензоатное соединение в соответствии с формулой В



где каждая группа R^{90} независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу; каждый из R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} , R^{95} и R^{96} независимо выбран из водорода или линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащей от 1 до 20 атомов углерода; R^{97} представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода; N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода; предпочтительно 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (АВ); или

iii) простой 1,3-диэфир, представленный формулой С



где каждый из R^{51} и R^{52} независимо выбран из водорода или углеводородной группы, выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, и каждый из R^{53} и R^{54} независимо представляет собой углеводородную группу, выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (Flu).

7. Способ по любому из пп.1-6, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют ВА-2Ме и в качестве внутреннего донора добавляют Flu.

8. Способ по любому из пп.1-6, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют ЕВ и в качестве внутреннего донора добавляют АВ-ОEt.

9. Способ по любому из пп.1-6, где в ходе стадии D) в качестве активатора добавляют ЕВ и в качестве внутреннего донора добавляют АВ.

10. Способ по любому из пп.3-9, где внутренний донор электронов добавляют двумя порциями в ходе двух этапов стадии D), при этом количество внутреннего донора разделено между двумя данными порциями в весовом отношении от 80%:20% до 20%:80%, более предпочтительно от 60%:40% до 40%:60%, наиболее предпочтительно примерно 50%:50%.

11. Способ по любому из пп.3-9, где внутренний донор электронов добавляют тремя порциями в ходе трех этапов стадии D), при этом количество внутреннего донора разделено между тремя данными порциями с весовыми долями от 20 до 40% для каждой порции, причем три порции в сумме составляют 100%, при этом наиболее предпочтительно каждая порция составляет от 30 до 35% общего количества внутреннего донора.

