

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040104**(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2022.04.20**

**(21)** Номер заявки  
**201990807**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2017.06.19**

**(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)** 16191492.4; 62/469,594

**(32)** 2016.09.29; 2017.03.10

**(33)** EP; US

**(43)** 2019.09.30

**(86)** PCT/EP2017/064951

**(87)** WO 2018/059750 2018.04.05

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

**(72)** Изобретатель:  
**Моман Ахлак, Сиддикьюи Инаамул**  
**Хак, Падманабхан Судхакар Р. (NL),**

**Аль-Хумайдан Осама, Аль-Энази**  
**Хайтам (SA)**

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

**(56)** WO-A1-2013124063  
WO-A1-2015185489  
WO-A1-2015091983  
WO-A1-2015091984  
US-A1-2011269928  
US-A1-2013225398  
US-A1-2015299346

**(57)** Изобретение относится к способу получения прокатализатора, подходящего для получения композиции катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ включает следующие стадии: стадию А) обеспечения или получения соединения, имеющего формулу  $R^4_zMgX^{4-2z}$ , где  $R^4$  независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;  $X^4$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );  $z$  находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е.  $0 < z < 2$ ; стадию В) приведения соединения  $R^4_zMgX^{4-2z}$ , полученного на 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  $Mg(OR^1)_xX^{1-2x}$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^5$  и  $R^6$  независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;  $X^1$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );  $n$  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 D) осуществления реакции первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), или второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий: D-I) на первом этапе приведение первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В) или С), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и с активатором; D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti; D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti; где каждый из указанного по меньшей мере одного внутреннего донора электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов D-I), D-II) и D-III), с получением указанного прокатализатора.

**040104 B1**

**040104**

**B1**

### Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения прокатализатора для полимеризации олефинов, содержащего активатор и внутренний донор. 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, как правило, 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), предусматривающее 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, насыщенную 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 следующие стадии:

стадию А) обеспечения или получения соединения Гриньяра;

стадию В) приведения соединения Гриньяра в контакт с алкокси- или арилалкоксисилановым соединением с получением твердой подложки;

стадию С) необязательно приведения полученной твердой подложки в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением; а также

стадию D) осуществления реакции (активированной) подложки с галогенсодержащим соединением Ti в качестве обладающего каталитической активностью соединения, активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов за несколько подстадий, где внутренний донор добавляют порциями в ходе по меньшей мере двух указанных этапов с получением прокатализатора.

Первый аспект 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 или 2 формулы изобретения. Данный способ предусматривает раздельное добавление внутреннего донора.

Второй аспект настоящего изобретения представлен в п.13 или 14 формулы изобретения. Данный способ предусматривает пониженную температуру в процессе добавления активатора и необязательно внутреннего донора и/или предусматривает увеличенное время перемешивания в течение этапов I и/или II титанирования стадии D) получения прокатализатора.

Данные аспекты и варианты осуществления будут описаны более подробно ниже.

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 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<sup>-</sup>), хлорид (Cl<sup>-</sup>), бромид (Br<sup>-</sup>) или иодид (I<sup>-</sup>).

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 являются 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  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  ( $R^4$ ,  $z$  и  $X^{4-2-z}$  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 момеры.

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 подвергнуть 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 или вторым аспектами настоящего изобретения.

Преимущество настоящего изобретения 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) необязательно приведения полученной твердой подложки в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением; а также стадию D) осуществления реакции (активированной) подложки с галогенсодержащим соединением  $Ti$  в качестве обладающего каталитической активностью соединения, активатором и по меньшей мере одним внутренним донором элек-

тронов за несколько подстадий, где внутренний донор добавляют порциями в ходе по меньшей мере двух указанных этапов с получением прокатализатора. Каждая из данных стадий раскрыта более подробно ниже. Данные стадии показаны в пп.1 и 10 формулы изобретения для первого и второго аспектов настоящего изобретения.

Предпочтительно прокатализатор типа Циглера-Натта в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением получают с помощью способа, подобного способу, описанному в ЕР 202716 В11. 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): необязательно активация указанной твердой подложки, полученной в фазе I, с применением одного или нескольких активирующих соединений с получением активированной твердой подложки (стадия С);

фаза III): приведение указанной твердой подложки, полученной в фазе I, или указанной активированной твердой подложки, полученной в фазе II, в контакт с обладающим каталитической активностью соединением, активатором и по меньшей мере 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 ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) 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 и фенил,  $z = 1$ , и  $X = Cl$ . Стадия А), в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, стр. 15, строка 14 - стр. 16, строка 28, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Стадия В) включает приведение соединения  $R^4_zMgX^{4-2z}$  (где  $R^4$  и  $X^4$  являются такими же, как выше) в контакт с силановым соединением,  $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ , с получением первого промежуточного продукта реакции, который представляет собой твердый  $Mg(OR^1)_xX^{1-2x}$ , 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 ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодида ( $I^-$ ), предпочтительно хлорида;  $z$  находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е.  $0 < z < 2$ . Предпочтительно тетраэтоксисилан (TES;  $R^5$  представляет собой этил, и  $n = 0$ ) применяют в ходе стадии В) в качестве силанового соединения с получением  $Mg(OR^1)_xX^{1-2x}$ , 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, стр. 16, строка 30 - стр. 22, строка 25, весь раздел которой включен в

данный документ посредством ссылки. Предпочтительно в ходе стадии А) применяют бутил-Гриньяр.

Фаза II. Активация указанной твердой подложки для катализатора (стадия С).

Данная стадия активации указанной твердой подложки для катализатора является необязательной стадией, которая не является необходимой, но является предпочтительной в настоящем изобретении. Данная фаза может включать один или несколько этапов.

Стадия С) относится к активации твердого соединения магния, и данная стадия, в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, стр. 23, строка 3 - стр. 28, строка 14, весь раздел которого включен в данный документ посредством ссылки. 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 С) включает необязательно приведение твердой подложки, полученной на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и соединениями, представляющими 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 второго промежуточного 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  $w < v$ , 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. Предпочтительно в качестве активирующего донора электронов применяют спирт, такой как метанол или этанол, при этом более предпочтительным является этанол. Предпочтительно в качестве алкоксида металла применяют соединение, где  $M^1 = Ti$ ,  $w = 0$ ;  $R^2 =$  этил, т.е. тетраэтоксид титана (TET). В предпочтительном варианте осуществления применяют комбинацию как активирующего донора электронов, так и соединения, представляющего собой алкоксид металла, т.е. TET и этанол.

В одном варианте осуществления стадия С) предусматривает стадию активации с помощью активирующего донора электронов и соединения, представляющего собой алкоксид металла формулы  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ , предпочтительно метанола или этанола, наиболее предпочтительно этанола в качестве активирующего донора электронов и тетраэтоксид титана (TET) в качестве соединения, представляющего собой алкоксид металла. Этанол является предпочтительным по сравнению с метанолом вследствие токсичности метанола.

Фаза III. Получение прокатализатора.

Стадия D) включает осуществление реакции первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии В) или С), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов, за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии В) или С), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и необязательно с порцией внутреннего донора электронов;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

D-IV) необязательно на четвертом этапе: приведение продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

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

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

Фаза III 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  $TiCl_4$  на всех этапах стадии D). Частицы катализатора можно добавлять сначала с последующим добавлением активатора и/или донора на любом из этапов.

Обладающее каталитической активностью соединение.

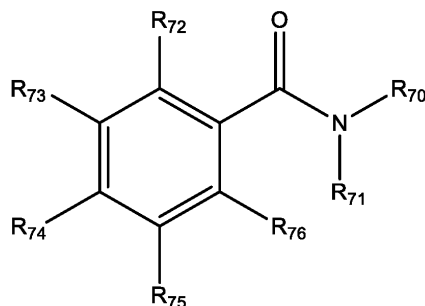
Стадия D) включает на всех подстадиях осуществление реакции твердой (активированной) подлож-

ки с галогенидом переходного металла (например, галогенидом титана, галогенидом хрома, галогенидом гафния, галогенидом циркония, галогенидом ванадия), но предпочтительно с галогенидом титана, например с  $TiX_4$ , где X представляет собой хлорид или фторид, предпочтительно хлорид. Стадия D (также называемая стадией III)) описана подробно в WO 2015091984 A1, стр. 29, строка 28 - стр. 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Активатор.

Активатор добавляют 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 моноэфиры. Каждый из них будет рассмотрен ниже.

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



Каждый из  $R^{70}$  и  $R^{71}$  независимо выбран из водорода или алкила. Предпочтительно указанный алкил содержит от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода. Более предпочтительно каждый из  $R^{70}$  и  $R^{71}$  независимо выбран из водорода или метила.

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. Указанная углеводородная группа может быть линейной, разветвленной или циклической. Указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной. Указанная углеводородная группа может содержать один или несколько гетероатомов. Предпочтительно указанная углеводородная группа содержит от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода.

Подходящие неограничивающие примеры "бензамидов" включают бензамид (как  $R^{70}$ , так и  $R^{71}$  представляют собой водород, и каждый из  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  представляет собой водород), также обозначенный как BA-2H, или метилбензамид ( $R^{70}$  представляет собой водород;  $R^{71}$  представляет собой метил, и каждый из  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  представляет собой водород), также обозначенный как BA-HMe, или диметилбензамид ( $R^{70}$  и  $R^{71}$  представляют собой метил, и каждый из  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  представляет собой водород), также обозначенный как BA-2Me. Другие примеры включают моноэтилбензамид, диэтилбензамид, метилэтилбензамид, 2-(трифторметил)бензамид, N,N-диметил-2-(трифторметил)бензамид, 3-(трифторметил)бензамид, N,N-диметил-3-(трифторметил)бензамид, 2,4-дигидрокси-N-(2-гидроксиэтил)бензамид, N-(1H-бензотриазол-1-илметил)бензамид, 1-(4-этилбензоил)пиперазин, 1-бензоилпиперидин.

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, стр. 42, строка 12 - стр. 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, стр. 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-этоксibenзоат, этил-п-этоксibenзоат, этилбензоат, метилбензоат, пропилбензоат, этил-п-хлорбензоат, этил-п-бромбензоат, метил-п-толуат и этилнафат; предпочтительно этилацетата, этилбен-

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

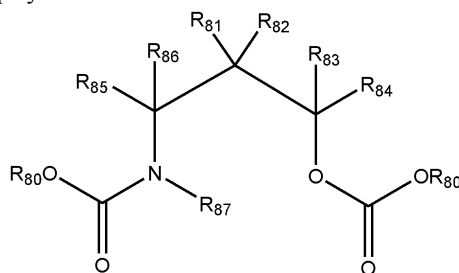
Внутренние доноры.

В ходе стадии D) также присутствует внутренний 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



Формула 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.

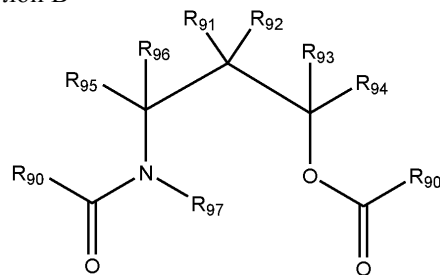
В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II, III и IV добавляют AB-OEt в качестве внутреннего донора тремя порциями, причем каждая порция имеет весовую долю от 30 до 35%, при этом три порции в сумме составляют 100%.

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 АВ-ОEt 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 осуществления 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), TET и этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  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), сначала на стадии С) применяют TET и этанол, а затем этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  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), TET и этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  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 одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют аминокбензоатное соединение в соответствии с формулой В



Формула В

где каждая группа  $\text{R}^{90}$  независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу; каждый  $\text{R}^{91}$ ,  $\text{R}^{92}$ ,  $\text{R}^{93}$ ,  $\text{R}^{94}$ ,  $\text{R}^{95}$ ,  $\text{R}^{96}$  и  $\text{R}^{97}$  независимо 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; 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, а внутренний донор добавляют в ходе этапов II и III, а также необязательно IV. Предпочтительно указанный активатор представляет собой сложный моноэфир, и внутренний донор представляет собой аминокбензоат. 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, и III, и IV.

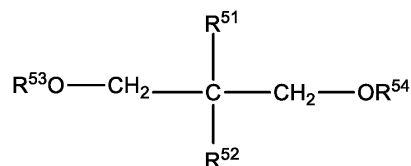
В одном варианте осуществления в ходе этапа I стадии D) добавляют EB в качестве активатора, и при этом в ходе этапов II и III добавляют АВ в качестве внутреннего донора двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 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), TET и этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); EB применяют в качестве активатора на ста-

дии 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), ТЕТ и этанол сначала применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); ЕВ 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 А), TES применяют на стадии В), ТЕТ и этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); ЕВ 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 С) применяют ТЕТ и этанол, а затем этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); ЕВ применяют в качестве активатора на стадии D-I), АВ применяют в качестве внутреннего донора на этапах II, III и IV.

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



Формула С

где каждый из  $\text{R}^{51}$  и  $\text{R}^{52}$  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  $\text{R}^{53}$  и  $\text{R}^{54}$  независимо представляет собой углеводородную группу, выбранную, например, из алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций. Указанная углеводородная группа  $\text{R}^{53}$ - $\text{R}^{54}$  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 представляет собой 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, и внутренний донор представляет собой простой 1,3-диэфир. В конкретном варианте осуществления активатор ВА-2Ме 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 ВА-2Ме 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 ВА-2Ме, 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%, где две порции в сумме равняются 100%.

В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), ТЕТ и этанол применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); ВА-2Ме применяют в качестве активатора на стадии D-I), Flu применяют в качестве внутреннего донора на этапах I и II. В особом варианте осуществления бутилмагний Гриньяра применяют на стадии А), TES применяют на стадии В), ТЕТ и этанол сначала применяют на стадии С),  $\text{TiCl}_4$  применяют в качестве обладающего каталитической активностью соединения на всех этапах стадии D); ВА-2Ме применяют в качестве активатора на стадии D-I), Flu применяют в качестве внутреннего донора на этапах I и II.

#### 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, стр. 59, строка 1 - стр. 60, строка 30, ко-

торая 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 до приблизительно 99,9 мол.% первого внешнего донора и от приблизительно 99,9 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  $\text{R}^c$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода,  $\text{R}^d$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, или представляет собой атом водорода, и  $\text{R}^e$  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 стр. 61, строка 26 - стр. 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:  $\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n-m}(\text{R}^{12})_m$  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, стр. 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, стр. 67, строка 24 - стр. 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, н-пропилтриметоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диметиламинотриэтоксисилан и одну или несколько их комбинаций. Предпочтительно внешний донор представляет собой алкилалкоксисилан в соответствии с формулой IV (предпочтительно н-пропилтриметоксисилан или н-пропилтриэтоксисилан), или циклогексилметилдиметоксисилан, или другой диалкилдиалкоксисилан.

В одном варианте осуществления данного аспекта на этапе D-I) температура, при которой осуществляют приведение в контакт, составляет от  $-30^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ , или от 0 до  $100^\circ\text{C}$ , или от 10 до  $60^\circ\text{C}$ ; и длительность приведения в контакт составляет от 10 до 150 мин или от 40 до 100 мин. Затем осуществляют перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$  или от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин или от 40 до 100 мин; и температура добавления в ходе данного первого этапа составляет от 0 до  $40^\circ\text{C}$ , или от 20 до  $30^\circ\text{C}$ , или  $25^\circ\text{C}$ ; на этапе D-II) полученную реакционную смесь перемешивают при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$  или от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин или от 40 до 100 мин; на этапе D-III) полученную реакционную смесь перемешивают при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$  или от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, или от 20 до 80 мин; на этапе D-IV) полученную реакционную смесь перемешивают при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$  или от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин или от 20 до 80 мин.

Способ получения прокатализатора, предусматривающий низкую температуру добавления и более длительное время перемешивания на стадии D).

В другом аспекте 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 соединения  $R_z^4MgX_{2-z}^4$ , где  $R^4$ ,  $X^4$  и  $z$  описаны выше;

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

стадию С) необязательно приведения твердой подложки, полученной на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и соединениями, представляющими 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 второго промежуточного продукта реакции; где  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , и  $v$ , и  $w$  описаны выше;

стадию D) осуществления реакции первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии В) или С), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии В) или С), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и необязательно с внутренним донором электронов при температуре, составляющей от  $-30^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 0 до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от 10 до  $60^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин, а затем перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин; при этом предпочтительно температура добавления в ходе данного первого этапа составляет от 0 до  $40^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от 20 до  $30^\circ\text{C}$ , например  $25^\circ\text{C}$ ;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 40 до 100 мин;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 20 до 80 мин;

D-IV) необязательно на четвертом этапе приведение продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 90 до  $120^\circ\text{C}$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 20 до 80 мин; с получением указанного прокатализатора.

В одном варианте осуществления температура добавления компонентов в ходе этапа I стадии D) составляет от 0 до  $40^\circ\text{C}$ , например от 20 до  $30^\circ\text{C}$ , например,  $25^\circ\text{C}$ .

В одном варианте осуществления смесь с этапа I стадии D) перемешивают при температуре добавления в течение периода времени от 10 до 150 мин, предпочтительно от 20 до 100 мин, например от 40 до 90 мин, например, 60 мин, после чего температуру повышают.

В особом варианте осуществления стадии D) в ходе этапа I добавление осуществляют при температуре, составляющей от 20 до  $30^\circ\text{C}$ , и затем полученное перемешивают в течение периода времени от 40 до 90 мин, затем температуру повышают до значения от 90 до  $120^\circ\text{C}$  и затем полученное перемешивают в течение периода времени от 40 до 90 мин; в ходе этапа II компоненты добавляют при температуре от 90 до  $120^\circ\text{C}$  и затем перемешивают в течение периода времени от 40 до 80 мин; в ходе этапа III компоненты добавляют при температуре от 90 до  $120^\circ\text{C}$  и затем перемешивают в течение периода времени от 20 до 60 мин; в ходе этапа IV компоненты добавляют при температуре от 90 до  $120^\circ\text{C}$  и затем перемешивают в течение периода времени от 20 до 60 мин.

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

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

В конкретном варианте осуществления в случае применения комбинации EB и AB этап I проводят с добавлением EB при температуре, составляющей  $25^\circ\text{C}$ , осуществляют нагревание до температуры реак-

ции, 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 данного аспекта стадию II) проводят с применением этанола в качестве активирующего донора электронов. В одном варианте осуществления данного аспекта стадию II) проводят с применением активирующего донора электронов и соединения, представляющего собой алкоксид металла формулы  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ , в ходе стадии II), предпочтительно этанола в качестве активирующего донора электронов и тетраэоксида титана (TET) в качестве соединения, представляющего собой алкоксид металла. В одном варианте осуществления данного аспекта внутренний донор добавляют по меньшей мере за два этапа стадии D) или за три этапа стадии D).

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(е) донор(ы) 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" 2<sup>nd</sup> edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005, гл. 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, стр. 70, строка 15 10 - стр. 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, стр. 71, строка 25 - стр. 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, стр. 72, строка 28 - стр. 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  $\alpha$ -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, стр. 73, строки 6-23 и 25-34 и стр. 74, строка 26 - стр. 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 до приблизительно 10 вес.%, или от приблизительно 0,5 до приблизительно 8 вес.%, или от 1,0 до 6 вес.%. Про-

изводительность предпочтительно составляет от приблизительно 1 до приблизительно 100 кг/г/ч или от приблизительно 20 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 масложировой продукции/маргарина, и стаканы для молочных продуктов.

Настоящее изобретение далее подробно раскрыто с помощью следующих неограничивающих примеров.

#### Примеры

Пример 1 [без соответствия с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения].

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 на уровне 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 бутил-магния 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 (мини-смеситель) объемом 0,45 мл, оснащенное мешалкой и рубашкой. Мини-смеситель охлаждали до 5°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке мини-смесителя. Скорость перемешивания в мини-смесителе 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). Получение второго промежуточного продукта реакции.

Активация подложки.

Стекланную 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 тетраэоксида титана ( $\text{ТЕТ}/\text{Мг}=0,1$ ) в 20 мл гептана в течение 1 ч.

Обеспечивали медленное нагревание взвеси до 30°C в течение периода времени, составляющего 30 мин, и ее выдерживали при данной температуре в течение еще 2 ч. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт С реакции; активированная подложка), который промывали один раз с помощью 500 мл гептана при 30°C и высушивали путем продувания азотом.

Стадия D). Получение прокатализатора А.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетрахлорида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г первой активированной подложки в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор добавляли 0,89 г N,N-диметилбензамида (молярное отношение  $\text{ВА-2Me}/\text{Мг}=0,15$ ) в 4 мл хлорбензола через 10 мин и в реактор добавляли 1,0 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение  $\text{Flu}/\text{Мг}=0,1$ ) в 3 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 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 IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетрахлорида 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 [без соответствия с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора В.

Пример 2 проводили так же, как и пример 1, за исключением того, что этапы II, III и IV получения прокатализатора В проводили при 105°C вместо 115°C. Состав полученного твердого прокатализатора В приведен в табл. 1.

Пример 3 [в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора С.

Стадии А)-С) проводят так же, как и 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 тетрахлорида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г первой активированной подложки 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  $\text{ВА-2Me}/\text{Мг} = 0,15$ ) в 4 мл хлорбензола через 10 мин и в реактор добавляли 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение  $\text{Flu}/\text{Мг} = 0,05$ ) в 3 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). Затем в реактор добавляли 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена (молярное отношение  $\text{Flu}/\text{Мг} = 0,05$ ) в 3 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 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 IV получения прокатализатора.

В реактор добавляли смесь тетрахлорида 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 С приведен в табл. 1.

Пример 4 [в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора D.

Пример 4 проводили так же, как и пример 3, за исключением того, что на этапе I получения прокатализатора применяли 0,7 г вместо 0,5 г 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорена и на этапе II получения прокатализатора 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 [в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения]

Получение прокатализатора E.

Стадии A)-C) проводят 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 тетрахлорида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г второй активированной подложки в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор добавляли 1,78 мл этилбензоата, EB (EB/Mg = 0,30) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. 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 тетрахлорида 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 тетрахлорида 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 тетрахлорида 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 E приведен в табл. 1.

Пример 6 [в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения; в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора F.

Стадии A)-C) проводят 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 тетрахлорида титана, затем в реактор добавляли 5,5 г активированной один раз подложки в 15 мл гептана при 25°C. Затем в реактор добавляли 1,78 мл этилбензоата, EB (EB/Mg = 0,30) в 4 мл хлорбензола через 10 мин. 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 тетрахлорида 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 тетрахлорида 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 тетрахлорида 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 F приведен в табл. 1.

Пример 7 [без соответствия с первым аспектом настоящего изобретения; без соответствия со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора G.

Стадия A'). Стадия образования реактива Гриньяра.

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 простом 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 (мини-смеситель) охлаждали до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке мини-смесителя. Длительность введения составляла 360 мин. Скорость перемешивания в мини-смесителе 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 (d90-d10)/d50=0,5.

Стадия C'). Получение второго промежуточного продукта реакции.

Активация подложки.

Активацию подложки проводили, как описано в примере IV патентного документа WO 2007134851, 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 B'), 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 200°C в течение 30 мин добавляли раствор 0,79 мл тетраэтоксид титана (TET/Mg=0,1) в 20 мл гептана в течение 1 ч.

Обеспечивали медленное нагревание взвеси до температуры не более 300°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), кото-

рый промывали один раз с помощью 90 мл гептана при 300°C.

Стадия D'). Получение прокатализатора.

Этап I получения прокатализатора.

Реактор объемом 250 мл вносят в атмосферу азота и в него добавляют 125 мл тетрахлорида титана. Реактор при перемешивании нагревают до 90°C и при перемешивании добавляют в него суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированной подложки в 15 мл гептана. Затем в реактор добавляют N,N-диметилбензамид (молярное отношение BA-2Me/Mg = 0,15) в 2 мл хлорбензола. Затем добавляют 9,9-бис-метоксиметил-9H-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.

Затем 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.

Затем 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 на уровне 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.

Затем 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 на уровне 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 прокатализатора G приведен в табл. 1.

Пример 8 [в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения; без соответствия со вторым аспектом настоящего изобретения].

Получение прокатализатора H.

Стадии A'), B') и C') проводили как в примере 7. Стадию D') проводят следующим образом.

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 (стадия 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 (молярное отношение EB/Mg = 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.

Затем добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C. Затем добавляли 0,55 г внутреннего донора, 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамата (молярное отношение AB-OEt/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.

Затем добавляли смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживали при 115°C. Затем добавляли 0,44 г полученного внутреннего донора, 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамата (молярное отношение AB-OEt/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.

Затем 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, суспендированный в гептане.

Состав полученного твердого прокатализатора Н приведен в табл. 1.

Полимеризация пропилена с применением прокатализаторов А-Н.

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 1 ч. 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 | Активатор [%] | EtO [%] |
|------|-----|-----------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------------|---------|
| A    | 1   | 19,17     | 16,78  | 2,17   | Flu    | 15,45  | BA-2Me    | 1,28          | 1,92    |
| G    | 7   | 18,33     | 18,20  | 1,95   | Flu    | 16,00  | BA-2Me    | 1,24          | 2,90    |
| B    | 2   | 17,70     | 18,20  | 2,10   | Flu    | 14,60  | BA-2Me    | 0,87          | 2,50    |
| C    | 3   | 17,78     | 18,10  | 1,79   | Flu    | 17,70  | BA-2Me    | 1,10          | 2,90    |
| D    | 4   | 16,81     | 17,40  | 2,11   | Flu    | 19,11  | BA-2Me    | 0,86          | 2,33    |
| E    | 5   | 20,55     | 19,00  | 1,82   | AB-OEt | 3,09   | EB        | 0,92          | 2,70    |
| H    | 8   | 17,48     | 14,77  | 2,09   | AB-OEt | 9,86   | EB        | 0,70          | 2,40    |
| F    | 6   | 21,95     | 21,73  | 2,29   | AB-OEt | 2,83   | EB        | 1,02          | 2,75    |

Таблица 2

| Кат. | Пр. | Прод. [кг/г кат.] | BD [кг/м³] | APS [мм] | Дисперсные вещества [%] | Mw [г/моль] | Mn [г/моль] | MWD  | MI [2,16 кг] | XS [%] |
|------|-----|-------------------|------------|----------|-------------------------|-------------|-------------|------|--------------|--------|
| A    | 1   | 24,6              | 371        |          |                         | 243607      | 55057       | 4,40 | 10,9         | 3,11   |
| G    | 7   | 12,4              | 326        | -        | -                       | 193422      | 29176       | 6,63 | -            | 2,50   |
| B    | 2   | 24,5              | 369        | 0,494    | 0,05                    | 291000      | 54000       | 5,40 | 13,9         | 2,85   |
| C    | 3   | 27,0              | 395        | 0,483    | 0,19                    | 275401      | 65878       | 4,20 | 13,3         | 2,07   |
| D    | 4   | 25,0              | 383        | 0,512    | 0,10                    | 255456      | 57222       | 4,46 | 13,7         | 1,92   |
| E    | 5   | 21,2              | 400        | 0,523    | 0,09                    | 411556      | 82082       | 5,00 | 2,09         | 2,87   |
| H    | 8   | 17,3              | 399        | -        | -                       | 405694      | 61216       | 6,63 | -            | 3,34   |
| F    | 6   | 22,5              | 401        | 0,502    | 0,24                    | 385528      | 81882       | 4,65 | 2,92         | 3,14   |

Эффект от пониженной температуры в течение добавления доноров в ходе этапа I замечен при сравнении примеров 1-4 с примером 7 (который является сравнительным примером). Производительность катализатора увеличивается более чем в два раза, с 12,4 до значения от 24,5 до 27,0. Насыпная плотность увеличивается с 326 до значения от 369 до 395. MWD понижается с 6,63 до значения от 4,20 до 5,40. Mn увеличивается в два раза с 29176 до значения от 54000 до 65878, следовательно, присутствует меньшее количество олигомеров. Таким образом, достигается одна или несколько целей настоящего изобретения: высокая производительность катализатора, высокая насыпная плотность, узкое молекулярно-массовое распределение, повышенный показатель Mn (низкое содержание олигомеров) и низкое содержание 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.

При сравнении примера 1 с примером 7 (сравнительным) можно видеть, что низкая температура добавления реагентов на этапе I стадии D (25°C в примере 1 по сравнению с 90°C в примере 7), а также более длительное время перемешивания на этапе II стадии D (60 мин в примере 1 по сравнению с 30 мин в примере 7) обеспечивают удвоение производительности (с 12,4 до 24,6), увеличение насыпной плотности (с 326 до 371), увеличение Mw и Mn и уменьшение MWD (с 6,63 до 4,40).

При сравнении примера 5 с примером 8 можно видеть, что низкая температура добавления реагентов на этапе I стадии D) (25°C в примере 5 по сравнению со 100°C в примере 8), а также более длительное время перемешивания на этапе I стадии D) (90 мин в примере 5 по сравнению с 60 мин в примере 8)

обеспечивают увеличение производительности (с 17,3 до 21,2), увеличение Мп (меньшее количество олигомеров) и более узкое MWD (с 6,63 до 5,00), а также более низкое XS (с 3,34 до 2,87).

Более того, из настоящего изобретения можно сделать вывод, что неожиданно температуру в ходе осуществления способа можно применять для контроля параметров продукта, таких как Мп, MWD и XS. Следует отметить, что температуру на этапах II, III и IV понижали от 115°C в примере 1 до 105°C в примере 2. Это обеспечивает следующее. MWD является более высоким (5,4 по сравнению с 4,4); Мп является более высоким (13,9 по сравнению с 10,6); и XS является более низким (2,85 по сравнению с 3,11).

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, Мп и уменьшение XS. Также неожиданно Мп является более высоким (меньшее количество олигомеров) при раздельном добавлении внутреннего донора.

При сравнении примера 3 (половина Flu на этапе I и половина Flu на этапе II) с примером 1 (весь Flu на этапе I, общее количество такое же) можно видеть следующие эффекты. Производительность является более высокой (27,0 по сравнению с 24,6); насыпная плотность является более высокой (395 по сравнению с 371); Мп является более высоким (13,3 по сравнению с 10,9); и XS является более низким (2,07 по сравнению с 3,11). Раздельное добавление обеспечивает увеличение включения Flu в катализатор с 15,45 до 17,7%.

При сравнении примера 6 (трехразовое добавление АВ-ОEt) с примером 5 (двухразовое добавление АВ-ОEt) можно видеть следующие эффекты. Производительность является немного более высокой (22,5 по сравнению с 21,2); Мп является более высоким (2,92 по сравнению с 2,09); MWD является более низким (4,65 по сравнению с 5,00).

Неожиданно было обнаружено, что прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением демонстрирует высокую производительность прокатализатора, высокую насыпную плотность, узкое молекулярно-массовое распределение, повышенный показатель Мп (низкое содержание олигомеров) и низкое содержание 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.

## 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, имеющего формулу  $R^4_zMgX^4_{2-z}$ , где

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

$X^4$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

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

стадию В) приведения соединения  $R^4_zMgX^4_{2-z}$ , полученного на 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 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксиарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

$X^1$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

$n$  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 D) осуществления реакции первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и с активатором;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсо-

держащим соединением Ti;

где каждый из указанного по меньшей мере одного внутреннего донора электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов D-I), D-II) и D-III), с получением указанного прокатализатора.

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

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

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

$X^4$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

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

стадию В) приведения соединения  $R^4_zMgX^4_{2-z}$ , полученного на 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 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

$X^1$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

$n$  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) приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, образованным активирующим донором электронов и соединением, представляющим 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 второго промежуточного продукта реакции; где  $M^1$  представляет собой металл Ti, Zr, Hf, Al или Si;  $M^2$  представляет собой металл, представляющий собой Si;  $v$  представляет собой валентность  $M^1$  или  $M^2$ , и  $w < v$ ; 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 является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии С), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и с активатором;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti;

где каждый из указанного по меньшей мере одного внутреннего донора электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов D-I), D-II) и D-III) с получением указанного прокатализатора.

3. Способ по п.1 или 2, в котором

$X^4$  представляет собой хлорид;

$X^1$  представляет собой хлорид; и/или

$n$  составляет от 0 до 1 включительно.

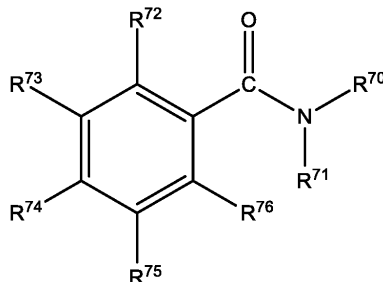
4. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий на стадии D) четвертый этап D-IV) приведение продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где внутренний донор электронов добавляют двумя порциями, при этом количество внутреннего донора электронов 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%.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где внутренний донор электронов добавляют тремя порциями, причем количество внутреннего донора электронов разделено между тремя данными порциями с весовой долей от 20 до 40% для каждой порции, при этом три порции в сумме составляют 100%,

наиболее предпочтительно каждая порция составляет от 30 до 35% общего количества внутреннего донора.

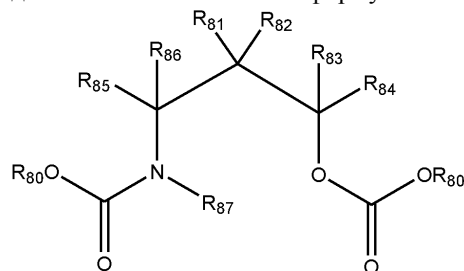
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где активатор представляет собой одно из следующего: i) сложный моноэфир, выбранный из группы, состоящей из бутилформиата, этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата, изобутилметакрилата, этил-п-метоксибензоата, метил-п-этоксibenзоата, этил-п-этоксibenзоата, этилбензоата, метилбензоата, пропиленбензоата, этил-п-хлорбензоата, этил-п-бромбензоата, метил-п-толуата и этилнафта, или бензоилхлорид, или бензойный ангидрид, предпочтительно этилацетат, этилбензоат, бензоилхлорид, этил-п-бромбензоат, н-пропиленбензоат или бензойный ангидрид, более предпочтительно этилбензоат; или ii) бензамид в соответствии с формулой X



где каждый из  $R^{70}$  и  $R^{71}$  независимо представляет собой водород или алкил, и каждый из  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$  и  $R^{76}$  независимо представляет собой водород, гетероатом, предпочтительно галогенид, или углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аларкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно бензамид (BA или BA-2H), когда  $R^{70}$ - $R^{76}$  = H, N-метилбензамид (BA-HMe), когда  $R^{70}$  = Me,  $R^{71}$ - $R^{76}$  = H, или N,N-диметилбензамид (BA-2Me), когда  $R^{70}$ ,  $R^{71}$  = Me, и  $R^{72}$ - $R^{76}$  = H.

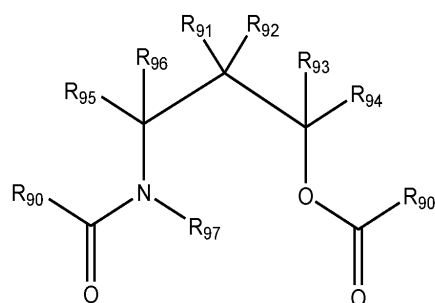
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где внутренний донор электронов представляет собой одно из следующего:

i) карбонат-карбаматное соединение в соответствии с формулой A



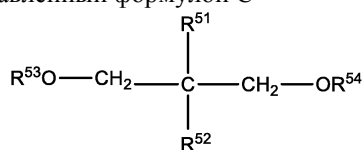
где  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^{84}$ ,  $R^{85}$  и  $R^{86}$  являются одинаковыми или различными и независимо представляют собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аларкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 20 атомов углерода;  $R^{87}$  представляет собой водород или линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аларкильных, 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, аларкильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода;  $R^{80}$  предпочтительно представляет собой алкил, содержащий 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); или

ii) аминокислотное соединение в соответствии с формулой B



где каждая группа  $R^{90}$  независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу;  $R^{91}$ ,  $R^{92}$ ,  $R^{93}$ ,  $R^{94}$ ,  $R^{95}$ ,  $R^{96}$  и  $R^{97}$  являются одинаковыми или различными и независимо представляют собой водород или 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 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); или

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



где каждый из  $R^{51}$  и  $R^{52}$  независимо представляет собой водород или углеводородную группу, выбранную 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 алкильной, алкенильной, арильной, аралкильной, алкоксикарбонильной или алкиларильной групп и одной или нескольких их комбинаций; при этом 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 указанный простой 1,3-диэфир в соответствии с формулой C представляет собой 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (Flu).

9. Способ по любому из пп.1-8, где в ходе этапа I стадии D) в качестве активатора добавляют N,N-диметилбензамид, и при этом в ходе этапов I и II в качестве внутреннего донора электронов добавляют 9,9-бис(метоксиметил)флуорен двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 100%.

10. Способ по любому из пп.1-8, где в ходе этапа I стадии D) в качестве активатора добавляют этилбензоат, и причем в ходе этапов II и III в качестве внутреннего донора электронов добавляют 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, причем две порции в сумме составляют 100%, или где в ходе этапа I стадии D) в качестве активатора добавляют этилбензоат, и причем в ходе этапов II, III и IV в качестве внутреннего донора электронов добавляют 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат тремя порциями, при этом каждая порция имеет весовую долю от 20 до 40%, предпочтительно от 30 до 35%, где три порции в сумме составляют 100%.

11. Способ по любому из пп.1-8, где в ходе этапа I стадии D) в качестве активатора добавляют этилбензоат, и причем в ходе этапов II и III в качестве внутреннего донора электронов добавляют 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат двумя порциями, при этом каждая порция представлена в весовом отношении от 60%:40% до 40%:60%, при этом две порции в сумме составляют 100%.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию C) проводят с применением активирующего донора электронов и соединения, представляющего собой алкоксид металла формулы  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ , предпочтительно с применением этанола в качестве активирующего донора электронов и тетраэтоксид титана (TET) в качестве соединения, представляющего собой алкоксид металла.

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

стадию A) обеспечения или получения соединения  $R_z^4MgX^{4-2z}$ , где

$R^4$  независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную 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 представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

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

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

каждый из  $R^1$ ,  $R^5$  и  $R^6$  независимо 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;

$X^1$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

$n$  находится в диапазоне от 0 до 4;

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

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

стадию D) осуществления реакции первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), с галогенсодержащим соединением  $Ti$ , с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт с галогенсодержащим соединением  $Ti$  и с активатором при температуре, составляющей от 0 до  $40^\circ C$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин, а затем перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ C$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением  $Ti$  и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ C$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением  $Ti$  и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до  $140^\circ C$ , в течение периода времени от 10 до 150 мин;

где каждый из указанного по меньшей мере одного внутреннего донора электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов D-I), D-II) и D-III), с получением указанного прокатализатора.

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

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

$R^4$  независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, выбранную 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 представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

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

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

каждый из  $R^1$ ,  $R^5$  и  $R^6$  независимо 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;

$X^1$  независимо представляет собой фторид ( $F^-$ ), хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) или иодид ( $I^-$ );

$n$  находится в диапазоне от 0 до 4;

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

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

стадию С) приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии В), в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, образованным активирующим донором электронов и соединением, представляющим 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 второго промежуточного продукта реакции; где  $M^1$  представляет собой металл  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Al$  или  $Si$ ;  $M^2$  представляет собой металл, представляющий собой  $Si$ ;  $v$  представляет собой валентность  $M^1$  или  $M^2$ , и  $w < v$ ; 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 является замещенной или незамещенной и может содержать один или несколько гетероатомов, и содержит от 1 до 20 атомов углерода;

стадию D) осуществления реакции второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии C), с галогенсодержащим соединением Ti, с активатором и по меньшей мере с одним внутренним донором электронов за несколько подстадий:

D-I) на первом этапе приведение второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии C), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и с активатором при температуре, составляющей от 0 до 40°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин, а затем перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до 140°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин;

D-II) на втором этапе приведение продукта, полученного на стадии D-I), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до 140°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин;

D-III) на третьем этапе приведение продукта, полученного на стадии D-II), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и перемешивание полученной реакционной смеси при температуре, составляющей от 60 до 140°C, в течение периода времени от 10 до 150 мин;

где каждый из указанного по меньшей мере одного внутреннего донора электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов D-I), D-II) и D-III), с получением указанного прокатализатора.

15. Способ по п.13 или 14, в котором

X<sup>4</sup> представляет собой хлорид;

X<sup>1</sup> представляет собой хлорид;

n составляет от 0 до 1 включительно;

температура контактирования на этапе D-I) составляет от 0 до 40°C, предпочтительно от 20 до 30°C, например 25°C;

период контактирования на этапе D-I) составляет от 40 до 100 мин;

температура перемешивания на этапе D-I) составляет от 90 до 120°C;

период перемешивания на этапе D-I) составляет от 40 до 100 мин;

температура перемешивания на этапе D-II) составляет от 90 до 120°C;

период перемешивания на этапе D-II) составляет от 40 до 100 мин;

температура перемешивания на этапе D-III) составляет от 90 до 120°C; и/или

период перемешивания на этапе D-III) составляет от 20 до 80 мин.

16. Способ по любому из пп.13-15, дополнительно включающий на стадии D) четвертый этап D-IV) приведение продукта, полученного на стадии D-III), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно внутренним донором электронов и перемешивание полученной реакционной смеси 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.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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

---