

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041560**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.07

(21) Номер заявки
201990932

(22) Дата подачи заявки
2017.10.11

(51) Int. Cl. **C08F 4/656** (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

(31) **16193411.2; 62/469,617**

(32) **2016.10.12; 2017.03.10**

(33) **EP; US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/075904**

(87) **WO 2018/069379 2018.04.19**

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

(72) Изобретатель:
**Моман Ахлак, Сиддикьюи Инаамул
Хак, Падманабхан Судхакар Р., Аль-
Хумуди Абдулазиз Хамад (NL)**

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

(56) **WO-A1-2015185489
US-A-4946816
WO-A1-2015193291
US-B2-6780808**

(57) Изобретение относится к способу получения прокатализатора для получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, при этом указанный способ предусматривает осуществление реакции соединения $R^4_zMgX^{4-2-z}$ с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ в растворителе и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, при этом полученная указанная твердая подложка характеризуется средним размером частиц, составляющим не более 17 мкм, предпочтительно не более 16 или 14 мкм, более предпочтительно не более 12 мкм.

B1**041560****041560****B1**

Предпосылки создания изобретения

Изобретение относится к способу получения твердой подложки для прокатализатора, подходящего для полимеризации олефинов. Настоящее изобретение также относится к указанной твердой подложке для полученного прокатализатора. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения прокатализатора и прокатализатору, полученному с помощью него. Более 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 в контакт по меньшей мере одного олефина 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 и насыпную плотность.

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 твердой подложки для прокатализатора, подходящего для получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, при этом указанный способ получения указанной твердой подложки предусматривает осуществление реакции соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$ с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ в растворителе и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, причем полученная указанная твердая подложка характеризуется средним размером частиц, составляющим не более 17 мкм, предпочтительно не более 16 или не более 14 мкм, более предпочтительно не более 12 мкм.

В вышеуказанном

каждый из R^1 и R^4 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

каждый из X^4 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$;

каждый из R^5 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

каждый из 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

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

каждый из X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида

(Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида;

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

В одном варианте осуществления применяют смесительное устройство с лопастями пропеллера. В одном варианте осуществления применяют реактор по меньшей мере с двумя перегородками. В одном варианте осуществления смешивание начинают с начальной скорости смешивания, и где скорость повышают до конечной скорости смешивания, где начальная скорость смешивания ниже, чем конечная скорость смешивания, где предпочтительно начальная скорость смешивания составляет от 30 до 450 об/мин, предпочтительно от 100 до 400 об/мин и/или где конечная скорость смешивания составляет от 150 до 750 об/мин, предпочтительно от 450 до 600 об/мин.

Настоящее изобретение также относится к твердой подложке для прокатализатора, получаемой посредством способа в соответствии с настоящим изобретением. Настоящее изобретение также относится к способу получения прокатализатора, предназначенного для получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, при этом указанный способ предусматривает стадии:

стадию 1) получения твердой подложки в соответствии со способом по настоящему изобретению, рассмотренным выше;

стадию 2) необязательно приведения в контакт твердой подложки, полученной на стадии 1), 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 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, являющийся 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 может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

стадию 3) осуществления реакции твердой подложки или промежуточного продукта реакции, полученных соответственно на стадии 1) или 2), с галогенсодержащим соединением Ti, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов с получением прокатализатора.

В одном варианте осуществления на стадии 3) в качестве активатора применяют этилбензоат и при этом в качестве внутреннего донора электронов применяют 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат (AB). В одном варианте осуществления на стадии 3) в качестве активатора применяют этилбензоат, и при этом в качестве внутреннего донора электронов применяют 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-илэтилкарбамат (AB-OEt). В одном варианте осуществления на стадии 3) в качестве активатора применяют диметилбензамид (BA-2Me), и при этом в качестве внутреннего донора электронов применяют 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (Flu). В одном варианте осуществления на стадии 3) в качестве внутреннего донора электронов применяют ди-н-бутилфталат (DnBP) или диизобутилфталат (DIBP).

Настоящее изобретение также относится к прокатализатору, полученному или получаемому с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением. Настоящее изобретение также относится к каталитической системе, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов. Настоящее изобретение также относится к способу получения полиолефинов, предусматривающему приведение в контакт каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением по меньшей мере с одним олефином, предпочтительно пропиленом, с получением гомополимера полипропилена, или со смесью пропилена и олефина, такого как этилен, бутен или гексен, с получением сополимера пропилена и олефина. Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену или сополимеру пропилена и олефина, получаемому с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением. Настоящее изобретение также относится к формованному изделию, содержащему полиолефин по настоящему изобретению.

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 соединения 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 на-

стоящем 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, который предусматривает металл, выбранный из металлов группы 13 Периодической таблицы элементов IUPAC и переходных металлов. Если в описании используют выражения "модификатор, представляющий собой металл" или "модификатор на основе металла", подразумевают модификатор, представляющий собой металл группы 13 или переходный металл.

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

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

Термин "гетероатом", используемый в настоящем описании, означает атом, отличный от углерода или водорода. Однако при использовании в данном документе, если не указано иное, такое как ниже, в случае если используется выражение "один или несколько гетероатомов", то подразумевается 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. В случае если в настоящем описании используется термин "углеводородный радикал", то он также может представлять собой "замещенный углеводородный радикал", если не указано иное.

Термин "алкил", используемый в настоящем описании, означает алкильную группу, являющуюся функциональной группой, или боковую цепь, состоящую из атомов углерода и водорода, которая содержит только одинарные связи. Алкильная группа может быть прямой или разветвленной и может быть незамещенной или замещенной. Алкильная группа также охватывает аралкильные группы, где один или несколько атомов водорода алкильной группы заменены арильными группами.

Термин "арил", используемый в настоящем описании, означает арильную группу, являющуюся функциональной группой, или боковую цепь, полученную из ароматического кольца. Арильная группа может быть незамещенной или замещенной, с прямой или разветвленной углеводородными группами. Арильная группа также охватывает алкарильные группы, где один или несколько атомов водорода в ароматическом кольце заменены алкильными группами.

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

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

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

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

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

Термины "полимер на основе олефина" или "полиолефин", используемые в настоящем описании,

означают полимер из одного или нескольких алкенов.

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

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

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

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

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

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 "разброс", используемый в настоящем описании, означает: $(d_{90}-d_{10})/(d_{50})$, где d_{10} , d_{50} и d_{90} представляют собой параметры отсечения для 10, 50 и 90% кумулятивной массы.

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.

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, означают измерение при температуре, составляющей 230°C, при нагрузке 2,16 кг и измерение в соответствии с ISO 1133:2005.

Если не указано иное, в случае если отмечено, что любая R-группа является "независимо выбранной из", то 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 со ссылкой на прилагаемые схематические графические материалы. Все варианты осуществления, описанные в отношении одного аспекта настоящего изобретения, также являются применимыми в отношении других аспектов настоящего изобретения, если не указано иное.

Графические материалы

На фиг. 1 в 3-мерном виде показан вариант осуществления пропеллерной мешалки в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 2 показана пропеллерная мешалка из фиг. 1 в горизонтальной проекции;

на фиг. 3 показан вид сбоку варианта осуществления лопастной мешалки в соответствии с предыдущим уровнем техники;

на фиг. 4 показан вид сбоку варианта осуществления перегородки в соответствии с настоящим изобретением и

на фиг. 5 показан вид сбоку варианта осуществления реактора в соответствии с настоящим изобретением, где реактор показан прозрачным.

Подробное описание вариантов осуществления

Неожиданно было обнаружено, что свойства прокатализатора можно улучшать посредством улучшенного способа получения твердой подложки. Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что получают частицы подложки, характеризующиеся меньшим размером частиц, что приводит к получению меньших частиц прокатализатора, что в свою очередь приводит к более высокой производительности или выходу и насыпной плотности полимерного продукта.

Аспект настоящего изобретения относится к многостадийному способу получения прокатализатора, предусматривающему стадии 1), 2) и 3), а именно, к способу получения прокатализатора, подходящего для получения композиции на основе катализатора, предназначенной для полимеризации олефинов, при этом указанный способ предусматривает стадии: стадию 1a) обеспечения или получения соединения Гриньяра; стадию 1b) приведения в контакт соединения Гриньяра с алкокси- или арилоксисилановым

соединением с получением твердой подложки; стадию 2) необязательно приведения полученной твердой подложки в контакт с по меньшей мере одним активирующим соединением; и стадию 3) осуществления реакции (активированной) подложки с галогенсодержащим соединением Ti в качестве обладающего каталитической активностью соединения, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов.

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

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

фаза I) получения твердой подложки для прокатализатора (стадия 1a и стадия 1b); данная фаза является ключевой фазой в соответствии с настоящим изобретением;

фаза II) необязательно активации указанной твердой подложки, полученной в фазе I, с применением одного или нескольких активирующих соединений с получением активированной твердой подложки (стадия 2);

фаза III) приведения в контакт указанной твердой подложки, полученной в фазе I, или указанной активированной твердой подложки, полученной в фазе II, с обладающим каталитической активностью соединением, необязательно активатором и по меньшей мере одним внутренним донором (стадия 3);

и необязательно фаза IV) модификации 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 применялся внутренний донор, с получением 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 применялся активатор, с получением 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 предусматривает следующие стадии: стадию 1a) обеспечения или получения реагента Гриньяра и стадию 1b) осуществления реакции соединения Гриньяра с силановым соединением.

Стадия 1a) может предусматривать обеспечение ранее полученного или коммерчески полученного реагента Гриньяра или может предусматривать получение реагента Гриньяра. Указанный реагент Гриньяра, обеспеченный или полученный на стадии A, представляет собой соединение $R_z^4MgX^{4-2-z}$. 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^{4-2-z} независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида, z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$. Например, $R_z^4MgX^{4-2-z}$ представляет собой хлорид n-бутилмагния или хлорид фенилмагния, где R_4 соответственно представляет собой n-бутил и фенил, $z=1$, и $X=Cl$. Стадия A), в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 15, строка 14 - страница 16, строка 28, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Стадия 1b) предусматривает осуществление реакции соединения $R_z^4MgX^{4-2-z}$, где каждый из R^4 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; каждый из X^{4-2-z} независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромиды (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < z < 2$, с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$, где каждый из R^5 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочти-

тельно содержит от 1 до 20 атомов углерода; каждый из 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; p находится в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно p составляет от 0 до 1 включительно; в растворителе и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_x X^{1-2-x}$, где R^1 является таким же, как и R^5 ; каждый из X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; и x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$. В настоящем изобретении на стадии 1b) реакцию между $R_z^4 MgX^{4-2-z}$ и $Si(OR^5)_4 (R^6)_n$ осуществляют в растворителе и смесь смешивают с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания. Указанное смесительное устройство находится внутри указанного реактора для получения указанной твердой подложки.

В одном варианте осуществления растворитель, применяемый для настоящего изобретения, может быть выбран из группы, состоящей из алифатического, алициклического или ароматического растворителя, содержащего от 4 до 10 атомов углерода. В одном варианте осуществления в качестве растворителя применяют эфир, например, диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, диизобутиловый эфир, диизоамиловый эфир, диаллиловый эфир, тетрагидрофуран (THF), анизол и этилфениловый эфир. В одном варианте осуществления в качестве растворителя применяют дибутиловый эфир (DBE).

В одном варианте осуществления растворитель добавляют в реактор в таком количестве, что растворитель заполняет объем реактора до уровня, составляющего по меньшей мере 25% или больше. Другими словами, доля объема растворителя в объеме реактора составляет по меньшей мере 25%, что означает то, что по меньшей мере 25% или больше объема реактора заполнено растворителем; это также можно назвать коэффициентом заполнения или степенью заполнения реактора. В одном варианте осуществления этот коэффициент заполнения представляет собой начальный коэффициент заполнения, поскольку растворитель первоначально добавляют в реактор в описанных количествах. Если объем заполнения меньше данного, то может наблюдаться повышенное осаждение твердых веществ на боковых стенах реактора в верхней области или может повыситься риск разбрызгивания при повышении скорости перемешивания. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что данное количество растворителя обеспечивает лучший контроль размера частиц.

В одном варианте осуществления растворитель добавляют в реактор в таком количестве, что растворитель заполняет объем реактора до уровня, составляющего по меньшей мере 30% или больше. Другими словами, доля объема растворителя в объеме реактора составляет по меньшей мере 30%, что означает то, что по меньшей мере 30% или больше объема реактора заполнено растворителем. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что данное количество растворителя обеспечивает лучший контроль размера частиц. В одном варианте осуществления растворитель добавляют в реактор в таком количестве, что растворитель заполняет объем реактора до уровня, составляющего по меньшей мере 35% или больше. Другими словами, доля объема растворителя в объеме реактора составляет по меньшей мере 35%, что означает то, что по меньшей мере 35% или больше объема реактора заполнено растворителем. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что данное количество растворителя обеспечивает лучший контроль размера частиц. В одном варианте осуществления растворитель добавляют в реактор в таком количестве, что растворитель заполняет объем реактора до уровня, составляющего не более 80% или меньше. Другими словами, доля объема растворителя в объеме реактора составляет не более 80%, что означает то, что не более 80% или меньше объема реактора заполнено растворителем. Если объем заполнения больше данного, то недостаточно места для других материалов. В одном варианте осуществления растворитель добавляют в реактор в таком количестве, что растворитель заполняет объем реактора до уровня, составляющего не более 70% или меньше. Другими словами, доля объема растворителя в объеме реактора составляет не более 70%, что означает то, что не более 70% или меньше объема реактора заполнено растворителем. В одном варианте осуществления указанное смесительное устройство представляет собой пропеллерную мешалку 1 согласно фиг. 1 и 2. Как правило, в уровне техники применяются лопастные мешалки, такие как лопастная мешалка 100 согласно фиг. 3. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при использовании другого типа мешалки размер частиц твердой подложки уменьшается.

Пропеллерная мешалка 1, которая может применяться в настоящем способе, содержит пропеллер 2, имеющий две лопасти пропеллера 3, проходящие в противоположных направлениях от центральной части пропеллера 4, центральная часть которого присоединена к приводному валу 5 пропеллерной мешалки 1. Если смотреть в осевом направлении 6, что означает параллельно центральной оси вращения 7 пропеллерной мешалки 1, то лопасти пропеллера 3 расширяются от меньшего конца в центральной части 4 в направлении к более широкому свободному концу 9. Лопасти пропеллера 3 можно рассматривать как имеющие секторообразную форму, имеющие изогнутый свободный конец 9, также видимый в радиальном направлении. Также лопасти пропеллера 3 изогнуты вокруг радиальной оси 8, перпендикулярной центральной оси 7, с образованием винтового пропеллера. Как результат, лопасти пропеллера 3 при ис-

пользовании создают составляющую силы, параллельную центральной оси 7 на смеси, то есть поперечную к направлению вращения.

В других вариантах осуществления пропеллер 2 может иметь одну лопасть или может иметь более двух лопастей, например, три или четыре лопасти. Например, каждая из четырех лопастей может быть предусмотрена под углом 90° относительно соседних лопастей. Пропеллерная мешалка 1 может дополнительно содержать больше одного пропеллера 2, например, два пропеллера 2, 2', расположенные на расстоянии друг от друга вдоль приводного вала 5, как в случае с лопастной мешалкой 1', показанной в примере на фиг. 5. Мешалка 1' идентична мешалке 1 за исключением дополнительного пропеллера 2'. В случае наличия более чем одного пропеллера 2, лопасти пропеллера первого пропеллера мешалки могут быть ориентированы под углом относительно лопастей пропеллера второго пропеллера данной мешалки, если смотреть в осевом направлении 6 пропеллерной мешалки 1. Лопасти верхнего пропеллера 2' лопастной мешалки 1' из фиг. 5 расположены под углом 90° относительно лопастей нижнего пропеллера 2. В примере из фиг. 5 мешалка 1 может применяться вместо мешалки 1'.

В этом состоит отличие от лопастной мешалки 100, используемой в предыдущем уровне техники, которая показана на фиг. 3. Такая лопастная мешалка 100 из предыдущего уровня техники содержит плоскую лопасть 102, проходящую в вертикальной плоскости, с противоположными частями лопасти 103 по обеим противоположным сторонам от вертикальной центральной оси вращения 107 мешалки 100. Лопастная мешалка имеет приводной вал 105. Плоская лопасть 102 лопастной мешалки 100, используемой в примерах 5 и 8, имеет форму дуги окружности и имеет нижнюю центральную часть 104 и вышерасположенные свободные противоположные концы 109.

На фиг. 5 показан цилиндрический реактор 60, содержащий бак реактора 61. На фиг. 5 показана только нижняя часть бака реактора 61; крышка для закрытия бака на верхней стороне не показана. В одном варианте осуществления в реакторе 60 присутствует не только мешалка 1', но также одна или несколько перегородок 50 (например, две перегородки 50). Такие перегородки 50 находятся на внутренней стенке 62 бака реактора 61. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при использовании этих перегородок размер частиц твердой подложки уменьшается.

Перегородки 50, также показанные на фиг. 4, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, имеют пластинчатую форму и выступают радиально внутрь от внутренней стенки 62 бака реактора 61. Также перегородки проходят в вертикальном направлении 6 реактора. В случае цилиндрического реактора, как показано на фиг. 5, перегородки формируются прямоугольными пластинами 52, проходящими в радиальном и продольном направлениях, т.е. в вертикальном направлении цилиндрического реактора. Перегородки 50 сконструированы так, чтобы оставить зазор между перегородками 50 и мешалкой, такой как мешалка 1', составляющий, например, по меньшей мере 2 мм или 4 мм. Две перегородки 50 находятся внутри реактора 60 под углом 180° относительно друг друга. В другом варианте осуществления внутри реактора могут не присутствовать перегородки или может присутствовать больше двух перегородок, например, n перегородок может присутствовать под углом $360/n$ градусов относительно друг друга. Каждая из перегородок 50 имеет стержень 51, предназначенный для их установки в бак реактора 61. В других вариантах осуществления перегородки могут быть прикреплены к внутренней стенке бака реактора без использования таких стержней.

Скорость смешивания зависит, например, от размера реактора. Значения скорости смешивания относятся к реактору при дозировании реагента Гриньяра и силанового соединения. Предпочтительно, предварительное смешивание реагента Гриньяра и силанового соединения осуществляют, например, в минимешалке. В одном варианте осуществления это осуществляют при низкой температуре (например, ниже 15°C или даже ниже 10°C , например, 5°C) и за очень короткий период времени пребывания в минимешалке, например, менее 1 мин или даже менее 30 с, как например, 18-20 с. Из-за низкой температуры и короткого периода времени смешивания наблюдается очень ограниченная реакция этих двух компонентов перед их добавлением в реактор. Для лабораторного (от 0,5 до 2,0 л, например, 1,5 л) реактора предпочтительные начальные скорости смешивания составляют от 380 до 500 об/мин, предпочтительно от 400 до 480 об/мин. Для лабораторного реактора предпочтительные конечные скорости смешивания составляют от 500 до 700 об/мин, предпочтительно от 530 до 630 об/мин. Примеры 1-4 ниже осуществляют в лабораторном масштабе (1,5 л реактор), и начальная скорость смешивания составляла 400 об/мин (примеры 1 и 2), 420 об/мин (пример 3) и 470 об/мин (пример 4), а конечная скорость смешивания на этапе дозирования составляла 550 об/мин (примеры 1, 2 и 3) и 570 об/мин (пример 4). Пример 5 характеризовался начальной скоростью смешивания, составляющей 350 об/мин, и конечной скоростью смешивания, составляющей 460 об/мин. Для реактора полупромышленного масштаба (от 10 до 30 л, например, 16 л) предпочтительные значения начальной скорости смешивания составляют от 200 до 400 об/мин, предпочтительно от 250 до 380 об/мин. Для реактора полупромышленного масштаба предпочтительные конечные значения скорости смешивания составляют от 400 до 600 об/мин, предпочтительно от 430 до 580 об/мин. Примеры 6 и 7 осуществляют в полупромышленном масштабе при начальных значениях скорости смешивания, составляющих 280 об/мин (пример 6) и 360 об/мин (пример 7), и конечных значениях скорости смешивания, составляющих 460 об/мин (пример 6) и 560 об/мин (пример 7). Пример 8

характеризовался начальной скоростью смешивания, составляющей 130 об/мин, и конечной скоростью смешивания, составляющей 180 об/мин. Для полномасштабного реактора (от 100 до 6000 л, предпочтительно от 1000 до 6000 л, например, 2500 л) предпочтительные значения начальной скорости смешивания составляют от 30 до 150 об/мин, предпочтительно от 40 до 140 об/мин. Для полномасштабного реактора предпочтительные конечные значения скорости смешивания составляют от 150 до 250 об/мин, предпочтительно от 160 до 230 об/мин. В предпочтительном варианте осуществления начальная скорость смешивания составляет от 30 до 450 об/мин, предпочтительно от 100 до 400 об/мин. В предпочтительном варианте осуществления конечная скорость смешивания составляет от 150 до 750 об/мин, предпочтительно от 450 до 600 об/мин.

В одном варианте осуществления подложку, характеризующуюся значением разброса от 0,2 до 0,9, предпочтительно от 0,3 до 0,6, получают с помощью настоящего изобретения. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при использовании данного типа смешивания с дифференциацией скорости смешивания размер частиц твердой подложки уменьшается. Посредством увеличения скорости смешивания (начальной скорости смешивания и/или конечной скорости смешивания) размер частиц снижается. В случае, если увеличивают только начальную скорость смешивания, размер частиц уменьшается. В случае, если уменьшают как начальную, так и конечную скорость смешивания, размер частиц уменьшается еще больше.

Несколько других вариантов осуществления стадии 1b) описаны подробно в WO 2015091984 A1, страница 16, строка 30 - страница 22, строка 25, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Предпочтительно в ходе стадии 1b) применяют бутил-Гриньяра.

Фаза II. Активация указанной твердой подложки для катализатора (стадия 2).

Данная стадия активации указанной твердой подложки для катализатора представляет собой необязательную стадию, которая не является необходимой, но является предпочтительной в настоящем изобретении. Данная фаза может предусматривать один или несколько этапов.

Стадия 2) относится к активации твердого соединения магния, и данная стадия, в том числе множество вариантов осуществления, подробно описана в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 23, строка 3 - страница 28, строка 14, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. В соответствии с настоящим изобретением твердая подложка и прокатализатор предпочтительно характеризуются средним размером частиц (или APS), составляющим 8-17 мкм. Размер частиц измеряют с применением аналитического метода, основанного на стандартном аналитическом методе ASTM согласно D4464-201.

Стадия 2) предусматривает необязательно приведение в контакт твердой подложки, полученной на стадии 1), с по меньшей мере 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, являющийся Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , и $w < v$, как 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, алкильных, 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 $M^1 = Ti$, $w = 0$; $R^2 = \text{этил}$, т.е. тетраэтоксид титана (ТЕТ). В предпочтительном варианте осуществления применяют комбинацию как активирующего донора электронов, так и соединения, представляющего собой алкоксид металла, т.е. ТЕТ и этанол. В одном варианте осуществления стадия 2) предусматривает две стадии активации, при этом в ходе первой стадии активации применяются активирующий донор электронов и соединение, представляющее собой алкоксид металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, предпочтительно метанол или этанол, наиболее предпочтительно этанол в качестве активирующего донора электронов и тетраэтоксид титана (ТЕТ) в качестве соединения, представляющего собой алкоксид металла. Этанол является предпочтительным по сравнению с метанолом вследствие токсичности метанола.

Фаза III. Получение прокатализатора.

Стадия 3) включает осуществление реакции первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии 1) или 2), с галогенсодержащим соединением Ti, активатором и по меньшей мере одним внутренним донором электронов. Данную фазу можно осуществлять за одну или несколько подстадий.

Пример варианта осуществления, предусматривающего несколько подстадий, включает:

3-I) на первом этапе: приведение в контакт первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного соответственно на стадии 1) или 2), с галогенсодержащим соединением Ti, активатором и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

3-II) на втором этапе: приведение в контакт продукта, полученного на стадии 3-I), с галогенсодер-

жащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

3-III) на третьем этапе: приведение в контакт продукта, полученного на стадии 3-II), с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

3-IV) необязательно на четвертом этапе: приведение в контакт продукта, полученного на стадии 3-III), с галогенсодержащим соединением Ti и необязательно порцией внутреннего донора электронов;

где предпочтительно указанный внутренний донор электронов добавляют по меньшей мере двумя порциями в ходе по меньшей мере двух из этапов 3-I, 3-II, 3-III и 3-IV с получением указанного прокатализатора.

Данная фаза III, также называемая фазой D, описана подробно в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 28, строка 15 - страница 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 этих последовательных этапов твердую подложку приводят в контакт с обладающим каталитической активностью соединением. Другими словами, добавление или осуществление 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 3). Частицы катализатора можно добавлять сначала с последующим добавлением активатора и/или донора на любом из этапов.

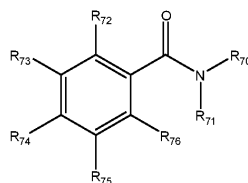
Обладающее каталитической активностью соединение.

Стадия 3) включает на всех подстадиях осуществление реакции твердой (активированной) подложки с галогенидом переходного металла (например, галогенидом титана, галогенидом хрома, галогенидом гафния, галогенидом циркония, галогенидом ванадия), но предпочтительно с галогенидом титана, например, с TiX_4 , где X представляет собой хлорид или фторид, предпочтительно хлорид. Стадия 3 (также называемая стадией iii) или стадией D) подробно описана в WO 2015091984 A1, страница 29, строка 28 - страница 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Активатор.

Активатор добавляют в ходе стадии 3). 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 3). 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 того же заявителя, страница 13, строка 13 - страница 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-(1Н-бензотриазол-1-илметил)бензамид, 1-(4-этилбензоил)пиперазин, 1-бензоилпиперидин.

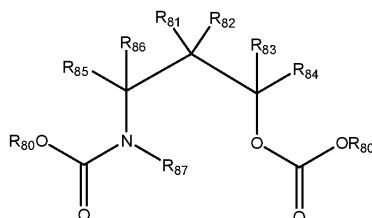
Без ограничения конкретной теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что тот факт, что наиболее активная активация достигается, если добавлять активатор, представляющий собой бензамид, в ходе этапа I, имеет следующее объяснение. Полагают, что активатор, представляющий собой бензамид, будет связывать обладающее каталитической активностью соединение, а затем замещается внутренним донором, когда добавляют внутренний донор.

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

Внутренние доноры.

В ходе стадии 3) также присутствует внутренний донор электронов. Также могут применяться 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. В случае если внутренний донор добавляют двумя порциями, то его можно добавлять, например, на этапах I и II или на этапах II и III. В случае если внутренний донор добавляют тремя порциями, то его можно добавлять, например, на этапах I, II и III или на этапах II, III и IV.

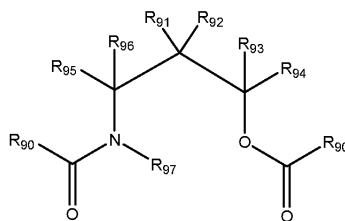
В одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют карбонат-карбаматное соединение в соответствии с формулой A



где R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} и R^{86} являются одинаковыми или разными 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 об этом внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2015/185489, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки. Получение этого донора раскрыто в WO 2015/185489, пример A, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки. Больше информации об этом внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2015/185489, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки. Получение этого донора раскрыто в WO 2015/185489, пример A, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки.

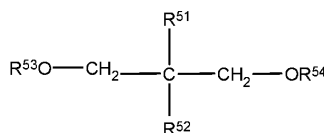
В одном варианте осуществления в качестве внутреннего донора применяют аминокислотное со-

единение в соответствии с формулой В



где каждая группа R^{90} независимо представляет собой замещенную или незамещенную ароматическую группу; каждый R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} , R^{95} , R^{96} и R^{97} независимо являются одинаковыми или разными 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 об этом внутреннем доноре электронов и нескольких вариантах осуществления можно найти в WO 2014/001257, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки. Получение этого донора раскрыто в WO 2014/001257, примеры, которая включена в настоящую заявку посредством ссылки.

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



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

Сокатализатор.

Каталитическая система в соответствии с настоящим изобретением предусматривает сокатализатор. Используемый в данном 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 того же заявителя, страница 59, строка 1 - страница 60, строка 30, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Внешний донор электронов.

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

Si/Ti в каталитической системе может находиться в диапазоне от 0,1 до 80, предпочтительно от 0,1 до 60, еще более предпочтительно от 1 до 50 и наиболее предпочтительно от 2 до 30.

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

Дополнительным(-и) соединением(-ями) в качестве внешнего донора в соответствии с настоящим изобретением может(-ут) быть один или несколько алкоксисиланов, описанных в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 67, строка 24 - страница 69, строка 4, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. В одном варианте осуществления силановое соединение в качестве дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, 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.

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 в контакт по меньшей мере одного олефина с каталитической системой для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительно, полиолефин, полученный с помощью применения каталитической системы по настоящему изобретению, представляет собой полипропилен. Например, внешний донор в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением можно связывать в комплекс с сокатализатором и смешивать с прокатализатором (предварительная смесь) перед приведением в контакт прокатализатора и олефина. Внешний донор также может быть независимо добавлен в реактор для полимеризации. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно смешивать или другим образом объединять перед добавлением в реактор для полимеризации. Приведение в контакт олефина с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять при стандартных условиях полимеризации, известных специалисту в данной области техники. См., например, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2nd edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005, глава 6.2, а также ссылки, приведенные в этом документе.

Способ полимеризации.

Способ полимеризации может представлять собой способ газофазной полимеризации, полимеризации во взвеси или объемной полимеризации, который осуществляют в одном или более чем одном реакторе. Один или несколько мономеров олефина можно вводить в реактор для полимеризации с осуществлением реакции с прокатализатором и образованием полимера на основе олефина (или псевдоожигенного 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 того же заявителя, страница 70, строка 15, 10 - страница 71, строка 23, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки; информация о способах газофазной полимеризации описана в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 71, строка 25 - страница 72, строка 26, которая включена в данный документ посредством ссылки.

Олефин.

Олефин в соответствии с настоящим изобретением может быть выбран из моно- и диолефинов, со-

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

Полиолефин.

Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полипропилену, полученному или получаемому с помощью способа, предусматривающего приведение в контакт олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена, с прокатализатором в соответствии с настоящим изобретением. Больше информации о полученных полимерах раскрыто в WO 2015091984 A1 того же заявителя, страница 73, строки 6-23 и 25-34 и страница 74, строка 26 - страница 75, строка 24, раздел которой целиком включен в данный документ посредством ссылки. Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полимеру на основе пропилена, полученному или получаемому с помощью способа, описанного в данном документе выше, предусматривающего приведение в контакт пропилена или смеси пропилена и этилена с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к получению гомополимера полипропилена. Несколько свойств полимера рассмотрены в данном документе. Растворимая в ксилоле фракция (XS) предпочтительно составляет от приблизительно 0,5 вес.% до приблизительно 10 вес.%, или от приблизительно 0,5 вес.% до приблизительно 8 вес.%, или от 1,0 до 6 вес.%. Производительность предпочтительно составляет от приблизительно 1 кг/г/ч, до приблизительно 100 кг/г/ч, или от приблизительно 20 кг/г/ч, до приблизительно 90 кг/г/ч. MFR предпочтительно составляет от приблизительно 0,01 г/10 мин до приблизительно 2000 г/10 мин, или от приблизительно 0,01 г/10 мин до приблизительно 1000 г/10 мин; или от приблизительно 0,1 г/10 мин до приблизительно 500 г/10 мин, или от приблизительно 0,5 г/10 мин до приблизительно 150 г/10 мин, или от приблизительно 1 г/10 мин до приблизительно 100 г/10 мин.

Применение полиолефина.

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

Пример 1.

Стадия А). Получение бутил-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 (105 мл) и дибутилового эфира (830 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 бутилмагнийхлорида с концентрацией, составляющей 0,9 моль Mg/л.

Стадия В). Получение первого промежуточного продукта реакции В реактор емкостью 1,5 л помещали 350 мл дибутилового эфира. Реактор был оснащен пропеллерной мешалкой. Реактор термостатиро-

вали при 35°C. Раствор продукта реакции из стадии А (480 мл, 0,432 моль Mg) и 240 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (48,2 мл TES и 192 мл DBE) охлаждали до 5°C, а затем одновременно вводили порциями в смесительное устройство объемом 0,45 мл, снабженное мешалкой и рубашкой. Продолжительность введения составляла 360 мин. После этого предварительно смешанные продукт А реакции и TES-раствор вводили в реактор посредством соединительной трубки объемом 0,25 мл. Смесительное устройство (минимешалку) охлаждали до 5°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минимешалки. Скорость перемешивания в минимешалке составляла 1000 об/мин. Скорость перемешивания в реакторе составляла 400 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 550 об/мин в конце этапа введения. По завершении введения реакционную смесь нагревали до температуры 60°C и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 500 мл гептана. В результате получали бледно-желтое твердое вещество, продукт В реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка), суспендированное в 200 мл гептана. Средний размер частиц подложки составлял 17,0 мкм, и значение разброса составляло $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,5$. Стадия С). Получение 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 из стадии В', диспергированного в 60 мл гептана. Последовательно вводили раствор 0,88 мл этанола ($\text{EtOH}/\text{Mg}=0,4$) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляли раствор 0,79 мл тетраэтоксид титана ($\text{TET}/\text{Mg}=0,1$) в 20 мл гептана в течение 1 ч. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до температуры не более 30°C за 90 мин и выдерживали ее при данной температуре в течение еще 2 ч. Наконец надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированная подложка), который промывали один раз с помощью 90 мл гептана при 30°C.

Стадия D). Получение каталитического компонента.

Реактор вносили в атмосферу азота и добавляли в него 125 мл тетрахлорида титана. Суспензию, содержащую приблизительно 5,8 г активированной подложки (стадия С) в 15 мл гептана, добавляли в реактор при перемешивании. Затем температуру реакционной смеси повышали до 110°C в течение 60 мин, и в реактор добавляли 2,0 мл DnBP в 3 мл гептана, и реакционную смесь выдерживали при 115°C в течение 90 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, после чего 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 и еще раз повторяли последнюю обработку. Полученное твердое вещество промывали пять раз с помощью 150 мл гептана при снижении температуры от 60 до 25°C, после чего получали каталитический компонент, суспендированный в гептане.

Стадия E). Полимеризация пропилена.

Полимеризацию пропилена осуществляли в реакторе из нержавеющей стали (с объемом 0,7 л) в гептане (300 мл) при температуре, составляющей 70°C, общем давлении, составляющем 0,7 МПа, и в присутствии водорода (55 мл) в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, содержащей каталитический компонент в соответствии со стадией D, триэтилалюминий в качестве сокатализатора и циклогексилметилдиметоксисилан (CHMDMS) в качестве внешнего донора. Концентрация каталитического компонента составляла 0,033 г/л; концентрация триэтилалюминия составляла 4,0 ммоль/л; концентрация CHMDMS составляла 0,2 ммоль/л. Результаты представлены в таблице.

Пример 2.

Пример 1 повторяли, за исключением того, что на стадии В реактор оснащали пропеллерной мешалкой и дополнительно двумя перегородками. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 13,5 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,66$.

Пример 3.

Пример 2 повторяли, за исключением того, что на стадии В в 1,5-литровый реактор добавляли 420 мл дибутилового эфира, и скорость перемешивания в реакторе составляла 420 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 550 об/мин. В конце этапа введения. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 12,9 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,60$.

Пример 4.

Пример 3 повторяли, за исключением того, что на стадии В скорость перемешивания в реакторе составляла 470 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 570 об/мин в конце этапа введения. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 10,5 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,50$.

Пример 5.

Пример 5 осуществляли подобно примеру 1, за исключением того, что на стадии В реактор оснаща-

ли лопастной мешалкой, и скорость перемешивания в реакторе составляла 350 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 500 об/мин в конце этапа введения. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 21 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,30$, и активность катализатора, полученного с помощью этой подложки, была ниже по сравнению со значениями активности катализаторов с более низким значением размера частиц (примеры 1-4).

Пример 6.

Пример 6 осуществляли в полупромышленном масштабе в 16 л реакторе.

Стадию А) получения бутил-Гриньяра осуществляли с помощью процедуры, подобной процедуре из примера 1, однако общие количества реагентов составляли: магний (260 г); н-хлорбутан (1070 мл); дибутиловый эфир (10,5 л); йод (0,5 г). В результате получали раствор бутилмагнийхлорида с концентрацией, составляющей 0,86 моль Mg/л.

Стадия В). Получение первого промежуточного продукта реакции.

В 16-литровый реактор помещали 6,5 л дибутилового эфира. Реактор был оснащен пропеллерной мешалкой и двумя перегородками. Реактор термостатировали при 35°C. Раствор продукта реакции из стадии А (5,44 л, 4,678 моль Mg) и 1700 мл раствора тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (522 мл TES и 1178 мл DBE) охлаждали до 5°C, а затем одновременно вводили порциями в смесительное устройство объемом 5,6 мл, снабженное мешалкой и рубашкой. Продолжительность введения составляла 340 мин. После этого предварительно смешанные продукт А реакции и TES-раствор вводили в реактор посредством соединительной трубки объемом 0,7 мл. Смесительное устройство (минимешалку) охлаждали до 5°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минимешалки. Скорость перемешивания в минимешалке составляла 800 об/мин. Скорость перемешивания в реакторе составляла 280 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 460 об/мин в конце этапа введения. По завершении введения реакционную смесь нагревали до температуры 60°C и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание прекращали и обеспечивали осаждение твердого вещества. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 7,5 л гептана. В результате получали бледно-желтое твердое вещество, продукт В реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка), суспендированное в 2 л гептана. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 13,5 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,30$. Стадии С-Е осуществляли подобно примеру 1.

Пример 7.

Пример 7 осуществляли подобно примеру 6 в 16 л реакторе, однако на стадии В в реактор добавляли 5 л дибутилового эфира, и скорость перемешивания составляла 360 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 560 об/мин в конце этапа введения. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 9,0 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,42$.

Пример 8.

Пример 8 осуществляли подобно примеру 7 в 16 л реакторе, за исключением того, что на стадии В реактор оснащали лопастной мешалкой, в реактор добавляли 4 л дибутилового эфира, и скорость перемешивания в реакторе составляла 130 об/мин в начале введения, и ее постепенно повышали до значения 180 об/мин в конце этапа введения. В результате получали подложку со средним размером частиц, составляющим 25,7 мкм, и значением разброса $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,70$, и активность катализатора, полученного с помощью этой подложки, была ниже по сравнению со значениями активности катализаторов с более низким значением размера частиц (примеры 6-7). Результаты показаны в таблице ниже.

Таблица. Результаты

№ примера	Получение подложки							Т1, в кат., вес. %	Выход РР, кг/г кат.	XS, вес. %	BD для РР, кг/м ³	M _w /M _n
	Тип мешалки	Перегородки	Скорость смешивания, об/мин.	Объем реактора, л	Подложка, мкм	Разброс	Доля объема растворителя в объеме реактора					
1	пропеллерная-		400-550	1,5	17,0	0,50	23%	1,9	13,7	2,5	450	5,1
2	пропеллерная+		400-550	1,5	13,5	0,66	23%	1,8	14,8	2,7	445	4,8
3	пропеллерная+		420-550	1,5	12,9	0,60	28%	1,6	16,0	2,2	450	5,0
4	пропеллерная+		470-570	1,5	10,5	0,50	28%	2,3	18,0	2,0	460	4,6
5	лопастная -		350-500	1,5	21,0	0,30	23%	1,9	12,5	2,4	450	5,2
6	пропеллерная+		280-460	16	13,5	0,30	41%	2,3	18,2	2,0	480	4,3
7	пропеллерная+		360-560	16	9,0	0,42	31%	2,4	17,4	2,0	470	4,5
8	лопастная -		130-180	16	25,7	0,70	25%	1,8	12,7	1,8	450	5,1

Авторами настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что частицы подложки, характеризующиеся небольшим размером частиц, получают в соответствии со способом по настоящему изобретению, предусматривающим синтез подложки, что приводит к получению мелких частиц прокатализатора, что, в свою очередь, приводит к обеспечению более высоких значений производительности или выхода и насыпной плотности полимерного продукта. Дополнительным неожиданным признаком настоящего изобретения является то, что продукт с узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n) получают с помощью частиц подложки, имеющих небольшой размер, полученных в настоящем изобретении.

Перечень пунктов

1. Способ получения твердой подложки для прокатализатора, подходящего для получения катали-

тической композиции для полимеризации олефинов, при этом указанный способ получения указанной твердой подложки предусматривает осуществление реакции

соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$, где каждый из R^4 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; предпочтительно R^4 представляет собой бутил;

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

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

с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$, где каждый из R^5 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

каждый из 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

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

в растворителе и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где R^1 является таким же, как и R^5 ; каждый из X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; и x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$;

где смешивание начинают с начальной скорости смешивания, и где скорость повышают до конечной скорости смешивания, где начальная скорость смешивания ниже, чем конечная скорость смешивания, предпочтительно, в случае если реакцию осуществляют в лабораторном реакторе объемом от 0,5 л до 2,0 л, где начальная скорость смешивания составляет от 380 до 500 об/мин, предпочтительно от 400 до 480 об/мин, и/или где конечная скорость смешивания составляет от 500 до 700 об/мин, предпочтительно от 530 до 630 об/мин.

2. Способ получения твердой подложки для прокатализатора, подходящего для получения каталитической композиции для полимеризации олефинов, при этом указанный способ получения указанной твердой подложки предусматривает осуществление реакции соединения $R^4_zMgX^{4-2z}$,

где каждый из R^4 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; предпочтительно R^4 представляет собой бутил;

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

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

с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$, где каждый из R^5 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

каждый из 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, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода;

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

в растворителе, и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, где R^1 является таким же, как и R^5 ; каждый из X^1 независимо выбран из группы, состоящей из фторида (F-), хлорида (Cl-), бромида (Br-) или йодида (I-), предпочтительно хлорида; и x находится в диапазоне от более 0 до менее 2,

т.е. $0 < x < 2$;

где смешивание начинают с начальной скорости смешивания, и где скорость повышают до конечной скорости смешивания, где начальная скорость смешивания ниже, чем конечная скорость смешивания, предпочтительно, в случае если реакцию осуществляют в реакторе полупромышленного масштаба объемом от 10 л до 30 л, где смешивание начинают с начальной скорости смешивания и где скорость повышают до конечной скорости смешивания, где начальная скорость смешивания ниже, чем конечная скорость смешивания, где предпочтительно начальная скорость смешивания составляет от 200 до 400 об/мин, предпочтительно от 250 до 380 об/мин, и/или где конечная скорость смешивания составляет от 400 до 600 об/мин, предпочтительно от 430 до 580 об/мин.

3. Способ в соответствии с п.1 или 2, где применяется смесительное устройство с лопастями пропеллера.

4. Способ в соответствии с п.1, или 2, или 3, где применяется реактор по меньшей мере с двумя перегородками.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

стадия 1) - получение твердой подложки путем реакции соединения $R_z^4 MgX_{2-z}^4$, где

каждый из R^4 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 содержит от 1 до 20 атомов углерода, может быть замещенной или незамещенной и необязательно содержит один или несколько гетероатомов; каждый из X^4 независимо представляет собой фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или йодид (I-);

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

с силановым соединением $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$, где

каждый из R^5 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 содержит от 1 до 20 атомов углерода, может быть замещенной или незамещенной, и необязательно содержит один или несколько гетероатомов;

каждый из 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 содержит от 1 до 20 атомов углерода, может быть замещенной или незамещенной и необязательно содержит один или несколько гетероатомов;

n находится в диапазоне от 0 до 4;

в растворителе, и смешивание полученной смеси с помощью смесительного устройства и при определенной скорости смешивания с получением твердой подложки $Mg(OR^1)_x X_{2-x}^1$, где R^1 является таким же, как и R^5 ; каждый из X^1 независимо представляет собой фторид (F-), хлорид (Cl-), бромид (Br-) или йодид (I-); и x находится в диапазоне от более 0 до менее 2, т.е. $0 < x < 2$;

где реакцию осуществляют в полномасштабном реакторе объемом от 100 до 6000 л, смешивание начинается с начальной скоростью смешивания и скорость увеличивается до конечной скорости смешивания, при этом начальная скорость смешивания ниже конечной скорости смешивания, где начальная скорость смешивания составляет от 30 до 150 об/мин, и конечная скорость смешивания составляет от 160 до 230 об/мин, где применяют смесительное устройство с лопастями пропеллера и/или где применяют реактор по меньшей мере с двумя перегородками; и

где полученная указанная твердая подложка характеризуется средним размером частиц, составляющим не более 17 мкм;

стадия 2) - приведение в контакт твердой подложки, полученной на стадии 1), по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и соединениями алкоксидов металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением промежуточного продукта реакции; где M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 представляет собой металл, являющийся 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 содержит от 1 до 20 атомов углерода, может быть замещенной или незамещенной и необязательно содержит один или несколько гетероатомов; и

стадия 3) - реакция твердой подложки или промежуточного продукта реакции, полученных соответственно на стадии 1) или 2), с галогенсодержащим соединением Ti, активатором и по меньшей мере

одним внутренним донором электронов с получением прокатализатора, где на стадии 3) в качестве активатора применяется этилбензоат, и где в качестве внутреннего донора электронов применяется 4-[бензоил(метил)амино]пентан-2-илбензоат.

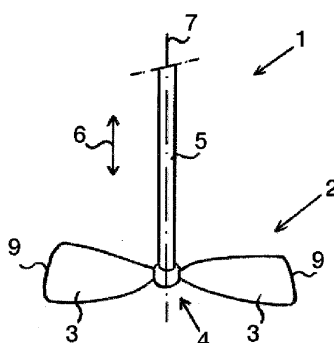
2. Способ по п.1, где R^4 представляет собой бутил.

3. Способ по п.1 или 2, где n составляет от 0 до 1 включительно.

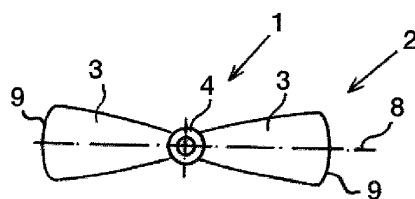
4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где полученная указанная твердая подложка имеет средний размер частиц не более 16 или не более 14 мкм, более предпочтительно не более 12 мкм.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в качестве растворителя применяется дибутиловый эфир.

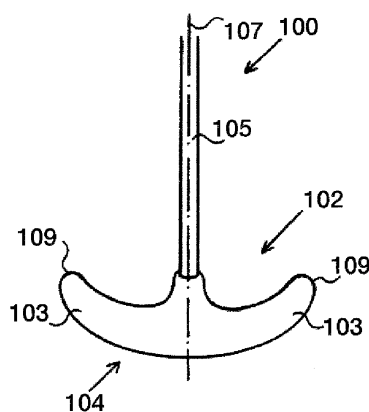
6. Способ по п.5, где растворитель добавляют в реактор в таком количестве, чтобы растворитель в объеме реактора составлял по меньшей мере или более 25%, предпочтительно по меньшей мере или более 30%, более предпочтительно по меньшей мере или более 35%, и предпочтительно указанный растворитель заполняет объем реактора не более или менее чем на 80%, более предпочтительно не более или менее чем на 70%; где указанный растворитель первоначально добавляют в реактор.



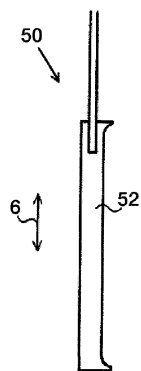
Фиг. 1



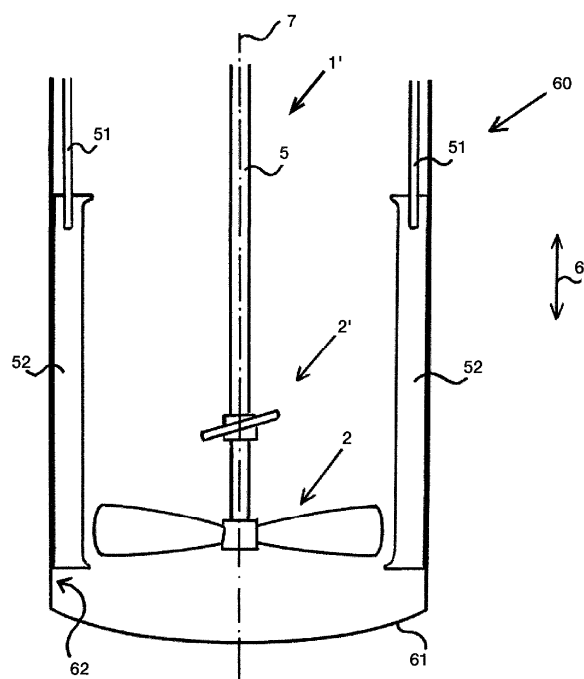
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

