

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) 024745

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2016.10.31

(51) Int. Cl. C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(21) Номер заявки

201400935

(22) Дата подачи заявки

2013.02.21

(54) КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) 12001166.3

(32) 2012.02.22

(33) ЕР

(43) 2015.01.30

(86) РСТ/ЕР2013/000506

(87) WO 2013/124063 2013.08.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA)

(72) Изобретатель:

Тафтаф Мансур (SA), Галит Нурдин,
Букатов Геннадий Дмитриевич,
Сергеев Сергей Андреевич, Захаров
Владимир Александрович (NL),
Сайнани Джайпракаш Брийлал (IN),
Батинас-Гёртс Аурора Александра
(NL)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

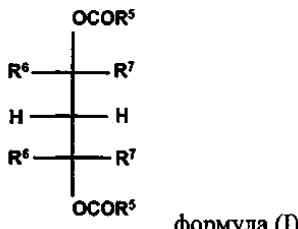
(56) WO-A1-2011131033

WO-A1-2007134851
BARBARA GORDILLO ET AL.:
"AN ALTERNATIVE STRATEGY FOR THE
PURIFICATION OF meso-2,4-PENTANEDIOL",
ORGANIC PREPARATIONS AND PROCEDURES
INTERNATIONAL, ORGANIC PREPARATION
AND PROCEDURES CO., NEWTON
HIGHLANDS, MA, US, vol. 29, no. 2, 1 January
1997 (1997-01-01), p. 195-199, XP008152494, ISSN:
0030-4948, DOI: 10.1080/00304949709355183
[retrieved on 2009-02-09] p. 195, paragraph 1

GRINDLEY T. ET AL.: "Benzylidene acetal
structural elucidation by N.M.R. Spectroscopy:
Application of carbon-13. N.M.R.-Spectral
parameters", CARBOHYDRATE RESEARCH,
PERGAMON, GB, vol. 74, no. 1, 1 September
1979 (1979-09-01), p. 7-30, XP026634968, ISSN:
0008-6215, DOI: 10.1016/S0008-6215(00)84762-X
[retrieved on 1979-09-01] p. 27, paragraph 1

PIRRUNG M. C. ET AL.: "Synthesis
of quinone monoketals by diol exchange",
TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER,
AMSTERDAM, NL, vol. 33, no. 44, 27 October 1992
(1992-10-27), p. 6591-6594, XP026648940, ISSN:
0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)60993-0
[retrieved on 1992-10-27] p. 6593, paragraph 2

(57) Настоящее изобретение относится к компоненту катализатора для полимеризации олефина, содержащему соединение, представленное проекцией Фишера формулы (I)



в которой R⁵ представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода; R⁶ и R⁷ являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода; и R⁵-R⁷ необязательно содержат один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того и другого, где указанный гетероатом выбран из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена; и где соединение формулы (I) является единственным внутренним донором электронов в компоненте катализатора. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения компонента катализатора для полимеризации олефина,

B1

024745

024745 B1

включающему стадии: i) контактирования соединения $R^4_zMgX_{2-z}$, в котором R^4 является ароматической, алифатической или циклоалифатической группой, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, X означает галид, z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, с аллокси- или арилоксисодержащим соединением силана для получения первого промежуточного продукта реакции; ii) контактирования первого промежуточного продукта реакции по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутреннего донора электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может представлять собой Ti, Zr, Hf, Al или Si, каждый R^2 и R^3 независимо означает алкильную, алкенильную или арильную группу, v означает валентность M, и w меньше чем v; iii) контактирования второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера формулы (I); и, необязательно, по меньшей мере с одним соединением, выбранным из группы, состоящей из сложного моноэфира, сложного дизэфира и простого 1,3-диэфира.

024745 **B1**

B1

024745

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к компоненту катализатора для полимеризации олефинов. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения указанного компонента катализатора полимеризации и к компоненту катализатора, который непосредственно получен указанным способом. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе полимеризации, содержащей указанный компонент катализатора, а также к способу получения полиолефина путем контактирования по меньшей мере одного олефина с каталитической системой полимеризации, содержащей указанный компонент катализатора. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанного компонента катализатора для полимеризации олефина.

Уровень техники

Известны каталитические системы и их компоненты, которые подходят для получения полиолефинов, например таких как полипропилен, причем существенными элементами для приготовления указанных компонентов катализатора являются твердое магнийсодержащее соединение и нанесенное на него соединение титана. Такие катализаторы обычно называются катализаторами Циглера-Натта. Термин "катализатор Циглера-Натта" является общеизвестным в уровне техники и обычно относится к каталитическим системам, содержащим твердый компонент катализатора, включающий переходный металл (в уровне техники обычно называется также прокатализатор или предшественник катализатора); металлоорганический компонент в качестве сокатализатора и, необязательно, один или несколько электронодонорных компонентов (например, внешних доноров). Твердый компонент катализатора, включающий переходный металл, содержит галогенид переходного металла, т.е. галогенид титана, хрома, ванадия, нанесенный на соединение металла или металлоида, такое как хлорид магния или диоксид кремния. Обзор различных типов катализаторов приведен, например, в статье T. Pullukat и R. Hoff, журнал Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, т. 3 и 4, с. 389-438, 1999.

В документе US 7388061 B2 описан твердый компонент катализатора для полимеризации олефинов, содержащий магний, титан, галоген и донор электронов, где указанный донор электронов включает сложный эфир полиола, такой как (2S,4S)-2,4-пентандиол-дибензоат и (2R,4R)-2,4-пентандиол-дибензоат.

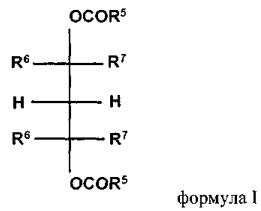
Способы получения указанных компонентов катализатора типа Циглера-Натта также описаны, например, в документе WO 96/32427 A1, в котором раскрыт трехстадийный процесс, где на первых двух стадиях получают Mg-содержащий носитель определенной морфологии, и затем указанный Mg-содержащий носитель контактирует с тетрахлоридом титана, и, необязательно, с электронодонорным соединением. В документе WO 2007/134851 A1 описан усовершенствованный катализатор и способ по WO 96/32427 A1. В документе WO 2007/134851 A1 раскрыт способ получения компонента катализатора полимеризации, в котором твердый хлоралкоксид магния, полученный из соединения Гриньара и соединения силана, контактирует с определенным активирующим соединением, до контактирования активирующего соединения с тетрахлоридом титана. Примеры активирующих соединений включают внутренние доноры электронов, такие как карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, эфиры карбоновых кислот, спирты и простые эфиры и тетраалкоксида титана.

Однако полипропилены, полученные с использованием указанных компонентов катализаторов, обладают довольно узким распределением молекулярной массы и низкой степенью изотактичности. Распределение молекулярной массы (PMM) влияет на характеристики полиолефинов и, собственно, влияет на конечную область применения полимера; обычно широкое PMM улучшает текучесть при высокой скорости сдвига в ходе переработки, и при переработке полиолефинов в области применения, где требуется быстрая переработка при довольно высокой степени набухания штампа, как, например, в технологии выдувания и экструзии. Кроме того, доля растворимых в ксилоле полимеров, которые состоят, главным образом, из аморфных (атактических) полимеров и олигомеров, обычно возрастает с расширением распределения молекулярной массы, что нежелательно для многих областей применения, например в автомобильной промышленности и упаковочном производстве для пищи и лекарственных средств. Полимеры с высокой стереоспецифичностью представляют собой полимеры, имеющие высокую степень изотактичности и, таким образом, малую долю атактических полимеров. В настоящее время известно, что в присутствии высокой доли атактических полимеров свойства конечного продукта могут ухудшаться, как, например, снижается прочность материалов, и кроме того, миграция к поверхности материала вызывает, например, помутнение. Поэтому полимеры с широким распределением молекулярной массы при еще высокой степени изотактичности, т.е. при малом содержании атактического полимера, становятся все более востребованными в отрасли.

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка усовершенствованного катализатора, который позволяет получать путем полимеризации полиолефины, особенно полипропилен, где получаемый полиолефин имеет широкое распределение молекулярной массы и высокую степень изотактичности, т.е. имеет малое содержание атактического изомера.

Краткое изложение изобретения

Указанная цель достигается с использованием компонента катализатора, который содержит соединение, представленное проекцией Фишера формулы (I)



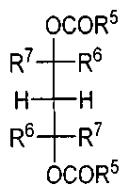
в которой R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из: водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

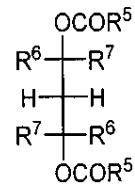
R^5 - R^7 , необязательно, содержат один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбирают из группы, состоящей из: азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена,

где соединение формулы I является единственным внутренним донором электронов в компонентах катализатора.

Компонент катализатора по настоящему изобретению содержит соединение формулы I в качестве внутреннего донора электронов и не содержит (2S, 4S)-изомера, который является соединением, имеющим структуру формулы 1 и/или (2R, 4R)-изомера, который является соединением, имеющим структуру формулы 2, в которой R^5 - R^7 являются такими же, как указано для соединения формулы I. R и S означают хиральные центры молекул, как известно специалистам в данной области техники. Соединения формул 1 и 2 также могут именоваться в настоящем изобретении как оптические изомеры. Например, оптический изомер формулы 1 может быть (2S,4S)-2,4-пентандиол-дибензоатом, а оптический изомер формулы 2 может быть (2R,4R)-2,4-пентандиол-дибензоатом; причем смесь, содержащая оба эти изомера, может именоваться 2,4-пентандиол-дибензоатом (ПДДБ)

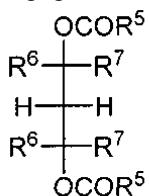


формула 1

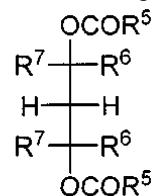


формула 2

В другом варианте осуществления все внутренние доноры в компоненте катализатора по настоящему изобретению представлены соединением формулы I. Структура соединения формулы I в альтернативном варианте может иллюстрироваться формулой Ia (2R, 4S мезо-изомер) и Ib (2S, 4R мезо-изомер)



формула Ia



формула Ib

В настоящем изобретении компонент катализатора содержит внутренний донор электронов, включающий соединение, представленное проекцией Фишера формулы I, но не содержит соединений, представленных проекцией Фишера формулы 1 и/или формулы 2.

Соединение формулы I представляет собой мезо-изомер, т.е. оно содержит два стереоцентра (хиральных центров), но оно не является хиральным. Преимущество катализатора, содержащего мезо-изомер, определенный в пункте 1 формулы изобретения, заключается в том, что удается обеспечить получение полиолефина, имеющего относительно высокую степень изотактичности и широкое распределение молекулярной массы. Это означает, что катализатор по настоящему изобретению дает низкий выход аморфного полимера, и таким образом, полиолефины имеют низкое содержание фракции, растворимой в ксиоле.

Дополнительным преимуществом компонента катализатора по настоящему изобретению является низкое содержание воска, т.е. полимеров с низкой молекулярной массой, образовавшихся в ходе процесса полимеризации, в результате чего продукт внутри реактора полимеризации имеет меньшую "липкость" (или же вовсе не является липким). Кроме того, с использованием компонента катализатора по настоящему изобретению можно добиться высокого выхода полимеров.

В настоящем изобретении внутренний донор (также называется внутренним донором электронов) определяется как электронодонорное соединение, которое обычно описывается как реагент при приготовлении указанного компонента катализатора для каталитической системы (Циглера-Натта) полимеризации олефина; т.е. при контактировании магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором.

Используемый в настоящем изобретении термин "углеводородный радикал" означает заместитель, содержащий атомы водорода и углерода, в том числе линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал, такой как алкил, алкенил и алкинил; алициклический радикал, такой как циклоалкил, циклоалкенил; ароматический радикал, такой как моноциклический или полициклический ароматический радикал, а также их комбинации, такие как алкарил и аралкил.

В настоящем изобретении по меньшей мере один радикал из R^6 и R^7 в формуле I может быть выбран из группы, состоящей из: водорода, галогена, C_1-C_{10} линейного или разветвленного алкила, C_3-C_{10} -циклоалкила, C_6-C_{10} -арила и C_7-C_{10} -алкарила или аралкильной группы.

Более предпочтительно по меньшей мере один радикал из R^6 и R^7 выбирают из группы, состоящей из: водорода, метила, этила, пропила, изопропила, бутила, трет-бутила, фенила и галоидфенильной группы.

Предпочтительно или R^6 , или R^7 означают водород. Более предпочтительно R^6 и R^7 представляют собой металлическую или этильную группу. Особенно предпочтительным является вариант, в котором один из радикалов R^6 и R^7 представляет собой водород, а другой R^6 или R^7 является метильной или этильной группой.

Предпочтительно R^5 выбирают из групп, содержащих бензольное кольцо, таких как фенил, фенил, замещенный алкилом, алcoxи- или галогеном; необязательно, атом (атомы) углерода в бензольном кольце заменены гетероатомом кислорода и/или азота; алкенилом или алкинилом, замещенного фенилом, такого как винил, пропенил, стирил; алкила, такого как метил, этил, пропил, и др.

Более предпочтительно R^5 означает фенильную группу.

Особенно предпочтительным в качестве внутреннего донора согласно формуле (I) является мезопентан-2,4-диол-дibenzoat (МПДДБ). Компонент катализатора, содержащий мезопентан-2,4-диол-дibenzoat, обеспечивает получение полиолефина, имеющего высокую степень изотактичности (т.е. малое содержание атактического полимера и растворимых в ксилоле фрагментов) и широкое распределение молекулярной массы.

Кроме того, компонент катализатора по настоящему изобретению дополнительно содержит сложный моноэфир. Указанный сложный моноэфир может быть любым эфиром монокарбоновой кислоты, известным из уровня техники. Этот сложный моноэфир может иметь формулу $R'-CO-OR'$ (формула II), в которой радикал R' может быть таким же, как R^1 , или отличаться от него.

Радикалы R' и R^1 могут быть выбраны из группы, состоящей из: водорода, линейного, разветвленного и циклического алкила, имеющего не более 20 атомов углерода, и ароматического замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода. Конкретно R' может быть выбран из группы, состоящей из: водорода; линейного и разветвленного алкила, имеющего от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода; и циклического алкила, имеющего от 3 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода и наиболее предпочтительно от 3 до 5 атомов углерода; и ароматического замещенного и незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 6 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 6 до 10 атомов углерода.

Подходящие примеры сложных моноэфиров включают формиаты, например бутилформиат; ацетаты, например этилацетат, амилацетат и бутилацетат; акрилаты, например этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат; бензоаты, особенно эфиры бензойной кислоты с C_1-C_{20} -углеводородным радикалом, где группа углеводородного радикала замещена или не замещена одним или несколькими заместителями, содержащими гетероатомы из групп 14, 15 или 16, и простые эфиры с C_1-C_{20} -полиуглеводородными радикалами и их производные, предпочтительно C_1-C_4 -алкилбензоаты и их производные с C_1-C_4 -алкильными группами в кольце; более предпочтительно метилбензоат, этилбензоат, пропилбензоат, метил пара-метоксибензоат, метил пара-этоксибензоат; наиболее предпочтительно этилбензоат. Другие подходящие примеры включают метил-пара-толуат и этилнафталинат. Более предпочтительно сложный моноэфир представляет собой ацетат или бензоат. Наиболее предпочтительно сложный моноэфир является этилацетатом, амилацетатом или этилбензоатом.

Наиболее предпочтительно сложный моноэфир представляет собой эфир алифатической монокарбоновой кислоты, имеющей 1-10 атомов углерода.

По настоящему изобретению сложный моноэфир, который может быть компонентом катализатора, не является стереоспецифическим реагентом, подобно внутренним донорам, которые известны из уровня техники. Это означает, что сложный моноэфир в составе компонента катализатора не является внутренним донором электронов. Не связывая себя какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что сложный моноэфир, используемый в настоящем изобретении, принимает участие в образовании кристаллитов магнийгалогенида (например, $MgCl_2$) в ходе взаимодействия Mg -содержащего носителя с га-

логенидом титана (например, $TiCl_4$). Сложный моноэфир может образовать промежуточные комплексы с галогенидными соединениями Ti и Mg (например, $TiCl_4$, $TiCl_3(OR)$, $MgCl_2$, $MgCl(OEt)$ и др.), что способствует удалению титанового продукта из твердых частиц в маточный раствор и влияет на активность конечного катализатора. Следовательно, сложный моноэфир в компоненте катализатора по настоящему изобретению является активирующим реагентом, а не внутренним донором электронов.

Кроме термина "компонент катализатора" в изобретении могут быть использованы выражения "прокатализатор" или "твёрдый компонент катализатора" или "предшественник катализатора". Компонент катализатора по настоящему изобретению может быть твёрдым компонентом катализатора типа каталитической системы Циглера-Натта, которая известна из уровня техники, и обычно включают в себя магнийсодержащий носитель, галогенсодержащее соединение титана и внутренний донор электронов, как определено в изобретении. Такие каталитические системы вообще описаны в уровне техники, например в документах WO 96/32426 A, WO 2006/056338 A1, EP 1838741 B1 и US 5077357.

Компонент катализатора по настоящему изобретению может содержать по меньшей мере один переходный металл, выбранный из группы, состоящей из: Ti , Zr , Hf , Al и Si , и внутренний донор электронов формулы I. Предпочтительно компонент катализатора по настоящему изобретению содержит магний, титан, галоген и внутренний донор электронов, причем внутренний донор электронов в компоненте катализатора является соединением формулы I.

В другом варианте осуществления компонент катализатора по настоящему изобретению включает Ti , Mg , галоген и соединение, представленное проекцией Фишера формулы I, в качестве внутреннего донора электронов, при условии, что компонент катализатора не содержит соединений формулы 1 и/или 2.

Предпочтительно компонент катализатора по настоящему изобретению включает магний, галоген, титан, внутренний донор электронов и, необязательно, сложный моноэфир в качестве активирующего реагента, причем соединение, представленное проекцией Фишера формулы I, представляет собой единственный внутренний донор электронов в компоненте катализатора.

Компонент катализатора по настоящему изобретению может быть получен с использованием любого способа, известного из уровня техники для приготовления твердых компонентов катализатора Циглера-Натта. Способ получения компонента катализатора по настоящему изобретению включает контактирование магнийсодержащего носителя с галогенсодержащим соединением титана, внутренним донором электронов формулы I и, необязательно, сложным моноэфиром в качестве активирующего реагента.

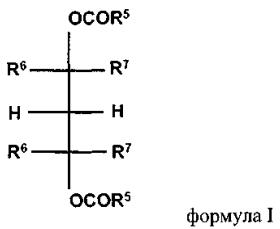
Магнийсодержащий носитель и галогенсодержащее соединение титана, которые могут быть использованы в способе по настоящему изобретению, известны и описаны в уровне техники как типичные компоненты твердого компонента катализатора Циглера-Натта, особенно образующие твердый компонент каталитической системы Циглера-Натта. Для получения компонента катализатора по настоящему изобретению в способе по настоящему изобретению может быть использован любой магнийсодержащий носитель и любые галогенсодержащие соединения титана, известные из уровня техники. Например, синтез каталитических композиций на титаномагниевой основе с различными магнийсодержащими предшественниками носителя, такими как галогениды магния, магнийалкилы и магнийарилы, а также магнийалкокси- и магнийарилокси-соединения для получения полиолефинов, особенно для получения полипропилена, описаны, например, в документах US 4978648, WO 96/32427 A1, WO 01/23441 A1, EP 1283222 A1, EP 1222214 B1; US 5077357; US 5556820; US 4414132; US 5106806 и US 5077357, однако способ по изобретению не ограничивается сведениями, раскрытыми в указанных документах.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения компонента катализатора для полимеризации олефина, включающему следующие стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX_{2-z}$, в котором R^4 является ароматической, алифатической или циклоалифатической группой, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, X означает галид, и z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, с алкокси- или арилоксисодержащим соединением силана для получения первого промежуточного продукта реакции;

ii) контактирование первого промежуточного продукта реакции по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутреннего донора электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может представлять собой Ti , Zr , Hf , Al или Si , каждый R^2 и R^3 , независимо, означает алкильную, алкенильную или арильную группу, v означает валентность металла M и w меньше чем v ;

iii) контактирование второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением титана, внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера



где R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

радикалы R^6 и R^7 являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из: водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

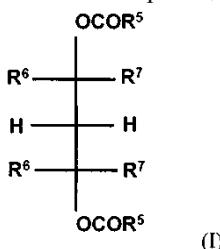
R^5 - R^7 , необязательно, содержат один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбирают из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена, и с сложным моноэфиром.

В предпочтительном варианте осуществления способа получения компонента катализатора для полимеризации олефина включает следующие стадии:

i) контактирование соединения $R^4_zMgX_{2-z}$, в котором R^4 представляет собой ароматическую, алифатическую или циклоалифатическую группу, содержащую 1 до 20 атомов углерода, X является галидом, и z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, с аллокси- или арилоксисодержащим соединением силана для получения первого промежуточного продукта реакции;

ii) контактирование первого промежуточного продукта реакции по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутренних доноров электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может означать Ti , Zr , Hf , Al или Si , каждый R^2 и R^3 , независимо, представляет собой алкил, алкенил или арильную группу, v означает валентность M , и w меньше чем v ;

iii) контактирование второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением Ti , внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера



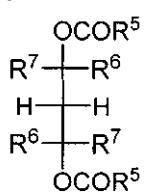
где R^5 является замещенным или незамещенным углеводородным радикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из: водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

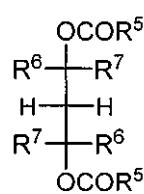
R^5 - R^7 , необязательно, содержат один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбирают из группы, состоящей из: азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена,

и с сложным моноэфиром,

при условии, что указанный компонент катализатора не включает в себя соединение, представленное формулой 1 и/или формулой 2



формула 1



формула 2

Кроме того, настоящее изобретение относится к компоненту катализатора для полимеризации олефинов, который можно получить или который получен способом по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Стадия i).

На стадии i) способа по изобретению первый промежуточный продукт реакции, т.е. твердый магнийсодержащий носитель, получают путем контактирования соединения или смеси соединений формулы $R^4_zMgX_{2-z}$, в которой R^4 является ароматической, алифатической или циклоалифатической группой, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, X означает галид, и величина z больше 0 и меньше чем 2, с аллокси- или арилоксисодержащим соединением силана, например как описано в документе WO 96/32427 A1 и WO 01/23441 A1. В соединении $R^4_zMgX_{2-z}$, которое также называют соединением Гриньара, X предпочтительно означает хлор или бром, более предпочтительно хлор.

R^4 может быть алкилом, арилом, аралкилом, аллоксидом, феноксидом и др., или их смесями. Подходящими примерами групп R^4 являются метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, гексил, циклогексил, октил, фенил, толил, ксилил, мезитил и бензил. В предпочтительном варианте осуществления изобретения R^4 представляет собой ароматическую группу, например фенильную группу. Соединение Гриньара формулы $R^4_zMgX_{2-z}$, в которой z больше 0 и меньше чем 2, предпочтительно характеризуется тем, что z изменяется приблизительно от 0,5 до 1,5. Предпочтительно используемый на стадии i) аллокси- или арилоксисодержащий силан представляет собой соединение или смесь соединений, имеющих общую формулу $Si(OR^{13})_{4-n}R^{14}_n$, в которой n может изменяться от 0 до 4, предпочтительно n изменяется от 0 до 1 включительно, и в котором каждая группа R^{13} и R^{14} независимо представляет собой алкильную, алкенильную или арильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, например O, N, S или P, например с 1-20 атомами углерода, как указано ниже для R^2 и R^3 . Примеры подходящих соединений силана включают тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтрибутоксисилан, этилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, диэтилдифеноксисилан, н-пропил-триэтоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, н-пропил-триметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, изобутилизопропилдиметоксисилан, фенилтриметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, трифторметилдиметоксисилан, бис-(пергидро-изохинолино)диметоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, динорборнилдиметоксисилан, ди(н-пропил)диметоксисилан, ди(изопропил)диметоксисилан, ди(н-бутил)диметоксисилан и/или ди(изо-бутил)диметоксисилан. Предпочтительно в способе по изобретению тетраэтоксисилан используется в качестве соединения силана при получении твердого Mg-содержащего соединения.

Предпочтительно на стадии i) соединение силана и соединение Гриньара вводятся одновременно в перемешивающее устройство для получения частиц с необходимой морфологией, в частности более крупных частиц, которые описаны в документе WO 01/23441 A1. Здесь термин "морфология" относится не только к форме частиц твердого соединения Mg и полученного из него катализатора, но также к распределению частиц по размеру (также характеризуется как диапазон), содержанию в нем частиц пыли, текучести, объемной плотности частиц катализатора. Кроме того, хорошо известно, что порошок полиолефина, полученный в процессе полимеризации с использованием каталитической системы на основе указанного компонента катализатора, имеет такую же морфологию, что и компонент катализатора (так называемый "матричный эффект"; например, см. S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, р. 8-10). Соответственно, получаются почти круглые частицы полимера с отношением длина/диаметр (L/D) меньше чем 2 и с хорошей текучестью порошка.

Термин одновременное введение означает, что соединение Гриньара и соединение силана вводятся таким образом, что молярное отношение Mg/Si практически не изменяется в ходе введения указанных соединений в перемешивающее устройство, как описано в документе WO 01/23441 A1.

Соединение силана и соединение Гриньара можно вводить в перемешивающее устройство непрерывно или периодически. Предпочтительно оба соединения вводятся в перемешивающее устройство непрерывно.

Перемешивающее устройство может иметь различные формы; это может быть перемешивающее устройство, в котором соединение силана заранее смешивается с соединением Гриньара; кроме того, перемешивающее устройство может быть реактором с мешалкой, в котором происходит взаимодействие между указанными соединениями. Предпочтительно эти соединения заранее смешиваются, до введения смеси в реактор на стадии i). Таким образом, формируется компонент катализатора с морфологией, которая приводит к получению полимерных частиц, имеющих наилучшую морфологию (высокая объемная плотность, узкое распределение частиц по размеру, (практически) полное отсутствие пыли, отличная текучесть). Молярное отношение Si/Mg в ходе стадии i) может изменяться в широких пределах, например от 0,2 до 20. Предпочтительно молярное отношение Si/Mg составляет от 0,4 до 1,0.

Период предварительного смешения в вышеуказанной реакционной стадии может изменяться в широких пределах, например, от 0,1 до 300 с. Предпочтительно предварительное смешение осуществляется в течение 1-50 с.

В ходе стадии предварительного смешения температура не особенно важна, и может, например, изменяться между 0 и 80°C; предпочтительная температура находится между 10 и 50°C. Например, взаимодействие между указанными соединениями, может протекать при температуре между -20 и 100°C;

предпочтительно при температуре от 0 до 80°C.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный путем взаимодействия между соединением силана и соединением Гриньяра, обычно очищается путем промывки инертным растворителем, например углеводородным растворителем, содержащим, например, 1-20 атомов углерода, наподобие пентана, изопентана, гексана или гептана. Твердый продукт можно хранить и в дальнейшем использовать в качестве суспензии в указанном инертном растворителе. В качестве альтернативы, продукт можно высушить, предпочтительно частично высушить, и предпочтительно в мягких условиях; например при температуре и давлении окружающей среды.

Первый промежуточный продукт реакции, полученный на указанной стадии i), может содержать соединение формулы $Mg(OR^1)_xX_{2-x}$, в котором группа R^1 обычно является алкилом, содержащим 1-12 атомов углерода, хотя настоящее изобретение этим не ограничивается. Однозначно указано на возможность того, что первый промежуточный продукт, полученный на указанной стадии i), может иметь другую структуру, например комплекс. Такие комплексы уже известны специалистам в этой области техники.

В случаях, когда первый промежуточный продукт реакции представлен формулой $Mg(OR^1)_xX_{2-x}$, алкильная группа может быть линейной или разветвленной.

Предпочтительно группа R^1 содержит 1-8 атомов углерода. Более предпочтительно по меньшей мере одна группа R^1 представляет собой этильную группу. В предпочтительном варианте осуществления, каждая группа R^1 представляет собой этильную группу.

Используемое на стадии i) соединение $R_z^4MgX_{2-z}$ может быть приготовлено путем контактирования металлического магния с органическим галогенидом R^4X , как описано в документах WO 96/32427 A1 и WO01/23441 A1.

Могут быть использованы любые формы металлического магния, но предпочтительно используется тонко диспергированный металлический магний, например магниевый порошок. Для быстрого протекания реакции, предпочтительно магний перед использованием нагревают в атмосфере азота.

Заместители R^4 и X имеют те же значения, что указаны выше.

Также могут быть использованы комбинации из двух или более органических галогенидов R^4X .

Магний и органический галогенид R^4X могут взаимодействовать между собой без использования специального диспергирующего агента; тогда используется избыток органического галогенида R^4X . Кроме того, органический галогенид R^4X и магний могут контактировать между собой в присутствии инертного диспергирующего агента. Примерами указанных диспергирующих агентов являются: алифатические, алициклические или ароматические диспергирующие агенты, содержащие от 4 до 20 атомов углерода.

Предпочтительно на этой стадии приготовления $R_z^4MgX_{2-z}$, в реакционную смесь также добавляют простой эфир. Примерами простых эфиров являются: диэтиловый эфир, дизопропиленовый эфир, дибутиловый эфир, диизобутиловый эфир, диизоамиловый эфир, диаллиловый эфир, тетрагидрофуран и анизол. Предпочтительно используются дибутиловый эфир и/или диизоамиловый эфир.

Предпочтительно в качестве органического галогенида R^4X используется избыток хлорбензола. Таким образом, хлорбензол используется как диспергирующий агент, а также как органический галогенид R^4X .

Соотношение органический галогенид/простой эфир влияет на активность компонента катализатора. Например, объемное соотношение хлорбензол/дибутиловый эфир может изменяться между 75:25 и 35:65.

Когда соотношение хлорбензол/дибутиловый эфир уменьшается, объемная плотность полиолефинового порошка, полученного с помощью компонента катализатора, становится меньше, и когда соотношение хлорбензол/дибутиловый эфир увеличивается, количество продукта реакции $R_z^4MgX_{2-z}$ уменьшается. Следовательно, наилучшие результаты получаются, когда объемное соотношение хлорбензол/дибутиловый находится между 70:30 и 50:50.

Можно добавлять небольшие количества йода и/или алкилгалогенидов, чтобы повысить скорость взаимодействия металлического магния и органического галогенида R^4X . Примерами алкилгалогенидов являются бутилхлорид, бутилбромид и 1,2-дигидроэтан. Когда органическим галогенидом R^4X является алкилгалогенид, то предпочтительно используют йод и 1,2-дигидроэтан.

При приготовлении $R_z^4MgX_{2-z}$ температура реакции обычно находится между 20 и 150°C; время реакции обычно находится между 0,5 и 20 ч.

После завершения получения $R_z^4MgX_{2-z}$, растворенный продукт реакции можно отделить от твердых остаточных продуктов.

Стадия ii).

Первый промежуточный продукт реакции на стадии ii) контактирует по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутренних доноров электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может означать Ti, Zr, Hf, Al или Si, каждый R^2 и R^3 независимо представляет собой алкильную, алкенильную или арильную группу, v означает валентность металла M , которая равна или 3, или 4, и w меньше чем v .

Примеры подходящих внутренних доноров электронов, которые можно добавлять на стадии ii) способа по изобретению, известны специалистам в данной области техники, и включают карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, эфиры карбоновых кислот, галогениды карбоновых кислот, спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды, нитрилы, альдегиды, алcoxиды, сульфонамиды, простые тиоэфиры, сложные тиоэфиры и другие органические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов, таких как азот, кислород, сера и/или фосфор. Подходящие карбоновые кислоты могут быть алифатическими или (частично) ароматическими.

Примеры включают муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, изомасляную кислоту, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, винную кислоту, циклогексан-монокарбоновую кислоту, цис-1,2-циклогександикарбоновую кислоту, фенилкарбоновую кислоту, толуолкарбоновую кислоту, нафтилинкарбоновую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту и/или тримеллитовую кислоту.

Ангидриды вышеуказанных карбоновых кислот могут быть упомянуты как примеры ангидридов карбоновых кислот, такие как, например, ангидрид уксусной кислоты, ангидрид масляной кислоты и ангидрид метакриловой кислоты.

Подходящими примерами эфиров вышеуказанных карбоновых кислот являются формиаты, например бутилформиат; ацетаты, например этилацетат и бутилацетат; акрилаты, например этилакрилат, метилметакрилат и изобутилметакрилат; бензоаты, например метилбензоат и этилбензоат; метил-партолуат; этил-нафтилат и фталаты, например монометилфталат, дибутилфталат, дизобутилфталат, дипропильтолуат и/или дифенилфталат.

Примерами подходящих галогенидов карбоновых кислот являются галогениды вышеуказанных карбоновых кислот, например ацетилхлорид, ацетилбромид, пропионилхлорид, бутаноилхлорид, бутаноилиодид, бензоилбромид, пара-толуилхлорид и/или фталоидихлорид. Подходящие спирты представляют собой линейные или разветвленные алифатические спирты с 1-12 атомами углерода, или ароматические спирты. Примеры включают метанол, этанол, бутанол, изобутанол, гексанол, ксиленол и бензиловый спирт. Эти спирты могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения спирт представляет собой этанол или гексанол.

Примерами подходящих простых эфиров являются диэтиловый эфир, дибутиловый эфир, диизоамиловый эфир, анизол и этилфениловый эфир, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклогептил-1,3-диметоксипропан, 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан и/или 9,9-бис-(метоксиметил) флуорен. Также могут быть использованы циклические простые эфиры наподобие тетрагидрофурана (ТГФ), или тройные простые эфиры.

Подходящие примеры других органических соединений, содержащих гетероатом, включают 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 2,6-диметилпиперидин, пиридин, 2-метиширидин, 4-метилпиридин, имидазол, бензонитрил, анилин, диэтиламин, дибутиламин, диметилацетамид, тиофенол, 2-метилтиофен, изопропилмеркаптан, диэтилтиоэфир, дифенилтиоэфир, тетрагидрофуран, диоксан, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, анизол, ацетон, трифенилфосфин, трифенилфосфит, диэтилфосфат и/или дифенилфосфат.

Активирующее соединение необязательно может содержать соединение, представленное формулой $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может представлять собой Ti, Zr, Hf, Al или Si, каждый R² и R³ независимо означает алкильную, алкенильную или арильную группу, v означает валентность металла M, и w меньше чем v. Кроме того, w может равняться нулю. Заместители R² и R³ могут быть линейной, разветвленной или циклической алкильной или алкенильной группой; подходящие группы содержат от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно 1-12 или 1-8 атомов углерода. Эти группы независимо могут быть различными или одинаковыми. Предпочтительно по меньшей мере один заместитель R² является этильной группой. В предпочтительных вариантах осуществления R² и R³ представляют собой этил, пропил или бутил; более предпочтительно все группы представляют собой этил. Кроме того, R² и R³ могут быть ароматическими углеводородными группами, необязательно замещенными, например алкильными группами, и могут содержать, например, от 6 до 20 атомов углерода. Предпочтительно, когда M представляет собой Si, тогда w равно 0.

Группы R² и R³, необязательно, могут содержать один или несколько гетероатомов, например таких, как O, N, S или P.

Предпочтительно M в указанном активирующем соединении означает Ti или Si. В предпочтительном варианте осуществления изобретения w равно 0, причем активирующим соединением, является, например тетраалcoxид титана, содержащий 4-32 атома углерода. В указанном соединении четыре алcoxидные группы могут независимо быть одинаковыми или различными. Предпочтительно по меньшей мере одна алcoxигруппа в соединении является этоксигруппой. Более предпочтительно, указанное соединение представляет собой тетраалcoxид, наподобие тетраэтоксида титана. Подходящими в качестве активирующих соединений являются Si-содержащие соединения, такие же, как перечислено выше для стадии i).

Предпочтительно соединение на основе Ti, например тетраэтоксид титана, используется вместе со

спиртом, например этанолом или гексанолом, или со сложноэфирным соединением, вроде этилацетата, этилбензоата или фталата, или вместе с простым эфиром, или с пиридином.

Если в способе по изобретению используются два или больше активирующих соединений, то последовательность их добавления не имеет значения, однако это может влиять на характеристики катализатора, в зависимости от применяемых соединений. Специалист в данной области техники сможет оптимизировать добавление соединений на основе нескольких экспериментов. Соединения могут быть добавлены одновременно или последовательно.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения сначала внутреннее донорное соединение добавляют на стадии ii) к соединению, имеющему формулу $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, а затем добавляют первый промежуточный продукт реакции. Предпочтительно активирующие соединения добавляют медленно, например в течение периода 0,1-6 ч, предпочтительно в течение 0,5-4 ч, наиболее предпочтительно в течение 1-2,5 ч для каждого соединения.

В способе по изобретению инертным диспергирующим агентом предпочтительно является углеводородный растворитель. Диспергирующим агентом может быть, например, алифатический или ароматический углеводород с 1-20 атомами углерода.

Предпочтительно диспергирующим агентом является алифатический углеводород, более предпочтительно пентан, изо-пентан, гексан или гептан, причем гептан является наиболее предпочтительным. В способе по изобретению молярное отношение активирующего соединения к первому промежуточному продукту реакции может изменяться в широких пределах, например между 0,02 и 1,0. Предпочтительно молярное отношение находится между 0,05 и 0,5, более предпочтительно между 0,06 и 0,4, или даже между 0,07 и 0,2. В способе по изобретению температура на стадии ii) может быть в диапазоне от -20 до 70°C, предпочтительно от -10 до 50°C, более предпочтительно в диапазоне от -5 до 40°C, и наиболее предпочтительно в диапазоне между 0 и 30°C. Предпочтительно по меньшей мере один компонент реакционной смеси дозируют во времени, например в течение 0,1-6 ч, предпочтительно в течение от 0,5 до 4 ч, более конкретно в течение 1-2,5 ч.

Полученный второй промежуточный продукт реакции может быть твердым, и в дальнейшем его можно промывать, предпочтительно растворителем, который также используется как инертный диспергирующий агент; и затем продукт хранится и в дальнейшем используется как суспензия в указанном инертном растворителе. В альтернативном варианте продукт может быть высушен, предпочтительно частично высушен, предпочтительно медленно и в мягких условиях; например при температуре и давлении окружающей среды.

Начиная с твердого Mg-содержащего продукта с регулируемой морфологией, обработка активирующим соединением не оказывает отрицательного воздействия на указанную морфологию. Полагают, что полученный второй твердый промежуточный продукт реакции является аддуктом Mg-содержащего соединения и по меньшей мере одного активирующего соединения, и еще обладает регулируемой морфологией. Указанный второй промежуточный продукт реакции последовательно контактирует с галогенсодержащим соединением титана на стадии iii), в присутствии и/или внутреннего донора электронов - соединения (I), которое описано выше, на одной или нескольких стадиях.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ по изобретению отличается тем, что твердый первый промежуточный продукт реакции контактирует со спиртом и тетраалкоксидом титана в присутствии инертного диспергирующего агента, с образованием твердого второго промежуточного продукта реакции, и затем указанный второй промежуточный продукт реакции на стадии iii) контактирует с тетрахлоридом титана в присутствии внутреннего донора, представленного формулой (I).

Молярное отношение Ti/Mg при контактировании второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением титана предпочтительно находится между 10 и 100, наиболее предпочтительно между 10 и 50.

Стадия iii).

Второй промежуточный продукт реакции на стадии iii) контактирует с галогенсодержащим соединением титана, внутренним донором электронов, представленным формулой (I), и, необязательно, по меньшей мере с одним соединением, выбранным из группы, состоящей из сложного моноэфира, сложного диэфира и простого 1,3-диэфира. Предпочтительно второй промежуточный продукт реакции контактирует с галогенсодержащим соединением титана, внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера формулы (I), и сложным моноэфиром в качестве дополнительного активирующего реагента (т.е. дополнительно к другим активирующим реагентам, которые добавляют на стадии ii) способа). Кроме того, предпочтительно второй промежуточный продукт реакции контактирует с галогенсодержащим соединением титана, внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера формулы (I), сложным моноэфиром и соединением, выбранным из группы, состоящей из простого 1,3-диэфира и сложного диэфира.

В способе по настоящему изобретению может быть использован любой простой 1,3-диэфир, известный из уровня техники. Подходящие примеры включают C_6-C_{20} -ароматический и C_1-C_{20} -алифатический замещенный простые 1,3-диэфиры и предпочтительно $C_{10}-C_{30}$, предпочтительно $C_{12}-C_{20}$ -полициклические ароматические углеводороды. Предпочтительно простой 1,3-диэфир представ-

ляет собой 2,2-дизобутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-этил-2-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, 1,1-бис-(метоксиметил)цикlopентадиен, 1,1-бис-(метоксиметил)-2,3,4,5-тетраметилцикlopентадиен; 1,1-бис-(метоксиметил)-2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиен; 1,1-бис-(метоксиметил)инден; 1,1-бис-(метоксиметил)-2,3-диметилинден; 1,1-бис-(метоксиметил)цикlopентилинден; 9,9-бис-(метоксиметил)флуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-2,3,6,7-тетраметилфлуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-2,3-бензофлуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-2,7-дизопропилфлуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-1,8-дихлорфлуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-2,7-дициклопентил-флуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)дифторфлуорен; 9,9-бис-(метоксиметил)-1,2,3,4-тетрагидрофлуорен; и 9,9-бис-(метоксиметил)-4-трет-бутилфлуорен используются как внутренние доноры электронов. Простой 1,3-диэфир может быть выбран из группы, состоящей из простых 1,3-диэфиров с фluоренильным лиган-дом с заместителями, имеющими от 1 до 10 атомов углерода, или без них.

Сложный диэфир может быть любым диэфиром C_6 - C_{20} -ароматической и C_1 - C_{20} -алифатической ди-карбоновой кислоты, известной из уровня техники. Подходящие примеры сложных диэфиров включают C_6 - C_{20} -ароматический или C_1 - C_{20} -алифатический замещенные фталаты, например дигидрофталат, дизобутилфталат, диаллилфталат и/или дифенилфталат; C_6 - C_{20} -ароматический или C_1 - C_{20} -алифатический замещенные сукцинаты; а также C_6 - C_{20} -ароматический или C_1 - C_{20} -алифатический замещенные сложные эфиры малоновой кислоты или глутаровой кислоты. Предпочтительно сложный диэфир представляет собой C_1 - C_{10} -алифатический замещенный фталат, более предпочтительно дигидрофталат.

На стадии (iii) молярное отношение внутреннего донора электронов формулы (I) к магнию может изменяться в широких пределах, например между 0,05 и 0,75. Предпочтительно указанное молярное отношение находится между 0,05 и 0,2, более предпочтительно от 0,05 до 0,1. Предпочтительно мезопентан-2,4-диолдибензоат используется как внутренний донор электронов. В ходе контактирования второго промежуточного продукта реакции с галогенсодержащим соединением титана предпочтительно используется инертный диспергирующий агент. Первый промежуточный продукт реакции может контактировать по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутренних доноров электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может означать Ti , Zr , Hf , Al или Si , каждый R^2 и R^3 независимо представляет собой алкильную, алкенильную или арильную группу, v означает валентность металла M , и w меньше чем v , в присутствии внутреннего диспергирующего агента. Любое известное из уровня техники вещество, которое является инертным по отношению к частицам Mg -содержащего носителя, можно использовать в качестве инертного диспергирующего агента. Предпочтительно диспергирующий агент выбирают таким образом, чтобы практически все образовавшиеся побочные продукты растворялись в этом диспергирующем агенте. Подходящие диспергирующие агенты включают, например, алифатические и ароматические углеводороды и галоидированные ароматические растворители, содержащие, например, 4-20 атомов углерода. Примеры включают толуол, ксиол, бензол, гептан, орто-хлортолуол и хлорбензол.

Молярное отношение между сложным моноэфиром формулы (II) и магнием может изменяться от 0,05 до 0,5, предпочтительно от 0,1 до 0,4 и наиболее предпочтительно от 0,15 до 0,25.

Молярное отношение между простым 1,3-диэфиром, который можно добавлять на стадии ш), и Mg может изменяться от 0,03 до 0,3, предпочтительно от 0,04 до 0,2 и более предпочтительно от 0,05 до 0,1.

Молярное отношение между сложным диэфиром, который определен в описании и может быть добавлен на стадии iii), и Mg может изменяться от 0,03 до 0,15, предпочтительно от 0,05 до 0,1.

Второй промежуточный продукт реакции может контактировать с галогенсодержащим соединением титана, соединением формулы I и, необязательно, по меньшей мере с одним соединением, выбранным из группы, состоящей из сложного моноэфира, простого 1,3-диэфира и сложного диэфира, который описан в настоящем изобретении, в любое время и на любой стадии, и с использованием любого способа, известного специалистам в этой области техники.

Предпочтительно второй промежуточный продукт реакции сначала контактирует на стадии iii) с галогенсодержащим соединением титана, с образованием первого продукта реакции. Затем первый продукт реакции контактирует со сложным моноэфиром, чтобы получить второй продукт реакции, и затем с внутренним донором, представленным формулой I, с образованием третьего продукта реакции. Затем, необязательно, простой 1,3-диэфир и/или сложный диэфир добавляют к третьему продукту реакции.

Более конкретно, на стадии iii) второй промежуточный продукт реакции может контактировать с галогенсодержащим соединением, предпочтительно с тетрахлоридом титана и сложным моноэфиром при температуре реакции, которая может быть между 80 и 130°C, предпочтительно от 90 до 120°C, и время реакции может составлять от 50 до 150 мин, предпочтительно в течение от 90 до 110 мин (стадия I реакции). Затем может быть осуществлена стадия очистки (такая как выделение и промывка) и затем к продукту реакции на стадии I может быть добавлено галогенсодержащее соединение титана, и реакционную смесь выдерживают при температуре между 80 и 120°C, предпочтительно в течение от 20 до 60 мин (стадия II реакции). Затем может быть добавлен внутренний донор, соответствующий формуле I, и стадия II может быть проведена повторно (стадия III реакции титанирования) или дважды (стадия IV реакции титанирования). Простой 1,3-диэфир может быть введен после добавления внутреннего донора фор-

мулы I и предпочтительно простой 1,3-диэфир добавляют на стадии III или на стадии I, когда не добавляется сложный диэфир, или на стадии II, когда добавляется сложный диэфир. Более предпочтительно сложный диэфир добавляют на стадии III реакции титанирования. Хлорбензол может быть использован как эффективный растворитель для удаления из твердых частиц продуктов титанирования (например, $TiCl_n(OEt)_{4-n}$) и их комплексов с донорами в маточный раствор.

Температура реакции в ходе контактирования на стадии iii) второго промежуточного продукта реакции и галогенсодержащего соединения титана предпочтительно находится между 0 и 150°C, более предпочтительно между 50 и 150°C, и еще более предпочтительно между 100 и 140°C. Наиболее предпочтительно температура реакции находится между 120 и 135°C, причем в этом диапазоне получается катализатор, имеющий весьма высокую активность и высокие значения индекса текучести расплава (MFR). При более высокой или пониженной температуре активность каталитической системы, полученной из компонента катализатора согласно изобретению, снижается. Полученный продукт реакции может быть очищен, обычно с помощью алифатического или ароматического углеводорода, или галоидированного ароматического соединения, чтобы получить компонент катализатора согласно изобретению. По желанию, стадии взаимодействия и последующей очистки можно повторять один или несколько раз. Окончательную промывку предпочтительно проводят алифатическим углеводородом, чтобы получить суспендированный или, по меньшей мере, частично высушенный компонент катализатора, как описано выше для других стадий.

Кроме того, изобретение относится к компоненту катализатора полимеризации, который может быть получен по способу согласно изобретению, и к каталитической системе полимеризации, содержащей указанный компонент катализатора.

Каталитическая система полимеризации содержит компонент катализатора согласно изобретению и сокатализатор. Предпочтительно каталитическая система также содержит внешнее электронодонорное соединение, также называемое внешним донором электронов, или просто внешний донор. Основной функцией указанного внешнего донорного соединения является воздействие на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих 3 или больше атомов углерода, и по этой причине его также называют агентом, регулирующим селективность. Предпочтительно сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической системы элементов (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990; Справочник по физической химии, 70-е издание), причем эта система дополнительно содержит внешний донор электронов.

Кроме того, изобретение относится к способу получения полиолефина путем контактирования олефина с каталитической системой полимеризации, которая содержит компонент катализатора согласно изобретению или содержит компонент катализатора, получаемый по способу по настоящему изобретению.

Предпочтительно полиолефин, полученный с использованием компонента катализатора настоящего изобретения, представляет собой полипропилен. Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что полипропилен, полученный с использованием указанного катализатора, имеет малое содержание атактического изомера.

Получение полиолефинов осуществляется путем полимеризации одного или нескольких олефинов одновременно и/или последовательно, в присутствии каталитической системы, содержащей катализатор согласно изобретению, сокатализатор и, необязательно, внутренний донор.

Олефин по изобретению может быть выбран из моно- и диолефинов, содержащих от 2 до 10 атомов углерода, например таких, как этилен, пропилен, бутилен, гексен, октен и/или бутадиен. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения олефин является пропиленом или смесью пропилена и этилена, которые образуют гомополимер или сополимер пропилена. В настоящем изобретении термин "сополимер пропилена" включает так называемые статистические сополимеры с относительно малым содержанием сомономера, например вплоть до 10 мол.%, а также так называемые ударопрочные сополимеры, имеющие повышенное содержание сомономера, например от 5 до 80 мол.%, более типично от 10 до 60 мол.%. Фактически, ударопрочные сополимеры представляют собой смеси различных пропиленовых полимеров, подобно первому компоненту с малым содержанием сомономера и высокой степенью кристалличности, и второму компоненту с высоким содержанием сомономера, имеющему малую степень кристалличности или даже свойства, характерные для каучука.

Обычно сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1,2, 12 или 13 периодической системы элементов (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990). Предпочтительно сокатализатор является алюминийорганическим соединением. Например, алюминийорганическое соединение может быть соединением, имеющим формулу AlR^{15}_3 , в котором каждый R^{15} независимо представляет собой алкильную группу, например с 1-10 атомами углерода, или арильную группу, например с 6-20 атомами углерода. Примерами подходящих алюминийорганических соединений являются триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, и/или триоктилалюминий. Предпочтительно сокатализатор представляет собой триэтилалюминий.

Примеры подходящих внешних доноров включают соединения, описанные выше как внутренние

доноры, которые могут быть использованы при получении каталитической системы согласно изобретению. В качестве внешнего донора также могут быть использованы кремнийорганические соединения. Кроме того, могут быть использованы смеси внешних доноров.

Примерами кремнийорганических соединений, которые пригодны в качестве внешних доноров, являются соединения или смеси соединений общей формулы $\text{Si}(\text{OR}^{16})_{4-n}\text{R}^{17}_n$, в которой n может быть числом от 0 до 4, предпочтительно n равно 1 или 2, и каждый R^{16} и R^{17} независимо представляет собой алкильную или арильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, например O , N , S или P , например с 1-20 атомами углерода, как указано выше для R^2 и R^3 . Примеры подходящих соединений включают соединения силана, которые могут быть использованы как активирующие соединения, как описано выше. Предпочтительным кремнийорганическим соединением, которое используется как внутренний донор, является н-пропилтриметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, дицикло-пентил-диметоксисилан, ди(изопропил)диметоксисилан или ди(изобутил)диметоксисилан. Молярное отношение металла сокатализатора к титану в каталитической системе полимеризации в процессе полимеризации может изменяться, например, от 5 до 2000, Предпочтительно это отношение составляет между 50 и 300.

Молярное отношение алюминий/внешний донор в каталитической системе полимеризации предпочтительно находится между 0,1 и 200; более предпочтительно между 1 и 100.

Процесс полимеризации может быть осуществлен в газовой фазе или в жидкой фазе (в массе или супензии). В случае супензионной полимеризации (в жидкой фазе) присутствует диспергирующий агент. Подходящие диспергирующие агенты включают, например, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, толуол, ксиол и жидкий пропилен. Условия полимеризации в способе согласно изобретению, например такие как температура и время полимеризации, давление мономера, предотвращение загрязнения катализатора, выбор среды полимеризации в супензионных процессах, использование дополнительных ингредиентов (вроде водорода) с целью регулирования молекулярной массы полимера, и другие условия хорошо известны специалистам в этой области техники.

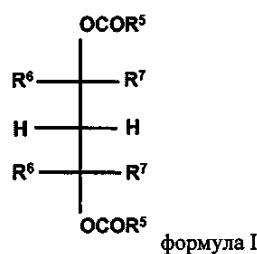
Температура полимеризации может изменяться в широких пределах и, например при полимеризации пропилена, между 0 и 120°C, предпочтительно между 40 и 100°C. В ходе (со)полимеризации пропилена давление составляет, например, между 0,1 и 6 МПа, предпочтительно между 0,5 и 3 МПа.

Молекулярную массу полиолефина, полученного в ходе полимеризации, можно регулировать путем добавления в процессе полимеризации водорода или любого другого реагента, известного как подходящего для указанной цели. Полимеризация может быть осуществлена в непрерывном или периодическом режиме. В изобретении рассматриваются способы полимеризации в супензии, в массе, и в газовой фазе, многостадийные процессы для каждого из указанных типов полимеризационных процессов, или комбинации различных типов полимеризационных процессов в многостадийных способах. Предпочтительно способ полимеризации является одностадийным или многостадийным процессом в газовой фазе, например двухстадийный процесс в газовой фазе, в котором на каждой стадии используется процесс в газовой фазе.

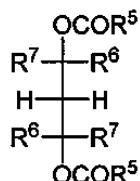
Примеры способов полимеризации в газовой фазе включают реакционные аппараты с перемешиваемым слоем, а также с флюидизированным слоем; такие способы хорошо известны из уровня техники. Типичные реакционные аппараты газофазной полимеризации а-олефинов включают реакционный сосуд, в который можно подавать [альфа]-олефиновый мономер (мономеры) и каталитическую систему, и который содержит перемешиваемый слой растущих частиц полимера.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению соединения, представленного формулой I, в качестве единственного внутреннего донора электронов в компоненте катализатора для полимеризации олефина.

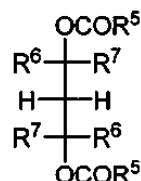
В другом варианте осуществления настоящее изобретение также относится к применению компонента катализатора, который содержит соединение, представленное проекцией Фишера формулы I, в качестве внутреннего донора электронов



при условии, что указанный компонент катализатора не включает соединение, представленное формулой 1 и/или формулой 2



формула 1



формула 2

где R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

R^5-R^7 , необязательно, содержат один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбирают из группы, состоящей из: азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена.

Следует отметить, что настоящее изобретение относится к всевозможным комбинациям отличительных признаков, указанных в формуле изобретения. Описанные в изобретении отличительные признаки могут дополнительно комбинироваться между собой.

Кроме того, отмечается, что термин "включающий" не исключает возможности присутствия других компонентов. Однако также следует понимать, что описание продукта, включающего определенные компоненты, также раскрывает и продукт, состоящий из указанных компонентов. Аналогичным образом, также следует понимать, что описание способа, включающего определенные стадии, также раскрывает способ, состоящий из указанных стадий.

Далее настоящее изобретение будет дополнительно пояснено на следующих примерах, но оно ограничивается этими примерами.

Пример 1.

А. Стадия получения реагента Гриньяра.

Эту стадию осуществляют, как описано в примере XVI документа ЕР 1222214 В1.

В реактор из нержавеющей стали объемом 9 л загружают порошок магния (360 г). Реактор заполняют азотом. Магний нагревают при 80°C в течение 1 ч и затем добавляют смесь дибутилового эфира (1 л) и хлорбензола (200 мл). Затем в реакционную смесь последовательно добавляют йод (0,5 г) и н-хлорбутан (50 мл). После обесцвечивания йодного окрашивания, повышают температуру до 94°C. Затем медленно добавляют смесь дибутилового эфира (1,6 л) и хлорбензола (400 мл) в течение 1 ч и потом медленно добавляют 4 л хлорбензола в течение 2,0 ч. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне 98-105°C. Реакционную смесь дополнительно перемешивают в течение 6 ч при 97-102°C. Затем прекращают перемешивание и нагревание и в течение 48 ч дают осадиться твердому веществу. Раствор продукта реакции А-фенилмагнийхлорида с концентрацией 1,3 моль Mg/л получают путем декантирования жидкости над осадком. Этот раствор используется в последующем для приготовления катализатора.

В. получение первого промежуточного продукта реакции.

Эту стадию осуществляют, как описано в примере XX документа ЕР 1222214 В1, за исключением того, что температура дозирования реагентов в реактор составляет 35°C, время дозирования составляет 360 мин и что используется пропеллерная мешалка. В реактор объемом 1 л вводят 250 мл дибутилового эфира. Реактор снабжен пропеллерной мешалкой и двумя перегородками. Реактор терmostатируют при 35°C.

Раствор продукта реакции со стадии А (360 мл, 0,468 моль Mg) и 180 мл раствора тетраэтиксилана (ТЭС) в дибутиловом эфире (ДБЭ), (55 мл ТЭС и 125 мл ДБЭ) охлаждают до 10°C, и затем одновременно дозируют в перемешивающее устройство объемом 0,45 мл, оборудованное мешалкой и рубашкой. Время дозирования составляет 360 мин. После этого заранее смешанный продукт реакции А и раствор ТЭС вводят в реактор. Перемешивающее устройство (мини-смеситель) охлаждают до 10°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке мини-смесителя. Интенсивность перемешивания в мини-смесителе составляет 1000 об/мин. Скорость перемешивания в реакторе составляет 350 об/мин в начале дозирования и постепенно увеличивается до 600 об/мин в конце стадии дозирования.

По окончании дозирования реакционную смесь нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Затем перемешивание прекращают, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования. Твердое вещество промывают три раза, используя 500 мл гептана. В результате получают твердое вещество бледно-желтого цвета, - продукт реакции В (твердый первый промежуточный продукт реакции; носитель), супензированный в 200 мл гептана. Средний размер частиц носителя составляет 22 мкм с показателем размаха ($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50} = 0,5.

С. Получение второго промежуточного продукта реакции.

Активацию носителя проводят, как описано в примере IV документа WO/2007/134851, чтобы получить второй промежуточный продукт реакции.

В инертной атмосфере азота при 20°C в стеклянную колбу (на 250 мл), снабженную механической мешалкой, вводят суспензию 5 г продукта реакции В, диспергированного в 60 мл гептана. Затем дозируют раствор 0,22 мл этанола (EtOH/Mg = 0,1) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин добавляют раствор 0,79 мл тетраэтоксида титана (ТЭТ/Mg = 0,1) в 20 мл гептана в течение 1 ч.

Суспензии дают медленно нагреться до 30°C в течение 90 мин и выдерживают ее при указанной температуре еще в течение 2 ч. Окончательно декантируют жидкость над осадком твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированный носитель), который промывают один раз гептаном (90 мл) при 30°C.

Д. Получение компонента катализатора.

В реактор, заполненный азотом, добавляют 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 100°C и при перемешивании туда добавляют суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси повышают до 110°C в течение 10 мин и в реактор добавляют 0,925 г мезо-2,4-пентандиолдibenзоата (м-ПДДБ, м-ПДДБ/Mg = 0,075) в 3 мл хлорбензола. Затем реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 105 мин. Затем перемешивание прекращают и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования и после этого твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования и после этого добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин и после этого дают осадиться твердому веществу, причем последнюю обработку повторяют еще раз. Полученное твердое вещество промывают пять раз при 60°C, используя 150 мл гептана, и после этого получают компонент катализатора, сuspendedированный в гептане.

Е. Полимеризация пропилена.

Полимеризацию пропилена осуществляют в реакторе из нержавеющей стали (объемом 0,7 л) в гептане (300 мл) при температуре 70°C, общем давлении 0,7 МПа, в присутствии водорода (55 мл) в течение 1 ч в присутствии каталитической системы, содержащей компонент катализатора, полученный на стадии D, триэтилалюминий и н-пропилтриметоксисилан. Концентрация компонента катализатора составляет 0,033 г/л; концентрация триэтилалюминия равна 4,0 ммоль/л; концентрация н-пропилтриметоксисилана равна 0,2 ммоль/л. Данные, характеризующие свойства катализатора при полимеризации пропилена, приведены в табл. 1.

Пример 2 (сравнительный эксперимент).

Пример 2 проводят таким же образом, как пример 1, за исключением следующего: Получение компонента катализатора осуществляют, как на стадии D в примере 1, но используют 2R,4R-2,4-пентандиолдibenзоат вместо мезо-2,4-пентандиолдibenзоата.

Пример 3 (сравнительный эксперимент).

Пример 3 проводят таким же образом, как пример 1, за исключением следующего: Получение компонента катализатора осуществляют, как на стадии D в примере 1, но используют 2S,4S-2,4-пентандиолдibenзоат вместо мезо-2,4-пентандиолдibenзоата.

Пример 4 (сравнительный эксперимент).

Пример 4 осуществляют таким же образом, как пример 1, за исключением следующего:

Получение компонента катализатора осуществляют, как на стадии D в примере 1, но вместо мезо-2,4-пентандиолдibenзоата используют 2,4-пентандиолдibenзоат, приготовленный, как описано в примере 5 патента США № 7388061 B2.

Пример 4а (сравнительный эксперимент).

Пример 4а осуществляют таким же образом, как пример 1, за исключением следующего:

Получение компонента катализатора осуществляют, как на стадии D в примере 1, но вместо мезо-2,4-пентандиолдibenзоата используют 0,82 г дибутилфталата.

Пример 5.

Пример 5 осуществляют таким же образом, как пример 1, но стадию D осуществляют следующим образом. В реактор, заполненный азотом, добавляют 125 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 100°C, и при перемешивании туда добавляют суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя в 15 мл гептана. Затем температуру реакционной смеси повышают до 110°C в течение 10 мин и в реактор добавляют 0,886 г этилбензоата (молярное отношение ЭБ/Mg = 0,15) в 3 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 60 мин (стадия I приготовления катализатора). Затем перемешивание прекращают, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и после этого твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования, и после этого добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензол (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (стадия II приготовления катализатора). После этого перемешивание пре-

кращают, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и после этого добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем в реактор добавляют 0,308 г мезо-2,4-пентандиолдибензоата (м-ПДЦБ, молярное отношение м-ПДЦБ/Mg = 0,025) в 3 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (стадия III приготовления катализатора), после чего дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и после этого добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (стадия IV приготовления катализатора). После этого перемешивание прекращают, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и твердое вещество промывают пять раз при 60°C, используя 150 мл гептана, после этого получают компонент катализатора, суспендированный в гептане.

Пример 6 (сравнительный эксперимент).

Пример 6 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D вместо мезо-2,4-пентандиолдибензоата используют 2R, 4R-2,4-пентандиолдибензоат.

Пример 7 (сравнительный эксперимент).

Пример 7 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D вместо мезо-2,4-пентандиолдибензоата используют 2S,4S-2,4-пентандиолдибензоат.

Пример 8 (сравнительный эксперимент).

Пример 8 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D вместо мезо-2,4-пентандиолдибензоата используют 2,4-пентандиолдибензоат, приготовленный, как описано в примере 5 патента США № 7388,061 B2.

Пример 9.

Пример 9 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии E не используют н-пропилтритметоксисилан.

Пример 10.

Пример 10 осуществляют таким же образом, как пример 8, но на стадии E не используют н-пропилтритметоксисилан.

Таблица 1

№ При- мера	Молярное отношение ЭБ/Mg	Изомер ПДДБ	Молярное отношение изомер ПДДБ/Mg	Выход ПП, кг/г кэт.	АПП ¹⁾ , мас. %	XS ⁴⁾ , мас. %	MFR, г/10 мин.	Mw/Mn
1	0	мезо	0,075	7,1	4,4	10,6	6,3	6,7
2	"	2R, 4R	"	5,7	9,6	14,0	15,2	4,3
3	"	2S, 4S	"	3,4	11,9	14,8	12,5	4,9
4	"	ПДДБ ²⁾	"	9,1	7,7	13,5	10,0	5,8
4а	"	ДБФ	"	11,5	3,3	9,2	18,6	4,5
5	0,15	мезо	0,025	15,4	0,8	3,8	8,0	5,7
6	"	2R, 4R	"	5,5	5,2	9,7	15,7	5,8
7	"	2S, 4S	"	5,0	8,4	13,3	22,6	5,1
8	"	ПДДБ ²⁾	"	9,9	1,3	7,3	8,4	5,3
9 ³⁾	"	мезо	"	17,9	2,1	7,4	19,9	6,4
10 ³⁾	"	ПДДБ ²⁾	"	12,6	11,8	16,4	35,5	5,4

¹⁾ Атактический полипропилен представляет собой долю ПП, растворимого в гептане в ходе полимеризации;

²⁾ ПДДБ приготовлен, как в примере 5 патента США № 7,388,061 B2;

³⁾ В примерах №№ 9 и 10 полимеризацию проводят без внешнего донора;

⁴⁾ XS, мас.% фракции, растворимой в ксиоле.

Из табл. 1 можно увидеть, что процент атактического полипропилена по массе является небольшим, и распределение молекулярной массы (Mw/Mn) является широким, когда в способе в качестве внутреннего донора используется мезо-ПДЦБ изомер, по сравнению с экспериментами, в которых используются другие изомеры (2R,4R и 2S,4S) или смеси изомеров. Кроме того, увеличивается выход ПП, а величины АПП и XS уменьшаются, тогда как распределение молекулярной массы остается довольно широким.

Пример 11.

Пример 11 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D используют 0,866 г этил-ацетата (молярное отношение ЭА/Mg = 0,25) при 90°C вместо 0,886 г этилбензоата (ЭБ/Mg = 0,15) при 115°C соответственно.

Пример 11а.

Пример 11а осуществляют таким же образом, как пример 11, но на стадии E не используют н-пропилтритметоксисилан.

Пример 12.

Пример 12 осуществляют таким же образом, как пример 11, но на стадии D используют молярное отношение м-ПДЦБ/Mg = 0,04 вместо м-ПДДБ/Mg = 0,025.

Пример 12а.

Пример 12а осуществляют таким же образом, как пример 12, но на стадии Е не используют н-пропилтриметоксисилан.

Пример 13.

А. Стадия получения реагтива Гриньяра.

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и воронкой, загружают порошок магния (24,3 г). Колбу заполняют азотом. Магний нагревают при 80°C в течение 1 ч, и затем последовательно добавляют дибутиловый эфир (150 мл), йод (0,03 г) и н-хлорбутан (4 мл). После обесцвечивания йодного окрашивания, повышают температуру до 80°C, и медленно добавляют смесь н-хлорбутана (110 мл) и дибутилового эфира (750 мл) в течение 2,5 ч. Реакционную смесь дополнительно перемешивают в течение 3 ч при 80°C. Затем прекращают перемешивание и нагревание и в течение 24 ч дают осадиться небольшому количеству твердого вещества. Раствор бутилмагнийхлорида (продукт реакции на стадии А) с концентрацией 1,0 моль Mg/l получают путем декантирования бесцветной жидкости над осадком.

В. Получение первого промежуточного продукта реакции.

Эту стадию осуществляют, как стадию В, описанную в примере 1, за исключением того, что используют раствор продукта реакции вышеуказанной стадии А (360 мл, 0,36 моль Mg) и 180 мл раствора тетраэтооксисилана (ТЭС) в дибутиловом эфире (38 мл ТЭС и 142 мл ДБЭ). В результате получают белый твердый продукт реакции на стадии В (первый промежуточный продукт реакции; носитель), суспендированный в 200 мл гептана. Средний размер частиц носителя составляет 20 мкм с размахом $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 0,65$.

С. Получение второго промежуточного продукта реакции.

В инертной атмосфере азота при 20°C в стеклянную колбу (на 250 мл), оборудованную механической мешалкой, загружают суспензию 5 г первого промежуточного продукта реакции (стадия В, указанная выше), диспергированного в 60 мл гептана. Затем в колбу дозируют при перемешивании раствор 0,86 мл метанола (MeOH/Mg = 0,5 моль) в 20 мл гептана в течение 1 ч. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 мин суспензии дают медленно нагреться до 30°C в течение 30 мин и выдерживают при указанной температуре еще 2 ч. Окончательно декантируют жидкость над осадком твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированный носитель), который промывают один раз гептаном (90 мл) при 30°C.

Д. Получение компонента катализатора.

Эту стадию осуществляют, как стадию D, описанную в примере 12, за исключением того, что используют 5,3 г вышеуказанного активированного носителя и 0,937 г этилацетата (молярное отношение ЭА/Mg = 0,25).

Е. Полимеризация пропилена.

Эту стадию осуществляют, как стадию E, описанную в примере 1.

Пример 13а.

Пример 13а осуществляют таким же образом, как пример 13, но на стадии Е не используют н-пропилтриметоксисилан.

Пример 14.

Пример 14 осуществляют таким же образом, как пример 11, но получение компонента катализатора на стадии D осуществляют следующим образом. В реактор, заполненный азотом, добавляют 62,5 мл тетрахлорида титана. Реактор нагревают до 90°C, и при перемешивании туда добавляют суспензию, содержащую приблизительно 5,5 г активированного носителя в 15 мл гептана. Затем реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 10 мин и в реактор добавляют 0,866 г этилацетата (молярное отношение ЭА/Mg = 0,25) в 3 мл хлорбензола. Реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 10 мин и добавляют 62,5 мл хлорбензола в реактор. Реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 30 мин и добавляют в реактор 0,616 г мезо-2,4-пентандиолдibenzoата (м-ПДДБ, молярное отношение м-ПДДБ/Mg = 0,05) в 3 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышают до 115°C, и реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 60 мин (стадия I приготовления катализатора). Затем перемешивание прекращают, и дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, после этого твердый продукт промывают хлорбензолом (125 мл) при 100°C в течение 20 мин. Затем промывающий раствор удаляют путем декантирования, и после этого добавляют смесь тетрахлорида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Реакционную смесь выдерживают при 115°C в течение 30 мин (стадия II приготовления катализатора), после этого дают осадиться твердому веществу. Жидкость над осадком удаляют путем декантирования, и последнюю обработку повторяют еще раз (стадия III приготовления катализатора). Полученное твердое вещество промывают пять раз при 60°C, используя 150 мл гептана, после этого получают компонент катализатора, суспендированный в гептане.

Пример 14а.

Пример 14а осуществляют таким же образом, как пример 14, но на стадии Е не используют н-пропилтриметоксисилан.

Пример 15.

Пример 15 осуществляют таким же образом, как пример 14, но на стадии D используют 5,3 г акти-

вированного носителя, приготовленного на стадии С примера 13, и 0,937 г этилацетата (молярное отношение ЭА/Mg = 0,25).

Пример 15а.

Пример 15а осуществляют таким же образом, как пример 15, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 16.

Пример 16 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D используют молярное отношение м-ПДДБ/Mg = 0,05 вместо м-ПДДБ/Mg = 0,025.

Пример 16а.

Пример 16а осуществляют таким же образом, как пример 16, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 17.

Пример 17 осуществляют таким же образом, как пример 14, но на стадии D используют 0,886 г этилбензоата (ЭВ/Mg = 0,15) при 115°C, вместо ЭА/Mg = 0,25 при 90°C.

Пример 17а.

Пример 17а осуществляют таким же образом, как пример 17, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 18.

Пример 18 осуществляют таким же образом, как пример 11, но на стадии D добавляют м-ПДДБ/Mg = 0,025 на этапе II, вместо этапа III, и добавляют 0,545 г ди-н-бутилфталата (ДБФ/Mg = 0,05) на этапе III.

Пример 18а.

Пример 18а осуществляют таким же образом, как пример 18, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 19.

Пример 19 осуществляют таким же образом, как пример 5, но на стадии D используют молярное отношение м-ПДЦБ/Mg = 0,016 на этапе II, вместо м-ПДДБ/Mg = 0,025 на этапе III, и добавляют 1,09 г ди-н-бутилфталата (ДБФ/Mg = 0,1) на этапе III.

Пример 19а.

Пример 19а осуществляют таким же образом, как пример 19, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 20.

Пример 20 осуществляют таким же образом, как пример 19, но на стадии D используют молярное отношение м-ПДЦБ/Mg = 0,011 вместо м-ПДДБ/Mg = 0,016.

Пример 20а.

Пример 20а осуществляют таким же образом, как пример 20, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Пример 21.

Пример 21 осуществляют таким же образом, как пример 18, но на стадии D используют 0,5 г 9,9-бис-метоксиметилфлуорена (флу) (молярное отношение флу/Mg = 0,05) вместо молярного отношения ДБФ/Mg = 0,05.

Пример 21а.

Пример 21а осуществляют таким же образом, как пример 21, но на стадии Е не используют н-пропилтритметоксисилиан.

Таблица 2

№ При- мера	мПДДБ/ Mg	МЕ/Mg	мПДДБ, мас.%	Ti, мас. %	Выход ПП, кг/г кат	АПП ¹⁾ , мас.%	XS, мас.%	MFR, г/10 мин.	Mw/Mn
11	0,025	0,25 (ЭА)	9,9	3,3	18,3	0,5	3,8	5,2	5,6
11a	"	"	"	"	22,0	1,1	6,4	11,3	
12	0,04	0,25 (ЭА)	12,7	3,0	17,3	0,46	2,4	3,7	5,5
12a	"	"	"	"	22,8	1,0	4,9	11,1	
13	0,04	0,25 (ЭА)	12,0	3,2	10,7	0,55	4,4	4,4	5,5
13a	"	"	"	"	16,1	1,3	5,6	10,4	
14	0,05	0,25 (ЭА)	7,5	2,9	15,6	0,42	4,1	6,5	5,8
14a	"	"	"	"	20,7	1,2	6,6	13,9	
15	0,05	0,25 (ЭА)	7,4	3,2	12,0	0,65	7,4	7,4	5,6
15a	"	"	"	"	18,3	2,0	8,0	15,3	
16	0,05	0,15 (ЭБ)	8,9	2,4	14,5	0,5	3,4	5,1	5,5
16a	"	"	"	"	17,3	1,1	6,0	11,5	6,0
17	0,05	0,15 (ЭБ)	8,7	2,9	14,0	0,6	4,0	7,2	5,5
17a	"	"	"	"	19,3	2,0	8,1	17,6	6,4

Таблица 3

№ При- мера	мПДДБ/ Mg (стадия II)	1,3- диэфир/ Mg (стадия III)	МЕ/Mg (стадия I)	мПДДБ мас.%	1,3- диэфир мас.%	Ti мас.-%	Выход ПП, кг/г кат	АПП ¹⁾ , мас. %	XS ⁴⁾ , мас. %	MFR, г/10 мин.	Mw/Mn
18	0,025	0,05 (ДБФ)	0,25 (ЭА)	7,0	5,0	2,6	16,8	0,6	3,0	8,1	6,6
18a	"	"	"	"	"	"	17,9	1,2	5,5	11,8	6,7
19	0,016	0,1 (ДБФ)	0,15 (ЭБ)	4,4	10,0	2,6	13,0	0,4	2,7	9,4	5,9
19a	"	"	"	"	"	"	15,2	2,5	7,7	25,3	5,7
20	0,011	0,1 (ДБФ)	0,15 (ЭБ)	3,3	9,1	2,4	12,0	0,6	3,2	12,4	5,9
20a	"	"	"	"	"	"	9,9	4,0	12,3	33,7	5,5
21	0,025	0,05 (флу)	0,25 (ЭА)	7,3	8,0	2,5	16,7	0,44	1,8	4,2	6,0
21a	"	"	"	"	"	"	18,0	0,58	2,7	6,0	5,8

мПДЦБ - мезо-изомер соединения ПДДБ;

МЕ - сложный моноэфир.

Сокращения и методы измерения.

Выход 1111, кг/г кат означает количество полученного полипропилена на 1 г компонента катализатора.

АПП, мас.% означает процент атактического полипропилена по массе. Атактический ПП представляет собой фракцию ПП, которая растворима в гептане в ходе полимеризации. АПП определяют следующим образом: 100 мл фильтрата (у мл), полученного при выделении порошка полипропилена (х г), и гептана сушат на паровой бане и затем в вакууме при 60°C. В результате получают z г атактического ПП. Общее количество атактического ПП (q г) составляет: (у/100)*z. Процент атактического ПП по массе составляет: (q/(q+x))*100%.

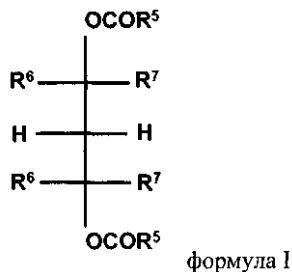
XS означает мас.% растворимой в ксиоле фракции, измеряют по стандарту ASTM D 5492-10,

MFR означает индекс текучести расплава, который измеряют при 230°C с нагрузкой 2,16 кг, по стандарту ISO 1133.

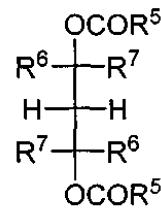
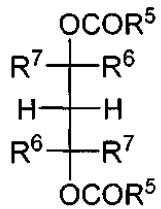
Mw/Mn: Молекулярную массу полимера и его распределение (PMM) определяют методом гельпроникающей хроматографии (прибор фирмы Waters) при 150°C в сочетании с дифференциальным вискосизметром Viscotek 100. Хроматограммы регистрируют при 140°C с использованием 1,2,4-трихлорбензола в качестве растворителя, скорость потока равна 1 мл/мин. Для сбора данных о молекулярной массе используется детектор показателя преломления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Компонент катализатора для полимеризации олефина, содержащий в качестве внутреннего донора электронов соединение, представленное проекцией Фишера формулы I



при условии, что указанный компонент катализатора не включает соединение, представленное формулой 1 и/или формулой 2



где R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

причем R^5-R^7 могут содержать один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбран из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена;

дополнительно содержащий сложный моноэфир в качестве активирующего реагента.

2. Компонент катализатора по п.1, в котором или R^6 , или R^7 означают водород.

3. Компонент катализатора по п.1, в котором или R^6 , или R^7 означает метильную или этильную группу.

4. Компонент катализатора по п.1, в котором или R^6 , или R^7 означает водород, а другой из R^6 или R^7 означает метильную или этильную группу.

5. Компонент катализатора по любому из предшествующих пунктов, в котором R^5 означает фенильную группу.

6. Компонент катализатора по любому из предшествующих пунктов, в котором внутренний донор электронов формулы I представляет собой мезопентан-2,4-диолдибензоат.

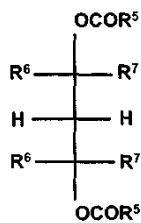
7. Компонент катализатора по любому из предшествующих пунктов, в котором сложный моноэфир является эфиром алифатической монокарбоновой кислоты, имеющим 1-10 атомов углерода.

8. Способ получения компонента катализатора для полимеризации олефина, включающий в себя стадии, на которых:

i) соединение $R^4_zMgX_{2-z}$, в котором R^4 представляет собой ароматическую, алифатическую или циклоалифатическую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, X является галогенидом, z находится в диапазоне от более 0 до менее 2, вводят в контакт с аллокси- или арилоксисодержащим соединением силана для получения первого промежуточного продукта реакции;

ii) первый промежуточный продукт реакции вводят в контакт по меньшей мере с одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из внутренних доноров электронов и соединений формулы $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, в которой M может означать Ti, Zr, Hf, Al или Si, каждый R^2 и R^3 независимо представляют собой алкильную, алкенильную или арильную группу, каждая из которых содержит от 1 до 20 атомов углерода, v означает валентность металла M , и w меньше чем v , для получения второго промежуточного продукта реакции;

iii) второй промежуточный продукт реакции вводят в контакт с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, представленным проекцией Фишера формулы I



формула I

в которой R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

причем R^5-R^7 могут содержать один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбирают из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена;

со сложным моноэфиром.

9. Способ по п.8, в котором по меньшей мере одна из групп R^2 является этильной группой.

10. Способ по п.8 или 9, в котором сложный моноэфир является эфиром алифатической монокарбоновой кислоты, имеющей 1-10 атомов углерода, сложный диэфир представляет собой C_1-C_{10} алифатический замещенный фталат, а простой 1,3-диэфир выбирают из группы, состоящей из замещенных и незамещенных простых 1,3-диэфиров с флуоренильным лигандом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода.

11. Компонент катализатора, который может быть получен способом по любому из пп.8-10.

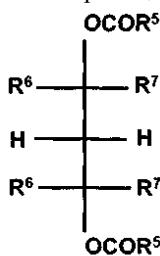
12. Каталитическая система полимеризации, содержащая компонент катализатора по любому из пп.1-7 или по п.11 и сокатализатор.

13. Каталитическая система полимеризации по п.12, дополнительно содержащая внешний донор электронов.

14. Способ получения полиолефина, включающий стадию, на которой по меньшей мере один олефин вводят в контакт с каталитической системой полимеризации по п.12 или 13, в котором олефин предпочтительно является пропиленом.

15. Способ по п.14, в котором олефин является пропиленом.

16. Применение соединения, представленного проекцией Фишера формулы I



формула I

в которой R^5 представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода;

R^6 и R^7 являются различными и выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена и замещенного или незамещенного углеводородного радикала, имеющего от 1 до 20 атомов углерода;

R^5-R^7 могут содержать один или несколько гетероатомов вместо одного или нескольких атомов углерода, одного или нескольких атомов водорода или и того, и другого, где указанный гетероатом выбран из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, кремния, фосфора и галогена;

в качестве единственного внутреннего донора электронов в катализаторе для полимеризации олефина, дополнительно включающем сложный моноэфир в качестве активирующего реагента.

