



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011132147/04, 31.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

31.12.2008 US 61/141,959;

31.12.2008 US 61/141,902

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2013 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.07.2014 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2298014 C2, 27.04.2007. US 7332455
B2, 19.02.2008. US 4442276 A1, 10.04.1984. RU
2315063 C2, 20.01.2008(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.08.2011(86) Заявка РСТ:
US 2009/069929 (31.12.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/078503 (08.07.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.
3, ООО "Юридическая фирма "Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ГОНЗАЛЕС Келли А. (US),

УИЛЛЬЯМС Кларк К. (US),

ЧЭНЬ Линьфэн (US)

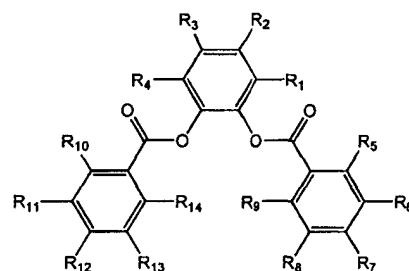
(73) Патентообладатель(и):

ДАУГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи
(US)

(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ПРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам полимеризации олефинов. Заявлен способ галогенирования предшественника прокатализатора полимеризации олефинов, который включает галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира при температуре, от приблизительно 90°C до менее чем или равной приблизительно 100°C. Ароматический фенилендиэфир имеет структуру (I)



(I)

в которой группы R₁-R₁₄ являются одинаковыми или различными, каждая группа из

R₁-R₁₄ выбрана из группы, состоящей из атома водорода, галогена, углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и алкоксигруппы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и их сочетаний, и где по меньшей мере одна из групп R₁-R₁₄ не является водородом. Прокаталитическая композиция Циглера-Натта имеет индекс селективности менее 2,5 и включает

магниевый компонент, титановый компонент и замещенный ароматический фенилендиэфир. Заявлена также прокаталитическая композиция, полученная указанным способом. Настоящие прокаталитические композиции повышают селективность катализатора, а также увеличивают объемную плотность образующегося полимера. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 6 табл., 10 пр.

R U 2 5 2 2 4 3 5 C 2

R U 2 5 2 2 4 3 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/22 (2006.01)*C08F* 4/654 (2006.01)*C08F* 110/06 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011132147/04, 31.12.2009

(24) Effective date for property rights:
31.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
31.12.2008 US 61/141,959;
31.12.2008 US 61/141,902

(43) Application published: 10.02.2013 Bull. № 4

(45) Date of publication: 10.07.2014 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 01.08.2011

(86) PCT application:
US 2009/069929 (31.12.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/078503 (08.07.2010)

Mail address:

129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

GONZALES Kelli A. (US),
UILL'JaMS Klark K. (US),
ChEhN' Lin'fehn (US)

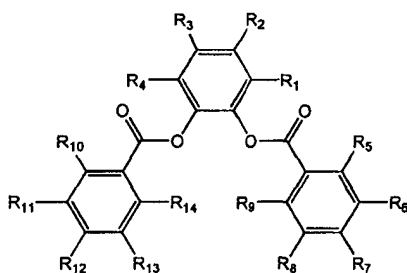
(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhISi
(US)(54) **IMPROVED PROCATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to olefin polymerisation catalysts. Disclosed is a method of halogenating an olefin polymerisation procatalyst precursor which involves halogenating a procatalyst precursor in the presence of a substituted aromatic phenylene diether at temperature ranging from about 90°C to less than or equal to about 100°C. The aromatic phenylene diether has the structure



(I)

wherein groups R_1 - R_{14} are identical or different, each group from R_1 - R_{14} is selected from a group consisting of a hydrogen atom, halogen, a hydrocarbon group containing 1-20 carbon atoms and an alkoxy group containing 1-20 carbon atoms and combinations thereof, and where at least one of the groups R_1 - R_{14} is not hydrogen. The Ziegler-Natta procatalyst composition has selectivity index less than 2.5 and has a magnesium component, a titanium component and a substituted aromatic phenylene diether. Also disclosed is a procatalyst composition obtained using said method.

EFFECT: present procatalyst composition increases catalyst selectivity and increases apparent density of the formed polymer.

8 cl, 6 tbl, 10 ex

Требование приоритета

Настоящая заявка претендует на приоритет временной патентной заявки США № 61/141902, поданной 31 декабря 2008 г., и временной патентной заявки США № 61/141959, поданной 31 декабря 2008 г., причем полное содержание каждой заявки включено

5 в настоящий документ посредством ссылки.

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к способу улучшения свойств прокатализаторов (селективность) и/или свойств образующегося полимера (объемная плотность).

Настоящее изобретение также относится к усовершенствованным прокаталитическим композициям и к улучшенным образующимся полимерам, полученным данными способами.

Всемирный спрос на полимеры на основе олефинов продолжает увеличиваться по мере того, как применения данных полимеров становятся более разнообразными и более совершенными. Известны каталитические композиции Циглера-Натта для

15 производства полимеров на основе олефинов. Каталитические композиции Циглера-Натта типично включают прокатализатор, содержащий галогенид переходного металла (т.е. титан, хром, ванадий), сокатализатор, такой как алюминийорганическое соединение, и необязательно внешний электронный донор. Полученные с катализаторами Циглера-Натта полимеры на основе олефинов типично проявляют узкий интервал распределения

20 молекулярной массы. Учитывая многолетнее появление новых применений полимеров на основе олефинов, в технике признают потребность в полимерах на основе олефинов с усовершенствованными и разнообразными свойствами.

Известны каталитические композиции, содержащие замещенный ароматический фенилендиэфир как внутренний донор электронов, используемые для производства

25 полимеров на основе олефинов. Желательными были бы прокаталитические композиции Циглера-Натта, содержащие замещенный ароматический фенилендиэфир для получения полимеров на основе олефинов, которые обеспечивают высокую селективность в процессе полимеризации. Кроме того, желательна прокаталитическая композиция, которая увеличивает объемную плотность образующегося полимера.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ. В варианте осуществления, предложен способ, который включает галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира при температуре менее 115°C. Способ также включает образование прокаталитической композиции с индексом

35 селективности менее 2,5.

Настоящее изобретение предлагает другой способ. В варианте осуществления, предложен способ, который включает первое галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира с образованием промежуточного прокатализатора и второе галогенирование

40 промежуточного прокатализатора при второй температуре, которая превышает первую температуру. Способ включает образование прокаталитической композиции с индексом объемной плотности от приблизительно 0,28 до приблизительно 0,5.

Настоящее изобретение предлагает композицию. В варианте осуществления, предложена прокаталитическая композиция, которая включает частицы, состоящие из

45 магниевого компонента, титанового компонента и внутреннего донора электронов. Внутренний донор электронов включает замещенный ароматический фенилендиэфир. Частицы имеют D50 от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм.

Преимуществом настоящего изобретения является предложение усовершенствованной

прокаталитической композиции.

Преимуществом настоящего изобретения является предложение прокаталитической композиции с улучшенной селективностью для полимеризации полимеров на основе олефинов.

5 Преимуществом настоящего изобретения является предложение не содержащей фталатов каталитической композиции и полученного с ее помощью не содержащего фталатов полимера на основе олефина.

Преимуществом настоящего изобретения является каталитическая композиция, которая производит полимер на основе пропилена с широким распределением по
10 молекулярной массе и/или высокой изотактичностью.

Преимуществом настоящего изобретения является каталитическая композиция, которая увеличивает объемную плотность частиц образующегося полимера.

Подробное описание

Настоящее изобретение предлагает способ повышения селективности
15 прокаталитической композиции. Способ включает снижение температуры реакции в процессе галогенирования предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира. Снижение температуры реакции увеличивает селективность прокаталитической композиции. Температуру реакции снижают от температуры, больше или равной 115°C, до менее чем 115°C.

20 В варианте осуществления, предложен способ, который включает галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира. Галогенирование осуществляют при температуре менее 115°C или от приблизительно 90°C до температуры, меньшей или равной 100°C. Способ дополнительно включает образование прокаталитической композиции с индексом
25 селективности менее 3,0 или менее 2,5. В варианте осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции, имеющей индекс селективности от 0,1 до менее чем 2,5.

Предшественник прокатализатора может представлять собой соединение с магниевым компонентом («MagMo»), смешанное соединение титана и магния («MagTi») или
30 содержащее бензоат соединение хлорида магния («BenMag»). В варианте осуществления, предшественник прокатализатора представляет собой предшественник магниевого компонента («MagMo»). «Предшественник MagMo» содержит магний как единственный металлический компонент. Предшественник MagMo включает магниевый компонент. Неограничивающие примеры пригодных магниевых фрагментов включают безводный
35 хлорид магния и/или его спиртовой аддукт, алкоксид или арилоксид магния, смешанный алкоксигалогенид магния и/или карбонизированный диалкоксид или арилоксид магния. В одном варианте осуществления, предшественник MagMo представляет собой ди(C₁₋₄)алкоксид магния. В дополнительном варианте осуществления, предшественник MagMo представляет собой диэтоксимагний.

40 В варианте осуществления, предшественник прокатализатора представляет собой смешанное соединение магния и титана («MagTi»). «Предшественник MagTi» имеет формулу $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$, в которой R^e представляет собой алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 14 атомов углерода, или
45 COR' , где R' представляет собой алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 14 атомов углерода; все группы OR^e являются одинаковыми или различными; X представляет собой независимо хлор, бром или йод, предпочтительно хлор; d составляет от 0,5 до 56 или от 2 до 4; f составляет от 2 до 116

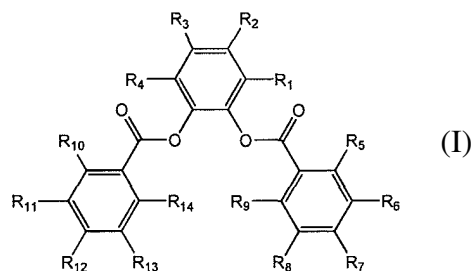
или от 5 до 15; и g составляет от 0,5 до 116 или от 1 до 3. Предшественники получают путем контролируемого осаждения при удалении спирта из реакционной смеси, используемой для их получения. В варианте осуществления, реакционная среда содержит смесь ароматической жидкости, предпочтительно, хлорированного ароматического соединения, наиболее предпочтительно хлорбензола со спиртом, предпочтительно этанолом. Пригодные галогенирующие агенты включают тетрабромид титана, тетрахлорид титана или трихлорид титана, предпочтительно тетрахлорид титана. Удаление алканола из раствора, используемого для галогенирования, приводит к осаждению твердого предшественника, имеющего особенно желательную морфологию и площадь поверхности. Кроме того, полученные в результате предшественники являются особенно однородными по размеру частиц.

В варианте осуществления, предшественник прокатализатора представляет собой материал на основе содержащего бензоат хлорида магния. При использовании в настоящем документе «содержащий бензоат хлорид магния» («BenMag») означает прокатализатор на основе хлорида магния (т.е. галогенированный предшественник прокатализатора), содержащий бензоат как внутренний донор электронов. Материал BenMag может также включать титановый компонент, такой как галогенид титана. Бензоат как внутренний донор является лабильным и может быть замещен другими донорами электронов в процессе прокаталитического синтеза и/или каталитического синтеза. Неограничивающие примеры пригодных бензоатных групп включают этилбензоат, метилбензоат, этил-п-метоксибензоат, метил-п-этоксибензоат, этил-п-этоксибензоат, этил-п-хлорбензоат. В одном варианте осуществления, бензоатная группа представляет собой этилбензоат. Неограничивающие примеры пригодных предшественников прокатализаторов BenMag включают катализаторы, имеющие торговые наименования SHAC™ 103 и SHAC™ 310, доступные от The Dow Chemical Company, город Мидленд, штат Мичиган. В варианте осуществления, предшественник прокатализатора BenMag может представлять собой продукт галогенирования любого предшественника прокатализатора (т.е. предшественника MagMo или предшественника MagTi) в присутствии бензоатного соединения.

В варианте осуществления, предшественник прокатализатора синтезируют таким образом, чтобы получить частицы предшественника прокатализатора, имеющие D50 от приблизительно 5 мкм до приблизительно 25 мкм или от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм. Получение предшественника может также включать процедуру, в которой частицам придают круглую, гладкую, сферическую или существенно сферическую (в отличие от негладкой, шероховатой или неоднородной) морфологию поверхности. Последующее галогенирование и образование предшественника для прокаталитической композиции не изменяет существенно интервал размеров частиц D50. Таким образом, значение D50 для прокаталитической композиции также составляет от приблизительно 5 мкм до приблизительно 25 мкм или от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм.

Галогенирование предшественника прокатализатора происходит в присутствии внутреннего донора электронов. При использовании в настоящем документе «внутренний донор электронов» (или «ВДЭ») представляет собой соединение, добавляемое или иным путем получаемое во время образования прокаталитической композиции, которое предоставляет, по меньшей мере, одну пару электронов для одного или более металлов, присутствующих в получающейся в результате прокаталитической композиции. Внутренний донор электронов представляет собой замещенный ароматический фенилендиэфир. В варианте осуществления, замещенный ароматический

фенилендиэфир представляет собой ароматический фенилендиэфир и имеет структуру (I):



в которой группы R_1 - R_{14} являются одинаковыми или различными. Каждая группа из R_1 - R_{14} выбрана из атома водорода, галогена, углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и алкоксигруппы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и их сочетаний. Углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной.

При использовании в настоящем документе термин «углеводородный» или «углеводород» представляет собой заместитель, содержащий только атомы водорода и углерода, включая разветвленные или неразветвленные, насыщенные или ненасыщенные, циклические, полициклические, конденсированные или ациклические компоненты и их сочетания. Неограничивающие примеры углеводородных групп включают алкильные, циклоалкильные, алкенильные, алкадиенильные, циклоалкенильные, циклоалкадиенильные, арильные, алкиларильные и алкинильные группы.

При использовании в настоящем документе термин «замещенный углеводородный» или «замещенный углеводород» представляет собой углеводородную группу, которая является замещенной одной или более неуглеводородными группами-заместителями. Неограничивающий пример неуглеводородной группы-заместителя представляет собой гетероатом. При использовании в настоящем документе «гетероатом» представляет собой атом, который не является атомом углерода или водорода. Гетероатом может представлять собой неуглеродный атом из групп IV, V, VI и VII периодической системы элементов. Неограничивающие примеры гетероатомов включают: галогены (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S и Si. Замещенная углеводородная группа также включает галогенированную углеводородную группу и кремнийсодержащую углеводородную группу. При использовании в настоящем документе термин «галогенированная углеводородная группа» представляет собой углеводородную группу, которая содержит в качестве заместителей один или более атомов галогенов.

В варианте осуществления, ароматический фенилендиэфир представляет собой «замещенный ароматический фенилендиэфир», в котором, по меньшей мере, одна группа из R_1 - R_{14} структуры (I) не представляет собой атом водорода.

Неограничивающие примеры пригодных замещенных фенилендиэфиров приведены в таблице 1 (в разделе «Примеры»).

В варианте осуществления, замещенный ароматический фенилендиэфир выбран из 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоата и 4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоата.

«Галогенирующий агент», при использовании в настоящем документе представляет собой соединение, которое превращает предшественника прокатализатора в форму галогенида. «Титанирующий агент», при использовании в настоящем документе, представляет собой соединение, которое образует каталитически активные соединения титана. Галогенирование и титанирование превращают соединение магния, присутствующее в предшественнике прокатализатора, в подложку из галогенида магния,

на которую осаждают соединение титана (например, галогенид титана). Без намерения следовать какой-либо определенной теории, считают, что во время галогенирования и титанирования внутренний донор электронов (1) регулирует образование активных центров и тем самым повышает стереоселективность катализатора, (2) регулирует

5 положение титана на подложке на основе магния, (3) способствует конверсии магниевых и титановых компонентов в соответствующие галогениды и (4) регулирует размер кристаллитов подложки из галогенида магния во время конверсии. Таким образом, введение внутреннего донора электронов придает прокаталитической композиции повышенную стереоселективность.

10 В варианте осуществления, галогенирующий агент представляет собой галогенид титана, имеющий формулу $Ti(OR^e)_fX_h$, в которой R^e и X определены выше, f является целым числом от 0 до 3; h является целым числом от 1 до 4; и $f+h=4$. Таким образом, галогенид титана одновременно является галогенирующим агентом и титанирующим агентом. В дополнительном варианте осуществления, галогенид титана представляет

15 собой $TiCl_4$, и галогенирование происходит путем хлорирования предшественника прокатализатора с $TiCl_4$. Хлорирование (и титанирование) проводят в присутствии хлорированной или нехлорированной ароматической жидкости, включая дихлорбензол, о-хлортолуол, хлорбензол, бензол, толуол или ксилол. В еще одном варианте

20 осуществления, галогенирование и титанирование проводят путем использования смеси галогенирующего агента и хлорированной ароматической жидкости, содержащей от 40 до 60 объемных процентов галогенирующего агента, такого как $TiCl_4$.

Прокаталитическую композицию хлорируют в присутствии внутреннего донора электронов (т.е. замещенного ароматического фенилендиэфира) с образованием

25 реакционной смеси, которая также содержит хлорированное ароматическое соединение. Реакционную смесь нагревают до температуры, составляющей менее $115^\circ C$ или от приблизительно $90^\circ C$ до менее чем или равной $100^\circ C$ в процессе хлорирования. Заявители неожиданно обнаружили, что галогенирование (т.е. хлорирование) предшественника прокатализатора и замещенного ароматического фенилендиэфира при температуре,

30 составляющей менее $115^\circ C$ и от $90^\circ C$ до менее чем или равной $100^\circ C$, в частности, неожиданно производит прокаталитическую композицию с улучшенной селективностью. Этот результат является непредвиденным, потому что снижение температуры галогенирования в процессе получения традиционных прокаталитических композиций сокращает или иным образом уменьшает селективность прокатализатора. В частности,

35 известно, что уменьшение температуры галогенирования ниже $115^\circ C$ в процессе получения/галогенирования внутреннего донора электронов на основе фталатов (такого как диизобутилфталат) уменьшает или иным образом снижает селективность прокаталитической композиции на основе фталатов.

Температура галогенирования менее $115^\circ C$ неожиданно улучшает селективность

40 прокатализатора, когда замещенный фенилендибензоат представляет собой внутренний донор электронов. Без намерения следовать какой-либо определенной теории, считают, что галогенирование в температурном интервале менее $115^\circ C$ и от $90^\circ C$ до не более чем $100^\circ C$, (i) способствует образованию подложки из магниевых компонентов, на которую осаждают титановый компонент, и одновременно (ii) сохраняет структуру замещенного ароматического фенилендиэфира.

45

Указанные выше способы улучшают селективность прокаталитической композиции. Термин «селективность» (или «селективность прокатализатора») при использовании в настоящем документе означает количество изотактического гомо/сополимера

пропилена, присутствующего в образце полимера, полученного из прокаталитической композиции. «Изотактический» полимер содержит хиральные центры с одинаковой конфигурацией. Напротив, «атактический» полимер имеет случайное распределение хиральных центров с одинаковой конфигурацией.

5 Мерой селективности прокатализатора является массовая процентная доля растворимых в ксилоле веществ в образце полимера, образованном из прокаталитической композиции. Термин «растворимые в ксилоле вещества» (или «РК») при использовании в настоящем документе означает фракцию полимера, которая растворяется в ксилоле при 25°C. Растворимую фракцию можно сопоставлять с
10 аморфной фракцией (т.е. атактической фракцией) в гомо/сополимере пропилена. Изотактический гомо/сополимер пропилена не растворяется в ксилоле. Соответственно, чем ниже массовая процентная доля растворимых в ксилоле веществ, тем больше количество изотактического полимера, присутствующего в образце полимера, и тем выше селективность прокатализатора.

15 В варианте осуществления, прокаталитическая композиция имеет индекс селективности. «Индекс селективности» или «индекс селективности прокатализатора» представляет собой массовую процентную долю РК в полимере на основе пропилена, полученного с помощью прокаталитической композиции. Индекс селективности прокатализатора соединяет или иным образом прямо связывает массовую процентную
20 долю растворимых в ксилоле веществ образующегося полимера с прокаталитической композицией, используемой для получения полимера. Индекс селективности прокатализатора и РК полимера представляют собой одно и то же значение. Например, индекс селективности прокатализатора, равный 1,0, прямо связан с образующимся полимером, содержащим 1,0 масс.% РК, и наоборот. Таким образом, прокаталитическая
25 композиция с низким индексом селективности (т.е. образующийся полимер с низкой массовой процентной долей РК) имеет высокую селективность.

Селективность прокатализатора для двух или более прокаталитических композиций оценивают в стандартных условиях. Термин «стандартные условия», при использовании в настоящем документе, представляет собой количества реагентов и условия
30 полимеризации, которые являются одинаковыми (или в существенной степени одинаковые) для двух или более реакций полимеризации. При использовании в настоящем документе термин «условия полимеризации» означает температуру, давление и параметры реактора в реакторе полимеризации, пригодные для ускорения реакции полимеризации между каталитической композицией (прокатализатор и сокатализатор)
35 и олефином с образованием целевого полимера (этилен считают олефином). Процесс полимеризации может представлять собой процесс полимеризации в газовой фазе, в суспензии или в массе, проводимый в одном или более чем в одном реакторе полимеризации. Соответственно, реактор полимеризации может представлять собой газофазный реактор полимеризации, жидкофазный реактор полимеризации или их
40 сочетание. Подразумевается, что введение водорода в реактор полимеризации представляет собой компонент условий полимеризации. В процессе полимеризации, водород представляет собой регулятор степени полимеризации и влияет на молекулярную массу (и, соответственно, на скорость истечения расплава) получаемого в результате полимера.

45 Неограничивающий пример полимеризации, осуществляемой в стандартных условиях, включает введение одинакового количества прокаталитической композиции, сокатализатора, внешнего электронного донора и олефинового мономера (пропилена) в два идентичных реактора полимеризации (или в один и тот же реактор полимеризации

в различные сроки) в одинаковых или существенно одинаковых условиях полимеризации (температура, давление, тип реактора и концентрация водорода). Полимеризацию в каждом реакторе осуществляют в течение одинакового периода времени. Значение РК измеряют для полимера, полученного в каждом реакторе. Таким образом,

5 полимеризация в стандартных условиях позволяет оценить воздействие приготовления прокаталитической композиции и/или прокатализатора на селективность прокатализатора. Подразумевается, что можно использовать стандартные условия для оценки воздействия других методик приготовления прокатализатора/катализатора и/или других компонентов прокатализатора на образующийся полимер (т.е. для сравнения
10 прокаталитических композиций с различными внутренними донорами электронов и/или различных прокаталитических композиций) аналогичным образом.

Указанные выше способы преимущественно сокращают количество продуктов разложения, присутствующих в прокаталитической композиции. Термин «продукт разложения», при использовании в настоящем документе, означает соединение,
15 образующееся при разложении внутреннего донора электронов в процессе галогенирования. Продукты разложения включают этилбензоат. В частности, при температуре галогенирования в интервале менее 115°C или от 90°C до не более чем 100°C, преимущественно сохраняется композиционная целостность замещенного ароматического фенилендиэфира в процессе образования прокатализатора.
20 Соответственно, вариант осуществления настоящего способа включает образование прокаталитической композиции, имеющей содержание этилбензоата от приблизительно 0 масс.% до приблизительно 2,3 масс.%, или от более чем 0 масс.% до приблизительно 2,3 масс.%. Массовую процентную долю определяют по отношению к общей массе прокаталитической композиции. Это способствует повышению селективности
25 прокатализатора, как будет разъяснено ниже.

Содержание этоксида в прокаталитической композиции показывает полноту конверсии предшественника этоксида металла в галогенид металла. Температура галогенирования в интервале менее 115°C или от 90°C до не более чем 100°C не ингибирует конверсию этоксида в галогенид в процессе галогенирования. В варианте
30 осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции, содержащей от приблизительно 0,01 масс.% до приблизительно 1,0 масс.% или от приблизительно 0,05 масс.% до приблизительно 0,7 масс.% этоксида. Массовую процентную долю определяют по отношению к общей массе прокаталитической композиции.

В варианте осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции (А) с селективностью, превышающей селективность прокаталитической композиции (В). Другими словами, прокатализатор (А) имеет индекс селективности, который меньше индекса селективности прокатализатора (В). Прокатализатор (В) состоит из такого же предшественника прокатализатора и такого же замещенного
40 ароматического фенилендиэфира, как прокатализатор (А). Галогенирование прокатализатора (А) и прокатализатора (В) является одинаковым за исключением того, что галогенирование прокатализатора (В) происходит при температуре 115°C или выше. Способ образует прокаталитическую композицию (А) с индексом селективности менее индекса селективности прокаталитической композиции (В). «Прокатализатор (А)»
45 представляет собой прокаталитическую композицию, полученную каким-либо из указанных выше способов, который включает температуры галогенирования, составляющие менее 115°C или от 90°C до не более чем 100°C. «Прокаталитическая композиция (В)» представляет собой прокаталитическую композицию, содержащую

такой же предшественник прокатализатора и такой же замещенный ароматический фенилендиэфир, как прокаталитическая композиция (А). Однако прокаталитическую композицию (В) галогенируют при температуре 115°C или выше. Настоящий способ, который включает хлорирование при температуре менее 115°C или от приблизительно 90°C до не более чем 100°C, преимущественно повышает селективность образующейся прокаталитической композиции.

В варианте осуществления, настоящий способ образует прокаталитическую композицию (А), из которой получают на 20-60% меньше растворимых в ксилоле веществ в образующемся полимере, чем из прокаталитической композиции (В). В дополнительном варианте осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции (А), имеющей меньше продуктов разложения, чем прокатализатор (В).

Настоящее изобретение предлагает другой способ. В варианте осуществления, предложен способ, который включает первое галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира при первой температуре (т.е. температуре первого галогенирования). Так получают промежуточный прокатализатор. Способ включает второе галогенирование промежуточного прокатализатора при второй температуре (температуре второго галогенирования). Температура второго галогенирования превышает температуру первого галогенирования. Способ включает образование прокаталитической композиции с индексом объемной плотности (ОП) от приблизительно 0,28 до приблизительно 0,5.

Термин «объемная плотность» (или «ОП») при использовании в настоящем документе означает плотность производимого полимера. Объемную плотность определяют засыпанием полимерной смолы через стандартную воронку для порошка в стандартный цилиндр из нержавеющей стали и определением массы смолы в данном объеме наполненного цилиндра, в соответствии со стандартом ASTM D 1895B или его эквивалентом. «Индекс объемной плотности прокатализатора» или «индекс объемной плотности», или «индекс ОП» представляет собой значение объемной плотности полимера, полученного с помощью прокаталитической композиции. Индекс ОП соединяет или иным образом прямо связывает объемную плотность образующегося полимера с прокаталитической композицией, используемой для получения полимера. Таким образом, ОП для полимера и индекс ОП для прокаталитической композиции представляют собой одно и то же значение. Например, прокаталитическая композиция с индексом ОП, равным 0,29, производит полимер с ОП=0,29 г/см³.

В варианте осуществления, замещенный ароматический фенилендиэфир для первого галогенирования выбран из 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоата и/или 4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоата.

В варианте осуществления, первое галогенирование осуществляют при температуре менее 115°C или от 90°C до 100°C, и второе галогенирование осуществляют при температуре, большей или равной 115°C или 130°C.

В варианте осуществления, второе галогенирование промежуточного прокатализатора осуществляют в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира. Замещенный ароматический фенилендиэфир может быть таким же или отличным от замещенного ароматического фенилендиэфира в первом галогенировании. В дополнительном варианте осуществления, замещенный ароматический фенилендиэфир, присутствующий в процессе второго галогенирования, представляет собой 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоат и/или 4-трет-бутил-1,2-

фенилендибензоат.

В варианте осуществления, способ включает третье галогенирование промежуточного прокатализатора. Третье галогенирование осуществляют при температуре, превышающей первую температуру или составляющую от более чем 115°C до 130°C или 130°C. Третье галогенирование можно осуществлять в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира или нет.

В варианте осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции, содержащей от 0 масс.% до менее чем 2,3 масс.% или от более чем 0 масс.% до менее чем 2,3 масс.% продуктов разложения.

В варианте осуществления, объемную плотность (ОП) двух или более полимеров (или индекс ОП двух или более прокаталитических композиций) оценивают в стандартных условиях. Неограничивающий пример определения ОП, осуществляемого в стандартных условиях, включает введение одинакового количества прокаталитической композиции, сокатализатора, внешнего электронного донора и олефинового мономера (такого как пропилен) в два идентичных реактора полимеризации (или осуществление последовательной полимеризации в одном и том же реакторе в различные сроки) в одинаковых или существенно одинаковых условиях полимеризации (температура, давление, тип реактора и концентрация водорода). Полимеризацию в каждом реакторе осуществляют в течение одинакового периода времени. Образующиеся частицы полимера выгружают после каждого пуска реактора и измеряют объемную плотность. По измерению объемной плотности индекс ОП определяют или иным образом устанавливают для каждой прокаталитической композиции. Таким образом, стандартные условия позволяют оценивать эффект(ы) получения прокатализатора и/или изменения компонентов прокатализатора/катализатора на объемную плотность образующегося полимера.

В варианте осуществления, способ включает образование прокаталитической композиции (С) с индексом объемной плотности (ОП), превышающим индекс ОП прокаталитической композиции (D). «Прокатализатор (С)» представляет собой прокаталитическую композицию, получаемую в результате, по меньшей мере, двух процедур галогенирования, в которых температура второго галогенирования превышает температуру первого галогенирования, как описано выше. «Прокаталитическая композиция (D)» представляет собой прокаталитическую композицию, содержащую такой же предшественник прокатализатора и такой же замещенный ароматический фенилендиэфир, как прокаталитическая композиция (С). Однако прокаталитическую композицию (D) галогенируют посредством, по меньшей мере, двух процедур галогенирования, причем температура каждого галогенирования является одинаковой или существенно одинаковой. Настоящий способ, который включает температуру второго галогенирования, превышающую температуру первого галогенирования, преимущественно увеличивает объемную плотность образующегося полимера (т.е. повышает индекс ОП для прокаталитической композиции (С) по сравнению с ОП образующегося полимера из прокатализатора (D)).

В варианте осуществления, прокаталитическая композиция (С) имеет индекс селективности меньше индекса селективности прокаталитической композиции (D) в стандартных условиях. Другими словами, в стандартных условиях, прокаталитическая композиция (С) производит полимер на основе пропилена с меньшим содержанием растворимых в ксилоле веществ, чем в полимере на основе пропилена, полученном с помощью прокатализатора (D). В дополнительном варианте осуществления, способ включает контактирование, в условиях полимеризации, прокаталитической композиции

(С), сокатализатора и внешнего электронного донора с пропиленом и необязательно одним или более олефинами в реакторе полимеризации и образование полимера на основе пропилена, содержащего (i) менее 4 масс.%, или менее 3 масс.%, или от 0,5 масс.% до менее чем 2,5 масс.% растворимых в ксилоле веществ и/или (ii) частицы полимера

на основе пропилена с объемной плотностью от 0,28 г/см³ до приблизительно 0,5 г/см³.

В любом из указанных выше способов, прокаталитическую композицию можно полоскать или промывать жидким растворителем для удаления непрореагировавшего TiCl₄ и можно сушить для удаления остаточной жидкости после стадий галогенирования или между ними. Как правило, полученную твердую прокаталитическую композицию промывают один или более раз «промывочной жидкостью», которая представляет собой жидкий углеводород, такой как алифатический углеводород, такой как изопентан, изооктан, изогексан, гексан, пентан или октан. Без намерения следовать какой-либо определенной теории, считают, что (1) дополнительное галогенирование и/или (2) дополнительное промывание приводит к целевой модификации прокаталитической композиции, возможно, путем удаления определенных неактивных соединений металлов, которые растворимы в указанном выше растворителе.

Полученная в результате любого из указанных выше способов прокаталитическая композиция имеет содержание титана от приблизительно 1,0 масс.% до приблизительно 6,0 масс.% по отношению к общей массе твердой фазы или от приблизительно 1,5 масс.% до приблизительно 5,5 масс.%, или от приблизительно 2,0 масс.% до приблизительно 5,0 масс.%. Пригодное массовое отношение титана к магнию в твердой прокаталитической композиции составляет от приблизительно 1:3 до приблизительно 1:160 или от приблизительно 1:4 до приблизительно 1:50, или от приблизительно 1:6 до 1:30. Внутренний донор электронов присутствует в количестве от приблизительно 0,1 масс.% до приблизительно 30,0 масс.% или от приблизительно 1,0 масс.% до приблизительно 30 масс.%. Внутренний донор электронов может присутствовать в прокаталитической композиции в молярном отношении внутреннего донора электронов к магнию, составляющем от приблизительно 0,005:1 до приблизительно 1:1 или от приблизительно 0,01:1 до приблизительно 0,4:1. Массовую процентную долю определяют по отношению к общей массе прокаталитической композиции.

Заявители неожиданно обнаружили, что снижение температуры в процессе первого галогенирования, само по себе или в сочетании с повышением температуры в процессе последующих стадий галогенирования, непредвиденно (1) повышает индекс селективности прокатализатора (т.е. снижает содержание растворимых в ксилоле веществ в образующемся полимере), (2) производит прокаталитическую композицию с низким, или нулевым, или практически нулевым содержанием продуктов разложения и (3) увеличивает индекс объемной плотности прокатализатора (т.е. увеличивает ОП образующегося полимера).

Не следуя определенной теории, считают, что различные воздействия температуры обусловлены повышением концентрации побочных продуктов (алкоксидов титана) в реакции первого галогенирования по сравнению с последующими реакциями галогенирования. Побочные продукты (алкоксиды титана) реагируют с замещенным ароматическим фенилендиэфиром. Снижение температуры первого галогенирования замедляет эту реакцию и сохраняет замещенный ароматический фенилендиэфир. После первого галогенирования концентрация побочных продуктов (алкоксидов титана) меньше, чем в процессе первого галогенирования. Повышение температуры галогенирования после первого галогенирования не приводит к побочным реакциям внутреннего донора электронов с побочными продуктами (алкоксидами титана). Таким

образом, повышение температуры галогенирования после первого галогенирования способствует галогенированию и улучшает (т.е. увеличивает) индекс объемной плотности для прокаталитической композиции.

Любой из указанных выше способов может содержать два или более вариантов осуществления.

Настоящее изобретение предлагает прокаталитическую композицию. В варианте осуществления, предложены частицы прокаталитической композиции. Частицы прокаталитической композиции включают магниевый компонент, титановый компонент и внутренний донор электронов. Внутренний донор электронов представляет собой любой замещенный ароматический фенилендиэфир, как описано в настоящем документе. Частицы прокаталитической композиции имеют D50 от приблизительно 1 мкм до приблизительно 50 мкм или от приблизительно 5 мкм до приблизительно 25 мкм или от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм. При использовании в настоящем документе «D50» представляет собой такой диаметр частиц, что частицы 50 масс.% образца имеют превышающий его диаметр.

Заявители неожиданно обнаружили, что уменьшение размера частиц прокаталитической композиции непредвиденно увеличивает индекс объемной плотности прокатализатора (т.е. увеличивает объемную плотность образующегося полимера) без увеличения содержания частиц полимера с диаметром менее 250 мкм. В варианте осуществления, прокаталитическая композиция с размером частиц D50 от 5 мкм до приблизительно 25 мкм имеет индекс объемной плотности прокатализатора более 0,26 или от 0,28 до приблизительно 0,50.

Внутренний донор электронов представляет собой замещенный ароматический фенилендиэфир. В варианте осуществления, замещенный ароматический фенилендиэфир представляет собой замещенный ароматический фенилендиэфир, такой как 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоат (ВДЭ1) и/или 4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоат (ВДЭ2). Прокаталитическая композиция содержит менее 2,3 масс.% или от 0 масс.% до менее чем 2,3 масс.%, или от более чем 0 масс.% до менее чем 2,3 масс.% этилбензоата.

В варианте осуществления, замещенный ароматический фенилендиэфир представляет собой фенилендибензоат, и прокаталитическая композиция содержит от приблизительно 0,1 масс.% до приблизительно 30 масс.% фенилендибензоата.

В варианте осуществления, магниевый компонент представляет собой хлорид магния. Титановый компонент представляет собой хлорид титана.

Прокаталитическая композиция может содержать два или более вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

Любую из указанных выше прокаталитических композиций можно использовать в способе полимеризации. В варианте осуществления, предложен способ полимеризации, который включает контактирование, в условиях полимеризации, прокаталитической композиции, состоящей из замещенного ароматического фенилендиэфира (такого как прокатализатор (А) и/или (С)), сокатализатора, необязательно внешнего электронного донора, с пропиленом и необязательно одним или более олефинами. При полимеризации образуется полимер на основе пропилена, содержащий менее 4 масс.%, или менее 3 масс.%, или менее 2,5 масс.%, или менее 1 масс.%, или от 0,1 масс.% до менее чем 4 масс.%, или от 0,1 масс.% до менее чем 2,5 масс.% растворимых в ксилоле веществ.

Массовую процентную долю РК определяют по отношению к общей массе полимера.

При использовании в настоящем документе «сокатализатор» представляет собой вещество, способное конвертировать прокатализатор в активный катализатор полимеризации. Сокатализатор может включать гидриды, алкилы, или арилы алюминия,

лития, цинка, олова, кадмия, бериллия, магния и их сочетаний. В варианте осуществления, сокатализатор представляет собой углеводородное соединение алюминия, представленное формулой R_nAlX_{3-n} , в которой $n=1, 2$ или 3 , R представляет собой алкил, и X представляет собой галогенид или алкоксид. В варианте осуществления, сокатализатор выбран из триметилалюминия, триэтилалюминия, триизобутилалюминия и три- n -гексилалюминия.

Неограничивающие примеры пригодных углеводородных соединений алюминия включают следующие: метилалюминооксан, изобутилалюминооксан, этоксид диэтилалюминия, хлорид диизобутилалюминия, тетраэтилдialюминооксан, тетраизобутилдialюминооксан, хлорид диэтилалюминия, дихлорид этилалюминия, дихлорид метилалюминия, хлорид диметилалюминия, триизобутилалюминий, три- n -гексилалюминий, диизобутилалюминийгидрид, ди- n -гексилалюминийгидрид, изобутилалюминийдигидрид, n -гексилалюминийдигидрид, диизобутилгексилалюминий, изобутилдигексилалюминий, триметилалюминий, триэтилалюминий, три- n -пропилалюминий, триизопропилалюминий, три- n -бутилалюминий, три- n -октилалюминий, три- n -децилалюминий, три- n -додецилалюминий, диизобутилалюминийгидрид и ди- n -гексилалюминийгидрид.

В варианте осуществления, сокатализатор представляет собой триэтилалюминий. Молярное отношение алюминия к титану составляет от приблизительно 5:1 до приблизительно 500:1 или от приблизительно 10:1 до приблизительно 200:1, или от приблизительно 15:1 до приблизительно 150:1, или от приблизительно 20:1 до приблизительно 100:1. В другом варианте осуществления, молярное отношение алюминия к титану составляет приблизительно 45:1.

При использовании в настоящем документе «внешний электронный донор» (или «ВЭД») представляет собой соединение, добавленное независимо от образования прокатализатора, и включает, по меньшей мере, одну функциональную группу, которая способна служить донором пары электронов для атома металла. Не следуя определенной теории, считают, что введение одного или более внешних электронных доноров в каталитическую композицию влияет на следующие свойства образующегося полимера: уровень тактичности (т.е. содержание растворимого в ксилоле вещества), молекулярная масса (т.е. скорость истечения расплава), распределение по молекулярной массе (MWD), температура плавления и/или содержание олигомеров.

В варианте осуществления, ВЭД представляет собой соединение кремния, имеющее общую формулу (II):



в которой группа R независимо в каждом случае представляет собой атом водорода или углеводородную или аминогруппу, необязательно замещенную одним или более заместителями, содержащими один или более гетероатомов групп IV, V, VI или VII. Группа R содержит до 20 атомов, не считая атомы водорода и галогена. Группа R' представляет собой C_{1-20} алкильную группу, и m составляет 0, 1 или 2. В варианте осуществления, группа R представляет собой C_{6-12} арил, алкил или алкиларил, C_{3-12} циклоалкил, разветвленный C_{3-12} алкил или циклическую C_{3-12} аминогруппу, группа R' представляет собой C_{1-4} алкил, и m составляет 1 или 2.

В варианте осуществления, соединение силана представляет собой дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS), метилциклогексилдиметоксисилан (MChDMS) или n -пропилтриметоксисилан (NPTMS) и любое их сочетание.

В реакции полимеризации образуется гомополимер пропилена или сополимер

пропилена. Необязательно можно вводить один или более олефиновых мономеров в реактор полимеризации вместе с пропиленом для реакции с прокатализатором, сокатализатором и ВЭД и получения полимера или псевдооживленного слоя частиц полимера. Неограничивающие примеры пригодных олефиновых мономеров включают

5 этилен, C₄₋₂₀ α-олефины, такие как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен и им подобные.

В варианте осуществления, процесс полимеризации может включать стадию предварительной полимеризации и/или стадию предварительной активации.

В варианте осуществления, способ включает смешивание внешнего электронного

10 донора с прокаталитической композицией. Внешний электронный донор можно дополнять сокатализатором и смешивать с прокаталитической композицией (предварительно смешивать) до контакта между каталитической композицией и олефином. В другом варианте осуществления, внешний электронный донор можно независимо добавлять в реактор полимеризации.

15 В варианте осуществления, способ включает образование полимера на основе пропилена (гомополимер полипропилена или сополимер пропилена), содержащего замещенный ароматический фенилендиэфир (т.е., содержащий 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоат и/или 4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоат). Полимер на основе пропилена имеет одно или более из следующих свойств:

- 20 - скорость истечения расплава (MFR) от приблизительно 0,01 г/10 мин до приблизительно 800 г/10 мин, или от приблизительно 0,1 г/10 мин до приблизительно 200 г/10 мин, или от приблизительно 0,5 г/10 мин до приблизительно 150 г/10 мин;
- содержание растворимых в ксилоле веществ от приблизительно 0,1% до приблизительно 10%, или от приблизительно 0,1% до приблизительно 8%, или от
- 25 приблизительно 0,1% до приблизительно 4%, или от 0,1% до менее чем 2,5%;
- индекс полидисперсности (ИП) от приблизительно 3,8 до приблизительно 15,0, или от приблизительно 4,0 до приблизительно 10, или от приблизительно 4,0 до приблизительно 8,0; и/или

- 30 - объемная плотность частиц от более чем 0,28 г/см³ до приблизительно 0,50 г/см³.

Полимер на основе пропилена может содержать два или более вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

В варианте осуществления, прокаталитическая композиция и/или полученный с ее помощью полимер не содержат фталатов или иным образом лишены или освобождены

35 от фталатов и их производных.

Определения

Все ссылки на периодическую систему элементов в настоящем документе означают периодическую систему химических элементов, опубликованную фирмой CRC Press, Inc. и защищенную авторским правом в 2003 г. Кроме того, любые ссылки на группу

40 или группы периодической системы означают соответствующие группы элементов с применением системы IUPAC для нумерации данных групп. Если иное не указано, не следует из контекста и не принято в технике, все доли и процентные соотношения приведены по массе. В целях патентной практики США, содержание любого патента, патентной заявки или публикации, указанной в настоящем документе, включается в

45 него посредством ссылки во всей своей полноте (или его эквивалентная американская редакция включается посредством ссылки), особенно в отношении описания способов синтеза, определений (насколько они не соответствуют каким-либо определениям, приведенным в настоящем документе) и общеизвестному уровню техники.

Любой численный интервал, приведенный в настоящем документе, включает все

значения от нижнего значения до верхнего значения, с инкрементами по одной единице, при том условии, что существует интервал, составляющий, по меньшей мере, 2 единицы, между каким-либо нижним значением и каким-либо верхним значением. В качестве примера, если указано, что количество компонента или значение композиционного или физического свойства, в том числе, например, количество компонента смеси, температура размягчения, индекс плавления и т. д., составляет от 1 до 100, подразумевается, что все индивидуальные значения, например, 1, 2, 3 и т. д., и все подинтервалы, например, 1-20, 55-70, 97-100 и т. д., определенно перечисляются в данном условии. Для значений, которые меньше чем 1, одна единица считается равной 0,0001, 0,001, 0,01 или 0,1, в зависимости от обстоятельств. Приведены только примеры определенных целевых значений, и все перечисленные возможные сочетания численных значений между нижним значением и верхним значением считают определенно указанными в настоящей заявке. Другими словами, любой численный интервал, указанный в настоящем документе, включает любое значение или подинтервал в указанных пределах. Приведенные численные значения, как обсуждается в настоящем документе, представляют собой эталонный индекс плавления, скорость истечения расплава и другие свойства.

Термин «алкил» при использовании в настоящем описании, означает разветвленный или неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный ациклический углеводородный радикал. Неограничивающие примеры пригодных алкильных радикалов включают, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, 2-пропенил (или аллил), винил, н-бутил, трет-бутил, изобутил (или 2-метилпропил) и т. д. Алкилы содержат от 1 до 20 атомов углерода.

Термин «алкиларил» или «алкиларильная группа» при использовании в настоящем документе означает алкильную группу, содержащую в качестве заместителя, по меньшей мере, одну арильную группу.

Термин «арил» или «арильная группа», при использовании в настоящем документе, представляет собой заместитель, образованный из ароматического углеводородного соединения. Арильная группа имеет всего от шести до двадцати кольцевых атомов и содержит одно или более колец, которые являются отдельными или конденсированными, и может содержать в качестве заместителей алкильные группы и/или атомы галогена. Ароматическое кольцо (кольца) может включать, помимо прочих, фенил, нафтил, антраценил и бифенил.

Термины «смесь» или «смесь полимеров» при использовании в настоящем описании означают смесь двух или большего числа полимеров. Такая смесь может быть или не быть смешиваемой (разделяемой на фазы на молекулярном уровне). Такую смесь можно или невозможно разделить на фазы. Такая смесь может или не может содержать одну или более доменных конфигураций, что определяют способами просвечивающей электронной спектроскопии, светорассеяния, рентгеновской дифракции и другими способами, известными в технике.

Термин «композиция», при использовании в настоящем описании, включает смесь материалов, которые составляют композицию, а также продукты реакции и продукты разложения, образующиеся из материалов композиции.

Термин «содержащий» и его производные не предназначены для исключения присутствия какого-либо дополнительного компонента, стадии или процедуры, независимо от того, описаны они в настоящем документе или нет. Во избежание какого-либо сомнения, все композиции, заявленные в настоящем изобретении посредством использования термина «содержащий», могут включать любую дополнительную

добавку, активатор или соединение, в том числе полимерное или другое, если не указано иное условие. Напротив, термин «состоящий в основном из» исключает из объема какого-либо последующего перечисления любой другой компонент, стадию или процедуру, кроме тех, которые не являются существенными для работоспособности.

5 Термин «состоящий из» исключает любой компонент, стадию или процедуру, которые четко не определены и не перечислены. Термин «или», если не указано иное, означает перечисленные элементы индивидуально, а также в любом сочетании.

Термин «полимер на основе олефина» означает полимер, содержащий, в полимеризованной форме, основную массовую процентную долю олефина, например, 10 этилена или пропилена, по отношению к общей массе полимера. Неограничивающие примеры полимеров на основе олефинов включают полимеры на основе этилена и полимеры на основе пропилена.

Термин «полимер» означает макромолекулярное соединение, получаемое полимеризацией мономеров одинакового или различного типа. «Полимер» включает 15 гомополимеры, сополимеры, терполимеры, интерполимеры и им подобные. Термин «интерполимер» означает полимер, полученный полимеризацией, по меньшей мере, двух типов мономеров или сомономеров. Он включает, но не ограничен ими, сополимеры (что обычно означает полимеры, полученные из двух различных типов мономеров или сомономеров, терполимеры (что обычно означает полимеры, 20 полученные из трех различных типов мономеров или сомономеров), тетраполимеры (что обычно означает полимеры, полученные из четырех различных типов мономеров или сомономеров) и им подобные.

Термин «полимер на основе пропилена» при использовании в настоящем описании, означает полимер, который содержит основную массовую процентную долю 25 полимеризованного мономера пропилена (по отношению к общему количеству полимеризованных мономеров), и необязательно может содержать, по меньшей мере, один полимеризованный сомономер.

Термин «замещенный алкил» при использовании в настоящем описании означает определенный выше алкил, в котором один или более атомов водорода, связанных с 30 каким-либо атомом углерода, замещены другой группой, которая представляет собой, например, атом галогена, арил, замещенный арил, циклоакил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил, замещенный гетероциклоалкил, алкилгалогенид, гидроксид-, амино-, фосфидо-, алкокси-, тио-, нитрогруппу и их сочетания. Пригодные замещенные алкилы включают, например, бензил, трифторметил и им подобные.

35 Методы исследований

Скорость истечения расплава (MFR) измеряют в соответствии с методом испытаний по стандарту ASTM D 1238-01 при 230°C, используя 2,16 кг полимеров на основе пропилена.

40 Содержание растворимых в ксилоле веществ (РК) представляет собой массовую процентную долю смолы (по отношению к общей массе смолы), которая остается в растворе после растворения смолы в горячем ксилоле и охлаждения раствора до 25°C.

Содержание РК измеряли методом ¹H ЯМР, как описано в патенте США № 5539309, полное содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

45 Содержание РК можно также измерять методом проточно-инжекционного анализа полимеров, используя колонку Viscotek Viscogel H-100-3078 с подвижной фазой из тетрагидрофурана (THF) при скорости потока 1,0 мл/мин. Колонку соединяли с анализатором Viscotek модели 302 с тройным детекторным блоком (измерение светорассеяния, вязкости и показателя преломления), работающим при 45°C. Калибровку

прибора поддерживали с помощью эталонных образцов из полистирола Viscotek Poly-CAL™.

Индекс полидисперсности (ИП) измеряли с помощью реометра AR-G2, который представляет собой динамический реометр с регулированием напряжения от фирмы TA Instruments, работая по методу, который описали G. R. Ziechner и P. D. Patel в статье «A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology» (Комплексное исследование реологии расплава полипропилена), Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng. (Доклады 2 Всемирного конгресса по химической технологии), Монреаль, Канада, 1981 г. Печь ЕТС использовали для контроля температуры на уровне $180^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Азот использовали для очистки печи изнутри и защиты образца от разложения под действием кислорода и влаги. Использовали парные конусно-плоскостные держатели образцов диаметром 25 мм. Образцы формовали прессованием в виде дисков, имеющих размеры 50 мм × 100 мм × 2 мм. Каждый образец затем нарезали на квадраты со стороной 19 мм и помещали в центр нижней плоскости. Геометрические параметры верхнего конуса представляли собой следующие: (1) угол конуса 5:42:20 (град:мин:сек); (2) диаметр: 25 мм; (3) зазор усечения: 149 микрон. Геометрия нижней плоскости представляет собой круг диаметром 25 мм.

Процедура испытаний:

- (1) Конусно-плоскостной держатель образца нагревали в печи ЕТС при 180°C в течение 10 минут. Затем зазор обнуляли под покрытием из газообразного азота.
- (2) Конус поднимали на 2,5 мм и образец помещали на верхнюю поверхность плоскости.
- (3) Таймер устанавливали на 2 минуты.
- (4) Верхний конус немедленно опускали, чтобы он слегка давил сверху на образец при соблюдении нормальной силы.
- (5) Через две минуты образец прижимали к зазору шириной 165 мм, опуская верхний конус.
- (6) Соблюдали нормальную силу. Когда нормальную силу снижали до менее чем 0,05 Н, избыток образца удаляли с края конусно-плоскостного держателя с помощью шпателя.
- (7) Верхний конус снова опускали к зазору усечения, который составлял 149 микрон.
- (8) Испытание с разверткой частоты колебаний осуществляли в следующих условиях:
 - (i) Задержка испытания при 180°C : в течение 5 минут.
 - (ii) Частоты: от 628,3 об/с до 0,1 об/с.
 - (iii) Скорость сбора данных: 5 точек на декаду.
 - (iv) Растяжение: 10%
- (9) После завершения испытания модуль кроссовера (G_c) определяли по программе анализа реологических данных Rheology Advantage, предоставленной фирмой TA Instruments.
- (10) $\text{ИП} = 100,000/G_c$ (в паскалях).

Окончательная температура плавления (T_{MF}) представляет собой температуру плавления наиболее идеального кристалла в образце и считается мерой измерения изотактичности и присуща кристалличности полимера. Данный анализ проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра TA Q100. Образец нагревали от 0°C до 240°C со скоростью $80^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждали с такой же скоростью до 0°C , затем нагревали с такой же скоростью до 150°C , выдерживали при 150°C в течение 5 минут и нагревали от 150°C до 180°C со скоростью $1,25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Значение T_{MF} определяли по этому последнему циклу путем вычисления начала базовой линии в конце кривой

нагревания.

Процедура испытаний:

(1) Калибровка прибора с высокочистым индием в качестве эталонного образца.

5 (2) Очистка головки/ячейки прибора в постоянном токе азота со скоростью 50 мл/мин.

(3) Приготовление образцов:

Пресс-формование 1,5 г порошка образца с помощью пресс-формы 30-G302H-18-CX Wabash (30 т): (a) смесь нагревали при 230°C в течение 2 минут в контакте; (b) образец прессовали при той же температуре и давлении 20 т в течение 1 минуты; (c) образец
10 охлаждали до 45°F (7,2°C) и выдерживали в течение 2 минут при давлении 20 т; (d) диск нарезали на 4 пластинки приблизительно одинакового размера, их складывали вместе и затем повторяли стадии (a)-(c) для гомогенизации образца.

(4) Взвешивание кусочка образца (предпочтительно от 5 до 8 мг) из пластинки образца и ее запаивание в стандартную алюминиевую кювету для образцов. Помещение
15 запаиваемой кюветы, содержащей образец, на сторону образца головки/ячейки прибора и помещение пустой кюветы на сторону сравнения. При использовании автоматического пробоотборника взвешивание нескольких различных кусочков образца и установка прибора на их последовательность.

(5) Измерения:

20 (i) Выключение сохранения данных

(ii) Нагревание со скоростью 80,00°C/мин до 240,00°C

(iii) Изотермический режим в течение 1,00 мин

(iv) Охлаждение со скоростью 80,00 °C/мин до 0,00°C

(v) Изотермический режим в течение 1,00 мин

25 (vi) Нагревание со скоростью 80,00°C/мин до 150,00°C

(vii) Изотермический режим в течение 5,00 мин

(viii) Выключение сохранения данных

(ix) Нагревание со скоростью 1,25°C/мин до 180,00°C

(x) Конец процедуры.

30 (6) Вычисление: T_{MF} определяли пересечением двух прямых. Одну прямую чертили от базовой линии высокотемпературной области кривой энтальпии. Другую прямую чертили от точки перегиба высокотемпературной ветви кривой энтальпии. T_{MF} представляет собой температуру в точке пересечения двух данных прямых.

35 Далее будут приведены примеры настоящего изобретения в целях иллюстрации, а не ограничения.

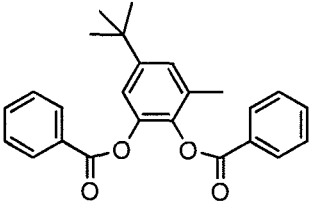
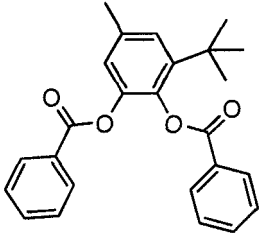
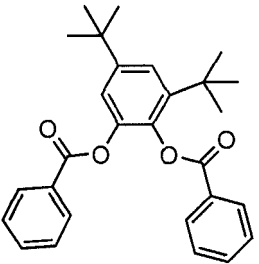
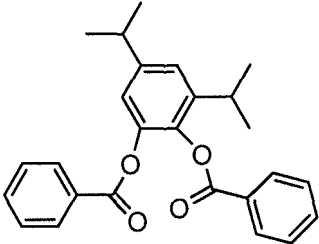
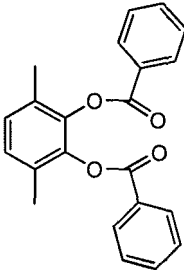
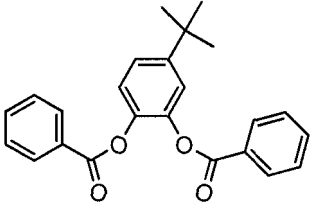
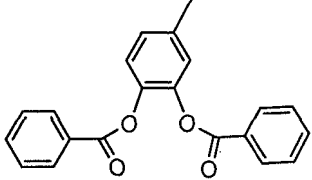
Примеры

1. Внутренний донор электронов

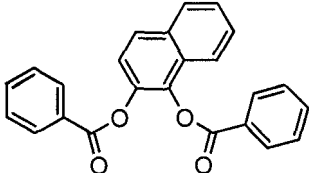
Неограничивающие примеры замещенных ароматических фенилендиэфиров, пригодных в качестве внутреннего донора электронов, представляют собой замещенные
40 ароматические фенилендибензоаты, приведенные ниже в таблице 1.

Таблица 1		
Соединение	Структура	Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , δ м.д.)

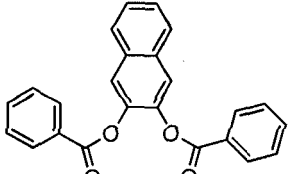
45

5	3-метил-5-трет-бутил-1,2-фенилендибензоат (ВДЭ1)		8,08 (дд, 2H), 8,03 (дд, 2H), 7,53 (тт, 1H), 7,50 (тт, 1H), 7,38 (т, 2H), 7,34 (т, 2H), 7,21 (д, 1H), 7,19 (д, 1H), 2,28 (с, 3H), 1,34 (с, 9H)
10	3-трет-бутил-5-метил-1,2-фенилендибензоат		8,08 (дд, 2H), 7,93 (дд, 2H), 7,53 (тт, 1H), 7,43 (тт, 1H), 7,38 (т, 2H), 7,25 (т, 2H), 7,16 (д, 1H), 7,11 (д, 1H), 2,41 (с, 3H), 1,38 (с, 9H)
15	3,5-ди-трет-бутил-1,2-фенилендибензоат		8,08 (дд, 2H), 7,94 (дд, 2H), 7,52 (тт, 1H), 7,44 (тт, 1H), 7,36-7,40 (м, 3H), 7,23-7,27 (м, 3H), 1,40 (с, 9H), 1,38 (с, 9H)
20	3,5-диизопропил-1,2-фенилендибензоат		8,08 (дд, 2H), 7,00 (дд, 2H), 7,53 (тт, 1H), 7,48 (тт, 1H), 7,39 (т, 2H), 7,31 (т, 2H), 7,11 (д, 1H), 7,09 (д, 1H), 3,11 (гептет, 1H), 2,96 (гептет, 1H), 1,30 (д, 6H), 1,26 (д, 6H)
25	3,6-диметил-1,2-фенилендибензоат		8,08 (д, 2H), 7,51 (т, 1H), 7,34 (д, 2H), 7,11 (с, 2H), 2,23 (с, 6H)
30	4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоат (ВДЭ2)		8,07 (дд, 4H), 7,54 (м, 2H), 7,30-7,40 (м, 7H), 1,37 (с, 9H)
35	4-метил-1,2-фенилендибензоат		8,07 (д, 4H), 7,54 (т, 2H), 7,37 (т, 4H), 7,27 (д, 1H), 7,21 (с, 1H), 7,15 (д, 1H), 2,42 (с, 3H)
40			
45			

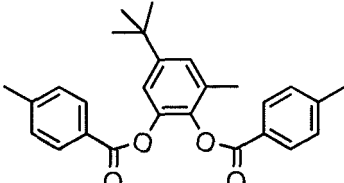
5

1,2-нафталиндибензоат		8,21-8,24 (м, 2H), 8,08-8,12 (м, 2H), 7,90-7,96 (м, 2H), 7,86 (д, 1H), 7,60 (м, 1H), 7,50-7,55 (м, 4H), 7,46 (т, 2H), 7,37 (т, 2H)
-----------------------	---	--

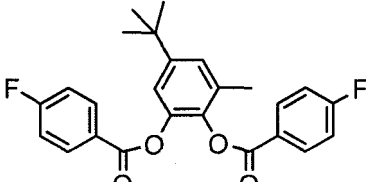
10

2,3-нафталиндибензоат		8,08-8,12 (м, 4H), 7,86-7,90 (м, 4H), 7,51-7,58 (м, 4H), 7,38 (т, 4H)
-----------------------	---	---

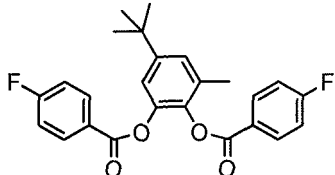
15

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-метилбензоат)		7,98 (д, 2H), 7,93 (д, 2H), 7,18 (д, 4H), 7,15 (д, 2H), 2,38 (с, 3H), 2,36 (с, 3H), 2,26 (с, 3H), 1,35 (с, 9H)
--	--	--

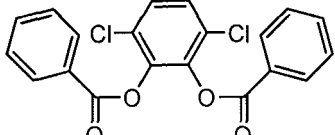
20

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(2,4-диметилбензоат)		7,25 (с, 1H), 7,21 (с, 1H), 6,81 (д, 4H), 2,36 (с, 3H), 2,30 (д, 6H), 2,25 (с, 6H), 2,23 (с, 6H), 1,36 (с, 9H)
--	--	--

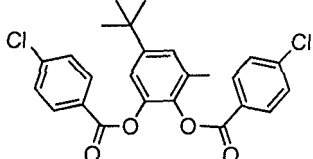
25

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-фторбензоат)		7,98 (дд, 4H), 7,36 (дд, 4H), 7,21 (с, 1H), 7,17 (с, 1H), 2,26 (с, 3H), 1,34 (с, 9H)
---	---	--

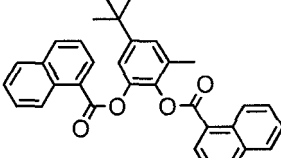
30

3,6-дихлор-1,2-фенилендибензоат		8,10 (д, 2H), 7,57 (т, 1H), 7,41 (д, 2H), 7,49 (с, 2H)
---------------------------------	---	--

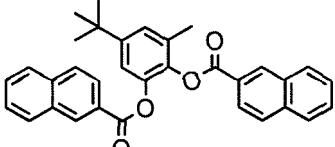
35

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-хлорбензоат)		7,98 (дд, 4H), 7,36 (дд, 4H), 7,21 (с, 1H), 7,17 (с, 1H), 2,26 (с, 3H), 1,34 (с, 9H)
---	---	--

40

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(1-нафтоат)		
---	---	--

45

3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(2-нафтоат)		
---	---	--

5	3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-этилбензоат)		δ 7,99 (д, 2H), 7,95 (д, 2H), 7,18 (м, 6H), 2,66 (м, 4H), 2,26 (с, 3H), 1,34 (с, 9H), 1,21 (м, 6H)
10	3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-этоксibenзоат)		δ 8,02 (д, 2H), 7,97 (д, 2H), 7,17 (м, 2H), 6,83 (д, 2H), 6,79 (д, 2H), 4,04 (м, 4H), 2,25 (с, 3H), 1,41 (м, 6H), 1,33 (с, 9H)
15	3-метил-5-(2,4,4-триметилпентан-2-ил)-1,2-фенилендибензоат		δ 8,09 (д, 2H), 8,03 (д, 2H), 7,50 (м, 2H), 7,38 (т, 2H), 7,33 (т, 2H), 7,19 (с, 2H), 2,27 (с, 3H), 1,75 (с, 2H), 1,40 (с, 6H), 0,81 (с, 9H)
20	3-метил-5-трет-бутил-1,2-фениленди(4-фторбензоат)		δ 8,07 (м, 4H), 7,21 (с, 1H), 7,17 (с, 1H), 7,04 (м, 4H), 2,27 (с, 3H), 1,34 (с, 9H)
25	3-фтор-1,2-фениленди(4-хлорбензоат)		δ 8,10 (д, 2H), 8,07 (д, 2H), 7,56 (м, 2H), 7,40 (м, 4H), 7,31 (м, 1H), 7,18 (м, 2H)
30	4-трет-бутил-1,2-фениленди(2-метилбензоат)		δ 8,01 (д, 2H), 7,39 (м, 2H), 7,22 (м, 3H), 7,15 (м, 4H), 2,57 (с, 3H), 2,56 (с, 3H), 2,42 (с, 3H)
35	4-трет-бутил-1,2-фениленди(2,4,6-триметилбензоат)		δ 7,36 (с, 3H), 6,83 (с, 4H), 2,29 (с, 6H), 2,26 (с, 12H), 1,34 (с, 9H)
40	4-метил-1,2-фениленди(2,4,6-триметилбензоат)		δ 7,29 (д, 1H), 7,22 (м, 1H), 7,14 (м, 1H), 6,83 (м, 3H), 2,42 (с, 3H), 2,29 (с, 6H), 2,25 (с, 6H), 2,24 (с, 6H)
45	1,2-фениленди(2,4,6-триметилбензоат)		δ 7,43 (м, 2H), 7,35 (м, 2H), 6,84 (с, 4H), 2,29 (с, 6H), 2,25 (с, 12H)

2. Приготовление прокатализатора

В стеклянной колбе объемом 75 мл, снабженной вертикальной мешалкой и током азота, суспендировали 3 г MgTi в 60 мл 50/50 об./об. раствора TiCl_4 /хлорбензол.

Внутренний донор электронов (ВДЭ1 или ВДЭ2) растворяли в хлорбензоле и затем добавляли с помощью шприца. Суспензию нагревали в течение 15 минут до указанной в таблице температуры и выдерживали при этой температуре в течение 60 минут при перемешивании (250 об/мин). Твердую фазу отделяли фильтрованием и затем повторно суспендировали в 50/50 об./об. растворе TiCl_4 /хлорбензол. Внутренний донор электронов необязательно добавляли к суспензии. Суспензию нагревали до 115°C в течение 15 минут и затем выдерживали при этой температуре в течение 30 минут при перемешивании (250 об/мин). Стадию хлорирования повторяли три раза, но без добавления внутреннего донора электронов. Полученный в результате прокатализатор отделяли фильтрованием, трижды промывали изооктаном при комнатной температуре и сушили в токе азота в течение 2 часов. Свойства полученных в результате прокаталитических композиций приведены ниже в таблице 2.

Таблица 2

Образец	Донор электронов (ВДЭ)	ВДЭ на первой стадии хлорирования, ммоль	ВДЭ на второй стадии хлорирования, ммоль	Температура первой стадии хлорирования, $^\circ\text{C}$	Ti, мас. %	OEt, мас. %	ВДЭ, мас. %	EB, мас. %
Сравнительный пример 1	ВДЭ1	3,14	0	115	3,32	0,30	14,9	4,6
Пример 1	ВДЭ1	3,14	0	100	3,13	0,21	23,2	1,5
Сравнительный пример 2	ВДЭ2	2,42	2,42	115	2,97	0,14	9,7	2,7
Пример 2	ВДЭ2	2,42	2,42	100	2,81	0,10	10,6	2,3

EB = Этилбензоат

OEt = Этоксид

Масс. % = на основании общей массы прокатализатора

3. Полимеризация

Реакции полимеризации проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 галлон (3,785 л), снабженном капельницей объемом 2 л. Реактор готовили к полимеризации путем его нагревания до 140°C , продувки азотом, охлаждения до 40°C и продувки водородом. После этого реактор заполняли 300 г жидкого пропилена, нагревали до 50°C , охлаждали до 25°C и затем опустошали. В реактор помещали пропилен (1375 г) и 6000 станд. куб. см водорода. Скорость мешалки устанавливали на 1000 об/мин и температуру повышали до 62°C . Затем компоненты катализатора впрыскивали в виде предварительно смешанного раствора внешнего электронного донора, триэтилалюминия и суспензии катализатора (перемешивали вместе в течение 20 минут). Реактор нагревали до температуры 67°C и выдерживали при этой температуре в течение оставшегося 1 часа полимеризации. Определенные условия реакции, в том числе количество катализатора, количество донора и содержание водорода, приведены в таблицах с данными.

В таблице 3 приведены технические характеристики прокаталитических композиций, полученных, как описано выше.

Таблица 3

Селективность прокатализатора для ВДЭ и сниженной температуры первого галогенирования

Образец	Донор электронов (ВДЭ)	ВДЭ на первой стадии хлорирования, ммоль	ВДЭ на второй стадии хлорирования, ммоль	Температура первой стадии хлорирования, $^\circ\text{C}$	PP, г	ОП, г/см ³	MFR, г/10 мин	PK, мас. %
Сравнительный пример 1	ВДЭ1	3,14	0	115	267	0,291	4,6	1,3
Пример 1	ВДЭ1	3,14	0	100	251	0,297	4,9	1,0

Сравнительный пример 2	ВДЭ2	2,42	2,42	115	211	0,349	3,3	2,1
Пример 2	ВДЭ2	2,42	2,42	100	188	0,347	2,4	1,5
* - Температура второго хлорирования = 115°C Условия полимеризации: 5 мг катализатора, 83 мкмоль дициклопентилдиметоксисилана, 2,3 ммоль триэтилалюминия.								

Ниже в таблице 4 приведены технические характеристики прокаталигических композиций, полученных при низкой температуре первого галогенирования и высокой температуре второго галогенирования.

Таблица 4

Образец	Донор	Добавка ВДЭ при первом хлорировании, ммоль	Температура первого хлорирования, °C	Температура второго хлорирования, °C	Температура третьего хлорирования, °C	РР, г	ОП, г/см ³	MFR, г/10 мин	РК, мас. %
Пример 4	ВДЭ1	2,42	100	115	115	287	0,275	5,9	2,3
Пример 5	ВДЭ1	2,42	100	130	115	342	0,294	4,3	1,7
Пример 6	ВДЭ1	2,42	100	115	130	356	0,305	5,2	2,1
Пример 7	ВДЭ1	2,42	100	130	130	331	0,323	5,2	1,6
Условия полимеризации: 5 мг катализатора, 83 мкмоль дициклопентилдиметоксисилана, 2,3 ммоль триэтилалюминия.									

Ниже в таблице 5 показано, что объемная плотность полимера увеличивается по мере уменьшения размера частиц предшественника прокатализатора. Неожиданно, количество мелкой фракции полимера не изменяется. Количество мелкой фракции полимера обычно увеличивается при использовании мелких частиц предшественников.

Таблица 5

Образец	Донор	Размер частиц предшественника катализатора, микрон	Объемная плотность полимера, г/см ³	Скорость истечения расплава, дг/мин	Содержание растворимых в ксилоле веществ, мас. %	Производительность, кг/г	Средний размер частиц, дюймов	Мелкая фракция полимера (<250 микрон)
Сравнительный пример 3	ВДЭ1	28,4	0,231	1,2	3,2	57,8	0,051	0,95
Пример 8	ВДЭ1	23,3	0,288	1,0	2,8	55,4	0,039	0,7

Ниже в таблице 6 показано, что увеличение объемной плотности полимера является аддитивным, когда используют прокатализатор с мелкими частицами при низкой температуре первого галогенирования и высоких температурах второго и третьего галогенирования.

Таблица 6

Образец	Донор	D50 прокатализатора, мкм	Добавка ВДЭ при первом хлорировании, ммоль	Добавка ВДЭ при втором хлорировании, ммоль	Температура первого хлорирования, °C	Температура второго хлорирования, °C	Температура третьего хлорирования, °C	РР, г	ОП, г/см ³	MFR, г/10 мин	РК, мас. %
Пример 9	ВДЭ1	27	2,18	1,21	100	130	130	282	0,381	6,3	1,4
Пример 10	ВДЭ1	23	2,18	1,21	100	130	130	252	0,394	6,1	1,3
Условия полимеризации: 5 мг катализатора, 83 мкмоль дициклопентилдиметоксисилана, 2,3 ммоль триэтилалюминия.											

Особо предусмотрено, что настоящее изобретение не ограничено вариантами осуществления и иллюстрациями, приведенными в данном описании, но включает модифицированные формы данных вариантов осуществления, в том числе части вариантов осуществления и сочетания элементов различных вариантов осуществления, которые входят в объем следующей формулы изобретения.

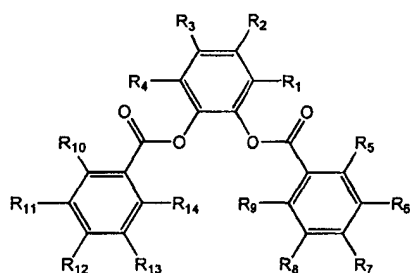
Формула изобретения

1. Способ галогенирования предшественника прокатализатора полимеризации

олефинов, включающий:

галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира при температуре от приблизительно 90°C до менее чем или равной приблизительно 100°C, где замещенный ароматический фенилендиэфир

имеет структуру (I)



(I)

в которой группы R₁-R₁₄ являются одинаковыми или различными, каждая группа из R₁-R₁₄ выбрана из группы, состоящей из атома водорода, галогена, углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и алкоксигруппы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и их сочетаний, и

где по меньшей мере одна из групп R₁-R₁₄ не является водородом; и

образование прокаталитической композиции Циглера-Натта с индексом селективности менее 2,5, где прокаталитическая композиция включает магниевый компонент, титановый компонент и замещенный ароматический фенилендиэфир.

2. Способ по п.1, включающий образование прокаталитической композиции, содержащей от приблизительно 0 мас.% до приблизительно 2,3 мас.% продукта разложения.

3. Способ по п.1, в котором стадия галогенирования предшественника прокатализатора включает:

первое галогенирование предшественника прокатализатора в присутствии замещенного ароматического фенилендиэфира при температуре, от приблизительно 90°C до менее чем или равной приблизительно 100°C, с образованием промежуточного прокатализатора;

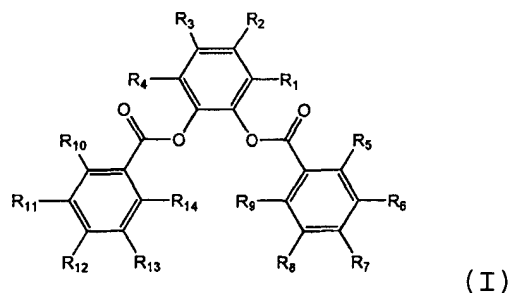
второе галогенирование промежуточного прокатализатора при температуре, большей или равной 115°C; и

образование прокаталитической композиции Циглера-Натта, которая используется для получения полимера с индексом объемной плотности от приблизительно 0,28 до приблизительно 0,5.

4. Способ по п.3, включающий получение частиц предшественника прокатализатора, имеющих D₅₀ от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм.

5. Прокаталитическая композиция для полимеризации олефинов, содержащая:

частицы, содержащие магниевый компонент, титановый компонент и внутренний донор электронов, содержащий замещенный ароматический фенилендиэфир, где замещенный ароматический фенилендиэфир имеет структуру (I)



10 в которой группы R_1 - R_{14} являются одинаковыми или различными, каждая группа из R_1 - R_{14} выбрана из группы, состоящей из атома водорода, галогена, углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и алкоксигруппы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и их сочетаний, и

где по меньшей мере одна из групп R_1 - R_{14} не является водородом; и

частицы, имеющие D50 от приблизительно 10 мкм до приблизительно 25 мкм.

15 6. Прокаталитическая композиция по п.5, имеющая индекс объемной плотности более 0,280 г/см³.

7. Прокаталитическая композиция по п.5, содержащая менее 2,3 мас.% этилбензоата.

8. Прокаталитическая композиция по п.5, содержащая внутренний донор электронов, выбранный из группы, состоящей из 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилендибензоата и 4-трет-бутил-1,2-фенилендибензоата.

20