



(51) МПК
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08F 4/651 (2006.01); *C08F 4/654* (2006.01); *C08F 110/06* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017140819, 18.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 18.05.2016

Дата регистрации:
 27.09.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 19.05.2015 EP 15168208.5

(45) Опубликовано: 27.09.2018 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 23.11.2017

(86) Заявка РСТ:
 EP 2016/061078 (18.05.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2016/184884 (24.11.2016)

Адрес для переписки:
 123242, Москва, пл. Кудринская, д. 1, а/я 35,
 "Михайлюк, Сороколат и партнеры -
 патентные поверенные"

(72) Автор(ы):

МИНЬОНЬЯ Алессандро (IT),
КАШУЛИН Игорь (RU),
МОРИНИ Джампьеро (IT),
НИФАНТЬЕВ Илья (RU)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ С.Р.Л.
 (IT)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2014/001257 A1, 03.01.2014. WO
 2015/032939 A1, 12.03.2015. WO 2006/110234
 A2, 19.10.2006. WO 2014/160012 A2, 02.10.2014.
 RU 2298014 C2, 27.04.2007.

(54) КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЛИ
 СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к твердому компоненту катализатора, катализатору и к способу гомополимеризации или сополимеризации олефинов. Твердый компонент катализатора для гомополимеризации или сополимеризации олефинов содержит Mg, Ti и электронодонорное соединение формулы (I), где Z выбирается из C, где группы R², одинаковые или различные друг от друга, представляют собой водород или C₁-C₂₀ углеводородные радикалы, которые могут быть соединены вместе с образованием одного цикла; m представляет

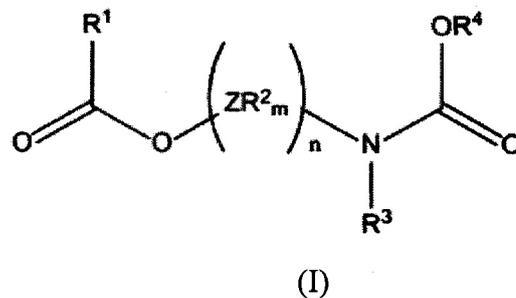
собой число, равное валентности Z, а n представляет собой целое число от 1 до 6, при этом группа (ZR²_m)_n формулы (I) выбирается из группы, состоящей из алифатических двухвалентных радикалов, алифатических двухвалентных радикалов, замещенных C₁-C₂₀ алкильными радикалами, ароматических двухвалентных радикалов и ароматических двухвалентных радикалов, замещенных C₁-C₂₀ алкильными радикалами; R¹ выбираются из C₁-C₁₅ алкильных групп, фенильной группы,

RU 2 667 539 C1

RU 2 667 539 C1

фенильных групп, замещенных галогеном и/или C₁-C₅ алкильными группами; R³ представляет собой водород или C₁-C₁₅ углеводородные радикалы; R⁴ выбираются из водорода или C₁-C₁₀ алкильных групп. Каталитическая система, основанная на твердом каталитическом компоненте, обладает высокой активностью и стереоспецифичностью. 3 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 табл., 13 пр.

Формула (I):



R U 2 6 6 7 5 3 9 C 1

R U 2 6 6 7 5 3 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 4/651 (2006.01); *C08F 4/654* (2006.01); *C08F 110/06* (2006.01)(21)(22) Application: **2017140819, 18.05.2016**(24) Effective date for property rights:
18.05.2016Registration date:
27.09.2018

Priority:

(30) Convention priority:
19.05.2015 EP 15168208.5(45) Date of publication: **27.09.2018** Bull. № 27(85) Commencement of national phase: **23.11.2017**(86) PCT application:
EP 2016/061078 (18.05.2016)(87) PCT publication:
WO 2016/184884 (24.11.2016)

Mail address:

**123242, Moskva, pl. Kudrinskaya, d. 1, a/ya 35,
"Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery - patentnye
poverennye"**

(72) Inventor(s):

**MIGNOGNA Alessandro (IT),
KASHULIN Igor (RU),
MORINI Giampiero (IT),
NIFANTEV Ilya (RU)**

(73) Proprietor(s):

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (IT)(54) **CATALYST INGREDIENTS FOR HOMOPOLYMERIZATION OR COPOLYMERIZATION OF OLEFINS**

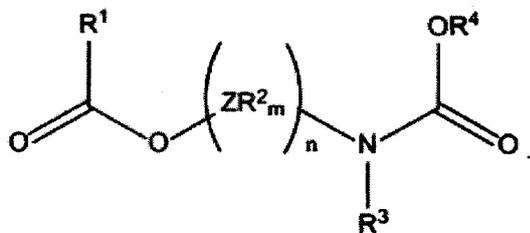
(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to solid ingredient of catalyst, catalyst, and method of homopolymerization or copolymerization of olefins. Solid ingredient of catalyst for homopolymerization or copolymerization of olefins comprises Mg, Ti and electron-donor compound of formula (I), wherein Z is selected from C, where groups R², identical or different from each other, are hydrogen or C₁-C₂₀ hydrocarbon radicals that can be joined together to form a single cycle; m is a number equal to valence of Z, and n is integer from 1 to 6, wherein group (ZR²_m)_n of the formula (I) is selected from the group consisting of aliphatic diradicals, aliphatic diradicals substituted with C₁-C₂₀

alkyl radicals, aromatic divalent radicals and aromatic divalent radicals substituted with C₁-C₂₀ alkyl radicals; R¹ are selected from C₁-C₁₅ alkyl groups, phenyl group, phenyl groups substituted with halogen and/or C₁-C₅ alkyl groups; R³ is hydrogen or C₁-C₁₅ hydrocarbon radicals; R⁴ are selected from hydrogen or C₁-C₁₀ alkyl

groups. Formula (I):



(I)

EFFECT: catalyst system based on a solid catalyst ingredient has high activity and stereospecificity.
11 cl, 1 tbl, 13 ex

R U 2 6 6 7 5 3 9 C 1

R U 2 6 6 7 5 3 9 C 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к компонентам катализатора для полимеризации олефинов, в частности пропилена, включающее в себя основной носитель дигалогенид Mg, на котором удерживаются атомы Ti и электронодонорное соединение, содержащее сложные эфиры и карбаматы. Настоящее изобретение далее относится к катализаторам, полученным из указанных компонентов и способам их использования для полимеризации олефинов, в частности пропилена.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Компоненты катализатора для стереоспецифической полимеризации олефинов широко известны в отрасли техники, к которой относится данное изобретение. При полимеризации пропилена используются катализаторы Циглера-Натта, которые, как правило, содержат твердый компонент катализатора, представленный дигалогенидом магния, на котором удерживается соединение титана и внутреннее электронодонорное соединение, используемое в комбинации с алкилалюминиевым соединением. Однако для более высокой кристалличности полимера необходим внешний донор (например, алкоксисилан), дающий высокую стереорегулярность. В качестве внутренних доноров для получения катализатора используются эфиры фталиевой кислоты, в частности, диизобутилфталат. Фталаты используются в качестве внутренних доноров в сочетании с алкилалкоксисиланами в качестве внешнего донора. Данная система катализатора дает хорошие характеристики в отношении активности, стереорегулярности и нерастворимости в ксилоле.

Одной из проблем, связанной с использованием данной каталитической системы, являются недавно выявленные проблемы фталатов, связанные с их использованием, а некоторые из соединений этого типа были классифицированы как источник серьезных проблем для здоровья.

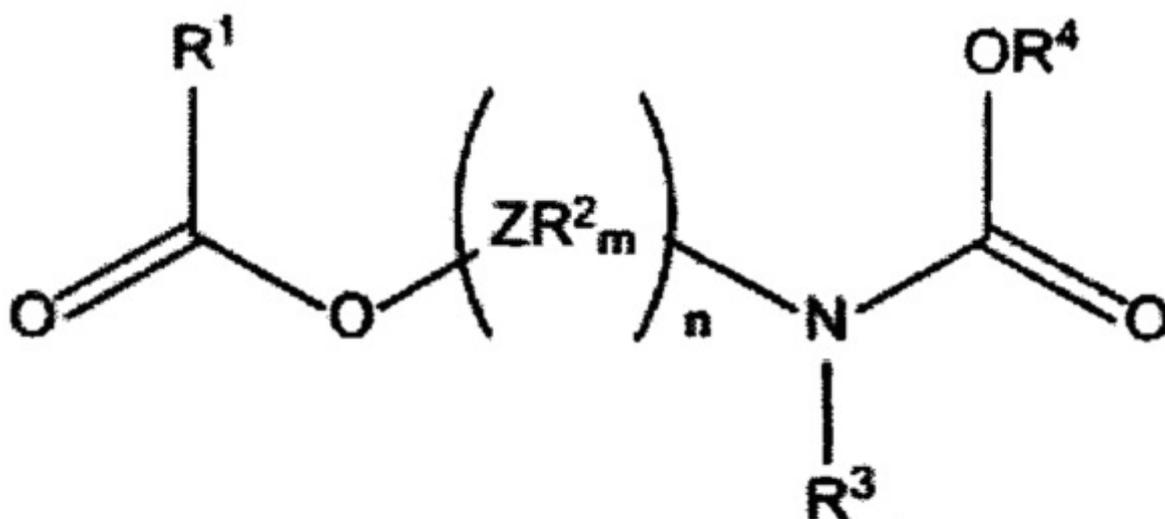
Исследовательская деятельность направлялась на обнаружение альтернативных классов внутренних доноров используемых при подготовке компонентов катализатора для полимеризации пропилена.

Некоторые из испытанных катализаторов содержат структуры доноров, включающих одновременно амидогруппы и группы сложных эфиров. В патенте WO 2011/106494 описывается замещенный амидоэфир, полученный из алифатического 1,3-аминоспирта. Катализаторы, полученные из данных структур, не обладают приемлемыми характеристиками.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявитель с удивлением обнаружил, что класс доноров, содержащий сложные эфиры и карбаматы в пределах конкретной структуры, полученный из аминоспирта, образует катализаторы, показывающие превосходный баланс химической активности и стереоспецифичности.

Соответственно, целью настоящего изобретения является компонент катализатора для полимеризации олефинов, содержащий Mg, Ti и электронодонорное соединение формулы (I)



(I)

где Z независимо выбирается из C, Si, Ge, O, N, S или P, при условии, что атомы O,
 20 S и N не связаны напрямую ни с эфирным кислородом, ни с карбаминоазотом формулы
 (I); группы R, одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой водород
 или C₁-C₂₀ углеводородные радикалы, необязательно содержащие гетероатом,
 выбранный из галогена, P, S, N, O и Si, которые могут быть сплавлены вместе с
 25 образованием одного или более циклов; m представляет собой число, равное валентности
 Z; n представляет собой целое число от 1 до 10; R¹ и R⁴ выбираются из C₁-C₁₅
 углеводородных групп, необязательно содержащих гетероатом, выбранный из галогена,
 P, S, N, O; группа R³ представляет собой водород или группы R⁴.

30 Предпочтительно Z выбирается из C и Si. В более предпочтительном варианте
 осуществления изобретения Z представляет собой углерод. Предпочтительным является,
 чтобы только C и Si могли напрямую связываться с эфирным кислородом и/или
 карбаминоазотом формулы (I).

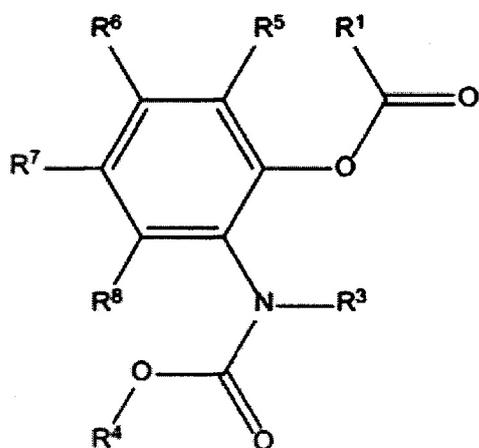
35 В конкретном варианте осуществления группа (ZR²_m)_n формулы (I) может выбираться
 из группы, состоящей из алифатических, алициклических и ароматических двухвалентных
 радикалов, необязательно замещенных углеводородными группами C₁-C₁₅ и/или
 гетероатомами, выбранными из галогена, P, S, N, O и Si, где n варьируется от 1 до 6
 атомов, а особенно от 1 до 4 атомов.

40 В конкретном предпочтительном варианте осуществления группа (ZR²_m)_n
 представляет собой алифатическую или алициклическую мостиковую группу, где n
 варьируется от 1 до 6 атомов углерода. Примерами мостиковых групп являются
 метилиды, этан-1,2-диил, бутан-2,3-диил, пентан-2,4-диил, 2,2-диизобутилпропан-1,3-
 диил, циклогексан-1,2-диил, циклопентан-1,2-диил. Наиболее предпочтительной является
 45 мостиковая группа из пентан-2,4-диила.

Другим классом предпочтительной мостиковой группы является класс, основанный
 на циклических ароматических группах, которые через кольцевые атомы углерода
 могут связать два атома кислорода в формуле (I). Среди них особенно
 предпочтительными являются фенильные группы, необязательно замещенные атомами

галогена или алкильными радикалами C_1-C_{20} , соединяющие атомы кислорода в позиции 1,2 или 1,3 или 1,4, и нафталиновые группы, необязательно замещенные, соединяющие кислородные группы в позиции 1,2 или 2,3 или 1,8.

Особенно предпочтительными структурами внутреннего донора является структуры формулы (II) ниже



(II)

Предпочтительной структурой формулы (II) является структура в которой, по меньшей мере, две из групп R^5-R^7 отличны от водорода. Более предпочтительным является замещение ароматического кольца в формуле (I) в позициях 3, 5 и/или 6. Во всех этих случаях группы R^5-R^8 предпочтительно выбираются из C_1-C_5 алкильных групп. Особенно предпочтительным является замещение первичной алкильной группой, особенно метилом, в позиции 3 и/или 6 и третичной алкильной группой, особенно трет-бутилом, в позиции 4 и/или 5.

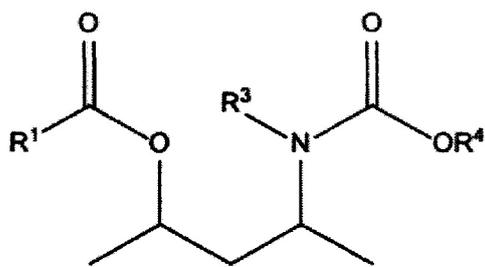
Конкретными примерами ароматических мостиковых групп являются группы: 1,2-фенилен, 3-метил-1,2-фенилен, 4-хлор-1,2-фенилен, 4-трет-бутил-1,2-фенилен, 3,6-диметил-1,2-фенилен, 3,5-диметил-1,2-фенилен, 5-трет-бутил-3-метил-1,2-фенилен, 3,5-диизопропил-1,2-фенилен. Наиболее предпочтительным является 5-ягрет-бутил-3-метил-1,2-фенилен.

Предпочтительно, в формулах (I) и (II), группы R^1 независимо выбираются из C_1-C_{15} алкильных групп, C_6-C_{14} арильных групп, C_3-C_{15} циклоалкильных групп и C_7-C_{15} арилалкильных или алкиларильных групп, причем то же самое относится к группам R^2 в формуле (I), которые могут дополнительно представлять собой водород. Более предпочтительно, группы R^1 представляют собой арильные или алкиларильные группы, в частности фенильные группы, предпочтительно замещенные галогеном и/или C_1-C_5 алкильными группами.

Предпочтительно, группа R^3 независимо выбирается из водорода или C_1-C_{10} алкильных групп и даже более предпочтительно из водорода или C_1-C_5 алкильных групп, в частности этила.

Предпочтительно, группа R^4 выбирается из алкильных групп C_1-C_{10} алкильных групп и более предпочтительно из алкильных групп C_1-C_5 , в частности этила.

Особенно предпочтительными являются структуры формулы (III) ниже



(III)

где группы R^1 представляют собой фенильные группы, необязательно замещенные галогеном и/или C_1 - C_5 алкильными группами; R^3 представляет собой водород или C_1 - C_{20} углеводородные группы; а R^4 представляет собой C_1 - C_{10} алкильную группу. В предпочтительном варианте, R^3 представляет собой водород или метил, а R^4 представляет собой C_1 - C_5 алкильную группу. Эти структуры могут существовать в разных конфигурациях, что может означать наличие смеси стереоизомеров в переменных пропорциях, хотя преобладающей часто является син-форма. В частности, соотношение син/анти может варьироваться от 2:1 до 10:1. В качестве конкретного примера нами сообщается, что для некоторых структур формулы (III) соотношение син/анти варьируется от 7:1 до 10:1.

Предпочтительно, чтобы конечный объем электронодонорного соединения в твердом компоненте катализатора составлял от 1 до 25 вес. %, предпочтительно от 3 до 20 вес. %.

Неограничивающими примерами структур формулы (I) являются: 4-бутоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-бутоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилэтиламинопентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилэтиламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилэтиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-этоксикарбонилэтиламинопентан-2-ил-бензоат, 4-этоксикарбонилметиламино-3-метилпентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилметиламино-3-метилпентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-этоксикарбонилметиламино-3-метилпентан-2-ил-бензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-3-метилбутаноат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-ацетат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-бензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-пивалат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-бензоат, 4-бензилэтоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-3-хлорбензоат, 4-бензилэтоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-бензилэтоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-бензилэтоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-бензоат, 4-метилпропоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 9-

5 этоксикарбонилэтиламинофенилбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилэтиламинофенилпивалат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенил-3-хлорбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенил-4-хлорбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенил-4-пропилбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенилацетат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенилбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбонилметиламинофенилпивалат, 4-трет-бутил-2-этоксикарбониламинофенил-
 3-хлорбензоат, 4-трет-бутил-2-этоксикарбониламинофенил-4-хлорбензоат, 4-трет-бутил-
 10 2-этоксикарбониламинофенил-4-пропилбензоат, 4-трет-бутил-2-
 этоксикарбониламинофенилацетат, 4-трет-бутил-2-этоксикарбониламинофенилбензоат,
 4-трет-бутил-2-этоксикарбониламинофенилпивалат, 1-этоксикарбониламинонафтален-
 2-ил-бензоат, 2-этоксикарбонилметиламинонафтален-1-ил-3-хлорбензоат, 2-
 этоксикарбонилметиламинонафтален-1-ил-4-хлорбензоат, 2-
 15 этоксикарбонилметиламинонафтален-1-ил-4-пропилбензоат, 2-
 этоксикарбонилметиламинонафтален-1-ил-бензоат, 2-этоксикарбониламинонафтален-
 1-ил-3-хлорбензоат, 2-этоксикарбониламинонафтален-1-ил-4-хлорбензоат, 2-
 этоксикарбониламинонафтален-1-ил-4-пропилбензоат, 2-
 этоксикарбониламинонафтален-1-ил-бензоат, 3-этоксикарбонилметиламинонафтален-
 20 2-ил-4-хлорбензоат, 3-этоксикарбониламинонафтален-2-ил-4-хлорбензоат, 3-
 этоксикарбониламинонафтален-2-ил-бензоат, 8-этоксикарбонилметиламинонафтален-
 1-ил-4-пропилбензоат, 8-этоксикарбониламинонафтален-1-ил-4-хлорбензоат, 8-
 этоксикарбониламинонафтален-1-ил-бензоат, 4-этоксикарбонилпропиламинопентан-
 2-ил-4-метилбензоат, 4-бутилэтоксикарбониламинопентан-2-ил-бензоат, 4-
 25 бутилэтоксикарбониламинопентан-2-ил-4-метилбензоат, 4-
 бутилэтоксикарбониламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, 4-
 бутилэтоксикарбониламинопентан-2-ил-4-фторбензоат, 4-этоксикарбонил-4-
 фторфениламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, 4-бутилэтоксикарбониламинопентан-
 2-ил-3-метилбутаноат.

30 Соединения, относящиеся к формуле (I) и (II), обычно получают реакцией аминспирта
 HO-A-NRH с подходящим хлорформиатом. Затем монокарбонат-моноспирт вступает
 в реакцию с подходящим хлористым ацилом. Обе стадии осуществляются в присутствии
 основания.

В твердом компоненте катализатора согласно изобретению, количество атомов Ti,
 35 предпочтительно выше 2,5 вес. %, более предпочтительно выше 3,0 вес. % по отношению
 к общей массе указанного компонента катализатора.

Как разъяснено выше, компоненты катализатора содержат Ti, Mg и галоген в
 дополнение к указанным выше электронным донорам. В частности компоненты
 катализатора содержат соединение титана, имеющее, по меньшей мере, связь Ti-галоген
 40 и вышеупомянутые электронодонорные соединения на носителе из галогенида Mg.

Галогенидом магния предпочтительно является $MgCl_2$ в активной форме, который
 широко известен из патентной литературы в качестве носителя для катализаторов
 Циглера-Натта. В патентах США 4298718 и США 4495338 впервые описано
 использование указанных соединений в катализе Циглера-Натта. Как известно из этих
 45 патентов, дигалогениды магния в активной форме, используемые в качестве носителя
 или соносителя в компонентах катализаторов для полимеризации олефинов,
 характеризуются рентгеновскими спектрами, в которых наиболее интенсивная линия
 дифракции, появляющаяся в спектре неактивного галогенида, уменьшается по

интенсивности и замещается галогенной группой, максимум интенсивности которой, смещается в сторону более низких углов по отношению к наиболее интенсивной линии.

Предпочтительными соединениями титана, используемыми в каталитическом компоненте в соответствии с настоящим изобретением, являются $TiCl_4$ и $TiCl_3$, кроме того могут использоваться Ti-галогеноалкоголяты формулы $Ti(OR)_{m-y}X_y$, где m представляет собой валентность титана, y представляет собой число от 1 до $m-1$, X представляет собой галоген, а R представляет собой углеводородный радикал, имеющий от 1 до 10 атомов углерода.

Получение твердого каталитического компонента может быть осуществлено различными способами. Один из способов включает реакцию между алкоголями магния или хлоралкоголями (в частности, хлоралкоголями, полученными в соответствии с патентом США 4220554) и избыточным $TiCl_4$ в присутствии электронодонорных соединений при температуре от 80 до 120°C.

В соответствии с предпочтительным способом, твердый компонент катализатора может быть получен реакцией соединения титана формулы $Ti(OR)_{m-y}X_y$, где m представляет собой валентность титана, y представляет собой число от 1 до m , предпочтительно $TiCl_4$, с хлоридом магния, являющегося производным из аддукта формулы $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет собой число от 0,1 до 6, предпочтительно от 2 до 3,5, а R представляет собой углеводородный радикал, содержащий 1-18 атомов углерода. Аддукты сферической формы получают путем смешивания спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, несмешиваемого с аддуктом, в режиме перемешивания при температуре плавления аддукта (100-130°C). Эмульсия затем быстро охлаждается, вызывая отверждение аддукта в виде сферических частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных в соответствии с данным способом, описываются в патенте США 4399054 и патенте США 4469648. Полученный таким образом аддукт непосредственно реагирует с соединением титана или может предварительно подвергаться контролируемой термической обработке для удаления спирта (80-130°C) с получением аддукта, в котором число молей спирта ниже 3 и предпочтительно составляет от 0,1 до 2,5. Реакция с соединением Ti осуществляется суспендированием аддукта (деалкоголированного или нет) в холодном $TiCl_4$ (около 0°C), затем смесь нагревали до 80-130°C и выдерживали при этой температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка соединением $TiCl_4$ может проводиться один или несколько раз.

Электронодонорное соединение предпочтительно добавляют в процессе обработки соединением ТЮЦ. Приготовление компонентов катализатора сферической формы описываются, например, в европейских заявках на патент EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA 601525 и WO 98/44009.

Твердые каталитические компоненты, полученные в соответствии с вышеуказанным способом, имеют площадь поверхности (по методу БЭТ), составляющую от 20 до 500 m^2/g , предпочтительно от 50 до 400 m^2/g , и общую пористость (по методу БЭТ), превышающую 0,2 cm^3/g , предпочтительно составляющую от 0,2 до 0,6 cm^3/g . Пористость (метод Hg), благодаря наличию пор с радиусом до 10000 Å составляет от 0,3 до 1,5 cm^3/g , предпочтительно от 0,45 до 1 cm^3/g .

Твердый каталитический компонент имеет средний размер частиц от 5 до 120 мкм, более предпочтительно от 10 до 100 мкм.

В любой из данных способов получения добавляются требуемые электронодонорные

соединения как таковые или, в альтернативном варианте, его можно получить непосредственно, используя подходящий предшественник, способный трансформироваться в требуемое электронодонорное соединение с помощью подходящих химических реакций.

5 Независимо от используемого способа получения конечный объем электронодонорного соединения формулы (I) таков, что его мольное отношение к атомам Ti составляет от 0,01 до 2, предпочтительно от 0,05 до 1,5.

Твердые компоненты катализатора, согласно настоящему изобретению, преобразуются в катализаторы полимеризации олефинов путем их реакции с
10 алюминийорганическими соединениями в соответствии с известными способами.

В частности, целью настоящего изобретения является катализатор полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, в котором R представляет собой водород или углеводородный радикал с 1-12 атомами углерода, содержащий продукт, полученный в ходе реакции:

- (i) твердого компонента катализатора, как описано выше, и
- 15 (ii) алкилалюминиевого соединения; и, необязательно,
- (iii) внешнего электронодонорного соединения.

Алкилалюминиевое соединение (ii), предпочтительно, выбирают из группы, включающей триалкилалюминиевые соединения, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-n-бутилалюминий, три-n-гексилалюминий, n-
20 гексилалюминий, три-n-октилалюминий. Можно также использовать алкилалюминийгалогениды, алкилалюминийгидриды или алкилалюминийсесквихлориды, например AlEt_2Cl и $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, возможно в смеси с указанными выше триалкилалюминиевыми соединениями.

Внешние электронодонорные соединения могут включать в себя соединения кремния, простые эфиры, сложные эфиры, амины, гетероциклические соединения и, в частности, 2,2,6,6-тетраметилпиперидины и кетоны.

Другим классом предпочтительных внешних электронодонорных соединений являются соединения кремния, имеющие формулу $(\text{R}_7)_a(\text{R}_8)_b\text{Si}(\text{OR}_9)_c$, где a и b
30 представляют собой целые числа от 0 до 2, c представляет собой целое число от 1 до 4, a сумма (a+b+c) равна 4; R_7 , R_8 и R_9 представляют собой алкильные, циклоалкильные или арильные радикалы, содержащие от 1 до 18 атомов углерода, необязательно содержащие гетероатомы. Особенно предпочтительными являются соединения кремния, в которых a равно 1, b равно 1, c равно 2, по меньшей мере, одну из групп R_7 и R_8
35 выбирают из разветвленных алкильных, циклоалкильных или арильных групп с 3-10 атомами углерода, необязательно содержащими гетероатомы, и R_9 представляет собой C_1 - C_{10} -алкильную группу, в частности метил. Примерами таких предпочтительных соединений кремния являются метилциклогексилдиметоксисилан (C донор),
40 дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан (D донор), диизопропилдиметоксисилан, 2-этилпиперидинил-трет-бутилдиметоксисилан, 2-этилпиперидинилгексилдиметоксисилан, 3,3,3-трифтор-n-пропил-2-этилпиперидинилдиметоксисилан, метил-3,3,3-трифтор-n-пропилдиметоксисилан, N,N-диэтиламинотритоксисилан. Кроме того, предпочтительными
45 являются соединения кремния, в которых a равно 0, c=3, R_8 представляет собой разветвленную алкильную или циклоалкильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, а R_9 является метилом. Примерами таких предпочтительных соединений кремния являются циклогексилтриметоксисилан, трет-бутилтриметоксисилан и

гексилтриметоксисилан.

Электронодонорное соединение (iii) используется в таком количестве, чтобы получить молярное соотношение между алюминийорганическим соединением и указанным электронодонорным соединением (iii) в пределах от 0,1 до 500, предпочтительно от 1 до 300 и более предпочтительно от 3 до 100.

Как описывалось выше, каталитические компоненты по настоящему изобретению, в частности, при использовании для полимеризации пропилена в сочетании с алкилалюминиевым соединением и алкилалкоксисиланом, способны осуществлять полимеризацию полипропилена в условиях, изложенных в экспериментальном разделе, с активностью выше 40 кг/г катализатора, предпочтительно выше 50 кг/г катализатора, и нерастворимостью в ксилоле при 25°C выше 96%, предпочтительно выше 97, и более предпочтительно выше 98%.

Таким образом, это представляет собой следующую цель изобретения, а именно способ (co) полимеризации олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$, в котором R представляет собой водород или углеводородный радикал с 1-12 атомами углерода, осуществляемый в присутствии катализатора, содержащего продукт реакции между:

(i) твердым компонентом катализатора, согласно изобретению;

(ii) соединением алкилалюминия и,

(iii) необязательно, электронодонорным соединением (внешний донор).

Процесс полимеризации может проводиться в соответствии с известными способами, например, как суспензионная полимеризация, с использованием в качестве разбавителя инертного углеводородного растворителя, или как объемная полимеризация, с использованием жидкого мономера (например, пропилена) в качестве реакционной среды. Кроме того, можно проводить газофазную полимеризацию в одном или нескольких реакторах с псевдооживленным или механически перемешиваемым слоем.

Полимеризацию проводят при температуре от 20 до 120°C, предпочтительно от 40 до 80°C. При газофазной полимеризации рабочее давление, как правило, составляет от 0,5 до 5 МПа, предпочтительно от 1 до 4 МПа. При объемной полимеризации рабочее давление обычно составляет от 1 до 8 МПа, предпочтительно от 1,5 до 5 МПа.

Следующие примеры приведены для иллюстрации изобретения, не ограничивая его объема.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК

Определение Х.І.

В круглодонную колбу, снабженную холодильником и дефлегматором, помещали 2,5 г полимера и 250 мл о-ксилола и выдерживали в атмосфере азота. Полученную смесь нагревали до 135°C и подвергали перемешиванию в течение приблизительно 60 минут. Конечный раствор охлаждали до 25°C при непрерывном перемешивании, а нерастворимый полимер отфильтровывали. Фильтрат упаривали в потоке азота при 140°C до получения постоянного веса. Содержание указанной и растворимой в ксилоле фракции выражалось как процент от первоначальных 2,5 г, а затем по разности, как Х.І. %.

Определение доноров.

Содержание донора электронов определялось с помощью газовой хроматографии. Твердый компонент растворяли в кислой воде. Раствор экстрагировали этилацетатом, добавляли внутренний эталон и анализировали в газовом хроматографе образец органической фазы с целью определения числа доноров, присутствующих на исходном каталитическом соединении.

Скорость течения расплава (MFR)

Индекс расплава МПЛ полимера определялся согласно ISO 1133 (230°C, 2,16 кг).

ПРИМЕРЫ

Общая процедура получения сферических аддуктов

Процедура получения сферических аддуктов А и В

5 Начальное количество микросферического катализатора $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ получали в соответствии со способом, описанном в Примере 2 патента WO 98/44009, но в большем масштабе. Данный аддукт называется аддукт А. Твердый аддукт А затем подвергался тепловому деалкоголированию, осуществляемому в потоке азота при температурах от 30 до 130°C до тех пор, пока молярное содержание спирта не составит 1,9 моль на моль

10 $MgCl_2$. Данный, частично деалкоголированный аддукт, называется аддукт В.

Общая процедура полимеризации пропилена

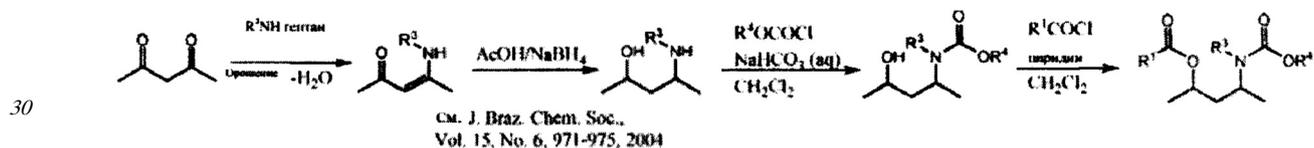
15 Стальной автоклав объемом 4 литра, снабженный мешалкой, манометром, термометром, системой подачи катализатора, линиями подачи мономера и термостатическим кожухом продували потоком азота при 70°C в течение одного часа. Затем, при 30°C и в потоке пропилена, последовательно загружали 75 мл безводного гексана, 0,76 г $AlEt_3$, внешнее электронодонорное соединение, приведенное в Таблице

20 1, и $0,006 \pm 0,010$ г твердого компонента катализатора. Автоклав закрывали и впоследствии добавляли 2,0 норм.Л водорода (1,5 норм.Л если в качестве ЕД использовался донор С). Затем, при перемешивании, подавали 1,2 кг жидкого пропилена. Температуру повышали до 70°C в течение пяти минут и проводили полимеризацию при этой температуре в течение двух часов. В конце полимеризации не прореагировавший пропилен удаляли, полимер извлекали и сушили при 70°C в вакууме в течение трех часов. Затем полимер взвешивали и фракционировали о-ксилолом, чтобы определить

25 объем фракции (Х.И.), нерастворимой в ксилоле.

Синтез донора

Внутренние доноры, использованные в примерах 1-12, получали синтезированием:



Внутренний донор, использованный в сравнительном примере 1, получали в соответствии с патентом США 2015/0259448.

ПРИМЕРЫ 1-12 и сравн. Пр.1

35 Получение твердого компонента катализатора и полимеризация

В круглодонную колбу емкостью 500 см³, снабженную механической мешалкой, холодильником и термометром, вводили 250 см³ $TiCl_4$ при комнатной температуре и в атмосфере азота. После охлаждения до 0°C и при перемешивании, в колбу

40 последовательно добавляли внутренний донор, полученный синтетическим путем, из примера 1 и 10,0 г сферического аддукта. Объем добавляемого внутреннего донора выдерживался для получения молярного соотношения Mg/донор равного 6. Температуру повышали до 100°C и выдерживали в течение 2 часов. Затем перемешивание прекращали, твердому продукту давали возможность осесть, а надосадочную жидкость сливали

45 через сифон при 100°C. После удаления надосадочной жидкости дополнительно добавляли первичный ТЮЦ для достижения начального объема жидкости. Затем смесь нагревали до 120°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Перемешивание вновь прекращали и давали возможность осесть твердому осадку, а надосадочную жидкость сливали через сифон. Твердое вещество промывали безводным

гексаном шесть раз ($6 \times 100 \text{ см}^3$) с понижением температуры до 60°C и один раз (100 см^3) при комнатной температуре. Полученное твердое вещество затем сушили в вакууме. Полученные таким образом твердые компоненты катализатора испытывались при полимеризации пропилена, используя процедуру, описанную выше. Результаты
5 приведены в Таблице 1.

ПРИМЕР 13

Получение твердого компонента катализатора и полимеризация

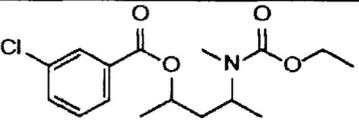
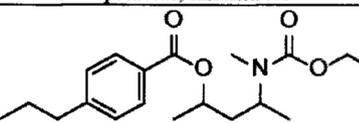
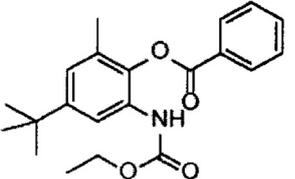
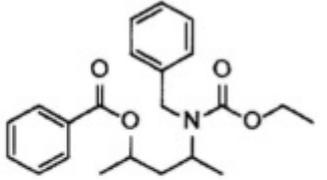
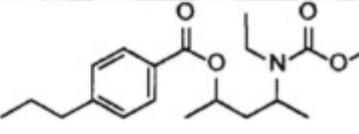
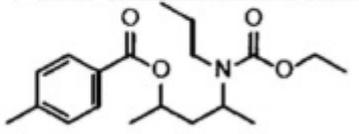
В круглодонную колбу емкостью 500 см^3 , снабженную механической мешалкой,
10 холодильником и термометром, вводили $250 \text{ см}^3 \text{ TiCl}_4$ при комнатной температуре и в атмосфере азота. После охлаждения до 0°C и при перемешивании в колбу последовательно добавляли $10,0 \text{ г}$ сферического аддукта В. Температуру повышали до 120°C и поддерживали в течение 1 часа. Внутренний донор добавляли при достижении внутренней температуры в 40°C . Концентрацию добавляемого внутреннего донора
15 выдерживали, чтобы получить молярное соотношение $\text{Mg}/\text{донор}$ равное 8. Через 1 час и при 120°C перемешивание прекращали, твердому продукту давали возможность осесть, а надосадочную жидкость сливали через сифон при 120°C . После удаления надосадочной жидкости дополнительно добавляли первичный TiCl_4 для достижения начального объема жидкости. Затем смесь нагревали до 120°C и выдерживали при этой
20 температуре в течение 30 минут. Перемешивание вновь прекращали и давали возможность осесть твердому осадку, а надосадочную жидкость сливали через сифон. После удаления надосадочной жидкости дополнительно добавляли первичный TiCl_4 для достижения начального объема жидкости. Затем смесь нагревали до 120°C и
25 выдерживали при этой температуре в течение 15 минут. Перемешивание вновь прекращали и давали возможность осесть твердому осадку, а надосадочную жидкость сливали через сифон. Полученное твердое вещество промывали безводным гептаном четыре раза ($4 \times 100 \text{ см}^3$) при 90°C и два раза безводным изогексаном ($2 \times 100 \text{ см}^3$) при 25°C , а затем сушили в вакууме. Полученные таким образом твердые компоненты
30 катализатора испытывались при полимеризации пропилена, используя процедуру, описанную выше. Результаты приведены в Таблице 1.

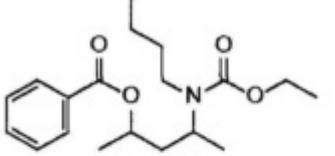
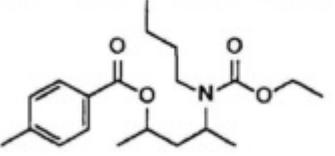
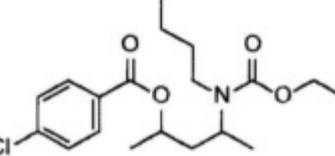
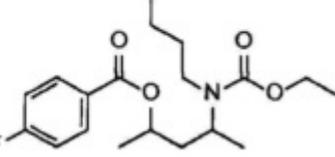
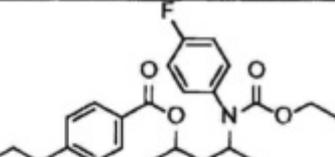
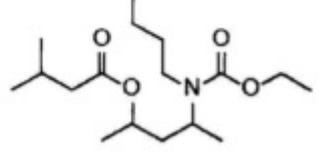
Таблица 1

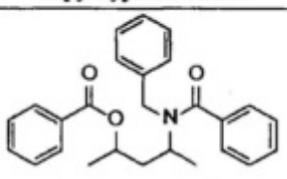
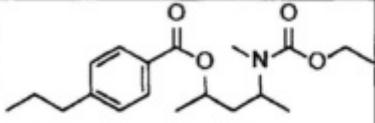
35

40

45

Пр.	Состав катализатора		Полимеризация				
	Внутренний донор		Ti	ED	Активность	XI	MPL
	Структура/Название	вес. %:	вес. %:		кг/г	вес. %:	г/10 ³
5 1		19,8	5,3	D	52	96,6	1,3
10 2		18,6	4,5	D	104	98,5	0,7
15 3		не опреде лено	4,8	D	44	96,5	5,6
25 4		19,1	4,3	D	44	97,3	1,4
30 5		16,3	4,4	D	97	98,8	0,4
35 6		18,9	не определ ено	D	81	98,8	0,6

Пр.	Состав катализатора		Полимеризация				
	Внутренний донор		Ti	ED	Активность	XI	MPL
	Структура/Название	вес. %:	вес. %:		кг/г	вес. %:	г/10'
7		15,5	4,5	D	73	98,7	0,5
	4-бутилтетракарбониламинопентан-2-ил-бензоат, сив/анти 8:2						
8		21,2	4,7	C	70	98,0	0,6
	4-бутилтетракарбониламинопентан-2-ил-4-метилбензоат, сив/анти 8:2						
9		не определено	4,7	C	44	97,3	0,5
	4-бутилтетракарбониламинопентан-2-ил-4-хлорбензоат, сив/анти 8:2						
10		19,9	5,4	D	62	97,9	0,5
	4-бутилтетракарбониламинопентан-2-ил-4-фторбензоат, сив/анти 85:15						
11		23,5	4,7	D	56	98,4	0,3
	4-пропилтетракарбонил-4-фторфенил-аминопентан-2-ил-4-пропилбензоат, сив/анти 8:2						
12		14,4	4,9	D	48	97,8	1,1
	4-бутилтетракарбониламинопентан-2-ил-3-метилбутаноат, сив/анти 75:25						

Пр.	Состав катализатора		Полимеризация				
	Внутренний донор		Ti	ED	Активность	XI	MIL
	Структура/Название	вес. %:	вес. %:		кг/г	вес. %:	г/10'
5 Сравн. Пр. 1.		13,8	4,4	D	34	96,2	2,2
10 13		не определено	3,4	C	80	98,8	0,3
	4-этоксикарбонилметиламинопентан-2-ил-4-пропилбензоат, с/п/анги 8:2			Без ED	90	95,5	1,7

ED: Внешний донор.

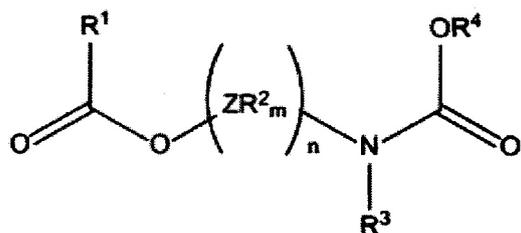
D: дициклопентилдиметоксисилан

C: метилциклогексилдиметоксисилан

не определено

(57) Формула изобретения

1. Твердый компонент катализатора для гомополимеризации или сополимеризации олефинов, содержащий Mg, Ti и электронодонорное соединение формулы (I)



(I)

где Z выбирается из C, где группы R^2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой водород или C_1 - C_{20} углеводородные радикалы, которые могут быть соединены вместе с образованием одного цикла; m представляет собой число, равное валентности Z, а n представляет собой целое число от 1 до 6,

при этом группа $(\text{ZR}^2_m)_n$ формулы (I) выбирается из группы, состоящей из алифатических двухвалентных радикалов, алифатических двухвалентных радикалов, замещенных C_1 - C_{20} алкильными радикалами, ароматических двухвалентных радикалов и ароматических двухвалентных радикалов, замещенных C_1 - C_{20} алкильными радикалами;

R^1 выбираются из C_1 - C_{15} алкильных групп, фенильной группы, фенильных групп, замещенных галогеном и/или C_1 - C_5 алкильными группами;

R^3 представляет собой водород или C_1 - C_{15} углеводородные радикалы;

R^4 выбираются из водорода или C_1 - C_{10} алкильных групп.

2. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что группа $(\text{ZR}^2_m)_n$ представляет собой алифатическую мостиковую группу, в которой n варьируется от 1

до 6 атомов углерода.

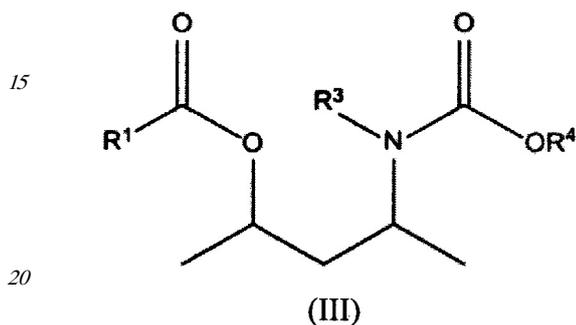
3. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что группы R^1 выбираются из фенильных групп.

5 4. Компонент катализатора по п. 3, отличающийся тем, что фенильные группы замещаются галогеном и/или C_1-C_5 алкильными группами.

5. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что группы R^3 представляют собой водород.

10 6. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что группы R^4 выбираются из водорода или C_1-C_5 алкильных групп.

7. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что электронодонорное соединение выбирается из соединений формулы (III)



где группы R^1 представляют собой фенильные группы, необязательно замещенные галогеном и/или C_1-C_5 алкильными группами; R^3 представляет собой водород или
25 C_1-C_5 углеводородные группы; а R^4 представляет собой C_1-C_{10} алкильную группу.

8. Компонент катализатора по п. 7, отличающийся тем, что R^3 представляет собой водород или метил, а R^4 представляет собой C_1-C_5 алкильную группу.

9. Катализатор для гомополимеризации или сополимеризации олефинов, содержащий
30 продукт реакции между:

(i) твердым компонентом катализатора в соответствии с предшествующими пунктами
и

(ii) алкилалюминиевым соединением; и

(iii) внешним электронодонорным соединением.

35 10. Катализатор по п. 9, дополнительно содержащий внешнее электронодонорное соединение.

11. Способ гомополимеризации или сополимеризации олефинов $CH_2=CHR$, в котором R представляет собой водород или углеводородный радикал с 1-12 атомами углерода,
40 осуществляемый в присутствии каталитической системы, содержащей продукт реакции между:

(i) твердым компонентом катализатора в соответствии с предшествующими пунктами;

(ii) соединением алкилалюминия; и

(iii) внешним электронодонорным соединением.

45