



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 4/6498 (2019.05); C08F 4/6421 (2019.05); C08F 10/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018108258, 07.03.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.03.2018Дата регистрации:
24.06.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.06.2017 IN 201721020909

(45) Опубликовано: 24.06.2019 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

129090, Москва, пр-кт Мира, 6, ООО
"Патентно-правовая фирма "ЮС"

(72) Автор(ы):

КАУР, Сукхдееп (IN),
САХУ, Ушарани (IN),
СИНГХ, Гурмеет (IN),
РАНИ, Рашми (IN),
КАПУР, Гурпреет Сингх (IN),
ШАШИКАНТ (IN)

(73) Патентообладатель(и):

ИНДИЙСКАЯ НЕФТЯНАЯ
КОРПОРАЦИЯ ЛИМИТЭД (IN)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2010021762 A1, 25.02.2010. US
20070027275 A1, 01.02.2007. US 20090182101
A1, 16.07.2009. US 20090203863 A1, 13.08.2009.
RU 2470947 C2, 27.12.2012. US 20110152424
A1, 23.06.2011.

(54) ВНЕШНИЙ ДОНОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к средствам регулирования селективности при полимеризации олефинов. Предложена внешняя электронодонорная композиция для полимеризации олефинов, содержащая простой моноэфир в качестве ограничивающего активность средства вместе с алкоксисиланом в качестве средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфиру составляет 50:50, алкоксисилан выбран из диалкоксисиланов и триалкоксисиланов и их смеси, а простой

моноэфир выбран из дифенилового простого эфира, дибутилового простого эфира, дибензилового простого эфира и бутилфенилового простого эфира. Предложен также способ полимеризации олефинов, в котором каталитическая система содержит указанную внешнюю электронодонорную композицию. Технический результат – возможность получения олефинов с требуемыми характеристиками без загрязнения реактора при длительном сохранении активности катализатора. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 4/649 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 4/6498 (2019.05); *C08F 4/6421* (2019.05); *C08F 10/00* (2019.05)(21)(22) Application: **2018108258, 07.03.2018**(24) Effective date for property rights:
07.03.2018Registration date:
24.06.2019

Priority:

(30) Convention priority:
15.06.2017 IN 201721020909(45) Date of publication: **24.06.2019** Bull. № 18

Mail address:

129090, Moskva, pr-kt Mira, 6, OOO "Patentno-pravovaya firma "YUS"

(72) Inventor(s):

**KAUR, Sukhdeep (IN),
SAHOO, Usharani (IN),
SINGH, Gurmeet (IN),
RANI, Rashmi (IN),
KAPUR, Gurpreet Singh (IN),
SHASHIKANT (IN)**

(73) Proprietor(s):

INDIAN OIL CORPORATION LIMITED (IN)(54) **EXTERNAL DONOR FOR OLEFIN POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to means of controlling selectivity in polymerization of olefins. Disclosed is an external electron donor composition for olefin polymerization, comprising a monoester as an activity limiting agent together with alkoxysilane as a selectivity control means, wherein mol percentage ratio of alkoxysilane to monoester is 50:50, alkoxysilane is selected from dialkoxysilanes and trialkoxysilanes and

mixture thereof, and the monoester is selected from diphenyl ether, dibutyl ether, dibenzyl ether and butyl phenyl ether. Disclosed also is a method of polymerization of olefins, in which the catalyst system contains said external electron-donating composition.

EFFECT: obtaining olefins with required characteristics without contamination of the reactor with prolonged preservation of catalyst activity.

3 cl, 5 tbl

C 1
2 6 9 2 2 4 6
R U

R U
2 6 9 2 2 4 6
C 1

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение описывает применение моноэфира в качестве ограничивающего активность средства, а также средства регулирования селективности при использовании в виде внешней электронодонорной композиции, содержащей алкоксисилан и моноэфир, при полимеризации олефинов. Внешняя электронодонорная композиция обеспечивает улучшенную активность катализатора, в то же время сохраняя свойства общего содержания растворимых веществ и вязкости расплава полимера, и повышенный водородный отклик катализатора.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Внешний донор электронов в полимеризации с помощью катализаторов Циглера-Натта выступает в качестве регулирующих стереоселективность средств (SCA) для регулирования количества атактического или стереонерегулярного полимера, получаемого при реакции. Внешний донор электронов для полимеризации олефинов при добавлении в каталитическую систему в виде части сокатализатора сохраняет стереоспецифичность активных сайтов, превращает стереонеспецифические сайты в стереоспецифические сайты, отравляет стереонеспецифические сайты, а также контролирует распределение молекулярных масс, в то же время сохраняя высокие рабочие характеристики в отношении каталитической активности. Алкоксисиланы широко используются при полимеризациях олефинов в качестве внешнего донора электронов для катализаторов Циглера-Натта, содержащих фталаты и простые диэфиры в качестве внутренних доноров. Эти доноры придают различные свойства полимерам в зависимости от числа и типа алкоксигрупп, находящихся в алкоксисилане. Смешанные алкоксисилановые доноры, как сообщается, также используются для получения полимеров с улучшенными свойствами.

Понятие ограничивающего активность средства (ALA) вводили с пояснением самозатухающей природы каталитической композиции, чтобы избежать загрязнения реактора из-за размягчения полимера при повышенной температуре полимеризации. Это, в частности, очень важно при таких условиях полимеризации, когда высокие температуры вовлечены, в частности, в газовой фазе. В документе US 7989383 сообщается, что каталитическая композиция с этилбензоатом в качестве внутреннего донора при использовании для полимеризации вместе с п-этоксипропионатом (ПЭП) имеет характерное свойство самозатухания. В этом патенте описывается каталитическая композиция, содержащая прокатализатор, сокатализатор, регулирующее селективность средство (SCA), содержащее одно или несколько кремнийсодержащих соединений, и ограничивающее активность средство (ALA), выбранное из группы, состоящей из дистеарил-3,3-тиодипропионата, полимера бутандиовой кислоты с 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинэтанолом, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата, пентаэритрит тетраakis[3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионата] и их комбинаций.

В документе US 7381779 описана смесь двух или более различных регулирующих селективность средств, содержащих ароматические монокарбоновые кислоты или замещенные производные и алкоксисилановые соединения.

В документе US 7781363 описано регулирующее селективность средство, содержащее по меньшей мере одно кремнийсодержащее соединение, содержащее по меньшей мере одну C1-10 алкоксигруппу, связанную с атомом кремния, и соединения ограничивающего активность средства (ALA), содержащие одну или несколько алифатических или циклоалифатических карбоновых кислот; их алкил-, циклоалкил- или алкил(поли)(оксиалкил)-(поли)сложноэфирные производные или инертно замещенные производные.

В документе US 7893003 обеспечена композиция катализатора Циглера-Натта, содержащая прокатализатор, сокатализатор и смешанный внешний донор электронов, содержащий первое регулирующее селективность средство, второе регулирующее селективность средство и ограничивающее активность средство. Эта каталитическая композиция дает пропиленовый полимер с высокой жесткостью и со скоростью течения расплава свыше 50 г/10 мин. Процесс полимеризации происходит в одном реакторе при помощи стандартной концентрации водорода без висбрекинга. SCA1 содержит дициклопентилдиметоксисилан, SCA2 выбрано из группы, состоящей из метилциклогексилдиэтоксисилана, диизобутилдиэтоксисилана, н-пропилтриэтоксисилана, тетраэтоксисилана, ди-н-бутилдиметоксисилана, бензилтриэтоксисилана, бут-3-енилтриэтоксисилана, 1-(триэтоксисил)-2-пентена, (триэтоксисил)циклогексана и их комбинаций или 1-этокси-2-н-пентоксибензола, а ALA состоит из C1-4 алкилового сложного эфира алифатической C8-20 монокарбоновой кислоты и/или изопропилмиристата.

В документе US 7678868 описано применение смеси регулирующего селективность средства, содержащего одно или несколько кремнийсодержащих соединений, и ограничивающего активность средства, выбранного из группы, состоящей из C1-20 алкилового сложного эфира алифатической C8-20 монокарбоновой кислоты, C2-20 алкилового моно- или поликарбоксилатного производного C2-100 полигликоля и их комбинаций, для сополимеризации пропилена и этилена.

В документе US 7491670 описано применение регулирующего селективность средства, состоящего из алкоксисилана, и соединений ограничивающего активность средства (ALA), содержащих одну или несколько алифатических или циклоалифатических карбоновых кислот; их алкил-, циклоалкил- или алкил(поли)(оксисил)- (поли) сложноэфирные производные или инертно замещенные производные, в конкретных молярных отношениях относительно переходного металла и эквивалентного отношения SCA и ALA, которое следует использовать. Также заявлено применение в газофазной полимеризации, и полимер образуется без нежелательного запаха.

В документе US 8993692 описано самоограничивающееся средство, выбранное из группы алифатических, циклоалифатических, замещенных циклоалифатических или ароматических сложных эфиров, ангидридов и амидов, так что самоограничивающееся средство снижает скорости полимеризации до не более чем 40% относительно скорости полимеризации в отсутствие самоограничивающегося средства при температурах, равных или больше 120°C, для полимеризации этилена.

Применение моноэфиров в качестве внешнего донора описано в: US 6399837, US 7420022, US 6271321, US 4287328, US 9102770, US 6534613, US 6228957 US 4918037, но ни в одном из документов уровня техники не описывается возможность применения моноэфира в качестве ALA.

Применение простых диэфиров в качестве ALA было описано в: US 8536290, US 9382342, US 9382343, US 9434796 с алкоксипропиловым эфиром в качестве внутреннего донора электронов.

Желательны такие каталитические композиции, которые выступают в качестве ограничивающего активность средства, а также регулирующего селективность средства в процессе полимеризации, когда полимеризация проходит нормально без какого-либо загрязнения реактора, в то же время сохраняя свойства общего содержания растворимых веществ и вязкости расплава полимера и повышенный водородный отклик катализатора.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает применение моноэфира в

качестве ограничивающего активность средства, а также средства регулирования селективности при использовании в качестве внешней электронодонорной композиции, содержащей алкоксисилан и моноэфир, при полимеризации олефинов.

5 Дополнительный объект настоящего изобретения состоит в обеспечении способа полимеризации олефинов, используя внешнюю электронодонорную композицию, содержащую алкоксисилан и моноэфир.

Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает внешнюю электронодонорную композицию, содержащую главным образом моноэфир в качестве ограничивающего активность средства для полимеризации олефинов вместе с алкоксисиланом в качестве
10 средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфире составляет от 1 до 100.

В варианте осуществления настоящего изобретения внешняя электронодонорная композиция состоит из моноэфира в качестве ограничивающего активность средства для полимеризации олефинов вместе с алкоксисиланом в качестве
15 средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфире составляет от 1 до 100.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения внешняя электронодонорная композиция состоит из моноэфира в качестве ограничивающего активность средства для полимеризации олефинов вместе с алкоксисиланом в качестве
20 средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфире составляет от 1 до 100.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения внешняя электронодонорная композиция состоит главным образом из моноэфира в качестве ограничивающего активность средства для полимеризации олефинов вместе с
25 алкоксисиланом в качестве средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфире составляет от 1 до 100.

В варианте осуществления настоящего изобретения алкоксисилан выбран из группы, состоящей из моноалкоксисилана, диалкоксисилана, триалкоксисилана, тетраалкоксисилана, аминосилана и их смесей; где:

30 (а) моноалкоксисилан выбран из группы, состоящей из триметилметоксисилана, триметилэтоксисилана, триметилфеноксисилана, трициклопентилметоксисилана, трициклопентенилметоксисилана, трициклопентаденилметоксисилана, трициклопентилэтоксисилана, циклопентилметилметоксисилана, дициклопентилэтилметоксисилана, дициклопентилметилэтоксисилана,
35 циклопентилдиметилметоксисилана, циклопентилдиэтилметоксисилана, циклопентилдиметилэтоксисилана, бис(2,5-диметилциклопентил) циклопентилметоксисилана, дициклопентилциклопентенилметоксисилана, дициклопентилциклопентаденилметоксисилана и диинденилциклопентилметоксисилана;

40 (b) диалкоксисилан выбран из группы, состоящей из диметилдиметоксисилана, диметилдиэтоксисилана, диизопропилдиметоксисилана, диизобутилдиметоксисилана, трет-бутилметилдиметоксисилана, трет-бутилметилдиэтоксисилана, трет-амилметилдиэтоксисилана, дициклопентилдиметоксисилана, дифенилдиметоксисилана, фенилметилдиметоксисилана, дифенилдиэтоксисилана, бис-о-толидиметоксисилана, бис-м-толидиметоксисилана, бис-п-толидиметоксисилана, бис-п-толидиэтоксисилана, бисэтилфенилдиметоксисилана, дициклогексилдиметоксисилана,
45 циклогексилметилдиметоксисилана, циклогексилметилдиэтоксисилана, 2-норборнанметилдиметоксисилана, дициклопентилдиметоксисилана, бис(2-

метилциклопентил)диметоксисилана, бис(3-трет-бутилциклопентил)диметоксисилана, бис(2,3-диметилциклопентил)диметоксисилана, бис(2,5-диметилциклопентил) диметоксисилана, дициклопентилдиэтоксисилана, дициклобутилдиэтоксисилана, циклопропилциклобутилдиэтоксисилана, дициклопентенилдиметоксисилана, ди(3-циклопентенил)диметоксисилана, бис(2,5-диметил-3-циклопентенил)диметоксисилана, ди-2,4-(циклопентадиенил)диметоксисилана, бис(2,5-диметил-2,4-циклопентадиенил) диметоксисилана, бис(1-метил-1-циклопентилэтил)диметоксисилана, циклопентилциклопентенилдиметоксисилана, циклопентилциклопентадиенилдиметоксисилана, диинденилдиметоксисилана, бис(1,3-диметил-2-инденил)диметоксисилана, циклопентадиенилинденилдиметоксисилана, дифлуоренилдиметоксисилана, циклопентилфлуоренилдиметоксисилана, этиленбисциклопентилдиметоксисилана и инденилфлуоренилдиметоксисилана;

(с) триалкоксисилан выбран из группы, состоящей из этилтриметоксисилана, этилтриэтоксисилана, винилтриметоксисилана, метилтриметоксисилана, н-пропилтриэтоксисилана, децилтриметоксисилана, децилтриэтоксисилана, фенилтриметоксисилана, гамма-хлорпропилтриметоксисилана, метилтриэтоксисилана, этилтриэтоксисилана, винилтриэтоксисилана, трет-бутилтриэтоксисилана, н-бутилтриэтоксисилана, изобутилтриэтоксисилана, фенилтриэтоксисилана, гамма-аминопропилтриэтоксисилана, хлортриэтоксисилана, этилтриизопропоксисилана, винилтрибутоксисилана, циклогексилтриметоксисилана, циклогексилтриэтоксисилана, 2-норборнантриметоксисилана, 2-норборнантриэтоксисилана, метилтриаллилалкоксисилана, циклопропилтриметоксисилана, циклобутилтриметоксисилана, циклопентилтриметоксисилана, 2-метилциклопентилтриметоксисилана, 2,3-диметилциклопентилтриметоксисилана, 2,5-диметилциклопентилтриметоксисилана, циклопентилтриэтоксисилана, циклопентенилтриметоксисилана, 3-циклопентенилтриметоксисилана, 2,4-циклопентадиенилтриметоксисилана, инденилтриметоксисилана и флуоренилтриметоксисилана;

(d) тетраалкоксисилан выбран из группы, состоящей из этилсиликата, бутилсиликата и подобных;

(е) аминосилан выбран из группы, состоящей из аминопропилтриэтоксисилана, н-(3-триэтоксисилилпропил)амина, бис[(3-триэтоксисилил)пропил]амина, аминопропилтриметоксисилана, аминопропилметилдиэтоксисилана и гександиаминопропилтриметоксисилана.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения моноэфир выбирают из группы, состоящей из диэтилового эфира, ди-н-пропилового эфира, диизопропилового эфира, диизобутилового эфира, метилизобутилового эфира, метил-трет-изобутилового эфира, этил-н-пропилового эфира, этилизопропилового эфира, этил-н-бутилового эфира, этил-трет-бутилового эфира, ди-н-октилового эфира, дифенилового эфира, диизооктилового эфира, этилвинилового эфира, диаллилового эфира, бутилвинилового эфира, этил-1-пропенилового эфира, аллилфенилового эфира, бензилметилового эфира, изобутилвинилового эфира, н-бутилвинилового эфира, трет-бутилэтилового эфира, дигексилового эфира, бензилфенилового эфира, 2-этилгексилвинилового эфира, 2-хлорэтилового эфира, 2-хлорэтилвинилового эфира, ди-н-децилового эфира, 3-метилдифенилового эфира и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения мольная концентрация моноэфира находится в диапазоне от 30 до 50.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения внешняя

электронодонорная композиция выступает в качестве ограничивающего активность средства при повышенной температуре в диапазоне от 85°C до 130°C.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ полимеризации олефинов, причем указанный способ предусматривает стадию контакта олефина с C2-C20 атомами углерода при условии полимеризации с каталитической системой, содержащей внешнюю электронодонорную композицию.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения каталитическая система содержит катализатор, алюмоорганическое соединение и внешнюю электронодонорную композицию.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения катализатор состоит из магниевых фрагмента, соединения титана и внутреннего донора.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения магниевый фрагмент находится в виде дигалогенида магния, который представляет собой дихлорид магния с искаженной кристаллической решеткой, в качестве носителя или предшественника на основе магния; причем предшественник на основе магния является жидкостью по природе и получается путем контакта источника магния с органогалогенидом и спиртом в присутствии растворителя на одной стадии; или предшественник на основе магния является твердым по природе и получается контактом сначала источника магния с органогалогенидом в присутствии сольватирующего средства в качестве первой стадии, а затем последующим добавлением спирта.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения соединение титана представлено как $Ti(OR)_pX_{4-p}$, где Ti представляет собой металлический титан; X представляет собой атом галогена; R представляет собой углеводородную группу, а p представляет собой целое число со значением равным или меньше 4.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения алюмоорганическое соединение представляет собой алкилалюминий и выбрано из группы, состоящей из триалкилалюминия, триалкенилалюминия, галогенида диалкилалюминия, полуторного галогенида алкилалюминия, гидрида диалкилалюминия, частично гидрированного алкилалюминия, алюмоксана и их смесей; где

(а) триалкилалюминий выбран из группы, состоящей из триэтилалюминия, триизопропилалюминия, триизобутилалюминия, три-н-бутилалюминия, три-н-гексилалюминия, три-н-октилалюминия;

(b) триалкенилалюминий представляет собой триизопренилалюминий;

(с) галогенид диалкилалюминия выбран из группы, состоящей из хлорида диэтилалюминия, хлорида дибутилалюминия, хлорида диизобутилалюминия и бромида диэтилалюминия;

(d) полуторный галогенид алкилалюминия выбран из группы, состоящей из полуторного галогенида этилалюминия, полуторного галогенида бутилалюминия и полуторного галогенида этилалюминия;

(е) гидрид диалкилалюминия выбран из группы, состоящей из гидрида диэтилалюминия и гидрида дибутилалюминия;

(f) частично гидрированный алкилалюминий выбран из группы, состоящей из дигирида этилалюминия и дигирида пропилалюминия, и

(g) алюмоксан выбран из группы, состоящей из метилалюмоксана, изобутилалюмоксана, тетраэтилалюмоксана и тетраизобутилалюмоксана; этоксида диэтилалюминия.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения мольное процентное отношение алюминия (из алюмоорганического соединения) к металлическому титану

(из катализатора) составляет от 5:1 до 500:1, или от 10:1 до 250:1, или от 25:1 до 100:1.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения мольное процентное отношение алюминия (из алюмоорганического соединения) к внешнему донору составляет от 1:1 до 1:60 или от 1:1 до 1:40.

5 В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения мольное процентное отношение алкоксисилана к металлическому титану составляет от 1:1 до 1:30 или от 1:1 до 1:20.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения мольное процентное отношение моноэфира к металлическому титану составляет от 1:1 до 1:60 или от 1:1
10 до 1:40.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ проводят при повышенной температуре в диапазоне от 85°C до 130°C, и моноэфир, присутствующий во внешней электронодонорной композиции, выступает в качестве ограничивающего
15 активность средства, и он снижает активность катализатора при полимеризации без влияния на свойства полимера, такие как скорость течения расплава, общее содержание растворимых веществ, распределение молекулярных масс.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения моноэфир, присутствующий во внешней электронодонорной композиции, может выступать в качестве ограничивающего активность средства при повышенной температуре
20 полимеризации в диапазоне от 85°C до 130°C, и моноэфир, присутствующий во внешней электронодонорной композиции, также выступает в качестве превосходных внешних доноров при желаемой/обычной температуре полимеризации, когда внешняя электронодонорная композиция содержит 50 мольн. % моноэфира вместе с алкоксисиланом.

25 Подробное раскрытие настоящего изобретения

Хотя настоящее изобретение допускает различные модификации и альтернативные формы, его конкретный вариант осуществления будет ниже описан более подробно. Однако следует понимать, что он не предназначен для ограничения настоящего
30 изобретения конкретными раскрытыми формами, а напротив, настоящее изобретение должно охватывать все модификации, эквиваленты и альтернативы, попадающие в объем настоящего изобретения, определенного приложенной формулой изобретения.

Следующее описание представляет только типичные варианты осуществления и не предназначено для ограничения объема, применимости или конфигурации настоящего изобретения каким-либо образом. Скорее, следующее описание обеспечивает удобную
35 иллюстрацию реализации типичных вариантов осуществления настоящего изобретения. Различные изменения в описанных вариантах осуществления можно сделать в отношении функции и расположения описанных элементов без отклонения от объема настоящего изобретения.

Выражения «содержит», «содержащий» или любые другие их варианты должны
40 охватывать неисключительное включение, так что один или несколько процессов, или композиций, или способов, описанных при помощи «содержит...», без ограничений, не исключает существование других процессов, подпроцессов, композиций, подкомпозиций, находящихся в небольшом или большом количестве композиций, или других элементов, или других структур, или дополнительных процессов или композиций, или
45 дополнительных элементов или дополнительных признаков, или дополнительных характеристик или дополнительных свойств.

Определение

Для целей настоящего изобретения следующие выражения будут иметь значение,

определенное в настоящем документе.

«Ограничивающее активность средство (ALA)» при использовании в настоящем документе представляет собой такие соединения, что комбинация SCA/ALA при температуре выше температуры полимеризации снижает активность катализатора при полимеризации.

«Регулирующее селективность средство (SCA)» при использовании в настоящем документе представляет собой соединения, которые контролируют регулярность молекулярной структуры или стереорегулярность полимерного скелета, при этом влияя на свойства полимера.

«Желаемая/обычная температура полимеризации» при использовании в настоящем документе представляет собой температуру, при которой проводят полимеризацию, предпочтительно для пропилена - 70°C.

«Повышенная температура полимеризации» при использовании в настоящем документе представляет собой температуру выше желательной температуры полимеризации, для пропилена она обычно составляет 80°C или выше.

Настоящее изобретение описывает применение моноэфира в качестве ограничивающего активность средства, а также средства регулирования селективности при использовании в качестве внешней электронодонорной композиции, содержащей алкоксисилан и моноэфир, при полимеризации олефинов. Внешняя электронодонорная композиция обеспечивает улучшенную активность катализатора, в то же время сохраняя свойства общего содержания растворимых веществ и вязкости расплава полимера и повышенный водородный отклик катализатора.

В варианте осуществления внешняя электронодонорная композиция содержит алкоксисилан и моноэфир.

В другом варианте осуществления алкоксисилан содержит, помимо прочего, диалкоксисиланы, помимо прочего, диметилдиметоксисилан, диметилдиэтоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, трет-бутилметилдиметоксисилан, трет-бутилметилдиэтоксисилан, трет-амилметилдиэтоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, фенилметилдиметоксисилан, дифенилдиэтоксисилан, бис-о-толидиметоксисилан, бис-м-толидиметоксисилан, бис-п-толидиметоксисилан, бис-п-толидиэтоксисилан, бисэтилфенилдиметоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, циклогексилметилдиэтоксисилан, 2-норборнанметилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, бис(2-метилциклопентил)диметоксисилан, бис(3-трет-бутилциклопентил)диметоксисилан, бис(2,3-диметилциклопентил)диметоксисилан, бис(2,5-диметилциклопентил)диметоксисилан, дициклопентилдиэтоксисилан, дициклобутилдиэтоксисилан, циклопропилциклобутилдиэтоксисилан, дициклопентенилдиметоксисилан, ди(3-циклопентенил)диметоксисилан, бис(2,5-диметил-3-циклопентенил)диметоксисилан, ди-2,4-циклопентаденил)диметоксисилан, бис(2,5-диметил-2,4-циклопентаденил)диметоксисилан, бис(1-метил-1-циклопентилэтил)диметоксисилан, циклопентилциклопентенилдиметоксисилан, циклопентилциклопентаденилдиметоксисилан, диинденилдиметоксисилан, бис(1,3-диметил-2-инденил)диметоксисилан, циклопентаденилинденилдиметоксисилан, дифлуоренилдиметоксисилан, циклопентилфлуоренилдиметоксисилан, этиленбисциклопентилдиметоксисилан и инденилфлуоренилдиметоксисилан; моноалкоксисиланы, помимо прочего, триметилметоксисилан, триметилэтоксисилан, триметилфеноксисилан, трициклопентилметоксисилан, трициклопентенилметоксисилан,

трициклопентадиенилметоксисилан, трициклопентилэтоксисилан, циклопентилметилметоксисилан, дициклопентилэтилметоксисилан, дициклопентилметилэтоксисилан, циклопентилдиметилметоксисилан, циклопентилдиэтилметоксисилан, циклопентилдиметилэтоксисилан, бис(2,5-
 5 диметилциклопентил)циклопентилметоксисилан, дициклопентилциклопентенилметоксисилан, дициклопентилциклопентадиенилметоксисилан, диинденилциклопентилметоксисилан и этиленбисциклопентилдиметоксисилан; триалкоксисиланы: этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, метилтриметоксисилан, н-
 10 пропилтриэтоксисилан, децилтриметоксисилан, децилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, гамма-хлорпропилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, этилтриэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, трет-бутилтриэтоксисилан, н-бутилтриэтоксисилан, изобутилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, гамма-аминопропилтриэтоксисилан, хлортриэтоксисилан, этилтриизопропоксисилан,
 15 винилтрибутоксисилан, циклогексилтриметоксисилан, циклогексилтриэтоксисилан, 2-норборнантриметоксисилан, 2-норборнантриэтоксисилан, метилтриаллилоксисилан, циклопропилтриметоксисилан, циклобутилтриметоксисилан, циклопентилтриметоксисилан, 2-метилциклопентилтриметоксисилан, 2,3-диметилциклопентилтриметоксисилан, 2,5-диметилциклопентилтриметоксисилан,
 20 циклопентилтриэтоксисилан, циклопентенилтриметоксисилан, 3-циклопентенилтриметоксисилан, 2,4-циклопентадиенилтриметоксисилан, инденилтриметоксисилан и флуоренилтриметоксисилан; тетраалкоксисиланы, выбранные из группы, состоящей из этилсиликата, бутилсиликата и подобных; аминосиланы, помимо прочего, аминопропилтриэтоксисилан, н-(3-
 25 триэтоксисилилпропил)амин, бис[(3-триэтоксисилил)пропил]амин, аминопропилтриметоксисилан, аминопропилметилдиэтоксисилан, гександиаминопропилтриметоксисилан. Смеси алкоксисиланов также можно использовать.

В другом варианте осуществления моноэфиры включают, помимо прочего,
 30 диэтиловый эфир, ди-н-пропиловый эфир, диизопрпиловый эфир, диизобутиловый эфир, метилизобутиловый эфир, метил-трет-изобутиловый эфир, этил-н-пропиловый эфир, этилизопрпиловый эфир, этил-н-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, ди-н-октиловый эфир, дифениловый эфир, диизооктиловый эфир, этилвиниловый эфир, диаллиловый эфир, бутилвиниловый эфир, этил-1-пропениловый эфир, аллилфениловый
 35 эфир, бензилметиловый эфир, изобутилвиниловый эфир, н-бутилвиниловый эфир, трет-бутилэтиловый эфир, дигексиловый эфир, бензилфениловый эфир, 2-этилгексилвиниловый эфир, 2-хлорэтиловый эфир, 2-хлорэтилвиниловый эфир, ди-н-дециловый эфир, 3-метилдифениловый эфир. Смеси моноэфиров также можно использовать.

40 Внешняя электронодонорная композиция состоит из алкоксисилана и моноэфира, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к моноэфиру составляет от приблизительно 1 до 100.

Желательно, чтобы эти композиции были предпочтительны, чтобы полимеризация проходила нормально без какого-либо загрязнения реактора.

45 В настоящем изобретении полимеризацию олефинов проводят в присутствии внешней электронодонорной композиции. Каталитическая система контактирует с олефином при условиях полимеризации с получением желаемых полимерных продуктов. Процесс полимеризации можно проводить, например, путем суспензионной полимеризации при

помощи инертного углеводородного растворителя в качестве разбавителя или полимеризации в объеме при помощи жидкого мономера в качестве реакционной среды и в газовой фазе, используя один или несколько реакторов с псевдооживленным слоем или реакторов с механическим перемешиванием слоя катализатора. В варианте осуществления проводят саму по себе полимеризацию. В другом варианте осуществления проводят сополимеризацию.

Каталитическая система содержит катализатор, алюмоорганические соединения и/или внешние доноры электронов. В частности, катализатор состоит из магниевых фрагмента, соединения титана и внутреннего донора при необходимости. Магниевый фрагмент находится в виде дигалогенида магния, который предпочтительно представляет собой дихлорид магния с искаженной кристаллической решеткой, в качестве носителя или предшественника на основе магния для катализаторов Циглера-Натта.

В настоящем изобретении катализатор, контактирующий с олефином при условиях полимеризации с получением желаемых полимерных продуктов, получают способом, описанным в документах WO 2014/045260 и WO 2014/045259.

Предшественник на основе магния содержит магний и может быть жидким или твердым по природе. Что касается предшественника на основе магния, являющегося жидкостью по природе, его получают путем контакта источника магния с органогалогенидом и спиртом в присутствии растворителя на одной стадии. Что касается предшественника на основе магния, являющегося твердым по природе, его получают путем контакта сначала источника магния с органогалогенидом в присутствии сольватирующего средства в качестве первой стадии, а затем последующего добавления спирта. Твердый предшественник на основе магния получают или путем удаления сольватирующего средства, или путем способа осаждения.

Катализатор получают посредством способа, который требует контакта магниевых фрагмента или предшественника на основе магния с соединением титана. В варианте осуществления магниевый фрагмент или предшественник на основе магния в растворителе обрабатывают соединением титана, представленным как $Ti(OR)_pX_{4-p}$, где Ti представляет собой металлический титан; X представляет собой атом галогена; R представляет собой углеводородную группу, а p представляет собой целое число со значением равным или меньше 4.

Сокатализатор может содержать гидриды, органоалюминий, литий, цинк, олово, кадмий, бериллий, магний и их комбинации. В варианте осуществления предпочтительный сокатализатор представляет собой алюмоорганические соединения.

В варианте осуществления алюмоорганические соединения включают, помимо прочего, алкилалюминии, такие как триалкилалюминий, такие как предпочтительно триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий; триалкенилалюминии, такие как триизопренилалюминий; галогениды диалкилалюминия, такие как хлорид диэтилалюминия, хлорид дибутилалюминия, хлорид диизобутилалюминия и бромид диэтилалюминия; полуторные галогениды алкилалюминия, такие как полуторный хлорид этилалюминия, полуторный хлорид бутилалюминия и полуторный бромид этилалюминия; гидриды диалкилалюминия, такие как гидрид диэтилалюминия и гидрид дибутилалюминия; частично гидрированный алкилалюминий, такой как дигидрид этилалюминия и дигидрид пропилалюминия, и алюмоксан, такой как метилалюмоксан, изобутилалюмоксан, тетраэтилалюмоксан и тетраизобутилалюмоксан; диэтилалюминия этоксид.

Мольное отношение алюминия (из сокатализатора) к титану (из катализатора) составляет от приблизительно 5:1 до приблизительно 500:1. В варианте осуществления мольное отношение алюминия к титану составляет от приблизительно 10:1 до приблизительно 250:1, предпочтительно от приблизительно 25:1 до приблизительно 100:1.

Мольное отношение алюминия (из сокатализатора) к внешнему донору составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:60. В варианте осуществления мольное отношение алюминия к внешнему донору составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:40.

Мольное отношение алкоксисилана к металлическому титану составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:30. В варианте осуществления мольное отношение алкоксисилана к переходному металлу составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:20.

Мольное отношение моноэфира к металлическому титану составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:60. В варианте осуществления мольное отношение моноэфира к металлическому титану составляет от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:40.

Целью добавления ограничивающего активность средства является то, что оно снижает активность катализатора при полимеризации при повышенных температурах. В варианте осуществления повышенные температуры составляют от 85°C до 130°C, предпочтительно от 100 до 120°C. Преимущество также состоит в том, что ограничивающее активность средство не влияет на свойства полимера, такие как скорость течения расплава, общее содержание растворимых веществ, распределение молекулярных масс.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что моноэфиры не только могут выступать в качестве ограничивающего активность средства при повышенных температурах полимеризации, но также при желаемой температуре полимеризации выступают в качестве превосходных внешних доноров при добавлении в количестве 50 мольн. % вместе с алкоксисиланами. Активность катализатора сохраняется, а также свойства содержания растворимых веществ и течения расплава полимера.

Пример

Описывая основные аспекты настоящего изобретения, следующий неограничивающий пример показывает конкретный его вариант осуществления.

В 60 мл раствора $TiCl_4$, поддерживаемого при желаемой температуре, 100 мл органомагниевого предшественника (полученного согласно WO 2014/045260 и WO 2014/045259) вместе с внутренним донором добавляли в течение периода 10 минут и перемешивали. После достижения системой желаемой температуры полученный раствор поддерживали при той же температуре в течение 15 минут. Полученный раствор был прозрачным и оранжевого цвета. Постепенно температуру реакции повышали до 110°C и поддерживали в течение 1 часа. После осаждения и декантирования суспендированное твердое вещество снова обрабатывали 60 мл $TiCl_4$ и 60 мл хлорбензола, и после достижения температуры 110°C смесь выдерживали при перемешивании в течение 15 минут. Вышеуказанную стадию снова повторяли. После окончания реакции твердое вещество декантировали и промывали гексаном в достаточном количестве при 70°C, соответственно, и затем сушили в атмосфере горячего азота до состояния свободного течения.

Для получения внешних доноров при фиксированных мольных отношениях Al/Do требуемое количество алкоксисилана и моноэфира добавляли и перемешивали в течение

одного часа для обеспечения полного смешивания.

Полимеризацию пропилена проводили в 1 л реакторе buchi, который предварительно обрабатывали в атмосфере азота. В реактор загружали 250 мл сухого гексана, содержащего раствор 10 масс. % триэтилалюминия, а затем 100 мл сухого гексана, содержащего 10 масс. % раствора триэтилалюминия, 5 масс. % раствора внешнего донора и взвешенное количество катализатора. В реакторе повышали давление при помощи водорода до 60 мл, затем загружали 71 фунтов/кв. дюйм пропилена при перемешивании при 750 об/мин. Реактор нагревали, а затем выдерживали при 70°C в течение 2 часов. В конце в реакторе снижали давление и полимер извлекали при условиях окружающей среды.

Для сополимеризации этилена и пропилена этилен загружали после достижения в реакторе давления пропилена 2-3 бар для добавления как этилена, так и пропилена одновременно. Расход этилена составлял 1 л/мин.

Анализ молекулярной массы проводили на Malvern HT-GPC при 150°C в 1,2,4-трихлорбензоле при помощи колонки PL Gel Olexis и обычной калибровки.

Измерения при помощи ЯМР записывали на ЯМР-спектрометре Agilent 500 МГц DD2, оборудованном 10 мм двойным пробоотборником, при 130±0,1°C в растворителе 1,1,2,2-тетрахлорэтанде-d2/орто-дихлорбензоле (TCE-d2/ODCB) (масс. : масс, 1:1).

Сокращения, используемые в настоящем изобретении:

Al=алюминий

Do=внешний донор

Ti=титан

DVE=дибутиловый эфир

DPE=дифениловый эфир

DVzE=дибензиловый эфир

BuPE=бутилфениловый эфир

C-донор=циклогексилметилдиметоксисилан

D-донор=дициклопентилдиметоксисилан

NPTMS=н-пропилтриметоксисилан

DPDMS=дифенилдиметоксисилан

MFI=индекс текучести расплава

И=показатель стереорегулярности (из ЯМР)

PDI=индекс полидисперсности

Коэффициент производительности определен как P_T/P_{70} , т.е. отношение производительности катализатора для полимеризации пропилена при температуре полимеризации T и производительности катализатора для полимеризации пропилена при температуре полимеризации 70°C.

Коэффициент производительности для композиции внешнего донора циклогексилметилдиметоксисилана (C-донор) и различных моноэфиров в качестве внешнего донора при мольном отношении Al/Ti 500 показаны в таблице 1. Все полимеризации проводили в течение 2 часов.

Таблица 1

№ образца	Внешний донор силан/моноэфир	Силан/моноэфир (мольн. %)	Температура (°С)	Производительность (кг/г катализатора)	Коэффициент производительности P_T/P_{70}	
PP№1134	С-донор/DBE	100/0	70	7,4	1	
PP№1170			90	2,1	0,32	
PP№1135		90/10	70	7,4	-	
PP№1136		80/20	70	7,5	-	
PP№1137		70/30	70	8,2	-	
PP№1138		50/50	50/50	70	8,2	1
PP№1168				90	2,8	0,34
				100	2,1	0,27
PP№1169						
PP№1139		30/70	70	7,3	-	
PP№1141		20/80	70	7,4	-	
PP№1142		10/90	70	7,3	-	
PP№1143		0/100	0/100	70	4,3	1
PP№1171				100	1,5	0,34
PP№1184	С-донор/DPE	0/100	70	4,2	1	
PP№1201			100	1,6	0,38	
PP№1179		50/50	50/50	70	7,5	1
PP№1181				90	3,6	0,48
PP№1186	С-донор/BuPE	0/100	70	4,7	1	
PP№1185			100	2,1	0,45	
PP№1187		50/50	50/50	70	7,1	1
PP№1188				90	4,2	0,59
PP№1193	С-донор/DBzE	0/100	70	4,5	1	
PP№1195			90	1,9	0,42	
PP№1190		50/50	50/50	70	8,2	1
PP№1191				90	3,9	0,47

Коэффициент производительности для композиции внешнего донора различных силанов и различных моноэфиров в качестве внешнего донора при мольном отношении Al/Ti 500 показаны в таблице 2. Все полимеризации проводили в течение 2 ч.

Таблица 2

№ образца	Внешний донор силан/моноэфир	Силан/моноэфир (мольн. %)	Температура (°C)	Производительность (кг/г катализатора)	Коэффициент производительности P_T/P_{70}
PP№1154	D-донор/DBE	100/0	70	9,0	1
PP№1194			100	4,9	0,54
PP№1151		50/50	70	9,1	1
PP№1172			90	6,2	0,68
PP№1174			100	2,1	0,23
PP№1155	DPDMS/DBE	100/0	70	6,4	-
PP№1162		50/50	70	6,7	1
PP№1160			90	3,2	0,48
PP№1164	NPTMS/DBE	100/0	70	4,5	1
PP№1601			100	1,3	0,29
PP№1165		50/50	70	5,4	1
PP№1173			90	2,0	0,37
PP№1200			D-донор/DPE	50/50	70
PP№1199	90	3,6		0,42	
PP№1202	D-донор/BuPE	50/50	70	8,6	1
PP№1206			90	4,4	0,51
PP№1193	D-донор/DBzE	50/50	70	9,2	1
PP№1205			90	4,6	0,5

В таблице 1 и таблице 2 показано, что путем использования композиций внешнего донора, содержащих моноэфир в качестве ALA согласно настоящему изобретению, можно получать сниженную активность полимеризации при повышенных температурах полимеризации по сравнению с алкоксисиланом, используемым отдельно. Эти композиции показывают свойства самоограничивающейся полимеризации. Следовательно, применение таких композиций внешнего донора может снижать или препятствовать неконтролируемой реакции полимеризации, а также размягчению или плавлению полимера, что приводит к образованию агломератов и наслаиванию на поверхности реактора или его загрязнению. Снижение активности катализатора можно также контролировать путем регулирования композиций внешних доноров, т.е. путем регулирования мольных отношений алкоксисиланов и моноэфиров.

Анализ полученных полимеров, производимых при помощи таких показанных композиций, показал, что полимеры сохраняют свойства регулярности молекулярной структуры и распределения молекулярных масс.

Таблица 3 является одной из иллюстраций вышеуказанного утверждения, где свойства полимеров, полученных при помощи DBE в качестве ALA, были приведены.

Таблица 3

№ образца	Силан/моноэфир	Моноэфир (мольн. %)	Температура полимеризации (°C)	PDI	II (%, ЯМР)
PP№1138	C-донор/DBE	50	70	5,8	90,1
PP№1168			90	5,4	90,1
PP№1151	D-донор/DBE	50	70	5,3	93,1
PP№1172			90	5,2	93,2
PP№1162	DPDMS/DBE	50	70	6,4	90,1
PP№1160			90	6,2	90,4
PP№1165	NPTMS/DBE	50	70	5,9	82,3
PP№1173			90	5,7	82,5

Чтобы обеспечить то, что моноэфир в концентрации 50 мольн. % выступает в качестве внешнего донора, и чтобы исключить возможность того, что алкоксисилан играет главную роль при полимеризации, цикл полимеризации проводили при мольном отношении Al/Do 60 с чистым алкоксисиланом, как показано в таблице 4. Как предполагалось, снижение количества алкоксисилана снижает активность катализатора.

Таблица 4

№ образца	Al/Do (моль)	Силан	DBE (мольн. %)	Производительность (кг/г катализатора)
PP№1153	60	C-донор	0	8,0
PP№1159	60	D-донор	0	6,1
PP№1166	60	NPTMS	0	5,1

Сополимеризация этилена и пропилена, проводимая при мольном отношении Al/Ti 500, мольном отношении Al/Do 30 при 80°C, представлена в таблице 5.

Таблица 5

№ образца	C2	C3	Внешний донор силан/моноэфир	Силан/моноэфир (мольн. %)	Температура (°C)	Производительность (кг/г катализатора)
PP№1222	1л при 1 л/мин	47 л при 3л/мин	C-донор/DBE	50/50	80	5,3
PP№1224	1л при 1 л/мин	26 л при 3л/мин			90	2,6

В таблице 5 ясно показано, что для сополимеризации DBE также работает в качестве ограничивающего активность средства для более высоких температур полимеризации.

(57) Формула изобретения

1. Внешняя электронодонорная композиция для полимеризации олефинов, где указанная композиция содержит главным образом простой моноэфир в качестве ограничивающего активность средства вместе с алкоксисиланом в качестве средства регулирования селективности, причем мольное процентное отношение алкоксисилана к простому моноэфире составляет 50:50, в которой алкоксисилан выбран из группы, состоящей из диалкоксисиланов и триалкоксисиланов и их смесей, причем диалкоксисилан выбран из группы, состоящей из дифенилдиметоксисилана, циклогексилметилдиметоксисилана, дициклопентилдиэтоксисилана; триалкоксисилан представляет собой n-пропилтриметоксисилан, и в которой простые моноэфиры выбраны из группы, состоящей из дифенилового простого эфира, дибутилового простого эфира, дибензилового простого эфира, бутилфенилового простого эфира.

2. Композиция по п. 1, в которой внешняя электронодонорная композиция выступает в качестве ограничивающего активность средства при повышенной температуре в диапазоне от 85°C до 130°C.

3. Способ полимеризации олефинов, причем указанный способ предусматривает стадию контакта олефина с C₂-C₂₀ атомами углерода при условии полимеризации с каталитической системой, содержащей внешнюю электронодонорную композицию по п. 1.