

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201990812 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.08.30

(22) Дата подачи заявки
2017.09.29

(51) Int. Cl. C08F 110/06 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C07C 271/08 (2006.01)
C07C 233/69 (2006.01)

(54) ПРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(31) 16191490.8

(32) 2016.09.29

(33) EP

(86) PCT/EP2017/074758

(87) WO 2018/060413 2018.04.05

(71) Заявитель:

САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)

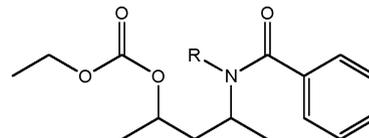
(72) Изобретатель:

Сайнани Джайпракаш Бриджлал,
Моман Ахлак (NL)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к прокатализатору, содержащему соединение, представленное формулой А, в качестве внутреннего донора электронов.



Формула А

где R представляет собой водород или метильную группу, N представляет собой атом азота, O представляет собой атом кислорода и C представляет собой атом углерода. Настоящее изобретение также относится к способу получения указанного прокатализатора для полимеризации и к каталитической системе для полимеризации, содержащей указанный прокатализатор, сокатализатор и, необязательно, внешний донор электронов. Кроме того, настоящее изобретение относится к полиолефину, получаемому способом в соответствии с настоящим изобретением, и применению соединения формулы А в качестве внутреннего донора электронов в катализаторах полимеризации олефинов.

A1

201990812

201990812

A1

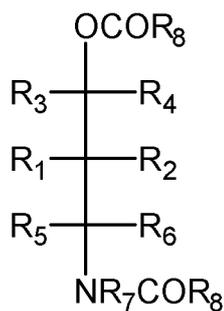
ПРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Изобретение относится к прокатализатору для полимеризации олефинов, содержащему внутренний донор электронов, соответствующий Формуле А. Изобретение также относится к способу получения указанного прокатализатора, включающему указанный внутренний донор электронов, а также к прокатализатору, получаемому непосредственно указанным способом. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации олефинов, содержащей указанный прокатализатор, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов. Помимо этого, применение соединения Формулы А в качестве внутреннего донора является частью данного изобретения. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения полиолефинов путем приведения по меньшей мере одного олефина в контакт с указанной каталитической системой и к полиолефинам, получаемым указанным способом. Более того, настоящее изобретение относится к полимерам, полученным путем полимеризации с применением указанного прокатализатора, и к формованным изделиям из указанных полимеров, и к формованным изделиям из указанных полимеров. Настоящее изобретение дополнительно относится к соединению Формулы А.

Каталитические системы и их компоненты, которые являются подходящими для получения полиолефина, являются общеизвестными. Один тип таких катализаторов обычно называют катализаторами Циглера-Натта. Термин катализатор «Циглера-Натта» известен в области техники и обычно относится к каталитическим системам, содержащим твердое каталитическое соединение, содержащее переходный металл (как правило, также называемое прокатализатором), металлоорганическое соединение (как правило, также называемое сокатализатором) и необязательно один или несколько электронодонорных соединений (например, внешних доноров электронов). Содержащее переходный металл твердое каталитическое соединение содержит галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия) на подложке, представляющей собой соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение кремния). Обзор таких типов катализаторов представлен, например, у T. Pullukat и R. Hoff в *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 41, vol. 3 и 4, 389-438, 1999. Получение такого прокатализатора раскрыто, например, в WO 96/32427 A1.

Таким образом, в промышленности существует постоянная потребность в бесфтатном катализаторе для получения полимеров, в частности, полиолефинов. Из WO2014001257, поданной данным заявителем, известно применение следующего

бесфталатного соединения (I) в качестве внутреннего донора электронов для прокатализатора:

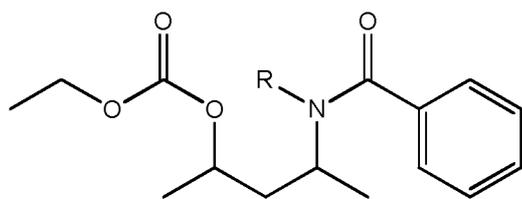


Формула (I)

где обе группы R_8 представляют собой ароматические группы и выполняют роль так называемых амидобензоатных внутренних доноров электронов.

Целью настоящего изобретения является предложить новый бесфталатный прокатализатор для полимеризации олефинов, при этом указанный новый прокатализатор содержит новый внутренний донор электронов. Дополнительной целью настоящего изобретения является предложить прокатализатор, который характеризуется хорошими каталитическими показателями, а также предоставить полиолефин с хорошими полимерными свойствами.

По меньшей мере одна из вышеуказанных целей настоящего изобретения достигается с помощью первого аспекта настоящего изобретения, который заключается в прокатализаторе полимеризации олефинов, который содержит соединение, представленное Формулой А, в качестве внутреннего донора:



Формула А

где в Формуле А: группа R представляет собой атом водорода (H) или метильную группу ($-\text{CH}_3$), которая образует A-H или A-Me . Кроме того, в Формуле А: N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и углы сплошных линий обозначают атом углерода (C). Соединение согласно Формуле А представляет собой так называемое карбонатное-карбаматное соединение, содержащее карбонатную частицу ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$), связанную с карбаматной частицей ($-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-$).

Определения

Нижеизложенные определения применяются в настоящем описании и формуле изобретения для определения заявленного объекта изобретения. Подразумевается, что

другие термины, не приведенные ниже, имеют общепринятые в данной области значения.

Термин "катализатор Циглера-Натта", используемый в настоящем описании, означает содержащее переходный металл твердое каталитическое соединение, в состав которого входят частицы катализатора Циглера-Натта, нанесенные на металлическое или металлоидное соединение (например, соединение магния или соединения кремния).

Термин "частицы катализатора Циглера-Натта" или "активные частицы катализатора", используемый в настоящем описании, означает частицы, содержащие переходный металл, в состав которых входит галогенид переходного металла, выбранный из галогенида титана, галогенида хрома, галогенида гафния, галогенида циркония и галогенида ванадия.

Термины "внутренний донор", или "внутренний донор электронов", или "ID", используемые в настоящем описании, означают электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N).

Термины "внешний донор", или "внешний донор электронов", или "ED", используемые в настоящем описании, означают электронодонорное соединение, применяемое в качестве реагента при полимеризации олефинов. Оно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, способную отдавать по меньшей мере одну пару электронов атому металла.

Термин «активатор», используемый в данном описании, означает электронодонорное соединение, содержащее один или несколько атомов кислорода (O) и/или азота (N), которое применяют в ходе синтеза прокатализатора перед добавлением внутреннего донора или одновременно с этим.

Термин "активирующее соединение", используемый в настоящем описании, означает соединение, которое применяют для активации твердой подложки перед приведением ее в контакт с активными частицами катализатора.

Термины "модификатор" или "модификатор, представляющий собой металл группы 13 или переходный металл", используемые в настоящем описании, означают модификатор, представляющий собой металл, содержащий металл, выбранный из металлов группы 13 Периодической таблицы элементов IUPAC и переходных металлов. Если в описании используют выражения "модификатор, представляющий собой металл" или "модификатор на основе металла", подразумевают модификатор, представляющий собой металл группы 13 или переходный металл.

Термины "прокатализатор" и "компонент катализатора", используемые в настоящем описании, имеют такое же значение: компонент каталитической композиции, обычно содержащей твердую подложку, содержащие переходный металл активные

частицы катализатора, и необязательно один или несколько внутренних доноров.

Термины "галогенид" или "галоген", используемые в настоящем описании, означают ион, выбранный из группы, состоящей из фторида (F^-), хлорида (Cl^-), бромида (Br^-) или иодида (I^-).

Термин "гетероатом", используемый в настоящем описании, означает атом, отличный от углерода или водорода. Однако, при использовании в данном документе, если не указано иное, такое как ниже, если используют выражение "один или несколько гетероатомов", то подразумевают одно или несколько из следующего: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S или Si. Таким образом, гетероатом также включает галогениды.

Термин "углеводородный радикал", используемый в настоящем описании, означает заместитель, содержащий атомы водорода и углерода, или линейный, разветвленный или циклический насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал, такой как алкил, алкенил, алкадиенил и алкинил; алициклический радикал, такой как циклоалкил, циклоалкадиенил, циклоалкенил; ароматический радикал, такой как моноциклический или полициклический ароматический радикал, а также их комбинации, например, алкарил и аралкил.

Термин "замещенный углеводородный радикал", используемый в настоящем описании, означает: углеводородный радикал, замещенный одной или несколькими отличными от углеводородного радикала замещающими группами.

Неограничивающим примером заместителя, не являющегося углеводородным, является гетероатом. Примерами являются алкоксикарбонильные (т.е. карбоксилатные) группы. Если в настоящем описании используют термин "углеводородный радикал", он также может представлять собой "замещенный углеводородный радикал", если не указано иное.

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

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

ароматическом кольце заменены алкильными группами.

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

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

Термины "реагент Гриньяра", или "соединение Гриньяра", или "алкилмагнийгалогенид", используемые в настоящем описании, означают: соединение или смесь соединений формулы $R^4_zMgX^{4-z}$ (R^4 , z и X^4 определены ниже), или может подразумеваться комплекс, содержащий больше Mg-кластеров, например $R^4Mg_3Cl_2$.

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

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

Термины "полимер на основе олефина" или "полиолефин", используемые в настоящем описании, означают полимер из одного или нескольких алкенов.

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

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

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

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

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

массах.

Термин "ПАП, вес.%" или "процентная массовая доля атактического полипропилена", используемый в настоящем описании, означает фракцию полипропилена, полученную суспензионной полимеризацией, которая остается в растворителе. ПАП можно определить по 100 мл фильтрата ("у" в миллилитрах), полученного в ходе отделения от порошка полипропилена после суспензионной полимеризации ("х" в граммах). Растворитель выпаривают на паровой бане и затем под вакуумом при 60°C.

В результате получают ПАП ("z" в граммах). Суммарная величина ПАП ("q" в граммах) равна $(y/100)*z$. Массовая доля ПАП в процентах равна $(q/(q+x))*100\%$.

Термины "РКФ" или "растворимая в ксилоле фракция", используемые в настоящем описании, означают массовую долю в процентах (вес.%) растворимого в ксилоле изолированного полимера, измеренную согласно ASTM D 5492-10.

Термин "условия полимеризации", используемый в настоящем описании, означает: параметры температуры и давления в реакторе полимеризации, при которых происходит полимеризация с участием каталитической композиции и олефина с образованием требуемого полимера. Такие условия зависят от применяемого типа полимеризации.

Термины "производительность" или "выход", используемые в настоящем описании, означают количество полученного полимера, выраженное в килограммах, на грамм прокатализатора, расходуемого в реакторе для полимеризации за час, если не указано иное.

"MFR" или "показатель текучести расплава", используемый в настоящем описании, измеряют при температуре 230°C, при нагрузке 2,16 кг в соответствии с ISO 1133:2005.

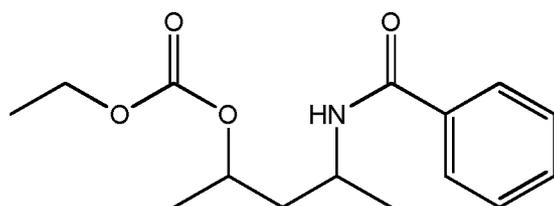
Если не указано иное, то при указании на то, что любая R-группа является "независимо выбранной из", это означает, что в случае присутствия в молекуле нескольких одинаковых R-групп, они могут иметь одинаковое значение, или они могут иметь неодинаковое значение. Например, в соединении R₂M, где R независимо выбран из этила или метила, обе R-группы могут быть этилом, обе R-группы могут быть метилом, или же одна R-группа может быть этилом, а другая R-группа может быть метилом.

Настоящее изобретение более подробно описано ниже. Все варианты осуществления, описанные в отношении одного аспекта настоящего изобретения, также являются применимыми в отношении других аспектов настоящего изобретения, если не указано иное.

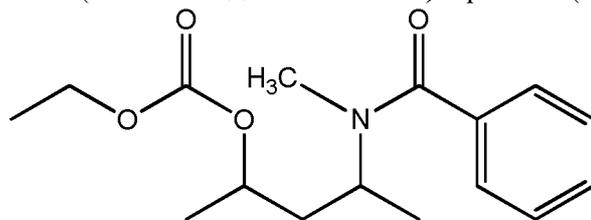
Описание изобретения

Неожиданно было обнаружено, что прокатализатор, содержащий соединение Формулы А в качестве внутреннего донора электронов, способен хорошо регулировать стереохимию процесса.

В варианте осуществления первого аспекта изобретения, как обсуждалось ранее, R представляет собой водород; другими словами, указанная карбаматная частица представляет собой -NH-C(=O)- . В последующем варианте осуществления первого аспекта, R представляет собой метильную группу; другими словами, указанная карбаматная частица представляет собой $\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-}$. Оба эти варианта осуществления показаны ниже:



этил-(4-бензамидопентан-2-ил)карбонат (Формула А-Н)



этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)карбонат (Формула А-Ме)

В варианте осуществления указанного первого аспекта указанный прокатализатор содержит титан, нанесенный на твердую магнийсодержащую подложку. Другими словами, активными частицами катализатора являются титановые частицы, нанесенные на подложку, содержащую магний.

В варианте осуществления прокатализатор содержит следующие массовые доли компонентов в пересчете на общий вес прокатализатора, вес. %: магния от 13 до 24, предпочтительно от 14 до 22; титана от 1 до 5, предпочтительно от 1,5 до 4.

В своем втором аспекте настоящее изобретение относится к способу получения прокатализатора согласно данному изобретению, который включает в себя приведение магний-содержащей подложки в контакт с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, где внутренний донор электронов представлен Формулой А (выше), где группа R представляет собой либо атом водорода (H), либо метильную группу (-CH_3). N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода.

В варианте осуществления указанного второго аспекта указанный способ включает

в себя стадии:

i) приведения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX_{12-x}$, где: Каждый из R^4 и R^1 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; R^4 предпочтительно представляет собой фенил или бутил; каждый из X^4 и X^1 независимо выбирают из группы, состоящей из фторида (F^-), хлорида (Cl^-), бромида (Br^-) или иодида (I^-), предпочтительно хлорида; z принимает значения больше 0 и меньше 2, например, $z = 1$, что соответствует $0 < z < 2$; x принимает значения больше 0 и меньше 2, что соответствует $0 < x < 2$, например, $x = 1$;

ii) необязательно, приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии ii), в контакт с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, образованной активирующими донорами электронов и соединениями алкоксидов металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или

$M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением второго промежуточного продукта; где: M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 - это металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 , соответственно, w меньше v ; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; v представляет собой, например, 3 или 4; и

iii) приведения первого или второго промежуточного продукта реакции, полученного, соответственно, на стадии i) или ii), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и упомянутым внутренним донором электронов, представленным Формулой А.

Другими словами, способ, который включает в себя стадии: i) приведения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$, где R^4 представляет собой ароматическую, алифатическую или циклическую алифатическую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода,

предпочтительно бутил или фенил, X^4 представляет собой галогенид, и z принимает значения больше 0 и меньше 2, предпочтительно 1; в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силаном, предпочтительно тетраалкоксисиланом (например, тетраэтоксисиланом) с получением первого промежуточного продукта реакции; ii) приведения твердого $Mg(OR^1)_xX_{2-x}$ в контакт с по меньшей мере одним, предпочтительно двумя, активирующими соединениями, выбранными из группы, образованной донорами электронов, и соединениями формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, где M представляет собой Ti, Zr, Hf, Al или Si, и $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, где M^2 представляет собой Si, каждый R^2 и R^3 независимо представляет собой группу алкила, алкенила или арила, v представляет собой валентность M (либо M^1 , либо M^2), v равно либо 3, либо 4, и w меньше v ; и iii) приведения второго промежуточного продукта реакции в контакт с галогенсодержащим соединением Ti, внутренним донором электронов, представленным Формулой А, где группа R представляет собой либо атом водорода (H), либо метильную группу ($-CH_3$); N представляет собой атом азота; и O представляет собой атом кислорода; где, предпочтительно, первый промежуточный продукт реакции приводят в контакт со спиртом (например, этанолом) и тетраалкоксидом титана (например, тетраэтоксидом титана) на стадии ii).

В варианте осуществления способ включает в себя стадии:

i) приведения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX_{12-x}$;

iii) приведение первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии i), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и упомянутым внутренним донором электронов - соединением, представленным Формулой А.

В варианте осуществления способ включает в себя стадии:

i) приведения соединения $R^4_zMgX^4_{2-z}$ в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX_{12-x}$;

ii) приведение первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии i), в контакт с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из активирующих доноров электронов и соединениями алкоксидов металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$, с получением второго промежуточного продукта; и

iii) приведение второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии ii), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и упомянутым внутренним донором

электронов - соединением, представленным Формулой А.

В определенном варианте осуществления способ включает в себя стадии:

i) приведения соединения $R^4_2MgX^4_{2-z}$ в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением $Si(OR^5)_4$ с получением первого промежуточного продукта реакции - твердого $Mg(OR^1)_xX^1_{2-x}$;

ii) приведение первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии i), в контакт с активирующим донором электронов и соединениями алкоксидов металлов формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ с получением второго промежуточного продукта; и

iii) приведение второго промежуточного продукта реакции, полученного на стадии ii), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и упомянутым внутренним донором электронов - соединением, представленным Формулой А.

В одном варианте осуществления указанное алкокси- или арилокси-содержащее силановое соединение представляет собой $Si(OR^5)_{4-n}(R^6)_n$ где: каждый из R^5 и R^6 независимо выбран из линейной, разветвленной или циклической углеводородной группы, независимо выбранной из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп (предпочтительно - алкильных групп) и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно - это C1-C4 алкил; и n принимает значения от 0 до 4, предпочтительно n принимает значения от 0 до 1 включительно. В одном варианте осуществления группа OR^5 силанового соединения становится группой OR^1 в первом промежуточном продукте реакции. В одном варианте осуществления R^5 является другим обозначением группы R^1 , при этом представляя собой одну и ту же группу. В одном варианте осуществления группа X^4 соединения магния становится группой X^1 в первом промежуточном продукте реакции. В одном варианте осуществления X^4 является другим обозначением группы X^1 , при этом представляя собой одну и ту же группу. В более предпочтительном варианте осуществления указанное алкокси- или арилокси-содержащее силановое соединение представляет собой $Si(OR^5)_4$, где R^5 представляет собой C1-C4 алкил, наиболее предпочтительно все R^5 являются этилом в тетраэтоксисилане (ТЭС).

В последующем варианте осуществления, предпочтительно на стадии iii), используют активатор. В последующем варианте осуществления указанный активатор выбирают из группы, состоящей из бензамидов, алкилбензоатов и сложных моноэфиров. В последующем варианте осуществления указанный активатор выбирают из группы, состоящей из этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата и

изобутилметакрилата, бензамида, метилбензамида, диметилбензамида, метилбензоата, этилбензоата, н-пропилбензоата, изо-пропилбензоата, н-бутилбензоата, 2-бутилбензоата и т-бутилбензоата. В предпочтительном варианте осуществления в качестве активатора используют этилацетат (ЕА) или этилбензоат (ЕВ).

В другом варианте осуществления для получения композиции прокатализатора используют бутилмагнийгалогенид (предпочтительно BuMgCl или н-BuMgCl). В другом варианте осуществления для получения композиции прокатализатора используют фенилмагнийгалогенид (предпочтительно PhMgCl).

Некоторыми конкретными вариантами осуществления являются следующие: А-Н+ЕА; А-Н+ЕВ; А-Ме+ЕА; А-Ме+ЕВ; А-Н+Bu-G; А-Ме+Bu-G; А-Н+Ph-G; А-Ме+Ph-G; А-Н+nBuMgCl; А-Ме+nBuMgCl; А-Н+PhMgCl; А-Ме+PhMgCl; А-Н+ЕА+nBuMgCl; А-Н+ЕВ+nBuMgCl; А-Ме+ЕА+nBuMgCl; А-Ме+ЕВ+nBuMgCl; А-Н+ЕА+PhMgCl; А-Н+ЕВ+PhMgCl; А-Ме+ЕА+PhMgCl; А-Ме+ЕВ+PhMgCl. где: А-Н означает прокатализатор для полимеризации олефинов, который содержит соединение, представленное Формулой А, в качестве внутреннего донора электронов, где в Формуле А $R = H$; А-Ме означает прокатализатор для полимеризации олефинов, который содержит соединение, представленное Формулой А, в качестве внутреннего донора электронов, где в Формуле А, $R = Me$; ЕА означает, что в качестве активатора на стадии iii) способа для приготовления прокатализатора используют этилацетат; ЕВ означает, что в качестве активатора на стадии iii) способа для приготовления прокатализатора используют этилбензоат; Bu-G означает, что на стадии i) способа для приготовления прокатализатора используют бутилмагнийгалогенид, представляющий собой соединение $R^4_zMgX^{4-2-z}$, где R^4 является бутилом; Ph-G означает, что на стадии i) способа для приготовления прокатализатора используют фенилмагнийгалогенид, представляющий собой соединение $R^4_zMgX^{4-2-z}$, где R^4 является фенилом; н-BuMgCl означает, что на стадии i) способа для приготовления прокатализатора в виде соединения $R^4_zMgX^{4-2-z}$ используют н-BuMgCl; и PhMgCl означает, что на стадии i) способа для приготовления прокатализатора в виде соединения $R^4_zMgX^{4-2-z}$ используют PhMgCl.

В одном варианте осуществления прокатализатор модифицирован с использованием модификатора, представляющего собой металл группы 13 или переходный металл. Этот вариант осуществления применим ко всем конкретным вариантам осуществления, обсуждаемым выше.

В одном варианте осуществления на стадии iii) в качестве активных частиц катализатора используют $TiCl_4$. Этот вариант осуществления применим ко всем конкретным вариантам осуществления, обсуждаемым выше.

В последующем варианте осуществления указанного второго аспекта в ходе на стадии ii) в качестве активирующих соединений используют спирт в качестве активирующего донора электронов и тетраалкоксид титана используют в качестве соединения алкоксида металла. Более предпочтительна комбинация этанола и тетраэтоксид титана (ТЭТ). Этот вариант осуществления применим ко всем конкретным вариантам осуществления, обсуждаемым выше.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к каталитической системе для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения полиолефина, предпочтительно полипропилена, путем приведения по меньшей мере одного олефина в контакт с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением. В варианте осуществления этого аспекта в качестве указанного олефина для получения полипропилена используют пропилен.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к полиолефину, предпочтительно полипропилену, получаемому способом изготовления полиолефина в соответствии с настоящим изобретением.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к формованному изделию, содержащему полиолефин, предпочтительно полипропилен, в соответствии с вышеуказанным аспектом настоящего изобретения.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к применению соединения, представленного Формулой А, в качестве внутреннего донора электронов в прокатализаторе для полимеризации по меньшей мере одного олефина, где группа R представляет собой либо атом водорода (H), либо метильную группу (-CH₃). N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к соединению, представленному Формулой А, где группа R представляет собой либо атом водорода (H), либо метильную группу (-CH₃). N представляет собой атом азота; O представляет собой атом кислорода; и C представляет собой атом углерода.

Предпочтительно, чтобы прокатализатор согласно данному изобретению содержал соединение формулы А в качестве внутреннего донора электронов в композиции катализатора Циглера-Натта.

Соединение согласно Формуле А можно изготавливать любым способом, известным в области техники. В этом отношении см. ссылку на J. Chem. Soc. Perkin trans. I

1994, 537-543 и на Org. Synth. 1967, 47, 44. Подробное описание синтеза этих соединений можно найти в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 51, строка 10 – страница 53, строка 3, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Молярное отношение внутреннего донора Формулы А к магнию может составлять от 0,01 до 0,75, предпочтительно от 0,02 до 0,5. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,03 до 0,3.

Способ получения прокатализатора согласно настоящему изобретению включает в себя приведение магний-содержащей подложки в контакт с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, где внутренний донор электронов представлен Формулой А. Настоящее изобретение относится к прокатализатору типа катализаторов Циглера-Натта и каталитической системе. Прокатализатор типа катализаторов Циглера-Натта обычно содержит твердую подложку, содержащие переходный металл активные частицы катализатора и внутренний донор. Кроме того, настоящее изобретение относится к каталитической системе, содержащей прокатализатор типа катализаторов Циглера-Натта, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

Содержащее переходный металл твердое каталитическое соединение содержит галогенид переходного металла (например, галогенид титана, галогенид хрома, галогенид гафния, галогенид циркония, галогенид ванадия) на подложке, представляющей собой соединение металла или металлоида (например, соединение магния или соединение кремния). Конкретные примеры нескольких типов катализатора Циглера-Натта раскрыты ниже. Предпочтительно в настоящем изобретении предложен титаново-галогенидный катализатор, содержащий внутренний донор электронов, на подложке на основе магния.

Магний-содержащая подложка и галогенсодержащие соединения в способе согласно настоящему изобретению известны в области техники как типичные компоненты композиции катализатора Циглера-Натта. Любые из указанных активных частиц катализатора Циглера-Натта, известные в области техники, можно использовать в способе согласно настоящему изобретению. Например, синтез таких каталитических композиций на основе титана-магния с различными магний-содержащими подложками-предшественниками, такими как галогениды магния, (алкил)магний и (арил)магний, а также соединения (алкокси)магния и (арилокси)магния для производства полиолефинов, особенно производства полипропиленов, описаны, например, в публикациях US4978648, WO96/32427A1, WO01/23441 A1, EP1283 222A1, EP1222 214B1; US5077357; US5556820; US4414132; US5106806 и US5077357, но настоящий способ не ограничивается раскрытиями этих документов.

В EP 1273595, владелец - Vorealis Technology, раскрыт способ получения прокатализатора полимеризации олефинов в виде частиц с размером в заранее определенном интервале, причем указанный способ включает в себя: получение раствора металла группы IIa и донора электронов реакцией соединения указанного металла с указанным донором электронов или его веществом-предшественником в жидкой органической реакционной среде; взаимодействие указанного комплекса в растворе с по меньшей мере одним соединением переходного металла с получением эмульсии, в которой диспергированная фаза содержит более 50 мол.% металла группы IIa в указанном комплексе; поддержание размера частиц указанной диспергированной фазы при среднем размере в интервале от 10 до 200 мкм путем перемешивания в присутствии стабилизатора эмульсии и отверждения указанных частиц; и выделение, промывку и сушку указанных частиц с получением указанного прокатализатора.

В EP 0019330, владелец - Dow, раскрыта композиция катализатора типа Циглера-Натта. Указанная каталитическая композиция для полимеризации олефинов содержит: а) продукт реакции алюмоорганического соединения и донора электронов, и б) твердый компонент, полученный галогенированием соединения магния формулы MgR^1R^2 , где R^1 представляет собой алкильную, арильную, алкоксидную или арилоксидную группу, и R^2 представляет собой алкильную, арильную, алкоксидную или арилоксидную группу или галоген, галогенидом четырехвалентного титана в присутствии галогензамещенного углеводорода, и приведение галогенированного продукта в контакт с соединением четырехвалентного титана.

Прокатализатор можно получать любым известным в области техники способом, используя приведенный здесь внутренний донор электронов, соответствующий Формуле А. Прокатализатор можно, например, получать, как описано в WO96/32426A; в этом документе раскрыт способ полимеризации полипропилена с использованием катализатора, содержащего прокатализатор, полученного способом, в котором соединение формулы $Mg(OAlk)_xCl_y$, где x больше 0 и меньше 2, y равен 2- x , и каждый Alk независимо представляет алкильную группу, приводят в контакт с тетраалкоксидом титана и/или спиртом в присутствии инертного диспергирующего средства с получением промежуточного продукта реакции, и где промежуточный продукт реакции приводят в контакт с тетрахлоридом титана в присутствии внутреннего донора, которым является ди-*n*-бутилфталат.

Предпочтительно прокатализатор типа Циглера-Натта в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением получают с помощью способа, подобного способу, описанному в EP 2027164 B1. Пример I, включающий все подпримеры (IA-IE),

включен в настоящее описание. Более подробные сведения о различных вариантах осуществления раскрыты в абзацах с [0016] по [0089]. Все данные варианты осуществления, которые относятся к способу и продуктам, включены посредством ссылки в настоящее описание. В следующей части описания будут рассмотрены различные стадии и фазы способа получения прокатализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Способ приготовления прокатализатора согласно настоящему изобретению включает в себя следующие фазы: фазу А): получения твердой подложки для прокатализатора; фазу В): необязательной активации указанной твердой подложки, полученной в фазе А, используя одно или несколько активирующих соединений, с получением активированной твердой подложки; фазу С): приведение указанной твердой подложки, полученной в фазе А, или указанной активированной в фазе В твердой подложки в контакт с частицами катализатора, причем фаза С может включать в себя одно из следующего: приведение указанной твердой подложки, полученной в фазе А, или указанной активированной в фазе В твердой подложки в контакт с частицами катализатора и одним или несколькими внутренними донорами электронов с получением указанного прокатализатора; или приведение указанной твердой подложки, полученной в фазе А, или указанной активированной в фазе В твердой подложки в контакт с частицами катализатора и одним или несколькими внутренними донорами электронов с получением промежуточного продукта; или приведение указанной твердой подложки, полученной в фазе А, или указанной активированной в фазе В твердой подложки в контакт с частицами катализатора и активатором с получением промежуточного продукта; и необязательную фазу D): модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного в фазе С, причем фаза D может включать в себя одно из следующего: модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного в фазе С, модификатором, представляющим собой металл группы 13 или переходный металл, в случае использования внутреннего донора электронов в ходе фазы С, с целью получения прокатализатора; модифицирование указанного промежуточного продукта, полученного в фазе С, модификатором, представляющим собой металл группы 13 или переходный металл, и внутренним донором электронов в случае использования активатора в ходе фазы С, с целью получения прокатализатора.

Полученный таким образом прокатализатор можно применять при полимеризации олефинов с использованием внешнего донора электронов и сокатализатора. Различные стадии, применяемые для получения катализатора в соответствии с настоящим изобретением, описаны более подробно ниже. Полученный таким образом катализатор

согласно настоящему изобретению можно применять в полимеризации олефинов с использованием внешнего донора электронов и сокатализатора.

Фаза А: Получение твердой подложки для катализатора

В способе настоящего изобретения предпочтительно используют магний-содержащую подложку. Указанная магний-содержащая подложка известна в области техники как типичный компонент прокатализатора Циглера-Натта. Эта стадия получения твердой подложки для катализатора такая же, как и в способе, известном из уровня техники. В следующем описании объяснен способ получения подложки на основе магния. Можно использовать и другие подложки. Синтез магний-содержащих подложек, таких как галогениды магния, (алкил)магний и (арил)магний, а также соединения (алкокси)магния и (арилокси)магния для производства полиолефинов, особенно производства полипропиленов, описаны, например, в публикациях US4978648, WO96/32427A1, WO01/23441 A1, EP1283222A1, EP1222214B1; US5077357; US5556820; US4414132; US5106806 и US5077357, но настоящий способ не ограничивается раскрытиями этих документов.

Предпочтительно, чтобы способ получения твердой подложки для прокатализатора согласно настоящему изобретению включал в себя следующие стадии: стадию o), которая необязательна, и стадию i). Стадия o) получения реагента Гриньяра (необязательная) и Стадия i) взаимодействия соединения Гриньяра с силановым соединением. Необязательная стадия o), в том числе множество вариантов осуществления, подробно описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 15, строка 14 – страница 16, строка 28, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой. Стадия i), в том числе множество вариантов осуществления, описана подробно в WO 2015091984 A1, страница 16, строка 30 – страница 22, строка 25, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой.

Фаза В: Активация указанной твердой подложки для катализатора.

Эта стадия активации указанной твердой подложки для катализатора является необязательной, но предпочтительной в настоящем изобретении. Если эту стадию активации выполняют, то предпочтительно, чтобы способ активации указанной твердой подложки включал следующую стадию ii). Эта фаза может включать в себя одну или несколько операций. Стадия ii) относится к активации твердого соединения магния, и эта стадия, включая множество вариантов осуществления, подробно описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 23, строка 3 – страница 28, строка 14, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой. В соответствии с настоящим изобретением твердая подложка и прокатализатор предпочтительно характеризуются

средним размером частиц (или APS), составляющим 24–30 микрон. Размер частиц измеряют с применением аналитического метода, основанного на стандартном аналитическом методе ASTM согласно D4464-201.

Фаза С: Приведение твердой подложки в контакт с частицами катализатора и одним или несколькими внутренними донорами электронов или активатора.

Фаза С: приведение твердой подложки в контакт с частицами катализатора. Эту стадию можно проводить различным образом, таким как i) приведение указанной твердой подложки в контакт с частицами катализатора и одним или несколькими внутренними донорами электронов с получением указанного прокатализатора; ii) приведение указанной твердой подложки в контакт с частицами катализатора и одним или несколькими внутренними донорами электронов с получением промежуточного продукта; iii) приведение указанной твердой подложки в контакт с частицами катализатора и активатором с получением промежуточного продукта. Эта фаза С подробно описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 28, строка 15 – страница 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой.

Фаза С может включать в себя несколько операций (например, I, II и III). В ходе каждой из этих последовательных операций твердую подложку приводят в контакт с указанными активными каталитическими частицами. Другими словами, добавление или проведение реакции с участием указанного обладающего каталитической активностью соединения можно повторять один или несколько раз. Например, в ходе операции I фазы С указанную твердую подложку (первый промежуточный продукт) или активированную твердую подложку (второй промежуточный продукт) сначала приводят в контакт с указанными активными частицами катализатора, а затем, необязательно, с внутренним донором электронов. Если используют вторую операцию, то в ходе операции II промежуточный продукт, полученный на стадии I, приводят в контакт с дополнительными частицами катализатора, которые могут быть теми же частицами катализатора или отличаться от частиц катализатора, введенными в ходе первой стадии, и, необязательно, с внутренним донором электронов. В случае, когда присутствуют три операции, то операция III предпочтительно является повторением операции II или может включать в себя приведение продукта, полученного операцией II в контакт и с каталитическими частицами (которые могут быть теми же, что и упомянутые выше, или отличаться от них) и внутренним донором электронов. Другими словами, внутренний донор электронов можно добавлять в ходе каждой из этих операций или в ходе двух или более из этих операций. Если внутренний донор электронов добавляют в ходе более чем одной операции, это может быть один и тот же или другой внутренний донор электронов.

Внутренний донор электронов, соответствующий Формуле А, добавляют в ходе по меньшей мере одной из операций Фазы С.

Активатор согласно настоящему изобретению, если его используют, можно добавлять в ходе или операции I, или операции II, или операции III. Активатор также можно добавлять в ходе более чем одной операции. Предпочтительно, чтобы процесс приведения указанной твердой подложки в контакт с частицами катализатора и внутренним донором электронов включал следующую стадию iii).

Стадия iii) взаимодействия твердой подложки с галогенидом переходного металла

Стадия iii) взаимодействия твердой подложки с галогенидом переходного металла (например, титана, хрома, гафния, циркония, ванадия), но предпочтительно - галогенидом титана. В обсуждении, приведенном ниже, раскрывается только способ для основанного на титане прокатализатора Циглера-Натта, однако, данная заявка также применима к другим типам прокатализаторов Циглера-Натта. Стадия iii) подробно описана в WO 2015091984 A1, страница 29, строка 28 – страница 31, строка 13, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Внутренний донор электронов вводят на стадии iii) согласно Формуле А. Также можно использовать смеси внутренних доноров электронов. Примеры внутренних доноров электронов, которые можно использовать помимо внутреннего донора электронов согласно Формуле А, приведены ниже. В одном варианте осуществления используют только внутренний донор электронов, соответствующий Формуле А. Молярное отношение внутреннего(их) донора(ов) электронов к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,01 до 0,75. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,02 до 0,4; более предпочтительно от 0,03 до 0,2. Другими альтернативными интервалами являются от 0,04 до 0,08; от 0,1 до 0,4 или от 0,1 до 0,3.

В альтернативном случае активатор присутствует на стадии iii) Фазы С вместо внутреннего донора электронов, это более подробно объяснено ниже, в разделе, относящемся к активаторам. Молярное отношение активатора к магнию может изменяться в широких пределах, например, от 0,02 до 1,0. Предпочтительно данное молярное отношение составляет от 0,05 до 0,8, более предпочтительно от 0,1 до 0,6 и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,5.

Фаза D: Модифицирование указанного промежуточного продукта модификатором на основе металла.

Данная фаза D является необязательной в настоящем изобретении. В предпочтительном способе модифицирования катализатора на подложке эта фаза включает в себя следующие стадии: Стадия iv) модифицирования третьего

промежуточного продукта модификатором металлом – предпочтительно галогенидом алюминия, например, модификатором $AlCl_3$ - с получением модифицированного промежуточного продукта; Стадия v) приведения указанного модифицированного промежуточного продукта в контакт с галогенидом титана и, необязательно, одним или несколькими внутренними донорами электронов с получением прокатализатора данного изобретения. Порядок введения, т.е. порядок, при котором за первой стадией iv) следует стадия v), считается очень важным для формирования правильных кластеров металла Группы 13- или переходного металла и титана, образующих модифицированный и более активный центр катализатора. Каждая из данных стадий более подробно раскрыта ниже. Следует отметить, что стадии iii), iv) и v) (т.е. фазы C и D) предпочтительно проводят в одном и том же реакторе, т.е. в одной и той же реакционной смеси, одну непосредственно после другой. Предпочтительно стадию iv) проводить непосредственно после стадии iii) в том же реакторе. Предпочтительно стадию v) проводить непосредственно после стадии iv) в том же реакторе.

Стадия iv): Модифицирование металлом Группы 13 или переходным металлом

Эта стадия iv) подробно описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 32, строка 31 – страница 35, строка 11, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой.

Стадия v): дополнительная обработка промежуточного продукта.

Эта стадия iv) подробно описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 35, строка 14 – страница 37, строка 14, весь раздел которой включен в данный документ ссылкой.

Дополнительную информацию о, например, соотношения реакционных продуктов, массовых отношений определенных компонентов в твердом прокатализаторе и подробности о прокатализаторе и его компонентах описаны в WO2015091984 A1 того же заявителя (страница 40, строка 25 - страница 41, строка 23), весь раздел которой включен в данный документ ссылкой.

В одном варианте осуществления активатор присутствует в ходе данной фазы C; его можно добавлять на любой из нескольких стадий (например, I, II и III). iii). Активатор можно вводить в ходе той же стадии, на которой вводят внутренний донор электронов, или на другой стадии. Можно использовать несколько активаторов, таких как бензамид, алкилбензоаты и сложные моноэфир. Каждый из них будет рассмотрен ниже.

Активатор, представляющий собой бензамид, характеризуется структурой, раскрытой в WO 2015091983 A1 от того же заявителя, страница 13, строка 13 – страница 14, строка 37, весь раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Подходящие неограничивающие примеры "бензамидов" включают бензамид (ВА-2Н), метилбензамид (ВА-НМе) или N,N-диметилбензамид (ВА-2Ме).

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

Подробное описание в отношении применения алкилбензоатов в качестве активаторов можно найти в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 42, строки 1-12, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки. Более предпочтительно, активатор представляет собой этилбензоат.

Подробное описание в отношении применения сложных моноэфиров в качестве активаторов можно найти в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 42, строка 12 – страница 43, строка 24, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Каталитическая система в соответствии с настоящим изобретением предусматривает сокатализатор. Используемый в настоящем документе термин "сокатализатор" является общеизвестным в уровне техники в области катализаторов Циглера-Натта и означает вещество, способное к превращению прокатализатора в активный катализатор полимеризации. Как правило, сокатализатор представляет собой металлоорганическое соединение, содержащее металл из групп 1, 2, 12 или 13 Периодической таблицы элементов (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990). Сокатализатор может предусматривать любые соединения, известные из уровня техники, как применяемые в качестве "сокатализаторов", как описано в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 59, строка 1 – страница 60, строка 30, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Одной из функций соединения, которое представляет собой внешний донор, является влияние на стереоселективность каталитической системы при полимеризации олефинов, имеющих три или более атомов углерода. Следовательно, его также можно называть средством контроля селективности. Примерами внешних доноров, подходящих для применения в настоящем изобретении, являются такие внутренние доноры, как сложные эфиры бензойной кислоты и простые 1,3-диэфиры. Кроме того, можно использовать следующие внешние доноры электронов:

Алкиламиноалкоксисиланы, алкилалкоксисиланы, имидосиланы и

алкилимидосиланы. Молярное отношение алюминий/внешний донор в каталитической системе для полимеризации предпочтительно составляет от 0,1 до 200; более предпочтительно от 1 до 100. Могут присутствовать смеси внешних доноров электронов, и они могут содержать от примерно 0,1 мол.% до примерно 99,9 мол.% первого внешнего донора электронов и от примерно 99,9 мол.% до примерно 0,1 мол.% либо второго, либо дополнительного внешнего донора электронов на основе алкоксисилана, раскрытого ниже. Если применяют внешний донор на основе силана, молярное отношение Si/Ti в каталитической системе может находиться в диапазоне от 0,1 до 80, предпочтительно от 0,1 до 60, еще более предпочтительно от 1 до 50 и наиболее предпочтительно от 2 до 30.

В документах EP 1538167 и EP 1783145 раскрыт тип катализатора Циглера-Натта, содержащий кремнийорганическое соединение в качестве внешнего донора, представленное формулой $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$, где R^c представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, R^d представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, или представляет собой атом водорода, и R^e представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, который применяют в качестве внешнего донора электронов. Примеры подходящих внешних доноров в соответствии с настоящим изобретением известны из WO 2015091984 A1 и представляют собой соединения в соответствии с формулой III, алкилалкоксисиланы в соответствии с формулой IV, кремнийорганические соединения, характеризующиеся формулой $\text{Si}(\text{OR}^a)_{4-n}\text{R}^b_n$, имидосиланы в соответствии с формулой I, алкилимидосиланы в соответствии с формулой I', описанные на странице 61, строка 26 – странице 67, строка 8, при этом указанный документ включен в данный документ посредством ссылки. Галогениды алкоксисиланов применяют для получения имидосилановых и алкилимидосилановых внутренних доноров, и они соответствуют формуле XXIVa: $\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n}$ и формуле XXIVa:

$\text{Z}_n\text{Si}(\text{OR}^{11})_{4-n-m}(\text{R}^{12})_m$ соответственно. В галогениде алкоксисилана, представленном формулами XXIVa и XXIVb, Z представляет собой группу в виде галогена и более предпочтительно – группу в виде хлора; n = 1, 2 или 3.

Конкретные примеры в отношении внешнего донора, принимая во внимание формулу I' в WO 2015091984 A1, описаны в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 67, строки 9-22, который включен в данный документ посредством ссылки.

Дополнительным(-и) соединением(-ями) в качестве внешнего донора в соответствии с настоящим изобретением может(-гут) быть один или несколько алкоксисиланов, описанных в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 67, строка 24 – страница 69, строка 4, раздел которой включен в данный документ

посредством ссылки.

В одном варианте осуществления силановое соединение в качестве дополнительного внешнего донора представляет собой дициклопентилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, диметиламинотриэтоксисилан и одну или несколько их комбинаций. Предпочтительно внешний донор представляет собой алкилалкоксисилан в соответствии с формулой IV (предпочтительно н-пропилтриметоксисилан или н-пропилтриэтоксисилан), или циклогексилметилдиметоксисилан, или другой диалкилдиалкоксисилан.

Настоящее изобретение также относится к способу получения каталитической системы путем приведения в контакт прокатализатора типа Циглера-Натта, сокатализатора и внешнего донора электронов.

Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно приводить в контакт каким-либо образом, известным специалисту в данной области техники; а также как описано в данном документе, более конкретно в примерах. Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения полиолефина, осуществляемому путем приведения по меньшей мере одного олефина в контакт с каталитической системой для полимеризации, содержащей прокатализатор в соответствии с настоящим изобретением. Предпочтительно полиолефин, полученный путем применения каталитической системы по настоящему изобретению, представляет собой полипропилен. Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что полиолефины получают с более высоким выходом, чем когда используются немодифицированные прокатализаторы из уровня техники.

Например, внешний донор в каталитической системе в соответствии с настоящим изобретением можно вводить в комплекс с сокатализатором и смешивать с прокатализатором (предварительная смесь) перед приведением в контакт прокатализатора и олефина. Внешний донор независимо также можно добавлять в реактор для полимеризации. Прокатализатор, сокатализатор и внешний донор можно смешивать или другим образом объединять перед добавлением в реактор для полимеризации. Приведение олефина в контакт с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением можно выполнять при стандартных условиях полимеризации, известных специалисту в данной области техники. См., например, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2nd edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005, глава 6.2, а также ссылки, приведенные в этом документе.

Способ полимеризации может представлять собой способ газофазной

полимеризации, полимеризации во взвеси или объемной полимеризации, который осуществляют в одном или более чем одном реакторе. Один или несколько мономеров олефина можно вводить в реактор для полимеризации с проведением реакции с прокатализатором и образованием полимера на основе олефина (или псевдооживленного слоя или перемешиваемого слоя частиц полимера). Полимеризация во взвеси (жидкая фаза), а также информация о полиолефинах, которые получают/можно получать, описаны в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 70, строка 15 10 – страница 71, строка 23, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки; информация о способах газофазной полимеризации описана в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 71, строка 25 – страница 72, строка 26, которая включена в данный документ посредством ссылки.

Олефин в соответствии с настоящим изобретением может быть выбран из моно- и диолефинов, содержащих от 2 до 40 атомов углерода; см. также WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 72, строка 28 – страница 73, строка 5, раздел которой включен в данный документ посредством ссылки.

Предпочтительно олефин представляет собой пропилен или смесь пропилена и этилена, что обеспечивает получение полимера на основе пропилена, такого как гомополимер пропилена или сополимер пропилена и олефина. Олефин может представлять собой альфа-олефин, содержащий не более 10 атомов углерода, такой как этилен, бутен, гексен, гептен, октен.

Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полипропилену, полученному или получаемому с помощью способа, предусматривающего приведение олефина, предпочтительно пропилена или смеси пропилена и этилена, в контакт с прокатализатором в соответствии с настоящим изобретением. Больше информации о полученных полимерах раскрыто в WO 2015091984 A1 от того же заявителя, страница 73, строки 6-23 и 25-34 и страница 74, строка 26 – страница 75, строка 24, раздел которой целиком включен в данный документ посредством ссылки. Настоящее изобретение также относится к полиолефину, предпочтительно к полимеру на основе пропилена, полученному или получаемому с помощью способа, описанного в данном документе выше, предусматривающего приведение пропилена или смеси пропилена и этилена в контакт с каталитической системой в соответствии с настоящим изобретением. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к получению гомополимера полипропилена. Несколько свойств полимера рассмотрены в данном документе.

Растворимая в ксилоле фракция (РКФ) предпочтительно составляет менее 12 вес.%,

например, от примерно 0,5 вес.% до примерно 10 вес.%, или от примерно 1 вес.% до примерно 8 вес.%, или от 2 до 6 вес.%.

Производительность предпочтительно составляет от примерно 1 кг/г/ч до примерно 100 кг/г/ч или от примерно 20 кг/г/ч до примерно 90 кг/г/ч. MFR предпочтительно составляет от примерно 0,01 г/10 мин до примерно 2000 г/10 мин, или от примерно 0,01 г/10 мин до примерно 1000 г/10 мин; или от примерно 0,1 г/10 мин до примерно 500 г/10 мин, или от примерно 0,5 г/10 мин до примерно 150 г/10 мин, или от примерно 1 г/10 мин до примерно 100 г/10 мин

В данном контексте полиолефины со средним молекулярно-массовым распределением - это такие полиолефины, которые могут характеризоваться величиной M_w/M_n от 5,0 до 7,0 или от 5,0 до 6,5, например, от 5,5 до 6,0. Такие полиолефины предпочтительны.

Высокая стереорегулярность полиолефинов, полученных с использованием прокатализатора согласно настоящему изобретению, указывает на низкое содержание аморфного атактического полимера (ПАП) в полученных продуктах, такое как, например, меньше чем 3 вес.%, меньше чем 2 вес.% или даже меньше чем 1 вес.% от общего количества полимера.

Способы, используемые в настоящем изобретении для определения молекулярно-весового распределения, содержания атактического полимера, содержания растворимой в ксилоле фракции и диапазона текучести расплава описаны выше.

Настоящее изобретение также относится к применению полиолефинов, предпочтительно полимеров на основе пропилена (также называемых полипропиленами) в соответствии с настоящим изобретением, в литьевом формовании, в формовании раздувом, в формовании из экструдированных заготовок, в формовании под давлением, в литье, в тонкостенном литьевом формовании и т.д., например, в вариантах применения, предусматривающих контакт с пищевыми продуктами. Кроме того, настоящее изобретение относится к формованному изделию, содержащему полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена в соответствии с настоящим изобретением.

Полиолефин, предпочтительно полимер на основе пропилена, в соответствии с настоящим изобретением можно преобразовывать в формованные (полу)обработанные изделия с применением ряда методик обработки. Примеры подходящих методик обработки включают литьевое формование, литьевое формование под давлением, тонкостенное литьевое формование, экструзию и экструзионное формование под давлением. Литьевое формование широко применяют для получения изделий, таких как,

например, крышки и изделия для закупорки, элементы питания, ведра, контейнеры, внешние части автомобиля, такие как бамперы, внутренние части автомобиля, такие как приборные панели, или части автомобиля, находящиеся под капотом. Экструзию, например, широко применяют для получения изделий, таких как прутья, листы, пленки и трубки. Тонкостенное литьевое формование, например, можно применять для осуществления вариантов применения тонкостенной упаковки, как для сегментов, предусматривающих контакт с пищевыми продуктами, так и для сегментов, не предусматривающих его. Они предусматривают ведра и контейнеры и емкости для масложировой продукции/маргарина, и стаканы для молочных продуктов.

Следует отметить, что изобретение относится ко всем возможным сочетаниям признаков, приведенных в формуле изобретения. Признаки, описанные в описании, могут быть дополнительно объединены.

Хотя изобретение было подробно описано в целях иллюстрации, понятно, что эти детали предназначены исключительно для описательной цели, и в них могут быть сделаны изменения специалистами в данной области техники без отклонения от сущности и объема изобретения, как определено в формуле изобретения. Далее следует отметить, что изобретение относится ко всем возможным сочетаниям признаков, описанных здесь, предпочтительными, в частности, являются те комбинации признаков, которые присутствуют в формуле изобретения. Также следует отметить, что термины 'содержащий' и 'включающий' не исключают присутствия других составляющих. Однако, также следует понимать, что описание продукта, содержащего определенные компоненты, также раскрывает продукт, состоящий из этих компонентов. Аналогичным образом также следует понимать, что описание способа, включающего в себя определенные стадии, также раскрывает способ, состоящий из этих стадий.

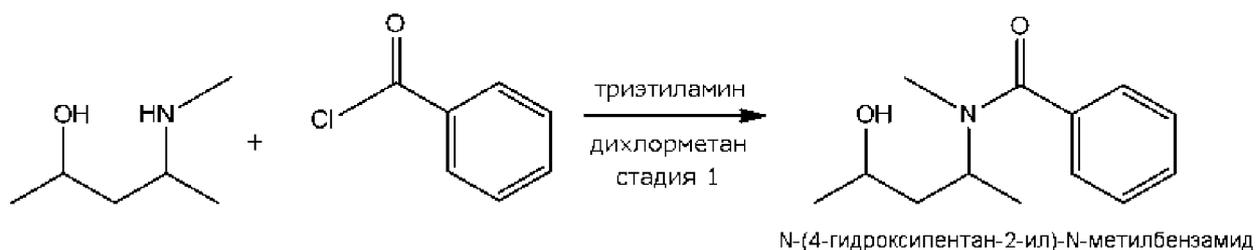
Данное изобретение будет дополнительно пояснено следующими примерами, но не будет ограничиваться ими.

Примеры

Пример А

Получение этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)-карбоната

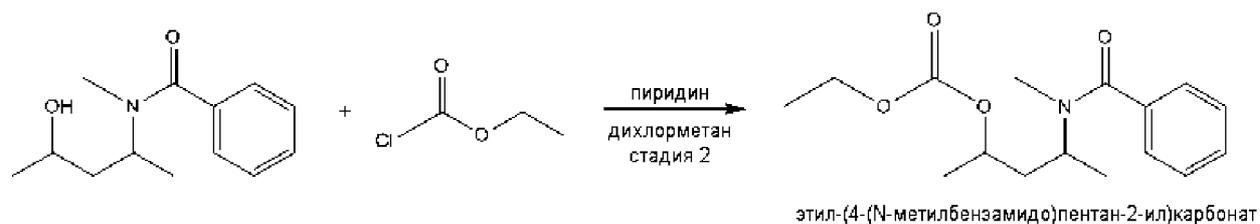
Стадия 1:



4-(метиламино)пентан-2-ол (15 г, 0,127 моль) в токе азота добавляли к смеси триэтиламина (15 мл, 0,127 моль) и метилендихлорида (100 мл). Массу охлаждали до 10°C и по каплям добавляли бензоилхлорид (16 г, 0,102 моль).

Смесь перемешивали 4 часа при 25°C. По завершении реакции ее гасили в водной HCl. Органический слой промывали водой до нейтрального pH, сушили над безводным сульфатом натрия и растворитель упаривали, получая 22 г (91,66%) N-(4-гидроксипентан-2-ил)-N-метилбензамида, который использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

Стадия 2:



N-(4-гидроксипентан-2-ил)-N-метилбензамид (22,1 г, 0,1 моль) и этилхлорформат (11,8 г, 0,1 моль) загружали в круглодонную колбу с 150 мл CH₂Cl₂ в токе азота. Раствор охлаждали до -10°C, затем медленно по каплям добавляли пиридин (20 г). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали 4 часа и гасили в разбавленной HCl. Органический слой промывали водой до нейтрального pH, сушили над безводным сульфатом натрия и растворитель упаривали, получая 29,3 г (99%) этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)карбоната.

Пример 1

Стадия А) Получение бутилмагнийгалогенида

Колбу объемом 1,7 л, оснащенную обратным холодильником и воронкой, заполняли порошкообразным магнием (40,0 г, 1,65 моль). Колбу вносили в атмосферу азота. Магний высушивали при 80°C в течение 2 часов при продувании азотом, после чего последовательно добавляли дибутиловый эфир (200 мл), йод (0,05 г) и н-хлорбутан (10 мл) и перемешивали при 120 об/мин. Температуру поддерживали при 80°C и медленно добавляли смесь н-хлорбутана (146 мл) и дибутилового эфира (1180 мл) за 3 часа. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 3 часов при 80°C. Затем перемешивание и нагревание прекращали и обеспечивали осаждение небольшого количества твердого материала в течение 24 часов. Посредством декантирования бесцветного раствора, находящегося над осадком, получали раствор хлорида бутилмагния с концентрацией 0,90 моль Mg/л.

Стадия В). Получение первого промежуточного продукта реакции

Раствор продукта реакции со стадии А (500 мл, 0,45 моль Mg) и 260 мл раствора

тетраэтоксисилана (TES) в дибутиловом эфире (DBE) (47 мл TES и 213 мл DBE) охлаждали до 5°C и затем подавали одновременно в смесительное устройство (минисмеситель) объемом 0,45 мл, оснащенное мешалкой и рубашкой. Минисмеситель охлаждали до 5°C с помощью холодной воды, циркулирующей в рубашке минисмесителя. Скорость перемешивания в минисмесителе составляла 1000 об/мин. Из смесительного устройства смешанные компоненты непосредственно вводили в реактор объемом 1,3 литра, оснащенный лопастной мешалкой и содержащий 350 мл дибутилового эфира. Температура при дозировании в реактор составляла 35°C, и длительность дозирования составляла 360 мин. Скорость перемешивания в реакторе составляла 250 об/мин в начале дозирования и постепенно повышалась до 450 об/мин в конце операции дозирования. По завершении дозирования реакционную смесь нагревали до температуры не более 60°C за 30 минут и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Затем перемешивание останавливали и давали возможность осесть твердому веществу. Надосадочную жидкость удаляли путем декантирования. Твердое вещество промывали три раза с помощью 700 мл гептана при температуре реактора, составляющей 50°C, три раза. Получали бледно-желтое твердое вещество, продукт В реакции (первый твердый промежуточный продукт реакции; подложка) после высушивания при продувании азотом. Средний размер частиц подложки составлял 20 мкм.

Стадия С) Приготовление активированной подложки

Стадия С1) Первая стадия активации подложки

Стеклообразную колбу объемом 1000 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 20°C заполняли с помощью 50 г продукта В реакции, диспергированного в 500 мл гептана, и перемешивали при 250 об/мин. Последовательно вводили раствор 2,7 мл этанола (EtOH/Mg=0,1) в 20 мл гептана при перемешивании в течение 1 часа. После выдерживания реакционной смеси при 20°C в течение 30 минут добавляли раствор 9,5 мл тетраоксида титана (TET/Mg=0,1) в 20 мл гептана в течение 1 часа. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до 30°C за 30 минут и ее выдерживали при данной температуре в течение еще 2 часов. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (частично активированной подложки), который промывали один раз 500 мл гептана при 30°C и высушивали в токе азота.

Стадия С2) Вторая стадия активации подложки

Стеклообразную колбу объемом 1000 мл, оснащенную механической мешалкой, в инертной атмосфере азота при 25°C заполняли 50 г частично активированной подложки, полученной в стадии С1, диспергированной в 500 мл гептана, и перемешивали при 250 об/мин. Последовательно вводили раствор 6,3 мл этанола (EtOH/Mg=0,3), 20,8 мл толуола

и 37,5 мл гептана при 25°C при перемешивании в течение 1 часа. Обеспечивали медленное нагревание взвеси до 30°C за 30 минут и ее выдерживали при данной температуре в течение еще 3 часов. Наконец, надосадочную жидкость декантировали от твердого продукта реакции (второй промежуточный продукт реакции; активированная подложка), который промывали один раз 500 мл гептана при 25°C и высушивали в токе азота.

Стадия D) Получение прокатализатора А

Операция I получения прокатализатора

Реактор объемом 300 мл, представляющий собой колбу для фильтрования, вносили в атмосферу азота и добавляли 125 мл тетраоксида титана, затем в реактор вносили 5,5 г активированной подложки, полученной на стадии С2, в 15 мл гептана. Содержимое реактора перемешивали 60 минут при комнатной температуре 25°C. Затем за 30 минут вносили 0,83 мл этилбензоата (ЕВ) (молярное соотношение ЕВ/Мг=0,30) в 4 мл хлорбензола. Температуру реакционной смеси повышали до 105°C и затем реакционную смесь перемешивали при 105°C в течение 90 минут. Содержимое колбы фильтровали, после чего твердый продукт промывали хлорбензолом (125 мл) при температуре от 100 до 105°C в течение 20 минут. Затем содержимое колбы фильтровали.

Операция II получения прокатализатора

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем за 10 минут в реактор вносили 0,438 г внутреннего донора (ID) электронов, полученного, как в Примере А, (ID/Мг = 0,03) в 4 мл хлорбензола. Реакционную смесь перемешивали при 105°C в течение 60 минут. Затем содержимое колбы фильтровали.

Операция III получения прокатализатора

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем за 10 минут в реактор вносили 0,438 г внутреннего донора электронов, полученного, как в Примере А, (ID/Мг = 0,03) в 4 мл хлорбензола. Реакционную смесь перемешивали при 105°C в течение 60 минут. Затем содержимое колбы фильтровали.

Операция IV получения прокатализатора

В реактор добавляли смесь тетраоксида титана (62,5 мл) и хлорбензола (62,5 мл). Затем за 10 минут в реактор вносили 0,438 г внутреннего донора электронов, полученного, как в Примере А, (ID/Мг = 0,03) в 4 мл хлорбензола. Реакционную смесь перемешивали при 105°C в течение 30 минут. Затем содержимое колбы фильтровали.

Обработка в ходе приготовления прокатализатора

Полученный твердый продукт промывали пять раз с помощью 125 мл гептана, начиная при 60°C, при перемешивании 5 минут на каждое промывание, после чего

фильтровали. В ходе промывок температуру постепенно понижали с 60 до 25°C. Наконец полученный твердый продукт высушивали в токе азота при температуре 25°C в течение 2 часов. Состав полученного прокатализатора А приведен в таблице 1.

Сравнительный Пример 1. Получение прокатализатора СЕ-А

Сравнительный Пример 1 выполняли таким же образом, что и Пример 1, за исключением того, что в ходе операций II, III и IV стадии D использовали 0,36 г 4-[(этоксикарбонил)(метил)амино]пентан-2-ил-этилкарбамата (АВ-ОEt/Mg = 0,03) вместо 0,438 г этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)карбоната. Синтез АВ-ОEt описан в WO2015/185489, Пример А. Состав полученного прокатализатора СЕ-А приведен в таблице 1.

Полимеризация пропилена

Полимеризацию в жидком слое пропилена проводили в лабораторном реакторе объемом один галлон. Способ полимеризации включает термообработку реактора полимеризации при 110°C в течение 60 мин, осуществление трех продувок азотом при высоком давлении (15 бар) при 110°C, затем понижение температуры реактора до 30°C при продувании реактора азотом. Затем реактор продували три раза, используя 50 г пропилена в ходе каждой продувки. Затем в реактор вводили 1,375 кг жидкого пропилена с последующим добавлением в реактор водорода при избыточном давлении 200 фунтов/кв. дюйм изб. из баллона из нержавеющей стали объемом 75 мл.

Затем температуру реактора повышали до 62°C и скорость перемешивания устанавливали на 500 об/мин. Затем в реактор впрыскивали 0,25 ммоль чистого внешнего донора электронов - циклогексилметилдиметоксисилана. Затем в реактор впрыскивали 2,0 ммоль сокатализатора - триэтилалюминия. Затем в реактор вводили прокатализатор, соответствующий 0,01 ммоль Ti. Температуру реактора повышали до 67°C, скорость перемешивания повышали до 1500 об/мин и полимеризацию проводили в течение одного часа.

После этого периода времени из реактора выпускали пропилен и получали продукт, который представлял собой полипропилен. Выход определяли после обеспечения высушивания продукта. Результаты анализа полимеризации и продукта приведены в таблице 2.

Таблица 1

Прокат.	Примеры	d50 [мкм]	Mg [%]	Ti [%]	ID [%]	EtOH [%]	EB [%]
А	Пр. 1	21,90	19,88	2,25	6,20	1,48	2,02
СЕ-А	Соед. Пр. 1	22,52	18,25	2,58	3,38	1,01	2,06

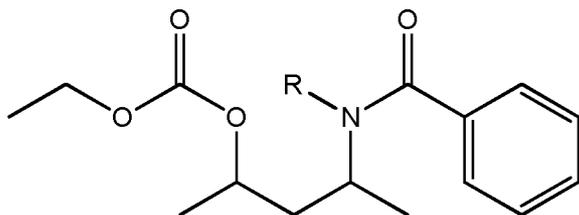
Таблица 2

Прокат.	Примеры	Производительность [кг/г кат.]	Объемная плотность [кг/м ³]	M _w [г/моль]	M _n [г/моль]	ММР	РКФ [%]
А	Пр. 2	20,0	348	404900	65500	6,2	2,46
СЕ-А	Соед. Пр. 2	31,2	400	382364	68168	5,6	2,02

Следовательно, одна или несколько целей настоящего изобретения достигнуты путем применения внутреннего донора электронов Формулы А.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

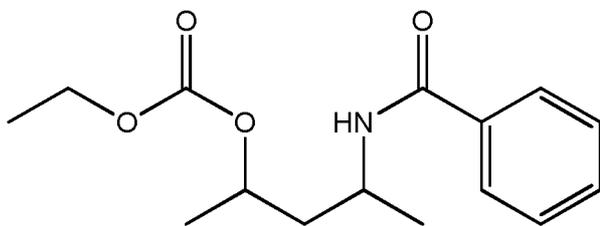
1. Прокатализатор для полимеризации олефинов, который содержит соединение, представленное Формулой А, в качестве внутреннего донора электронов:



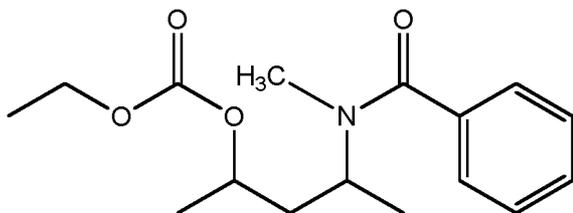
Формула А

где R представляет собой водород или метильную группу.

2. Прокатализатор согласно п. 1, где R представляет собой водород, причем указанный прокатализатор представляет собой этил-(4-бензамидопентан-2-ил)карбонат, а именно:

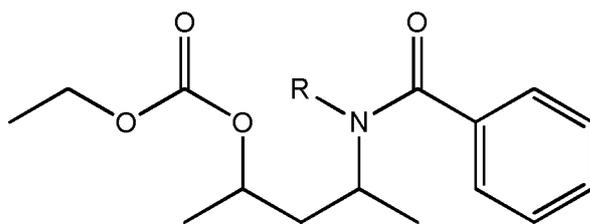


3. Прокатализатор согласно п. 1, где R представляет собой метильную группу, причем указанный прокатализатор представляет собой этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)карбонат, а именно



4. Прокатализатор согласно любому одному из пп. 1-3, где указанный прокатализатор содержит титан, нанесенный на твердую магнийсодержащую подложку, предпочтительно прокатализатор содержит следующие массовые доли компонентов в пересчете на общий вес прокатализатора, вес. %: магния от 13 до 24, предпочтительно от 14 до 22; титана от 1 до 5, предпочтительно от 1,5 до 4.

5. Способ получения прокатализатора согласно любому одному из пп. 1-4, причем указанный способ включает в себя приведение магний-содержащей подложки в контакт с галогенсодержащим соединением титана и внутренним донором электронов, где внутренний донор электронов представлен Формулой А,



Формула А

где R представляет собой водород или метильную группу.

6. Способ согласно п. 5, который включает в себя стадии:

i) приведения соединения $R^4_zMgX^{1}_{2-z}$ в контакт с алкокси- или арилокси-содержащим силановым соединением с получением первого промежуточного продукта реакции, представляющего собой твердый $Mg(OR^1)_xX^{1}_{2-x}$, где: каждый из R^4 и R^1 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно R^4 представляет собой группу фенила или бутила; каждый из X^4 и X^1 независимо выбирают из группы, состоящей из фторида (F^-), хлорида (Cl^-), бромиды (Br^-) или иодида (I^-), предпочтительно хлорида; z принимает значения больше 0 и меньше 2, что соответствует $0 < z < 2$; x принимает значения больше 0 и меньше 2, что соответствует $0 < x < 2$;

ii) необязательно, приведения первого промежуточного продукта реакции, полученного на стадии i), в контакт с по меньшей мере одним активирующим соединением, выбранным из группы, состоящей из активирующих доноров электронов и соединениями алкоксидов металлов формулы $M^1(OR^2)_v(OR^3)_w$ или $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ с получением второго промежуточного продукта; где: M^1 представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Al или Si; M^2 - это металл, представляющий собой Si; v представляет собой валентность M^1 или M^2 ; w меньше v; каждый из R^2 и R^3 представляет собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, независимо выбранную из алкильных, алкенильных, арильных, аралкильных, алкоксикарбонильных или алкиларильных групп и одной или нескольких их комбинаций; где указанная углеводородная группа может быть замещенной или незамещенной, может содержать один или несколько гетероатомов и предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода; и

iii) приведения первого или второго промежуточного продукта реакции,

полученного, соответственно, на стадии i) или ii), в контакт с галогенсодержащим соединением Ti и упомянутым внутренним донором электронов, который является соединением, представленным Формулой А.

7. Способ согласно п. 6, где на стадии ii) первый промежуточный продукт реакции, полученный в стадии i), приводят в контакт с двумя активирующими соединениями, представляющими собой спирт, предпочтительно этанол, в качестве активирующего донора электронов, и тетраалкоксид титана, предпочтительно тетраэтоксид титана, в качестве соединений алкоксида металла формулы $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$, где $M^1 = Ti$, $v = 4$, $w = 0$ и $R^2 = \text{этил}$.

8. Способ согласно любому одному из пп. 5-7, где используют активатор, выбранный из группы, состоящей из бензамидов, алкилбензоатов и сложных моноэфиров, предпочтительно указанный активатор выбирают из группы, состоящей из этилацетата, амилацетата, бутилацетата, этилакрилата, метилметакрилата и изобутилметакрилата, бензида, метилбензида, N,N-диметилбензида, метилбензоата, этилбензоата, n-пропилбензоата, изо-пропилбензоата, n-бутилбензоата, 2-бутилбензоата и t-бутилбензоата, более предпочтительно - этилбензоата.

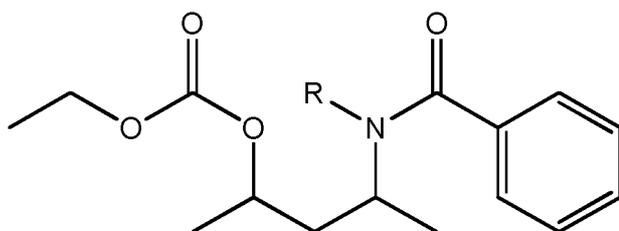
9. Каталитическая система для полимеризации, содержащая прокатализатор согласно любому из пп. 1-4, или полученный способом согласно любому одному из пп. 5-8, сокатализатор и необязательно внешний донор электронов.

10. Способ получения полиолефина, предпочтительно полипропилена, путем приведения олефина в контакт с каталитической системой согласно п. 9.

11. Полиолефин, предпочтительно полипропилен или сополимер пропилен-олефина, получаемый способом согласно п. 10.

12. Формованное изделие, содержащее полиолефин, предпочтительно полипропилен, согласно п. 11.

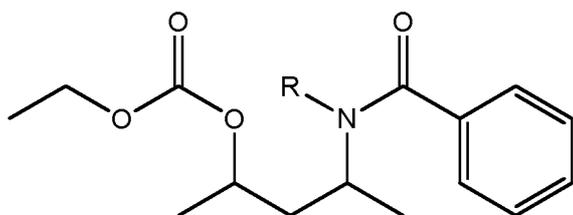
13. Применение соединения, представленного формулой А, в качестве внутреннего донора электронов в прокатализаторе для полимеризации олефина,



Формула А

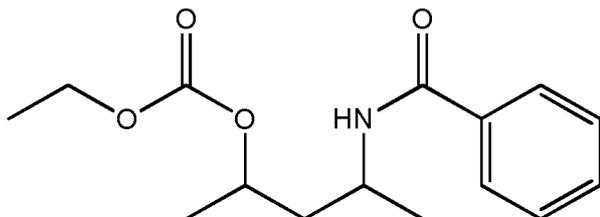
где R представляет собой водород или метильную группу.

14. Соединение, представленное формулой А,



Формула А

где R представляет собой водород или метильную группу, предпочтительно этил-(4-бензамидопентан-2-ил)карбонат:



или этил-(4-(N-метилбензамидо)пентан-2-ил)-карбонат:

