



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 19.04.77 (21) 2470316/05

(23) Приоритет - (32) 19.04.76

(31) 44315/76 (33) Япония

Опубликовано 301180, Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 03.12.80

ПАТЕНТ
СОВЕТСКОЕ МБА
(11) 784785

(51) М. Кл.³

С 08 F 210/06

С 08 F 4/64

(53) УДК 678.742.

.3-134.22-134.

.2.02(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Такеси Сузуки и Хиромаса Чива
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Чиссо Корпорейшн"
(Япония)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

1
Изобретение относится к промышленности пластмасс и может быть использовано для получения морозостойких пленок, например упаковочных пленок, применяемых в зимний сезон или для хранения замороженных продуктов, пленок, которые могут запаиваться при низких температурах, пленок, усадка которых происходит при нагреве, пленок, обладающих высокой прозрачностью, листов, используемых в многослойных материалах для формования выдуванием, и т.д.

Известен способ получения полиолефинов сополимеризацией пропилена, этилена с $C_4-C_{12}-d$ -олефина в присутствии катализатора типа Циглера-Натта [1].

Этилен подают в систему в количестве 2-40% от $C_4-C_{12}-d$ -олефина импульсно с интервалами в 60 мин. В качестве компонента катализатора изменяют треххлористый титан.

Полученный известным способом продукт имеет плохую прозрачность, недостаточно высокие физико-механические характеристики: как ударная прочность, жесткость и модуль Юнга. Кроме того, в процессе сополимеризации образуется большое количество

2
растворимого сополимера, являющегося побочным продуктом.

5 Целью изобретения является улучшение физико-химических свойств и увеличение выхода конечного продукта.

10 Эта цель достигается тем, что в качестве катализатора применяют смесь продукта совместного измельчения треххлористого титана с продуктом взаимодействия четыреххлористого титана и простого эфира, диалкилалюминийгалогенида, электронодонорного соединения, выбранного из группы, включающей метилметакрилат, триэтилфосфит, н-бутиламин, пиридин, сероуглерод, диметиловый эфир диэтиленгликоля и диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, и инертного углеводородного растворителя, активированную при 10-50°C пропиленом при весовом отношении пропилена к смеси от 0,02 до 1,00, и процесс сополимеризации осуществляют при непрерывной подаче пропилена и $C_4-C_{12}-d$ -олефина и импульсной подаче этилена с интервалами 5-60 мин.

25 30
Способ предусматривает осуществление сополимеризации 72-97 вес.%

пропилена, 1-10 вес.% этилена и 2-18 вес.% C_4-C_{12} - d -олефина.

П р и м е р 1. 100 г треххлористого титана (AA) загружают в шаровую мельницу из нержавеющей стали объемом 1 л (цилиндрическая, центробежного типа - 120 оборотов в 1 мин и содержащая 80 стальных шаров диаметром 10 мм), после чего туда подают продукт реакции, предварительно полученный смешением и взаимодействием 5,0 г диэтилового эфира с 1,0 г $TiCl_3$ при комнатной температуре. Операцию измельчения осуществляют при комнатной температуре в течение 15 ч.

Приготовление катализатора.

В реактор емкостью 1 л вводят 0,5 л n -гексана и туда же добавляют 6,0 г диэтилалюминийхлорида, 5,0 г трихлортитановой композиции, приготовленной в соответствии с указанной методикой, и 0,05 мл диметилового эфира диэтиленгликоля. Далее, в то время, как приготовленную смесь выдерживают при $30^\circ C$ при перемешивании, в течение 2 ч подают пропилен и осуществляют его поглощение со скоростью 3,0 г/ч.

Реакция полимеризации.

В реактор объемом 50 л заливают 25 л n -гексана и затем туда вносят полное количество указанного катализатора и подают 25 л водорода. В реактор непрерывно подают смесь пропилена и бутена-1 в соотношении 9:1 в таком количестве, чтобы поддерживать давление внутри реактора равным 10 кг/см^2 . Температуру внутри реактора поддерживают равной $60^\circ C$.

С другой стороны, в газовую часть реактора периодически вводят этилен, причем продолжительность интервалов между вводом этилена равняется 30 мин, а таких интервалов 6 при длительности подачи этилена, равной 5 мин и каждая подача этилена равна 16,0 г.

Спустя 300 мин после начала полимеризации к содержимому реактора добавляют 5 л метилового спирта и выводят остаток мономера. Затем повышают температуру до $75^\circ C$ и перемешивают в течение 30 мин, после чего добавляют 10 л очищенной воды и дополнительно перемешивают массу еще в течение 30 мин. Полученный продукт отстаивают и сливают нижний слой метанол-вода. К верхнему слою добавляют 10 л водного раствора, содержащего 5 г гидрата окиси натрия в растворенном виде. После перемешивания в течение 30 мин сливают водный слой. Промывку и слив водного слоя повторяют с использованием 10 л очищенной воды и, наконец, с помощью центробежного сепаратора извлекают порошкообразный полимер и сушат его.

В результате получают 5,1 кг порошкообразного сополимера.

Далее, берут часть n -гексановой жидкости, полученной центрифугированием, для измерения количества присутствующего в ней растворимого полимера. Установлено, что образуется 0,11 кг растворимого полимера.

Условия полимеризации, результаты и результаты испытаний для определения физических свойств показаны в табл. 1-5.

П р и м е р ы 2-4. Повторяют пример 1 с той лишь разницей, что изменяют отношение количества этилена к бутену-1, временные интервалы в подаче этилена, время подачи этилена и температуру полимеризации.

Условия полимеризации и результаты показаны в табл. 1-6.

П р и м е р ы 5-7. Повторяют пример 1 с той лишь разницей, что вместо бутена-1 в качестве d -олефина используют пентен-1, гексен-1, октен-1.

Условия полимеризации и результаты приведены в табл. 1-6.

Сравнительный пример 1. Повторяют пример 1 с той разницей, что применяют указанный трихлортитан (AA) без смешения и измельчения с продуктом реакции $TiCl_3$ с простым эфиром.

Сравнительный пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что не используют в качестве третьего компонента диметиловый эфир диэтиленгликоля.

Условия полимеризации и результаты приведены в табл. 1.

Сравнительный пример 3. Повторяют пример 1 с той разницей, что перед сополимеризацией не проводят обработку пропиленом указанного раствора катализатора, содержащего указанную трихлортитановую композицию, диэтилалюминийхлорид, n -гексан и диметиловый эфир диэтиленгликоля.

Условия реакции полимеризации и результаты приведены в табл. 1.

Сравнительный пример 4. Повторяют пример 1 с той разницей, что не добавляют диметиловый эфир диэтиленгликоля в качестве третьего компонента, а также не проводят обработку раствора катализатора пропиленом.

Условия полимеризации и результаты представлены в табл. 1.

Сравнительный пример 5. Повторяют пример 1 с той разницей, что этилен подают в часть реактора, заполненную жидкой фазой.

Условия полимеризации и результаты представлены в табл. 1.

Сравнительный пример 6. Повторяют пример 1 с той разницей, что этилен подают непрерывно, а не порциями.

Условия полимеризации и результаты показаны в табл. 1-6.

Сравнительный пример 7. Повторяют пример 1 с той разницей, что

увеличены временные интервалы подачи этилена.

Результаты полимеризации и условия представлены в табл. 1.

Сравнительные примеры 8-11. Реакцию полимеризации проводят при условиях, указанных в табл.1, используя два мономера - этилен и пропилен без α -олефина с числом атомов углерода 4-12.

Результаты представлены в табл. 1-6.

Пример 8. Повторяют пример 1 с той разницей, что вместе со 100 г указанного трихлортитана (АА) используют реакционный продукт, полученный взаимодействием 10 г диэтилового эфира с 2 г $TiCl_4$.

Результаты сведены в табл.6.

Примеры 9-11. Повторяют пример 1 с той разницей, что вместе со 100 г указанного трихлортитана (АА) применяют продукты реакции, полученные взаимодействием 12 г н-бутилового простого эфира с 1,2 г $TiCl_4$ или взаимодействием 4 г н-пропилового простого эфира с 0,6 г $TiCl_4$, или взаимодействием 14 г изоамилового простого эфира с 1,3 г $TiCl_4$.

Результаты сведены в табл. 6.

Пример 12. Повторяют пример 1 с той разницей, что вместо 0,05 мл диметилового эфира диэтиленгликоля добавляют 0,025 мл диэтилового эфира тетраэтиленгликоля.

Результаты сведены в табл.5.

Примеры 13-17. Повторяют пример 1 с той разницей, что вместо 0,05 мл диметилового эфира диэтиленгликоля добавляют соответственно 0,05 мл метилметакрилата, 0,01 г триэтилфосфита, 0,01 мл н-бутиламина, 0,03 мл пиридина или 0,05 мл сероуглерода.

Результаты сведены в табл.6.

Пример 18. Повторяют пример 1 с той разницей, что при получении катализатора пропилен подают со скоростью 0,058 г/ч в течение 20 ч.

Результаты сведены в табл. 6.

Примеры 19 и 20. Повторяют пример 1 с той разницей, что обработку раствора катализатора пропиленом осуществляют при скорости подачи пропилена 0,02 г (на 1 г треххлористотитановой композиции в час), длительности подачи 30 ч (поданное количество 0,6 г/ч $TiCl_3$ -композиции (пример 19), или при скорости подачи пропилена 1,0 и времени подачи 5 ч (поданное количество: 5,0 г (пример 20).

Примеры 21 и 22. Повторяют пример 1 с той разницей, что температура при обработке каталитического раствора пропиленом 10°C (пример 21) или 50°C (пример 22).

Примеры 23 и 24. Повторяют пример 1 с той разницей, что подают пропилен в количестве 0,5 г $TiCl_3$ -композиции, скорость подачи 0,1 г на 1 г $TiCl_3$ -композиции в 1 ч продолжительность подачи 5 ч (пример 23) или соответственно 5 г, скорость подачи 0,5, время подачи 10 ч (пример 24).

Пример 25. Сополимеризацию осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что суммарное количество поданного этилена составляет 30 г, отношение бутена-1 к пропилену в газовой смеси составляет 1/5.

Пример 26. Сополимеризацию проводят аналогично примеру 1, за исключением того, что полное количество поданного этилена равно 500 г, отношение бутена-1 к пропилену в газовой смеси равно 1/50, температура полимеризации 40°C, продолжительность полимеризации 12 ч, этилен подают в течение 5 мин с последующим перерывом в 60 мин.

Пример 27. Сополимеризацию проводят аналогично примеру 1 с тем отличием, что вместо бутена-1 применяют 1-додецен.

Результаты примеров 19-27 показаны в табл.2. Используемые в таблицах выражения и методы измерения.

$$CУ = \frac{\text{получаемый порошок, г}}{\text{применяемая трихлортитановая композиция, г}}$$

$$M = \frac{\text{растворимый полимер, г}}{\text{получаемый порошок, г} + \text{растворимый полимер, г}} \times 100\%$$

Температура сварного шва: контактное связывание при заданной температуре под нагрузкой 1 кг/см² в течение 1 с с помощью паяльника и отслаивание с помощью прибора Т-типа с углом отслаивания 180° и при скорости отслаивания 200 мм/мин. Температура при 0,50 кг/15 мм является температурой сварного шва.

Относительная усадка: процент усадки образца, нагреваемого в глицериновой ванне при 150°C в течение 30 сек,%. Прочность заделки концов:

отвечает нагрузке, при которой площадь с 1 см² отслаивается под действием тестера-сдвига.

Примечание. За исключением примеров 4 и 5 полимеризацию ведут при 60°C. В указанных примерах температура = 70°C.

В случае сравнительных примеров 5 и 6 этилен подают в жидкую фазу.

В случае сравнительного примера 7, интервалы между подачей слишком длинны и прозрачность ухудшена.

Условия проведения полимеризации и результаты

Пример	Отношение олефина к пропилену, по весу	Количество подаваемого этилена, г	Подача этилена, интервал, мин/время подачи, мин	Выход полимера, кг	СУ	Процент образующе- гося раст- воримого полимера	М	α -олефин в сополи- мере, вес. %	Этилен в сополи- мере, вес. %
1	1/9	96	30/5	5,1	1020	2,1	8,5	Бутен-1 7,1	1,5
2	-"	180	30/5	5,5	1100	3,7	7,8	То же 6,9	2,6
3	-"	47	30/1	5,2	1040	4,3	9,6	-" 8,0	0,8
4	1/6	-"	30/1	5,3	1060	4,1	10,4	-" 10,3	0,8
5	1/9	96	30,5	5,0	1000	2,5	9,5	Пентен-1 4,3	1,5
6	-"	-"	30/5	4,8	960	3,1	10,1	Гексен-1 3,8	1,6
7	-"	-"	30/5	4,5	900	2,8	9,7	Октен-1 2,9	1,5
Сравнитель- ный пример 1	-"	-"	30/5	4,2	840	15,2	9,5	Бутен-1 7,2	1,5
2	-"	-"	-"	5,4	1080	5,6	8,4	То же 7,0	1,3
3	1/9	96	30/5	5,5	1100	7,2	8,8	-" 6,8	1,3
4	-"	-"	-"	5,6	1120	9,4	8,6	-" 6,9	1,2
5	-"	-"	-"	5,2	1040	2,6	8,3	-" 7,0	1,7
6	-"	180	Непрерывно	5,6	1120	3,5	9,1	-" 7,3	2,4
7	-"	-"	90	5,0	1000	5,4	7,4	-" 6,7	2,3
8	0	-"	30/5	4,7	940	5,3	7,8	-" 0	2,5
9	-"	-"	Непрерывно	5,1	1020	4,8	8,2	-" 0	2,6
10	-"	400	30/5	4,8	960	12,6	7,2	-" 0	4,2
11	-"	-"	Непрерывно	5,0	1000	8,7	7,5	-" 0	4,3

Т а б л и ц а 2

Условия проведения полимеризации и результаты

Пример	Выход полимера, кг	СУ	Образующийся растворимый полимер, вес. %	М	d - олефин в сополимере, вес. %	Этилен в сополимере, вес. %	Прозрачность (% мутности)	Модуль Юнга, кг/см ²	Температура сварного шва, °С	Точка плавления, °С	Относительная усадка, %	Сопротивление раскрытию коэ-ца, г/10см ²
19	5,7	1140	1,9	3,8	7,3	1,4	0,6	175	134	149	65	450
20	6,1	1220	3,0	9,5	6,9	1,6	0,9	170	132	147	65	500
21	5,8	1160	2,1	9,2	7,2	1,6	0,9	170	132	146	65	-
22	6,4	1280	3,5	8,6	7,0	1,5	0,7	170	138	147	65	-
23	5,5	1100	3,8	9,0	7,1	1,4	0,7	175	134	148	65	-
24	5,7	1140	2,2	9,7	7,2	1,5	0,9	175	132	147	65	450
25	5,1	1020	3,2	8,4	15	0,5	0,6	170	135	150	60	-
26	5,3	1060	4,2	9,3	1,0	5,0	1,0	160	128	142	70	500
27	5,4	1080	2,7	8,5	1,8	1,5	0,7	180	138	154	60	450

Т а б л и ц а 3

Свойства продуктов полимеризации

Пример	Прозрачность (% мутности)	Модуль Юнга кг/мм ²	Темпе- ратура сварно- го шва, °С	Темпе- ратура плавле- ния, °С	Относите- льная усад- ка, %	Прочность за- делки концов г/10 см ²
1	0,8	160	135	149	65	450
2	0,8	170	132	145	70	500
3	0,7	175	138	153	60	-
4	0,7	170	138	149	65	-
5	0,7	165	137	152	60	-
6	0,8	170	135	150	65	-
7	0,9	165	136	152	60	-
Сравнитель- ный пример						
1	0,8	155	135	148	65	650
2	0,7	160	137	150	65	550
3	0,8	155	138	151	65	550
4	0,8	165	139	151	65	600
5	1,4	165	137	151	60	-
6	0,7	150	132	144	70	-
7	1,6	170	134	147	65	-
8	1,2	175	144	154	30	450
9	1,0	155	142	151	35	-
10	2,5	140	138	148	50	600
11	1,7	120	135	145	55	550

Т а б л и ц а 4

Усилие продавливания полимера (кг·см)

Пример	Состав сополиме- ра, вес. %		Усилие продавливания, кг·см при температуре, °С				
	этилен	α -олефин	10	5	0	-5	
1	1,5	Бутен-1	7,1	5,8	3,7	2,1	1,0
2	2,6	То же	6,9	10,6	7,2	4,5	2,4
6	1,6	Гексен-1	3,8	4,6	3,1	1,8	0,7
Сравнительный 6	2,4	Бутен-1	7,3	6,5	3,4	1,4	0,5
10	4,2	- -	0	4,2	1,7	0,9	0,2
11	4,3	- -	0	3,0	1,2	0,5	-

Т а б л и ц а 5

Условия полимеризации и результаты

Пример	Отноше- ние α - олефи- на к пропиле- ну, по ве- су	Подача этиле- на, г	Интер- вал в подаче этиле- на мин, время подачи, мин	Выход полиме- ра, кг	СУ	Выход раст- вори- мого поли- мера, вес. %	α - олефин в со- полиме- ре, вес. %	Этилен в сопо- лимере, вес. %
8	1/9	96	30/5	6,1	1220	1,8	7,0	1,4
9	-"-	-"-	-"-	6,4	1280	2,5	6,8	1,4
10	-"-	-"-	-"-	4,7	940	2,0	7,2	1,6
11	-"-	-"-	-"-	5,9	1180	2,3	7,0	1,6
12	-"-	-"-	-"-	5,2	1040	2,1	7,1	1,5
13	-"-	-"-	-"-	5,4	1080	3,1	6,8	1,4
14	-"-	-"-	-"-	4,8	960	2,9	7,1	1,6
15	-"-	-"-	-"-	5,0	1000	3,5	6,7	1,4
16	-"-	-"-	-"-	4,9	980	3,3	7,0	1,5
17	-"-	-"-	-"-	5,3	1060	3,8	6,9	1,3
18	-"-	-"-	-"-	5,8	1160	1,0	7,1	1,5

Свойства продуктов полимеризации

Пример	Прозрач- ность (% мутности)	M	Модуль Юнга, кг/мм^2	Темпера- тура сва- рного, шва, $^{\circ}\text{C}$	Темпера- тура пла- вления, $^{\circ}\text{C}$	Относи- тельная усадка, %	Прочность заделки концов г/10 см^2
8	0,8	9,0	165	135	148	65	450
9	0,7	7,6	"-	136	149	65	450
10	0,7	8,9	"-	133	146	70	450
11	0,8	8,8	"-	135	148	65	450
12	0,7	7,9	"-	135	149	70	-
13	0,8	8,3	"-	134	147	70	500
14	0,6	9,2	"-	134	147	70	450
15	0,9	8,5	"-	136	149	65	500
16	0,7	8,6	"-	135	148	70	500
17	0,9	8,7	170	137	150	65	500
18	0,8	8,5	165	135	148	70	400

Таким образом, предложенный способ позволяет получить продукт с высокими физико-механическими показателями при низком выходе побочного продукта.

Формула изобретения

1. Способ получения полиолефинов сополимеризацией пропилена, этилена и $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ - α -олефина в присутствии катализатора типа Циглера-Натта, отличающийся тем, что, с целью улучшения физико-химических свойств и увеличения выхода конечного продукта, в качестве катализатора применяют смесь продукта совместного измельчения треххлористого титана с продуктом взаимодействия четыреххлористого титана и простого эфира, диалкилалюминийгалогенида, электронодонорного соединения, выб-

ранного из группы, включающей метилметакрилат, триэтилфосфит, н-бутиламин, пиридин, сероуглерод, диметиловый эфир диэтиленгликоля и диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, и инертного углеводородного растворителя, активированную при $10\text{-}50^{\circ}\text{C}$ пропиленом при весовом отношении пропилена к смеси от 0,02 до 1,00, и процесс сополимеризации осуществляют при непрерывной подаче пропилена и $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ - α -олефина и импульсной подаче этилена с интервалами 5-60 мин.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что осуществляют сополимеризацию 72-97 вес.% пропилена, 1-10 вес.% этилена и 2-18 вес.% $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ - α -олефина.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Выложенная заявка Японии № 3985, опублик. 1975 (прототип).

Составитель Н. Котельникова

Редактор Т. Никольская Техред А. Ач

Корректор Е. Папп

Заказ 8595/67

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб, д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4