Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 786863

(61) Дополнительный к патенту –

(22) Заявлено 25.02.77 (21) 2455223/23-04

(23) Приоритет – (32) 12.10.76

(31) 731267 (33) США

Опубликовано 07.12.80. Бюллетень №45

Дата опубликования описания 07.12.80

(51) М. Кл.[3]

B 01 J 31/38
C 08 F 4/16
C 08 F 4/52//
C 08 F 2/00

(53) УДК 66.097.3(088.8)

(72) Автор изобретения

Иностранец
Грегори Дж. Арзоуманидис
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Стауффер Кемикал Компани"
(США)

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА 13

(54) КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

1

Изобретение относится к компонентам катализатора для полимеризации пропилена, входящим в состав каталитических систем, включающих галогенид титана и алюмоорганическое соединение.

Известен компонент катализатора для полимеризации пропилена, содержащий треххлористый титан [1]. Недостатком каталитической системы, содержащей этот компонент, является образование большого количества аморфного или растворимого в углеводородах полимера.

Наиболее близким к изобретению является компонент катализатора для полимеризации, включающий хлорпроизводное трехвалентного титана и кетон-ацетофенон, бензофенон, ацетон [2]. Указанный компонент готовят измельчением треххлористого титана в присутствии кетона до исчезновения дифракционной картины, характеризующей исходную кристаллическую структуру. Полученный компонент затем экстрагируют органическим растворителем.

Недостатком известного компонента является невысокая степень стереорегулярности (до 93,9%). Кроме того,

2

светочувствительность некоторых кетонов, например бензофенона и его производных, приводит к понижению стабильности полимеров.

С целью повышения селективности катализатора к образованию стереорегулярных полимеров согласно данному изобретению компонент катализатора для полимеризации пропилена содержит в качестве кетона насыщенный моноциклический или бициклический монотерпеновый кетон в количестве 3,1-13,3% по весу от хлорпроизводного трехвалентного титана. В качестве указанного кетона используют вещества, выбранные из группы, включающей камфору, фенхон-1, туйон, ментон и лаурон.

Отличительными признаками изобретения являются использование в качестве кетона перечисленных выше соединений, относящихся к моноциклическим или бициклическим монотерпеновым кетонам, и выбранное соотношение веса кетона к весу хлорпроизводного трехвалентного титана.

Компонент катализатора согласно изобретению готовят измельчением в порошок монотерпенового кетона вместе с треххлористым титаном. Треххло-

ристый титан может быть получен различными способами, включая восстановление четыреххлористого титана металлом, например алюминием или титаном, причем восстановленный материал является дробленым или предпочтительно недробленым; восстановление четыреххлористого титана водородом; восстановление четыреххлористого титана металлорганическим соединением, например алюминийалкилом; или измельчение смеси треххлористого титана и галогенида металла III группы, например галогенида алюминия.

Монотерпеновый кетон берут в количестве приблизительно 3,1-13,3% от веса треххлористого титана. При расчете количества монотерпенового кетона исходят из общего веса хлорпроизводного трехвалентного титана, так, например, если применяют галогенид титана, восстановленный алюминием, то исходят из $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$, а не из одного $TiCl_3$.

Измельчение может быть осуществлено в шаровой мельнице или в другом измельчающем устройстве подходящих размеров в отсутствии разбавителей и в атмосфере инертного газа, например азота или аргона, в отсутствии кислорода, воды и других каталитических ядов при температуре и продолжительности измельчения, необходимых для превращения содержащейся в измельчающем аппарате смеси в пылевидный состав, который, соединяясь с алюминийорганическими соединениями, образует активный катализатор, позволяющий получить стереорегулярный полимер.

Обычно, если применяют обычные шаровые мельницы, процесс измельчения проводят в течение 30-90 ч при 30-70°С. Наилучшие результаты получаются при температуре 45-65°С и продолжительности измельчения 40 - 80 ч. Аппарат для измельчения, описанный в патенте США № 3688992, отличается большой скоростью измельчения и позволяет уменьшить продолжительность измельчения до 3-12 ч.

Использование каталитических систем, включающих компонент, полученный согласно данному изобретению, позволяет получать полипропилен со степенью стереорегулярности до 96,5% по сравнению с максимальной степенью стереорегулярности 93,9%, достигнутой с использованием известных каталитических систем [2].

Пример 1.

А. Получение катализатора.

В лабораторную шаровую мельницу с внутренним диаметром 11 и длиной 15 см загружают 875 г намагниченных стальных шаров диаметром 1 см, промывают ацетоном, высушивают в печи при 60°С и помещают в перчаточный бокс, заполненный азотом, при абсолютном отсутствии воздуха и влаги.

Затем в мельницу загружают камфору (около 2,7 г) и мельницу встряхивают с целью равномерного распределения камфоры. Затем в мельницу добавляют 50 г трихлорида титана, полученного восстановлением тетрахлорида титана металлическим алюминием. Он представляет собой продукт совместной кристаллизации, соответствующий формуле $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ ("$TiCl_3A$" фирмы Stauffer Chemical Co, Spec. Chem. Div, Вестпорт, Коннектикут). Мельницу снова встряхивают с целью равномерного перемешивания содержимого, затем герметично закрывают и вращают со скоростью 110 об/мин в течение 45 ч при 50°С. Постоянство температуры поддерживают при помощи системы, состоящей из установленной в глухом канале внутри мельницы термопары, регулятора температуры и самописца. Тепло извне подводят в виде инфракрасного излучения. К концу 45-часового периода компонент каталитической системы, состоящий из тонкоизмельченных, в основном не слипшихся частиц переносят в сосуде в перчаточный бокс, где испытывают на активность и показатель стереорегулярности, как описано в пункте Б.

Б. Получение полимера.

В примере описана методика проведения испытаний, которые состояли в определении активности катализатора и показателя стереорегулярности продукта, полученного с применением компонентов катализатора, описанных в пункте А.

В автоклав с рубашкой емкостью 3,76 л, оборудованный мешалкой, делающей 600 об/мин, загружают 1 л сухого гептана. Около 0,3 г продукта, полученного по пункту А, суспендируют в гептане в атмосфере азота, затем добавляют еще 500 мл гептана и 8 мл 20%-ного (по весу) раствора диэтилалюминийхлорида в гептане. В автоклав загружают еще 0,5 л сухого гептана и закрывают. Температуру поддерживают на уровне 70°С, и так как давление азота в автоклаве повышается, из автоклава выпускают газ с целью сохранения постоянного давления в автоклаве. Затем вводят газообразный водород до парциального давления 0,2 кгс/см^2 и пропилен до общего давления 9,8 кгс/см^2. В процессе полимеризации вводят дополнительно пропилен для поддержания указанного давления. Пропилен очищают путем пропускания его через колонну с медным катализатором с целью удаления следов кислорода и через молекулярное сито (Linde тип 4А) с целью удаления следов воды. Опытная полимеризация продолжается в течение 3 ч. По окончании этого пе-

риода катализатор подвергают разложению путем добавления смеси изопропанол/метанол, затем продукт полимеризации отфильтровывают, промывают смесью изопропана/вода, сушат в течение ночи при 70°С и взвешивают. Около 10 г сухого полимера экстрагируют гептаном в течение 3 ч в экстракторе Сокслета. Количество (в процентах) неэкстрагированной части полимера обозначают C_7i. Из аликвотной части соединенных фильтратов и промывных жидкостей определяют путем отгонки растворителей количество растворимого полимера, содержащегося в фильтратах.

Активность катализатора определяют как количество сухого твердого полимера (полученного в результате реакции) в граммах на грамм содержащего $TiCl_3$ катализатора, полученного по пункту А; средняя активность для двух серий опытов составляет 999.

Показатель стереорегулярности (ПС), указывающий количество полученного нерастворимого полимера, определяют по следующей формуле:

$$ПС = \frac{C_7i \times \text{Вес твердого полимера}}{\text{Вес всего полученного полимера}}$$

Общее количество полученного полимера включает упомянутый нерастворимый материал (стереорегулярный), а также полимер, растворимый в кипящем гептане и растворимый в соединенном фильтрате и промывных водах. Для полимера, полученного в двух сериях опытов с применением катализатора, полученного по пункту А, средний ПС составил 98,3.

Сравнительный пример 1. С целью демонстрации эффективности камфоры в мельницу загружают один трихлоридтитановый материал $TiCl_3 \cdot A$ (50 г) и измельчают его в течение 48 ч при 50°С. После проведения реакции полимеризации в условиях, аналогичных описанным в примере 1, получают для двух серий опытов среднюю активность 796 и средний ПС 89,6. Готовят вторую партию измельченного $TiCl_3 \cdot A$; для двух серий опытов с применением этого материала получают среднюю активность 828 и средний ПС 89,6. Эти результаты доказывают, что без применения терпенового кетона достигаются меньшая активность катализатора и меньший ПС.

Пример 2. Повторяют процедуру, описанную в примере 1, с тем исключением, что берут около 2,8 г камфоры, перед загрузкой в мельницу камфору смешивают приблизительно с 0,058 г бромида натрия и измельчение продолжают в течение 43 ч при 50°С. При проведении полимеризации по методике, описанной в примере 1, но с применением 5 мл 20%-ного (по весу) раствора диэтилалюминийхлорида в гептане получают активность 1350 и ПС 34,4.

Пример 3. Другую часть катализатора, полученного в примере 2, используют для получения полимера по методике, описанной в примере 1; получают активность 1386 и ПС 92,3.

Пример 4. Еще раз часть катализатора, полученного в примере 2, используют для получения полимера по методике, описанной в примере 1, с тем исключением, что для полимеризации берут около 0,627 г компонента катализатора; при этом получают активность 1188 и ПС 94,6.

Примеры 5 и 6. В этих двух примерах катализатор, полученный в примере 2, испытывают по методике полимеризации, описанной в примере 1, с тем исключением, что применяют 5 мл 20%-ного (по весу) раствора диэтилалюминийхлорида в гептане, и, кроме того, в примере 5 поддерживают температуру полимеризации 65°С, а в примере 6 - 60°С. В примере 5 получают активность 1217 и ПС 93,4, а в примере 6 получают активность 1147 и ПС 94,0.

Пример 7. Для демонстрации эффективности камфоры в качестве электронодонорного вещества в измельчающих устройствах различного типа измельчают 6,525 г $TiCl_3 \cdot A$ и 367 г камфоры в течение 11 ч при 48-50°С в аппарате, описанном в патенте США № 3688992. Аппарат содержит 90,7 кг шаров из намагниченной нержавеющей стали диаметром 0,5 - 12,7мм. Подвод энергии составлял 7,5 А, скорость вращения 285 об./мин. Измельченную смесь $TiCl_3 \cdot A$-камфора просеивают для удаления всех частиц диаметром более 2,69 мм.

Были проведены две опытные полимеризации с применением описанной просеянной смеси $TiCl_3 \cdot A$ - камфора по общей методике, описанной в примере 1, пункт Б. Полимеризацию проводят в течение 4 ч при 70°С. Была получена средняя активность 1438 и ПС 92,8.

Пример 8. Повторяют опыт по методике, описанной в примере 7, с тем исключением, что берут 6,200 г $TiCl_3 \cdot A$. Средняя активность для двух опытных полимеризаций составляет 1270, а средний ПС 90,8. В связи с тем, что свойства этого катализатора хуже, чем свойства катализатора, полученного в примере 7, сделано предположение, что компонент катализатора был загрязнен при измельчении.

Пример 9. Еще раз повторяют процедуру, описанную в примере 7, но с применением 5,860 г $TiCl_3 \cdot A$ и 330 г камфоры. Средняя активность для двух опытных полимеризаций составляет 1222, а средний ПС 93,4.

Сравнительный пример 2. Приблизительно такое же количество $TiCl_3 \cdot A$, как в примере 7, измельчают без камфоры таким же способом, как описано в примере 7. Средняя активность для двух опытных полимеризаций составляет 1150, а ПС 90,1.

Примеры 10-17. Катализатор готовят из $TiCl_3 \cdot A$, камфоры и бромида натрия в основном по методике, описанной в примере 7. В табл. 1 приведены количества ингредиентов, условия приготовления катализатора, а также полученные активность катализатора и ПС полимера. Если проводили более одной опытной полимеризации, проведенные активность и ПС являются средними для всех проведенных опытов.

Примеры 18 и 19. Чтобы показать эффективность изобретения при пониженной скорости измельчения, применяют оборудование, описанное в примере 7, но его загружают 68 кг стальных шаров. Подводимая энергия составляет 6А, скорость вращения 285 об./мин. Были приняты условия, описанные в примере 1, если отсутствуют специальные оговорки.

В примере 18 8100 г $TiCl_3 \cdot A$, 455 г камфоры и 9,1 г бромида натрия измельчают при 24-40°С в течение 2 ч, затем при 48-52°С в течение 11 ч для двух опытных полимеризаций была получена средняя активность 1173 и средний ПС 95,2. Пример 19 является в основном повторением примера 18 за тем исключением, что берут 8165 г $TiCl_3 \cdot A$ и компоненты измельчают сначала при 40 - 48°С в течение 1,5 ч и затем при 48-52°С в течение 11,5 ч. Для двух опытных полимеризаций получают среднюю активность 1107 и средний ПС 95,3.

Сравнительный пример 3. Измельчают 8625 г $TiCl_3 \cdot A$ без камфоры и без бромида натрия по методике, описанной в примерах 18 - 19. Измельчение проводят при 24 - 40°С в течение 3 ч и затем при 48-52°С в течение 11 ч. Для двух опытных полимеризаций была получена средняя активность 1164 и средний ПС 89,8.

Примеры 20-34. В этих примерах показано применение различных других терпеновых кетонов, кроме камфоры, как в отсутствии, так и в присутствии третьего компонента. Применяют методику и оборудование, описанные в примере 1. Ингредиенты, условия и результаты приведены в табл. 2. Во всех примерах при полимеризации применяют 8 мл раствора диэтилалюминийхлорида и полимеризацию осуществляют при 70°С. Сравнительный пример можно использовать для сравнения с трехчасовой опытной полимеризацией; сравнительный пример 4 (С-4 в табл. 2) является повторением примера 1 с тем исключением, что полимеризацию проводят в течение 4 ч.

Примеры 35-51. Чтобы показать эффективность добавления терпеновых кетонов in situ проводят ряд опытов, в которых сначала в автоклав вводят трихлоридтитановый материал, затем камфору, затем 8 мл 20%-ного (по весу) раствора диэтилалюминийхлорида в гептане. В примере 51 добавляют 12 мл раствора диэтилалюминийхлорида. Применяют трихлорид титана в виде $TiCl_3 \cdot 1,1$, который соответствует $TiCl_3 \cdot A$, применявшемуся в предыдущих опытах, измельченному при 50 - 60°С в течение 48 ч и просеянному с целью удаления крупных комков и мелких частиц. Применяют оборудование и методику, описанные в примере 1, пункт Б. В примере 46 добавляют сначала диэтилалюминийхлорид, затем камфору и затем $TiCl_3 \cdot 1,1$. В табл. 3 даны результаты.

Пример 52. По методике, описанной в примере 1, измельчают 50,0 г $TiCl_3 \cdot H$ с 5,6% камфоры от веса $TiCl_3 \cdot H$ в течение 48 ч при 43°С. $TiCl_3 \cdot H$ получается восстановлением тетрахлоридтитана водородом и выпускается фирмой Стауффер Кэмикал, Вестпорт, Коннектикут. Две части измельченного компонента катализатора, одна весом 571,1 мг и другая весом 605,7 мг применяют для полимеризации по методике, описанной в примере 1. Были получены средняя активность 584 и средний ПС 85,5.

Сравнительный пример 6. Повторяют пример 52 за тем исключением, что камфору не добавляют и измельчение проводят в течение 48 ч при 50°С. Для двух опытных полимеризаций с применением в одном случае 556,6 мг и во втором случае 532,1 мг получили среднюю активность 367 и средний ПС 37,6.

Таблица 1

Пример	Камфора (вес.% от $TiCl_3 \cdot A$)	NaBr (вес.% от $TiCl_3 \cdot A$)	Температура измельчения, °С	Продолжительность измельчения, ч	Количество опытов	Активность	ПС
10	6,7	0,13	1 ч при 35-42 8 ч при 45-53	9	2	1460	93,9
11	6,9	0,14	1 ч при 36-45 8 ч при 38-53	9	2	1280	95,8
12	5,13	0,10	2 ч при 35-47 9 ч при 47-54	11	2	1296	91,9
13	5,4	0,11	3 ч при 40-48 8 ч при 40-53	11	3	1452	95,0
14*	5,9	0,13	3 ч при 28-45 8 ч при 40-50	11	2	1270	95,6
15	5,4	0,11	1,25 ч при 37-47 9,75 ч при 40-50	11	2	1227	96,0
16	5,3	0,11	1,5 ч при 35-45 9,5 ч при 45-51	11	3 (3 до рассева)	1268 1407	96,5 96,4
17	4,8	0,10	2,5 ч при 36-45 9,5 ч при 40-49	11	3 (2 до рассева)	1321 1524	94,0 93,5

* Загружены следующие ингредиенты (г): 5500 $TiCl_3 \cdot A$, 1000 измельченной смеси $TiCl_3 \cdot A$ -камфора, приготовленной в примере 13, 350 свежей камфоры и 7 NaBr.

Таблица 2

Пример	Кетон		ТК[1]		Измельчение		Продолжительность полимеризации, ч	Количество опытов	Активность	ПС
	количество, % от веса $TiCl_3 \cdot A$	название	количество, % от веса кетона	название	температура, °С	продолжительность, ч				
С-4	-	-	-	-	50	48	4	2	1065	88,6
С-4 (дубликат)	-	-	-	-	50	48	4	3	998	89,1
20	3,4	1-Фенхон	-	-	50	48	3	3	830	90,5
21	3,5	-"-	-	-	45	48	3	2	702	92,7
22	3,6	-"-	3,3	1_2	50	43	3	3	987	91,5
23	3,5	-"-	3,3	1_2	50	43	4	1	964	91,4
24	3,4	-"-	3,5	Стеарамид	50	48	3	2	856	93,8
25	3,4	-"-	3,5	Стеарамид	50	48	4	1	986	86,5
26	5,1	Туйон (α, δ^1, β)	-	-	50	48	3	2	1014	92,3
27	5,2	-"-	2,2	NaBr	50	48	3	2	1054	92,5
28	5,2	-"-	2,3	Фосфат кальция (тризамещенный)	50	48	3	2	978	95,0

Продолжение табл. 2

Пример	Кетон		ТК[1]		Измельчение		Продолжительность полимеризации, ч	Количество опытов	Активность	ПС
	количество, % от веса $TiCl_3 \cdot A$	название	количество, % от веса, кетона	название	температура, °С	продолжительность, ч				
29	3,1	Ментон	-	-	47-50	48	3	2	1115	92,1
30	3,1	-"-	-	-	47-50	48	4	2	1179	91,2
31[2]	3,1	-"-	3,6	1_2	50	48	3	1	543	86,2
32	3,3	Ментон	3,0	1_2	50	48	3	2	864	93,5
33	3,1	-"-	3,1	Лаурон	50	48	4	1	1021	93,4
34	3,1	-"-	3,1	-"-	50	48	3	2	765	92,1

[1] ТК - третий компонент;
[2] По-видимому, ингредиенты были загрязнены; наблюдалось 25% агломерации.

Таблица 3

Пример	Количество $TiCl_3 \cdot 1,1$ мг	Количество камфоры, % от веса $TiCl_3 \cdot 1,1$	Активность	ПС
С-5 (7 опытов)	358,1 (среднее)	0,23	934±67	89,0±3
35	663,1	0,23	783	92,2
36	532,6	0,23	821	90,5
37	642,9	5,5	822	89,9
38	580,4	5,5	891	90,4
39	517,8	11,0	1045	91,4
40	638,2	11,0	855	92,5
41	472,4	13,3	825	92,7
42	548,1	22,0	828	90,1
43	623,1	22,0	849	91,6
44	716,8	44,0	827	89,5
45	558,5	44,0	831	90,4
46	623,6	75,0	733	88,8
47	442,2	100,0	805	91,8
48	651,8	100,0	762	89,1
49	519,3	200,0	331	89,8
50	650,8	200,0	35	55,1
51	587,8	200,0	670	89,6

Формула изобретения

1. Компонент катализатора для полимеризации пропилена, включающий хлорпроизводное трехвалентного титана и кетон, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности катализатора к образованию стереорегулярных полимеров, в качестве кетона он содержит насыщенный моноциклический или бициклический монотерпеновый кетон в количестве 3,1-13,3% по весу от хлорпроизводного трехвалентного титана.

2. Компонент катализатора по п. 1, отличающийся тем, что в качестве указанного кетона содержит вещество, выбранное из группы, включающей камфору, фенхон-1, туйон, ментон и лаурон.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., "Мир", 1973, с. 120.

2. Патент США № 3701763, кл. 260-882, опублик. 1972 (прототип).

ВНИИПИ Заказ 8873/64 Тираж 809 Подписное

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