



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

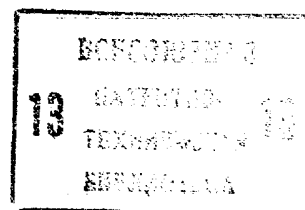
(19) **SU** (11) **1014465** **A**

3(5D) В 01 J 37/00; В 01 J 31/38

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



(21) 2447301/23-04

(22) 04.02.77

(31) 10805/76

(32) 05.02.76

(33) Япония

(46) 23.04.83. Бюл. № 15

(72) Ёсинори Такамура, Хакусеи Хама-
да, Киёюки Катамура, Тецуо Инада,
Кунио Кодэма и Котуюки Юсами (Япо-
ния)

(71) Мицуи Тоацу Кемикалз, Инкорпо-
рейтед (Япония)

(53) 66.097.3(088.8)

(56) 1: Андреас Ф., Гребе К. Химия
и технология пропилена. Л., "Химия",
1973, с. 295.

2. Патент Японии № 39-20501,
кл. В 26 В 11/13, опублик. 1964
(прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНО-
ВОВОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕ-
МЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА,
включающий взаимодействие четырех-
хлористого титана с алюминийсодержа-
щим соединением, о т л и ч а ю щ и й-
с я тем, что, с целью получения
компонента, повышающего активность
каталитической системы, взаимодейст-
вию подвергают четыреххлористый ти-
тан, металлический алюминий и трех-

хлористый алюминий при 50-200°С в
присутствии бензола или бензола с
гептаном в объемном соотношении 1:1,
полученный продукт обрабатывают сна-
чала кислородсодержащим органиче-
ским соединением при минус 50°, плюс
150°С, затем четыреххлористым тита-
ном или пятихлористым ванадием при
минус 5°, плюс 70°С с последующей вы-
держкой при 30-90°С.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что используют алю-
миний в количестве 1 моль на моль
титанового соединения.

3. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что используют бен-
зол в количестве 19 моль на 1 моль
титанового соединения.

4. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что в качестве кис-
лородсодержащего органического сое-
динения используют соединение, выб-
ранное из группы, включающей н-про-
пиловый эфир, н-бутиловый эфир, изо-
амиловый эфир, анизол, диэтилкетон
и бутилацетат.

5. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что кислородсодер-
жащее органическое соединение исполь-
зуют в количестве 1,0-3,2 моль на
1 моль реакционного продукта.

(19) **SU** (11) **1014465** **A**

Изобретение относится к способам получения титанового компонента каталитической системы для полимеризации пропилена.

Известен способ получения титанового компонента каталитической системы для полимеризации пропилена путем восстановления четыреххлористого титана водородом или титаном при 400°C [1].

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения титанового компонента каталитической системы для полимеризации пропилена, содержащей алюминийорганическое соединение, заключающийся в химическом взаимодействии четыреххлористого титана, растворенного в инертном растворителе, с алюминийдиэтилмоноклоридом или с алюминийдиэтилполутораклоридом, растворенным в инертном растворителе, и в последующей термической обработке при 40-150°C после промывки [2].

Однако известная каталитическая система практически неприменима ввиду ее низкой активности. Так, активность каталитической системы, содержащей титановый компонент, полученный известным способом, используемой для полимеризации пропилена, составляет 160-220 г полимера/г.ч.

Цель изобретения - получение компонента, повышающего активность каталитической системы.

Цель достигается тем, что согласно способу получения титанового компонента каталитической системы для полимеризации пропилена путем взаимодействия четыреххлористого титана, металлического алюминия и треххлористого алюминия при 50-200°C в присутствии бензола или бензола с гептаном в объемном соотношении 1:1, обработки полученного продукта сначала кислородсодержащим органическим соединением при минус 50, плюс 150°C, затем четыреххлористым титаном или пятихлористым ванадием при минус 5, плюс 70°C с последующей выдержкой при 30-90°C.

Используют алюминий в количестве 1 моль на 1 моль титанового соединения, бензол в количестве 19 моль на 1 моль титанового соединения, в качестве кислородсодержащего органического соединения используют соединение, выбранное из группы, вклю-

чающей н-пропиловый эфир, н-бутиловый эфир, изоамиловый эфир, анизол, диэтилкетон и бутилацетат, в количестве 1,0-3,2 моль на 1 моль реакционного продукта.

Способ получения титанового компонента каталитической системы для полимеризации пропилена позволяет получить компонент, повышающий активность каталитической системы. Так, активность каталитической системы, содержащей титановый компонент, полученный согласно изобретению, используемой при полимеризации пропилена, составляет 623-893 полипропилена/г.ч.

Каталитическая система для полимеризации пропилена состоит из смеси алюминийорганического соединения и активизированной титановой компоненты, которую получают взаимодействием четыреххлористого титана, металлического алюминия и треххлористого алюминия в присутствии бензола или бензола с гептаном для получения продукта реакции (комплекс А); комплекс А обрабатывают кислородсодержащим органическим соединением при минус 50- плюс 150°C, далее обрабатывают тетрахлоридом титана или ванадия и доводят до природного состояния (выдерживают) при температуре выше 30-90°C.

Полимеризация пропилена в присутствии каталитической системы протекает с очень высокой скоростью и приводит к получению полимеров с незначительным количеством мелких фракций и одинаковым размером кристаллических частиц.

Металлический алюминий и треххлористый алюминий используются в количествах, мольное соотношение которых 0,5-50, желательно 0,5-20 по сравнению с соединением титана соответственно. Ароматическое соединение служит как реагентом, так и растворителем, и обычно оно используется в количестве, мольное соотношение которого составляет 11-100, желательно 20-50 по сравнению с соединением титана.

Температура реакции для приготовления комплекса А обычно находится в области 50-200°C. Время реакции обычно составляет 5-25 ч, хотя эта цифра не критическая.

Полученный комплекс затем обрабатывают кислородсодержащим органическим соединением. Типичными предста-

вителями кислородсодержащих органических соединений являются эфиры, кетоны, сложные эфиры и им подобные соединения. Из них предпочтительными являются н-пропиловый эфир, н-бутиловый эфир, изоамиловый эфир, анизол, диэтилкетон и бутилацетат. Обработку комплекса А кислородсодержащим органическим соединением можно проводить в присутствии такого ароматического соединения, как бензол, используемого при приготовлении комплекса А с или без добавления свежего растворителя, такого как н-гептен, или можно проводить после первичного удаления ароматического соединения из комплекса А и добавления свежего растворителя, такого как н-гептан для замены. Желательно, чтобы температура обработки находилась в пределах минус 50- плюс 150°C. Время реакции, хотя оно и не нормируемо, обычно находится в пределах от нескольких минут до 24 ч, в течение этого времени реакционную смесь желательно перемешивать. Количество кислородсодержащего соединения находится в пределах 0,1-20 моль, желательно 0,5-5 моль на 1 моль комплекса А.

Комплекс А, обработанный кислородсодержащим органическим соединением, затем обрабатывается четыреххлористым титаном, ванадием или обоими в присутствии или отсутствии растворителя, такого как н-гептан. Такую обработку можно проводить в присутствии смеси кислородсодержащего органического соединения и растворителя, такого как н-гептан из предшествующей стадии, или ее можно проводить после замещения этой среды инертным растворителем, таким как н-гептан, путем отделения обработанного комплекса А от жидкой среды посредством декантации или фильтрации. Обработку желательно проводить при перемешивании при минус 80-плюс 80°C, желательно минус 50-плюс 30°C. Температуры выше 80°C не только понижают активность каталитической системы, полученной здесь при полимеризации, даже, если титановая компонента активизируется обработкой (выдерживания, вызревания), но также понижает стереорегулярность полиосфинов, полученных на стадии полимеризации. Время обработки обычно находится в пределах 5 мин-24 ч, хотя оно не критическое.

Количество тетрахлорида находится в пределах 0,1-20 моль, желательно 0,5-5 моль на 1 моль вначале используемого комплекса А.

После завершения обработки титановая компонента подвергается старению (выдерживанию). Титановая компонента, полученная до старения (вызревания), бывает коричневой или чернокоричневой и не проявляет почти никакой активности, когда используется либо непосредственно при полимеризации пропилена, либо в сочетании с алюминийорганическим соединением при полимеризации пропилена. Такая титановая компонента не может быть использована при полимеризации пропилена.

Когда в каталитической системе используется титановая компонента, которая получается при восстановлении четыреххлористого титана с помощью алюминийорганического соединения и старении (вызревании), то активность при полимеризации олефинов и стереорегулярность полимеров, полученных на их основе, может улучшиться. Однако активность при полимеризации и способность титановой компоненты придавать стереорегулярность еще очень не достаточна даже, если титановая компонента подвергается старению (вызреванию).

Когда титановая компонента каталитической системы подвергается старению (вызреванию), то активность каталитической системы значительно возрастает и увеличивается ее способность придавать получаемым полимерам стереорегулярность. Температуру старения (вызревания) на практике требуется поддерживать выше 30°C, желательно в области 40-90°C. Время старения в зависимости от температуры старения и обычно оно находится в пределах 30 мин-24 ч, хотя это время не критическое. Старение должно проводиться при таких условиях температуры и давления, чтобы цвет титановой компоненты превращался из коричневого в черно-пурпурный. Полученную активированную титановую компоненту каталитической системы можно использовать в состоянии суспензии или после удаления растворителя такого, как н-гептан, используемого до старения, ее можно высушить.

Активированная титановая компонента в сочетании с алюминийорганическим соединением используется в качестве каталитической системы для полимеризации пропилена.

Алюминийорганическим соединением, которое используется в сочетании с активированной титановой компонентой, может быть любое из известных алюминийорганических соединений, которые обычно используются в качестве катализаторов для полимеризации олефинов вместе с галоидами переходных металлов, такими как треххлористый титан. Каталитическую систему изобретения можно добавить к известному третьему компоненту системы, так как это делается в используемой на практике для полимеризации олефинов каталитической системе галогенида переходного металла - алюминийорганическое соединение - третий компонент.

Предпочтительными алюминийорганическими соединениями являются те, которые отвечают общей формуле



в которой R - алкильная группа или арильная группа, а X - представляет собой атом галогена. Примерами предпочтительных алюминийорганических соединений являются монохлорид диэтилалюминия, триэтилалюминий, ди-н-пропилалюминий монохлорид, три-н-бутилалюминий, диизобутилалюминий монохлорид, триизобутилалюминий или смеси их.

Мольное соотношение алюминийорганического соединения к активированной титановой компоненте обычно находится в области 1:0,1-1:100, желательны 1:0,5-1:50.

Помимо пропилена, различные типы мономеров, такие как этилен, бутен-1, пентен-1, гексен-1, 4-метилпентен-1 и их смесь могут полимеризоваться или сополимеризоваться. Реакцию полимеризации можно проводить в условиях, которые обычно используются при полимеризации. То есть температура реакции находится в области 20-200°C, желательно 50-100°C, а давление реакции находится в пределах от атмосферного до 200 атм, желательно до 100 атм. В качестве растворителя для реакции полимеризации можно использовать алифатические,

алициклические и ароматические углеводороды или их смеси. Например, желательно использовать пропан, бутан, гексан, гептан, бензол, толуол и подобные им растворители. Олефины можно заполимеризовать или сополимеризовать в условиях, свободных от растворителя, например в газовой фазе, в блоке или путем жидкофазной полимеризации. Молекулярный вес полимеров изменяется в зависимости от способа реакции, типа каталитической системы и условий полимеризации, но он может и контролироваться путем добавления водорода, алкилгалоида, диалкилцинка или другими добавками.

Все активированные титановые компоненты, полученные в примерах, окрасены в черно-пурпурный цвет.

Пример 1.

1). Приготовление комплекса А.

300 мл бензола, 34 г четыреххлористого титана, 32 г треххлористого алюминия и 5 г порошкообразного металлического алюминия загружают в четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, в атмосфере азота. Температуру содержимого колбы постепенно повышают при перемешивании до начала кипения реакционной системы с последующим поддержанием температуры кипения с применением обратного холодильника в течение приблизительно 15 ч. После завершения реакции непрореагировавшие треххлористый алюминий и металлический алюминий удаляют из реакционной системы, а полученную жидкую фазу (т.е. раствор комплекса А) вводят в склянку для жидкого катализатора и ставят на хранение. Концентрация комплекса А составляет 0,24 г/мл.

2 в). Обработка кислородсодержащим органическим соединением.

77 мл комплекса А, полученного по п. 1), загружают в четырехгорлую перегонную колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, в атмосфере азота. Затем в эту колбу при перемешивании добавляют 22 мл н-бутилового эфира. После завершения операции добавления температуру колбы постепенно повышают до 35°C с последующим перемешиванием при этой температуре в течение приблизительно 1 ч. После этого в колбу вводят 50 мл свежего н-гептана.

3 с). Обработка четыреххлористым титаном.

Реакционную систему, которая описана в п. 2 в), непрерывно перемешивают при 35°C , а затем охлаждают до 10°C , поддерживая эту температуру и в течение приблизительно 30 мин для получения осадка титанового компонента добавляют по каплям смешанный раствор 10 мл четыреххлористого титана и 50 мл н-гептана.

4 d). Старение (выдержка).

После завершения операции добавления по каплям четыреххлористого титана колбу подвергают нагреванию с повышением температуры от 10 до 65°C . Перемешивание продолжают в течение еще 2 ч. Таким образом завершают операцию старения и реакционный продукт 4 раза промывают с использованием каждый раз по 100 мл н-гептана, в результате чего получают активированный титановый компонент.

5). Полимеризация пропилена при использовании активированной титановой компоненты.

1 л гептана, 200 мг активированной титановой компоненты и 0,3 мл монохлорида диэтилалюминия вводят в автоклав, емкостью 2 л в атмосфере азота. Автоклав с азотом продувают пропиленом, а затем подают пропилен до тех пор, пока давление не достигает $0,2 \text{ кг/см}^2$, и водород до тех пор, пока давление не достигает $0,8 \text{ кг/см}^2$.

Содержимое автоклава нагревают таким образом, что температура внутри повышается до 70°C в течение 5 мин. Полимеризацию продолжают при 70°C . В процессе полимеризации непрерывно подают пропилен, так что давление реакционной системы поддерживают 5 кг/см^2 . Спустя 2 ч от начала полимеризации подачу пропилена прекращают и содержимое автоклава быстро охлаждают до 25°C . Непрореагировавший пропилен выгружают из автоклава. К содержимому добавляют 290 мл метанола и нагревают до 90°C для дезактивации полимеризации. После охлаждения автоклава его содержимое удаляют из автоклава, в который добавляют 500 мл гептана. Далее к реакционному раствору добавляют 500 мл воды и нагревают до 60°C при перемешивании для промывания полимера, а жидкую фазу отделяют декантацией. Эту методику повторяют три раза, за-

тем раствор фильтруют и высушивают при 60°C при пониженном давлении для получения 342 г белого порошкообразного кристаллического полипропилена.

Полученный полипропилен имеет характеристическую вязкость 1,64, которую измеряют в тетраметине при 135°C , объемная плотность составляет $0,42 \text{ г/мл}$. Отношение веса полимера, который остался после экстракции белого порошкообразного кристаллического полипропилена н-гептаном, к весу белого порошкообразного кристаллического полипропилена составляет 98,1%.

Количество мелких фракций с размером частиц менее 200 меш в кристаллическом полипропилене всего 1,6 вес.%, т.е. 92,9 вес.% порошкообразного кристаллического полипропилена составляют частицы размером 20-48 меш, которые проявляют очень четкое распределение по размеру (распределение по размерам достаточно узкое).

После выпаривания фильтрата получают 5 г аморфного полипропилена. Таким образом, весь полученный полимер представляет собой сумму из белого порошкообразного кристаллического полипропилена и аморфного полипропилена. Весовая пропорция кристаллического полипропилена ко всему полимерному продукту, т.е. выход порошка, составляет 98,0 вес.%. Продукт, состоящий из выхода порошка и остатка после экстракции н-гептаном, т.е. соотношение веса кристаллического полипропилена к весу всего полимера, составляет 96,1 вес.%. Активность каталитической системы при полимеризации 868 г/г-ч.

Пример 2. Пример 1 повторяют для получения комплекса А за исключением того, что используют 150 мл бензола, 150 мл н-гептана (растворитель), 17 г четыреххлористого титана, 16 г трихлорида алюминия и 2,5 г металлического алюминиевого порошка, вместо 300 мл бензола, 34 г четыреххлористого титана, 32 г трихлорида алюминия и 5 г металлической алюминиевой пудры. 154 г полученного комплекса А загружают в 500-миллилитровую четырехгорлую колбу, которая снабжена мешалкой для перегонки, в атмосфере азота. Затем готовят активированную титановую компоненту тем же способом, что и в примере 1. Ак-

тивированную титановую компоненту используют в сочетании с алюминий-органическим соединением для полимеризации пропилена тем же способом, что и в примере 1. Результаты опыта приведены в табл. 1.

П р и м е р 3. Пример 1 повторяют за исключением того, что 25 мл изоамилевого эфира используют вместо 22 мл н-бутилового эфира и четыреххлористый титан в количестве 8 мл вместо 10 мл, затем проводят полимеризацию пропилена. Результаты опыта также приведены в табл. 1.

П р и м е р 4. Пример 1 повторяют, используя 16 мл бутилацетата вместо 22 мл н-бутилового эфира в качестве кислородсодержащего органического соединения. Затем проводят полимеризацию пропилена. Результаты опыта приводятся в табл. 1.

П р и м е р 5. Пример 1 повторяют для получения активированной титановой компоненты за исключением того, что вместо 22 мл н-бутилового эфира в качестве кислородсодержащего органического соединения используют 4,5 мл анизол. Активированную титановую компоненту, полученную таким образом, используют для полимеризации этилена.

1 л гептана, 100 мг активированной титановой компоненты и 0,3 мл триизобутилалюминия вводят в автоклав емкостью 2 л в атмосфере азота. Автоклав продувают водородом для вытеснения азота, затем подают водород при давлении вплоть до 3 кг/см², этилен под давлением 5 кг/см². Содержимое автоклава нагревают до тех пор, пока внутренняя температура не повышается до 85°C в течение 5 мин, и при этой температуре продолжают реакцию полимеризации. В процессе полимеризации этилен непрерывно подают под давлением, несмотря на то, что внутреннее давление поддерживают 8 кг/см². Спустя 3 ч после начала реакции подачу этилена прекращают, и содержимое автоклава быстро охлаждают до 25°C. Непро-
реагировавший этилен быстро выгружают из автоклава. Затем 290 мл метанола добавляют к содержимому, которое затем нагревают и поддерживают при 90°C в течение 30 мин для дезактивации полимеризации. После охлаждения содержимое выгружают из автоклава и

добавляют 50 мл гептана. К смеси добавляют 500 мл воды, которую нагревают до 60°C, и перемешивают для промывания. Затем удаляют водную фазу из смеси. Методику повторяют три раза, фильтруют, сушат при 60°C при пониженном давлении с получением 376 г белого порошкообразного кристаллического полиэтилена.

Полученный таким образом порошкообразный полиэтилен имеет характеристическую вязкость 1,86, объемную плотность 0,44 г/мл и остаток от экстракции в н-гептана 99,3 вес.%. Полимеризационная активность каталитической системы 1257 г/г.ч. Содержание мелких фракций в порошкообразном полиэтилене (размер частиц менее 200 меш) 0,7 вес.%.
П р и м е р 6. Пример 1 повторяют для получения активированной титановой компоненты. Однако вместо 22 мл н-бутилового эфира используют 13 мл диэтилкетона в качестве кислородсодержащего органического соединения. Затем методику полимеризации примера 5 повторяют для полимеризации этилена, используя полученную активированную титановую компоненту. Результаты опыта приведены в табл. 2.

П р и м е р 7-9. Пример 1 повторяют, используя температуры от минус 5°C (пример 7), 30°C (пример 8) и 70°C (пример 9) вместо 10°C при добавлении четыреххлористого титана, как в стадии 3) примера 1, в результате чего получают активированные титановые компоненты. Эти активированные титановые компоненты используют при полимеризации пропилена таким же способом, как в примере 1. Результаты опыта приведены в табл. 3.

Сравнительный пример 1. Пример 1 повторяют, однако вместо температуры 10°C, которую использовали при добавлении четыреххлористого титана, используют температуру 90°C таким же способом, как в стадии 3) примера 1, в результате чего получают активированную титановую компоненту черного-коричневого цвета. Затем, используя приготовленную таким образом активированную титановую компоненту, запolyмеризовали пропилен таким же способом, как в примере 1. Результаты опыта приведены в табл. 3.

П р и м е р 10. Пример 1 повторяют, используя вместо четыреххлорис-

того титана четыреххлористый ванадий в стадии 3) примера 1 для получения активированной титановой компоненты. Затем повторяют пример 5, используя приготовленную таким образом титановую компоненту, для полимеризации этилена. Результаты опыта приведены в табл. 4.

Пример 11-13. Пример 1 повторяют, используя температуры вызревания (старения) 25°C (пример 11), 40°C (пример 12) и 90°C (пример 13), вместо 65°C для приготовления трех видов активированных титановых компонентов соответственно. Пропилен заполимеризовали таким же способом, как в примере 1, используя вышеназванные три вида активированных титановых компонент соответственно. Результаты опыта приведены в табл. 6.

Сравнительный пример 2. Пример 1 повторяют, используя вместо температуры вызревания 65°C и времени вызревания 2 ч, температуру вызревания 10°C и время 5 ч, в результате чего получают активированную титановую компоненту (коричневого цвета). Приготовленную таким образом активированную титановую компоненту используют для полимеризации пропилена таким же способом, как в примере 1. Результаты опыта приведены в табл. 5.

Сравнительные примеры 3-5 и пример 15. Чтобы обеспечить эффективное вызревание (старение), которое является последней стадией получения активированной титановой компоненты, готовят в соответствии с методами А и Б, описанными в примерах 1 и 2 известного решения [2], два вида титановых компонент.

Метод А. 30 мл четыреххлористого титана и 120 мл н-гептана загружают в четырехгорлую колбу перегонки объемом 500 мл, снабженную мешалкой, в атмосфере азота. Содержимое охлаждают до 5°C, несмотря на то, что перемешивание проводят со скоростью 150 об./мин. После чего в колбу добавляют раствор из 35 мл монохлорида диэтилалюминия, растворенного в 90 мл н-гептана, с постоянной скоростью в течение 4 ч, сохраняя температуру 5°C. После завершения добавления перемешивание продолжают при 5°C еще более 2 ч для завершения реакции. Полученный коричневый осадок

титановой компоненты промывают пять раз при 25°C, каждый раз порцией из 100 мл н-гептана без вызревания (старения). Полученная титановая компонента - невыдержанная (невызревшая) титановая компонента Н.

Метод Б. Методику метода А повторяют вплоть до стадии промывания, в результате чего получают осадок титановой компоненты. Осадок постепенно нагревают до 90°C без перемешивания и выдерживают при 90°C без перемешивания в течение 4 ч, затем промывают пять раз порциями н-гептана в количестве по 100 мл при 25°C. Полученная активированная титановая компонента пурпурного цвета - выдержанная титановая компонента Н.

Далее готовят два вида активированных титановых компонент (методы С и Д).

Метод С. Методику примера 1 повторяют вплоть до стадии выдерживания, в результате чего образовался осадок титановой компоненты. Полученную таким образом титановую компоненту промывают пять раз при 25°C порциями по 100 мл н-гептана без выдерживания. Полученная коричневая титановая компонента - невыдержанная титановая компонента М.

Метод Д. Методику примера 1 повторяют вплоть до стадии выдерживания для образования осадка титановой компоненты. Полученный таким образом осадок постепенно нагревают до 90°C при перемешивании и выдерживают при 90°C при перемешивании более 4 ч. После этого титановую компоненту промывают при 25°C пять раз порциями по 100 мл н-гептана для получения пурпурной активированной титановой компоненты - выдержанной титановой компоненты М.

Вышеназванные четыре вида титановых компонент используют вместо активированной титановой компоненты примера 1 для полимеризации пропилена тем же способом, что и в примере 1. Результаты опыта приведены в табл. 7.

Пример 16. Используя активированную титановую компоненту, приготовленную в примере 1, проводят блочную полимеризацию пропилена, т.е. 100 мг активированной титановой компоненты и 0,3 мл монохлорида диэтил-

алюминия, диспергированного в 30 мл гептана, загружают в автоклав объемом 6 л в атмосфере азота. Азот из автоклава удаляют (откачивают) посредством вакуумного насоса, а затем в автоклав подают 2 л водорода и 2,5 кг пропилена. Содержимое автоклава нагревают до тех пор, пока температура внутри его не повысилась до 60°C в течение 10 мин, при этой температуре проводят полимеризацию. Спустя 5 ч после полимеризации добавляют 20 мл метанола, содержимое перемешивают еще в течение 10 мин для разложения катализатора. После охлаждения автоклава содержимое его выгружают и высушивают при 60°C при пониженном давлении до получения 1120 г белого порошкообразного кристаллического полипропилена.

Полученный таким образом белый кристаллический полипропилен имеет характеристическую вязкость 2,10, объемную плотность 0,43 г/см³, индекс 94,1%. Содержание мелких фракций (менее 200 меш) составляет 1,5%. Полимеризационная активность каталитической системы составляет 2240 г/г·ч.

Пример 17. Пример 1 повторяют для получения активированного титанового компонента, однако в качестве кислородсодержащего органического соединения используют 25 мл

изоамилового эфира вместо 20 мл н-бутилового эфира, а вместо обработки при 35°C ее в данном случае проводят с использованием кислородсодержащего соединения при 150°C. При полимеризации вместо активированного титанового соединения, использованного в ходе проведения эксперимента примера 1, применяют активированное титановое соединение. Результаты эксперимента сведены в табл. 8.

Пример 18. По примеру 17 получают активированное титановое соединение, однако вместо 25 мл изоамилового эфира используют 22 мл н-бутилового эфира, а в процессе полимеризации пропилен повторяют по примеру 17, причем обработку проводят при -50°C.

Результаты эксперимента приведены в табл. 8.

Примеры 19 и 20. По примеру 1 получают активированный титановый компонент, однако вместо 80°C поддерживают температуру кипения с обратным холодильником 50°C для примера 19 и 200°C для примера 20. Для полимеризации пропилен повторяют процесс полимеризации по примеру 1, однако вместо активированного титанового компонента применяют активированные титановые компоненты.

Результаты экспериментов приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Кислородсодер- жащее органиче- ское соединение		Четыреххлорис- тый титан		Результаты полимеризации		Аналитический результат для порошкообразного полипропилена			
	Соеди- нение	Количество добавленно- го, мл	Температу- ра при до- бавлении, °C	Количест- во добав- ленного, мл	Выход по- рошко- образно- го крис- талличес- кого по- липропи- лена, г	Выход аморф- ного поли- пропи- лена, г	Активность при полиме- ризации, г/г.ч	Остаток при эк- стракции н-гепта- ном, вес. %	Содержа- ние час- тиц разме- ра 20-40 мик- рон, вес. %	Содержа- ние мел- ких фрак- ций, вес. %
1	н-Бути- ловый эфир	22	10	10	342	5	868	98,1	92,7	1,6
2	н-Бути- ловый эфир	22	10	10	337	5	855	98,3	93,3	0,9
3	Диизо- амиловый эфир	25	10	8	303	4	768	98,0	90,5	1,2
4	Бутил- ацетат	16	10	10	286	4	725	98,2	91,6	0,8

1014465

16

Т а б л и ц а 2

Т а б л и ц а 2

При- мер	Кислородсодержащее органическое соеди- нение		Четыреххлористый титан		Результаты полимеризации			Аналитические ре- зультаты по порош- кообразному полиэти- лену
	Соединение	Количество добавленно- го, мл	Температу- ра добав- ления, °С	Количество добавлен- ного, мл	Выход порошко- образно- го кристал- лического полиэти- лена, г	Выход воско- образ- ного по- лиэтиле- на, г	Полимеризаци- онная активность, г/г.ч	
5	Анизол	4,5	10	10	376	1	1257	0,7
6	Диэтил- кетон	13	10	10	311	1	1040	0,5

17

1014465

18

Т а б л и ц а 3

При- мер	Кислородсодержащее органическое соединение		Четыреххлористый титан		Результаты полимеризации				Аналитические результаты по порошкообразному полипропилену	
	Соедине- ние	Количество добавления	Температу- ра добав- ления, °С	Количество добав- ленного кри- сталлического полипропилена	Выход по- рошкооб- разного кристалли- ческого по- липропилена	Выход аморфно- го поли- пропиле- на	Актив- ность при по- лиме- риза- ции, г/г.ч	Остаток экстрак- ции н-геп- таном, вес. %	Содержание мелких фрак- ций (менее 200 меш) вес. %	Индекс, вес. %
7	н-Бутило- вый эфир	12	-5	10	353	6	898	98,3	1,5	
8	н-Бутило- вый эфир	22	30	10	288	4	730	98,1	1,3	
9	н-Бутило- вый эфир	22	70	10	134	9	358	93,5	1,1	
Средний- тепловой пример 1	н-Бутило- вый эфир	22	90	10	Почти никакой активности при полимеризации					

Т а б л и ц а 4

При- мер	Кислородсодержа- щее органическое соединение		Четыреххлористый ванадий		Результаты полимер- изации			Аналитические результаты порошкообразного поли- этилена	
	Соедине- ние	Кол-во до- бавленно- го, мл	Температура добавления, °C	Кол-во добавлен- ного, мл	Выход по- рошкооб- разного кристалли- ческого по- лиэтилена, г	Выход воско- образ- ного полиэти- лена, г	Актив- ность при поли- меризации, г/г.час	Содержание мелких фракций (менее 200 меш), вес. %	

10 н-Бути-
ловый
эфир

0,6

693

1

207

10

10

22

19

Т а б л и ц а 5

При- мер	Четыреххлористый титан		Вызревание		Результаты полимеризации			Аналитические резуль- таты по порошкообраз- ному полипропилену		1 Индекс, вес. %
	Температу- ра при до- бавлении, °C	Кол-во до- бавлен- ного, мл	Температу- ра, °C	Время, ч	Выход порош- кооб- разного кристал- лическо- го поли- пропи- лена, г	Выход аморф- ного поли- пропи- лена, г	Активность при поли- меризации, г/г.ч	Остаток при экст- ракции н-гепта- ном, вес. %	Содержание мелких фрак- ций (менее 200 меш), вес. %	

11 10 10 25 2 55 4 148 93,8 1,5 87,4

12 10 10 40 2 245 4 623 97,3 1,3 95,7

13 10 10 90 2 350 5 888 98,2 0,8 96,8

Сравни-
тельный
пример 2 10 10 10 5

Никакой активности при полимеризации

1014465

20

Т а б л и ц а 6

Пример	Получение комплекса А, моль реагентов					Обработка комплекса А, моль реагентов		
	Ti	TiCl ₄	Al	AlCl ₃	C ₆ H ₆	Ti в виде комплекса А	Кислород- содержащее органическое соединение	TiCl ₄ или VCl ₄
1	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
2	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
3	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,09	1,82
4	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,05	2,27
5	1	1	1,03	1,34	18,75	1	1,04	2,27
6	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,08	2,27
7	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
8	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
9	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
Сравнитель- ный 1	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
10	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
11	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
12	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
13	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
Сравнитель- ный 2	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27
5	1	1	1,03	1,34	18,75	1	3,26	2,27

Продолжение табл. 6

Получение комплекса А, моль реагентов					Обработка комплекса А, моль реагентов		
Пример	Ti	TiCl ₄	Al	AlCl ₃	C ₆ H ₆	Ti в виде комплекса А	Кислород- содержащее органическое соединение TiCl ₄ или VCl ₄
3	1	1*	-	1,01**			
4	1	1*	-	1,01**			

*) TiCl₃**) AlEt₂Cl

Т а б л и ц а 7

Сравнитель- ный пример	Титановая компонента	Результаты полимеризации			Аналитические результаты по порошкообразному полипропи- лену		индекс вес. %
		Выход по- рошкооб- разного кристалли- ческого по- липропилена, г	Выход аморф- ного по- липропи- лена, г	Активность при полимери- зации, г/г.ч	Остаток при экс- трак- ции н- гепта- ном, вес. %	Количество мелких фрак- ций (менее 20 меш), вес. %	
3	Невыдержанная Н	54	10	160	91,8	4,3	61,7
4	Выдержанная Н	79	9	220	93,9	1,3	83,7
5	Невыдержанная М	Почти никакой активности при полимеризации					
При- мер 15	Выдержанная М	352	5	893	98,3	1,9	96,9

1014465

24

Т а б л и ц а 8

25

1014465

Т а б л и ц а 8										
При- мер	Кислородсодержащее органическое соединение		Результаты полимеризации				Результаты анализа порош- кообразного полипропилена, вес. %			Индекс 1, вес. %
	Соедине- ние	Добавляе- мое коли- чество, мл	Темпера- тура, °С	Выход		Поли- мериза- ционная активность, г/г.ч	н-гепта- новый экстракт- ционный остаток	Содержа- ние час- тиц раз- мерами 20- 40 меш	Содержа- ние порош- ка	
				порош- кооб- разного кристал- личес- кого поли- пропиле- на, г	аморф- ного поли- пропи- лена, г					
17	Диизо- амило- вый эфир	25	150	340	5	863	98,1	90,4	1,5	96,8
18	н-Бутило- вый эфир	22	50	305	4	773	97,8	91,3	1,2	96,3

26

При- мер	Получение комплекса А	Результаты полимеризации		
	Температу- ра, °С	Выход по- рошкообраз- ного кристал- лического поли- пропилена, г	Выход аморфного поли- пропиле- на, г	Полиме- ризацион- ная актив- ность, г/г, ч
19	50	342	5	868
20	200	345	6	875

Продолжение табл. 9

При- мер	Результаты анализа порошкообразного полипропилена, вес. %			Индекс I, вес. %
	н-гептано- вый экстрак- ционный оста- ток	содержание частиц размера- ми 20-40 меш	содержание порошкооб- разного ком- понента	
19	98,3	92,2	1,0	96,7
20	98,2	93,4	0,9	96,8

Редактор С.Патрушева Составитель В. Теплякова
Техред К.Мыцьо Корректор В.Бутяга

Заказ 3042/68 Тираж 535 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