



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 111 975** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 08 F 110/06, 4/65**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 3397401/04, 12.08.1981

(30) Приоритет: 13.08.1980 IT 24141 A/80

(46) Дата публикации: 27.05.1998

(56) Ссылки: SU, авторское свидетельство, 403193,
кл. C 08 F 4/64, 1973.

(71) Заявитель:

Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(72) Изобретатель: Сандро Пароди[IT],

Роберто Ноччи[IT], Умберто

Джаннини[IT], Энрико Барбе[IT], Умберто
Ската[IT]

(73) Патентообладатель:

Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в промышленности пластмасс. Пропилен полимеризуют в присутствии триалкилалюминия, фенилтриэтоксисилана и твердого титан-магниевого компонента.

Последний получают взаимодействием безводного хлорида магния с диизобутилфталатом или динеопентилфталатом и тетрахлоридом титана. 5 табл.

RU 2 1 1 1 9 7 5 C 1

RU 2 1 1 1 9 7 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 111 975** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 110/06, 4/65**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 3397401/04, 12.08.1981

(30) Priority: 13.08.1980 IT 24141 A/80

(46) Date of publication: 27.05.1998

(71) Applicant:
Montell Teknologzhi Kompani B.V. (NL)

(72) Inventor: **Sandro Parodi[IT],
Roberto Nochchi[IT], Umberto
Dzhannini[IT], Ehnriko Barbe[IT], Umberto
Skata[IT]**

(73) Proprietor:
Montell Teknologzhi Kompani B.V. (NL)

(54) **METHOD OF PREPARING POLYPROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: plastic materials industry.
SUBSTANCE: propylene is polymerized in the presence of trialkyl aluminium, phenyl triethoxysilane and solid titanium-magnesium

component. The latter is prepared by reacting anhydrous magnesium chloride with diisobutyl phthalate or dineopentyl phthalate and titanium tetrachloride.
EFFECT: more efficient preparation. 5 tbl

RU 2 1 1 1 9 7 5 C 1

RU 2 1 1 1 9 7 5 C 1

Настоящее изобретение касается способа получения полипропилена полимеризацией пропилена, в частности полимеризации олефинов формулы $CH_2 = CHR$, где R представляет собой алкил с содержанием 1-4 атома углерода, или арил, и смесей этих олефинов с этиленом.

Процесс проводится в присутствии водорода и каталитической системы. Известные высокоактивные и высоко стереорегулярные катализаторы полимеризации пропилена и высших олефинов получают путем химического взаимодействия алкилалюминиевого соединения, частично образующего комплекс с соединением, являющимся донором электронов (внешним донором), с твердым компонентом, состоящим из титанового соединения и соединения, являющегося донором электронов (внутренний донор), нанесенного на галогенид магния в активной форме.

Примеры этих катализаторов даны в британском патенте N 1559194 и в бельгийском патенте N 868682.

Ближайшим аналогом настоящего изобретения является патент СССР 403193. С1. С 08 F 464 публ. 19.10.1973, в котором описан процесс полимеризации C_3-C_8 альфа-олефинов, в частности, в массе при температуре от -80 до $+150^\circ C$ с использованием катализатора, который включает представляющее собой алюминийорганическое соединение, в частности продукт взаимодействия триалкилалюминия с электронодонором, и титановый компонент, представляющий собой галоидное соединение Ti на тонкодисперсном диалогениде магния.

Каталитическая система, соответствующая настоящему изобретению, включает продукт реакции следующих компонентов:

а) триалкилалюминиевого или алкилалюминиевого соединения, содержащего 2 или более атома алюминия, связанных друг с другом через кислородный или азотный атомы или через группы SO_4 или SO_3 ;

б) кремниевого соединения, содержащего одну или более чем одну из следующих связей Si-OR, Si-OCOR или Si-NR₂ (где R-группа гидрокарбила);

с) твердого вещества, включающего в качестве носителя безводный диалогенид магния в его активной форме, и нанесенный на него галогенид титана или галоидалкоголят титана, и соединение, являющееся донором электронов, выбранное из следующих групп соединений:

1) сложные моно- и полиэферы насыщенных поликарбоновых кислот, в которых по меньшей мере одна из карбонильных групп сложного эфира связана с третичным или четвертичным углеродным атомом либо с линейной или разветвленной углеродной цепью, включающей не менее четырех углеродных атомов;

2) сложные моно- и полиэферы насыщенных поликарбоновых кислот, в которых две карбоксильные группы связаны с соседними образующими двойную связь атомами углерода, и в которых по меньшей мере один из гидрокарбильных радикалов R групп COOR представляет собой

разветвленную ненасыщенную группу, содержащую от 3 до 20 атомов углерода, или представляет собой арил либо арилалкил с содержанием от 6 до 20 атомов углерода;

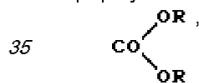
3) сложные моно- и диэферы ароматических бикарбоновых кислот, в которых группы COOH находятся в орто-положении, и в которых по меньшей мере один из гидрокарбильных радикалов R групп COOR включает от 3 до 20 атомов углерода;

4) сложные моно- и полиэферы ароматических оксисоединений, включающих не менее двух гидроксильных групп в орто-положении;

5) сложные эфиры ароматических оксикислот, в которых по меньшей мере одна гидроксильная группа находится в орто-положении по отношению к карбоксильной группе;

6) сложные эфиры насыщенных или ненасыщенных карбоновых кислот, в которых по меньшей мере один из гидрокарбильных радикалов R и R' группы COOR', представляет собой насыщенную или ненасыщенную разветвленную группу, содержащую от 3 до 20 атомов углерода, или представляет собой группу арилалкила с содержанием от 7 до 20 атомов углерода, или же R является группой арила с содержанием от 3 до 20 атомов углерода, связанной с карбонильной группой сложного эфира прямой связью или через метиленовую группу, и в которой R' содержит от 3 до 20 атомов углерода, когда он представляет собой линейный гидрокарбильный радикал;

7) сложные эфиры карбоновой кислоты формулы



в которой по меньшей мере один из радикалов R, имеющих одинаковые или различные значения, представляет собой гидрокарбил с содержанием от 3 до 20 атомов углерода.

Типичными сложными эфирами, используемыми для получения компонента с), являются следующие соединения, представленные в табл. I и II.

Предпочтительными соединениями являются сложные эфиры малеиновой, триметилуксусной, метакриловой, карбоновой и фталевой кислот.

Как уже указывалось, сложные эфиры поликарбоновых кислот могут кроме групп сложного эфира содержать также неэтерифицированные группы COOH.

При получении компонента с) сложные эфиры контактируют с активным диалогенидом магния или соединениями, являющимися его предшественниками как предварительно полученными соединениями, или же сложные эфиры могут быть получены непосредственно в зоне рабочего процесса посредством известных реакций, например, посредством реакции этерификации между спиртом или алкоголятом и арилгалогенидом, или же между ангидридом либо сложным эмиэфиром поликарбоновой кислоты со спиртом, или посредством реакции трансэтерификации. Сложные эфиры могут использоваться также в смеси с другими известными внутренними донорами.

Активные безводные диалогениды

магния, образующие основной носитель компонента с), являются дигалогенидами, показывающими в рентгеновском спектре порошкообразного компонента с) уширение, составляющее по меньшей мере 30% от самой яркой дифракционной линии, которая обнаруживается в спектре соответствующего дигалогенида, имеющего удельную поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$, или же они являются дигалогенидами магния, показывающими рентгеновский спектр порошкообразного продукта, в котором указанная самая яркая дифракционная линия заменена ореолом с максимумом интенсивности, смещенным относительно межплоскостного расстояния самой яркой линии; и/или они являются дигалогенидами магния, имеющими удельную поверхность более $3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Измерение удельной поверхности дигалогенидов магния осуществляется на компоненте с) после обработки кипящим TiCl_4 в течение двух часов. Полученное значение рассматривается как удельная поверхность дигалогенида магния.

Очень активные формы дигалогенидов магния - это такие формы, которые показывают рентгеновский спектр порошка, в котором самая яркая дифракционная линия, обнаруживаемая в спектре, соответствующего галогенида с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$, имеет относительно слабую яркость и имеет уширение до образования ореола; и такие формы, в которых самая яркая линия заменена ореолом, имеющим максимум интенсивности (яркости), смещенный относительно межслоевого расстояния самой яркой линии дифракции. Обычно удельная поверхность указанных выше форм составляет более $30 - 40 \text{ м}^2/\text{г}$, и особенно часто составляет от 100 до $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Активные формы - это такие формы, которые получены из указанных форм путем обработки компонента с) в инертном углеводородном растворителе и показывают четкие дифракционные линии рентгеновского спектра вместо ореолов.

Четкая, самая яркая дифракционная линия этих форм показывает в любом случае уширение не менее 30% относительно соответствующей дифракционной линии дигалогенида магния, имеющего удельную поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Предпочтительными дигалогенидами магния являются дихлорид и дибромид магния. Содержание воды в дигалогенидах обычно менее 1 мас. %.

Под галогенидами титана и галоидалкоголятами титана и сложными эфирами, нанесенными на активный дигалогенид магния, имеются в виду указанные выше соединения, которые могут химически и физически фиксироваться на носителе, и которые не выделяются из компонента с) при обработке этого компонента кипящим 1,2-дихлорэтаном в течение двух часов.

Компоненты а), б), и с) при изготовлении катализатора реагируют друг с другом в любом порядке, однако желательно, чтобы компоненты а) и б) предварительно смешивались до контактирования с компонентом с).

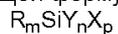
Компонент с) может быть предварительно смешан с любым компонентом а) и/или б). Предварительное смешивание компонента а)

с компонентом б) осуществляется при температуре обычно в пределах от комнатной до температуры, используемой в процессе полимеризации.

Предварительная реакция компонента с) с компонентом б) также может протекать при повышенных температурах. Соединение б) может также вводиться и реагировать с компонентом с) как таковое. Компонент б), принимающий участие в реакции, находится в молярном отношении к галогенированному титановому соединению, нанесенному на компонент с), не менее 1, и в молярном отношении к алкилалюминиевому соединению как компоненту а), не менее 20, и предпочтительно в пределах от 0,05 до 0,3.

В компоненте с) молярное отношение дигалогенида магния к нанесенному на него галогенированному титановому соединению, составляет от 1 до 500, и молярное отношение указанного галогенированного титанового соединения к донору электронов, нанесенному на дигалогенид магния, составляет от 0,1 до 50.

Кремниевые соединения, входящие в состав компонента б), включают соединения общей формулы:



в которой

R - алкил, алкенил, арил, арилалкил, циклоалкил, с содержанием 1-20 атомов углерода;

X группа - OR' , $-\text{OCOR}'$, $-\text{NR}'_2$, где R' имеет либо то же значение, что R, либо отличное от него значение;

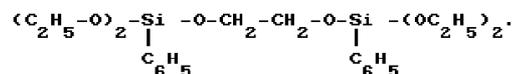
X - атом галогена или водорода, либо группа $-\text{OCOR}''$, $-\text{NR}''_2$, где R'' имеет либо то же значение, что R', либо отличное от него значение;

m, n и p представляют собой целые числа, имеющие соответственно значения:

m - в пределах от 0 до 3; n в пределах от 1 до 4, и p в пределах от 0 до 1; и $m + n + p = 4$.

Другие кремниевые соединения, которые могут использоваться в компоненте б), представляют собой соединения, в которых два или более атома кремния связаны друг с другом через атомы кислорода или азота.

Примерами таких соединений являются гексаэтоксидисилоксан, симметричный дифенилтетраэтоксидисилоксан



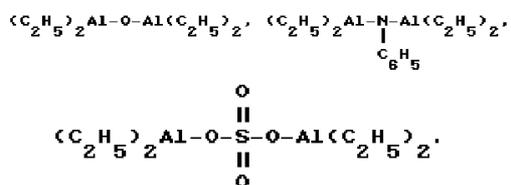
Предпочтительными кремниевыми соединениями являются следующие: фенилалкоксисиланы, такие как фенилтриэтоксисилан или триметоксисилан, дифенилдиметоксисилан и диэтоксисилан, монохлорфенилдиэтоксисилан, алкилалкоксисиланы, такие как этилтриэтоксисилан, этилтриизопропоксисилан.

Примерами других пригодных для данной цели соединений являются следующие: хлортриэтоксисилан, ацетокситриэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, бутилтриэтоксисилан, трифенилмоноэтоксисилан, фенилтрициклоэтоксисилан, фенилдиэтоксидиэтиламиносилан, тетрафеноксисилан или тетраалкоксисиланы, такие как тетраметоксисилан.

Кремниевое соединение может быть также получено непосредственно в зоне рабочего процесса в результате химического взаимодействия, например, галогенированного кремниевого соединения, такого как SiCl₄, со спиртом или алкоголятом магния или алюминия.

В катализаторах, соответствующих данному изобретению, кремниевое соединение присутствует в связанном состоянии в твердом продукте реакции различных образующих катализатор компонентов, при молярном отношении кремниевого соединения к галогенированному титановому соединению более 0,5 и обычно в пределах от 0,1 до 5.

Алкилалюминиевые соединения, составляющие компонент а), включают триалкилы алюминия, например триэтилалюминий, триизобутилалюминий, триизопропилалюминий, и соединения, содержащие два или более атома алюминия, связанные друг с другом через гетероатомы, например:



Как уже указывалось, для данной цели пригодны также алкилалюминиевые соединения, в которых атомы алюминия связаны друг с другом через такие группы как SO₄ или SO₃.

Алкилалюминиевые соединения могут использоваться в смеси с алкилгалогенидами алюминия, такими как AlEt₂Cl (Et-этил).

Компонент с) получается согласно уже известным способам.

Один из этих способов заключается в совместном измельчении галогенида магния с соединением, являющимся донором электронов, соответствующим настоящему изобретению, до тех пор пока не будет получен рентгеновский спектр измельченного продукта указанных выше модификаций, характеризующий спектр дигалогенида магния, и в последующем химическом взаимодействии измельченного продукта с титановым соединением.

Способы приготовления данного типа описаны в британском патенте N 1559194.

Аналогичные способы приготовления описаны в патентах США N 4107413, 4107414 и 4107415.

Другой способ заключается в химическом взаимодействии продукта присоединения галогенида магния со спиртом с титановым соединением в присутствии соединения, являющегося донором электронов, не содержащего активных атомов галогена. Данный способ описан в бельгийском патенте N 868682.

Согласно следующему способу, который описан в опубликованной немецкой патентной заявке N 3022738, продукт присоединения дигалогенида магния со спиртом химически взаимодействует в жидком состоянии с галогенированным титановым соединением и соединением, являющимся донором электронов.

Другие способы описаны в

опубликованной немецкой патентной заявке N 2924029, в патенте США N 4220554 и итальянской патентной заявке N 27261/79.

Следующий способ заключается в совместном измельчении дигалогенида магния, галогенированного титанового соединения и соединения, являющегося донором электронов, до активации дигалогенида магния и обработке суспензии измельченного продукта в галогенированном углеводороде, таком как 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, хлорид метилена, гексахлорэтан.

Обработка суспензии осуществляется при температуре в пределах от 40°C до точки кипения галогенированного углеводорода в течение времени обычно в пределах от 1 до 4 ч.

Согласно следующему способу, пористый носитель, такой как SiO₂ или Al₂O₃, имеющий низкое содержание групп OH (предпочтительно менее 1 вес.%), пропитывается жидким продуктом присоединения дигалогенида магния со спиртом; затем этот носитель обрабатывается избытком TiCl₄, содержащим растворенное соединение, являющееся донором электронов, согласно способу, описанному, например, в немецкой патентной заявке N 3022728 и в бельгийском патенте N 868682.

Во всех указанных выше способах конечный продукт содержит дигалогенид магния, присутствующий в его активной форме, как указано выше.

Другие известные способы, обеспечивающие получение дигалогенида магния в его активной форме или титансодержащего дигалогенида магния, в котором дигалогенид присутствует предпочтительно в его активной форме, основаны на следующих реакциях:

реакция реактива Гриньяра или соединения MgR₂ (где R-группа гидрокарбила) или комплексов указанных соединений MgR₂ с триалкилалюминием, с галогенирующими агентами, такими как AlX₃ или AlR_mX_n (где X - галоген, R - гидрокарбил, m + n = 3), SiCl₄ или HSiCl₃;

реакция реактива Гриньяра с силанолом или полисилоксаном, H₂O или спиртом и последующая реакция с галогенирующим агентом или с TiCl₄;

реакция магния со спиртом или галогенирующей кислотой или же реакция магния с гидрокарбилгалогенидом и спиртом;

реакция MgO с Cl₂ или AlCl₃;

реакция MgX₂ • n H₂O (X - галоген) с галогенирующим агентом для TiCl₄;

реакция моно- или диалкоголятов магния или карбоксилатов магния с галогенирующим агентом.

Галогениды титана или галогеналкоголята титана включают, в частности, тетрагалогениды титана, тригалогениды титана и тригалогеналкоголята титана. Предпочтительными соединениями являются: TiCl₄, TiBr₄, 2,6-диметилфенокситрихлоритан.

Тригалогениды титана получают согласно известным способам, например, путем восстановления TiCl₄ алюминием или металлоорганическим алюминиевым соединением с водородом.

В случае использования тригалогенидов титана с целью улучшения характеристик

катализатора желательно осуществлять окисление титана. Даже если оно неполное, либо в процессе, либо после получения компонента с).

Для этой цели можно использовать галогены, галогениды на основе йода.

Предпочтительными катализаторами являются такие, в которых: компонент с) получается из $MgCl_2$, $TiCl_4$ и сложных эфиров малеиновой тетраметилуксусной и фталевой кислот; и в которых: компонент б) представляет собой фенил или этилтриэтоксисилан, или дифенилдиметокси, или диэтоксисилан.

Компонент а) представляет собой триалкилалюминий, например триэтилалюминий или триизобутилалюминий.

Компонент с) получается согласно способам, описанным в британском патенте N 1559194, бельгийском патенте N 868682, опубликованной немецкой патентной заявке N 2924029, патенте США N 4220554, итальянской патентной заявке 27261/79 или опубликованной немецкой патентной заявке N 3022738.

Предпочтительный способ получения компонента с) включает также совместное измельчение $MgCl_2$, $TiCl_4$ и сложного эфира и обработку этого измельченного продукта галогенированным углеводородом, таким как 1,2-дихлорэтан.

Катализаторы, соответствующие настоящему изобретению, используются для полимеризации альфа-олефинов, согласно известным способам, то есть путем полимеризации в жидкой фазе, либо в присутствии, либо в отсутствии инертного углеводородного растворителя, либо в газовой фазе, а также путем комбинирования, например, этапа полимеризации в жидкой фазе с этапом в газовой фазе.

Обычно температура процесса составляет от 40 до 160°C, предпочтительно от 60 до 90°C, и процесс протекает либо при атмосферном, либо при повышенном давлении.

Что касается регулирования молекулярного веса, то в качестве этого регулятора используется водород или другие регуляторы известного типа.

Данные катализаторы особенно пригодны для полимеризации пропилена, бутена-1, стирола, 4-метилпентена. Эти катализаторы могут также использоваться согласно известным способам для полимеризации смесей пропилена и этилена, с целью получения модифицированных полипропиленов, имеющих повышенную стойкость к ударному воздействию при низких температурах (так называемые блок-сополимеры пропилена и этилена) или же с целью получения неупорядоченных кристаллических сополимеров пропилена с небольшим содержанием этилена.

Нижеследующие примеры даны лишь для иллюстрации, но не для ограничения сферы действия данного изобретения.

Примеры 1-10.

В автоклав из нержавеющей стали, общим объемом 3 л, снабженный магнитной мешалкой и термопарой, термически стабилизированный при 60°C, и выдержанный при этой температуре под давлением, создаваемым атмосферой азота, вводят 1000 мл суспензии в дегазированном и безводном

н-гептане, содержащем 5 ммоль триэтилалюминия, фенилтриэтоксисилана (PES) и твердого компонента катализатора, соответствующего примеру 1 итальянской патентной заявки 27261/79, но с использованием вместо этилбензоата, сложных эфиров, перечисленных в табл. I, с одновременной подачей пропилена. Полученные таким образом компоненты катализатора показывают рентгеновский спектр порошка, в котором самая яркая линия дифракции, относящаяся к спектру $MgCl_2$, имеющему удельную поверхность 1 м²/г, имеет относительно пониженную яркость и имеет уширение с образованием ореола.

Автоклав закрывают и затем в него вводят водород до достижения давления 0,2 атмосферы, температуру доводят до 70°C, и одновременно вводят пропилен до достижения общего давления 7 атмосфер.

В процессе полимеризации давление поддерживается постоянным за счет непрерывной подачи мономера. По прошествии четырех часов полимеризация прекращается за счет быстрого охлаждения и дегазации суспензии полимера. Полимер отделяют от растворителя путем фильтрации, и затем его высушивают в потоке горячего азота при 70°C. Полимер, растворенный в фильтрате, извлекают, взвешивают, и добавляют к полимеру, растворимому в кипящем н-гептане, для расчета индекса изотактичности полимера (1.1).

В нижеследующей табл. I даются количество используемого компонента катализатора и содержание титана в этом компоненте, молярное отношение фенилтриэтоксисилана к триэтилалюминию, выход полимера относительно введенного компонента катализатора, индекс изотактичности полимера (1.1), удельная поверхность твердого компонента катализатора и истинная вязкость, измененная в тетралине при температуре 135°C.

Пример 11.

Процесс осуществляют таким же образом, как и в примере 8, при тех же условиях полимеризации, что описаны в примерах 1-10, но используя твердые компоненты катализатора, соответствующие примеру 7 немецкой патентной заявки N 2643143.

Данный компонент катализатора показывает рентгеновский спектр порошка, в котором дифракционная линия максимальной яркости, появляющаяся в спектре $MgCl_2$, имеющего удельную поверхность 1 м²/г, имеет относительно пониженную яркость и имеет уширение, образуя ореол.

Содержание титана в твердом компоненте катализатора, количество указанного компонента, молярное отношение триэтилалюминия к фенилтриэтоксисилану, результаты полимеризации, приведены в табл. I.

Пример 12.

Твердый компонент катализатора, полученный согласно примеру 11, суспензируют в инертном углеводородном растворителе (смесь изопарафиновых углеводородов в температурном интервале от 158 до 172,5°C) и термически обрабатывают при 120°C в течение 24 ч. Полученные таким образом компоненты катализатора

показывают рентгеновский спектр порошка, в котором самая яркая дифракционная линия, появляется как отчетливая линия, полуширина максимума которой имеет уширение более чем на 30%, соответствующей полуширины максимума $MgCl_2$, имеющего удельную поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный компонент катализатора используется в тех же условиях полимеризации, что описаны в примере 11.

Характеристики твердого компонента катализатора, результаты процесса полимеризации представлены в табл. I.

Сравнительные примеры 1 и 2.

Процесс осуществляется таким же образом, как в примере 1, но с использованием компонента катализатора, полученного согласно примеру 1 итальянской патентной заявки N 27261/79. Рентгеновский спектр порошка аналогичен спектру компонента катализатора, соответствующего примеру 1.

Результаты полимеризации представлены в таблице I.

Сравнительный пример 3.

Данный пример осуществления таким же образом, как и пример 11, с той разницей, что используют твердый компонент катализатора, соответствующий примеру 7 немецкой патентной заявки 2643143. Рентгеновский спектр порошка аналогичен спектру компонента катализатора примера 11. Результаты полимеризации с использованием данного катализатора представлены в табл. I.

Примеры 13-18.

Данный пример осуществляют таким же образом, как пример 1, с использованием компонента катализатора, полученного как указано ниже.

Безводный $MgCl_2$ в сложном эфире в соотношении, указанном в табл. II, и $TiCl_4$ в молярном отношении к сложному эфиру 1 : 1 совместно измельчают в вибромельнице типа Vibratom изготавливаемой N.V.TEMA'S Gravenhage (Голландия) имеющей общий объем 1 л и содержащей 3 кг шаров из нержавеющей стали диаметром 16 мм.

Измельчение осуществляется в течение 72 ч с использованием коэффициента заполнения 100 г/л общего объема (вакуум), при температуре внутри вибромельницы 25°C .

Загрузка вибромельницы, процесс измельчения и разгрузка производится в атмосфере азота.

10 г совместно измельченного продукта контролируют с 100 мл 1,2-дихлорэтана при температуре 80°C в течение 2 ч. По прошествии этого периода 1,2-дихлорэтан удаляют путем фильтрации при температуре 80°C , и оставшийся твердый продукт снова промывают n-гептаном при комнатной температуре до исчезновения ионов хлора из фильтрата, после чего его выдерживают в гептановой суспензии.

Полученные таким образом компоненты катализатора показывают рентгеновский рассеянный спектр, в котором самая яркая дифракционная линия, появляющаяся в спектре $MgCl_2$, имеющего удельную поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$, снижает свою яркость и имеет уширение до образования ореола.

Тип сложного эфира, характеристики

твердого компонента катализатора и результаты полимеризации с использованием данного катализатора, приведены в табл. II.

Примеры 19-26.

Данные примеры осуществляют таким же образом, как и пример 1, но с использованием твердого компонента катализатора, соответствующего примеру 3 итальянской патентной заявки N 26908 A/78.

Твердый продукт присоединения $MgCl_2 \bullet 2,5 C_2H_5OH$ в форме сферических частиц медленно добавляют в суспензию продукта присоединения $TiCl_4$ - сложный эфир, используя молярное отношение $Mg/\text{сложный эфир}$, равное 10, и молярное отношение $TiCl_4/C_2H_5OH$, равное 10.

Всю реакционную смесь затем нагревают до 100°C , выдерживают при этой температуре в течение 2 ч и фильтруют при 100°C . Полученный в результате твердый продукт затем обрабатывают 110 мл $TiCl_4$ при 120°C в течение 2 ч. По прошествии этого периода $TiCl_4$ удаляют путем фильтрации, и затем твердый продукт промывают n-гептаном при температурах, снижающихся с 90°C до комнатной температуры, до тех пор, пока ионы хлора не исчезают из фильтрата, а затем выдерживают в гептановом растворе.

Полученные таким образом компоненты катализатора показывают одинаковые рентгеновские спектры аналогичные спектрам компонента катализатора, соответствующего примерам 1-10.

Сложные эфиры, характеристики твердого компонента катализатора и результаты полимеризации с использованием данного катализатора, представлены в табл. III.

Сравнительный пример 4

Данный пример осуществляют таким же образом, как и пример 19, но используя твердый компонент катализатора, составляющий примеру 3 итальянской патентной заявки 26908 A/78. Рентгеновский спектр этого компонента катализатора аналогичен рентгеновскому спектру продукта, соответствующего примерам 1-10. Характеристики твердого продукта и результаты полимеризации с использованием этого катализатора представлены в табл. III.

Примеры 27-29.

Данные примеры осуществляют таким же образом, как и пример 1, но с использованием твердого компонента катализатора, полученного согласно примеру 1 немецкой патентной заявки 3022738, где вместо этилбензоата используются сложные эфиры фталевой кислоты, перечисленные в табл. IV, и обработка четыреххлористым титаном осуществляется при температуре 120°C .

Рентгеновский спектр этих компонентов катализатора аналогичен рентгеновскому спектру компонентов катализатора, соответствующих примерам 1-10.

Тип сложного эфира и молярные отношения приведены в табл. IV.

Рабочие условия и результаты полимеризации при использовании данных катализаторов представлены в табл. IV.

Сравнительный пример 5.

Данный пример осуществляют таким же образом, как и пример 27, но используя твердый компонент катализатора, приготовленный согласно примеру 1 немецкой патентной заявки N 3022738.

Рабочие условия и результаты полимеризации с использованием этого катализатора представлены в табл. III.

Примеры 30-34.

Данные примеры осуществляют таким же образом, как и пример 8, с использованием вместо фенилтриэтоксисилана равномолярного количества алкоксисиланов, представленных в табл. V.

Характеристики данных компонентов катализатора и результаты полимеризации с использованием этих катализаторов представлены в табл. V.

Формула изобретения:

Способ получения полипропилена

5 полимеризацией пропилена в присутствии водорода и каталитической системы, состоящей из триалкилалюминия, фенилтриэтоксисилана и твердого титан-магниевого компонента, отличающийся тем, что в качестве твердого титан-магниевого компонента используют продукт взаимодействия безводного хлорида магния с диизобутилфталатом или динеопентилфталатом и тетрахлоридом титана и процесс полимеризации 10 осуществляют при молярном соотношении триалкилалюминий : фенилтриэтоксисилан : твердый титанмагниевого компонент в пересчете на тетрахлорид титана 5,00 : 0,5 : 0,011 - 5,00 : 0,25 : 0,05 соответственно.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример №	Твердый компонент катализатора					Полимеризация			
	Сложный эфир	MgCl ₂ сложн. эфир измельченные молей/молей	Содержание Ti в твердом компоненте мас. %	Уд. поверхность м ² /г	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES молей/молей	Катализатор, мг	Выход г полимера г компонента катализ.	1.1 %	η исп. дл/г
1.	Диизобутил-2,3-нафталин-ди-карбоксилат	14	2,3	-	10	35	7,750	92,7	1,1
2.	ди-2-этилгексилмалеат	14	1,8	296	10	25	6,600	94	1,1
3.	диизобутилмалеат	14	2,9	-	10	54	5,700	92,2	1,2
4.	изобетилацетат	7	3,2	-	10	32	5,700	91,2	1,8
5.	изобутилпивалат	7	2,6	-	10	22	9,700	92,9	1,3
6.	диэтилдиизобетилмалонат	14	2,4	-	10	47	4,750	94,3	1,7
7.	ди-н-бутилфталат	14	2,6	-	20	35	9,600	91,2	1,3
8.	диизобутилфталат	14	2,4	350	20	36	16,100	91,8	1,3
9.	диизобутилфталат	14	2,4	350	10	38	13,200	95,5	1,2
10.	ди-2-этилгексилсебацинат	14	2,3	-	10	52	4,500	94,8	1,2
11.	диизобутилфталат	8	3,0	-	10	17	15,000	97,5	1,6
12.	диизобутилфталат	8	1,4	21,8	10	14	7,000	97,2	1,5
Соед. 1.	этилбензоат	7	2,0	266	10	46	6,000	90,6	1,4
Соед. 2.	этилбензоат	7	2,0	266	5	47	4,000	92,7	1,6
Соед. 3.	этилбензоат	7	1,5	-	3,33	60	2,400	91,3	1,2

PES - фенилтриэтоксисилан
 JJ - индекс изотактичности полимера

Таблица 2

Пример №	Твердый компонент катализатора				Полимеризация				
	Сложный эфир	MgCl ₂ сложн. эфир измельченные молей/молей	Содержание Ti в твердом компоненте мас. %	Уд. поверхность м ² /г	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES молей/молей	Катализатор, мг	Выход г полимера г компонента катализ.	1,1 %	η исп. дл/г
13.	дифенилкарбонат	8	2	-	10	29	6,050	93,2	1,5
14.	1,2-диоксидиацетатбензол	6	1,3	-	10	41	6,100	92,1	1,4
15.	этилдифенилацетат	5	1,9	-	10	38	6,400	91,1	1,2
16.	димизобутилфталат	7	1,4	157	20	19	9,100	98	1,3
17.	димизобутилфталат	7	1,4	157	100	20	9,000	94,3	1,1
18.	изобутилбензоилацетат	7	2,1	-	10	42	5,900	95,4	1,2

Таблица 3

Пример №	Твердый компонент катализатора				Полимеризация			
	Сложный эфир	Содержание Ti в твердом компоненте мас. %	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES молей/молей	Катализатор, мг	Выход г полимера г компонента катализ.	1,1 %	η исп. дл/г	
19.	диоктилфталат	2,7	20	19	12,100	92,2	1,8	
20.	диизобутилфталат	2,4	20	22	13,900	96,9	1,2	
21.	динеоптилфталат	3,5	20	15	18,500	97	1,2	
22.	дифенилфталат	2,6	10	25	11,000	94,5	1,8	
23.	диэтилбутилмалонат	3,9	10	29	12,800	93,3	1,7	
24.	бензилбутилфталат	3,1	20	24	14,000	96,1	1,4	
25.	моно-2-этилгексилмалеат	2,8	10	50	8,000	92,5	1,3	
26.	моноизобетилфталат	3,1	10	24	10,000	94,3	1,6	
Соед. 4.	этилбензоат	3,8	5	38	6,850	91,5	1,5	

Таблица 4

Пример №	Твердый компонент катализатора				Полимеризация			
	Сложный эфир	MgCl ₂ сложн. эфир измельчение молей/молей	Содержание Ti в твердом компоненте мас. %	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES молей/молей	Катализатор, мг	Выход г полимера г катализ.	1,1 %	η исп. дл/г
27.	диоктилфталат	4,7	1,9	20	27	12,000	93,9	1,5
28.	изобутилфталат	4,7	3,8	20	32	10,000	96,5	1,4
29.	неопентилфталат	9,4	1,9	20	30	12,800	97,8	1,0
Соед. 5	этилбензоат	5	3,1	10	49	7,900	94,2	1,5

Таблица 5

Пример №	Полимеризация				
	Алюксилан	Катализатор, мг	Выход г полимера г компонента катализатора	1,1 %	η исп. дл/г
30.	этилтриэтоксисилан	33,4	11,000	89,3	1,2
31.	хлорфенилдиэтоксисилан	44,6	9,800	91,0	1,3
32.	дифенилдиэтоксисилан	25,1	14,300	92,4	1,0
33.	фенилдиэтоксисилан	31,2	13,200	91,5	1,3
34.	дифенилдиметоксисилан	22,2	18,200	93,1	1,5