

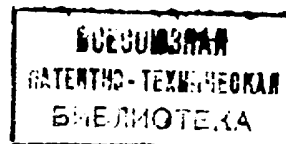


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1706377** **A3**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

(51) ⁵ В 01 J 31/14, 37/04;
С 08 F 4/652, 4/646, 210/16



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

1

- (21) 4355187/04
(22) 10.02.88
(31) 8700322
(32) 11.02.87
(33) NL
(46) 15.01.92. Бюл. № 2
(71) Стамикарбон Б.В. (Лайсенсинг
Сабсидиари ов ДСМ), (NL)
(72) Люк Мария Констант Косеманс (БЕ)
и Франс Йозеф Паулус Герардус Ван
Ден Бош (NL)
(53) 66.097.3 (088.8)
(56) Европейский патент EP-A-132288,
кл. С 08 F 10/00, опублик. 1982.
Патент США № 4330647,
кл. С 08 F 4/02, С 08 F 10/00, опублик.
1982.
(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СОПО-
ЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И 1-ОКТЕНА В РАСТ-
ВОРЕ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ
ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И 1-ОК-
ТЕНА
(57) Изобретение касается катали-
тической химии, в частности получения
каталитической системы для получе-
ния сополимера этилена и 1-октена,
что может быть использовано в полимер-
ной химии. Цель - упрощение процесса

2

получения более активного катализа-
тора указанного назначения. Для это-
го каталитическую систему готовят
обработкой компонента А, содержащего
этилбутилмагний, тетрабутоксититан
и/или тетрахлорид титана и изопропил-
хлорид с сесквиэтилалюминийхлоридом
при отношении атомов галогена к маг-
нию 2,08-14,17, алюминия к титану
4,75-41,04, алюминия к магнию 2,72-
5,92, магния к титану 1,25-10,0, и
компонента В, содержащего диэтилалю-
минийэтоксид или диэтилалюминийди-
метилэтилсилоксид при последователь-
ном смешивании при -10°C вначале сое-
динения магния с сесквиэтилалюминий-
хлоридом, затем с изопропилхлоридом
и соединением титана и дальнейшей
подачей компонента В при атомном отно-
шении алюминия (из компонента В) к
алюминию из компонента А) 0,13-1,58.
Этот катализатор в процессе сополиме-
ризации этилена и октена-1 в раство-
ре при 185°C позволяет получить сопо-
лимеры с низким индексом распла-
ва и высокой производительностью
(50000 т/год) при сокращении времени
приготовления катализатора. 3 с.п.
ф-лы, 14 табл.

Изобретение относится к каталитичес-
кой системе для сополимеризации эти-
лена и 1-октена, к получению этой
каталитической системы и способу полу-
чения сополимера этилена и 1-октена.

Целью изобретения является повы-
шение каталитической активности сис-
темы за счет содержания в компонен-

те А в качестве соединения магния
этилбутилмагния, в качестве галоген-
содержащего соединения - изопропилхло-
рида и дополнительно сесквиэтилалю-
минийхлорида при определенном атомном
отношении галогена к магнию, алюми-
ния к титану, алюминия к магнию, маг-
ния к титану, за счет содержания в

(19) **SU** (11) **1706377** **A3**

компоненте В в качестве алкилалюминийалкоксида диэтилалюминийэтоксид или в качестве алкилалюминийсилоксида - диэтилалюминийдиметилэтилсилоксида, при определенном атомном отношении алюминия компонента В к алюминию компонента А.

Целью способа получения каталитической системы является упрощение технологии за счет использования компонентов А и В, содержащих в качестве исходных компонентов названные выше соединения в определенном атомном соотношении, за счет их взаимодействия при определенной температуре и определенной подачи компонентов при смешивании.

Целью способа получения сополимера этилена и 1-октена является получение сополимера с высоким молекулярным весом и хорошей перерабатываемостью за счет использования упомянутой каталитической системы и проведения сополимеризации при определенных условиях.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример 1 и сравнительный пример 1. Этилен и водород дозируют в реактор в количествах 1325 и 9 мг/ч соответственно, а октен-1 - в количестве 760 г/ч. Скорость подачи бензина составляет 8,3 л/ч. Изопропилхлорид (JPCl) дозируют в поток бензина в количестве 0,10 ммоль/л. Компонент А готовят последовательным дозированием сесквиэтилалюминийхлорида (C_2EAH , $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$), этилбутилмагния (ЭБМ) и тетрабутоксититана (ТБТ) по отдельной линии подачи в реактор в количестве, указанном в табл.1. При этом ингредиенты катализатора предварительно смешивают при -10°C во время пребывания их в подающих линиях, до того как компоненты будут отдельно закачаны насосом в реактор.

Время пребывания в питающих линиях компонентов катализатора согласно изобретению обычно является достаточным для получения активной каталитической системы. В большинстве случаев это время не должно превышать, например, 5 мин, чаще оно составляет меньшую величину, например меньше 3 мин и даже меньше 1 мин.

Кроме того, по линии подачи бензина в качестве компонента В дозируют диэтилалюминий этоксид (ДЭАЛОКС),

Полимер извлекают, если необходимо, стабилизируют, сушат и взвешивают. Активность каталитической системы (а) выражают в г ПЗ/мин/моль этилена/л. Индекс расплава (И.Р.), выраженный в г/мин, определяют согласно ASTM D 1238, усл.Е. Отношение текучести расплавов (ОТР) вычисляют как частное индекса расплава согласно ASTM D 1238, усл. F, и индекса расплава согласно ASTM D 1238, усл. Е. Плотность d (кг/дм^3) измеряют согласно ASTM D 1505. Эффект наличия компонента В виден по результатам в табл.1 (примеры 1-3); примеры 4-6 приведены для сравнения.

В табл.8-14 даны значения атомных отношений галогена к магнию, алюминия к титану, алюминия к магнию, магния к титану, алюминия компонента В к алюминию компонента А, изопропилхлорида к компонентам А и В согласно приведенным примерам.

Пример 2 (сравнительный).

В конечный объем 50 мл пентаметилгептана (РМН) добавляют 0,6 ммоль/л раствора этилбутилмагния (ЭБМ) и раствор 3,0 ммоль/л сесквиэтилалюминийхлорида (C_2EAH), перемешивают 2 ч при 70°C . Затем добавляют тетрабутоксититан до конечной концентрации 0,3 ммоль/л и продолжают перемешивание 2 ч при 120°C .

В результате получен осадок в виде коричнево-черного куса, который не может быть использован для полимеризации.

Пример 3 (сравнительный).

Повторяют пример 1, но в отсутствие компонента В.

Результаты представлены в табл.2 (эксперименты 1, 2 и 3).

Пример 4 (сравнительный).

Повторяют пример 1, но используют сесквиэтилалюминийхлорид (C_2EAH) в качестве компонента В (см. табл.2, эксперимент 4).

Пример 5 (сравнительный).

Повторяют пример 1, но в качестве компонента В используют триэтилалюминий (ТЭА) (см. табл.2, примеры 5, 6 и 7).

Пример 2 и сравнительный пример 6. В реактор загружают 1975 г/ч этилена, 16 мг/ч водорода, 1100 г/ч 1-октена и 12,2 л/ч бензина. Поток этилена содержит 0,10 ммоль/л изопропилхлорида. В

табл.3, в которую для сравнения включен пример 1, показан эффект возрастания количеств компонента В при низком содержании ТБТ.

Пример 7 (сравнительный). Повторяют пример 2, но в отсутствие компонента В.

Данные сведены в табл.4.

Пример 3. Этот пример иллюстрирует влияние компонента В на повышение активности при увеличении содержания ТБТ в условиях полимеризации, приведенных в примере 2. Из этого примера (см.табл.5) в сравнении со сравнительным примером 7 видно, что количество соединения переходного металла, требующееся для достижения определенной активности, заметно снижается.

Пример 4 и сравнительный пример 8. В реактор подают 1325 г/ч этилена, 760 г/ч 1-октена, 9 мг/ч водорода и 8,3 л/ч бензина. Поток этилена содержит 0,10 ммоль/л изопропилхлорида. В качестве соединения переходного металла используют смесь (см.табл.6, пример 1 включен для сравнения).

Пример 5 и сравнительный пример 9. В реактор подают 1731 г/ч этилена, 2000 г/ч 1-октена, 54 мг/ч водорода и 9,4 л/ч бензина; поток этилена содержит 0,10 ммоль/л изопропилхлорида. В качестве компонента В используют (см.табл.7) диэтилалюминийдиметилэтилсилоксид (ДАДС).

Эксперимент 1 включен в табл.7 с целью сравнения.

Как следует из представленных данных, катализатор согласно изобретению является не только очень активным, но и очень быстродействующим, так что время его пребывания является очень коротким (около 5 мин). Короткое время пребывания имеет большое значение, так как дает возможность использовать маленький реактор. Так, в реакторе емкостью 5 м³ при использовании катализаторов согласно изобретению может быть достигнута годовая производительность более 50000 т. Согласно известному способу общее время приготовления компонента А составляет от 4 до 16 ч.

Другим преимуществом является то, что компоненты А и В подают непосредственно в реакционный сосуд, т.е. без дополнительного нагрева, выдержи-

ки, извлечения осадка и/или других обработок. Это существенное преимущество для полимеризации в промышленном масштабе, где все усилия нацелены на усовершенствование процесса.

Полимеры, полученные с помощью катализаторов по данному изобретению, обладают свойствами, которые являются коммерчески желательными, например достаточно высокая молекулярная масса (низкий индекс плавления) и хорошая перерабатываемость. Они могут быть использованы для получения литьевых пленок и пленок, получаемых выдуванием, обладающих хорошими механическими и оптическими свойствами, в то же время их реологические свойства и способность к набуханию отвечают обычным требованиям. Полимеры также пригодны для многих других применений, например формования инъекцией или вращением.

25 Формула изобретения

1. Каталитическая система для сополимеризации этилена и 1-октена в растворе, содержащая компонент А, включающий соединение магния, соединение титана - тетрабутоксититан и/или тетрахлорид титана, галогенсодержащее соединение, и компонент В, представляющий собой алкилалюминийалкоксид или алкилалюминийсилоксид, отличающаяся тем, что, с целью повышения каталитической активности системы, компонент А содержит в качестве соединения магния этилбутилмагний, в качестве галогенсодержащего соединения - изопропилхлорид и дополнительно сесквизитилалюминийхлорид при следующем атомном отношении: галогена к магнию от 2,08 до 14,17, алюминия к титану от 4,75 до 41,04, алюминия к магнию от 2,72 до 5,02, магния к титану от 1,25 до 10,0 и компонент В содержит в качестве алкилалюминийалкоксида диэтилалюминийэтоксид или в качестве алкилалюминийсилоксида - диэтилалюминийдиметилэтилсилоксид при атомном отношении алюминия компонента В к алюминию компонента А, равном 0,13-1,58.

2. Способ получения каталитической системы для сополимеризации этилена и 1-октена в растворе, включающий взаимодействие компонента А, содержащего соединение магния, соединение

титана - тетрабутоксититан и/или тетрахлорид титана, галогенсодержащее соединение, и компонента В, представляющего собой алкилалюминий-алкоксид или алкилалюминийсилоксид, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии, используют компонент А, содержащий в качестве соединения магния этилбутилмагний, в качестве галогенсодержащего соединения - изопропилхлорид и дополнительно содержащий сесквиэтилалюминийхлорид при следующем атомном отношении: галогена к магнию от 2,08 до 14,17, алюминия к титану от 4,75 до 41,04, алюминия к магнию от 2,72 до 5,02, магния к титану от 1,25 до 10,00, и компонент В, содержащий в качестве алкилалюминийалкоксида диэтилалюминийэтоксид или в качестве алкилалюминийсилоксида - диэтилалюминийдиметилэтилсилоксид, и взаимодействие осуществляют путем последовательного смешивания при температуре -10°C вначале соединения магния с сесквиэтилалюминийхлоридом, затем с изопропилхлоридом и соединением титана с последующей подачей компонента В при атомном отношении алюминия компонента В к алюминию компонента А, равном 0,13-1,58.

3. Способ получения сополимера этилена и 1-октена путем сополимеризации этилена и 1-октена в растворе при повышенной температуре в присутствии каталитической системы, содержащей компонент А, включающий соединение магния, соединение титана - тетрабутоксититан и/или тетрахлорид титана, и компонент В, представляющий собой алкилалюминийалкоксид или алкилалюминийсилоксид, отличающийся тем, что, с целью получения сополимера с низким индексом расплава, используют каталитическую систему, включающую компонент А, содержащий в качестве соединения магния этилбутилмагний, в качестве галогенсодержащего соединения - изопропилхлорид, и дополнительно содержит сесквиэтилалюминийхлорид при следующем атомном отношении: галогена к магнию от 2,08 до 14,17, алюминия к титану от 4,75 до 41,04, алюминия к магнию от 2,72 до 5,02, магния к титану от 1,25 до 10,00, и компонент В, содержащий в качестве алкилалюминийалкоксида диэтилалюминийэтоксид или в качестве алкилалюминийсилоксида - диэтилалюминийдиметилэтилсилоксид, при атомном отношении алюминия компонента В к алюминию компонента А, равном 0,13-1,58, и сополимеризацию проводят при 185°C .

Т а б л и ц а 1

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент ДЭАЛОКС, ммоль/л	а, гПЭ мин моль этиле- на·л	И.Р., г/мин	ОТР	d кг/дм ³
	СЭАХ	ЗБМ	ТБТ					
1	0,30	0,06	0,03	0,10	833	-	-	-
2	0,25	0,05	0,03	0,20	685	1,3	31,5	925
3	0,25	0,05	0,03	0,30	596	0,9	32,6	-
4	0,10	0,12	0,03	0,10	<50	-	-	-
5	0,05	0,06	0,03	0,10	<50	-	-	-
ТЭА (триэтилалюминий)								
6	0,30	0,06	0,03	0,10	<50	-	-	-

Т а б л и ц а 2

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В, ммоль/л	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЗБМ	ТБТ					
1	0,40	0,08	0,03	0	603	1,7	27,3	918
2	0,30	0,06	0,03	0	582	-	-	-
3	0,33	0,06	0,03	0	582	-	-	-
СЭАХ								
4	0,40	0,06	0,03	0,10	275	-	-	-
ТЭА								
5	0,33	0,06	0,03	0,10	603	1,2	30,5	921
6	0,33	0,05	0,03	0,20	569	1,5	33,7	925
7	0,33	0,06	0,03	0,30	271	0,7	35,7	-

Т а б л и ц а 3

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В ДЭАЛОКС, ммоль/л	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЗБМ	ТБТ					
1	0,40	0,10	0,01	0	700	-	-	-
2	0,40	0,10	0,01	0,05	983	3,6	29,5	912
3	0,40	0,10	0,01	0,10	983	4,1	31,3	-
4	0,40	0,10	0,01	0,15	983	4,3	31,2	-
5	0,40	0,10	0,01	0,20	1170	-	-	-
6	0,40	0,10	0,01	0,25	1069	5,0	30,7	-
7	0,40	0,10	0,01	0,30	1053	5,1	32,3	-

Т а б л и ц а 4

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЗБМ	ТБТ					
1	0,30	0,10	0,008	0	(0)	-	-	-
2	0,30	0,10	0,010	0	786	-	-	-
3	0,28	0,06	0,015	0	933	-	-	-
4	0,28	0,06	0,020	0	1020	-	-	-
5	0,28	0,06	0,025	0	1265	2,8	29,8	-

Т а б л и ц а 5

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В ДЭАЛОКС, ммоль/л	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЭМБ	ТБТ					
1	0,40	0,10	0,010	0,10	983	3,6	29,5	-
2	0,28	0,06	0,015	0,10	1229	2,9	28,9	-
3	0,28	0,06	0,020	0,10	1391	-	-	-
4	0,35	0,08	0,020	0,10	1403	3,8	32,1	-
5	0,35	0,08	0,025	0,10	1798	-	-	-
6	0,35	0,08	0,030	0,10	1940	3,7	34,2	-
7	0,32	0,08	0,008	0,20	982	4,9	29,8	-
8	0,28	0,06	0,010	0,20	1166	3,3	30,3	-
9	0,28	0,06	0,015	0,20	1224	3,6	30,5	920
10	0,28	0,06	0,020	0,20	1357	-	-	-
11	0,28	0,06	0,025	0,20	1520	-	-	-
12	0,30	0,06	0,030	0,20	1660	-	-	-
13	0,40	0,10	0,010	0,30	1053	5,1	32,3	-
14	0,28	0,06	0,015	0,30	1152			
15	0,28	0,06	0,020	0,30	1317	3,0	31,3	-

Т а б л и ц а 6

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В ДЭАЛОКС, ммоль/л	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЭБМ	ТБТ TiCl ₄					
1	0,19	0,07	0,03	0	761	1,5	31,1	924
			0,01	-	-	-	-	-
2	0,19	0,07	0,03	0,20	1196	-	-	-
			0,01	-				
3	0,19	0,05	0,03	0,20	985	1,2	34,9	-
			0,01	-	-	-	-	-
4	0,19	0,05	0,03	0,30	852	1,0	35,4	926
			0,01	-	-	-	-	-

Т а б л и ц а 7

Номер приме- ра	Компонент А, ммоль/л			Компонент В ДАДС, ммоль/л	а	И.Р.	ОТР	d
	СЭАХ	ЗБМ	ТБТ					
1.	0,30	0,09	0,04	0	1141	-	-	-
2	0,30	0,09	0,04	0,10	1530	3,4	35,4	906
3	0,30	0,09	0,04	0,20	1923	-	-	-
4	0,30	0,09	0,04	0,30	2040	-	-	-

Т а б л и ц а 8

Номер приме- ра	X/Mg	Al (A+B)/Ti	Al (A+B)/Mg	Mg/Ti	Al (B)/Al (A)	IPC1 (A)	IPC1 (B)
1	9,17	10,02	5,02	2,00	0,33	0,26	1,00
2	9,50	8,33	5,00	1,67	0,80	0,30	0,50
3	9,50	8,33	5,00	1,67	1,20	0,30	0,33
4	2,08	3,34	0,84	4,00	1,00	0,40	1,00
5	2,92	1,67	0,83	2,00	2,00	0,71	1,00
6	1,67	10,23	5,02	2,00	0,33	0,26	1,00

Т а б л и ц а 9

Номер приме- ра	X/Mg	Al (A+B)/Ti	Al (A+B)/Mg	Mg/Ti	Al (B)/Al (A)	IPC1/A	IPC1 (B)
1	8,75	13,33	5,00	2,67	0,00	0,20	-
2	9,17	10,00	5,00	2,00	0,00	0,26	-
3	9,92	11,00	5,50	2,00	0,00	0,24	-
4	14,17	13,34	6,66	2,00	0,25	0,20	1,00
5	9,92	11,02	5,52	2,00	0,30	0,24	1,00
6	9,92	10,97	5,48	2,00	0,61	0,24	0,50
7	9,92	10,99	5,49	2,00	0,91	0,24	0,33

Т а б л и ц а 10

Номер приме- ра	X/Mg	Al (A+B)/Ti	Al (A+B)/Mg	Mg/Ti	Al (B)/Al (A)	IPC1 (A)	IPC1 (B)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	7,00	40,00	4,00	10,00	0,00	0,20	-
2	7,00	39,82	3,98	10,00	0,13	0,20	2,00

Продолжение табл. 10

1	2	3	4	5	6	7	8
3	7,00	40,00	4,00	10,00	0,25	0,20	1,00
4	7,00	40,14	4,01	10,00	0,37	0,20	0,67
5	7,00	40,00	4,00	10,00	0,50	0,20	0,50
6	7,00	39,88	3,99	10,00	0,63	0,20	0,40
7	7,00	40,00	4,00	10,00	0,75	0,20	0,33

Т а б л и ц а 11

Номер приме- ра	X/Mg	Al (A+B)/Ti	Al (A+B)/Mg	Mg/Ti	Al (B)/Al (A)	IPC1/(A)	IPC1/(B)
1	5,50	3,75	3,00	1,25	0,00	0,21	-
2	5,50	30,00	3,00	10,00	0,00	0,24	-
3	8,67	18,67	4,67	4,00	0,00	0,28	-
4	8,67	14,00	4,67	3,00	0,00	0,28	-
5	8,67	11,20	4,67	2,40	0,00	0,27	-

Т а б л и ц а 12

Номер приме- ра	X/Mg	Al (A+B)/Ti	Al (A+B)/Mg	Mg/Ti	Al (B)/Al (A)	IPC1/(A)	IPC1/(B)
1	7,00	40,00	4,00	10,00	0,25	0,20	1,00
2	8,67	18,62	4,65	4,00	0,36	0,28	1,00
3	8,67	13,97	4,65	3,00	0,36	0,28	1,00
4	7,81	17,44	4,36	4,00	0,29	0,22	1,00
5	7,81	13,95	4,36	3,20	0,29	0,22	1,00
6	7,81	11,63	4,36	2,67	0,29	0,22	1,00
7	7,25	39,88	3,99	10,00	0,63	0,25	0,50
8	8,67	28,07	4,68	6,00	0,71	0,29	0,50
9	8,67	18,71	4,68	4,00	0,71	0,28	0,50
10	8,67	41,04	4,68	3,00	0,71	0,28	0,50
11	8,67	11,23	4,68	2,40	0,71	0,27	0,50
12	9,17	9,98	4,99	2,00	0,67	0,26	0,50
13	7,00	70,00	7,00	10,00	0,75	0,20	0,33
14	8,67	18,68	4,67	4,00	1,07	0,28	0,33
15	8,67	14,01	4,67	3,00	1,07	0,28	0,33

Т а б л и ц а 13

Номер приме- ра	X/Mg	Al(A+B)/Ti	Al(A+B)/Mg	Mg/Ti	Al(B)/Al(A)	IPC1/(A)	IPC1/(B)
1	5,50	4,75	2,71	1,75	0,00	0,33	-
2	5,50	4,76	2,72	1,75	1,05	0,33	0,50
3	7,70	4,76	3,80	1,25	1,05	0,36	0,50
4	7,70	4,75	3,80	1,25	1,58	0,36	0,33

Т а б л и ц а 14

Номер приме- ра	X/Mg	Al(A+B)/Ti	Al(A+B)/Mg	Mg/Ti	Al(B)/Al(A)	IPC1/(A)	IPC1/(B)
1	6,11	7,50	3,33	2,25	0,00	0,23	-
2	6,11	7,52	3,34	2,25	0,33	0,23	1,00
3	6,11	7,49	3,33	2,25	0,67	0,23	0,50
4	6,11	7,50	3,34	2,25	1,00	0,23	0,33

Редактор А. Маковская Составитель В. Теплякова
Техред Л. Олийник Корректор С. Шекмар

Заказ 207 Тираж Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101