



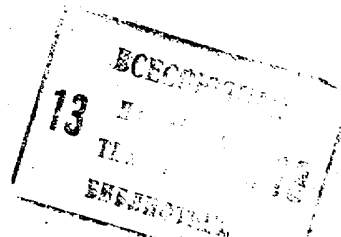
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1306467** **A3**

(51)4 В 01 J 31/38, 37/00//С 08 F 4/64

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3625049/23-04
(22) 19.07.83
(31) 405.977.
(32) 09.08.82
(33) US
(46) 23.04.87. Бюл. № 15
(71) Стауффер Кемикал Компани (US)
(72) Роберт Иван Минк (US)
(53) 66.097.3(088.8)
(56) Патент США № 4290915, кл.
кл. С 08 F 4/64, опублик. 1981.
Патент США № 4157435,
кл. С 08 F 4/02, опублик. 1979.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТА
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕ-
РИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ
(57) Изобретение относится к ката-
литической химии, в частности к спо-
собу получения компонента катали-
тической системы (КС) для полимериза-

ции олефинов. Повышение каталитичес-
кой активности КС достигается тем,
что совместно измельчают в порошок
безводный хлорид магния с полисилокс-
саном и этилбензоатом или комплексом
тетрахлорида титана с этилбензоатом
в присутствии фенола. Далее измель-
ченный продукт обрабатывают с тетра-
хлоридом титана в среде инертного уг-
леводорода или без него при 80-100°C.
Использование одновременно трех элек-
тронодоноров: фенола, полисилоксана
и этилбензоата или его комплекса
с тетрахлоридом титана, позволяет
достичь каталитической активности
при полимеризации пропилена, равной
10608 г (против 6002 г) полимера/г
КС, и получить полимер с изотактичес-
ким индексом 92,7 (против 86,8).
9 табл.

(19) **SU** (11) **1306467** **A3**

Изобретение относится к способам получения компонента каталитической системы для полимеризации олефинов, содержащего хлорид титана.

Цель изобретения - получение компонента каталитической системы с повышенной активностью за счет проведения совместного измельчения компонентов в присутствии фенола.

П р и м е р 1. Получение комплекса тетраоксида титана и этилбензоата, используемого при получении предлагаемого катализатора.

Трехлитровый сосуд снабжен клапаном для впуска газа, механической мешалкой с вращающимися тефлоновыми лопастями и капельной воронкой объемом 250 мл, приспособленной для выравнивания давления. В сосуд при быстром перемешивании добавляют 1,5 л гептана (Phillips 99,9%) и 190 мл (1,73 моль) дистиллированного $TiCl_4$, затем медленно добавляют 245 мл (1,72 моль) этилбензоата (Aldrich 99,9%) в течение 1 ч. Сразу же образуется желтый осадок комплекса. Смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. После переноса сосуда в вакуумную камеру, снабженную перчатками, в атмосфере азота смесь отфильтровывают, промывают 2 л гептана и сушат в течение 17 ч в вакууме. Выход приближается к теоретическому.

П р и м е р 2. Получение измельченного (сопультверизованного) продукта, содержащего титан.

В мельницу объемом 7 л (Paul Abbe) помещают 500 г $MgCl_2$, высушенного в вакууме при нагревании, содержащего около 1% воды, и 3,0 кг шаров из нержавеющей стали 1,6 см в диаметре. Эту загрузку перемешивают в течение пяти дней со скоростью 50 об/мин. Активированный порошок отсеивают от стальных шаров на сите № 30.

8,0 кг шаров из нержавеющей стали диаметром 1,6 см и 250 г (2,62 моль) активированного $MgCl_2$ вновь загружают в ту же мельницу вместе с 255 г фенола (2,55 моль) и 37,5 мл синтетического масла вязкостью 96-100 мП (General Electric Co. SF 96-100). Перемалывают со скоростью 50 об/мин в течение еще пяти дней. Затем к загрузке добавляют 132 г комплекса $TiCl_4$ и этилбензоат примера 1, новую

смесь перемалывают еще пять дней (всего 15 дней). Оранжево-красный продукт просеивают сквозь сито № 30 для отделения от перемалывающих шаров и затем сквозь сито № 140. Выход составляет 540 г.

Внутри перчаточной камеры в атмосфере азота аликвоту размером 212 г размолотого продукта помещают в двухлитровый трехгорлый сосуд, оборудованный клапаном для впуска газа, мешалкой, выполненной из тефлонового фторэластомера, и капельной воронкой объемом 250 мл, приспособленной для выравнивания давления. При перемешивании в атмосфере азота в реакционный сосуд при помощи канюли длиной 1 м переносят 625 мл толуола, после чего добавляют с помощью такой же канюли 375 мл (3,41 моль) $TiCl_4$. Реакционную смесь также перемешивают со скоростью примерно 100 об/мин, при этом реакционный сосуд медленно нагревают до 90°C на масляной бане. После достижения в течение примерно 1 ч температурного равновесия реакцию проводят при примерно 90°C в течение дополнительных 3 ч. Реакционный сосуд затем охлаждают до температуры окружающей среды в течение 45 мин, при этом проходит осаждение твердой фазы, а всплывающая жидкость удаляется с помощью канюли. Затем при слабом перемешивании со скоростью 40 об/мин добавляют 1 л толуола в течение 10 мин для того, чтобы промыть осадок. После получасового осаждения всплывающую жидкость снова удаляют с помощью канюли. Промывание повторяют еще раз толуолом и 5 раз гептаном (весь объем жидкости для промывания составляет 1 л). После промывания оранжевый шлам переносят в односторонний трехгорлый сосуд с дополнительным количеством гептана. Всплывший слой отделяют с помощью канюли, гептан испаряют в вакууме. После просеивания порошка через сито № 140 получают 92 г оранжево-коричневого порошка.

П р и м е р 3. Блочная полимеризация олефина (пропилена), осуществляемая в присутствии предлагаемого катализатора.

В перемешиваемый реактор объемом 2,3 л, оборудованный нагревателем, устройством для контроля температуры и трубками для ввода и вывода га-

за, добавляют 9 ммоль триэтилалюминия, 0,54 г метил-пара-толуата, 30 мг предлагаемого катализатора при-
мера 2 и 1/3 атм водорода для умерен-
ного протекания полимеризации. Реак- 5
тор перемешивают со скоростью
400 об/мин и выдерживают при 70°C.
Затем вводят пропилен-мономер и вы-
держивают при давлении 32 атм в те-
чение 1,5 ч, после чего реакцию оста- 10
навливают путем ввода газов и пере-
ливают содержимое реактора в спирт.
Твердый продукт отфильтровывают от

Диаметр частиц, мкм 45
Вес фракции, % 4

Пример 4. Полимеризация в
суспензии олефина (пропилена) в рас-
творителе (гептане), осуществляемая в 20
присутствии предлагаемого катализа-
тора.

Аналогично примеру 3, в 4,5-лит-
ровом реакторе, содержащем 2 л геп-
тана, перемешиваемом со скоростью 25
600 об/мин, проводят полимеризацию
1,5 ч при 65°C с реагентами, добав-
ляемыми в следующей последователь-
ности: 12 ммоль триэтилалюминия, -
0,54 г метил-пара-толуата, 100 мг 30
каталитического компонента примера

реакционной смеси, промывают гепта-
ном и сушат в вакууме.

В результате блочной полимериза-
ции получают 16 г полипропилена на
1 г титанового катализатора, индекс
изотактичности (II) равен 94,5. По-
лимер содержит примерно 2 ч на тыся-
чу титана, объемный вес полимера
0,45 г/мл.

Полученный полимер (полипропилен)
имеет следующее распределение по
размерам частиц:

180 425 850 1700
<23 <57 <78 <90

2. Используют около 1/5 атм водоро-
да для умеренного проведения реак-
ции, пропилен поддерживают при дав-
лении 10 атм.

Через 1,5 ч реакцию останавливают,
продукт промывают и сушат в вакууме.
Каталитический компонент показывает
активность 9,0 г полимера на 1 г ка-
талаитического компонента, II = 89.
Объемный вес, каталитический остаток
и распределение частиц по размерам
те же, что и в примере 3.

Каталитическую активность вычисля-
ют следующим образом:

сухой полимер+полимер, растворимый в гептане,
титановый компонент

Изотактический индекс вычисляют
следующим образом:

$$II = \frac{C_7 \times \text{сухой полимер} \times 100}{\text{общее количество полимера}}$$

где C_7 - фракция полимера, нераство- 40
римого в кипящем гептане в течение
3 ч.

Примеры 5-34. Титановый ка-
тализатор получают как в примере 2. 45
Методом суспензионной полимеризации,
описанным в примере 4, с использова-
нием водорода в качестве замедлителя
реакции, полимеризацию повторяют
еженедельно в течение 7 мес, с одним 50
и тем же образцом.

В табл.1 приведены результаты оп-
ределения каталитической активности 55
и стереоспецифичности, измеряемой по
индексу изотактичности, после 6-ме-
сячной полимеризации образца ката-
лизатора.

Т а б л и ц а 1

Пример	Неделя	Активность, г/г и (II)
1	2	3
5	29	8039(88,2)
6	30	8046(89,1)
7	31	7299(88,8)
8	32	6348(91,8)
9	33	7289(88,0)
10	34	9203(84,4)
11	35	8493(84,8)

Продолжение табл. 1

1	2	3
12	36	7347 (90,6)
13	37	8237 (89,0)
14	38	8365 (88,7)
15	39	7669 (90,0)
16	40	8094 (91,1)
17	41	5981 (86,2)
18	41 (следующий день)	6856 (86,5)
19	42	6778 (88,5)
20	44	7163 (88,5)
21	45	6981 (90,0)
22	46	8251 (88,4)
23	47	6273 (88,7)
24	48	7941 (89,2)
25	49	6637 (89,2)
26	50	7287 (89,0)
27	51	6907 (88,9)
28	51 (после 3 дней)	6887 (89,2)
29	52	5120 (90,9)
30	53	6613 (88,7)
31	54	7791 (90,2)
32	55	6836 (89,2)
33	56	7847 (88,5)
34	61	8392 (89,1)

Примеры 35-40. Результаты суспензионной полимеризации по примеру 4, проведенной с использованием предлагаемого титанового катализатора, полученного шестью различными способами по процедурам, описанным в примерах 1 и 2 даны в табл. 1 и 2. Во всех случаях молярное отношение сокатализатор триэтилалюминий:элек-

тронодонор (обычно метил-пара-толуат) равняется 12:3. В некоторых опытах водород не используется, а время полимеризации составляет вместо стандартных 1,5 3 ч. Активность катализатора выражают в г полимера на г катализатора.

Т а б л и ц а 2

Пример	Водород 1,5 атм	Время, ч	Активность г/г (JJ)
35	Нет	1,5	7481 (92,4)
"	"	1,5	7193 (92,5)
20	Да	1,5	6927 (91,5)
"	"	1,5	6558 (86,5)
36	Нет	1,5	7040 (88,6)
37	Да	1,5	7181 (92,6)
"	"	1,5	7908 (90,8)
30	"	1,5	7544 (91,7)
38	Да	1,5	8108 (91,1)
35	"	1,5	7503 (91,5)
"	"	1,5	7805 (91,3)
"	"	3,0	13416 (89,4)
"	"	3,0	14363 (89,6)
"	"	3,0	13889 (89,5)
45	39	"	1,5 10608 (92,7)
"	"	1,5	11543 (91,8)
50	40	Да*	1,5 9461 (89,5)
"	"	Да*	1,5 9231 (88,9)
"	"	Да	1,5 8656 (90,7)
55	"	"	1,5 8002 (92,4)

* Донор этиланизат.

Пример 41. Элементный анализ 6 образцов предлагаемого титанового катализатора, полученного

по примерам 35-40 в 6 отдельных опытах по методике, описанной в примерах 1 и 2, представлен в табл.3.

Т а б л и ц а 3

Образец	Суспензионный полимер по примеру	Содержание, %					
		Ti	Cl	Mg	C	H	Si
41a	35	3,9	59,3	20,1	13,65	1,63	-
41b	36	2,55	55,9	16,8	15,37	1,90	<0,1
41c	37	2,39	60,5	21,6	11,02	1,39	<0,1
41d	38	4,04	51,1	16,6	16,37	2,27	<0,3
41e	39	3,38	56,0	17,8	15,42	1,74	<0,2
41f	40	3,05	61,6	16,3	-	-	<0,1

Пример 42. Вместо комплекса $TiCl_4$ хэтилбензоат используется комплекс тетрахлорида циркония и этилбензоата и не используется фенол. Обработку в стадии экстракции проводят жидким четыреххлористым титаном. Во всем остальном проведение примера совпадает с процедурами, представленными в примерах 1, 2 и 4. Модифицированный катализатор, содержащий оба элемента - цирконий и титан, при суспензионной полимеризации в условиях примера 4 дает полимер, характеризующийся изотактическим индексом 85,4. Каталитическая активность его составляет 3930 г полипропилена на 1 г катализатора.

Примеры 43-45. Для иллюстрации воспроизводимости и использования предлагаемого каталитического компонента три образца титанового каталитического компонента получают отдельно согласно примерам 1 и 2. Блочную полимеризацию с ними также проводят отдельно согласно примеру 3. Результаты приведены в табл.4.

Т а б л и ц а 4

Пример	Активность, г/г
1	2
43	16023 (96,6)
	14961 (95,3)

Продолжение табл.4

1	2
30	16895 (94,7)
44	15426 (94,4)
	14159 (95,7)
35	14140 (95,7)
	15163 (97,8)
40	16049 (94,3)
45	20370 (94,4)
	19280 (94,6)
45	21756 (93,5)
	17906 (93,7)
50	17977 (94,7)

Как видно из табл.4 параметры как блочной, так и суспензионной полимеризации не зависят от элементного состава компонента.

Из элементного анализа образцов примера 41 и данных блочной полимеризации образцов примеров 43-45 сле-

дует, что предлагаемым способом может быть получена стабильная активность и стереоспецифичность катализатора.

Пример 46-67. Результаты варьирования (по методикам примеров 1 и 2) времени перемалывания и отношения трех электронодоноров - комплекса $TiCl_4$ хэтилбензоат, силиконового масла и фенола, представлены в табл.5. Суспензионную полимеризацию полученных образцов ведут согласно примеру 4.

Данные табл.5 показывают, что в сравнении с более трудоемким режимом примера 2, стереоспецифические предлагаемые катализаторы высокой активности могут быть получены и за примерно половинное время перемалывания с количеством фенола, равным 1/4, с половинным количеством силиконового масла и половинным количеством комплекса $TiCl_4$ хэтилбензоат. Отдельные стадии перемалывания, применявшиеся по примерам 1 и 2, можно исключить, т.е. два или три донора могут быть перемолоты в одну стадию.

Т а б л и ц а 5

Пример	$MgCl_2$, г	Первое перемалывание, количество дней	Фенол	Силиконовое масло	Второе перемалывание, дни	$TiCl_4$ хэтилбензоат, г	Третье перемалывание, количество дней	Активность, г/г (ПП)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
46a	28	5	28,6	4,2	5	14	5	9588(88,4) 9937(88,0)
46b	28	5	28,6	4,2	5	14	5	10328(89,3) 10551(89,9)
46c	28	5	28,6	4,2	5	14	5	10891(89,7) 10947(89,8)
46d	28	5	28,6	4,2	5	14	5	10179(90,0)
47	10	5	10	1,5	5	5	2	7804(90,3) 9428(89,1) 7186(87,7)
48	12	5	6	1,3	2	2,2	2	8714(88,4) 8269(88,2)
49	12	5	6	1,3	5	2,2	2	8255(88,4)
50	12	5	6	1,3	2	4,4	5	7515(88,0) 6050(91,7)
51	10	2	10	1,5	3,5	2,5	3,5	9173(89,7) 9165(88,9)
52	28	5	7	4,2	5	7	5	4914(92,3) 3868(88,7)
53	28	5	7 ⁰	4,2	0	7	5	4828(89,5) 4558(90,9)
54	28	5	7	2,1	5	7	4	7286(89,4) 7570(89,1)

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	28	0	14	2,1	5	7	3	7789(90,5)
56	28	0	7	4,2	5	7	3	8454(86,5)
57	28	5	7	4,2	2	7	3	7817(-)
58	28	5	14	2,1	2	7	3	7743(90,8)
59	28	5	7	4,2	2	7	3	7817(87,5)
60	28	0	14	2,1	5	7	3	7789(90,5)
61	28	0	7	4,2	5	7	3	8454(86,5)
62	28	5	21	4,2	4	7	3	8990(89,8) 9142(86,5)
63	28	5	14	4,2	4	7	3	8894(89,4) 9352(88,7)
64	28	5	14	2,1	4	14	3	9037(91,1) 8518(91,9)
65	28	5	28,6	4,2	4	7	3	8326(90,2) 7070(90,5)
66	28	5	28,6	2,1	4	7	3	7501(86,8)
67	10	2	10	1,5	3,5	2,5	3,5	8208(89,9) 8570(90,4)

Пример 68. Варьирование способов перемалывания согласно примера 2.

Все реагенты и их относительное количество то же, что и в примере 2, отличаются порядок прибавления и степень перемалывания.

Согласно примеру 68а $MgCl_2$ перемалывают пять дней, затем добавляют одновременно все три электронодонора ($TiCl_4$, хэтилбензоат, фенол, силиконовое масло); смесь перемалывают еще десять дней и сопульверизат экстрагируют, как в примере 2, смесью толуола с четыреххлористым титаном, взятой в соотношении $TiCl_4$:толуол 2:3.

По примеру 68б процедура аналогична примеру 68а, за исключением того, что второе перемалывание длится 15 дней, так что суммарный процесс перемалывания длится 20 дней, включая

стадию предварительного измельчения, до момента экстракции смесью $TiCl_4$ /толуол.

В соответствии с примером 68с $MgCl_2$ не перемалывают, просто сушат в печи. Все органические электронодоноры добавляют сначала и общую смесь перемалывают в течение пяти дней до экстракции.

При осуществлении примера 68д повторяют упрощенный вариант примера 68с, но вместо твердого комплекса $TiCl_4$ хэтилбензоат используют то же молярное количество жидкого этилбензоата.

Согласно стандартной процедуре примера 4 проводят суспензионную полимеризацию пропилена. Каталитическая активность и ПИ следующие:

Пример Активность, г ПП/г кат

(11)

68a	10409(89,2)
68b	9788(91,4)
68c	10357(90,2)
68d	10306(89,4)

Пример 69. Влияние времени и температуры пост-обработки (стадии экстракции) смесью $TiCl_4$ /толуол, описанной в примере 2. Количество $MgCl_2$, фенола, комплекса $TiCl_4$ х этилбензоат и силиконового масла то же, что и в примере 2. Перемалывание в три стадии, длительность каждой 5 дней, как описано в примере 2. По каждому варианту 10 г модифицированного $MgCl_2$ со-пульверизата обрабатывают 20 мл $TiCl_4$ в 30 мл толуола, как в примере 2. Время и температуру изменяют так, как показано в табл.6, компонент промывают, отфильтровывают, высушивают в вакууме и тестируют в процессе суспензионной полимеризации пропилена, как описано в примере 4.

Т а б л и ц а 6

При- мер	Темпе- ратура нагре- ва, °C	Время, ч	Каталитическая активность, г/г (11)
69a	100	2	10440(89,6)
69b	100	3	9577(90,6)
69c	80	2	7698(91,7)
69d	60	3	5944(87,5)

Как видно из табл.6, активность катализатора непосредственно не связана с продолжительностью стадии пост-обработки. Кроме того, в стадии пост-обработки могут быть использованы температуры ниже 100°C.

Пример 70. Варьирование количества и отношения $TiCl_4$ /толуол, применяемых в стадии экстракции пост-обработки примера 2, в трех органических электронодоноров, вводимых на стадии сопульверизации, а также варьирование длительности трех стадий перемалывания в шаровой мельнице.

За исключением указанных случаев (табл.7) количества использованных $MgCl_2$, фенола, комплекса $TiCl_4$ х этилбензоат те же, что и в примере 69. Длительность трех стадий перемалывания в шаровой мельнице также равна пяти дням, за исключением оговоренных случаев. Каждый раз пост-обработку в $TiCl_4$ /толуола проводят при 100°C в течение 2 ч. После отделения, промывания и вакуумной сушки активность каталитического компонента оценивают в процессе суспензионной полимеризации пропилена, проводимой в соответствии с примером 4. Как следует из табл.7, при меньшем времени перемалывания предлагаемый катализатор сохраняет свои стереоспецифические свойства, уменьшение количества электронодонора может снижать каталитическую активность, эффективность стадии пост-обработки не зависит ни от количества $TiCl_4$, ни от отношения растворитель/ $TiCl_4$.

Пример 71. Оборудование для получения предлагаемого титанового катализатора, включает 120-литровый эмалированный перемешиваемый с паровой рубашкой реактор, фильтр Fundabrand размером 0,6 м² из нержавеющей стали, эмалированный вращающийся сушильный барабан объемом 153,28 дм³, шаровую мельницу объемом 28,3 дм³, загружаемую стальными шарами массой 50 кг 1,27 см в диаметре.

Т а б л и ц а 7

При- мер	Объем, мл, то- луол/ $TiCl_4$ на 100 г сопуль- веризата	Каталити- ческая актив- ность, г/г	Изотак- тический ин- декс
70a	30/20 (стандарт)	10500	89,8
70b	18/12	8920	86,6
70c	22,5/7,5	9701	89,8
70d	30/10	7966	91,4
70e*	30/20	5534	93,3
7 f*	22,5/7,5	6991	90,2

* 1/2 фенол, 1/2 $TiCl_4$ х этилбензоат; 5, 4, 3 дня перемалывания в шаровой мельнице.

Вращающийся сушильный барабан используют для снижения содержания воды в 10 кг $MgCl_2$ (коммерческий сорт) от 2,5-3,0 до 1,5-2,0% влаги путем нагревания в течение 8 ч при 175°C пропусканием азотом при 0,06 атм.

Комплекс $TiCl_4$ х этилбензоат получают, загрузив в реактор 60 л гептана и 2 кг этилбензоата. Затем в реактор при перемешивании медленно добавляют 2,6 кг $TiCl_4$ с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась 40°C. После завершения реакции перемешивание продолжают еще 20 мин, после чего добавляют еще 60 л гептана. Смесь затем отфильтровывают и сушат на фильтре с азотом. Выход 4,4 кг $TiCl_4$ х этилбензоат комплекса.

Сухой $MgCl_2$ перемалывают в течение 8 ч при 30°, после полного охлаждения его выгружают.

В шаровую мельницу загружают 3 кг предварительно измельченного $MgCl_2$, 0,5 кг силиконового масла и 3 кг жидкого фенола (при 60°C). Шаровая мельница работает при полном охлаждении 4 ч. Затем добавляют 1,5 кг комплекса $TiCl_4$ х этилбензоат и перемалывание продолжают дополнительно 4 ч, после чего перемолотый супульверизат выгружают (около 7 кг). Супульверизацию затем повторяют с тремя органическими электронодонорами, получая достаточно промежуточного продукта для стадии пост-обработки.

Пост-обработку проводят, загрузив в реактор 45 л толуола, 12 кг супульверизата и добавляя достаточно медленно 36 кг $TiCl_4$ так, чтобы температура оставалась ниже 40°C. После завершения добавления реактор нагревают до 90°C и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч, после чего добавляют дополнительно 80 л толуола и твердый осадок отфильтровывают. Отжатый осадок на фильтре промывают сначала 140 л толуола, затем 140 л гептана и высушивают в токе азота. Выход предлагаемого титанового катализатора 9 кг.

Каталитическую активность и стереоспецифичность продукта проверяют в реакции полимеризации по методу

примера 4. При каталитической активности 7300 г/г изотактический индекс равен 91,9; а при каталитической активности 4,900 г/г - 91,6.

Пример 72. Использование предлагаемого катализатора в процессе полимеризации этилена.

Этилен полимеризуют в 1-литровом круглодонном сосуде, укрепленном на столе для встряхивания с 5-сантиметровым ходом, скорость 265 встряхиваний в минуту при 70°C в течение 1,5 ч при давлении 2 атм. В качестве катализатора используют алкил алюминия или алкил магния, в свободной от влаги и воздуха среде. После обработки системы пероксидом натрия для удаления следов переходных металлов ее прочищают азотом, после чего промывают, прополаскивают кислотой, промывают и высушивают.

Сосуд, нагретый примерно до 120°C прочищают азотом и охлаждают до 70°C, после этого добавляют 300 мл гептана. Затем в инертной атмосфере в реакционный сосуд переносят 0,1 г титанового катализатора из пузырька и добавляют 5,6 мл 26%-ного раствора тринизобутилалюминия в гептане с помощью шприца для подкожных инъекций. Реакцию начинают, открыв подающий клапан мономерного этилена. После полуторачасового встряхивания при 70°C мономер тщательно отводят, прекращая таким образом реакцию. Затем добавляют 500 мл изопропилового спирта, твердый полимер отделяют, промывают 400 мл смеси спирт:вода = 2:1 и высушивают в вакууме. Каталитическая активность составила 555 г ПЭ/на г титанового катализатора.

Сравнительный пример 1.

Эффективность использования двух, а не трех электронодоноров, использованных при приготовлении титанового предлагаемого катализатора.

Используя процедуры примеров 1, 2 и 4 делают контрольный опыт (пример 1а) с применением реагента $TiCl_4$ /толуол для стадии экстракции пост-обработки. Затем ту же процедуру повторяют, но применяют без использования комплекса $TiCl_4$ х этилбензоат (пример 1б) и фенола (пример 1д) как электронодоноров.

Для каждого из сравниваемых титановых компонентов проводят полимери-

зацию пропилена в суспензионной форме согласно примеру 4, получив результаты по каталитической активности и стереоспецифичности, приведенные в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

При- мер	Отсутствующий элект- родонор	Катали- тическая актив- ность, г/г	Изотакти- ческий индекс
1a	-	10608	92,7
1b	TiCl ₄ х этил- бензоат	2367	74,1
1c	Силиконовое масло	8881	85,3
1d	Фенол	6255	87,1

Сравнительный пример 2.

Эффективность использования двух, а не трех электронодонов, использованных при получении предлагаемого титанового каталитического компонента, плюс использование чистого реагента TiCl₄ без растворителя для стадии экстракции пост-обработки.

Повторяют процедуры сравнительных примеров 1, но используют чистый TiCl₄ без растворителя. Проводят контрольное получение с использованием всех трех органических электронодонов (пример 2a) затем без комплекса TiCl₄ х этилбензоат (пример 2b), без силиконового масла (пример 2c) и без фенола (пример 2d).

Для всех этих сравнительных получений проводят стандартную суспензионную полимеризацию пропилена по процедуре примера 4, получив результаты по каталитической активности и стереоспецифичности, приведенные в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

При- мер	Отсутствующий элект- родонор	Катали- тическая актив- ность, г/г	Изотак- тический индекс
2a	-	7040	88,6
2b	TiCl ₄ х этил- бензоат	1159	76,4
2c	Силиконовое масло	4425	83,1
2d	Фенол	6002	86,8

Сравнительный пример 3 (по известному способу, патент США № 4157435).

20 г MgCl₂ (высушенного в вакууме и размолотого), 6 мл этилбензоата и 3 мл силиконового масла (SF 96/100 Джeneral Электрик Компани) перемалывают 100 ч при наличии 1750 г крупных шариков из нержавеющей стали диаметром 15,9 мм при температуре окружающей среды.

10,5 г продукта добавляют к четыреххлористому титану (60 мл) при температуре окружающей среды. Смесь нагревают до 80-82°C 2 ч 10 мин, затем фильтруют примерно при 70°C и промывают гептаном (около 500 мл), пока промывная жидкость не станет бесцветной и сушат всю ночь. После полимеризации активность составляет 5284 г/г, а изотактический индекс - 85,2.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения компонента каталитической системы для полимеризации олефинов, содержащего хлорид титана, путем совместного измельчения в порошок безводного хлорида магния с полисилоксаном и этилбензоатом или комплексом тетрахлорида титана с этилбензоатом с последующим взаимодействием полученного совместно измельченного продукта с тетрахлоридом титана в среде инертного углеводорода или без него 80-100°C, отличающийся тем, что, с целью получения компонента с повышенной каталитической активностью, совместное измельчение в порошок проводят в присутствии фенола.