

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

Российская
патентно-техническая
библиотека № 5 А

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 727149

К ПАТЕНТУ

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 25.11.75 (21) 2192751/05

(23) Приоритет - (32) 26.11.74

(31) 49-135136 (33) Япония

Опубликовано 05.04.80. Бюллетень № 13

Дата опубликования описания 05.04.80

(51) М. Кл.²

C 08 F 4/64
C 08 F 4/02
C 08 F 10/02

(53) УДК 678.742.
.2.02(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Акира Ито и Кендзи Ивата
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Мицун Тоацу Кемикалз, Инкорпорейтед"
(Япония)

(54) КАТАЛИЗАТОР (СО) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

1

Изобретение относится к полимерной химии, а именно к катализаторам (со) полимеризации этилена.

Известен катализатор (со) полимеризации этилена на основе алюминийорганического соединения и соединения титана на полимерном носителе [1].

Однако такой катализатор не позволяет получать с его помощью полимер с высоким объемным весом.

Наиболее близкий к изобретению известный катализатор (со) полимеризации этилена, состоящий из соединения титана на носителе - полигидросилоксане - и алюминийорганического соединения [2]. Однако указанный катализатор имеет низкую активность.

Цель изобретения - повышение активности.

Эта цель достигается тем, что в качестве соединения титана на носителе катализатор содержит продукт совместного измельчения 1-35 вес.ч. четыреххлористого или 1-80 вес.ч. треххлористого титана; 15-90 вес.ч. безводного галогенида магния и 5-50 вес.ч. ди-С₁-С₁₅-алкил-, ди-С₆-С₁₅-арил- или С₁-С₁₅-алкил-С₆-С₁₅-арилполисилоксана при мольном соотношении алю-

2

минийорганического соединения и соединения титана от 1:1 до 500:1.

Операцию совместного измельчения компонентов катализатора в порошок обычно производят под вакуумом или в атмосфере инертного газа с применением для этого обычной машины для тонкого измельчения, такой как шаровая мельница, вибрационная мельница, колонная мельница, струйная мельница и тому подобное. Операцию совместного измельчения в порошок должны производить, по существу, в отсутствие кислорода, влаги или подобных загрязняющих примесей. Хотя температура совместного измельчения не является критической, ее обычно выдерживают в пределах от -30 до 150°C. Время измельчения обычно 1-100 ч. Способ или порядок смешения соответствующих компонентов практически не ограничен.

Пример 1. 2,4 г четыреххлористого титана, 23,0 г безводного хлористого магния и 4,5 г диметилполисилоксана с вязкостью 100 сСт при температуре 25°C помещают в атмосферу азота в вибромельницу емкостью 600 мл, в которой находится примерно 80 стальных шариков диаметром

12 мм, и измельчают при комнатной температуре в течение 14 ч. Полученный порошок отделяют от стальных шариков в атмосфере азота. Получают активированное соединение титана с содержанием титана 2,02%.

Затем 1 л н-гептана, 31 мг активированного соединения титана и 0,5 мл триизобутилалюминия помещают в автоклав из нержавеющей стали объемом 2 л в атмосфере азота. После этого азот в автоклаве заменяют водородом. Водород подают до образования давления 2,5 кг/см², а затем в автоклав подают этилен до тех пор, пока общее давление не достигнет 6,0 кг/см² по манометру. Автоклав нагревают до температуры 90°C, чтобы начать полимеризацию. Во время полимеризации в автоклав непрерывно вводят этилен для поддержания давления 9,5 кг/см² по манометру. Через 2,25 ч после начала полимеризации подачу этилена прекращают и непрореагировавший газ выводят из системы. Далее в реакционную систему добавляют 10 мл метанола, который перемешивают 30 мин для разложения катализатора. Скорость абсорбции этилена 3,0 г/мин в то время, когда подача этилена прекращена.

Затем автоклав охлаждают и содержимое извлекают, после чего фильтруют для удаления растворителя и высушивают при температуре 60°C под пониженным давлением, в результате чего получают 525 г полиэтилена. Полученный полиэтилен имеет объемный вес 0,40 г/мл, предельная вязкость 1,72 дл/г.

Полимеризационная активность катализатора в реакции полимеризации 7,53 кг/г кат.ч (здесь и далее термин "кат" означает активированное соединение титана) или 376 кг/г титана.ч, а выход полимера 16,94 кг/г кат или 827 кг/г титана.

Распределение молекулярного веса полиэтилена определяют с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием 0,1% по весу раствора полиэтилена в 1,2,4-трихлорбензоле. Отношение весового среднего молекулярного веса к числовому среднему молекулярному весу составляет 6,5 (M_w/M_n).

Результаты опыта следующие:

Катализатор

а) Активированное соединение титана

Состав, %:

TiCl ₄	8
MgCl ₂	76,9
диметилполисилоксан	15,1
Содержание Ti, %	2,02
Количество, г	0,031

б) Количество триизобутилалюминия, мл

0,5

Время полимеризации, ч	2,25
Выход полиэтилена, г	525
Скорость абсорбции этилена при суспензионной полимеризации, г/мин	3,0
Активность:	
кг/г кат.ч	7,53
кг/г Ti.г	376
Выход полиэтилена на единицу катализатора или компонента, кг/г:	
катализатора	16,94
Ti	847
MgCl ₂	22,0
Предельная вязкость, дл/г	1,72
Объемный вес, г/мл	0,40
M _w :M _n	6,5
Плотность, г/мл	0,970

Пример 2. Активированные соединения титана получают по методике и в условиях, указанных в примере 1, используя различные количества четыреххлористого титана и диметилполисилоксана. Затем, применяя полученные соединения титана, проводят полимеризацию этилена по примеру 1. Результаты испытаний приведены в таб.1.

Пример 3. Активированные соединения титана получают по методике, описанной в примере 1, используя различные виды силоксановых полимеров с различной вязкостью. Полисилоксан, применяемый в опыте "а" представляет собой смесь циклических диметилполисилоксанов с вязкостью 1,3 сСт при температуре 25°C и со степенью полимеризации 7-9, а полисилоксан, используемый в опыте "б", представляет собой линейный полисилоксан с вязкостью 300 сСт при температуре 25°C. Затем, используя полученные соединения, проводят полимеризацию этилена по примеру 1.

Результаты приведены в таб.2.

Пример 4. 2,5 г четыреххлористого титана, 24,5 г безводного хлористого магния и 3,1 г диметилполисилоксана с вязкостью 100 сСт при температуре 25°C помещают в ту же вибрационную мельницу, что и в примере 1, в атмосфере азота и подвергают совместному измельчению при комнатной температуре в течение 15 ч для получения активированного соединения титана с содержанием титана 2,10% по весу.

Затем 1,3 кг н-бутана, 0,040 г активированного соединения титана и 20 мл раствора н-гептана, содержа-

шего 0,5 мл триизобутилалюминия, помещают в автоклав из нержавеющей стали емкостью 5 л в атмосферу азота. После этого азот в автоклаве заменяют этиленом, к которому добавляют водород под давлением до тех пор, пока парциальное давление не достигнет 3 кг/см², после чего вводят этилен до давления 12 кг/см². Реакционную систему нагревают до 85°С, чтобы начать полимеризацию. Этилен непрерывно подают в систему таким образом, чтобы поддержать общее давление 25 кг/см², и полимеризацию продолжают 2 ч.

Далее повторяют пример 1 для получения 1090 г белого порошка полиэтилена. Полученный таким образом полиэтилен имеет предельную вязкость 1,23 дл/г, объемный вес 0,45 г/мл и отношение $M_w : M_n$ 7,2. Полимеризационная активность катализатора очень высока, что видно из приведенных ниже данных:

Катализатор

а) Активированное соединение титана

Количество активированного соединения, г 0,040

б) Количество триизо-

бутилалюминия, мл 0,5

Время полимеризации, ч 2

Выход полимера, г 1090

Активность:

кг/г кат.ч 13,62

кг/г Ti·г 685

Выход полимера на единицу катализатора

или компонента, кг/г:

катализатора 27,24

Ti 1370

MgCl₂ 35,19

Предельная вязкость;

дл/г 1,23

Объемный вес, г/мл 0,45

Число CH₃ групп на

1000 атомов углерода 0,3

$M_w : M_n$ 7,0

Плотность, г/мл 0,970

Пример 5. Повторяют пример 1, используя 3,0 г треххлористого титана, 22,5 г безводного хлористого магния и 4,5 г диметилполисилоксана с вязкостью 100 сСт при температуре 25°С. Получают активированное соединение титана с содержанием титана 2,53% по весу.

Полимеризацию полиэтилена проводят, как в примере 1, применяя 40 мг указанного выше активированного соединения титана, время полимеризации 2,5 ч. Получают 532 г полиэтилена с объемным весом 0,39 г/мл и предельной вязкостью 1,70. Полимеризационная активность катализатора, используемого в реакции полимеризации, 6,65 кг/г кат.ч и 2,63 кг/г Ti·г, а выход на единицу катализатора или

компонента 16,6 г/кат и 685 кг/г Ti. Отношение $M_w : M_n$ полимера 7,0.

Результаты испытаний приведены ниже:

Катализатор

а) Активированное соединение титана

Состав, %:

TiCl₃ 10,0

MgCl₂ 75,0

диметилполи-

силоксан 15,0

Содержание Ti, % 2,53

Количество, г 0,040

б) Количество триизо-

бутилалюминия, мл 0,5

Время полимеризации, ч 2,5

Выход полиэтилена, г 532

Скорость абсорбции

этилена в суспензион-

ной полимеризации,

г/мин 2,5

Активность:

кг/г кат.ч 6,65

кг/г Ti·г 263

Выход полиэтилена на

единицу катализатора

или компонента, кг/г:

катализатора 16,6

Ti 658

MgCl₂ 22,1

Предельная вязкость,

дл/г 1,70

Объемный вес, г/мл 0,39

$M_w : M_n$ 7,0

Плотность, г/мл 0,969

Пример 6. Активированные соединения титана готовят аналогично описанному в примере 1, но вместо диметилполисилоксана используют линейный метилфенилполисилоксан с вязкостью 450 сП (опыт 6, табл.3) и линейный метилэтилполисилоксан с вязкостью 300 сП (опыт 7, табл.3). Реакцию полимеризации проводят, используя активированное соединение титана в таких же условиях, как ранее. Полученные результаты приведены в табл.3.

Как видно из табл.3, и метилфенилполисилоксан, и метилэтилполисилоксан обладают способностью к повышению активности процесса полимеризации, снижению разброса распределения молекулярного веса в конечном полиэтиленовом продукте и повышают объемный вес продукта так же, как диметилполисилоксан.

Пример 7. Активированные соединения титана, обладающие различным содержанием четыреххлористого или треххлористого титана, хлористого магния и диметилполисилоксана (см.табл.4), готовят аналогично примеру 1. При полимеризации применяют полученные в условиях примера 1 каталитические соединения. Полученные результаты приведены в табл.4.

Для сравнения используют активированные соединения титана, но без применения диметилполисилоксана. Реакцию полимеризации осуществляют аналогично примеру 1, результаты представлены в табл.4.

Из табл.4 видно, что при добавлении диметилполисилоксана повышается каталитическая активность, улучша-

ется объемный вес полиэтилена и снижается фактор $M_w : M_n$ продукта.

Таким образом, на основании сравнения примеров осуществления предлагаемого и известного способов можно сделать вывод, что активность катализатора по изобретению в 918 раз выше чем по известному способу.

Т а б л и ц а 1

Но- мер опы- та	Катализатор				Время поли- мери- зации, ч	Выход поли- эти- лена, г	Активность		Выход полиэтилена на единицу катализатора или компонента		Пре- дель- ная вяз- кость, дл/г	Объ- ем- ный вес, г/мл	M _w :M _n	Плот- ность, г/мл		
	Активированное соединение титана						кг/г кат.ч	кг/г Ti·ч	кг/г Ti	кг/г MgCl ₂						
	Состав, %		Коли- чест- во, г													
	TiCl ₄	MgCl ₂	со- дер- жа- ние Ti, %	ко- ли- чест- во, г												
4,1	81,0	14,0	1,04	0,048	0,5	2,30	507	4,59	442	10,55	1016	13,0	1,75	0,40	6,8	0,970
4,0	85,8	10,2	1,01	0,046	0,5	2,40	532	4,82	447	11,57	1145	13,5	1,65	0,39	6,9	0,963
8,2	81,5	10,3	2,07	0,033	0,5	2,15	508	7,16	346	15,38	743	18,9	1,72	0,40	6,7	0,971
11,9	78,3	9,8	3,0	0,026	0,5	2,25	512	8,75	292	19,69	656	25,1	1,62	0,38	7,1	0,969

Т а б л и ц а 2

Но- мер опы- та	Катализатор				Время поли- мери- зации, ч	Выход поли- эти- лена, г	Активность		Выход полиэтилена на единицу катали- затора или компо- нента		пре- дель- ная вяз- кость, дл/ч	Объ- ем- ный вес, г/л	M _w :M _n	Плот- ность г/мл		
	Активированное соединение титана						кг/г кат.ч	кг/г Ti·ч	кг/г Ti	кг/г MgCl ₂						
	Состав, %		ко- ли- чест- во, г													
	TiCl ₄	MgCl ₂	со- дер- жа- ние Ti, %	ко- ли- чест- во, г												
а 7,8	82,1	10,1	1,97	0,035	0,5	2,15	525	6,60	335	14,19	720	17,28	1,63	0,40	6,8	0,970
б 8,1	81,7	10,2	2,05	0,037	0,5	2,25	530	6,37	311	14,33	700	17,54	1,78	0,39	6,7	0,967

Таблица 4

Но- мер образ- ца	Катализатор						Время поли- мери- зации, ч	Выход эти- лена, г	Ско- рость абсорб- ции этиле- на при суспен- зионной полиме- ризации г/мин	Активность		Выход полиэтилена на единицу катали- затора и соедине- ния	Пре- дель- ная вяз- кость, г/мл	Объ- ем- ный вес, г/мл	Му, Мн	Плот- ность г/мл		
	Активированное соединение титата		количес- тво три- изо- бутил- алю- миния, мл	кг/г	кг/г Ті ч													
	Состав, %																	
	ТіСВ ₃	ТіСВ ₄	СО- дер- жа- ние Ті, %	количес- тво, г	г/г Ті ч	г/г Ті ч												
3	80	15	5	19,8	0,088	0,5	2,17	498	2,0	2,9	14	6,2	31	41,3	1,72	0,38	7,5	0,971
4	80	20	-	19,8	0,088	0,5	1,60	230	0,5	1,8	9	2,9	14	14,5	1,70	0,22	9,8	0,969
5	1	90	9	0,24	0,21	0,5	2,50	535	2,0	1,0	425	2,6	1061	2,9	1,77	0,42	0,8	0,970
6	1	99	-	0,24	0,21	0,5	1,80	298	0,5	0,8	328	1,4	591	1,4	1,75	0,31	9,8	0,966
7	4	-	46	50	1,01	0,052	2,30	530	2,5	4,4	452	10,5	1040	22,8	1,66	0,42	6,0	0,970
8	4	-	96	-	1,01	0,052	1,75	260	0,5	2,9	283	5,0	495	5,2	1,72	0,29	9,5	0,968
9	1	-	90	9	0,25	0,150	2,25	512	2,5	1,5	604	3,4	1360	3,8	1,66	0,43	6,3	0,970
10	1	-	99	-	0,25	0,150	1,75	290	0,5	1,1	441	1,9	772	1,9	1,65	0,30-9,3	0,970	
11	35	-	60	5	8,9	0,020	2,08	508	3,0	12,2	137	25,4	285	42,3	1,61	0,39	7,2	0,967
12	35	-	65	-	8,9	0,020	1,75	260	0,3	7,4	83	13,0	146	20,0	1,63	0,24	9,8	0,967

Формула изобретения

Катализатор (со) полимеризации этилена, состоящий из соединения титана на носителе и алюминийорганического соединения, отличающийся тем, что, с целью повышения активности, в качестве соединения титана на носителе он содержит продукт совместного измельчения 1-35 вес.ч. четыреххлористого или 1-80 вес.ч. треххлористого титана; 15-90 вес.ч. безводного галогенида магния и 5-50 вес.ч. ди- C_1-C_{15} -алкил,

ди- C_8-C_{15} -арил- или C_1-C_{15} -алк- C_6-C_{15} -арилполисилоксана при мольном соотношении алюминийорганического соединения и соединения титана от 1:1 до 500:1.

- 5 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Гейлорд Н. и Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., "Иностранная литература", 1962, с. 170.
 - 10 2. Патент ФРГ № 1545177, кл. 39 в³ 31/10, опублик. 1972 (прототип).

Редактор Л. Ушакова Составитель Н. Котельникова
 Техред О. Легеза Корректор И. Муска

Заказ 702/46

Тираж 549

Подписное

ЦНИИПИ 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