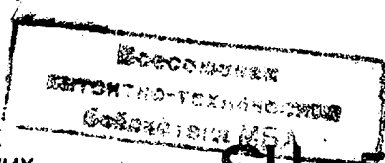




СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК



(19) **SU** (11) **590884** **A**

(51)4 В 01 J 31/14; В 01 J 31/38 //  
С 08 F 2/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2015832/23-04

(22) 19.04.74

(46) 07.08.85. Бюл. № 29

(72) А.Д. Помогайло, А.П. Лисицкая,  
Ф.С. Дьячковский и А.Н. Пономарев

(71) Отделение Ордена Ленина институ-  
та химической физики АН СССР

(53) 66.097.3(088.8)

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗА-  
ЦИИ ЭТИЛЕНА, состоящий из соедине-  
ния переходного металла IVA-VA групп  
периодической системы элементов,  
активированного алюминийорганическим  
соединением и полимерного носителя -  
полиолефина, содержащего на поверх-

ности прививаемое соединение с функ-  
циональными группами, отличаю-  
щийся тем, что, с целью повыше-  
ния активности катализатора, в каче-  
стве прививаемого соединения исполь-  
зован меркаптан, и катализатор имеет  
следующий состав, мас. %:

Соединение переходного металла IVA-VA групп периодической системы элементов	0,1-2,0
Полиолефин с привитым меркаптаном	25,0-50,0
Алюминийорганическое соединение	74,9-47,0

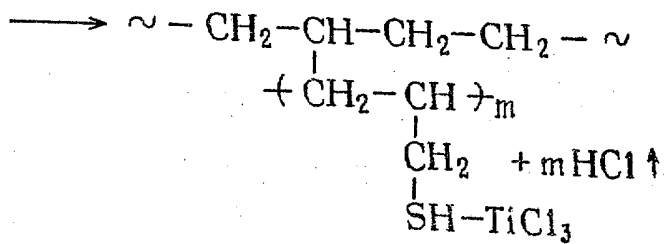
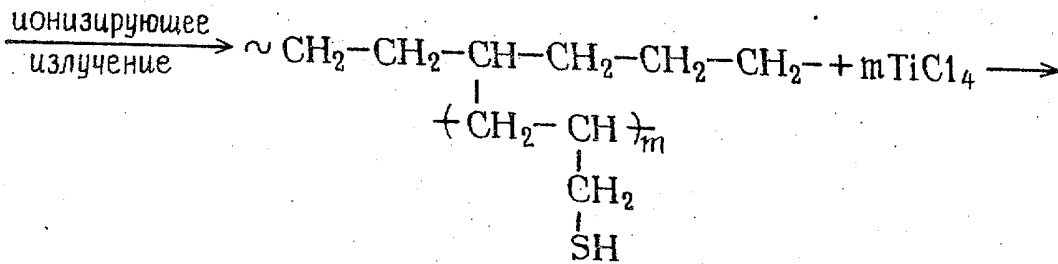
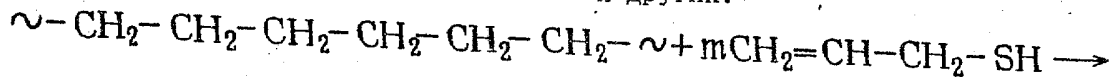
(19) **SU** (11) **590884** **A**

Изобретение относится к катализаторам для полимеризации этилена и может быть использовано для получения линейного высокомолекулярного кристаллического полиэтилена.

Известен катализатор для полимеризации и сополимеризации олефинов, состоящий из соединения переходного металла IVA-VА групп периодической системы элементов, активированного алюминийорганическим соединением, и полимерного носителя-полиолефина, содержащего на поверхности прививаемое соединение с гидроксильными группами. В качестве прививаемого соединения используют непредельные спирты.

Однако известный катализатор обладает недостаточной активностью.

С целью повышения активности катализатора предложен катализатор, в котором в качестве прививаемого соединения использован меркаптан, и катализатор имеет следующий состав, мас. %:



Наиболее эффективным методом прививки непредельных меркаптанов на поверхность карбоцепных полимеров является газофазная прививочная полимеризация меркаптанов, инициированная  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ , ускоренными электронами или ВЧ разрядом. Такие методы позволяют контролировать плотность прививаемых цепей и их длину. Взаимодействие носителя с соединением переходного металла может производиться в суспензии, в растворе или непосред-

Соединение переходного металла IVA-VА групп периодической системы элементов 0,1-2,0

5 Полиолефин с привитым меркаптаном 25,0-50,0  
Алюминийорганическое соединение 74,9-48,0

10 Различная природа функциональных групп в известном и предлагаемом катализаторах и природа их связи с соединением переходного металла приводит к различию в составе компонентов катализатора, а также к различию в каталитических свойствах продуктов и полимеров, получаемых на их основе.

15 Предлагаемый катализатор для полимеризации этилена может состоять из  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ , нанесенных на поверхность карбоцепных полимеров-полиэтилена, полипропилена или их сополимеров за счет функциональных групп, принадлежащих -SH-группам, прививаемых на их поверхность непредельных меркаптанов-аллилмеркаптана  $(\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CH-SH})$ , кротилмеркаптана и других:

20 ственно при смещении компонентов в отсутствие растворителя.

В качестве активизирующих соединений могут быть использованы алюминийорганические соединения  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$

Пример 1. В стеклянную двухкамерную ампулу для радиационной прививочной полимеризации помещают 50 г полиэтилена - порошка низкого давления с диаметром частиц 0,1-0,25 мм. После вакуумирования до

1·10<sup>-3</sup> мм рт.ст. в нижнюю камеру питатель намораживают 4 мл аллилмеркаптана. Прививку аллилмеркаптана к полиэтилену проводят в камере с источником  $\gamma$ -излучения изотопа <sup>60</sup>Со при комнатной температуре. Полную прививку осуществляют в течение 8 ч облучения (мощность дозы 0,3 мрад/ч, поглощенная доза 2,4 мрад). Полученный полиэтилен - привитой пр-аллилмеркаптан дважды отмывают бензолом при интенсивном перемешивании и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса (6 ч при 80°C/1 мм рт.ст.). Получают 51 г слегка желтоватого продукта-полиэтилен-пр-аллилмеркаптана, содержащего 0,16% серы.

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой с гидравлическим затвором и обратным холодильником, помещают 8 г полученного полиэтилен-пр-аллилмеркаптана и 150 мл бензола. При 70°C и интенсивном перемешивании из капельной воронки к суспензии в течение 2 ч добавляют TiCl<sub>4</sub> (раствор 2,5 г в 20 мл бензола) и реакцию продолжают еще 2 ч при этой же температуре (до полного удаления выделяющегося HCl). В инертной атмосфере продукт переносят на вакуум-фильтр, неоднократно промывают CCl<sub>4</sub> и высушивают до постоянного веса. Получают 7,8 г желтого порошка, содержащего 0,7 мл Ti в 1 г.

**Пример 2.** По примеру 1 6 г полиэтилен-пр-аллилмеркаптана обрабатывают 1,5 г VCl<sub>4</sub> (раствор в CCl<sub>4</sub>). Получают 5,9 г серого порошка с содержанием 2,2 мг V в 1 г продукта.

**Пример 3.** В стеклянную ампулу, состоящую из двух отделенных перетяжкой частей, помещают 4,3 г сополимера этилена с пропиленом, содержащего 0,37 метиленовых групп на 1000 углеродных атомов, индекс расплава 0,29 г/10 мин, зольность 0,018%, характеристическая вязкость в тетралине при 135°C 2,03 и 1 мл аллилмеркаптана. Ампулу вакуумируют до 1·10<sup>-3</sup> мм рт.ст. и отпаивают. Часть ампулы, содержащую полимер, термостатируют при 80°C, а камеру - питатель с аллилмеркаптаном - при 20°C. Прививку иницируют  $\gamma$ -излучением изотопа <sup>60</sup>Со, мощность дозы излучения 0,5 мрад/ч, поглощенная доза 7 мрад. После обработки

продукта по примеру 1 получено 4,4 г полиэтилен-пр-аллилмеркаптана. При его обработке в условиях примера 1 0,5 г VCl<sub>4</sub> получают 4,2 г темно-коричневого порошка катализатора для полимеризации этилена, содержащего 1,5 мл V в 1 г продукта.

**Пример 4.** В термостатированный при 70°C металлический реактор объемом 0,5 л полимеризационной установки, предварительно вакуумированный и продутый этиленом, помещают 0,3126 г продукта взаимодействия TiCl<sub>4</sub> с полиэтилен-пр-аллилмеркаптаном, полученного в примере 1 и содержащего 0,7 мл Ti в 1 г продукта. После повторного вакуумирования в реактор подают растворитель - 150 мл очищенного и свежеперегнанного бензола и этилена до его давления 10 ат. Полимеризация начинается после введения 0,4 г Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl и продолжается в течение 4 ч. Полимеризацию прерывают введением 30 мл этилового спирта, полимер отделяют от смеси бензол-этилового спирта и промывают водой, затем высушивают в вакуум-шкафу при 80°C, 1 мм рт.ст. до постоянного веса. Получают 4,5 г линейного высокомолекулярного полиэтилена (20,5 кг/т Ti).

**Пример 5.** В полимеризационных условиях примера 4 в реактор помещают 0,2634 г продукта взаимодействия TiCl<sub>4</sub> с полиэтилен-пр-аллилмеркаптаном, полученного в примере 1 и 0,4 г Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl. Полимеризацию проводят в течение 5 ч, отмывку полимера проводят по примеру 4. Получают 4 г высококристаллического полиэтилена (22 кг/т Ti).

**Пример 6.** Аналогично примеру 4 в реактор объемом 1,3 полимеризационной установки помещают 0,4140 г продукта взаимодействия VCl<sub>4</sub> с полиэтилен-пр-аллилмеркаптаном, полученного в примере 2 и содержащего 2,2 мг V в 1 г продукта и 0,4 г Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl. В качестве растворителя вводят 250 мл очищенного и свежеперегнанного н-гептана. Полимеризацию проводят 3 ч, полимер выделяют и обрабатывают по примеру 4. Получают 28 г полиэтилена (31 кг/г V) с мол.весом 2085000.

**Пример 7.** Аналогично примеру 4 в качестве катализатора использовано 0,3112 г продукта взаимодействия

$\text{VCl}_4$  с полиэтилен-пр-аллилмеркаптаном, полученным в примере 3. Полученный катализатор содержит 1,5 мг V в 1 г продукта и 0,6 г  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ . В качестве растворителя вводят 0,2 л бензола. В течение 5 ч получают 29 г высокомолекулярного полиэтилена (выход 62 кг/г V).

Редактор О. Юркова

Техред М.Надь

Корректор А. Обручар

Заказ 5720/1

Тираж 541

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал НИИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4