



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 677187

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.03.77 (21) 2465531/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.01.81. Бюллетень № 1

Дата опубликования описания 07.01.81

(51) М. Кл.<sup>3</sup>  
В 01 J 31/38  
С 08 F 4/63  
С 08 F 10/02

(53) УДК 66.097.3  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

С. И. Махтарулин, В. А. Захаров и Ю. И. Ермаков

(71) Заявитель

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа  
Сибирского отделения АН СССР

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

В П Т Б

ФОНД ИЗобретений

Настоящее изобретение относится к твердым катализаторам для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, активным в отсутствие сокатализаторов—гидридов или металлоорганических соединений элементов I—III группы периодической системы, содержащим в своем составе в качестве основного компонента галогенид титана в степени окисления <3.

В литературе описаны твердые катализаторы для полимеризации этилена, содержащие дихлорид титана  $TiCl_2$ , полученный различными способами, например разложением трихлорида титана при температуре  $700^\circ C$  в вакууме [1]. Активность такого катализатора ( $TiCl_2$ ) в полимеризации этилена в отсутствие сокатализаторов составляет до 100 г ПЭ/г  $Ti$  ч атм. Ближайшим решением аналогичной задачи по технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, содержащий дихлорид титана, полученный восстановлением тетраоксида титана различными металлоорганическими соединениями или водородом [2]. Основным недостатком катализатора такого состава является низкая активность. Например, ак-

тивность  $TiCl_2$ , полученного восстановлением  $TiCl_4$  водородом при  $865^\circ C$ , в полимеризации этилена в отсутствие сокатализаторов составляет 110 г ПЭ/г  $Ti$  ч атм.

Целью настоящего изобретения является повышение активности катализатора.

Поставленная цель достигается тем, что согласно изобретению катализатор для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, содержащий дихлорид титана, дополнительно содержит галогенид магния формулы  $MgCl_a X_{2-a}$ , где  $X - Cl, Br$  или  $J$ ,  $a = 0,05 - \div 2,0$ , при следующем соотношении ингредиентов (% вес):

|                  |           |
|------------------|-----------|
| Галогенид магния | 44,4—98,9 |
| Дихлорид титана  | Остальное |

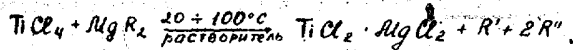
Отличительными признаками данного решения являются дополнительное содержание в катализаторе галогенида магния вышеприведенной формулы и соотношения ингредиентов.

Катализатор согласно изобретению обладает повышенной активностью по сравнению с известным катализатором. Так, активность настоящего катализатора в полимеризации этилена в от-

существование сокатализаторов составляет 975–2500 г ПЭ/г Ti ч атм.

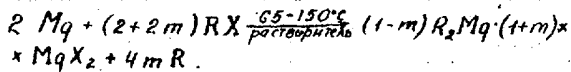
Катализатор согласно изобретению получают восстановлением тетрахлорида титана несольватированными магниорганическими соединениями – диалкилами магния или смесями диалкилов магния с галогенидами магния, при температуре  $20 \div 200^\circ\text{C}$  и мольном соотношении  $R_2Mg/Ti = 1 - 6$ .

При восстановлении тетрахлорида титана диалкилами магния  $R_2Mg$  ( $R = C_2H_5 - C_{10}H_{21}$  или  $C_6H_5$ ) целесообразно использовать последние в виде растворов в углеводородных растворителях (пентан – декан, циклогексан, бензол, толуол) при мольном отношении  $MgR_2/Ti = 1 - 4$  и температуре  $20 \div 100^\circ\text{C}$ . Реакция восстановления может быть описана уравнением:

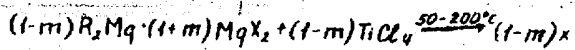


При этом в качестве примеси образуется углеводородный полимерный остаток с молекулярным весом 500 – 1000 и мольным отношением  $C/H \approx 1,9 \div 2,3$ . Содержание углеводородного полимерного остатка в твердом катализаторе достигает 50-150 г/кг.

Наиболее предпочтительным является использование в качестве восстановителя смеси диалкила магния с галогенидом магния состава  $(1-m)MgR_2 + (1+m)MgX_2$  ( $R = C_2H_5 - C_{10}H_{21}$  или  $C_6H_5$ ,  $X = Cl, Br$  или  $I$  и  $m = 0,1 - 1,9$ ). Восстановление проводят в среде углеводородного растворителя или без него, при этом если используется углеводородный растворитель, то смесь диалкила магния с галогенидом магния может быть использована в виде раствора или суспензии. Температура восстановления  $50 \div 200^\circ\text{C}$  и мольное отношение  $MgR_2/Ti = 2-6$ . Смесь диалкила магния с галогенидом магния, несольватированный "алкилмагнийгалогенид", получена в результате реакции металлического магния с галоген алкилом в отсутствие органических оснований (эфиров, алкилов и т.п.). Состав смеси регулируется дозировкой галоидного алкила:



Реакция восстановления  $TiCl_4$  смесью диалкила магния с галогенидом магния может быть описана уравнением:



или  $C_6H_5$ ,  $X = Cl, Br$  или  $I$ ,  $m = 0,1 \div 1,9$  и  $0 = 0,05 - 2$ .

Осадок катализатора отделяют декантацией или фильтрованием на пористом стеклянном фильтре, промывают растворителем до отсутствия  $MgR_2$  в промывной жидкости и сушат в вакууме при  $20 \div 200^\circ\text{C}$  в течение 0,5–2 ч.

Катализаторы согласно изобретению используют для полимеризации  $\alpha$ -олефинов при  $50-200^\circ\text{C}$  и давлении 3 – 300 атм в среде углеводородного растворителя или газовой фазе в отсутствие металлорганического сокатализатора. В качестве регулятора молекулярного веса используют газообразный водород в количестве 5–50 об.%.  
5

Полимеризацию проводят в автоклаве из нержавеющей стали объемом 0,2 л при  $80^\circ\text{C}$  и давлении мономера 6 атм. В качестве растворителя используют н-гексан в количестве 0,1 л. Время реакции 1 ч.  
10

Пример 1. 5,6 мл  $TiCl_4$  (0,05 моль) приливают при  $109^\circ\text{C}$  к раствору 6,9 г (0,05 моль)  $(n-C_4H_9)_2Mg$  в 300 мл толуола (мольное отношение  $MgR_2/Ti=1$ ) и перемешивают при этой температуре в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок катализатора отделяют декантацией и промывают 150 мл горячего толуола ( $80^\circ\text{C}$ ), после чего катализатор сушат в вакууме при комнатной температуре в течение 2 часов. Твердый катализатор черного цвета содержит (в вес.%):  $TiCl_2 - 55,6$  и  $MgCl_2 - 44,4\%$ .  
15  
20

Навеска катализатора – 0,0141 г. Выход полиэтилена 18,4 г. Средняя активность 975 г ПЭ/г Ti час·атм.  
25

Пример 2. 2,4 г порошкообразного магния (МПФ-4, ГОСТ 6001-51), 0,05 г элементарного иода и 15,1 г бромистого н-бутила в 200 мл толуола нагревают при  $109^\circ\text{C}$  в течение 2–х часов. После окончания экзотермической реакции получают суспензию алкилмагнийгалогенида состава  $0,9(C_4H_9)_2Mg$  и  $1,1MgBr_2$ .  
30

К этому продукту при  $109^\circ\text{C}$  приливают 0,02 моль  $TiCl_4$  в 50 мл толуола (мольное отношение  $(C_4H_9)_2Mg/Ti=2$ ) и перемешивают реакционную смесь в течение 2 часов. Осадок катализатора отделяют фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и промывают горячим толуолом ( $90^\circ\text{C}$ , 200 мл), после чего сушат в вакууме при комнатной температуре в течение часа. Катализатор содержит (в вес.%) :  $TiCl_2 - 26,8$  и  $MgC_{10}H_{21}Br_{1,10} - 73,2\%$ .  
35  
40

Навеска катализатора – 0,0112 г. Выход полиэтилена – 19,1 г. Активность 2650 г ПЭ/г Ti час·атм.  
45

Пример 3. 2,4 г порошкообразного магния, 0,05 г элементарного иода и 35 г иодистого н-бутилена в 200 мл циклогексана нагревали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. После окончания реакции получали суспензию алкилмагнийгалогенида состава  $0,1(n-C_4H_9)_2Mg$  и  $0,9MgI_2$ . К этому продукту при  $80^\circ\text{C}$  прилили 0,85 г  $TiCl_4$  мольное отношение  $MgR_2/Ti = 2$  и перемешивали реакционную смесь в течение часа. Осадок катализатора отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и промывали горячим то-  
50  
55

луолом (80°С, 150 мл), затем катализатор сушили в вакууме при 150°С. Катализатор содержит (в % вес)  $TiCl_2 = 1,1$  и  $MgCl_{0,05} J_{1,95} - 98,9\%$ .

Навеска катализатора 0,0186 г. Выход полимера — 12,4 г. Активность 25000 г ПЭ/г Тi час атм.

Пример 4. Аналогичен примеру 1, отличается тем, что восстановление проводили  $(C_6H_5)_2Mg$  в 200 мл толуола и мольном отношении  $(C_6H_5)_2Mg/Ti = 4$ . Катализатор содержит (в вес.%):  $TiCl_2 - 55,2$  и  $MgCl_2 - 44,8\%$ .

Навеска катализатора — 0,0098 г. Выход полиэтилена 21 г. Активность 1600 г ПЭ/г Тi час атм.

Пример 5. 2,4 г магния (0,1г — экв) (порошок МПФ-4, ГОСТ 6001-51), 11,9 мл  $n-C_4H_{10}$ ,  $Cl$  (МРТУ 6-09-914-63), 0,05 г  $J_2$  и 150 мл  $n$ -гексана нагревали до 68°С. После окончания экзотермической реакции получили твердый продукт состава 0,9  $(C_4H_9)_2Mg$ , 1  $MgCl_2$ . К этому продукту при 65°С прилили 0,02 моль  $TiCl_4$  (мольное отношение  $n-(C_4H_9)_2Mg/Ti = 2,2$ ).

После 2-х часовой выдержки реакционную смесь охладили до 25°С. Осадок катализатора промыли гексаном и высушили в вакууме. Катализатор содержит (в вес.%):  $TiCl_2 - 16,2$  и  $MgCl_2 - 83,8\%$ .

Навеска катализатора — 0,0132 г. Выход полиэтилена — 22,4 г. Активность — 5150 г ПЭ/г Тi час атм.

Пример 6. Катализатор, полученный в примере 5, используют для полимеризации пропилена.

Навеска катализатора — 0,0352 г, температура 70°С и давление пропилена 5 атм, растворитель —

100 мл  $n$ -гексана. Выход полипропилена за 1 час составил 2,6 г. Активность — 420 г ПП/г Тi час атм. Содержание фракции, нерастворимой в кипящем  $n$ -гептане, — 25 вес.%.

Пример 7. Катализатор, полученный в примере 5, используют для полимеризации этилена в присутствии водорода. Навеска катализатора 0,0332 г, температура 50°С, давление водорода 1,8 атм, общее давление 6 атм. Выход полимера 14,2 г. Активность 110 г ПЭ/г Тi час атм. Предел текучести расплава полиэтилена при нагрузке 5 кг и 190°С — 4,0 г/10 мин.

Сравнительный пример 8.  $TiCl_2$ , полученный разложением  $TiCl_3$  в вакууме при 450°С, используют для полимеризации этилена. Навеска  $TiCl_2 - 0,0682$  г. Выход полиэтилена — 18,7 г. Средняя активность — 114 г ПЭ/г Тi час атм.

Сравнительный пример 9.  $TiCl_2$ , полученный восстановлением  $TiCl_4$  водородом при 875°С, использовали для полимеризации этилена. Навеска  $TiCl_2 - 0,0310$  г. Выход полиэтилена 8,2 г, средняя активность — 110 г ПЭ/г Тi час атм.

Как видно из приведенных примеров, настоящий катализатор полимеризации олефинов обладает более высокой активностью (до 25000 г ПЭ/г Тi час атм) по сравнению с известным катализатором (до 110 г ПЭ/г Тi час атм) в отсутствие металлоорганических катализаторов — соединений элементов I—III групп периодической системы. Это позволяет получать полимер без отмывки его от остатков катализатора и сокатализатора.

| № примера | Состав катализатора, % вес. |                                | Активность, г ПЭ/г Тi час атм |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|           | дихлорид титана             | галогенид магния               |                               |
| 1.        | 55,6                        | $MgCl_2 - 44,4$                | 975                           |
| 2.        | 26,8                        | $MgCl_{0,90} Br_{1,10} - 73,2$ | 2650                          |
| 3.        | 1,1                         | $MgCl_{0,05} J_{1,95} - 98,9$  | 2500                          |
| 4.        | 55,2                        | $MgCl_2 - 44,8$                | 1600                          |
| 5.        | 16,2                        | $MgCl_2 - 83,8$                | 5150                          |
| 6.*       | 16,2                        | $MgCl_2 - 83,8$                | 420                           |
| 7.*       | 16,2                        | $MgCl_2 - 83,8$                | 1100                          |
| 8.*       | 100                         | —                              | 114                           |
| 9.*       | 100                         | —                              | 110                           |

Примечание: 6\* — полимеризация пропилена при 5 атм и 70°С

7\* — полимеризация этилена в присутствии водорода, общее давление 6 атм, давление водорода 1,8 атм, индекс расплава 4,0 г/10 мин.

8\* —  $TiCl_2$  получен пиролизом  $TiCl_3$  при 450°С

9 —  $TiCl_2$  получен восстановлением  $TiCl_4$  водородом при 875°С

## Формула изобретения

Катализатор для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, содержащий дихлорид титана, отличающийся тем, что, с целью повышения активности катализатора, он дополнительно содержит галогенид магния формулы  $MgCl_a X_{2-a}$ , где X - Cl, Br или I и  $a=0,05-2,0$ , при следующем соотношении ингредиентов (в % вес.):

Галогенид магния 44,4-98,9  
Дихлорид титана Остальное

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. *Journal of Polymer Science* 1968, V.6, A, № 4, p. 743.
2. Патент США № 2905645, кл. C 08 F, 1959.

Редактор Л. Письман

Составитель В. Теплякова  
Техред Н. Граб

Корректор М. Демчик

Заказ 10705/75

Тираж 567

Подписное

ВНИИПИ 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