



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 858571

- (61) Дополнительный к патенту -
(22) Заявлено 27.09.76 (21) 2404899/05
(23) Приоритет - (32) 21.11.75
(31) 29525-А/75 (33) Италия

Опубликовано 23.08.81 Бюллетень № 31
Дата опубликования описания 23.08.81

(51) М. Кл.³
С 08 F 110/06
С 08 F 4/64
(53) УДК 678.742.
.3.02(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Лючиано Лючиани, Пьер Камилло Барбе (Италия)
Нория Касива и Акинори Тоёта (Япония)

(71) Заявители

Иностранные фирмы
"Монтэдисон С.п.А" (Италия) и "Мицуи Петрокемикал
Индастриз, Л.Т.Д." (Япония)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Изобретение относится к промышленности пластмасс, а именно к получению полипропилена.

Известен способ получения полипропилена полимеризацией пропилена в массе или среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора - продукта взаимодействия триалкилалюминия с продуктом совместного измельчения дигалогенида магния с донором электронов и галогенидом титана [1].

Однако этот способ приводит к получению продукта с низким выходом в случае проведения процесса в углеводородном растворителе, применение водорода как регулятора молекулярного веса невозможно, так как в его присутствии снижается стереорегулярность конечного продукта.

Наиболее близким к предложенному является способ получения полипропилена полимеризацией пропилена в массе или среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, состоящего из алюминийорганического соединения, донора электронов и твердого продукта реакции безводного галогенида магния с четыреххлористым титаном и донором электронов, причем

применяют твердый продукт с удельной поверхностью от 3,0 до 50,7 м²/г [2].

Однако известный способ позволяет получать конечный продукт с недостаточно высоким выходом, а именно: при полимеризации в среде n-гептана за 5 ч при 65°C и давлении 6 атм получают 61000 г/г титана полипропилена со степенью стереорегулярности 89%.

Целью изобретения является повышение выхода конечного продукта.

Эта цель достигается тем, что в способе получения полипропилена полимеризацией пропилена в массе или среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, состоящего из алюминийорганического соединения, донора электронов и твердого продукта реакции безводного галогенида магния с четыреххлористым титаном и донором электронов применяют твердый продукт с удельной поверхностью 80-200 м²/г.

Примеры 1-11 и сопоставительные примеры 1-2.

А) Измельчение.

Безводный MgCl₂ (с содержанием воды менее 1 вес.%), этилбензоат (ЭВ) и в некоторых случаях кремний подвер-

Гают совместному измельчению в вибрационных мельницах, имеющих общий объем один и шесть литров и содержащих соответственно 3 и 18 кг шаров из нержавеющей стали диаметром 16 мм. Измельчение осуществляют при температуре внутри мельницы примерно 40°C и при продолжительности измельчения 100 ч.

Загрузку в мельницу подвергаемых измельчению продуктов, последующее измельчение и выгрузку из мельницы измельченного продукта осуществляют в атмосфере азота.

В примере 10 процесс измельчения осуществляют во вращаемой мельнице емкостью 1 л, включающей 120 шаров из нержавеющей стали диаметром 15,8 мм и вращающейся со скоростью 50 об/мин.

В табл. 1 для различных испытаний показаны данные, касающиеся типа и количества подвергаемых измельчению продуктов, условий измельчения и характеристик, получаемых продуктов.

Б) Обработка четыреххлористым титаном.

Часть (15-50 г) совместно измельченного продукта переносят в атмосферу азота в реактор емкостью 500 см³, в котором он контактирует с избытком TiCl₄. Обработку TiCl₄ осуществляют при температурах в пределах от 80 до 135°C в течение двух часов, после чего избыточное количество TiCl₄ и растворимые в нем продукты удаляют посредством фильтрации при температурах, указанных в табл. 1. Затем осуществляют две или более промывки кипящим гексаном. Полученный в результате твердый продукт высушивают в атмосфере азота, и часть его подвергают химическому анализу с целью определения процентного содержания титана и хлора.

Данные, касающиеся условий осуществления процесса в различных испытаниях в ходе обработки четыреххлористым титаном, а также характеристики полученных таким образом продуктов, представлены в табл. 1-5.

В) Полимеризация в растворителе.

Процесс осуществляют в автоклаве емкостью 2500 см³, снабженном мешалкой и предварительно очищенном азотом при температуре 60°C. Полимеризация протекает при температуре 60°C при давлении пропилена (C₃) 5,8 или 9 эффективных атмосфер (поддерживаемом постоянным посредством добавления пропилена в ходе полимеризации) в течение четырех или пяти часов.

В качестве углеводородного растворителя используют неароматизированный и обезвоженный (1000 см³) n-гептан (n-C₇⁺), гексан (C₆⁺) или гептан (C₇⁺). Процесс осуществляют в присутствии водорода, служащего в качестве регулятора молекулярного веса полимера.

В качестве триалкила алюминия используют Al(C₂H₅)₃ (ТЭА) или Al(C₄H₉)₃ (ТИБА); в качестве соединений, являющихся донорами электронов используют п-этиланизат (ПЭА) и этил-п-толуилат (ЭПТ). Мольное отношение триалкилалюминия к соединению, являющемуся донором электронов, составляет от 2,74 до 3,14.

Автоклав заполняют в следующем порядке в атмосфере пропилена: растворителем (870 см³), порцией алкилалюминия и донора электронов, предварительно перемешанных в течение 10 мин в 160 см³ указанного растворителя, и одновременно компонентом катализатора с носителем в виде суспензии в 80 см³ растворителя, содержащего остальную порцию алкилалюминия и донора. Затем в автоклав вводят водород и пропилен до тех пор, пока не достигают давления полимеризации, и повышают температуру до требуемого значения.

По окончании полимеризации растворитель удаляют путем отгонки с водяным паром, и полученный таким образом полимер, высушивают в атмосфере азота при 70°C.

Г) Полимеризация в жидком мономере.

Процесс осуществляют в автоклавах емкостью 30 л и 135 л, снабженных мешалкой, при 65°C, при давлении пропилена 26,5 эфф. атм, в течение 5 ч, в присутствии водорода (15 мл и 50 мл), служащего в качестве регулятора молекулярного веса.

В качестве триалкилалюминия используют Al(C₂H₅)₃ в количестве 12,5 г (испытание в автоклаве емкостью 30 л) и Al(iC₄H₉)₃ в количестве 36 г (испытание в автоклаве емкостью 135 л), подвергнутые и в том и другом случае обработке соединениями, являющимися донорами электронов, такими как п-этиланизат или этил-п-толуилат, в мольных отношениях в пределах от 2,2 до 2,74.

Автоклав заполняют в указанной последовательности в атмосфере пропилена алкилалюминием, в виде 12%-ного гептанового раствора, жидким пропиленом и соединением, служащим донором электронов.

Автоклав нагревают до температуры полимеризации, и затем в него вводят компонент катализатора и водород.

По окончании процесса полимеризации остаточный пропилен выпаривают и затем полимер высушивают в атмосфере азота при температуре 70°C.

В обоих случаях (полимеризация в растворителе и в жидком мономере) сухой полимер взвешивают для расчета его выхода относительно титана, присутствующего в катализаторе, кроме того, полимер экстрагируют кипящим n-гептаном, определяя процентное со-

личество полимера, нерастворимого в кипящем *n*-гептане.

Определяют также кажущуюся плотность и истинную вязкость (в тетралине при 135°C), полученного полимера. В табл. 1-10 приводятся данные, относящиеся к различным циклам полимеризации, и характеристики полученных полимеров.

Пример 12. Безводный $MgCl_2$ (с содержанием воды менее 1 вес.%) подвергают совместному измельчению с соединениями, являющимися донорами электронов, перечисленными в табл.11, в условиях, описанных в примере 4. Измельченный продукт подвергают обработке четыреххлористым титаном в условиях примера 4. Полученный таким образом продукт реакции имеет содержание *Cl* и *Ti*, указанные в табл.11.

Указанные компоненты катализатора используют в процессах полимеризации в условиях, указанных в примере 8, с той лишь разницей, что эффективное давление C_2 равно 5,4 атм. Данные, касающиеся выхода полимера и показателя стереорегулярности, приведены в табл. 11.

Пример 13. 500 мл керосина вводят в колбу, снабженную мешалкой. Для удаления воздуха и влаги вводят пропилен со скоростью 30 л/ч в течение одного часа.

В эту колбу при комнатной температуре вводят 2,5 ммоль триэтилалюминия и 0,884 ммоль соединения, являющегося донором электронов, указанного в табл. 12. Спустя 5 мин вводят компонент катализатора, приготовленный согласно примеру 7, с той лишь разницей, что используют силиконовое масло, имеющее вязкость 20 сантистокс при 20°C.

Смесь нагревают при 60°C. Пропилен полимеризуют в течение 1 ч при атмосферном давлении и его вводят в автоклав с такой скоростью, чтобы поддерживалось постоянное давление в течение полимеризации. После этого пропилен вытесняют азотом, и реакционную смесь охлаждают при комнатной температуре. Твердый продукт отфильтровывают, дважды промывают метанолом, затем высушивают при температуре 70°C. Растворимый полимер извлекают путем выпаривания керосинового слоя в фильтрате. Данные, касающиеся выхода и общего показателя стереорегулярности полимера, представлены в табл. 12.

Пример 14. 10 г компонента катализатора, приготовленного согласно примеру 13, с содержанием 2,1 вес. % титана, суспензируют в 150 мл керосина. Добавляют 2,2 ммоль хлорида диэтилалюминия, разбавленного керосином, при комнатной температуре, и затем добавляют 2,2 ммоль этилбензоа-

та, смесь перемешивают в течение 1 ч. Твердый продукт отфильтровывают, промывают гексаном и высушивают в вакууме.

В автоклав емкостью 2 л, содержащий 750 мл *n*-гексана и 3,75 ммоль $Al(C_2H_5)_3$, предварительно смешанного с 1,25 ммоль метил-*p*-толуилата, вводят такое количество высушенного продукта, которое соответствует 0,03 ммоль/л титана.

Процесс полимеризации осуществляют в течение 4 ч при 60°C при давлении пропилена 8 атм и в присутствии 400 мл водорода.

После удаления твердого продукта путем фильтрации и сушки получают 225,9 г порошкообразного продукта, показатель стереорегулярности которого равен 94,2.

Из фильтрата извлекают 5,9 г полимера, растворимого в *n*-гексане.

Пример 15. 10 г $MgCl_2$, содержащего менее 1 вес. % воды и суспензированного в керосине (100 мл), подвергают обработке 18,4 мг этилового спирта при 20°C в течение 2 ч. Комплексное соединение $MgCl$ с этанолом химически взаимодействует с 2,5 мл 2,6-диметилфенола при 20°C в течение 1 ч 11,7 мл этилбензоата при 80°C в течение 1 ч и с 22,9 мг $Al(C_2H_5)_2Cl$ при 20°C в течение 2 ч в указанном порядке.

Твердый продукт отделяют путем фильтрации, промывают *n*-гексаном и высушивают в вакууме. 10 г этого продукта подвергают обработке 100 мл $TiCl_4$ при 100°C в течение 2 ч. Избыток $TiCl$ отделяют путем фильтрации. Твердый продукт промывают повторно *n*-гексаном, а затем высушивают в вакууме.

Элементарный анализ этого продукта показал следующие результаты, вес. %:

$Ti = 3,60$

$Cl = 58,0$

31 мг этого твердого продукта подвергают полимеризации в условиях, используемых в примере 14. После удаления растворителя путем фильтрации и сушки получают 130 г полимера. Показатель стереорегулярности этого полимера равен 95,4%. Количество полимера, растворимого в гексане и извлеченного из фильтрата, составляет 30 г.

Пример 16. Получение катализатора.

1 кг безводного $MgCl$, 0,23 л этилбензоата и 0,15 л силиконового масла-50 помещают в вибрационную мельницу на 100 л, в которой содержится 350 кг шаров из нержавеющей стали диаметром по 15 мм и в которой указанные вещества перемешивают в течение 120 ч при 70°C. Полученную таким образом смесь 500 г суспендируют в 5 л $TiCl$, полученную суспензию выдерживают для прохождения реакции при

80°C в течение 2 ч. По окончании реакции реакционную смесь фильтруют при этой же температуре для выделения твердых компонентов, которые затем тщательно промывают гексаном до прекращения обнаружения свободного $TiCl_4$. В полученном твердом компоненте содержится 2,0, 23,0 и 64,0 вес.% Ti , Mg и Cl в пересчете на атомы и 10,5 вес.% этилбензоата соответственно. Удельная поверхность 200 м²/г.

Полимеризация. Применяют оборудование, состоящее из 4 реакторов, установленных последовательно А, В, Д и Е (каждый имеет эффективный объем 190, 120, 140 и 200 л соответственно), и испарительный барабан С (эффективный объем 30 л), установленный между реакторами В и Д. В реактор А загружают 0,75 ммоль/ч Ti в виде суспензии в гексане твердого компонента, полученного как указано выше, и гексановый раствор триэтилалюминия и ЭПТ в таких количествах, чтобы мольные отношения Al/Ti и $Al/ЭПТ$ составляли 50 и 2,75 соответственно при общем расходе 21 л/ч по гексану.

Кроме того, в реактор загружают 7 м³/ч пропилена и 13 л/ч водорода при давлении в реакторе 7 кг/см² и температуре полимеризации 60°C. В результате получают в реакторе А 240000 г полипропилена/г Ti с индексом изотактичности и индексом расплава 92,8% и 0,36 соответственно. Полимерную суспензию, выгружаемую из реактора А, подают в реактор В, в который вновь подают 4,5 ммоль/ч триэтилалюминия и 5 л/ч гексана. Затем ведут полимеризацию в реакторе В при

давлении 3 кг/см² и 60°C. В реакторах А и В получают 290000 г полипропилена на 1 г Ti с индексом изотактичности 92,2% и индексом расплава 0,32. Затем полимерную суспензию, выгружаемую из реактора В, направляют в испарительный барабан С, где непрореагированный пропиленовый мономер удаляют и направляют в реактор Д, куда дополнительно подают 1000 л/ч этилена и 80 л/ч водорода вместе с газобразным азотом, поддерживающим давление в реакторе 2,5 кг/см².

Состав газа в реакторе Д, %: водород 7,3; азот 45,5; этилен 25,8; пропилен 0,9; гексан 20,4. В результате полимеризации в реакторе Д при 60°C получают 27000 г полимера на 1 г Ti с индексом расплава 0,39 и насыпной плотностью 0,350. Полимерную суспензию, выгружаемую из реактора Д, направляют в реактор Е, в который подают 1700 л/ч этилена, 70 л/ч водорода, 4,5 ммоль/ч триэтилалюминия и 10 л/ч гексана дополнительно. Полимеризацию ведут при давлении полимеризации 2,0 кг/см² и температуре 60°C, состав газа в реакторе Е, %: водород 3,2; азот 3,4; этилен 35,6; пропилен 0,1 и гексан 22,6. В результате полимеризации в реакторе Е получают 24000 г полимера на 1 г Ti с индексом расплава 0,24 и насыпной плотностью 0,350. Полученный полимер содержит 17,6 вес.ч. этиленового полимера на 100 вес.ч. полипропилена.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать высокостереорегулярный продукт с большим выходом.

Т а б л и ц а 1

Приготовление компонента катализатора с носителем

Показатели	Примеры		
	1	2	3
Измельчение			
Объем вибрационной мельницы, л	6	6	6
Объем вращаемой мельницы			
$MgCl_2$, л			
$MgCl_2$, г	530	651,5	651,5
Количество ЭБ (этилбензоата), г	280	158,5	158,5
Мольное отношение $MgCl_2/ЭБ$			
$TiCl_4$, г	3/1	6,5/1	6,5/1
Продолжительность измельчения, ч	100	50	50

Продолжение табл. 1

Показатели	Примеры		
	1	2	3
Характеристики измельченного продукта. Рентгеновский спектр*)	-	A	A
Обработка четыреххлористым титаном (TiCl ₄)	375	375	375
И TiCl ₄ · 2			
Измельченный продукт, г	25	25	25
Температура обработки, °C	80	80	135
Температура фильтрации, °C	80	80	135
Характеристики продукта, обработанного четыреххлористым титаном			
Элементарный анализ, вес. %:			
Ti	1,30	1,60	1,80
Cl	63,15	65,25	68,60
Удельная поверхность, м ² /г		150	190

* Спектр А означает спектр, в котором максимально интенсивная линия хлорида магния появляется при $d = 2,56\text{Å}$ имеет относительно пониженную интенсивность и асимметричное уширение, образующее круг, пик интенсивности которого находится в пределах от $d = 2,44\text{Å}$ до $2,97\text{Å}$.

Спектр В означает спектр, в котором указанная максимально интенсивная линия отсутствует, и вместо нее имеется круг, в котором пик интенсивности смещен относительно такой линии и находится в пределах от $d = 2,44\text{Å}$ до $d = 2,97\text{Å}$. рД₅₀М 500, рД₅₀М 100 и рД₅₀М 50 - представляют собой полидиметилсилоксаны, имеющие вязкость соответственно 500, 100 и 50 сантистокс.

Т а б л и ц а 2

Показатели	Примеры		
	4	5	Сравнительный 1
Измельчение			
Объем вибрационной мельницы, л	6	6	6
Объем вращаемой мельницы, л	651,5	651,5	651,5
MgCl ₂ , г	651,5	651,5	651,5
Колич. этилбензоата (ЕВ), г	158,5	158,5	158,5
Молярное отношение MgCl ₂ /ЕВ	6,5/1	6,5/1	6,5/1
Силиконовое масло и количество TiCl ₄ , г	-	-	200
Продолжительность измельчения, ч	100	100	100

Продолжение табл. 2

Показатели	Примеры		
	4	5	Сравнительный 1
Характеристики измельченного продукта			
Рентгеновский спектр ^{*)}	В	В	В
Обработка четыреххлористым титаном $TiCl_4$, г	375	375	-
Измельченный продукт, г	25	25	-
Измельченный продукт сравнительного примера 1, г	-	-	-
Температура обработки, °С	80	130	-
Температура фильтрации, °С	80	135	-
Характеристики продукта, обработанного $TiCl_4$			
Элементарный анализ, вес. %:			
Ti	1,95	2,15	5,1
Cl	67,30	67,7	61,6
Удельная поверхность, m^2/g	176	185	3

Т а б л и ц а 3

Показатели	Примеры		
	6	Сравнительный 2	7
Измельчение			
Объем вибрационной мельницы, л	-	-	1
Объем вращаемой мельницы, л	-	-	-
$MgCl_2$, г	-	-	96,5
Этилбензоат (ЭБ), г	-	-	30,6
Мольное отношение $MgCl_2/ЭБ$	-	-	5/1
Силиконовое масло/количество			
$TiCl_4$, г	-	-	-
V_2O_5 , г	-	-	-
Продолжительность измельчения, ч	-	-	100
Характеристики измельченного продукта			
Обработка четыреххлористым титаном ($TiCl_4$)			
$TiCl_4$, г	375	-	150

Продолжение табл. 3

Показатели	Примеры		
	6	Сравнитель- ный 2	7
Измельченный продукт, г	-	-	18
Измельченный продукт сравнитель- ного примера 1, г	25	25	-
Температура обработки, °С	80	-	80
Температура фильтрации, °С	80	-	80
Промывка кипящим гептаном (колич.), г	-	800	-
Характеристики продукта, обработанного $TiCl_4$			
Элементарный анализ, вес. %:			
Ti	2,6	1,65	1,55
Cl	-	58,4	-
Удельная поверхность m^2/g	-	4	-

Т а б л и ц а 4

Показатели	Примеры		
	8	9	10
Измельчение	-	-	-
Объем вибрационной мельницы, л	1	6	-
Объем вращаемой мельницы, л	-	-	-
$MgCl_2$, г	96,5	651,5	20
Этилбензоат (ЭВ), г	30,6	157	6
Мольное отношение $MgCl_2/ЭВ$	5,1	6,5/1	5,2/1
Силиконовое масло/количество, г	100/139		50,3 ^{хх}
$TiCl_4$, г	-	-	-
V_2O_3 , г	-	-	-
Продолжительность измельчения, ч	100	100	100
Обработка четыреххлористым титаном			
$TiCl_4$, г	375	375	150
Измельченный продукт, г	25	25	28
Температура обработки, °С	80	80	80
Температура фильтрации, °С	80	80	80

Продолжение табл. 4

Показатели	Примеры		
	8	9	10
Характеристики продукта, обработанного $TiCl_4$			
Элементарный анализ, вес. %:			
Ti	1,65	2,00	1,1
Cl	62,05	62,55	66,1
Удельная поверхность, m^2/g	172	-	-

Т а б л и ц а 5

Показатели	Пример
	11
Измельчение	
Объем вибрационной мельницы, л	
$MgCl_2$, г	45
Этилбензоат (ЭБ), г	10,1
Мольное отношение $MgCl_2/ЭБ$	6,8/1
V_2O_5 , г	54
Обработка четыреххлористым титаном ($TiCl_4$)	
$TiCl_4$, г	135
Измельченный продукт, г	20
Температура обработки, °C	80
Температура фильтрации, °C	80
Характеристики продукта, обработанного $TiCl_4$	
Элементарный анализ, вес. %:	
Ti	1,4
Cl	3,1
Удельная поверхность, m^2/g	80

Результаты полимеризации пропилена Таблица 6

Показатели	Примеры		
	1	1	2
Компонент катализатора, мг	80	420	70
Ti, вес. %	1,30	-	1,60
Cl, вес. %	63,15	-	65,25
Процесс полимеризации			
Емкость автоклава, л	2,5	30	2,5
Среда полимеризации и объем, см ³	C ₇ /1000	C ₃ ⁻ /2300	н.-C/1000
Эффективное давление C ₃ ⁻ , атм	5	26,5	5
Температура полимеризации, °C	60	65	60
Продолжительность полимеризации, ч	4	5	4
Тип алкилалюминия	ТЭА	ТЭА	ТЭА
Количество алкилалюминия, г	1,135	12,5	1,135
Тип донора	ПЭА	ПЭА	ПЭА
Мольное отношение алкилалюминия к донору	3,14	2,74	3,14
Количество водорода, см ³	110	15000	110
Результаты полимеризации			
Выход, г полимера/гTi	113500	274000	103000
Показатель стереорегулярности, %	94,0	94,5	93,5
Характеристики полученного полимера			
Кажущаяся плотность полимера, кг/г	0,47	0,45	0,44
Характеристическая вязкость, дл/г	1,6	2,3	1,8

Таблица 7

Компонент катализатора	Примеры		
	3	4	4
Количество компонента катализатора, мг	127	66	310
Ti, вес. %	1,80	1,95	-
Cl, вес. %	68,0	67,30	-
Процесс полимеризации			
Емкость автоклава, л	2,5	2,5	30
Среда полимеризации и объем, см ³	н.C ₇ ⁺ /1000	н.C ₇ ⁺ /1000	C ₃ ⁻ /23000
Эффективное давление C ₃ ⁻ , атм	5	5	26,5

Продолжение табл. 7

Компонент катализатор	Примеры		
	3	4	4
Температура полимеризации, °C	60	60	65
Продолжительность полимеризации, ч	4	4	5
Тип алкилалюминия	ТЭА	ТЭА	ТЭА
Количество алкилалюминия, ч	1,135	1,135	12,5
Тип донора	ПЭА	ПЭА	ПЭА
Мольное отношение алкилалюминия к донору	3,14	3,14	2,74
Количество водорода, см ³	110	110	15000
Результаты полимеризации			
Выход, г полимера/гTi	107000	155000	324000
Показатель стереорегулярности, %	91,5	90,0	93,5
Характеристики полученного полимера			
Кажущаяся плотность полимера, кг/л	0,48	0,48	0,50
Характеристическая вязкость полимера, дл/г	2,0	1,8	2,1

Т а б л и ц а 8

Компонент катализатора	Примеры		
	5	6	7
Количество компонента катализатора, мг	82	72	110
Ti, вес. %	2,15	2,6	1,55
Cl, вес. %	67,7	-	-
Процесс полимеризации			
Емкость автоклава, л	2,5	2,5	2,5
Среда полимеризации и объем, см ³	n C ₇ ⁺ /1000	n C ₇ ⁺ /1000	v C ₇ ⁺ /1000
Эффективное давление C ₃ , атм	5	5	5
Температура полимеризации, °C	60	60	60
Продолжительность полимеризации, ч	4	4	4
Тип алкилалюминия	ТЭА	ТЭА	ТЭА
Количество алкилалюминия, г	1,135	1,135	1,135
Тип донора	ПЭА	ПЭА	ПЭА
Мольное отношение алкилалюминия к донору	3,14	3,14	3,14

Продолжение табл. 8

Компонент катализатор	Примеры		
	5	6	7
Количество водорода, см ³	110	110	100
Результаты полимеризации Выход г/полим/гTi	174000	164500	123000
Показатель стереорегулярности, %	90,5	91,5	94
Характеристики полученного полимера			
Кажущаяся плотность полимера, кг/л	0,43	0,48	0,49
Характеристическая вязкость, дл/г	2,0	1,8	

Т а б л и ц а 9

Компонент катализатора	Примеры		
	8	9	10
Количество компонента катализатора, мг	63	65	110
Ti, вес. %	1,65	2,00	1,1
Cl, вес. %	62,05	65,00	66,1
Процесс полимеризации			
Емкость автоклава, л	2,5	2,5	2,5
Среда полимеризации и объем, см ³	C ₆ ⁺ /1000	C ₆ ⁺ /1000	C ₇ ⁺ /1000
Эффективное давление C ₃ ⁻ , атм	9	9	5
Температура полимеризации, °C	60	60	60
Продолжительность полимеризации, ч	4	4	4
Тип алкилалюминия	ТИБА	ТИБА	ТЭА
Количество алкилалюминия, г	1,97	1,97	1,135
Тип донора	ЭПТ	ЭПТ	ЭПТ
Молярное отношение алкилалюминия к донору	3,14	3,14	3,14
Количества водорода, см ³	190	190	110
Результаты полимеризации			
Выход, г/полим/гTi	333000	344000	141000
Показатель стереорегулярности, %	92,0	92,5	92
Характеристики полученного полимера			
Кажущаяся плотность полимера, кг/л	0,50	0,43	0,48
Характеристическая вязкость полимера, дл/л	2,4	3,0	1,7

Т а б л и ц а 10

Компонент катализатора	Примеры		
	11	Сравнительный 1	Сравнительный 2
Количество компонента катализатора, мг	110	105	105
Ti, вес. %	1,3	5,7	1,65
Cl, вес. %	31	61,0	58,4
Процесс полимеризации			
Емкость автоклава, л	2,5	2,5	2,5
Среда полимеризации и объем, см ³	C ₆ ⁺ /1000	C ₇ ⁺ /1000	C ₆ ⁺ /1000
Эффективное давление C ₃ ⁻ , атм	9	8	9
Температура полимеризации, °C	60	60	60
Продолжительность полимеризации, ч	4	5	4
Тип алкилалюминия	ТИБА	ТЭА	ТИБА
Количество алкилалюминия, г	1,97	1,00	1,135
Тип донора	ЭПТ	НЭА	ЭПТ
Мольное отношение алкилалюминия к донору	3,14	2,9	3,14
Количество водорода, нсм ³	190	170	190
Результаты полимеризации			
Выход, г/полимер/гTi	290000	70000	89500
Показатель стереорегулярности, %	90	90,5	88,5
Характеристики полученного полимера			
Кажущаяся плотность полимера, кг/л	0,4	0,43	0,28
Характеристическая вязкость полимера, дл/г		1,9	

Т а б л и ц а 11

Донор электронов	ЭПТ	НЭА	МБ*	ММА**	НБЭ***
Ti, вес. %	1,3	1,75	1,8	2,0	2,1
Cl, вес. %	59,8	60,9	61	62	63,9
Выход, г полимера/г Ti	2500000	180000	170000	167000	185000
Показатель стереорегулярности	92	93	94	94,5	82

* МБ - метилбензоат
 ** ММА - метилметакрилат
 *** НБЭ - ди-н-бутиловый эфир

Т а б л и ц а 12

Донор электронов	БК*	ПОБК**	АУК***	АБК****	НБЭ
Выход, г полимера/г титана	47900	43140	40430	41900	31500
Показатель стереорегулярности (в сумме)	75,6	89,2	80,3	73,9	82,1

- * БК - бензойная кислота
 ** ПОБК - пара-окси-бензойная кислота
 *** АУК - α-аминоуксусная кислота
 **** АБК - амидбензойной кислоты

Формула изобретения

Способ получения полипропилена полимеризацией пропилена в массе или среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, состоящего из алюминийорганического соединения, донора электронов и твердого продукта реакции безводного галогенида магния с четыреххлористым титаном и донором электронов, отличающийся тем, что, с целью повыше-

15

ния выхода конечного продукта, применяют твердый продукт с удельной поверхностью 80-200 м²/г.

20

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

25

1. Патент Великобритании № 1387890, кл. С 3 Р, опублик. 1974.
2. Выложенная заявка ФРГ № 2347577, кл. 39 в⁴ 3/10, опублик. 1974 (прототип).

Составитель Н. Котельникова

Редактор С. Патрушева Техред А. Ач

Корректор О. Билак

Заказ 7279/92

Тираж 530

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