



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 070 206** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 F 110/06, 4/642, 2/38**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 92004528/26, 11.12.1992  
(30) Приоритет: 13.12.1991 IT M1 91 A 003346  
(46) Дата публикации: 10.12.1996  
(56) Ссылки: Патент США N 3477991, кл. C 08 F 15/10, 1968. Заявка ЕВП N 192987, кл. C 08 F 2/44, 1986. Заявка ЕВП N 351360, кл. C 08 F 2/44, 1990.

(71) Заявитель:  
Хаймонт Инкорпорейтед (US)  
(72) Изобретатель: Джамприеро Морини[ИТ],  
Энрико Албиззати[ИТ], Дарио Конти[ИТ], Джулио  
Балбонтин[ИТ]  
(73) Патентообладатель:  
Хаймонт Инкорпорейтед (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:  
Использование: получение стабилизированного полипропилена в промышленности пластмасс. Сущность изобретения: в способе получения стабилизированного полипропилена полимеризацией в качестве титан-магниевого катализатора используют продукт последовательного взаимодействия тетрахлорида титана с микросферическим

аддуктом хлорида магния с этиловым спиртом формулы  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$  и 2,2-диалкил-1,3-диалкоксиалканом с дополнительной обработкой полученного твердого осадка тетрахлоридом титана, выделением и промывкой полученного твердого продукта, при мольном соотношении тетрахлорид титана: хлорид магния: 2,2-диалкил-1,3-диалкоксиалкан = 1:15,1:1,3.



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 070 206** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 F 110/06, 4/642, 2/38**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 92004528/26, 11.12.1992

(30) Priority: 13.12.1991 IT M1 91 A 003346

(46) Date of publication: 10.12.1996

(71) Applicant:  
Khajmont Inkorporejted (US)

(72) Inventor: Dzhampriero Morini[IT],  
Ehnriko Albizzati[IT], Dario Konti[IT], Dzhulio  
Balbontin[IT]

(73) Proprietor:  
Khajmont Inkorporejted (US)

(54) **PROCESS FOR PREPARING STABILIZED POLYPROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: industry of plastic materials.  
SUBSTANCE: in the claimed process for preparing stabilized polypropylene by polymerization the titanium-magnesium catalyst is product of subsequent reaction of titanium tetrachloride with microspherical adduct of magnesium chloride with ethanol of formula:  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$  and

2,2-dialkyl-1,3-dialkoxyalane and additional treatment of the resulting solid residue with titanium tetrachloride, recovery and washing of the resulting solid product. Titanium tetrachloride to magnesium chloride to 2,2-dialkyl-1,3-dialkoxyalkane molar ratio is 1:15.1:1.3. EFFECT: more efficient preparation process.

Изобретение относится к способам получения стабилизированного полипропилена и может быть использовано в промышленности пластмасс.

Известен способ получения стабилизированных полиолефинов /1/.

В известном способе к  $\alpha$ -олефинам в процессе полимеризации, проводимой в присутствии катализатора на основе  $TiCl_3$  добавляют алкенилфенолы.

Однако, добавление фенольных соединений к катализаторам Циглера Натта, нанесенным на хлористый магний, вызывает непереносимое понижение стереоспецифичности или пожелтение полимера.

Известен также способ получения стабилизированного полипропилена /2/.

В известном способе для предотвращения вышеуказанных недостатков во время полимеризации предложено добавлять фотостабилизаторы на основе затрудненных аминов /ФСЗА/.

Известный способ позволяет получить стабилизирующий эффект против термического окисления.

Наиболее близким из известных является способ получения стабилизированного полипропилена полимеризацией пропилена в присутствии титан-магниевого катализатора и триалкилалюминиевого сополизатора с введением в процессе полимеризации, по крайней мере, одного фенольного стабилизатора или его смеси с аминным или фосфитным стабилизатором /3/.

В известном способе, также как и в предыдущем, для получения стабилизирующего эффекта против термического окисления в ходе полимеризации добавляют различные сочетания ФСЗА фосфористых эфиров и фенолов.

Добавление ФСЗА и сложных эфиров, содержащих фосфор, почти не влияет на активность катализаторов Циглера-Натта, нанесенных на хлористый магний и позволяет получить полимеры без эффектов пожелтения.

Однако, добавление к полиолефинам сложных эфиров, содержащих фосфор и фенольных стабилизаторов ограничивает конечное использование этих полиолефинов, поскольку, потребителю не имеет возможность выбрать как в количественном, так и в качественном виде стабилизирующий состав, предназначенный для конкретного конечного использования.

Технический результат изобретения повышение стабильности получения полиолефинов.

Для этого, в способе получения стабилизированного полипропилена полимеризацией пропилена в присутствии титан-магниевого катализатора и триалкилалюминиевого сокатализатора с введением в процессе полимеризации, по крайней мере, одного фенольного стабилизатора или его смеси с аминным или фосфитным стабилизатором, согласно изобретению в качестве титан-магниевого катализатора используют продукт последовательного взаимодействия тетраоксида титана с микросферическим аддуктом хлорида магния с этиловым спиртом формулы  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$  и

2,2-диалкил-1,3-диалкоксиалканом с дополнительной обработкой полученного твердого осадка тетраоксидами титана, выделением и промывкой полученного твердого продукта, при мольном соотношении тетраоксида титана: хлорид магния: 2,2-диалкил-1,3-диалкоксиалкан 1:15,1:1,3.

Полимеризация пропилена в присутствии стабилизаторов осуществляется следующим образом.

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 2 литра, снабженный якорной мешалкой и предварительно продутый при  $70^\circ$  в течение 1 часа осушенным азотом помещают при комнатной температуре в потоке пропилена 20 мл безводного н-гептана, содержащего необходимо количество твердого компонента катализатора и 5 ммоль  $AlEt_3$  /Et этил/.

В автоклав закрывают и заполняют его 600 мл водорода. Затем, начинают перемешивание и подают в автоклав 600 г жидкого пропилена. Содержимое автоклава нагревают в течение 10 минут до  $70^\circ C$ , проводят полимеризацию при этой температуре в течение 10 минут, а затем добавляют в автоклав стабилизаторы, растворенные в 50 мл безводного н-гептана.

Содержимое автоклава полимеризуют при  $70^\circ C$  /общее время реакции составляет 2 часа/, затем непрореагировавший пропилен удаляют, выделенный полимер обрабатывают при  $100^\circ C$  в течение 10 минут водяным паром, после чего сушат в печи при  $70^\circ C$  в потоке азота в течение 3 часов.

Характеристика полимера.

Чтобы охарактеризовать полимер, использовали следующие методы:

индекс изотактичности /1,1/ определяли путем экстракции в кипящем н-гептане;

индукционный период окисления при  $180^\circ C$  /Ох.1.Т.180°/ определяли по методике, описанной D.D.Marshall и др. Polym. Eng. and Sci 13, /6/, 415 1973.

Заявленный способ иллюстрируется примерами.

Пример 1.

Получение твердого компонента катализатора.

В реактор емкостью 500 мл, снабженный пористой перегородкой, помещают при  $0^\circ C$  225 мл  $TiOCl_4$ . Затем, добавляют при перемешивании в течение 15 минут 10,1 г /54 ммоль/ микросферического  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ , полученного по способу, описанному ниже. По окончании добавления температуру поднимают до  $40^\circ C$  и добавляют в реактор 9 ммоль

2-изопентил-2-изопропил-1,3-диметоксипропа на. Содержимое реактора нагревают до  $100^\circ C$  в течение 1 часа, выдерживают при этой температуре в течение 2 часов, после чего,  $TiCl_4$  удаляют фильтрацией, затем, добавляют еще 200 мл  $TiCl_4$ , нагревают содержимое реактора при  $120^\circ C$  в течение 1 часа, после чего, фильтруют и промывают при  $60^\circ C$  н-гептаном до исчезновения ионов хлора в фильтрате.

Компонент катализатора, полученный таким образом, содержит 2,5 вес. Т и 14,8 вес. диэфира.

Микросферический аддукт  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$  получают следующим образом.

В автоклав емкостью 2 литра, снабженный турбинной мешалкой и погружной трубкой, помещают при комнатной температуре в атмосфере инертного газа 48 г безводного  $MgCl_2$ , 77 г безводного  $C_2H_5OH$  и 830 мл керосина. Содержимое автоклава нагревают при перемешивании до  $120^\circ C$ , при этом образуется аддукт  $MgCl_2$  и спирта, который расплавляет диспергатор и остается смешанным с ним. Давление азота внутри автоклава поддерживают 15 ат. Погружную трубку снаружи обогревают при  $120^\circ C$  нагревательной рубашкой, она имеет внутренний диаметр 1 мм и длину от одного конца нагревательной рубашки до другого 3 метра.

Затем смесь заставляют течь через эту трубку со скоростью 7 м/сек.

На выходе из трубки дисперсию собирают при перемешивании в колбу емкостью 5 литров, причем, указанная колба содержит 2,5 л керосина и ее снаружи охлаждают рубашкой, поддерживающей начальную температуру  $40^\circ C$ . Конечная температура эмульсии составляет  $0^\circ C$ .

Твердый продукт в виде сферических частиц, который составляет дисперсную фазу эмульсии, отделяют отстаиванием и фильтрованием, после чего, промывают гептаном и сушат.

Все действия проводят в атмосфере инертного газа.

Получают 130 г  $MgCl_2 \times 3C_2H_5OH$  в виде твердых частиц сферической формы, имеющих максимальный диаметр менее 50 мкм. Высушенный в вакууме в течение 2 часов твердый продукт весит 105 г. Этот твердый продукт постепенно нагревают до  $180^\circ C$  в потоке азота и получают аддукт формулы  $MgCl_2 \times 2C_2H_5OH$ .

Полимеризация.

Полимеризацию пропилена проводят по общепринятой методике, используя 6 мг твердого компонента катализатора и добавляя в качестве стабилизатора 0,24 г Irganox 1010 /фенольное соединение, производимое Ciba beigg и имеющее формулу пентаэритритилтетраakis/ 3-3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил /пропионат/.

Получают 283 г полимера белого цвета, при этом, выход полимера составляет 47,1 кг/г катализатора, индекс изотактичности /1,1/ полученного полимера составляет 97,2% а индукционный период окисления /Ох.1.Т./ при  $180^\circ C$  39 минутам.

Если ту же самую полимеризацию проводят без добавления какого-либо стабилизатора, то получают 298 г полимера /выход 49,7 кг полимера/г катализатора/, имеющего 1,1 97,1% а Ох.1.Т при  $180^\circ C$  0 минутам.

Сравнительный пример 1.

Твердый компонент катализатора получают по методике, описанной в примере 1, используя в качестве электронодонорного соединения ди-изобутилфталат вместо 2-изопентил-2-изопропил-1,3-диметоксипропана.

Пропилен полимеризуют по методике описанной в основном способе, с той только разницей, что в автоклав помещают 9 мг твердого компонента катализатора 5 ммольей  $AlEt_3$ , 0,25 ммольа дифенилдиметоксилана, используемого в качестве внешнего донора, и

0,24 г Irganox 1010, используемого в качестве стабилизатора.

Получают 280 г полимера /выход 30,8 кг полимера/ г катализатора имеющего 1,1 80,2%

5 Если полимеризацию проводят без добавления во время опыта какого-либо стабилизатора, то получают полимер, имеющий 1,1=96% а выход при этом составляет 41 кг полимера/г катализатора.

10 Сравнительный пример 2.  
Процесс проводят, как описано в сравнительном примере 1, но используя в качестве внешнего донора 2-изопентил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан вместо дифенилдиметоксилана.

15 Получают 73 г полимера, имеющего 1,1=89,3% выход при этом составляет 8,1 кг полимера/1 г катализатора.

20 Если ту же самую полимеризацию проводят без добавления во время опыта какого-либо стабилизатора, то получают полимер, имеющий 1,1 98% а выход при этом составляет 40 кг полимера/г катализатора.

Пример 2.

25 Процесс проводят, как описано в примере 1, используя то же самое количество и тип твердого компонента катализатора, но добавляя в автоклав смесь стабилизаторов, содержащую 0,24 г Irganox 168, 0,12 г Irganox 1010 и 0,24 г Chimasorb 944.

30 Получают 275 г полимера белого цвета, имеющего 1,1 96,9% Ох.1.Т при  $180^\circ C$  52 минутам, при этом выход составляет 45,8 кг полимера/г катализатора.

Пример 3.

35 Процесс проводят, как описано в примере 1, за исключением того, что при получении твердого компонента катализатора в качестве электронодонорного соединения применяют 2,2-ди-изобутил-1,3-диметоксипропан.

40 Пропилен полимеризуют по общепринятой методике, используя 6 мг твердого компонента катализатора и добавляя в качестве стабилизатора 0,24 г Irganox 1010.

Получают 325 г полимера белого цвета, имеющего 1,1=95,3% Ох.1.Т при  $180^\circ C$  36 минутам, при этом, выход составляет 54,2 кг полимера/г катализатора.

45 Если ту же самую полимеризацию проводят без добавления какого-либо стабилизатора, то получают 330 г полимера /выход 55,1 кг/г катализатора, имеющего 1,1=95,4%

Пример 4.

50 Процесс проводят, как описано в примере 1, за исключением того, что при получении твердого компонента катализатора в качестве электронодонорного соединения используют 2,2-ди-циклопентил-1,3- диметоксипропан.

55 Пропилен полимеризуют по общепринятой методике, используя 6 кг твердого компонента катализатора и добавляя в качестве стабилизатора 0,24 г Irganox 1010.

Получают 300 г полимера белого цвета, имеющего 1,1 96,3% и Ох.1.Т. при  $180^\circ C$  37 минутам, выход при этом составляет 50 кг полимера/г катализатора.

60 Если ту же самую полимеризацию проводят без добавления какого-либо стабилизатора, то получают 302 г полимера /выход 50,4 кг полимера/г катализатора, имеющего 1,1 96,3%

Пример 5.

Процесс проводят, как описано в примере 1, за исключением того, что в автоклав добавляют смесь стабилизатора, содержащую 0,24 г Irganox 1010 и 0,12 г Irganox 1076.

Получают 254 г полимера белого цвета, имеющего 1,1= 97,09% и Ох.1.Т при 180°C 45 минутам, выход при этом составляет 42,3 кг полимера/г катализатора.

Сравнительный пример 3.

Процесс проводят, как описано в примере 2, но используя при этом каталитическую систему сравнительного примера 1, т.е. помещают в автоклав 9 мг твердого компонента катализатора, полученного по методике, описанной в сравнительном примере 1,5 ммоль AlEt<sub>3</sub> и 0,25 ммоль дифенилдиметоксисилана, используемого в качестве внешнего донора.

Получают 216 г полимера, имеющего 1,1 87,3/, выход при этом составляет 24,0 кг полимера/г катализатора.

## Формула изобретения:

Способ получения стабилизированного полипропилена полимеризацией пропилена в присутствии титан-магниевого катализатора и триалкилалюминиевого сополизатора с введением в процессе полимеризации по крайней мере одного фенольного стабилизатора или его смеси с аминным или фосфитным стабилизатором, отличающийся тем, что в качестве титан-магниевого катализатора используют продукт последовательного взаимодействия тетрахлорида титана с микросферическим продуктом хлорида магния, с этиловым спиртом формулы  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$  и 2,2-диалкил-1,3-диалкоксиалканом с дополнительной обработкой полученного твердого осадка тетрахлоридом титана, выделением и промывкой полученного твердого продукта при мольном соотношении тетрахлорид титана: хлорид магния: 2,2-диалкил-1,3 диалкоксиалкан 1:15,1:1,3.

5  
10  
15  
20

25

30

35

40

45

50

55

60