

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92115246.9

[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

C08F 2/44

C08F 4/654 C08K 5/13

[45]授权公告日 1997年7月9日

[11] 授权公告号 CN 1035385C

[22]申请日 92.12.12 [24]颁证日 97.4.24

[21]申请号 92115246.9

[30]优先权

[32]91.12.13[33]IT[31]MI91A003346

[73]专利权人 蒙特尔北美公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 G·莫里尼 E·阿尔比扎蒂

D·康蒂 G·巴尔邦丁

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

审查员 赵 洪

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备稳定的聚烯烃的方法

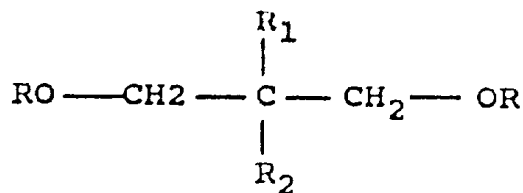
[57]摘要

本发明提供了一种制备防止氧化现象发生的稳定聚烯烃的方法，该方法包括在一种或多种酚类稳定剂存在下，用由烷基铝化合物和任意的电子给体化合物与包括钛化合物和载于氯化镁上的电子给体化合物的固体组分反应所得的催化剂聚合单体，用一类选自特殊类型醚的化合物作所述固体催化剂组分中的电子给体化合物。

权 利 要 求 书

1. 一种制备稳定的聚烯烃的方法，该方法包括用烷基铝化合物、任意的电子给体化合物同包含至少具有一个钛卤键的钛化合物和载于氯化镁上的电子给体化合物的固体组分反应制备的催化剂聚合至少一种烯烃单体，所述聚合是在一种或多种酚类稳定剂存在下，并用从含有两个或多个醚官能团，且在标准条件下与无水氯化镁配合程度小于60毫摩尔/100克氯化镁，且不与TiCl₄发生取代反应，或发生反应也在50%（摩尔）以下的醚类中选出的化合物用作所述固体催化剂组分的所述电子给体进行的。

2. 权利要求1的方法，其中存在于在所述催化剂组分中的所述电子给体化合物选自下式1, 3-二醚：



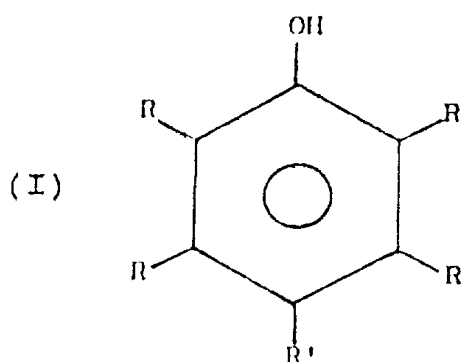
其中R、R₁和R₂可相同或不同，是1—18个碳原子的直链或支链的烷基、环脂族基、芳基、烷芳基或芳烷基，R₁或R₂也可以是氢原子。

3. 权利要求2的方法，其中所述的电子给体化合物是1, 3-二醚，式中的R是1—6个碳原子的烷基；而当R₁是甲基、乙基、丙基或异丙基时，R₂可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或苄基；如R₁为氢，R₂可能是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对-氯苯基、1-萘基、1-十氢萘

基；和 R_1 和 R_2 可以相同，是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基、环戊基。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述的酚类稳定剂加入量对每用聚合反应生产 100 克聚合物为 0.01—0.6 克。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述的酚类稳定剂选自式 (I) 化合物，



式 (I) 中的 R' 是 $-CHR_2$ 或 $-OR$ ，式 (I) 中和 R' 中的每一个 R 可以相同或不同，是选自氢、或 C_1-30 直链或支链烷基、 C_3-30 环烷基、 C_6-30 芳基、 C_7-30 烷芳基或芳烷基、或 C_1-30 烷氧基；所述 R 中有 1 个或多个任意含多个官能团；或一个或多个 R 和 R' 连接形成环状结构，其条件是式 (I) 中 $-OH$ 邻位的所述两个 R 基至少有一个不是氢；

或者稳定剂选自包含两个或多个 (I) 式结构单元的化合物，其中 R 和 R' 具有上述含义，但下述情况例外， R 或 R' 中至少一个被直接键、或 $-O-$ 或 $-S-$ 官能团或从由多价直链或支链 C_1-30 烷基、 C_3-30 环烷基、 C_6-30 芳基、 C_7-30 芳烷基或烷芳基选出的基团所代替，所述多价基团任意含有多个官能基，并且所有价均被式 (I) 的结构单元所饱和。

6. 权利要求 1 的方法，其中在聚合前或聚合期间，加入选自受阻胺光稳定剂、有机亚磷酸酯和磷酸酯和磷有机酰胺的一种或多种稳定剂。

说 明 书

制备稳定的聚烯烃的方法

稳定聚合中的聚烯烃的方法及由此得到的产品。

在现有技术中广泛使用的稳定烯烃聚合物的方法是由将聚合物与稳定剂进行混合及挤出所制得的混合物所组成。在该方法中能得到稳定剂相当均匀地分散于其中的粒料，并给予由该粒料能直接加工成最终产品提供了良好的稳定性。

由上述用挤出方法造粒技术在以不规则颗粒形式获得的且流动性低的聚合物，为了得到商用产品随后必须造粒的情况下特别有利。以氯化镁作载体的齐格勒—纳塔催化剂及基于使用这种催化剂的聚合工艺正在烯烃聚合领域中实施。此种催化剂能生产聚合物颗粒，因为它的流动性高，堆积密度高，且没有极细粒子，所以无需挤出造粒能直接用于商业。因此无疑需要研制一种直接稳定上述颗粒，无需再挤出造粒的方法。人们感兴趣的得到一种对在聚合物贮存期间产生的氧化现象的稳定效果。

在已知技术中为了达到上述目的所建议的方案之一是在聚合过程中加入一种或多种稳定剂。这意味着在聚合后不需再作任何处理，所以人们对此种方案特别感兴趣。据 US 3 4 7 7 9 9 1 记载，为了得到稳定的聚合物，在用基于 $TiCl_3$ 催化剂进行 α -烯烃聚合工艺中应加入烯基酚类。然而，正如公开的欧洲专利申请 (EP-A-0 1 9 2 9 8 7) 所指出的那样，向载于氯化镁上的齐格勒—纳塔催化剂中加入酚类化合物会使聚合物的定向性降低到或聚合物发黄到不

能接受的地步，为了克服这些缺点，该专利文献中又建议在聚合期间加入HALS（受阻胺光稳定剂），采用此法能获得防止热氧化的稳定效果。

据公开的欧洲专利申请（EP-A-0254348）记载，通过在聚合期间加入亚磷酸酯或磷酸酯，可使聚烯烃得到良好的稳定，特别是能防止在处理熔融状态的聚烯烃期间发生的降解现象，然而根据公开的欧洲专利申请（350444、351360）记载，为了能获得防止热氧化现象发生的稳定效果，在聚合期间也加入由HALS、亚磷酸酯和酚类的多种结合的混合物。

上述专利文件表明加入HALS和磷酸酯对载于氯化镁上的齐格勒—纳塔催化剂的活性无什么影响，使该法能制得不发黄的聚合物。

然而，上述专利文献（EP-A-351360）也表明，由于磷类化合物的加入，也可加入适量的酚类稳定剂而使聚合物不发黄。

但是，必须指出的是，所有上述解决方案都解决不了消除用所述载体催化剂进行聚合时加入酚类稳定剂所引起的不利影响问题，因而需要用其它稳定剂来部分和全部代替酚类稳定剂。

另一方面，众所周知酚类稳定剂是一类能使聚烯烃具有高的耐热氧化现象及高的耐在聚合物贮存期间发生的氧化及脱色现象的稳定剂。

但是，将HALS（是防止光诱导的氧化的典型稳定剂）、磷酸酯类（是用于避免熔融状态处理时聚合物降解的典型加工稳定剂）和酚类稳定剂加到聚烯烃中后，无疑就限制了聚烯烃的最终用途，因为用户没有为了某种特定的最终用途而从量和质上选择稳定剂配方的可能性。

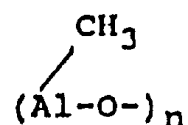
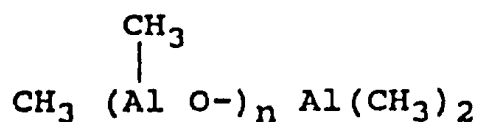
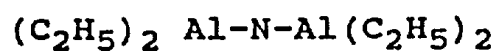
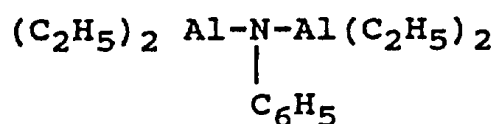
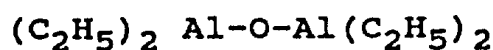
本发明的目的是提供一种制备稳定聚烯烃的方法，该方法包括用由烷基铝化合物，任意的电子给体化合物与含有至少有一钛卤键的钛化合物和载于氯化镁上的电子给体化合物的固体化合物反应制得的催化剂聚合至少一种烯烃单体，所述聚合是在一种或多种酚类稳定剂存在下，并用从含有两个或多个醚官能团，且在标准条件下，与无水氯化镁配合到每100克氯化物60毫摩尔以下，一般不与 $TiCl_4$ 发生取代反应或发生反应仅在50%（摩尔）以下的醚中选出的化合物作所述的固体催化剂组分中的电子给体化合物进行的。

业已出乎意料地发现根据选择的某些特定的载体催化剂体系，通过在聚合期间加入酚类稳定剂而得到了防止氧化现象发生的稳定聚烯烃，又克服了上述催化剂性能降低，聚合物发黄的缺陷。

用上述的包含用从上述定义的醚类选出的化合物作为载于固体催化剂组分上的电子给体化合物的催化剂体系，能获得稳定抗氧化现象很好的聚烯烃，尤其是有好的抗热氧化性能（特别由于贮存条件所致），如前所述，这就避免了由于使用通常的载体催化剂体系所产生的种种弊端，如为了得到高的定向性，载于所述固体催化剂组分上的电子给体化合物一般应选自羧酸酯。用于本发明的方法的催化剂体系在公开的欧洲专利申请361494中已作了介绍。

本发明的催化剂体系中，所述烷基铝化合物优选是三烷基化合物，例如三乙基铝、三异丁基铝、或三正丁基铝。也可使用两个或多个通过O、N、或S原子彼此键合的铝原子的直链或环状烷基铝化合物。

这类铝化合物的例子有：



其中 n 为 1—20。

一般按 Al 与 Ti 之比为 1 至 1000 的范围使用该烷基铝化合物。

可任意地将优选选自至少含一个 Si—OR 键 (R=烷基) 的硅化合物、2, 2, 6, 6—四甲基哌啶和 2, 6—二异丙基哌啶的电子给体化合物同所述的烷基铝化合物一起使用。

优选的硅化合物有下述通式： $\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{Si}(\text{OR}^{\text{III}})(\text{OR}^{\text{IV}})$ ，其中 R^{I} 和 R^{II} 可以相同或不同，是含有 1—12 个碳原子的支链烷基、环脂族基或芳族基； R^{III} 和 R^{IV} 可以相同或不同，为含有 1—6 个碳原子的烷基，这类化合物的例子有：二叔丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二仲丁基二甲氧基硅烷。

所述烷基铝化合物和上述电子给体化合物间的摩尔比一般为 5 : 1—100 : 1。然而，对于本发明的方法而言，优选使用无上述电子给体化合物的催化剂体系。

可采用已知技术来制备包括至少有一个钛卤键的钛化合物和载于氯化镁上的醚的固体催化剂组分。特别使用可获得活性形式的氯化镁的这些技术，用于本发明方法的催化剂组分中的氯化镁的活性形式可用催化剂组分的X—射线光谱来识别：非活性的氯化镁光谱（表面积小于 $3 \text{ 米}^2 / \text{克}$ ）中，主要的强度反射出现在晶面间距在 2.56 \AA 处，对于活化形式的氯化镁则不会出现此种情况，但是此处有一个卤素，其最大强度相对于主要强度反射位置；或用这种一个事实来识别，即主要强度反射表明半高宽度比相应的非活性氯化镁反射的半高宽度至少大 30% 。最高活性形式是在催化剂组分的X—射线光谱中出现上述卤素的位置。

例如，为了获得含上述形式氯化镁的催化剂组分，把氯化镁（无水，即含 1% 以下的水分）、钛化合物和二或多醚在引起氯化镁活化的条件下一起研磨，研磨后，产品于 $80-135^\circ\text{C}$ 下用过量的 TiCl_4 处理一次或多次，然后用烃（如己烷）重复洗涤直至全部氯离子消失为止。

也可采用已知的其他方法对无水氯化镁进行预活化，然后再与含有醚化合物的过量的 TiCl_4 的溶液反应，此时操作温度为 $80-135^\circ\text{C}$ ，可任意地用 TiCl_4 反复进行处理，然后用己烷洗涤固体物除去全部微量未反应的 TiCl_4 。

下列还有其它方法，即使 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 加成物（其中 n 一般为 $1-3$ ， ROH 是乙醇、丁醇或异丁醇）（特别是球形颗粒）与过量的含醚的 TiCl_4 溶液反应，温度一般为 $80-120^\circ\text{C}$ ，反应后，再一次使此固体与 TiCl_4 反应，尔后再分离并用烃洗涤直至全部氯离子消失为止。也可以把氯化镁载在多孔的载体上，如氧化硅、氧化

铝、苯乙烯树脂，如在公开欧洲专利申请 283011 叙述了苯乙烯树脂及其作为载体的用途。

一般而言，用于制备所述固体催化剂组分的钛化合物是选自卤化钛和卤代醇化物， $TiCl_4$ 是优选的化合物。上述催化剂组分中的 Mg/Ti 比一般为 $30:1-4:1$ ；载在树脂上的组分， Mg/Ti 比较小，一般为 $20:1-2:1$ 。

制备所述催化剂组分时，用于反应中的 $MgCl_2$ / 醚化合物摩尔比一般为 $4:1-12:1$ 。按摩尔计，固定于 $MgCl_2$ 上的醚化合物一般为 $5-20\%$ 。

然而，在载于苯乙烯树脂上的化合物的情况下，固定的醚化合物和存在的镁间的摩尔比一般为 $0.3-0.8$ 。

用于制备所述固体催化剂组分的醚类应符合于上述定义的反应标准，上述公开的欧洲专利中申请 361494 中对此类有详细报道。

下面将叙述证明所述反应标准的试验

醚与 $MgCl_2$ 的配合试验

于氮气氛中，依次把下述成分加入装有机固定浆叶搅拌器的 100 毫升玻璃烧瓶中：70 毫升无水正庚烷、12 毫摩尔如下所述的活性氯化镁、2 毫摩尔醚。

在搅拌速率为 400 转/分下，让烧瓶内物料于 $60^\circ C$ 反应 4 小时，然后进行过滤并于室温下，用 100 毫升正庚烷进行洗涤，洗涤后用机械泵进行干燥，用 100 毫升乙醇处理后，为测定被固定的醚量用气相色谱进行定量分析以表征固体。

$TiCl_4$ 反应试验

在氮气氛中，依次向装有磁搅拌器的 25 毫升试管中加入下述物

质：10毫升无水正庚烷、5毫摩尔 $TiCl_4$ 和1毫摩尔电子给体。

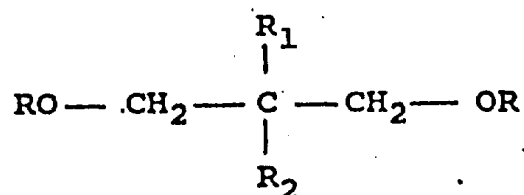
让内含物料于70℃下反应30分钟后，冷却到25℃，用90毫升乙醇使之分解。

用内标法，用装有2.5米Chrompack CP-SiL5 CB毛细管柱的气相色谱(Carlo Erba HRGC 5300 Mega系列)对所获得的液体进行气相色谱分析。

用于同醚进行配合试验的氯化镁按如下方法制备：

于内有直径为16毫米的钢球1.8公斤的容积为1升振动磨的罐中(Siebtechnik Vibratom)，在氮气氛下加入50克无水氯化镁和6.8毫升1,2-二氯乙烷(DCE)。室温下把其中的物料研磨96小时，于50℃借助机械泵使回收的固体维持在真空状态下16小时，该固体的性能为：半高反射D110的宽度为1.15厘米；在2θ处存在的具有最大强度的卤素=32.1°；表面积(B.E.T.)=125米²/克；DCE残存物=2.5% (重量)。

上述的预先需要的醚的例子为下式1,3-二醚类：



其中R、R₁和R₂可以相同或不同，为1—18个碳原子的直链或支链烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，R₁和R₂也可以是氢原子。

特别的是R为1—6个碳原子的烷基，更特别的R是甲基；但是，

当 R_1 是甲基、乙基、丙基或异丙基时, R_2 可能是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或苄基; 当 R_1 是氢, R_2 可以是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对-氯苯基、1-萘基、1-十氢萘; R_1 和 R_2 也可以是相同的基团, 是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基和环戊基。

能有利使用醚类的具体例子为 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-

一二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

可以使用的其它醚类有：2,3-二苯基-1,4-二乙氧基丁烷、2,3-二环己基-1,4-二乙氧基丁烷、2,3-二苄基-1,4-二乙氧基丁烷、2,3-二苄基-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-二环己基-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-二异丙基-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-二异丙基-1,4-二乙氧基丁烷、2,

2-双(对-甲基苯基)-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-双(对
 氯苯基)-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-双(对-氟苯基)-1,
 4-二甲氧基丁烷、2,4-二苯基-1,5-二甲氧基戊烷、2,
 5-二苯基-1,5-二甲氧基戊烷、2,4-二异丙基-1,5-
 二甲氧基戊烷、3-甲氧基甲基四氢呋喃、3-甲氧基甲基二噁烷、
 1,1-二甲氧基甲基-1,2,3,4-四氢萘、1,1-二甲氧
 基甲基-十氢萘、1,1-二甲氧基甲基1,2-二氢化茚、2,2-二甲氧基
 甲基1,2-二氢化茚、1,2-甲氧基甲基-2-异丙基-5-甲基环己烷、
 1,3-二异丁氧基丙烷、1,2-二异丁氧基乙烷、1,3-二异戊氧基丙
 烷、1,2-二异戊氧基乙烷、1,3-二新戊氧基丙烷、1,2-
 二新戊氧基乙烷、2,2-四亚甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-
 一五亚甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-六亚甲基-1,3-
 二甲氧基丙烷、1,2-双(甲氧基甲基)环己烷、2,8-二噁
 spiro[5,5]十一烷、3,7-二氧杂双环[3,3,1]壬烷、
 3,7-二氧杂双环[3,3,0]辛烷、3,3-二异丁基-1,
 5-二氧杂环壬烷、6,6-2-异丁基二氧杂环庚烷、
 1,1-二甲氧基甲基环丙烷、1,1-双[甲氧基甲基]环己烷、
 1,1-双[甲氧基甲基]双环[2,2,1]庚烷、1,1-二甲氧
 基甲基环戊烷、2-甲基-2-甲氧基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

特别优选的醚是相应于上述通式的1,3-二醚。尤其是其中
 的R是甲基、R₁和R₂可以相同或不同的,为异丙基、异丁基、叔
 丁基、环己基、异戊基、环己基乙基的醚。特别优选的醚是2,2-
 二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,
 3-二甲氧基丙烷;2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基

丙烷。

用上述催化剂体系和本发明的方法可稳定式为 $\text{C H}_2 = \text{C H R}$ 的 α -烯烃 (其中 R 是氢或 1—6 个碳原子的烷基或芳基, 尤其是苯基) 的聚合物和共聚物, 并任意地含有丁二烯、1, 4-己二烯、乙叉降冰片烯、1, 5-己二烯和环戊二烯的共聚物。为了此目的, 如上所述, 足以在一种或多种酚类稳定剂存在下进行此聚合。

尤其是使用本发明方法可以在丙烯和乙烯的结晶均聚物和共聚物的稳定方面得到十分有趣的结果。

根据已知方法, 在包含单体的液相—一种或多种单体在脂族或芳族烃溶剂的溶液中或气相中或甚至于在液相和气相相结合使所述烯烃进行聚合。

(共)聚合温度一般为 $0-150^\circ\text{C}$, 优选为 $60-100^\circ\text{C}$ 。此操作在大气压或高于大气压的条件下进行。

酚类稳定剂可在聚合反应进行前或在进行期间加入。

在间歇聚合情况下, 酚类稳定剂可在聚合反应期间在催化剂组分加入之前或一起或在其后加入到反应器中。

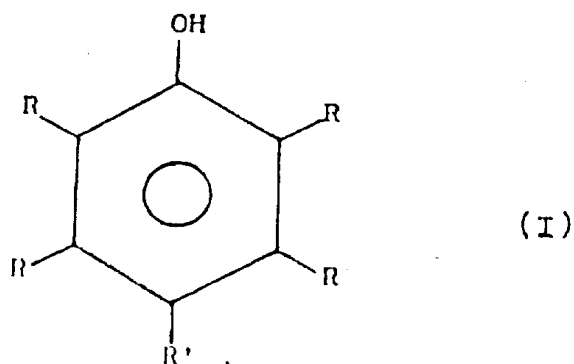
在连续聚合中, 酚类稳定剂可与催化剂一道加入反应器或分别加入。如果使用系列反应器, 可将其加到任一反应器中。也可在聚合反应终止时, 催化剂被急冷之前加入。

一般而言, 加入的酚类稳定剂可以是纯的或以诸如己烷、庚烷、环己烷和甲苯的脂族或芳族烃、或诸如甲醇、乙醇之醇类和异丙烷或诸如丙酮之酮类为适宜溶剂配制的溶液。可用液体烯烃单体为溶剂。

可用于本发明方法的酚类稳定剂一般均为现有技术中公知的作为酚类抗氧化剂类稳定剂。此类酚类抗氧化剂一般具有这样的特征, 而在它们

的结构式中有一个或多个空间受阻酚基团，即此基团在相对于羟基邻位上至少具有一个不为氢，优选为 $C_3 - 30$ 的支链烷基的取代基。

上述化合物的例子是下式 (I) 的酚类



其中 R' 是 $-CHR_2$ 或 $-OR$ 基团；式 (I) 中的或 R' 中的 R 基可相同或不同，是氢或 $C_1 - C_{30}$ 直链或支链烷基； $C_3 - 30$ 环烷基； $C_6 - 30$ 芳基； $C_7 - 30$ 烷芳基或芳烷基；或 $C_1 - 30$ 烷氧基；所述一个或多个 R 可任意地含多个官能基，尤其是吡啶基或 $-COOR''$ ； $-O-$ ； $-S-$ ； $-NHR''$ ； $-NHR''-NHR''$ ； OR'' 基团，其中 R'' 选自氢、或 $C_1 - 30$ 直链或支链烷基； $C_3 - 30$ 环烷基； $C_6 - 30$ 芳基、 $C_7 - 30$ 烷芳基或芳烷基或 R 和 R' 基团的两个或多个可键合形成环状结构；只要相对于 (I) 中 $-OH$ 基团邻位的两个 R 中至少一个 R 不是氢；或含二个或多个式 (I) 的结构单元的酚类稳定剂，其中的 R 和 R' 基具有上述含义，但不同的是，其中至少一个被直接键或 $-O-$ 、 $-S-$ 官能基或多价直链或支链 $C_1 - 30$ 烷基； $C_3 - 30$ 环烷基、 $C_6 - 30$ 芳基、 $C_7 - 30$ 烷芳基或芳烷基所代替、所述多价基团任意地含有上述官能团，并且其中所有的价均由式 (I) 的结构单元所饱和。

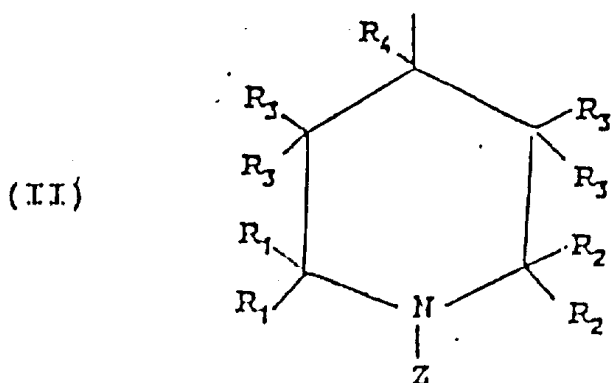
上述酚类抗氧化剂的具体例子有：2, 6—二叔丁基—4—甲基酚、2—叔丁基—4, 6—二甲基酚、2, 6—二叔丁基—4—乙基酚、2, 6—二叔丁基—4—异戊基酚、2, 6—二环戊基—4—甲基酚、2—叔丁基—4, 6—二异丙基酚、2—叔丁基—4, 6—二—十八烷基酚、2, 6—二叔丁基—4—甲氧基甲基酚、2, 5—二叔丁基氢醌、2, 6—二环己基氢醌、2, 6—二叔丁基—4—十六烷氧基酚、4, 4'—硫代双(6—叔丁基—2—丁基—2—甲基酚)、2, 2'—亚甲基—双(6—叔丁基—4—甲基酚)、4, 4'—亚甲基—双(2, 6—二叔丁基酚)、1, 1—双(5—叔丁基—4—羟基—2—甲基苯基)丁烷、3(3, 5—二叔丁基—4—羟基苯基)丙酸十八烷基甲酯、3(3, 5—二环己基—4—羟基苯基)丙酸乙酯或十八烷酯、1, 3, 5—三甲基—2, 4, 6—三(3', 5'—二叔丁基—4—羟基苯基)苯、四〔亚甲基(3, 5—二叔丁基—4—羟基苯基丙酸酯)〕甲烷、2, 2—双—〔4—(2—(3, 5—二叔丁基—4—羟基肉桂酰氧基)乙氧基苯基)〕丙烷、季戊四醇—四〔3—(3, 5—二叔丁基—4—羟基苯基丙酸酯)〕。

用于本发明方法中的酚类稳定剂的量一般如同用挤出之类传统技术稳定烯烃所用的量。由于采用本发明方法使稳定剂从极佳的方式分散于聚合物中且又使稳定剂的效果得到提高, 所以本发明也可使用比一般传统技术所用的量少。

相对于聚合生产的100克聚合物而言, 酚类稳定剂加入量的优选范围为0.01—0.6克, 更优选为0.05~0.3克。

当用本发明方法时, 除酚类稳定剂外, 也可加入稳定聚合的现有技术中众所周知的有效的其它稳定剂, 如HALS、有机亚磷酸酯和

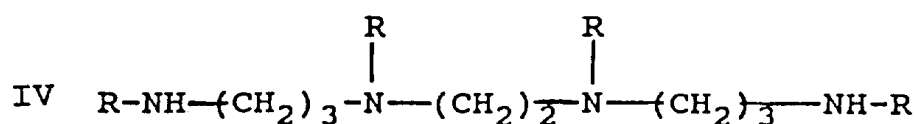
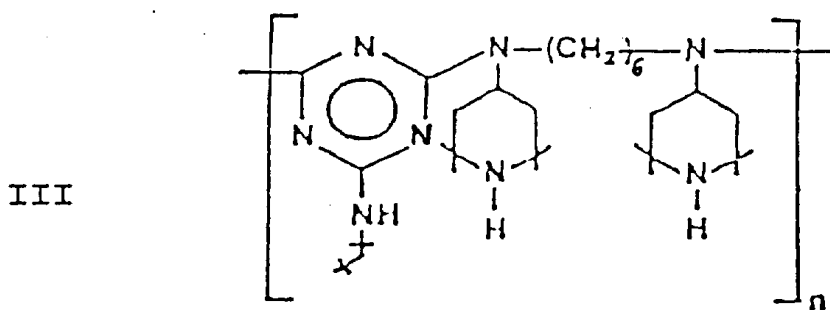
磷酸酯及磷的有机酰胺类。正如实施例中将于表明的那样，在这种情况下本发明方法则比用传统载体催化剂的方法要优越，即所有稳定剂对催化剂体系的干扰极小。除酚类稳定剂外的根据本发明方法可以使用的 H A L S 是分子中含有一个或多个如下通式的被取代的哌啶基团的单体或低聚物：



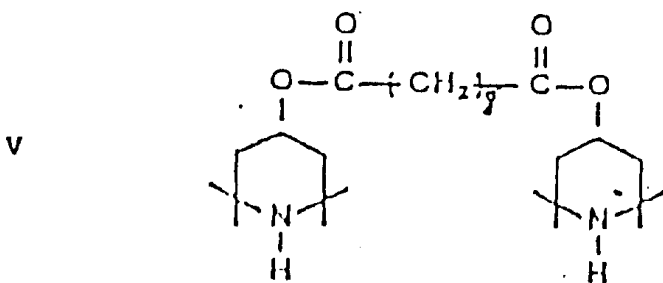
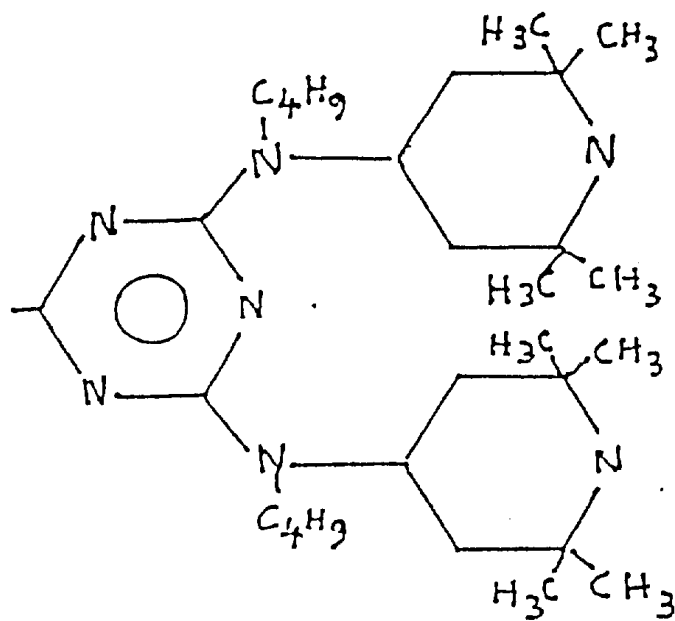
其中 R₁ 基可以相同或不同，是 C₁₋₄ 烷基或四甲基哌啶基、或烷基与其所连接的哌啶碳原子连接成 C₅₋₉ 环烷基；R₂ 基可相同或不同，是氢或 C₁₋₁₈ 烷基、C₇₋₁₈ 芳烷基、或烷基与其所连接的哌啶碳原子连接形成 C₅₋₁₀ 环烷基；R₃ 基可以相同或不同，是氢、或 C₁₋₁₈ 烷基或 C₇₋₁₈ 芳烷基；R₄ 基是氢、或 C₁₋₈ 基团、或苄基；Z 是氢、或 C₁₋₁₈ 烷基、C₁₋₁₂ 亚烷基、C₂₋₁₂ 链烯基、C₂₋₅ 炔基、C₇₋₁₈ 芳烷基、C₂₋₄ 酰基、C₂₋₁₈ 烷酰基、C₂₋₁₈ 烷氧基烷基、C₂₋₁₈ 链烯酰基、烃氧基、Cyanomethyl、二甲苯基、或为 1-4 价的且含有 1-4 羟基和任意的醚、酯或杂环基团的基团，该基团的价键与哌啶基团的氮原子相连、或含一个或多个酯或酰胺基团的两价基团，或为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—N}$ (R₅) (R₆) 基团，其中的 R₅ 和 R₆ 是烃基。

Z 优选是 C₁—₁₂ 烷基、或 C₃—₈ 链烯基、C₇—₁₁ 芳烷基、或含一个或多个酯基团的两价基团、该基团的两个价键与哌啶基团的 N 相连。

本发明优选的 HALS 的具体例子是具有如下式 (III)、(IV)、(V) 的化合物。在式 (III) 中, n 一般在 2—20 内变化。由 C I B A—G E I G Y 销售。此类化合物, 其商标为 Chimassorb 944。

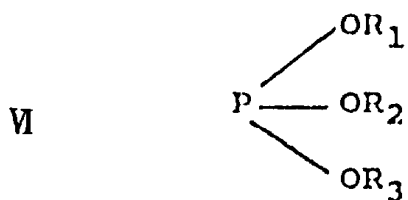


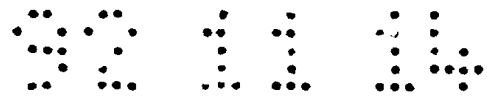
由 C I B A—G E I G Y 销售 (N), 其商标为 Chimassorb 905, 式 (N) 中的 R 为:



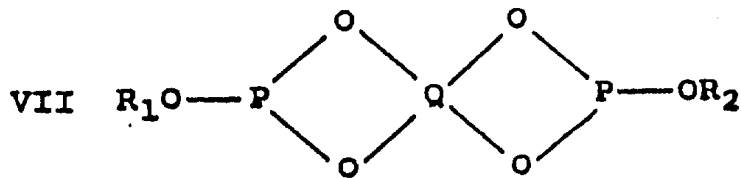
式 (V) 化合物由 C I B A—G E I G Y 销售，其商标为 T i n u
V i n 7 7 0。

除酚类稳定剂外，能用作本发明方法的聚烯烃的稳定剂的有机亚磷酸酯的例子是由下列通式 (VI) (VII) 和 (VIII) 的化合物。

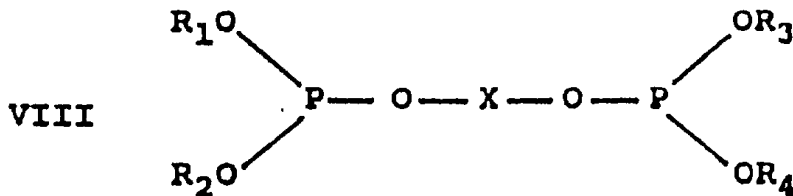




在式 (VI) 中, R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同, 是 1-18 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基;



式 (VII) 中, R_1 和 R_2 可以相同或不同, 是上述定义的基团, Q 为四价烷基



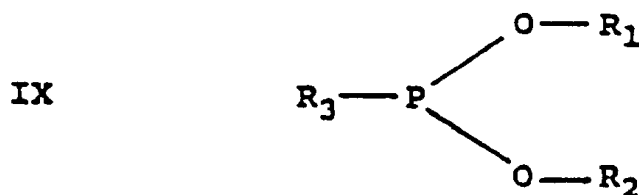
式 (VIII) 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同, 是已在上述 R 基团定义的基团, X 是两价的烷基、芳基或芳烷基。

US 4 187 212 和 4 290 941 中已叙述了通式 (VI) 的有机亚磷酸酯的例子。

通式为 (VI)、(VII) 和 (VIII) 的化合物的具体例子是: 由 CIBA-GEIGY 销售的、商标为 Irgafos 168 的三 (2, 4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯; 由 BORG-WARNER 销售、商标为 Weston 618 的二-十八烷基季戊四醇二亚磷酸酯; 由 ADEKA ARGUS CHEMICAL 销售、商标为 Mark P 的 4, 4'-亚丁基双 (3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基) 亚磷酸酯; 三 (mononyl) 苯基) 亚磷酸酯; 由 BORG-WARNER CHEMICAL 销售。商标为

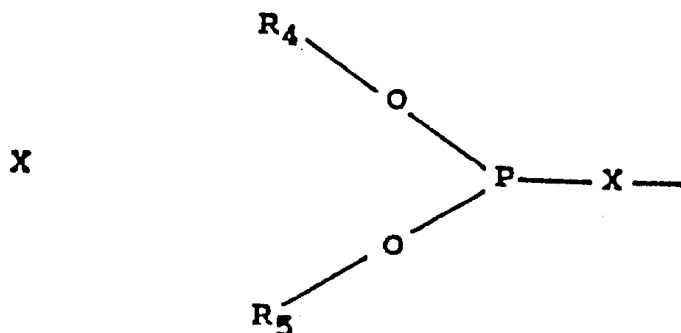
Ultranox 626 的双(2,4-二叔丁基)-季戊四醇二亚磷酸酯。

能用作本发明稳定剂的有机磷酸酯的例子为通式 (IX) 的化合物



式 (IX) 中的 R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同，是 1—18 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基。

其中的 R_3 可被 (X) 基所取代。



式 (X) 中的 R_4 和 R_5 可以相同或不同，是上述 R 基中所指明的基团，X 是两价的烷基、芳基或芳烷基。

在 GB 1372528 中介绍了通式 (IX) 的有机磷酸酯的例子。

通式 (IX) 的化合物的具体例子是由 Sandoz 销售、商标为 Sandostab P-EPQ 的四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚环己二烯基二磷酸酯。

本发明中使用所有上述稳定剂的方法同上述的酚类稳定剂的使用方法同。

除酚类稳定剂外，所述稳定剂优选按聚合法每生产 100 克聚合

物加 0.01~0.3 克、或作为同种稳定剂相同量的替换物。

如前所述，用本发明方法获得的稳定的聚烯烃也是本发明的一个目的。尤其是获得的上述的非挤出形式颗粒的烯烃聚合物也是本发明的一个目的。所述聚合物优选含一种或多种酚类稳定剂及任选的一种或多种 HALS 作为所述的稳定剂，且在 180℃ 下具有的氧化诱导时间（用实施例中所述的方法测定的）高于或等于 20 分钟，优选高于或等于 30 分钟，更优选高于 35 分钟，特别以 36—55 分钟为好。

特别是用本发明方法可以获得具有优异结果的稳定聚合物，该聚合物具有上述诸物性并含有由等规指数优选高于 90%，更优选高于 95% 丙烯等规均聚物组成。

从物理和形态特征看，稳定的粒状聚合物也是优选的，按照 ASTM 1895—69 方法 A 测定，此聚合物颗粒的堆积密度为 0.3—0.6 克/厘米³，流动度为 9—18 秒。

更优选上述颗粒为球形，其直径为 0.5—4.5 毫米，并至少 95% 的颗粒直径为 0.5~3.5 毫米。利用载体上的催化剂组分进行聚合可获得其形态能控制的聚合物颗粒。所述载体上的催化剂组分可用各种技术制备，其中上述的 $TiCl_4$ 同球形的 $MgCl_2 \cdot nROH$ 加成物反应（如用 US 4469648 所述方法的例子来制备）。或用上述的公开的欧洲专利申请 283011 所述的球形聚合物。

下述实施例用于说明本发明并不限制本发明。

在稳定剂存在下进行丙烯的聚合。

于 70℃ 下，用无水氮气流吹洗装有锚式搅拌器的 2 升不锈钢压

力釜 1 小时后，室温下加入丙烯流、含适当量固体催化剂组分和 5 毫摩尔三乙基铝的无水正庚烷 20 毫升。

关闭压力釜，加入 600 毫升氢。开启搅拌器，加入 600 克液体丙烯。10 分钟后，将温度升至 70℃，在此温度下聚合 10 分钟后，向压力釜中加入溶解于 50 毫升无水正庚烷中的稳定剂。

将压力釜内的物料于 70℃ 进行共聚合 2 小时，然后除去未反应的丙烯，在 100℃ 用蒸汽处理回收的聚合物 10 分钟，再于 70℃ 氮气流的烘箱中干燥 3 小时。

聚合物特性

下述方法被用来表征所述聚合物

——等规指数 (I. I.) (由沸腾正庚烷中进行萃取)。

——氧化诱导时间(在 180℃) (Ox. I. T. 180℃ [D. D. Marshall 等人, Polym. Eng. and Sci., 13(6), 415 (1973)]。

实施例 1

制备固体催化剂组分

于装有多孔阻片的 500 毫升反应器中于 0℃ 加入 225 毫升 $TiCl_4$ ，在搅拌下，于 15 分钟内加入 10.1 克 (54 毫摩尔) 用下述方法的微球形 $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ 。一旦加料完毕后，将温度升到 40℃，加入 9 毫摩尔 2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷。1 小时内将温度升到 100℃。使内物料反应 2 小时，然后过滤除去 $TiCl_4$ ，其后再加入附加 200 毫升 $TiCl_4$ ，于 120℃ 下将此物料反应 1 小时，然后过滤并于 60℃ 用正庚烷洗涤直至滤液中全部氯离子消失为止。

这样获得的催化剂组分含钛2.5% (重量) 和二醚 14.8% (重量)。

按下述方法制备微球形 $MgCl_2 \cdot 2 C_2 H_5 OH$ 加成物。

在装有汽轮搅拌器和浸渍管的2升的压力釜中,于室温下,惰性气体中加入48克无水 $MgCl_2$, 77克无水乙醇和830毫升煤油,搅拌下将内含物料加热到 $120^\circ C$, 这样 $MgCl_2$ 和乙醇间形成的加成物熔化而分散并仍与其混合。高压釜中的氮气压维持在 15.2×10^5 帕(15个大气压)下,用加热夹套从外部将内径为1毫米,长为3米(从加热套一端到另一端)的浸渍管加热到 $120^\circ C$ 。

然后使此混合物以约7米/秒的速度流经此浸渍管。

于浸渍管的出口处,在搅拌下将分散液收集在5升烧瓶中,此烧瓶含2.5升煤油,用夹套从外部冷却使之维持在初始温度 $-40^\circ C$ 。乳液的最终温度为 $0^\circ C$ 。

借助浸析和过滤分离构成此乳状分散相的球形固体产品,其后用庚烷洗涤并干燥。

所有这些操作均在惰性气氛下进行。

获得最大直径在 $50 \mu m$ 以下的固体球状颗粒 $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 130克,在真空下干燥2小时后的固体产物重105克。于氮气流下,将此固体产物逐步加热到 $180^\circ C$, 这样制得分子式为 $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ 的加成物。

聚合

用6毫克固体催化剂组分、0.24克 Irganox 1010 (Ciba-Geigy生产的酚类化合物其分子式为季戊四醇—四〔3—(3,5—二—叔丁基—4—羟基苯基)丙酸酯)作为稳定剂按上述一般方法聚合丙烯。

制得283克白色聚合物,此聚合物产率为47.1公斤聚合物/

克催化剂, I. I. = 97.2%, OX. I. T. (180°C) = 39分钟。

在不加任何稳定剂进行相同聚合, 可得到298克(产率为49.7公斤聚合物/克催化剂)聚合物, 其I. I. = 97.1%, OX. I. T. (180°C) = 0分钟。

比较例 1

按实施例 1 所述方法制备所述固体催化剂, 但用邻苯二甲酸二异丁基酯作为电子给体化合物代替2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷。

按一般方法所述聚合丙烯, 不同是加9毫克固体催化剂组分、5毫摩尔三乙基铝和0.25毫摩尔二苯基-二甲氧基硅烷作外给体。

0.24克 Irganox 1010 作稳定剂。

得到280克聚合物, 产率为30.8公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 80.2%。

在试验期间不加任何稳定剂进行同样的聚合, 所得产率为41公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 96%。

比较例 2

如比较例 1 进行操作, 但是用2-异戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷外给体代替二苯基二甲氧基硅烷。

得到73克聚合物, 产率为8.1公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 89.3%。

在实验期间不加任何稳定剂进行相同的聚合, 所得产率为40公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 98%。

实施例 2

按实施例 1 的方法进行操作，使用相同量和相同类型的催化剂，但加入由 0.24 克 Irgafos 168, 0.12 克 Irganox 1010, 0.24 克 Chimasorb 944 组成的稳定剂混合物。

得到白色聚合物 275 克，产率为 45.8 公斤聚合物/克催化剂，I. I. = 96.9%，OX. I. T. (在 180℃) = 52 分钟。

实施例 3

按实施例 1 的方法进行操作，但是合成固体催化剂组分时，用 2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷作电子给体化合物。

用 6 毫克固体催化剂成分，加入 0.24 克 Irganox 1010 作稳定剂，按一般方法所述聚合丙烯。

得到 325 克白色聚合物，其产率为 54.2 公斤聚合物/克催化剂，I. I. = 95.3%，OX. I. T. (在 180℃) = 36 分钟。

在没有加入任何稳定剂进行相同聚合，获得 330 克聚合物，其产率为 55.1 公斤聚合物/克催化剂，I. I. = 95.4%。

实施例 4

按实施例 1 方法所述进行操作，但用 2, 2-二环戊基-1, 3-二甲氧基丙烷作为电子给体化合物合成固体催化剂组分。

用 6 毫克固体催化剂成分，加入 0.24 克 Irganox 1010 作稳定剂，按一般方法所述的聚合丙烯。

得到 300 克白色聚合物，其产率为 50 公斤聚合物/克催化剂，I. I. = 96.3%，OX. I. T. (在 180℃) = 37 分钟。

当不加任何稳定剂进行相同聚合，得到 302 克聚合物，其产率

为 50.4 公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 96.3%.

实施例 5

按实施例 1 方法所述进行操作, 但加入含 0.24 克 Irganox 1010 和 0.12 克 Irganox 1076 的稳定剂混合物。

得到 254 克白色聚合物, 其产率为 42.3 公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 97.09%, O. X. I. T. (在 180°C) = 48 分钟。

比较例 3

按实施例 2 进行操作, 但用比较例 1 的催化剂体系, 即加入 9 毫克按比较例 1 所述方法制备催化剂组分、5 毫摩尔三乙基铝和

0.25 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷作外给体。

得到 216 克聚合物, 其产率为 24.0 公斤聚合物/克催化剂, I. I. = 87.3%.