



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93121734.2

[51]Int.Cl⁵

C08F 6/08

[43]公开日 1994年9月14日

[22]申请日 93.12.27

[30]优先权

[32]92.12.28[33]US[31]997,527

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 J·E·桑德斯 G·N·福斯特

E·C·贝克 R·J·N·贝尔尼埃尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚合物后处理方法

[57]摘要

含催化剂残渣的聚合物的后处理方法包括以下阶段: 1.将乙烯基不饱和单体、过渡金属催化剂, 还有氢气引入反应区; 2.使反应区温度低于聚合物的粘附温度和基本无氧; 3.向反应区加 2, 6-二叔丁基-4-烷基酚和氧化锌; 4.回收聚合物并送入后反应的干混区, 温度低于聚合物的粘附温度和基本无氧; 5.使聚合物和足量水接触, 水解催化剂残渣; 6.把足量的催化剂减活剂加入后反应区; 同时, 7.把足量的热稳定剂和/或防光老化剂加入后反应区。

权利要求书

1. 含有活性催化剂残渣的聚合物的后处理方法，包括如下阶段：

(i) 将一种或多种乙烯基不饱和单体、过渡金属催化剂体系、还可以有氢气引入到一个或多个反应区，，选择适当的用量和聚合反应条件，从而生产出具有结晶度低于 10% 重量百分数的聚合物。

(ii) 保持反应区的温度低于聚合物的粘附温度，并且基本上是无氧环境。

(iii) 向所述的反应区中加入 (a) 2, 6 - 二 - 叔丁基 - 4 - 烷基酚和 / 或 烷基 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基) - 丙酸酯，其中烷基具有 1 至 20 个碳原子且是线形或支链形的，或它们的配合物，和 (b) 氧化锌；含有镁，铝和 / 或 锌的阳离子的水滑石；或含有钠、钙、镁和 / 或 锌的阳离子的分子筛，其用量足以稳定聚合物，并中和在后反应区形成的酸；

(iv) 从反应区回收聚合物，并将聚合物输送进一个或多个后反应的干混合区，所述的区域温度要保持低于聚合物的粘附温度，同时基本上是无氧环境；

(v) 让聚合物和足够数量的水充分接触，水解所有催化剂残渣，并释放出配合的酚类化合物；

(vi) 把一种或多种足够量的催化剂的减活剂化合物加入到后反应区，基本上减活化过渡金属催化剂体系中水解的残渣；同时

(vii) 把一种或多种足够量的热稳定剂和 / 或 防光老化剂加入到后反应区，充分地防止聚合物的热氧化和光老化。

2. 按权利要求 1 所定义的方法，其中，在第 (iii) 阶段的组份

(a)是 2, 6 - 二 - 叔丁基 - 4 - 烷基酚并且烷基是甲基, 乙基或丁基。

3. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(iii)阶段的组份(a)是烷基 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基) - 丙酸酯, 并且, 烷基具有 10, 12 或 18 个碳原子。

4. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(iii)阶段的组份(b)是氧化锌。

5. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(iii)阶段的组份(b)是水滑石。

6. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(iii)阶段的组份(b)是分子筛。

7. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(vii)阶段后引入的是一般的添加剂。

8. 按权利要求 1 所定义的方法, 其中, 加入添加剂的量是基于 100 重量份的聚合物的份数, 其量如下:

添加剂	重量份数
组份(iii)(a)	0.005至0.5
组份(iii)(b)	0.005至0.5
催化剂减活剂	0.02至1.0
热氧化稳定剂	0.02至1.0

9. 按照权利要求 1 所定义的方法, 其中, 在第(vi)阶段引入的催化剂的减活剂化合物和在第(vii)阶段引入的热和/或光老化化合物如下:

十八烷基 3 - (3 , 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羧苯基) - 丙酸酯和
N , N - 双 - [2 - 羧乙基] - 2 - 己基癸烷胺。

10 . 按权利要求 1 所定义的方法 , 其中 , 在第 (vi) 阶段引入的
催化剂的减活剂化合物和在第 (vii) 阶段引入的热和 / 或光老化化
合物如下 :

十八烷基 3 - (3 , 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羧苯基) - 丙酸酯 ;
N , N - 双 - [2 - 羧乙基] - 2 - 己基癸烷胺 ; 和硬脂酸锌。

说明书

聚合物后处理方法

本发明涉及对含有活性催化剂残渣的聚合物进行后处理的方法。

溶液聚合工艺和他们的补充反应器的设计，目的用于聚合物回收过程中催化剂的脱除或催化剂的减活化作用。人们经常用适当的试剂处理聚合反应得到的聚合物溶液，用适当的试剂或是中和或是配合催化剂残渣以助于洗涤或其他方法去除催化剂。干燥和脱挥发份阶段后接附带溶剂和其他原料回收阶段。各种添加剂通过熔融配合阶段来混合。这些工艺复杂，从而带来高成本。

非溶液工艺，例如气相聚合或液体沉淀聚合，人们经常使用水或蒸汽混合处理，然后催化剂的减活剂和稳定剂通过熔融混合物方式加入。连续通入潮湿的氮气使烷基铝转化成为相应的烷烃和三氧化二铝，同时，脱除过渡金属氯化物或烷基铝氯化物中的氯，以氯化氢的形式除去。但是，过渡金属的残渣仍然存在，或与酚的稳定剂形成有色的配合物或作为低温氧化催化剂。用潮湿的氮气清洗，齐格勒-纳塔催化剂体系中的氯化镁成分会形成水合物。熔融混合过程中，加热温度超过 120°C ，水合的氯化镁也会释放氯化氢。在少量水和酸存在条件下，稳定剂会通过脱烷基化或酯水解反应而分解。这些反应限制了添加剂的效力，特别是稳定剂的效力。当添加剂与来自反应器的含有未减活催化剂残渣和少量水的烯烃聚合物同时加入到连续混合器中时，上述反应极易发生。

通过使用熔融混合工艺、顺序加入添加剂，达到了对于上述工艺改进的目的。该工艺在美国专利申请号为 6 2 5，9 3 3 中已有描述。

该工艺减少任何不利的相互作用的机会,即过渡金属催化剂残渣与添加剂如酚类或磷酸酯稳定剂之间的相互作用。在加入稳定剂或其他添加剂之前要对催化剂残渣先单独进行减活化作用。在连续熔融混合器中,顺序加入催化剂减活剂和稳定剂,即使有微量氧气存在,也使稳定化作用效率和抗变色性能(自然的或白的着色树脂)达到最大。

某些具有低结晶度(小于10%)的过渡金属催化的烯烃聚合物本身热和光老化敏感。这种敏感是由于高含量的叔氢和不饱和度与催化剂残渣或腐蚀产物(起氧化作用的催化剂)相结合所致。

因此,避免热敏感聚合物的熔融混合是有利的,这便于催化剂减活化作用和加入稳定化作用的添加剂和其他目的。但是,熔融混合需要连续混合设备,聚合物后处理工艺的成本也显著地增加。

本发明的一个目的,是提供一个对含有活性催化剂残渣的热敏性聚合物后处理的方法,从而使热氧化作用成为极小,同时,该方法比较经济。

其他的目的和优点在后面的描述中显而易见。

按照本发明,提供一个对含有活性催化剂残渣聚合物后处理的方法以满足上述发明目的。包括下列阶段。

(i) 向一个或多个反应区中引入一个或多个乙烯基不饱和单体、过渡金属催化剂体系、还可以引入一定量的氢气,选择适当的用量和聚合条件,从而生产出具有结晶度低于10%重量百分数的聚合物。

(ii) 保持反应区的温度低于聚合物的粘附温度,同时保持基本上无氧环境。

(iii) 向所述的反应区中加入(a) 2,6-二-叔丁基-4-烷基苯酚和/或烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯,

其中烷基具有 1 至 20 个碳原子且是线性或支链型的，或它们的配合物，和 (b) 氧化锌；含有镁，铝和 / 或锌的阳离子的水滑石或足够量的含有钠、钙、镁和 / 或锌的阳离子的分子筛，以稳定聚合物，并中和在后反应区形成的酸；

(iv) 从反应区回收聚合物，并输送聚合物进入一个或多个后反应的干混合区，所述的区域温度要保持低于聚合物的粘附温度，同时保持基本上无氧环境；

(v) 让聚合物和水充分接触，有效地水解所有催化剂残渣，同时释放出配合的酚类化合物；

(vi) 把一种或多种足够量的催化剂的减活剂化合物加入到后反应区，减活化过渡金属催化剂体系中水解的残渣；同时

(vii) 把一种或多种足够量的热稳定剂和 / 或防光老化剂加入到后反应区，基本上防止聚合物的热氧化和光老化。

以上述方法生产的聚合物是由一种或多种乙烯基不饱和单体合成的。特别重要的聚合物是聚烯烃。通常，用于生产烯烃均聚物和共聚物单体具有 2 至 20 个碳原子，优选 2 至 12 个碳原子。这些单体的实例是 α -烯烃，例如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，和 1-辛烯；不饱和酯，例如醋酸乙烯酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸叔丁酯，丙烯酸正丁酯，正-丁基异丁烯酸酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，和其他的丙烯酸烷基酯；二烯烃，例如 1,4-戊二烯，1,3-己二烯，1,5-己二烯，1,4-辛二烯，1,4-己二烯，二环戊二烯和亚乙基降冰片烯，一般作为第三种单体，形成三元聚合物；其它的单体，例如苯乙烯，对-甲基苯乙烯， α -甲基苯乙烯，对氯苯乙烯，苯乙烯，乙烯基

萘和类似的芳基烯烃；腈类，例如丙烯腈，甲基丙烯腈，和 α -氯丙烯腈；乙烯基甲基酮，乙烯基甲基醚，偏二氯乙烯，马来酸酐，氯乙烯，乙烯醇，四氟乙烯，和氯化三氯乙烯；和丙烯酸，甲基丙烯酸，和其它类似的不饱和酸。

乙烯或丙烯与一种或几种高级 α -烯烃（即含8或更多个碳原子）聚合的共聚物代表最有用的聚烯烃共聚物。共聚物实例（包括非烯烃单体）是这样一些聚合物：主要共聚用单体是乙烯；第二共聚用单体是丙烯酸乙酯，醋酸乙烯酯，或3至8个碳原子的 α -烯烃；和第三共聚用单体是亚乙烯基降冰片烯或乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基异丁氧基硅烷，或其它乙烯基三烷氧基硅烷。

聚合物及其制备方法有几个共同的特点。聚合物是基于一种或多种乙烯基不饱和单体，使单体和过渡金属催化剂体系相接触，同时，可以选用氢气。由于使用过渡金属催化剂体系而形成活性催化剂残渣，在反应区中形成的酸来源于相同催化剂体系。工艺条件是形成结晶度大约小于10%重量百分数的聚合物；优选结晶度小于大约5%重量百分数。

在这类聚合物中，当丙烯是单体之一时，希望每500个单体重复单元中叔氢的含量大于60个叔氢原子；当1-丁烯是单体之一时，每500个单体重复单元中叔氢的含量大于40个叔氢原子；当1-己烯是单体之一时，每500个单体重复单元中叔氢的含量大于30个叔氢原子。无论何种单体，优选每500个单体重复单元中叔氢含量大于85个叔氢原子。当聚合物中存在二烯时，希望500个单体重复单元中不饱和双键含量大于0.2。

在美国专利4,302,566；4,482,681，和4,

5 0 6 , 8 4 2 描述了具有上述特性的、能生产出具有所述性能的聚合物的聚合方法。获得所定义的结晶度和叔氢的特殊条件如下所述：

可以按照Arakawa和Wunderlich, Journal of Polymer Science, A₂, volume 4, page 53 (1966)中所述方法使用差示扫描量热仪(DSC)测定结晶度。叔氢的测定是使用C-13核磁共振光谱仪(NMR), 按照Carman和Wilkes, Rubber Chemistry Technology, Volume, 44, page 781 (1971)的方法完成的。

发明主题的后处理方法对于使用气相或液相沉淀反应器配置的所有残余聚合反应是最有用的。聚合反应器优选机械搅拌或气体流化床反应器。烯烃聚合物例如很低密度聚乙烯, 乙烯/丙烯橡胶, 弹性聚丙烯, 和具有高不饱和度或二烯含量的烯烃聚合物, 例如, 乙烯/丙烯/二烯橡胶(用钛系或钒系催化剂系统生产), 会从该方法中得到特殊的收益。

在阶段(iii)中两种化合物的作用分别为, 在后反应区阶段作为(a)热氧化化合物用以稳定聚合物产品, 同时作为(b)酸中和剂用以防止腐蚀。这些化合物也能作为稳定剂加入到阶段(vii)中。前者的实例, 即2, 6-二-叔丁基-4-烷基酚是如下所述: 2, 6-二-叔丁基-4-甲基酚; 2, 6-二-叔丁基-4-乙基酚; 和2, 6-二-叔丁基-4-丁基酚, 癸基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯; 十二烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯; 和十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯, 烷基是线性或支链型的。优选这些化合物与烷基铝助催化剂一起加到反应器中。矿物油, 液体丙烯, 或其他液体共聚用单体用作载体。后者的例子即水滑石和分子筛, 水滑石包括混合

物的金属的氧化物、水合物或碳酸盐，其中主要阳离子是镁，锌或铝，分子筛包括水合的碱土金属或锌铝硅酸盐。这些化合物可以与选择的细颗粒无机材料（作为流化助剂或者助流剂，如美国专利 4, 994, 534 所述）一起加入。尽管不一定需要干燥，但是使用前要保持在惰性环境中。

本说明书使用的“催化剂减活剂化合物”也称作减活剂化合物或减活剂是指后反应器中中和或减活化催化剂残渣的化合物。优选以液体加入这些化合物，包括水分散液或其他非水溶液形式例如溶解或分散在矿物油或有机改性的聚二甲基硅氧烷中。通常，在混合器的入口区加入减活剂化合物。优选聚合物和减活剂在入口或第一混合区完全混合。在混合器中的有效停留时间大约 0.01 至 10 小时。保证达到添加剂分散的目的。

本说明书所使用的“热稳定剂化合物或防光老化化合物”也称作稳定剂或抗氧剂，也是与减活剂化合物一起加入后反应器或之后加入，优选后者同时以液体形式加入。这种加入步骤通常在混合器的混合区完成，在该混合区之后加入催化剂减活剂化合物。热氧化稳定剂化合物加入的混合区称为第二混合区。第二混合区的停留时间大约 0.01 至 10 小时，优选 0.05 至 5 小时。在通常的混合器中，停留时间保证达到均化作用的目的。

脱挥发份作用通常用真空法来完成，在第二混合区、第二混合区之后的第三混合或在第一和第二混合区之间实施。脱挥发用于去除未反应的单体或其它易挥发物例如反应器中的溶剂或添加剂或添加剂的溶液中或水分散液中的易挥发分。

在第三区加入的一般添加剂经过完全混合，以保证充分分散。在

第三混合的停留时间大约 0.01 至 10 小时，优选 0.05 至 5 小时。

通常的添加剂包括除了第三步 (iii) 的催化剂减活化剂和热氧化稳定剂外的所有聚合物常用添加剂。一般的添加剂例如：紫外吸收剂，抗静电剂，颜料，染料，填料，滑润剂，阻燃剂，增塑剂，加工助剂，滑润剂，烟抑制剂，粘度控制剂，硫化剂，交联剂，交联催化剂，交联促进剂，和防粘/滑剂。

以 100 份重量份数的聚合物计，加入下述各量的添加剂。

添加剂	总重量份数	
	宽范围	优选范围
组份 (iii) (a)	0.005 至 0.5	0.02 至 0.2
组份 (iii) (b)	0.02 至 1.0	0.05 至 0.5
催化剂减活化剂	0.02 至 1.0	0.05 至 0.5
热氧化稳定剂 (抗氧剂)	0.02 至 1.0	0.05 至 0.5
通常的添加剂	0.02 至 50	

可以加入上述各种添加剂的混合物。选择相应的特殊量范围（而不是通常的添加剂）要根据聚合物的过渡金属和氯的最大规格来定（ppm），例如它们分别为 50 ppm 和 500 ppm。较低的最大规格，可允许较低的添加剂浓度。不同浓度的流化助剂（曲型的约为聚合物的 5% 至 50% 重量百分数）影响选择最佳的添加剂的浓度。

上述的工艺优点在于在加工条件下、热老化和露天条件下，聚合物的稳定性得到提高；减少添加剂的成本；产品性能得到提高，便于

处理液体添加剂；消除灰尘危害；添加剂的加入量较准确。

在本说明书中使用的“添加剂”一词，无论单数还是复数，定义为加到聚合物中提高聚合物性能的化合物，如阶段(iii)中稳定剂和中和酸的化合物，催化剂减活化剂，热氧化稳定剂，和通常所说的添加剂（不同于前面所述的化合物）。这些添加剂可以单独加入，或是其加合物或配合物，在加工条件下，例如用水或蒸汽使其释放出单独的添加剂。参见阶段(v)。聚合物和足够量的水相接触，水解所有的催化剂残渣，并释放出第(iii)步中以配合物形式加入的酚类化合物。释放配合的酚类化合物也就意味着酚类化合物从配合物形式转化成其化合物形式。在化合物（或游离的）形式下，化合物仍然在混合物中。这要靠注入蒸汽或通入潮湿氮气的方法来完成。优选配合物是与铝，硅烷，或硅氧烷化合物形成的配合物。加到反应器中的游离添加剂优选溶解在聚合物中。通常，加入添加剂形式有下面几种，液体形式，溶液形式，分散体形式，可流动粉末，或在吸附载体的微孔中如二氧化硅或碳中。本领域技术人员都知道，加入到工艺中添加剂的形式和方法随工艺条件，特别是反应器条件，和所用过渡金属催化剂体系的类型而变化，但是要加以选择，使加到反应器或其他地方的任何添加剂不会对聚合反应或后反应工艺产生不利影响。基于有机改性的聚二甲基硅氧烷或矿物油的可混液体体系和分散液适于往后反应器中加添加剂。如果液体体系或分散体的基流体是聚合物的稀释剂或溶剂，减活化剂和稳定剂的传质能力就能提高。调节温度和时间以促进减溶剂“热渗透”到聚合物中去，但规定最高温低于聚合物熔点。

已经提到的系统（既包括反应区，又包括后反应区）的温度保持在低于聚合物的粘附温度以下。“粘附温度”一词是指例如：由于附

聚或结块而使反应床不再流动的温度。流化助剂允许高温操作，因为流化助剂可以提高树脂的粘附温度。所有的添加剂优选低熔点的或液体形式的，和优选烃可溶的。系统保持无氧（基于系统中大气重量，氧气重量小于 0.1%）。为了得到适当的混合，使用温度要高于室温。当流化助剂存在时，这些温度可在约 30℃~70℃的范围或可高达约 80。总之，在所讨论的工艺中使用干混合而不使用熔融混合。

优选减活剂和稳定剂在油载体中进料，同时保持在惰性条件下搅拌，使用前要预热。

在后反应器区，为了有效地敷涂聚合物颗粒，优选把添加剂注射或喷入固体混合设备中。推荐喷涂过程如下：

喷嘴朝着粒状聚合物床，远离器壁，中轴，和混合桨片。要对液体添加剂进行精细的雾化以在颗粒上获得最好的敷涂，优选使用液压喷嘴或气体雾化喷嘴。沿着混合设备长径放置几个喷嘴，以获得较好的喷雾效果。依照混合类型，确定停留时间以达到均匀分布。用 Littleford 梨片混合器，在 1 至 3 分钟内可获得良好的分布。使用 Day 锥形混合器，需要 60 分钟可达到良好的添加剂分布。在一些情况下，在惰性环境条件下，为了提供长的后反应时间，更希望用间断混合而不是连续混合。所述的典型连续混合器或搅拌器是用来混合树脂和添加剂的设备，而且不需要过高的温度。

如上所述，优选往反应器中加位阻酚的技术是使它与烷基铝混合形成烷基铝加合物。从反应区排出后，在通入潮湿气体的条件下加合物释放出酚。优选把氧化锌，水滑石或分子筛直接加入到聚合反应器中，或使其与作催化剂载体的二氧化硅混合。

在主要惰性或无氧环境下进行该方法，直到第 (vii) 步中热和

或光老化化合物完全与树脂混合为止，然后，加入普通的添加剂以完成后处理工艺。最后的后反应阶段既包括造粒又包括最终产品的包装。重要的是不允许添加剂保持静止；因此推荐不停地搅拌。

优选的本方法所使用的化合物的组合物如下所述：

- (1) I 型稳定剂自身或与 II 型或 III 型稳定剂形成的组合物；
- (2) I 型稳定剂与 I V 型稳定剂的组合物；
- (3) I、II 和 I V 型稳定剂的组合物；
- (4) 前面编号(1)，(2)或(3)所述的稳定剂和下列类型减活剂组合：
 - (i) I 型；
 - (ii) I 型和 II 型的组合物；
 - (iii) I V 型；和
 - (iv) V 型。

I、II、III 型是热氧化稳定剂，I V 型是防光老化剂。

上述类型的实例如下；

I 型稳定剂：

α - 维生素 E；
2，2' - 亚乙基 - 双 - (2，4 - 二 - 叔丁基酚)；
4，4' - 亚甲基 - 双 - (2，6 - 二 - 叔丁基酚)；
2 - 丁基辛基 - 3 - (3，5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸酯；

十八烷基 3 - (3，5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) - 丙酸酯 (优选的 I 型稳定剂)；

2 - 乙基己基 - 3 - (3，5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) - 丙酸酯；

2, 2' - 亚甲基 - 双 - (4 - 甲基 - 6 - 叔丁基酚) ;

1, 1, 3 - 三 - (5 - 叔丁基 - 4 - 羟基 - 2 - 甲基苯基) - 丁烷 ;

聚合 2, 2, 4 - 三 - 甲基 - 1, 2 - 二氢喹啉 ;

4, 4' - 硫代 - 双 - (4 - 甲基 - 6 - 叔丁基 - 苯酚) ;

2, 2' - 硫代 - 二乙基 - 双 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) - 丙酸酯 ;

2, 2' - 乙二醇 - 双 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) - 丙酸酯 ;

1, 3, 5 - 三 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 异氰酸酯 ;

1, 3, 5 - 三 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) - 1, 3, 5 - 三甲基苯 ;

1, 3, 5 - 三 - (4 - 叔丁基 - 3 - 羟基 - 2, 6 - 二甲苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪 - 2, 4, 6 - (1 H, 3 H, 5 H) - 三酮 ;

季戊四醇 - 四 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸酯 ;

官能化的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基, 甲基烷基硅氧烷含有丙基 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸酯或丙基 - 3 - (3, 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 和二 - 2, 4 - 亚甲基硫代辛基 - 6 - 甲基酚。

II 型稳定剂 :

三 - 壬基苯基 - 亚磷酸酯 ;

三 - (2, 6 - 二叔丁基苯基) - 亚磷酸酯 ;

二硬脂酰-季戊四醇-二亚磷酸酯；

双-(2,4-二叔丁基苯基)-季戊四醇-二亚磷酸酯；

双-(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇-二亚磷酸酯；

四-(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基-二磷酸酯；

2,2'-亚乙基双-(4,6-二叔丁基苯基)-氟亚磷酸酯。

III型稳定剂：

二月桂基硫代二丙酸酯；

二-三异癸基硫代二丙酸酯（优选的III型稳定剂）；

二硬脂基硫代二丙酸酯。

IV型稳定剂：

双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；

双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；

具有4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基乙醇的二甲基丁二酸酯聚合物；

N-N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺，聚合物具有2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和2,4,4-三甲基-1,2-戊二胺化合物；

聚[(6-吗啉酮(morpholino))-S-三嗪-2,4-二基[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]；

官能化的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基，甲基烷基硅氧烷，具有

2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基 (piperidinoxy) ;

丙基-3-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基 (piperidinoxy) ;
或辛基-8-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基 (piperidinoxy) 。

I 型减活剂 :

N, N-二-羟甲基-十二烷胺

N, N-二-2-羟乙基-十五烷胺

N, N-二-羟甲基-十五烷胺

N, N-二-羟甲基-十八烷胺

N,N-双[羟甲基] 2-己基癸胺

N, N-双[羟甲基]-2-辛基十二烷胺

N, N-双[羟乙基]-2-辛基十二烷胺

优选 I 型减活剂是 N, N-二-2-羟乙基-十八烷胺; N, N-二-2-羟乙基-十二烷胺; N, N-二-双-(2-羟乙基)-2-丁基辛胺; N, N-二-双[2-羟乙基] 2-己基癸烷胺; 和 N, N-二-双-(2-羟乙基)-2-辛基十二烷胺。

II 型减活剂 :

碱金属, 碱土金属或锌的辛酸盐, 月桂酸盐, 硬脂酸盐, 1, 2-羟硬脂酸盐, 硬脂酰乳酸盐, 或褐煤酸盐。例如碱金属和碱土金属是钠, 钙和镁。

III 型减活剂 :

丙三基的单和二-硬脂酸酯, 1, 2-羟基硬脂酸酯和褐煤酸酯; 山梨糖醇 (sorbitol) 单, 二和三硬脂酸酯, 1, 2-羟基硬脂酸酯和褐煤酸酯; 季戊四醇单, 二和三硬脂酸酯, 1, 2-羟基硬脂酸酯和褐煤酸酯。

I V型减活剂：

官能化的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基，甲基烷基硅氧烷，具有：

3-羟丙基，8-羟辛基，丙氧基丙二醇，丙基缩水甘油醚，丙氧基聚环氧乙烷（大约350道尔顿），乙基环己烷-氧化物，N，N-二甲基丙胺，N，N-二-羟甲基丙胺，或N，N-二-2-羟乙基丙胺取代基。

上述物质的混合物实例如下（优选1和3混合物）：

1. 十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；和N，N-双-[2-羟乙基]-2-己基癸烷胺。

2. 季戊四醇-四-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；3-(2,6-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯；和N，N-二-2-羟乙基-十八烷胺。

3. 十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；N，N-双-[2-羟乙基]-2-己基癸烷胺；和硬脂酸锌。

4. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯；三-(2,6-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯和N，N-二-2-羟乙基-十八烷胺。

5. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；2,2'-亚乙基-双-(4,6-二-叔丁基苯基)氟亚磷酸酯；和N，N-二-羟乙基十八烷胺。

6. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；三-壬基苯基-亚磷酸酯；和硬脂酸锌。

7. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯；季戊四醇-四-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)-丙酸酯；

双三异癸基硫代二丙酸酯；和N，N-二-羟乙基-十八烷胺。

8. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯；
季戊四醇-四-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯；
3-羟丙基官能化的聚二甲基硅氧烷。

9. 十八烷基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯；
和N，N-二-2-羟乙基-3-丙基氨基官能化的聚二甲基硅氧烷。

所述工艺的的优点在于避免了脱除催化剂残渣的阶段（脱灰作用）；
避免了热能的浪费；产品结晶度低，增强了烯烃聚合物的稳定性和热
老化性能和露天老化性能；促进了向聚合物中的传质，而没有不利的
氧化反应影响。

本说明书所提及的专利申请和专利作为引用文献结合于本说明书
中。

本发明由下述实施例说明。

实施例 1

该实施例提供了适于充分阻止单体和聚合物产品热氧化反应的不
同热氧化化合物的筛分试验。

在实施例中，聚合物用已去除亚乙基降冰片烯单体的乙烯/丙烯
/亚乙基降冰片烯橡胶（EPDM）。所述的EPDM含的60.7
%重量百分含量的乙烯；35.4%重量百分含量的丙烯；和3.9
%重量百分含量的亚乙基冰片烯。

聚合物含有65ppm（每百万份EPDM重量中的重量份数）
的钒和470ppm氯。

试验是用差示扫描量热仪(DSC)在180℃测定氧化诱导时间

(OIT) 如下：5 毫克样品，在氮气条件下，由室温加热至 180℃。当系统等温时，加入氧气。从开始加入氧气至氧化反应开始的停留时间，就是 OIT。聚合物的固有稳定性是由时间测定的，即 OIT，它是在氧化条件下，控制加热的过程中诱导降解变化的时间。

OIT 用分钟表示，时间越长，稳定剂越好。稳定剂如下：

- A 十八烷基 3 - (3 , 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基) - 丙酸酯
- B 二 - 2 , 4 - 亚甲基硫代辛基 - 6 - 甲基酚
- C 高级烷基 (C 1 2 至 C 1 6) 3 - (3 , 5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基) - 丙酸酯
- D 混合物的丁基化和苯乙烯化对甲酚
- E 含有镁和铝阳离子的水滑石
- F 氧化锌
- G 支化烷基 (C 1 4 至 C 1 6) - 二 - 2 - 羟乙基胺
- H 十八烷基 - 二 - 2 - 羟乙基胺

稳定剂或稳定剂混合物	氧化诱导时间 (分钟)
1. 纯的	<0.2
2. 500 p p m A	1.9
3. 1000 p p m A	2.1
4. 1000 p p m A 与1500 p p m E	3.4
5. 2000 p p m B	5.1
6. 1000 p p m B	5.8
7. 2000 p p m A	6.2
8. 1000 p p m C	6.8
9. 1000 p p m C与1500 p p m F	7.4
10. 2000 p p m C	11.8
11. 2000 p p m D	12.5
12. 2000 p p m A, 1500 p p m F, 和2% G	14.0
13. 1000 p p m B, 1500 p p m E, 和2% H	14.9
14. 1000 p p m B, 1500 p p m E, 和2% G	15.6
15. 1000 p p m B与1500 p p m E	22.0
16. 2000 p p m A, 1500 p p m F, 和2% H	>30.0
17. 2000 p p m A, 1500 p p m E, 和1% H	>30.0
18. 2000 p p m A, 1500 p p m E, 和0.5% H	>30.0

注意：%是基于聚合物重量的百分含量

实施例 2

使用与实施例 1 相同的聚合物

添加剂是 A、F、H 和二月桂基硫代二丙酸酯 (A、F、和 H, 参见实施例 1)

产品

180 °C 的初始氧化诱导时间

	(分钟)
1 . 包装好的树脂 (干混的添加剂)	10.7
2 . 包装好的树脂 (添加剂的载体使用 高粘度矿物油)	12.6

实施例 3

本实施例是用热重量分析法测定稳定剂的挥发度。在 150℃，每分钟通入 50 立方厘米氮气的条件下，测量达到 50% 失重时所需的时间，以分钟表示。优选在聚合反应器中使用更易挥发的稳定剂。

所用稳定剂如下：

I . 2，6 二 - 叔丁基 - 4 - 甲酚

J . 2，6 二 - 叔丁基 - 4 - 乙酚

K . 2，6 二 - 叔丁基 - 4 - 丁酚

L . 季戊四醇 - 四 - 3 - (3，5 - 二 - 叔丁基 - 4 - 羟苯基)

丙酸酯。

A (A 参见实施例 1)

稳定剂	时间 (分钟)
I	5.0
J	7.3
K	11.4
A	>60.0
L	>60.0

注：最短时间代表最易挥发稳定剂

实施例 4 至 7

EPDM 颗粒是用和美国专利 4,302,566; 4,482,681 和 4,506,842 相一致的流动床反应器制备的。参见实施例 1 的 EPDM 组份。

添加剂如下：

I (I, 参见实施例 3)

F (氧化锌)

M (二乙醇硬脂酰胺)

N (二月桂硫代二丙酸酯)

A (A, 参见实施例 1)

把添加剂 I 和 F 加到反应器中。添加剂 I 和三乙基铝一起加入。添加剂 F 在聚合反应开始，反应当中，和反应结束时加入。

聚合反应后，树脂进入一个用蒸气处理的清洗库，然后进入混合设备。这就是后反应器区。

在实施例 4 至 7 中，依次地加入添加剂。如上所述把添加剂 I 和 F 加入到反应器中。剩余的添加剂加入到混合设备中，操作如下：先加入添加剂 I 和 F，然后加入添加剂 M，最后加入添加剂 N 和 A。

在惰性条件下完成实施例 4 至 7。在后反应器完全稳定前，聚合反应或其后反应的任何点都不要暴露于大气氧中。

在实施例 5 和 7 中，用低粘度矿物油作添加剂 M，N 和 A 的溶剂。

在每个实施例中，基于聚合物重量的添加剂重量百分数列于下表 I。

表 I

实施例	4	5	6	7
添加剂：				
反应器添加剂：				
I	0.05	0.05	0.05	0.05
F	0.20	0.20	0.20	0.20
补充反应器添加剂				
I	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00
M	0.40	0.40	0.40	0.40
N	0.40	0.40	0.40	0.40
A	0.20	0.20	0.20	0.20

实施例 4 至 7 所用 E P D M 的分析结果见表 II。基于 E P D M 的重量，钒和氯用每百万份所占的份数表示，碳黑流化助剂 (CB-FA) 和亚乙基降冰片烯 (ENB) 用重量百分数表示。

表 II

实施例	4	5	6	7
钒 (ppm)	38	38	85	85
氯 (ppm)	350	350	1150	1150
CB-FA (wt. %)	9.0	9.0	27.8	27.8
ENB (wt. %)	3.0	3.0	8.5	8.5

实施例 4 至 9 的 E P D M 聚合物分别打包，在 120℃ 用强制空气循环炉加热进行热老化，然后放入 D S C 系统，180℃ 测定 O I T，

用分钟表示。初始 O I T 和设计一段热老化时间后的 O I T 见表 III

表 III

实施例	O I T (分钟)					
	初始	6 天	10 天	14 天	21 天	49 天
4	8.1	-	-	48.8	30.5	7.8
5	48.6	-	-	39.5	30.8	<1
6	8.6	8.8	<1	-	-	-
7	65.2	45.9	-	-	<1	-

聚合物破坏被定义为 O I T 小于 1 分钟。这代表聚合物被极大地破坏，可观察到极度脆化和红外光谱显示的与聚合物链氧化相关的羰基键。聚合物的热稳定性是一个非常重要的性能。所以，在热老化状态下，聚合衰坏所用时间越长，该聚合物的性能越好。例如，实施例 4 的 O I T 在 49 天内减少 7.8 分钟，但是在实施例 5 中，相同时间内，O I T 减少到小于 1 分钟。实施例 6 中，在 10 天后聚合物衰坏，而实施例 7 中，聚合物在 21 天后衰坏。

在标准条件下，用电感耦合等离子光谱仪进行钒和其它元素的分析。氯的分析，也使用标准方法，用Dohrman™ T-300-S电池，通过对产品库仑滴定的方法完成。

打包成形如下：大约 25 克聚合物，在 60 °C 下预热 30 分钟；然后，把聚合物转到 3.75 英寸（外径），2 英寸（内径）× 1 英寸的不锈钢模型中。在 3 吨重预热的Carver压床上压 10 秒钟。打成

的包象曲棍球冰球。使打包好的聚合物冷却到室温，测试开始的 OIT 值。把打包好的聚合物分成两部分，一部分放在 120℃ 的空气循环炉加热，而另一部分放在恒温（60℃）的室内。