

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 6/02 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825213.6

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268651C

[22] 申请日 2002.12.13 [21] 申请号 02825213.6

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] US [31] 60/345,292

[86] 国际申请 PCT/US2002/040141 2002.12.13

[87] 国际公布 WO2003/055920 英 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.17

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 P·E·R·E·J·莱克曼

J·A·特内

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

使烯烃聚合物中酸性或含卤化合物成为惰性的添加剂

[57] 摘要

本发明涉及一种生产烯烃聚合物的方法，其包括以下步骤：在含过渡金属化合物催化剂的存在下，烯烃单体在聚合区域聚合形成烯烃聚合物；在聚合区域末端或下游加入重均分子量至少为 100 并含有基团 R，阳离子 Y，阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ ，及任选的基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 的组合物，该组合物阳离子 Y 的相对摩尔分数为 n，基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 的相对摩尔分数为 m，其中 $0 < n \leq 1$ ， $0 \leq m < 1$ ，且 $n + m = 1$ 。这类组合物的用途，其通过将烯烃聚合物与添加剂组合物充分混合使烯烃聚合物中不需要量的酸性化合物或含卤化合物成为惰性。

1. 一种生产烯烃聚合物的方法，其包括以下步骤：

(a) 在包括过渡金属化合物的催化剂的存在下，烯烃单体在聚合区域聚合形成烯烃聚合物，及

5 (b) 在聚合区域末端或下游加入添加剂组合物并将其与烯烃聚合物混合，添加剂组合物的重均分子量为从 100 到 25,000 并含有基团 R、阳离子 Y、与基团 R 相连的阴离子基团- $C(R^1)_2-X^-$ 、与基团 R 相连的基团- $C(R^1)_2-X-H$ 、和 A，其为含有 1 到 10 个活泼质子的引发剂化合物的残余物；其中：

10 R^1 每次出现独立地代表氢或有 1 到 20 个碳原子的烷基基团，

X 包括选自元素周期表族 16 中的元素，

R 包括一个或多个通式为 $-(CHR^1)_t-X-$ 的单元，其中 R^1 和 X 如前所定义，t 是 1 到 10 的整数，其中单元可以相同或不同，

15 Y 选自元素周期表族 1 和族 2 中金属的阳离子和分子式为 $[R^aM]^+$ 的阳离子，其中 M 是元素周期表族 15 中的元素， R^a 每次出现独立地为氢或烃基基团，

C 是碳，并且

H 是氢，

20 添加剂组合物的阳离子 Y 的相对摩尔分数为 n，分子式为 $-C(R^1)_2-X-H$ 基团的相对摩尔分数为 m，其中 $0 < n \leq 1$ ， $0 \leq m < 1$ ，且 $n + m = 1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 $-(CHR^1)_t-X-$ 衍生自环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷或其混合物。

25

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述添加剂组合物的 $-(CHR^1)_t-X-$ 单元中，t 为 2，一个 R^1 为氢，其它的 R^1 为氢、甲基或乙基，X 为氧。

30

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中步骤(b)中所用的添加剂组合

物的重均分子量为 1000 到 2500。

5. 一种添加剂组合物的用途，其通过将烯烃聚合物与添加剂组合物充分混合使烯烃聚合物中不需要量的酸性化合物或含卤化合物成为惰性，其中添加剂组合物的重均分子量为从 100 到 25,000 且含有基团 R、阳离子 Y、与基团 R 相连的阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 、与基团 R 相连的基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 、和 A，其为含有 1 到 10 个活泼质子的引发剂化合物的残余物；其中：

R^1 每次出现独立地代表氢或有 1 到 20 个碳原子的烷基基团，

10 X 包括选自元素周期表族 16 中的元素，

R 包括一个或多个通式为 $(-CH(R^1)_t-X-)$ 的单元，其中 R^1 和 X 如前所定义，t 是 1 到 10 的整数，其中单元可以相同或不同，

Y 选自元素周期表族 1 和族 2 金属的阳离子和分子式为 $[R^a_4M]^+$ 的阳离子，其中 M 是元素周期表族 15 中的元素， R^a 每次出现独立地为氢或烃基基团，

15 C 是碳，并且

H 是氢，

添加剂组合物阳离子 Y 的相对摩尔分数为 n，分子式为 $-C(R^1)_2-X-H$ 基团的相对摩尔分数为 m，其中 $0 < n \leq 1$, $0 \leq m < 1$ ，且 $n+m=1$ 。

20

6. 根据权利要求 5 所述的用途，其中所述不需要量的酸性化合物或含卤化合物衍生自过渡金属催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的用途，其中与添加剂组合物充分混合的熔融烯烃聚合物经熔融加工成制品。

25

使烯烃聚合物中酸性或含卤化合物成为惰性的添加剂

5 技术领域

本发明涉及一种生产烯烃聚合物的方法，其包括在聚合区域末端或下游加入添加剂组合物，使用添加剂组合物使烯烃聚合物中不需要量的酸性化合物或含卤化合物成为惰性。

10 发明背景

使用过渡金属聚合催化剂生产烯烃聚合物如聚乙烯和聚丙烯，因此留下少量的催化剂残留物于聚合物中。这样的残留物一般在聚合物离开聚合区域后即钝化，否则聚合区域外可发生一些不希望的聚合反应和其它不希望的反应，特别是当聚合混合物经受高温时。较高的温度尤其发生在溶液或高压聚合方法中，在这些方法中，聚合混合物离开反应器时的温度可以远远高于 100℃。不希望的聚合反应导致低分子量低聚物、蜡和油脂的生成或以不可控的方式改变聚合物的性质。此外，反应器外的聚合反应可导致过量的热产生以及较低分子量聚合物的沉积，特别是在循环管线和容器内。聚合物熔融加工时，如造粒挤出或其它的挤出或模塑操作生产制品时，也要经受高温。

已知在聚合反应结束时加入水和其它的极性化合物或含活泼氢的化合物可使聚合催化剂钝化。这样的化合物与催化剂接触，可以产生大量的酸性化合物和含卤化合物如氯化氢，它们会造成加工设备腐蚀并且可进入单体或稀释剂循环管线中，因此需要使其失活。所以，除了钝化剂化合物外，还需加入化合物使酸性化合物和含卤化合物转换或截留成为无害化合物保留在聚合物中。一般可使用碱性化合物，尤其是脂肪族酸或脂肪酸的金属盐如硬脂酸钙和天然或合成水滑石来达到此目的。EP-67,645 和 EP-71,252 公开了在碳氢化合物中水和脂肪酸盐结合使用的方法，其中，脂肪酸盐可以中和水—催化剂反应形成的酸。

工艺中脂肪族酸金属盐的使用可导致反应产物，如脂肪族酸，如

脂肪酸，在循环单体和过程得稀释剂中增加，由此导致聚合速率降低、清洗循环管线的费用增加。此外，高温加工期间，相应的脂肪族酸可从聚合物中迁移出来并析出到加工设备上导致加工和产品性能下降，使设备需要清理。进一步，在加工条件下，脂肪族金属盐不易混溶或溶解在过程的聚物流中，这样，使用效果不好，需要加入较大的量，使生产成本提高。

GB-2132214 公开了用于一种或多种 1-烯烃在压力至少为 500bar、温度范围为 150-320℃的条件下聚合的方法，其中聚合催化剂通过加入一种钝化剂而钝化，该钝化剂包括聚亚烷基二醇、聚乙烯醇或含有至少 10 个碳原子的脂肪族醇。

EP-140131 公开了乙烯聚合工艺中，在压力为 300 bar 到 3500bar、温度为 150℃到 350℃的条件下，采用聚二醇使含有过渡金属化合物和有机铝化合物的催化剂体系钝化的方法。

WO-92/14766 公开了高压工艺中非挥发性和挥发性催化剂失活剂结合使用的方法。公开了水或释水化合物作为挥发性催化剂失活剂。非挥发性失活剂成分可以是分子量高于 200 的成分，如醇类，酚类二醇，多元醇，糖类，醚类，环氧化合物，醛类，酮类，羧酸，二元酸和多元酸，它们的酐，酯或盐，聚亚烷基二醇，和胺类。

本发明的目的之一是提供可使过渡金属聚合催化剂或其分解产物在聚合步骤后或在聚合物转化或使用期间失活的添加剂组合物，以此避免加工或转化设备的严重腐蚀问题。根据进一步的目的，本发明提供使用添加剂组合物使过渡金属聚合催化剂或其分解产物失活而不释放不能接受量的酸副产物。

本发明的另一目的是提供一种添加剂，它可保留在聚合物中并且其反应产物也可保留在聚合物中而不负面影响产物性能。

另一目的是提供其中后反应器聚合问题得以减轻或消除的方法。

根据另一目的，提供添加剂组合物以减少或消除聚合物高温转化期间各种化合物从聚合物析出到加工设备上。

30 发明概述

本发明提供生产烯烃聚合物的方法，其包括步骤：

在含过渡金属化合物催化剂的存在下，聚合区域的烯烃单体聚合形成烯烃聚合物，

在聚合区域末端或下游加入一种组合物，该组合物的重均分子量至少为 100 且含有基团 R、阳离子 Y、与基团 R 相连的阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 、以及任选与基团 R 相连的基团 $-C(R^1)_2-X-H$ ，其中 R 包括含有至少一个碳原子和至少一个选自元素周期表族 16 中的杂原子的部分，每个 R^1 独立地为氢或有 1 到 20 个碳原子的烃基基团，X 包括选自元素周期表族 16 中的元素，Y 选自元素周期表中族 1 和族 2 中金属的阳离子和分子式为 $[R^a_4M]^+$ 的阳离子，其中 M 是元素周期表族 15 中的元素， R^a 每次出现独立地为氢或羟基基团，C 是碳，H 是氢，该组合物阳离子 Y 的相对摩尔分数为 n，基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 的相对摩尔分数为 m，其中 $0 < n \leq 1$, $0 \leq m < 1$ ，且 $n + m = 1$ 。

本发明的另一方面涉及添加剂组合物的用途，通过将烯烃聚合物与添加剂组合物充分混合，使烯烃聚合物中不需要量的酸性化合物或含卤化合物成为惰性。该添加剂组合物的重均分子量至少为 100 且含有基团 R、阳离子 Y、与基团 R 相连的阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 、以及任选与基团 R 相连的基团 $-C(R^1)_2-X-H$ ，其中 R 包括含有至少一个碳原子和至少一个选自元素周期表族 16 中的杂原子的部分，每个 R^1 独立地为氢或有 1 到 20 个碳原子的烃基基团，X 包括选自元素周期表族 16 中的元素，Y 选自元素周期表族 1 和族 2 中金属的阳离子和分子式为 $[R^a_4M]^+$ 的阳离子，其中 M 是元素周期表族 15 中的元素， R^a 每次出现独立地为氢或羟基基团，C 是碳，H 是氢，该组合物阳离子 Y 的相对摩尔分数为 n，基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 的相对摩尔分数为 m，其中 $0 < n \leq 1$, $0 \leq m < 1$ ，且 $n + m = 1$ 。

本发明的另一方面涉及通过将烯烃聚合物和添加剂组合物的充分混合并熔融加工成形得到的制品。

发明详述

添加剂组合物

根据本发明使用的该组合物可以是单一的化合物或不同化合物的混合物，这里所指的该组合物也指添加剂组合物。

如果添加剂组合物是单一化合物，这样的化合物含有每分子至少一个阳离子 Y 和与之相伴的至少一个阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 和任选的一个或多个基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 。如果该组合物是多种化合物的混合物，该组合物可以含有只有阳离子 Y 和阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 的化合物，只有 $-C(R^1)_2-X-H$ 基团的化合物，含有一个或多个阳离子 Y 和阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 及一个或多个 $-C(R^1)_2-X-H$ 基团的化合物。阳离子 Y 的相对摩尔分数 n 和基团 $-C(R^1)_2-X-H$ 的相对摩尔分数 m 表示了该组合物在这方面的特征。例如，如果该组合物是分子式为 $H-X-C(R^1)_2-R-C(R^1)_2-X^-Y$ 的单一化合物，分数 n 为 0.5 且分数 m 为 0.5，如果 Y 是一价阳离子；n 为 0.33 且分数 m 为 0.67，如果 Y 是二价阳离子，则化合物的分子式为 $[H-X-C(R^1)_2-R-C(R^1)_2-X^-]_2Y$ 。如果该组合物是分子式为 $R-C(R^1)_2-X^-Y$ 的单一化合物，分数 n 为 1 且分数 m 为 0。如果该组合物是 50mol% $R-C(R^1)_2-X^-Y$ 和 50 mol % $R-C(R^1)_2-X-H$ 的混合物，如果 Y 是一价阳离子，则分数 n 和 m 都为 0.5。在基团 R 包括其它基团 $(-C(R^1)_2-X-Q)$ ，该基团并不满足基团 Y 或 $-C(R^1)_2-X-H$ 定义的情况下，这样的其它基团不包括在摩尔分数 n 和 m 的确定范围内。

如果添加剂组合物是多种化合物的混合物，根据制备和纯化方法，添加剂组合物可以含有不同分子量的化合物。

基团 R 一般是有机部分，其包括碳和氢原子以及元素周期表族 16 中的杂原子，如氧、硫、硒，优选氧和硫，最优选氧。二价基团 $-X-$ 与每一端的碳原子相连时，基团 R 中优选包括杂原子，形成醚或硫醚。尽管本添加剂组合物中优选包含基于醚或硫醚的基团 R，含其它杂原子的基团或重复单元也可以优选包含在 R 中，只要该组合物含有阳离子 Y 和阴离子基团 $-C(R^1)_2-X^-$ 和任选的 $-C(R^1)_2-X-H$ 。

基团 R 优选含有一个或多个通式为 $(-CHR^1)_t-X-$ 的单元，其中 R^1 每次出现都独立地代表氢或含有 1 到 20 个碳原子的烷基基团，X 包括选自元素周期表族 16 中的元素，t 是从 1 到 10 的整数，其单元可以相同或不同。这样的单元一般衍生自象环醚或环硫醚的聚合化合物，环醚或环硫醚的环中有 2 到 10 个碳原子如四氢呋喃，和烯化氧如环氧乙烷，取代环氧乙烷，如环氧丙烷和环氧丁烷，或通过二醇如乙二醇或取代乙二醇的缩合得到。有利的是，单元中 t 为 2 且 R^1 至少出现一

次是氢其它次出现时是氢、甲基或乙基，并且 X 是氧。醚及氧化化合物能通过开环反应聚合，其中 X 是族 16 中的元素但不是氧，可以使用类似的其它族 16 中元素的化合物，优选硫化化合物来产生这样的单元。

根据本发明，添加剂组合物优选包括烯化硫或烯化氧如环氧乙烷 (EO)、环氧丙烷 (PO)、和环氧丁烷 (BO) 或这些氧化物的混合物以及类似的硫化化合物聚合产生的基团。制备添加剂组合物时，如果使用超过一种的烯化氧，这些烯化氧可以同时或顺序反应，导致亚烷基氧基团无规分布或顺序分布。通过不同烯化氧的顺序反应，可出现不同单元的嵌段。在另一烯化氧反应结束时加入不同的烯化氧，可得到所谓的端基为聚（亚烷基氧）(poly(alkylene oxy)) 的化合物。通过选择这些单体的类型，可以调节反应或混合的方式及其量，由此调节添加剂组合物的性质以满足需要的用途。较高的亚乙基-氧含量一般可提高添加剂组合物的亲水性，而较高的亚丙基氧或亚丁基氧含量可提高添加剂组合物的疏水性。已发现端基为一个或多个亚乙基氧单元的聚（亚丙基氧）或聚（亚丁基氧）添加剂组合物在烃类溶剂如那些聚合过程中所用的溶剂中有好的溶解性，同时，与催化剂及其分解产物有适当的反应性。

基团 R 最好包括基团 A，基团 A 来自引发剂化合物，该化合物的基团 A 与一个和多个通式为 $-(CHR^1)_t-X-$ 的醚或硫醚基团共价键合。

引发剂化合物一般是含有活泼质子的化合物，该活泼质子可用于与可聚合的含族 16 元素的化合物（也指单体）反应形成基团，该基团含有来自引发剂化合物的基团 A，与一个或多个可聚合的含族 16 元素的化合物的分子共价键合。对于优选的添加剂组合物，需要含一个或多个活泼质子的引发剂化合物，这些活泼质子单独或在催化剂的存在下，可与烯化氧或烯化硫或其它环醚或环硫醚反应，以提供进一步反应性烷基醚或硫醚基团。优选的引发剂化合物是水，氨，或含有一个或多个取代基的烃基化合物，取代基选自：OH, SH, COOH, COSH, CSSH, NHR^e 其中 R^e 是氢或有一直到 50 个碳原子的烃基基团，或任何上述基团的反应性衍生物，如醚，酐，酯，和盐。引发剂化合物和 R^e 可以含有饱和或不饱和，线型或支化烃基基团。优选引发剂化合物包括一个或多个，取代或未取代，脂肪族，环脂肪族，和芳香族基团或

其混合物。同引发剂化合物，也可使用预聚物其中引发剂化合物已与氧化物，硫化物或环醚或环硫醚单体反应到了一定程度。因此，添加剂组合物或添加剂组合物的基团 R 优选含有如此引发剂化合物的衍生物 A。

- 5 添加剂组合物中每一化合物的阳离子 Y，阴离子基团- $C(R^1)_2-X^-$ ，和任选的- $C(R^1)_2-X-H$ 基团的数目将依据基团 R 的官能度并特别依据引发剂分子的官能度而定，如果有，也就是引发剂化合物中的活泼质子数目，及添加剂组合物制备中所用其它反应试剂的数目。优选添加剂组合物中或其 R 基团中含有引发剂化合物，引发剂化合物的官能度 f，
10 即反应性基团的数目，在 1 到 10 的范围，最优选在 1 到 6 的范围。

在基团- $C(R^1)_2$ -中，最优选每个 R^1 独立地为氢或 1 到 4 个碳原子的烷基基团，更优选其中一个 R^1 为氢并且其它的 R^1 为氢、甲基或乙基，最优选其它的 R^1 为氢或甲基。

- 一般，Y 为族 1 或族 2 中金属的阳离子或如上所定义分子式为
15 $[R^a_4M]^+$ 的阳离子。适合的金属为锂、钠、钾、铷、镁、钙、锶和钡。有利地 Y 为族 1 金属的阳离子，如锂、钠、钾、铷，最优选钾阳离子。发现钾阳离子特别适合于本发明，因为与聚合物混合物中的含卤残留物反应时，钾阳离子形成非常稳定和惰性的卤化钾盐，如 KCl。碱金属的阳离子如钾和钠的阳离子用在本发明组合物的制备中有利，并因此为本发明添加剂组合物提供了价廉、方便的制备途径，更详细情况将在下面说明。或者，Y 是分子式为 $[R^a_4N]^+$ 的铵阳离子，其中 R^a 每次出现独立地为氢或 1 到 25 个碳原子的烃基基团，优选 1 到 18 个碳原子、更优选 1 到 10 个碳原子的烷基基团。
20

- 在一优选的添加剂组合物中， $0.0005 \leq n \leq 0.75$ 并且 Y 为选自元素
25 周期表族 1 中金属的阳离子。有利地是 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 并且 Y 为钾，更优选 $0.01 \leq n \leq 0.35$ ，最优选 $0.02 \leq n \leq 0.30$ 。

- 根据本发明，使用和加工过程中已发现以添加剂组合物的重量计，添加剂组合物最好含有至少 0.01wt%，优选至少 0.02wt%，最优选至少 0.05 wt% 的 Y。以添加剂组合物的重量计，添加剂化合物最好含有至多
30 15wt%，优选至多 5wt%，最优选至多 2.5 wt% 的 Y。

一般本发明所用添加剂组合物的重均分子量至少为 100，优选至少

为 200, 适合的为至少 500, 更适合的为至少 1000。尽管并不是关键, 从经济和效率的观点考虑, 希望重均分子量不超过 25000, 适合的为不超过 10000, 优选不超过 5000, 最优选不超过 2500。如果分子量太高, 组合物的粘度太高。如果分子量太低, 组合物可挥发并且粘度太低。

- 5 根据优选实施方案, 本发明中所用组合物包括来自引发剂化合物的基团 A, 依据引发剂化合物的官能度, 基团 A 与一个和多个聚醚和聚硫醚基团如分子式 $(-(\text{CHR}^1)_t-\text{X})_v$ 表示的基团相连, 其中优选 t 为 2 到 4 的整数, 特别是 2, 并且 R^1 每次出现独立地优选为氢, 甲基或乙基, 并且 v 是 1 到 250 的整数, 优选 2 到 100, 并且每个聚醚或聚硫醚
- 10 基团在其另一端与阴离子基团 $-(\text{CHR}^1)_t-\text{X}^-$ 或任选的 $-(\text{CHR}^1)_t-\text{X}-\text{H}$ 基团相连, 只要该组合物阳离子 Y 的相对摩尔分数 n 在 0.005 到 0.5 的范围内并且基团 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{X}-\text{H}$ 的相对摩尔分数 m 在 0.5 到 0.995 的范围内。通常, 在此优选组合物中, 引发剂化合物的官能度为 1 到 20, 优选 1 到 6, 最优选 1 到 4。此优选组合物中 Y 的含量优选为 0.02 到 5.0wt%,
- 15 其中 Y 优选为钾阳离子。

- 本发明所用制备添加剂组合物的方法为本领域技术人员熟知的方法。根据需要的添加剂组合物的组成或性质, 必要之处使用常规试验技术, 技术人员即能够制备该组合物。当前的添加剂组合物常常是通过使用碱性催化剂制备的生产多种类型表面活性剂如聚乙二醇
- 20 (polyglycols) 时的中间体。在这样的制备过程中, 一般使用引发剂化合物, 如醇, 羧酸或其它含活性氢的化合物, 与一种或多种其它的化合物, 如烯化氧或烯化硫或环醚和环硫醚反应。可以使用催化剂, 常常使用碱性的碱金属催化剂, 但并不总是有必要。一般催化剂与引发剂化合物反应产生反应性基团, 如烷基醚阴离子或硫醚阴离子, 该基团可与其它
- 25 的化合物, 如烯化氧反应。一般在与催化剂反应之后, 单体也能用作引发剂。使用引发剂化合物提供了制备具有不同官能度和不同性能的不同添加剂组合物的灵活性。使用碱性催化剂如钠或钾的氢氧化物时, 在引发剂和单体或共聚单体之间的反应中, 引发剂化合物首先转化成, 例如, 含有作为反离子的钠或钾阳离子的醇盐。然后
- 30 该反应产物与需要量的一种或多种单体反应, 可以同时反应也可以顺序反应。与单体反应结束时, 最终组合物仍然含有带钠或钾阳离子 Y

的醇盐末端基团。聚二醇或聚亚烷基氧醇的生产中，在此阶段催化剂被中和并从中间体中除去，可能出现的过量的水也可被除去。根据本发明，在添加剂组合物的生产中，此阶段只有纯化步骤可以进行以除去过量的水，如通过闪蒸除水，但不需要进行催化剂中和或去除步骤。

5 下文将给出能够转化成当前添加剂组合物的化合物或其中间体能容易地转化成添加剂组合物的化合物的说明性实例。这提供了简便、相对价廉的制备当前组合物的方法。因此，优选根据本发明在含有 Y 的碱性催化剂的存在下通过含有活泼质子的引发剂化合物与烯化氧反应得到该组合物。

10 或者，通过部分或全部羟基或巯羟基与化合物 Y'，如碱或碱土金属或它们的氢氧化物或适合的氢氧化铵反应，由此形成副产物水，任何过量的水通过常规方法可容易地除去，这样，适合的表面活性剂即能够转化成添加剂组合物。优选通过重均分子量至少为 100 且含有基团 R 和至少一个与基团 R 相连的基团-C(R¹)₂-X-H 的组合物与能够形成阳离子 Y 与与基团 R 相连的阴离子基团-C(R¹)₂-X⁻的化合物 Y' 反应得到该添加剂组合物，其中 R, C, R¹, X, Y, 和 H 如前所述。

15 制备当前添加剂组合物或其中间体的适合方法见表面活性剂科学系列(surfactant science series) (M.J.Schick ed., Marcel Dekker Inc. 1966) (“Schick”), 其在此引入作为参考, 中的 1“非离子表面活性剂(nonionic surfactants)”。

20 可以制备当前添加剂组合物的优选的化合物种类，或在其制备过程中，可制备当前添加剂组合物作为中间体的化合物种类包括聚氧化烯 (polyoxyalkylene) (烷基或烷基芳基) 醇，聚氧化烯 (烷基或烷基芳基) 硫醇，聚氧化烯 (烷基或烷基芳基) 胺，烷氧基化聚甘油脂肪酸和酯，烷氧基化脂肪酸，和聚氧化烯 (烷基或芳基) 酰胺。

25 典型的聚氧化烯醇 (Schick 中第 4 章) 包括聚氧乙烯，聚氧丙烯，和聚氧丁烯的烷基或烯基醚或其结合。用于此类产物的适合引发剂化合物包括烷基醇，包括伯醇，仲醇，线型或支化醇，脂肪醇，多元醇和水。Schick 中第 10 章描述了聚烯化氧嵌段共聚物。聚氧化烯烷基芳基醇 (Schick 中第 3 章) 的例子包括烷氧基化烷基酚，使用如壬基酚和叔-仲，-丁基苯酚作为引发剂化合物，环氧乙烷和强碱如 NaOH 和

KOH 作为催化剂。

典型的聚氧化烯硫醇为聚氧化烯烷基或芳基硫醇 (Schick 中第 6 章), 使用一般的脂肪族伯硫醇, 三支链烷基硫醇, 芳香族硫醇和无水甲醇钠作为引发剂化合物, 无水氢氧化钠或钾, 氢氧化钠水溶液, 氢
5 氧化甲醇钠或硫醇钠作为催化剂。

典型的聚氧化烯 (烷基或芳基) 胺 (Schick 中第 7 章) 为烷基胺-EO/PO-嵌段共聚物, EO/PO/BO 烷氧基化的椰子脂肪胺, EO/PO/BO 烷氧基化硬脂胺, EO/PO/BO 烷氧基化月桂基丙二胺。典型的引发剂化合物包括伯胺如椰油胺 (coco amine), 大豆胺, 硬脂胺, 牛油脂肪胺,
10 仲胺如 n-烷基-1,3-丙二胺和多元胺。可以使用的适合催化剂包括水和强酸如 HCl。

烷氧基化聚甘油脂肪酸和酯及烷氧基化脂肪酸 (Schick 中第 5 章) 的说明性实例包括 EO, PO 或 BO 烷氧基化的一缩二甘油二硬脂酸盐, EO, PO 或 BO 烷氧基化的油酸。引发剂化合物为脂肪酸, 适合的催化
15 剂包括碱金属碳酸盐和碳酸钾。

有用的聚氧化烯烷基酰胺 (Schick 中第 8 章) 包括烷氧基化烷基醇月桂酸单酰胺, 烷氧基化椰子二乙醇酰胺, 以及烷氧基化硬脂酰胺。适合的引发剂化合物为单和二-烷醇酰胺, 它们在碱催化剂的存在下与烯化氧反应。其它的聚氧化烯烷基酰胺包括那些带氨磺酰基, 二酰亚
20 胺, 氨基甲酸酯, 尿素, 胍, 咪唑啉, 及膦酰基酸 (phosphonamidic acids) 的聚氧亚烷基烷基酰胺。它们一般在碱的存在下由氨磺酰, 酰胺, 脲, 酰基脒基脲, 脒基脲, 胍 (烷基取代), 酰替氨基甲酰胍, 或 2-咪唑啉引发剂化合物与烯化氧反应而制得。

25 烯烃聚合催化剂

本发明所用含过渡金属化合物的聚合催化剂, 其特性并不严格要求, 但应能使烯烃单体聚合。这样的催化剂一般包括过渡金属化合物和共催化剂或活化剂。一般, 过渡金属化合物和有机金属化合物作为基本组分被包含。对于过渡金属化合物, 可以使用如元素周期表族 3
30 到族 12 过渡金属 (即从钪到锌的族) 的卤化物, 如卤化钛, 卤化钒, 卤氧化钒等或族 3-12 过渡金属的氧化物, 如三氧化铬, 三氧化钼等。

也可以是混合的卤氧化物, 烃基氧化物, 优选使用混合的卤氧化物和烃基氧化物。有机金属化合物, 可以使用有机铝化合物如烷基铝, 烷基氯化铝, 或有机铝-镁复合物如烷基铝-配复合物, 及烷基烷氧基铝-镁配合物。本发明所用适合的催化剂包括齐格勒(Ziegler)-型和菲利普(Phillips)-型的催化剂。

本发明所用适合的聚合催化剂公开于日本 Laid-open 专利公开 No. 47409/1981 和 No. 59806/1981, 及 US 专利 4,314,912、4,547,475、4,544,647、4,526,943 和 4,661,465 公开的催化剂, 这些专利包括在此供参考。典型的优选催化剂为包含固态反应产物的催化剂, 如日本 Laid-open 专利公开 No. 47409/1981 或 No. 59806/1981 公开的催化剂, 该催化剂可通过有机镁化合物和钛化合物或钒化合物, 和有机铝化合物之间的反应而得到。

另一实例是含有催化剂成分[A]和[B]有机金属化合物的催化剂, 催化剂成分[A]含有有机镁化合物与选自氯化氢, 有机卤化物, 硼、铝、硅、锆、锡、铅、磷、砷、锑、铋、锌、镉和汞卤化物的其中一种或两种或多种混合物与钛化合物和/或钒化合物接触反应的产物。有机镁化合物溶于烃类溶剂中, 可含有给电子的有机化合物。

另一适合的催化剂组合物公开于 US-4,547,475 和 US- 4,314,912, 这些专利包括在此供参考。该催化剂组合物包含(A)、(B)、(C)、(D)结合而得到的产物, (A)为镁卤化物, 通过(1)至少一种烃类可溶的镁组分, 以通式 $R_2Mg \cdot xAlR'_3$ 表示, 与(2)至少一种非-金属或金属卤化物源接触可制得该镁卤化物; (B)为至少一种以分子式 $Tm(OR)_yX_{y-x}$ 表示的过渡金属化合物, 其中 Tm 为元素周期表族 4-12 的过渡金属; R 为有 1 到 20 个碳原子的烃基基团, X 为卤化物或烃基氧化物, 每个 x 和 y 的值独立地为从 0 一直到 Tm 的化合价数且 x+y 的值等于 Tm 的化合价数; (C)为任选的另外卤化物源; (D)为任选的有机铝化合物。优选卤化物的加入量足以将组分(A)中与镁原子相联的 R 基团转化为卤化物。

另外的适合催化剂组合物公开于 US 专利 4,544,647、4,526,943 和 4,661,465, 这些专利涉及在惰性烃类稀释剂中和大气压、除湿、除氧的条件下将(A)、(B)、(C)、(D) 混合而得到的催化剂产品, (A)为至少一种烃类可溶的有机镁材料; (B) 为至少一种有机含羟基材料; (C)为

至少一种还原卤化物源；(D)为至少一种过渡金属(Tm)化合物；并且其中(1)各组分的加料顺序为(A)、(B)、(C)和(D) 或(A)、(B)、(D) 和(C)。

也可使用含过渡金属化合物的催化剂组合物，过渡金属化合物含有至少一个有环戊二烯基骨架的配体。这些化合物也指茂金属催化剂或单活性点催化剂其优选与共催化剂一起使用，共催化剂可以是有机铝化合物或有机硼化合物，有机铝氧化合物，如铝环氧乙烷(aluminoxanes)，离子型活化剂化合物，该化合物含有不稳定的大阴离子和阳离子，其可与过渡金属茂金属的配体反应形成活性催化剂。最后一种类型活化剂的例子为三取代的硼酸铵，如苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。这样的催化剂体系在 EP-416,815、EP-418,004、EP-277,003、EP-277,004、EP-129,368、EP-250,601 中都有适当的描述，包括在此供参考。如果所用催化剂组合物含有或需还原产生卤化物，本发明最有利。

本发明工艺中，催化剂优选含有卤素，更优选催化剂含有元素周期表族 3-6 中的过渡金属、卤化物、有机铝化合物和任选的镁。

烯烃聚合方法

本发明所用烯烃单体并不严格要求，优选的烯烃单体包括乙烯和含有 3 到 20 个碳原子、更优选 3 到 10 个碳原子的 1-烯烃，如丙烯，丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，4-甲基戊烯-1，庚烯-1，辛烯-1，壬烯-1，癸烯-1，这些单体可以单独使用，也可作为混合物使用。可以理解 α -烯烃可以与一种或多种其它的 α -烯烃共聚，和/或与少量，即以聚合物计一直到约 25wt%的其它可聚合烯键式不饱和单体如苯乙烯， α -甲基苯乙烯和类似的并不破坏常规齐格勒催化剂的烯键式不饱和单体共聚。脂肪族 α -单烯烃的聚合，尤其是乙烯、丙烯、及乙烯或丙烯和以总单体计一直到 50wt%，特别是从 0.1wt%到约 40wt%的其它 α -烯烃如丙烯，丁烯-1，己烯-1，辛烯-1，4-甲基戊烯-1，或 α - ω -二烯烃如 1,7-辛二烯聚合，可实现最大效益。

本发明的方法可以采用几种不同的聚合技术进行，适合的技术包括本体聚合、悬浮聚合、淤浆聚合、气相聚合、溶液聚合和高压聚合。这样技术的代表为，例如，溶液聚合法，该法中，乙烯或丙烯或乙烯

或丙烯与 1-烯烃的混合物在惰性烃类溶剂存在下聚合，平均聚合温度高于所得聚合物的软化点并优选高于该聚合物的熔点，一般为从 80℃ 到 300℃，优选从 100℃ 到 300℃，最优选从 130℃ 到 275℃。聚合压力一般为从 10 到 500atm。使用过渡金属催化剂、高温、高压聚合方法是一种通过加入过渡金属聚合催化剂，在平均聚合温度为 130℃ 到 300℃、聚合压力为 200 到 3,000atm 的条件下，使乙烯或丙烯与一种或多种 1-烯烃的混合物聚合的方法。溶液或淤浆聚合技术中需要使用的惰性烃类稀释剂包括丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十二烷及其混合物。一般使用氢或其它链转移剂和调节聚合温度来控制烯烃聚合物的分子量。

本发明方法中，在顺序或并行的聚合区域可以采取顺序或并行的聚合步骤，每一步都使用相同或不同类型的催化剂。每一这样的聚合步骤后或在两步或多步聚合步骤结束时可以使用添加剂组合物。US 5,869,575 描述了用于制备组成和分子量分布可控制的聚合物组合物的聚合方法，其中在串行连接或并行连接的单独反应器中，使用至少一种均相聚合催化剂和至少一种非均相聚合催化剂，根据优选的方法，在适当的溶液聚合温度和压力下，在至少一个含有均相催化剂组合物的反应器中，乙烯和任选的另一 α -烯烃在溶液方法中聚合，并且接着该聚合溶液通入至少一个另外的含有非均相齐格勒催化剂的反应器中，乙烯和任选的另一 α -烯烃在溶液聚合条件下形成另外的聚合物，从聚合物溶液中除去溶剂并回收聚合物组合物。期望所用的均相催化剂来自如前所述的茂金属化合物。

气相聚合方法进一步的详情可见 U.S.专利 4,588,790、4,543,399、5,352,749、5,405,922，U.S.申请序列号 No.926,009，1992 年 8 月 5 日提交(相应于 WO-94/03509)，和 U.S.申请序列号 No.122,582，1993 年 9 月 17 日提交(相应于 WO-95/07942)，这些都包括在此供参考。

根据本发明，在聚合区域末端或聚合区域下游加入添加剂组合物。聚合结束后，聚合反应器或区域中排出的反应混合物含有烯烃聚合物、未转化的单体、其中一部分仍具有活性的聚合催化剂和任选的惰性烃类稀释剂或溶剂，如果使用稀释剂或溶剂时。聚合物生成后，为了使过渡金属催化剂或其分解产物失活，将添加剂组合物与反应混合物混

合。可以进行混合的位置可在聚合区域出口前，在出口位置或其后，如果有，一般通过位于聚合区域和聚合结束步骤如聚合物分离器之间的减压阀进行。至于混合的方法，可以简单的通过将聚合物加工物流和添加剂组合物物流这两物流结合为一个物流来混合。或者，也可采用任何其它的方法，只要催化剂组分或其分解产物能够迅速地与添加剂组合物接触。已发现使用强制混合方法有利，如静态混合器或在线混合器。添加剂组合物优选在聚合物和任选的稀释剂经过分离步骤除去未反应单体或溶剂之前加入。这样的分离步骤一般在提高温度或降低压力、或两者都具备的条件下进行以闪蒸去除单体和稀释剂。可以依次进行一步或两步或多步这样的分离步骤。在溶液聚合方法中或在高温高压聚合方法中，聚合物和添加剂组合物保留在熔融的聚合物流中而未反应的单体、稀释剂和其它气体被除去。在连续方法中，除去的未反应单体、任何稀释剂和其它气体可以在需要处分离，并通过循环管线，任选包括纯化步骤，并可返回再次进入工艺流程。

根据其特性，如分子量、官能度和 Y 的含量，添加剂组合物在常规条件或使用条件下可以是固体的或液体的。添加剂组合物可以纯的固体或以熔融状态加入，或可溶解或悬浮在惰性溶剂或稀释剂中。使用惰性烃类溶剂时，优选溶剂与聚合溶剂（如果有）相同。如果欲使用与聚合溶剂不同的溶剂，该溶剂应对聚合溶剂的循环使用没有不利影响。

添加剂组合物优选加在稀释剂或溶剂中以使其粘度与聚合物流的粘度相似。这样可使添加剂组合物快速而容易地分散在聚合物中，特别是在聚合物是熔融或溶解的方法中。已发现使用当前的添加剂组合物可以得到非常好的分散，基本上的分子分散。可以通过选择适当的组合物来调节添加剂组合物在稀释剂中的溶解性和分散性。使用含亚丙基-氧的添加剂组合物可改善添加剂组合物与烃类稀释剂和烃类化合物，如烯烃聚合物的相容性。使用亚乙基-氧单元可改善与亲水物质的相容性并提高添加剂组合物与过渡金属催化剂或其分解产物的反应性或反应速率。已发现使用末端带有环氧乙烷衍生单元的嵌段共聚物非常有利，该嵌段共聚物从环氧丙烷、或环氧丁烷得到。已发现这些类型的添加剂组合物在制备乙烯-1-丁烯共聚物的过程中显示出了良好

的反应性和分散性。非常希望的是，添加剂组合物包括至少 50wt%的亚丙基氧或亚丁基氧单元，更优选含至少 60wt%、末端带有少于 50wt%的环氧乙烷衍生单元，优选少于 40wt%，还优选高于 1wt%，适当的高于 2wt%。根据后续工艺步骤和聚合物的最终使用条件，优选添加剂组
5 合物的重均分子量为至少 500 并更优选至少 1000。根据一般的温度和压力条件，分子量太低的添加剂组合物在聚合区域下游的聚合物分离器中可与回收的溶剂或未反应的单体一起蒸发。分子量太高，如高于 25,000，添加剂组合物可能更难以分散并且依据其官能度，使用时可能不经济。

10 对于气相和淤浆聚合方法，与溶液聚合相比，由于添加剂组合物需要进入这种方法所形成的固体聚合物颗粒中，故需要使用低粘度的添加剂组合物或悬浮液或溶液。因此，通过改变阳离子 Y 的含量、嵌段或单体的构成、引发剂、官能度和分子量，可选择出用于特定聚合物生产方法的适合添加剂组合物。

15 已发现由于添加剂组合物或其反应产物与催化剂残留物的分散性非常好，添加剂组合物不易在聚合物中形成任何大尺寸的固体颗粒。反应产物也是非常细，几乎是分子分散，这样就减少了聚合物中的凝胶量并提高了光学特性，如透明度和雾度。进一步，由这样的聚合物形成的薄膜和颗粒的表面上无任何大尺寸的固体颗粒也可改善其它性
20 能如提高需要处的粘结性。从该聚合物中无大尺寸固体颗粒的观点看，本发明这种方法或使用本发明得到的聚合物不易撕裂或断裂，因此，在聚合物需要高度延伸或拉伸的各种应用中，聚合物也能达到要求范围。例如，薄膜拉伸或纤维纺丝期间，现有技术添加剂固体颗粒的尺寸接近纤维或薄膜厚度的尺寸并在拉伸薄膜或纤维时形成更易于断裂
25 的弱点。根据本发明所得的聚合物组合物未显示这些缺点，或者是将这些缺点降低到了较低的程度。

不希望受任何一种理论的约束，认为添加剂组合物和含卤催化剂组分的反应产物，残留物，或由此产生的分解产物包括 Y 卤化物盐。这种盐的典型例子包括 KCl, NaCl, CaCl₂, 和 NR₄^aCl。这些盐非常好的
30 分散在整个聚合物中，稳定并且基本是惰性的。其它反应产物可包括与催化剂组分或其衍生物配合的添加剂组合物。含阳离子 Y 的聚(亚烷

基-氧)醇添加剂组合物因此通过与催化剂残留物反应产生盐化合物和聚(亚烷基-氧)醇,两者都保留在聚合物中。已发现产生的聚合物具有非常低的腐蚀性并且基本上是中性的,意味着已使酸性和腐蚀性的催化剂残留物有效地成为惰性。

5 因此,本发明提供了根据本发明方法或使用本发明方法得到的烯烃聚合物,方法中聚合物的光学性能提高而不引起腐蚀和析出问题。

颗粒形成方法如气相方法或产生固体颗粒形式聚合物的淤浆方法形成的聚合物中,添加剂组合物优选在熔融挤出步骤之前或其期间加入以使添加剂组合物与聚合物和催化剂残留物充分混合。通常在细颗粒
10 粒固体聚合物,即粉状聚合物,通过熔融聚合物粉并挤出成股、将该股切割成粒并冷却聚合物粒而造粒时进行此项步骤。

或者,当聚合物受热和混合或经剪切力作用使添加剂组合物和欲形成的聚合物充分混合时,可以将添加剂组合物加入到欲转化成模塑制品,如薄膜,瓶,片或类似制品的聚合物中。这样的转化工艺一般
15 使用熔融挤出机,挤出机可以完成添加剂组合物和聚合物的这样充分分散并因此使添加剂组合物和催化剂残留物接触。

因此,本发明涉及本添加剂组合物的用途,其通过生产烯烃聚合物和添加剂组合物充分混合使烯烃聚合物中存在的不需要量的酸性化合物或含卤化合物失活。有利地不需要量的酸性化合物或含卤化合物
20 来自过渡金属催化剂。优选地,任选在稀释剂的存在下烯烃聚合物呈熔融或溶解状态并且在聚合物和添加剂组合物混合时,添加剂组合物与所述的熔融或溶解的聚合物接触。

添加剂组合物也可用来稳定和中和含卤树脂,如聚氯乙烯和卤化聚乙烯树脂,或含有酸残留物的树脂,如乙烯和不饱和羧酸如丙烯酸
25 的共聚物。

添加剂组合物的加入量应足以使催化剂或不需要量的酸性化合物或含卤化合物,优选催化剂分解产物成为惰性。在一个优选实施方案中,已发现使用本发明的添加剂组合物可使催化剂失活而不释放出不可接受量的酸性或腐蚀性残留物。令人惊奇的是,在另一实施方案中
30 本添加剂组合物能使催化剂钝化和捕捉或使钝化催化剂的分解产物失活一步完成。但是这样作用的机理还不清楚。

本发明中添加剂组合物的用量并不严格要求，但是从经济和效率的观点看，以聚合物的重量计，其用量优选 500 到 4000 重量份每百万份，更优选 750 到 3000 重量份每百万份，最优选 900 到 2500 重量份每百万份。

- 5 有利的是在分离步骤进行之前使添加剂组合物与聚合物流接触至少几秒到几分，优选 10 秒到 2 分，优选在充分混合的条件下。

尽管不要求，但添加剂组合物可以与能够钝化催化剂的化合物结合使用。该方法有利地包括另一个在聚合区域末端或下游添加能够钝化催化剂的化合物的步骤。钝化剂可以溶解或悬浮在惰性烃类溶剂中，
10 或以纯的固体或在熔融状态下使用。使用惰性烃类溶剂时，优选与聚合溶剂（如果有）相同的溶剂，或用于添加剂组合物的溶剂或稀释剂。尽管并不严格要求，但钝化剂优选在添加剂组合物加入之前或从添加剂组合物的上游处或与添加剂组合物同时加入。钝化剂和添加剂组合物可以作为一种结合的溶液或悬浮液，或一种溶解或悬浮在其它溶剂
15 中的形式加入。

本发明工艺中可以使用的钝化剂化合物包括含有反应性 O，N，或 S 部分的钝化剂，如水，CO₂，NH₃，SO₂，SO₃，和 N₂O，以及相对低和相对高分子量的醇，二醇，三醇，醚，醛，酮，羧酸和二酸，它们的酐或酯，胺，酰胺或二酰亚胺或过氧化氢，烷基氢过氧化物，和
20 聚亚烷基二醇如聚乙二醇。进一步，可使用反应性的烷氧基硅烷或硅氧烷如四乙氧基硅烷或硅烷醇端基的硅氧烷（硅油）。可以使用的氮组分包括如高分子量的胺，二酰亚胺和酰胺如油酰胺和芥酸酰胺（erucamide）及它们与醇，羧酸或其酐的反应产物。硫化合物的例子为硫醇或多硫醇。优选钝化剂为含有活泼质子的化合物，如水或醇。
25 这样的钝化剂可以与添加剂组合物掺混来适当的使用。

得到的烯烃聚合物可以与常规添加剂混合，如稳定剂，UV 吸收剂，抗静电剂，防结块剂，润滑剂，颜料，无机或有机填料，少量的聚合物如橡胶或其它。这些添加剂的例子可包括 BHT；Ionox 330（壳牌公司，Shell Co.）；Goodrite 3114（Goodrich 公司）；Irganox 1010, 1076，
30 Irgafos 168，Tinuvin 327（汽巴-嘉基公司，Ciba-Geigy Co.）；Weston 618（Borgwarner 公司）；LS770，LS622（Sankyo 公司）。

根据本发明得到的聚合物适合于多种应用，包括那些要求具有优良光学性能，高拉伸比如纤维纺丝应用，注模，吹塑，旋转模塑（rotomolding）和压延的应用。

参照下列非限制性的实例来说明本发明方法。

5

实施例

添加剂组合物的相对平均分子量通过凝胶渗透色谱（GPC）测定，将 50 微升的样品溶液（约 150mg 样品在 10ml 的 THF 中）注入 GPC 色谱柱（多孔粒子填充装 PL-Gel(5 μ m)的色谱柱；色谱柱串接，用 50, 100, 10 500 和 1000Å 的 PS/DVB 填充（每个 30cm））。所用洗脱液 THF 的流速为 1ml/min，色谱柱箱的温度维持在 35℃，Waters DRI 410 差示折光计用作检测器。

按照 ASTM-D-1238 过程 A，条件 E 在 190℃/2.16kg 下测定烯烃聚合物的熔融指数。

15 采用标准酸-碱滴定方法从 KOH 测定值计算添加剂组合物的钾（Y）含量，将添加剂组合物样品溶解在 2-丙醇中并用盐酸滴定到需要的等当点。钾的含量也可采用火焰光谱 AOD-S 方法测定。

按照 ASTM D4274D 方法通过滴定测定添加剂组合物的 OH 测定量。

20

腐蚀性试验

将装有约 25g 聚合物的铝圆柱形容器（高 7.5cm，直径 2.2cm）放入 225℃、通有氮气吹扫烘箱中，且聚合物熔融。5cm×1cm 的低碳钢取样管（Nalco. 部件号 P5071）通过表面锉屑、将它们与己烷接触 5 分钟、然后再与丙酮接触 5 分钟、干燥预处理后，竖直插入铝容器内的熔融聚合物中。两参照取样管经历同样的步骤，不同的是它们不与熔融聚合物接触。24 小时后，用手钳将取样管取出并用刮勺将聚合物从表面刮去。使用卡规测量与聚合物样品接触过的取样管表面（S_{exp}），取样管在分析天平（精度 10⁻⁴g）上称重（W₀）。未接触的参照取样管也称重（W_{0exp}）。将取样管放入潮湿腔室中，该腔室是一含有水的玻璃管，用夹子将取样管悬在水的上方，在室温下，悬 24 小时，注意取

30

样管不要与壁相碰。24 小时后，取样管和参照取样管再次称重（分别为 W_{24} 和 $W_{24\text{exp}}$ ）。

与聚合物接触后，与参照取样管对比，取样管的重量的增加与腐蚀有关，且以 g/m^2 表示的腐蚀指数（CI）用下式计算：

5

$$CI = \frac{W_{24} - W_0}{S_{\text{exp}}} - CI_0 \left(\frac{h_t - h_{\text{exp}}}{h_t} \right) = \text{g} / \text{m}^2$$

其中， CI_0 是参照取样管的腐蚀指数，以下式计算：

10

$$CI_0 = \frac{W_{24\text{exp}} - W_{0\text{exp}}}{S} = \text{g} / \text{m}^2$$

W_{24} 是接触过的取样管在潮湿条件下 24 小时后的重量（g）；

15

W_0 是与聚合物接触 24 小时并除去聚合物后的接触过的取样管的重量（g）；

S_{exp} 是取样管与聚合物接触部分的表面面积（ m^2 ）；

h_t 是取样管的总高度（mm）；

h_{exp} 是取样管与聚合物接触部分的高度（mm）；

20

$W_{24\text{exp}}$ 是参照取样管在潮湿条件下 24 小时后的重量（g）；

$W_{0\text{exp}}$ 是参照取样管在烘箱内 24 小时后的重量（g）；并且

S 是参照取样管的总表面面积（ m^2 ）。

腐蚀指数是每个样品三次独立测定的平均值。

25 实施例 1

将 750g 双官能度双丙甘醇引发剂和 430.6g KOH，45%在水中的溶液，加入到 10 升的不锈钢反应器中，然后将反应器用氮冲洗，加热到 115°C ，在 30mbar 压力下闪蒸除水 3 小时。闪蒸后，引发剂含 0.77% 的水和 7.76% 的 KOH。于 125°C 、3-4bar 下在 5.5 小时内加入 9608g 环氧丙烷，其理论摩尔质量为 $1850\text{g}/\text{mol}$ ，并于 125°C 下蒸煮 3 小时。于 125°C ，2-3bar 下在 0.5 小时内加入 724g 环氧乙烷，其理论摩尔质量为 $1990\text{g}/\text{mol}$ ，相当于最终产物中 7% 的 EO，并在 125°C 下维持 5 小时。

冷却到 40℃后，在氮气氛下，将反应器内物料排放到一碳钢容器中。
此添加剂组合物 AC1 的性质见表 1。

根据基本上相同的步骤，只是改变反应物的量以提供具有表 1 所列性质的组合物来制备其它添加剂组合物。

5

表 1

添加剂组合物	M _w (理论值)	EO (wt.%)	K 含量 (wt.%)	n(Y 的摩尔分数)
AC1	1550	7	1.18	0.233
AC 2	1540	7	0.22	0.044
AC 3	2195	11	0.17	0.047
AC 4	1120	11	0.17	0.025
AC 5	2100	7	0.17	0.047
AC 6	2400	19	0.15	0.047
AC 7	1120	11	1.62	0.233
AC 8	2100	7	0.90	0.241

实施例 2

在两个连续搅拌的釜式反应器 (CSTR's) 中进行乙烯-1-辛烯的聚合，每个反应器的体积都为 5 升，搅拌并按顺序操作。反应器配有壳套以使反应器体积处于绝热条件下。第一反应器的进料包括 30kg/hr 下沸点范围为 100℃到 140℃的 C₈₋₁₀ 正烷烃混合溶剂，及相应于总溶剂流 20wt% 的乙烯，进入反应器之前乙烯被压缩并溶解在溶剂流中。35bar 压力下，进料溶剂/乙烯的温度为 15℃。1-辛烯作为单独物流加入第一反应器中。通过另外的单独新鲜溶剂流，将同样正烷烃混合物中的齐格勒型催化剂悬浮液以约 0.01gTi/hr 的速率注进第一反应器中。基本上按照 US-4,547,475 的步骤制备催化剂并且该催化剂含有 Mg/Cl/Al/Ti 的摩尔比为 13/35/4/1。三乙基铝与催化剂一起加入，加入量为 3.5 摩尔 Al 每摩尔 Ti。随后的乙烯/辛烯混合物聚合期间，82% 的乙烯转化，反应器温度升高到 180℃。熔融溶解的聚合物进入第二反应器，另外 8-9% 的乙烯在其中转化，在 35bar 压力下将反应温度一直升高到 200℃。这样，每小时约产生 5.2kg 的聚合物，其熔融指数为 3，密度为 0.914g/cm³，含有约 12wt% 的辛烯。

含有聚合物、单体、溶剂和催化剂的产物流离开第二反应器后，以聚合物的量计，在静态混合之前注入 20 份每百万重量份（ppm）的水以便迅速有效混合。在 40bar 和 150℃下，水作为在所述溶剂中的 1000ppm 水溶液提供。水与催化剂反应 10 秒后，如下表所示，加入定量的添加剂组合物，以聚合物的量计，以重量 ppm 表示，其中添加剂组合物以同一溶剂中的 10wt%溶液加入。使用含 2-3%水的硬脂酸钙，以同样方式进行对比实验，不同的是不加单独的水，由此在同样的溶剂中，使用 9wt%硬脂酸钙悬浮液。随后，其它的添加剂，其中主要的和次要的抗氧剂分别从淤浆罐加入到聚合物流中，一般加入 500ppn 的主要抗氧剂和 1200ppm 的次要抗氧剂。

含有聚合物、溶剂、乙烯、1-辛烯、催化剂和添加剂组合物或它们的残留物，及抗氧剂的聚合物流在两个连续的闪蒸罐中脱气。进入第一个闪蒸罐之前，在 35bar 下将混合物加热至 250℃。在第一个闪蒸罐中，压力降至 1.5bar，温度降至 200℃。这些步骤导致 98%的总溶剂/辛烯和基本上全部的乙烯蒸发，得到有 8wt%的溶解的溶剂的熔融聚合物流。催化剂和添加剂组合物的残留物仍保留在聚合物中。将聚合物流再次加热到 250℃，并进入第二闪蒸罐，使其中的真空度为 20mbar 以除去最后部分的溶剂，得到残留溶剂为 1000ppm 的聚合物。催化剂和添加剂残留物仍保留在聚合物流中。然后，熔融的聚合物流通过熔融成型口模和切刀，冷却，得到固体颗粒。每一次生产总共约 25kg 的聚合物。单独运行时采用的具体条件见表 2。这样生产的聚合物产品经过腐蚀性试验以确定腐蚀指数，结果也见表 2。

表 2

实验 #	添加剂	添加剂量(ppm)	K 加量(ppm)	腐蚀指数(g/m ²)
1	硬脂酸钙	1800	-	0.21
2	AC 3	2000	3.4	0.23
3	AC 4	960	1.6	0.19
4	AC 5	2000	3.4	0.12
5	AC 6	2000	3.0	0.21
6	AC 8	2000	18.0	0.10
7	AC7	960	15.6	0.29

用本发明的添加剂组合物得到的聚合物的腐蚀指数与本领域含硬脂酸钙清除剂聚合物的腐蚀指数大约相同或更好。但是，使用当前添加剂组合物时，加工过程中聚合物不释放酸性残留物，可避免脂肪酸析出到加工设备上，并且添加剂组合物可更好地非常细地分散在聚合物中，几乎是分子分散。本发明方法未观察到循环管线和其它后反应器设备结垢。

实施例 3

采用下列一般的步骤确定添加剂组合物钝化 1-辛烯聚合反应的效果。20ml 的 Champack 管形瓶中加入总量为 10ml 的 1-辛烯，该瓶中插入热电偶。将 0.13ml 浓度为 0.624gTi/l 的催化剂在 n-庚烷中的悬浮液加入瓶中，紧接着加入 0.92ml，0.055M 的三乙基铝的庚烷溶液。本实验所用的催化剂与实施例 2 中所用的催化剂相同。从催化剂组分加入直到此后的 60min 内测定温度。进行不加添加剂组合物的对比实验，而其它实验中，在不同时间间隔内加入 1.1ml，10wt%添加剂组合物在 C₈₋₁₀ 烷烃混合物中的溶液（相应于 0.08g 添加剂组合物 ACI）。加入添加剂组合物的时间和测定的最大温度，由于反应放热，见表 3。观察到反应结束后，由于向环境散热，温度逐渐降低。使用聚乙二醇（PG）进行另外的对比实验，通过用水中和添加剂组合物 ACI 和使用硅酸镁去除钾来制备聚乙二醇（PG）。

一些实验结束时，内容物与 3ml 的水混合 10min。将水倾析出并确定倾析出的水的 pH 值，结果见表 3。

表 3

实验 #	添加剂	加入的时间(min)	起始温度(°C)	最大温度(°C)	pH
1(C)	无	--	15	80	nd
2	ACI	3	12	17	nd
3	ACI	0	14	14	6.0
4(C)	PG	0	15	15	2.5
(C) 为对比实验					
nd 是没有测定					

这些实验表明添加剂组合物能够终止烯烃聚合反应的进行及阻止这样反应的开始。此外，与使用聚乙二醇（无钾）进行的对比实验不同，水解证明本发明所用添加剂组合物不释放酸性残留物。因此，本发明添加剂组合物不仅能使聚合催化剂失活而且能避免释放酸残留物或使酸残留物失活。现有技术的钝化剂不能同时具有所有这些功能并需要额外的酸或卤清除剂。

实施例 4

测试根据实施例 2 中步骤制备的聚合物样品的 HCl 释放特性。制备密度为 920kg/m^3 、熔融指数为 $1\text{g}/10\text{min}$ 的乙烯/1-辛烯共聚物样品，其所含添加剂见表 4。

在一烧杯内，在空气中，将 100g 样品加热至 200°C ，维持 24 小时。烧杯顶部盖有透过性的纤维隔板，其上面放重量约为 5g 的溴百里酚蓝 HCl 指示剂材料。加热的聚合物样品释放的蒸汽透过隔板并观察到指示剂材料的颜色，并确定它的氯含量。用 10ml 的软化水解吸溴百里酚蓝除去的氯即可确定氯的含量。采用带 AS-11 HC 色谱柱和 EG-40 的阴离子色谱法分析溶液，在软化水中用外部标准进行定量分析。作为一种对照，在没有任何聚合物的空白样品上采取同样的步骤进行实验。

表 4

添加剂	用量[ppm]	颜色	$[\text{Cl}^-][\text{mgCl/kg 指示剂}]$
无添加剂的 PE	--	浅绿	8.84
硬脂酸钙	1200	浅蓝	1.92
ACI	3400	白	1.95
对照物-无 PE	--	深蓝	0.12

这些结果表明：使用本发明的添加剂组合物得到的聚乙烯释放出的 HCl 不比作为对比的含硬脂酸钙聚乙烯的多。