

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08J 3/215

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93116594.6

[45]授权公告日 1999 年 3 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1042436C

[22]申请日 93.7.17 [24]颁证日 98.10.24
[21]申请号 93116594.6
[30]优先权
[32]92.7.17 [33]IT [31]MI92A001745
[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·卡塞利
[56]参考文献
CN1019368 1988. 7. 6 CO8F6/06
US3389130 1966. 6. 18
审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨厚昌

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯烃聚合物的稳定化方法

[57]摘要

向颗粒状聚烯烃中加入稳定剂、还可以加入添加剂的方法,该聚烯烃是通过在液态单体中用齐格勒-纳塔催化剂制得的,其中,稳定剂、还可以有添加剂的加入是在聚合后的一个步骤于液态单体中进行的,而该加入步骤在液态单体闪蒸之前、在烷基铝减活化之后。

权利要求书

1) 向颗粒状聚烯烃中加入稳定剂、还可以加入添加剂的方法，该聚烯烃是通过在液态单体中用齐格勒-纳塔催化剂制得的，其中稳定剂、还可以有添加剂的加入是在聚合后的一个步骤于液态单体中进行的，而该加入步骤在液态单体闪蒸之前、在烷基铝减活化之后。

2) 权利要求1的方法，其中，聚烯烃是通过聚合液态的乙烯单体和 $C_3 - C_{10} \alpha$ -烯烃而制备的。

3) 权利要求1的方法，其中，聚烯烃选自全同聚丙烯和含2至30%摩尔乙烯和/或 $C_4 - C_{10} \alpha$ -烯烃的丙烯结晶共聚物。

4) 权利要求1的方法，其中，稳定剂、还可以有添加剂的加入量为聚合物重量的0.005%至50%。

5) 权利要求1的方法，其中，稳定剂、还可以有添加剂的加入量为聚合物重量的0.01%至30%。

6) 权利要求1的方法，其中，聚烯烃球形或球体状颗粒，其堆积密度为0.3至0.6 g/cm³，直径为0.5至4.5 mm。

7) 权利要求1的方法，其中，通过使烷基铝与羟基化合物反应，使其减活化。

说明书

烯烃聚合物的稳定化方法

本发明是关于烯烃聚合物的稳定化方法，尤其是由液态单体聚合所得聚合物的稳定化方法，该稳定化作用是通过在聚合过程和液态单体闪蒸步骤之间的步骤中加入稳定剂而获得的。

在烯烃聚合步骤中直接加稳定剂的方法是本领域已知的。在欧洲专利 EP 9 2 9 8 7 中叙述了一种加稳定剂的方法，即于聚合反应器中引入受阻哌啶衍生物（称为 HALS），其中使用了高活性齐格勒-纳塔催化剂体系。优选的 HALS 是分子中不含反应性官能团如酯、醚、羟基、羧基、酮、伯胺基的那些衍生物，以避免与聚合体系中存在的烷基铝发生反应。

另外，在公开的欧洲专利申请 3 5 0 4 4 4 和 3 5 1 3 6 0 中也叙述了在聚合中加入稳定剂混合物的方法，该混合物除包括 HALS 以外，还包括高分子量的受阻酚、和亚磷酸酯或亚膦酸酯（Phosphonites）。

然而，目前已知的这些方法都不能令人满意，因为这些方法不能使所得的聚合物完全稳定化。事实上，在上述第一种情况中，加入 HALS 只能使聚合物具有抗紫外光照射性能和一定的热稳定性。在第二种情况中，虽然防护性能有所增加，但是仍需要加入其它的稳定剂和添加剂，如抗酸剂、润滑剂和成核剂。

上述技术的另一个缺点是聚合产率大幅度下降，这是由于烷基铝

与稳定剂混合物中的非HALS成份、特别是酚类化合物之间相互作用所致。

根据本申请人在公开的欧洲专利申请EP-A-0546573中所述的内容，通过用特殊的载体化齐格勒-纳塔催化剂进行聚合，可以消除由于在聚合中加入酚类稳定剂而导致的破坏效果。

本申请人现已发现一种新方法，该方法是将所有必需的稳定剂直接加到由聚合反应器得到的悬浮于液态单体中的烯烃产物混合物中。所说混合物主要由悬浮于液态单体中的聚合物颗粒组成，其中在聚合过程中形成的可溶聚合物部分（一般具有低分子量）存在于溶液中。在加入稳定剂之后进行的液态单体闪蒸步骤中，上述可溶聚合物部分沉积在固体聚合物颗粒上，从而使稳定剂很好地粘结在所说的颗粒上。

本发明的方法还可以使所有用来赋予聚合物特性（如：颜色，流动性）的添加剂与稳定剂一起添加。

本发明方法的一个优点是可以使用任何通常用作稳定剂的化合物，不必因为其中某种化合物与催化剂体系相互作用而将其排除在外。

本发明方法所带来的第二个优点是稳定剂的均匀分布和更有效的稳定化作用，这是因为渗透到聚合物颗粒中的稳定剂对于更多的聚合物提供了保护作用。液体单体闪蒸过程中发生的可溶性聚合物部分于固体聚合物上沉积之前使稳定剂与固体聚合物颗粒接触，对于在聚合物颗粒中的稳定剂、特别是液态稳定剂的保护作用是有利的。这样稳定剂易于渗透到固体聚合物颗粒的孔中。而且，用于本发明方法引入的稳定剂、还可以有其它的添加剂几乎无损失地沉积并包含在聚合物颗粒中。

本发明方法带来的另一个优点是节省了成本和时间，这是因为减

少了聚合物需要经过的附加处理步骤的数量。事实上，将聚合物从液体单体中干燥出来之后，可以直接进行模塑，这样就取消了与稳定剂和添加剂混合、挤出的步骤。

本发明方法带来的另一个优点是取消混合、挤出步骤所产生的效果，由于这些步骤需要在高温下进行而使得聚合物降解。

因此，本发明是关于向颗粒状聚烯烃（均聚合物或共聚物）中加入稳定剂和添加剂的方法，该聚烯烃是通过在液态单体中用齐格勒-纳塔催化剂制得的，其中，稳定剂和添加剂的加入是在聚合后的一个步骤中于液态单体中进行的，但是，该加入步骤在液态单体闪蒸之前，在烷基铝减活化之后。

可用于本发明方法的聚烯烃最好是那些通过聚合液态的乙烯单体和 $C_3 - C_{10} \alpha$ -烯烃如丙烯、丁烯、戊烯和 4-甲基戊烯-1、还可以有二烯烃类如丁二烯和己二烯而制得的聚烯烃。本发明方法特别适用于丙烯均聚物和共聚物，其中包括全同聚丙烯和含 2 至 30% 摩尔乙烯和 / 或 $C_4 - C_{10} \alpha$ -烯烃的丙烯结晶共聚物。

该聚合步骤是按照常规聚合方法于液态单体中进行的。可以将气态的共聚单体如乙烯溶于该液态单体中。该液态单体也可以含有稀释剂如丙烷、丁烷和异丁烷，这可以降低聚合反应器的压力。聚合完成后，使烷基铝与诸如羟基化合物反应，使其失活，该羟基化合物是于聚合反应器出口引入到聚合物悬浮液中的。然后，最好在一个位于聚合反应器和单体闪蒸区之间的特殊容器中将稳定剂、还可以含有添加剂的混合物加入。在闪蒸区将单体迅速闪蒸后，回收含有稳定剂和添加剂的聚合物颗粒，该聚合物用于进一步的加工处理。

采用上述技术，可以将下面各类稳定剂和添加剂分别地、或以彼

此混合的方式引入到聚合物的液态单体悬浮液中，下面的化合物是用来举例的，是非限制性的。

受阻酚：2，6-二叔丁基-4-甲基酚（BHT）；2，4-二叔丁基酚；3-（3'，5'-二叔丁基-4'-羟苄基）丙酸十八烷基酯（IRGANOX 1076），四[亚甲基（3，5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯）]甲烷（IRGANOX 1010），由Ciba-Geigy出售；双-2，2'-亚甲基-双（6-叔丁基-4-甲基酚）邻苯二甲酸酯（HPM 12），由SFOS出售；1，3，5-三甲基-2，4，6-三（3，5-二叔丁基-4-羟苄基）苯（ETHANOX 330），由Ethyl Corporation出售；三（3，5-二叔丁基-4-羟苄基）异氰酸酯（GOOD-RITE 3114），由Goodrich出售；1，3，5-三（4-叔丁基-3-羟基-2，6-二甲基苄基）1，3，5-三嗪2，4，6-（1H，3H，5H）-三酮（CYANOX 1790），由Cyamid出售；1，1，3-三（2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基）丁烷（TOPANOL CA），由I. C. I出售。

亚磷酸酯和亚膦酸酯：三（2，4-二叔丁基苄基）亚磷酸酯（IRGAFOS 168），由Ciba-Geigy出售；三壬基苄基亚磷酸酯（TNPP）；二硬脂酰季戊四醇二亚磷酸酯（WESTON 618），二（2，4-二叔丁基苄基）季戊四醇二亚磷酸酯（ULTRANOX 626），由Borg-Warner Chemical出售；四（2，4-二叔丁基）4，4'-二亚环己二烯基二亚膦酸酯（SANDOSTAB PEPQ），由Sandoz出售；硫化物、二硫化物和硫醚：二硬脂酰-硫代-二丙酸酯（DSTD P）；二月桂酰

- 硫代 - 二丙酸酯 (DLPLP) ; 季戊四醇 - 四 - β - 月桂酰 - 硫代 - 二丙酸酯 (SANDOSTAB 4020) , 由Sandoz出售 ;
二 (十八烷基) 化二硫 (HOSTANOX SE-10) , 由Hoechst出售 ;

HALS单体和聚合物 : 聚 (N - β - 羟甲基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羟基哌啶基琥珀酸酯) (TINUVIN 622) , 双 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基) 癸二酸酯 (TINUVIN 765) , 双 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 癸二酸酯 (TINUVIN 770) , 聚 [6 - (1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基) - 亚胺] - 1, 3, 5 - 三嗪 - 2, 4 - 二醇 [2 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 胺] 六亚甲基 - [4 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 亚胺] (CHIMASSORB 944) , 由Ciba-Geigy出售 ; 聚甲基丙基 - 3 - 氧基 [4 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基) 哌啶基] 硅氧烷 (UVASIL 299) , 由Enichem Synthesis 出售 ;

紫外线吸收剂 : 2 - 羟基 - 4 - 正辛氧基 - 二苯酮 (CHIMASSORB 81) , 2 - (2' - 羟基 - 3' - 叔丁基 - 5' - 甲基苯基) 5 - 氯苯并三唑 (TINUVIN 326) , 由Ciba-Geigy出售 ;

猝灭剂 : 双 [O - 乙基 (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基)] 膦酸镍 ;

防腐剂 : Ca、Na和Mg的硬脂酸盐 ; 合成的氢化滑石 (hydrotalcite) ;

抗静电剂 : 乙氧基化的叔胺 ; 甘油单硬脂酸酯 ;

润滑剂 : 芥酰胺 ; 油酰胺 ;

防粘剂 : 非晶形硅石 ; 沸石 ;

成核剂：苯甲酸钠；二亚苄基山梨醇及其衍生物；

颜料和染料：氧化铁；酞菁；

荧光增白剂；

石蜡（聚乙烯的，聚丙烯的）；

各种分子量的均聚物和共聚物，溶解于或可以很好地分散于所说的悬浮液中。

向所制得的聚合物颗粒中加入稳定剂、还可以有添加剂的量最好是聚合物重量的 0.005% 至 50%，更优选的是 0.01% 至 30%。

有许多可以用作烷基铝减活化剂的羟基化合物。合适的减活化剂包括水，一元醇（如甲醇、乙醇、异丙醇、2-乙基己醇、环己醇），多元醇（如乙二醇、聚丙二醇、甘油、山梨醇），或部分酯化的多元醇（如甘油单硬脂酸酯），氨基醇如乙醇胺（单、二、和三乙醇胺），还可以在氮上有取代基（叔胺，如Atlas出售的ATMER 163）。

烷基铝减活化剂的用量范围最好是每摩尔要减活化的烷基铝用 0.1 至 5 摩尔的减活化剂。

使用任何一种能够生产出具有完好规则形状的聚合物颗粒的齐格勒-纳塔催化剂来合成用于本发明方法的烯烃聚合物。所说的催化剂是由包括过渡金属化合物（特别是钛或钒）、还可以有电子给体化合物的催化剂成份、和包括烷基铝化合物的助催化剂制备的。特别优选的是高活性齐格勒-纳塔催化剂。所说的催化剂是由以下方法制得的：将包括至少有一个 Ti-卤键的钛化合物、还可以有电子给体化合物的固体成份（两者均负载于活性二卤化镁颗粒上）和有机铝化合物反应，该有机铝最好是三烷基铝，还可以与电子给体化合物相结合。

可以用催化剂成份的X-射线谱图来判明固体催化剂成份中的二卤化镁的活性，在该谱图中出现的最大强度反射峰的半峰宽比在非活性二卤化镁谱图中出现的最大强度反射峰的半峰宽至少宽30%；或者，该谱图中不再出在非活性卤化镁（表面积小于 $3\text{ m}^2/\text{g}$ ）的谱图中出现的最大强度反射，在该位置上出现了一个晕圈，其最大强度反射相对于非活性卤化镁的最大强度反射的位置有所偏移。最高活性形式卤化镁的X射线谱图中都出现晕圈。在这些卤化镁中，氯化镁是优选的。在最高活性形式的氯化镁情况下，催化剂成份的X-射线谱图中出现的晕圈代替了非活性氯化物谱图中于 $2.56\text{ \AA}$ 位置出现的反射。

优选的催化剂是那些催化剂成份负载在具有规则几何形状的 MgCl_2 颗粒上的催化剂。可以由各种方法制备所说的催化剂成份。例如，可以制备 MgCl_2 与给电子体化合物的加合物的球形颗粒，该给电子体最好含有活性氢原子，如水、醇和酮；使这些颗粒与Ti化合物反应，还可以与给电子体化合物反应。在与Ti化合物反应之前，可以通过诸如加热处理或与烷基铝化合物反应的方法，将一部分存在于二氯化镁加合物中的给电子体化合物从该加合物中除去。

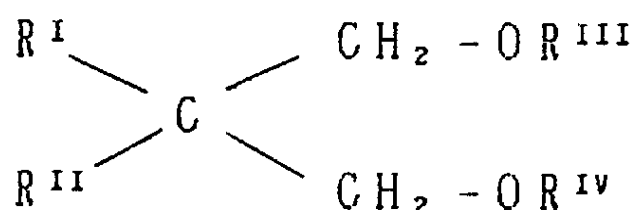
在US 3 953 414和US 4 399 054中列出了制备上述类型催化剂成份方法的实例。

在欧洲专利EP 4 597 5、4 597 6和4 597 7中叙述了通过上述催化剂成份与烷基铝化合物和选自特定类型的硅烷的给电子体化合物反应，制备高活性和立体有择催化剂的实例。

用来制备该催化剂的固体催化剂成份包括给电子体化合物，该化合物选自醚、酮、内酯、含N、P和/或S原子的化合物、一元羧酸

和二元羧酸的酯。特别适用的是邻苯二甲酸的酯如邻苯二甲酸的二异丁酯、二辛酯和二苯酯，和一苄基一丁基邻苯二甲酸酯；丙二酸酯如丙二酸二异丁酯和丙二酸二乙酯；新戊酸的烷基酯和芳基酯；顺丁烯二酸的烷基酯、环烷基酯和芳基酯；碳酸的烷基酯和芳基酯，如碳酸二异丁酯、一乙基一苯基碳酸酯和碳酸二苯酯；琥珀酸酯如琥珀酸的一乙酯和二乙酯。

其它特别适用的给电子体是通式 (1) 表示的 1, 3 - 二醚：



其中 R^{I} 和 R^{II} 是相同的或不同的，为 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_3 - \text{C}_8$ 环烷基或 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ 芳基； R^{III} 和 R^{IV} 是相同的或不同的，为含 1 - 4 个碳原子的烷基。

在公开的欧洲专利申请 EP - A - 3 6 1 4 9 3 中叙述了这类醚。

通式 (1) 表示的二醚的代表例是 2 - 甲基 - 2 - 异丙基 - 1, 3 - 二甲氧基丙烷，2, 2 - 二异丁基 - 1, 3 - 二甲氧基丙烷和 2 - 异丙基 - 2 - 环戊基 - 1, 3 - 二甲氧基丙烷。

可以按照各种方法制备上述催化剂成份，其中之一包括在使二卤化镁活化的条件下，将二卤化镁（无水的，含水量小于 1%）与钛化合物和给电子体化合物一起研磨或共研磨；然后，在 80°C 至 135°C 温度下，用过量的 TiCl_4 处理该研磨产物一次或多次，然后用烃（如己烷）反复洗涤，直到所有氯离子消失。

按照另一种方法，将无水氯化镁经过已知的预活化处理步骤，然后，与过量的溶液中含给电子体化合物的 $TiCl_4$ 进行反应。在该情况下，操作温度仍然是 $80^{\circ}C$ 至 $135^{\circ}C$ 。可以反复用 $TiCl_4$ 处理，然后用己烷或另一种烃溶剂洗涤，以消除所有痕量的未反应 $TiCl_4$ 。根据另一种方法，使 $MgCl_2 \cdot nROH$ 加合物（其中 n 一般为 $1-3$ ， ROH 是乙醇，丁醇和异丁醇）与过量的溶液中含有给电子体化合物的 $TiCl_4$ 反应。反应温度通常为 80 至 $120^{\circ}C$ 。然后将固体分离，与 $TiCl_4$ 再反应一次，然后用烃洗涤，直到消除所有痕量的未反应 $TiCl_4$ 。根据另一种方法，使醇镁和氯化醇镁（可以按 US 4 220 554 中所述方法制备该氯化醇镁）与过量的溶液中含有给电子体化合物的 $TiCl_4$ 反应，在这种情况下，仍然在前面所述的反应条件下进行操作。

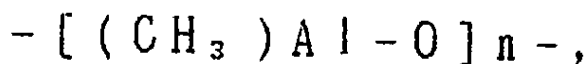
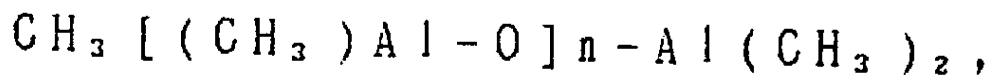
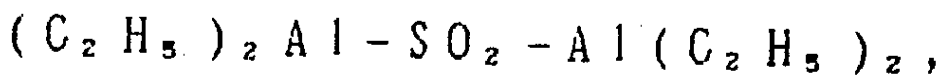
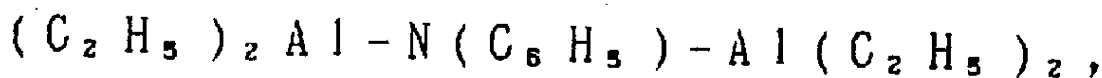
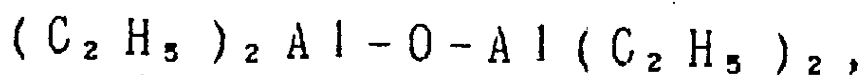
在固体催化剂组份中，相对于二卤化镁的量，以 Ti 表示的钛化合物的百分含量一般为 0.5% 至 10% （重量），固定在该固体上的给电子体化合物（内给电子体）的量为 5% 至 20% 摩尔。

可用来制备催化剂成份的钛化合物是卤化钛或烃氧基卤化钛。四氯化钛是优选的化合物。用三卤化钛、特别是 $TiCl_3 \cdot RH$ 、 $TiCl_3 \cdot ARA$ 和烃氧基卤化钛如 $TiCl_3 \cdot OC_6H_5$ 能获得令人满意的结果。

上述的反应可以导致形成活化的二卤化镁。除了刚提到的那些反应之外，在本领域中还有其它的反应可以导致活化二卤化镁的形成，该反应以除卤化镁之外的镁化合物、如羧酸镁作为起始原料。

所用的助催化剂是三烷基铝化合物、如三乙基铝、三异丁基铝、和三正丁基铝，或含两个或多个铝原子的线形或环状烷基铝化合物、

其中的这些铝原子通过O或N原子、或 SO_2 、 SO_3 或 SO_4 基团彼此键合。所说化合物的实例是：



其中 n 是1至20的数。

也可以使用 AlR_2H 和 $\text{AlR}_2\text{OR}'$ 化合物，其中 R 是含1-6个碳原子的烷基， R' 表示在一个或多个位置被取代的芳基。

一般，烷基铝化合物的用量应当使 Al/Ti 比在1至1000之间。

可以用作外给体的给电子体化合物（加入到烷基铝化合物中）包括芳香族羧酸酯（如苯甲酸烷基酯）、杂环化合物（如2,2,6,6-四甲基哌啶和2,6-二异丙基哌啶）、和特别是含至少一个 $\text{Si}-\text{OR}$ 键（其中 R 表示烃基）的硅化合物。硅化合物的一些实例是： $(\text{叔}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 和 $(\text{C}_8\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 。通式（I）的1,3-二醚也可以用作外给体，当内给体是通式（I）的1,3-二醚的一种时，可以省去外给体。

用于本发明方法的聚合物颗粒的堆积密度最好为0.3至0.6 g/cm^3 （由ASTM 1895-69，方法A测得）。

特别适合于本发明稳定剂和添加剂加入方法的优选颗粒的实例是具有上述本体密度值、并且直径为0.5至4.5 mm的球形或球体

状颗粒。优选的颗粒是那些至少有90%的颗粒直径范围在1至3.5 mm之间的颗粒。

可以用负载于上述几何形状规则的 $MgCl_2$ 上的催化剂成份制得所说的颗粒。

本发明方法可用于由连续工业生产方法或批量工业生产方法制得的聚合物。

一般，聚合反应在40℃至160℃、常压或更高的压力下进行。

下面的实施例用来说明本发明，但不限制本发明内容，这些实施例在间歇式实验室高压釜中进行。

为了评价这些实施例所得产品的某些特性，进行以下的试验：

— 颗粒变黄试验 (Pepper and salt test) 将10克稳定化的球形聚合物置于直径为9 cm的铝盘中，放入150℃强制通风的烘炉中，一旦有一个聚合物球粒变黄，即认为该试验完成。

— 炉内老化试验：将通过注模制备的、尺寸为6 × 1 × 0.1 cm的一些样品放入150℃的烘炉内。当有一个样品开始变黄，即认为试验完成。

制备催化剂成份的一般方法

用于实施例的固体催化剂成份的制备方法如下：

在惰性气氛中于配有搅拌器的反应器中加入28.4 g $MgCl_2$ 、49.5 g 无水乙醇、100 ml ROL OB / 30 凡士林油、100 ml 粘度为350 CS的硅油，将内容物加热至120℃，直到 $MgCl_2$ 溶解。然后，将该热的混合物转移到一个1500 ml 容器中，该容器配有Ultra Turrax T-45 N搅拌器、含有150 ml 凡士林油和150 ml 硅油。将温度维持在120℃，同时以3000

r p m 的转速搅拌 3 分钟。然后，将该混合物移到一个配有搅拌器、含有 1 0 0 0 m l 冷至 0 °C 的无水正庚烷的 2 升容器中。过滤回收所得的颗粒，用 5 0 0 m l 正己烷洗涤，在氮气流中逐渐加热至 1 8 0 °C，从而，使醇含量从每摩尔 $MgCl_2$ 3 摩尔醇降至 2 . 1 摩尔醇。

在 0 °C，搅拌下，将 2 5 g 如此制得的加合物转移至配有搅拌器、含有 6 2 5 m l $TiCl_4$ 的反应器中，在一个小时内将其加热至 1 0 0 °C。当温度达到 4 0 °C 时，加入足够量的邻苯二甲酸二异丁酯，使镁 / 邻苯二甲酸酯的摩尔比达到 8。

将反应器内容物在 1 0 0 °C 加热两个小时、同时搅拌，然后，使固体沉淀，将热的液体虹吸出。加入 5 5 0 m l $TiCl_4$ ，搅拌下将该混合物在 1 2 0 °C 加热一小时，停止搅拌，使固体沉淀，将液体趁热虹吸出，然后，每次用 2 0 0 m l 正己烷在 6 0 °C 洗涤该固体 6 次，然后在室温下洗三次。

实施例 1

在室温下，向配有加热夹套和磁力搅拌器的 4 升不锈钢反应器中加入悬浮于 7 0 m l 正庚烷中的 7 毫摩尔 $AlEt_3$ 和 0 . 3 5 毫摩尔苯基三乙氧基硅烷的悬浮液、和 1 5 m g 负载型 Ti 固体催化剂。

将大约 2 N / L 的足够使得到的聚合物 MFR 为 5 g / 1 0 分钟的氢加到高压釜中，最后，在升温的同时加入 1 2 0 0 g 丙烯。在 7 0 °C，将该混合物搅拌 2 小时。

两个小时后，用具有超细端网的虹吸管将液态丙烯虹吸出，并将其引入到含正庚烷的 Erlenmeyer 瓶的底部，此处，丙烯在该脂肪烃中形成气泡释放出。

在 ROTAVAPOR 中将正庚烷完全蒸发出之后，在瓶壁上出

现了粘性物质，重量为7克，具有以下特性：

- 齐聚物：4.7%
- 在25℃溶于二甲苯的分数（齐聚物除外）：23.2%
- 在25℃不溶于二甲苯的分数：3.1%
- 在125℃不溶于二甲苯的分数：25.3%
- 催化剂残余物的分析：300PPm Ti； 230PPm Mg； 23.5%Al。

由反应器中回收到442g球形聚丙烯。

该实施例表明，在液态单体中进行聚合的过程中，有相当多数量的聚合物不溶于液态单体。

实施例2

按照实施例1中所述的操作方法，在同样的设备中进行液态丙烯标准聚合试验。

反应两个小时后，在加压下向高压釜中压入10g蒸馏水，1分钟后，用一个小钢瓶，加入1.2g悬浮于约50g液态丙烯中的稳定剂混合物。该稳定剂混合物包括：

0.5g IRGANOX 1010

0.4g SANDOSTAB PEPQ

0.3g 硬脂酸钙。

将该混合物搅拌1分钟，然后，在维持搅拌下，于火焰中使高压釜闪蒸。得到500g稳定的球形聚丙烯。

将10g上面制得的稳定化的球形聚丙烯在150℃的烘炉中进行颗粒变黄试验。该试验表明样品的稳定期为7小时。

在微型挤出机中将剩余的聚合物造粒，然后，用CARVER模压机将这些球粒注模，制成1mm厚的样品。从这些样品制出两块

6 × 1 × 0.1 cm 的样品，在 150 °C 的炉中进行老化试验。经过 24 天后，有一个样品出现黄色，26 天后，另一个样品出现黄色。将两个数值平均，得到其热氧化期为 25 天。

实施例 3

按照实施例 1 中所述的方法进行标准聚合试验。两个小时后，用一个小喷雾容器向反应器内加入 5 g 四乙氧基胺 (ATMER 163)。搅拌 5 分钟，然后，按照实施例 2 中所述的方法加入 1.45 g 如下组份的稳定剂混合物：

0.2 g GOOD-RITE 3114,

0.5 g CHIMASSORB 944,

0.25 g 硬脂酸钠。

搅拌 1 分钟，高压釜放空，火焰加热除去丙烯，得到 490 g 稳定化的球形聚丙烯。

在 150 °C 炉中对样品进行热氧化试验，测得其稳定期为 10 天。

在微型挤出机中将球形聚丙烯造粒，用所得球粒的一部分制备 50 μm 厚、5 cm 宽的膜。由这种膜制备一些 3 cm 宽、50 μm 厚的条，用这些条在 W. O. M. (老化试验机) 65 中根据 ASTM 标准 2565、方法 D 进行紫外线照射试验。用测力计评价经过不同的 W. O. M. 65 照射时间的膜样品。当其抗张强度 (或断裂伸长) 值等于未照射样品的 50%，认为试验完成。被测样品的耐照射时间约为 400 小时。未经稳定化的聚乙烯样品的耐紫外线照射时间约为 50 小时。

实施例 4

按照实施例 1 所述的方法进行标准聚合试验，两个小时后，在压

力下向高压釜内压入 3 g 三乙醇胺，使反应终止，将内容物搅拌 5 分钟。

按照实施例 2 所述的方法加入 3 g 稳定剂与添加剂的混合物，其组成如下：

0.5 g I R G A N O X 1 0 1 0 ;

0.25 g S A N D O S T A B P E P Q ;

1 g 联苯亚甲基山梨醇；

0.25 g 硬脂酸钠。

将内容物再搅拌一分钟，然后，用火焰加热闪蒸丙烯。

获得 490 g 稳定化的球形聚丙烯，在 150℃ 炉中进行颗粒变黄试验。该聚丙烯的稳定期为 8 小时。

在微型挤出机中将剩余的稳定化球形聚丙烯造粒。用 CARVER 模压机将这些球粒注模，制成样品，所说样品的浊度为 27%，而未加添加剂的类似聚丙烯样品的浊度为 64%。

将 1 mm 厚的样品在 150℃ 进行炉内老化试验，测得其热氧化期为 25 天。

实施例 5

按照实施例 1 所述方法进行标准丙烯聚合试验。两个小时后，向反应器内加入 4 g 甘油使反应终止。将内容物再搅拌 3 分钟，然后，用前面实施例所述的步骤加入 2.25 g 稳定剂与添加剂的混合物，其组成如下：

0.5 g I R G A N O X 1 0 1 0 ;

0.5 g I R G A F O S 1 6 8 ;

1 g 芥酰胺；

0.25 g 硬脂酸钙。

两分钟后，将丙烯闪蒸。得到505 g球形稳定化聚合物，然后，用微型挤出机造粒。用CARVER模压机将所得球粒注模，制成1 mm厚样品。将样品在150℃炉中进行热氧化试验，表明其热氧化期为18天。

将剩余的球形制成50微米厚、5 cm宽的膜，自制得日起5天后，测量其摩擦系数（按照ASTM标准D 1894-63、方法B计算），其值为0.2，而未加芥酰胺的聚丙烯的该摩擦系数值大于2.5。