

(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91104055.2

[51] Int.Cl⁵

C08F210/16

(43) 公开日 1991年12月25日

[22] 申请日 91.6.11

[30] 优先权

[32] 90.6.12 [33] JP [31] 153484/90

[71] 申请人 日本合成橡胶株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 竹内干雄 小原雄二 加藤昌彦
大脇真文

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 刘立平

说明书页数: 16

附图页数:

[54] 发明名称 乙烯系共聚物的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种乙烯系共聚物的制造方法,其特征在于,在实质上不溶解所生成的共聚物的聚合介质中,存在载体上载有 V、Zr 及 Hf 中的至少一种过渡金属化合物及有机铝的催化剂时,使聚硅氧烷化合物共存其内,共聚乙烯和 α -烯烃,或共聚乙烯、 α -烯烃及非共轭二烯烃。此方法适用于以淤浆聚合法制造乙烯系共聚物。本发明的方法在以淤浆聚合法,存在 V、Zr 及 Hf 系催化剂在工业上制造胶状乙烯系共聚物时,可有效防止结垢 (fouling) 的发生,使连续运转成为可能。

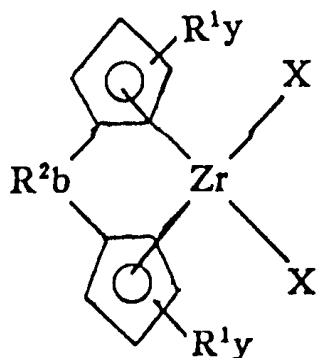
△
▽

权 利 要 求 书

1. 一种乙烯系共聚物的制造方法，其特征在于，所生成的共聚物实质上不溶解于聚合介质，在此聚合介质中，在存在载体上载有 V、Zr 及 Hf 的化合物中的至少一种过渡金属化合物及有机铝的催化剂下，使聚硅氧烷化合物共存其内，共聚乙烯和 α -烯烃，或共聚乙烯、 α -烯烃和非共轭二烯烃。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述的过渡金属化合物为 Zr 的化合物。

3. 如权利要求 2 所述的制造方法，其特征在于，所述的 Zr 化合物为由式：



表示的化合物，其中，各 R^1 分别为 C_1-C_{20} 的直链、支链或环状的烷基，或为一形成稠环系基的 C_2-C_4 的环状亚烷基； R^2 为 C_1-C_6 的直链、支链或环状的亚烷基；或为一 Si_1-Si_2 烷基取代的亚硅烷基 (Silanylene group)，或为一烷基取代的 Silaalkylene group；各 X 分别为烷基、芳基、卤化物、氢化物、或二茂锆 (zirconocene) 二聚物的氧桥 (Oxygen bridge)； y 为 2、3 或 4 的数； b 为 0 或 1 的数。

4. 如权利要求 3 所述的制造方法，其特征在于，所述的 Zr 化合物为至少一个从包括氯化二甲基硅烷基双(四氢茛基)合锆、氯化四氢茛基合锆和氯化茛基合锆中选用的化合物。

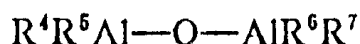
5. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的 V 的过渡金属化合物为三氟氧钒。

6. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的有机铝化合物可用由式



表示的化合物, 其中, R^1 、 R^2 及 R^3 表示为相同或不同的、碳原子数为 1—4 的烷基或烷氧基、卤原子或氢原子, 但至少一个, 更好二个是烷基。

7. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的有机铝化合物可用由式:



表示的化合物, 其中, R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 表示相同或不同的、碳原子数为 1—14 的烷基或烷氧基。

8. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的有机铝化合物为可由式



代表的矾噁烷, 其中, R^8 表示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等的碳原子数为 1—5 的烷基、 n 表示 1—40 的整数。

9. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的有机铝化合物可用由式



所代表的矾噁烷, 其中, R^8 表示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等的碳原子数为 1—5 的烷基、 n 表示 1—40 的整数。

10. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的过渡金属化合物为 Zr 化合物, 且所述的有机铝化合物包含如权利要求 8 或 9 所定义的矾噁烷作为一主要成份。

11. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述的聚硅

氧烷化合物为具有平均组份比为



的聚有机硅氧烷化合物。其中，R 为取代的或非取代的单价有机基，a 为大于 0、小于 4 的数。

12. 如权利要求 11 所述的制造方法，其特征在于，所述的平均组份比



中，a 为 -1.800—2.500 的数，优选地为 1.900—2.002。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的制造方法，其特征在于，所述的平均组份比



中，R 为甲基、乙基、丙基、乙烯基、苯基或它们的卤素取代的烃基。

14. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述的聚硅氧烷化合物的聚合度为 3—10,000，优选地为 2000—10,000。

15. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述的聚硅氧烷化合物以在聚合介质中为 0.1—5000ppm 的范围使用，优选地，以在聚合介质中为 1—500ppm 的范围使用。

16. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述的聚合介质为具有 3—5 个碳原子的烃类，如丙烯、丙烷、正-丁烷、异丁烷、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、正-戊烷、异戊烷、环戊烷或戊烯、或上述烃类的混合物。

乙烯系共聚物的制造方法

本发明涉及一种乙烯系共聚物的制造方法，更具体地说，涉及一种适于用淤浆聚合法制造乙烯系共聚物的制造方法。

作为工业上的从烯烃制造聚烯烃的制造方法，已知有溶液聚合法、淤浆聚合法及气相聚合法。使用溶液聚合法时的缺点是，为使聚合物溶于液相中以均一的反应相聚合，需要较多的能量来分离聚合物和溶剂，且其装置也变得复杂。

另一方面，使用淤浆聚合法及气相聚合法时，其优点是，由于分别在液相及气相中聚合成为固体粒状的聚合物，聚合物的分离容易，其设备也简单。不过，在这些聚合法中，须使这些固体粒子互不粘附，但在制造具有粘附性的胶状聚合物时，粒子在反应器中或运送途中互相之间、或与器壁之间产生粘附，并堆积起来，发生无法再制造聚合物的现象（结垢，fouling）。

因此，以往淤浆聚合法及气相聚合法即使对聚烯烃类，也只用于其中具有结晶性、能形成粘附性小的聚合物粒子的聚合物的制造。但在要求胶状物性、特别是使用 V、Zr 及 Hf 系催化剂作为催化剂聚合的、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯- α -烯烃非共轭二烯烃共聚物等的乙烯系共聚物的工业制造上，因长时间的连续运转会产生极为强烈的结垢(fouling)现象，而无法采用。在这些胶状共聚物的工业制造上，采用了溶液聚合法或加入大量溶剂，实质上近似于溶液聚合法的淤浆聚合法。

为防止这种聚合物粒子的粘附，已有人提出，在存在 V、Zr 及 Hf 系催化剂的情况下，聚合乙烯和 α -烯烃的胶状共聚物时，使聚合

容器内保存防静电剂的方法（特开昭 56—51164 号公报，特开昭 59—64604 号公报，特开昭 61—7307 号公报，特开昭 61—57608 号公报等）。然而，这些方法在制造结晶性强的聚合物及以小型的高压釜作间歇聚合时，是有效的，而在用 V、Zr 及 Hf 系催化剂，作工业上的长期连续运转制造胶状共聚物时，其结垢现象的防止尚不充分。

又在特开昭 60—94412 号公报中提出，存在 Ti 系列催化剂作淤浆聚合时，预先在反应器内壁或反应媒介物接触部分的表面形成聚硅氧烷化合物的覆膜层，以防止生成的胶状共聚物对壁面等的粘附。然而，与用 Ti 系催化剂的淤浆聚合比较起来，使用 V、Zr 及 Hf 系催化剂的淤浆聚合，因其生成的共聚物更为无序，且为胶状共聚物，其结垢现象的发生激烈，即使实施上面所述的方法也不能防止粒子之间的粘附，因而在工业上未能采用淤浆聚合法。另外，上述的方法还有一缺点是，需要一个在反应器内壁和反应媒介物接触部分的表面上形成聚硅氧烷的覆膜层的工序，制造成本上升。

本发明的目的在于，提供一种解决上述的先有技术的问题，在存在 V、Zr 及 Hf 系催化剂下的非均一的聚合法，特别是，提供一种工业上的、在以淤浆聚合法制造胶状乙烯系共聚物时、可有效防止结垢现象的发生，并能作连续运转的、乙烯系共聚物的制造方法。

本发明者们鉴于上述问题，精心研究的结果，发现由在 V、Zr 及 Hf 系的载体催化剂的存在下，及由在聚合系统内使聚硅酮共存其内，可大幅减少结垢现象，并能连续运转，从而达到了本发明。

本发明在于提供了一种乙烯系共聚物的制造方法，其特征在于，所生成的共聚物实质上不溶于聚合介质，在此聚合介质中，在载体上载有 V、Zr 及 Hf 中的至少一种过渡金属化合物及有机铝的催化剂的存在下，使聚硅氧烷化合物共存其中，对乙烯和 α -烯烃、或乙烯及 α -烯烃与非共轭二烯烃进行共聚。

本发明中所用的 α -烯烃可举出：丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1等。

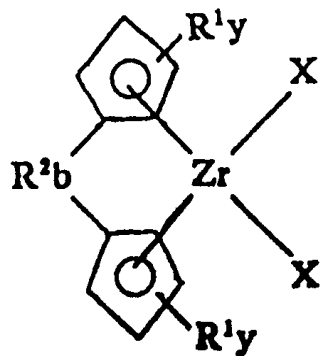
本发明中所用的非共轭二烯烃可举出有：1,4-己二烯、双环戊二烯、甲基环戊二烯、乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、异丙烯基降冰片烯等

本发明的乙烯类共聚物系在实质上不溶所生成的共聚物、碳原子数为3—5的烃的聚合介质中，在存有载体催化剂及聚硅氧烷化合物的共存下，由淤浆聚合法制得。

上述碳原子数为3—5的烃类有：丙烯、丙烷、正-丁烷、异丁烷、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、正-戊烷、异戊烷、环戊烷、戊烯类等。这些烃类即可单独使用，也可混合使用。并且，只要以上述烃类为主要成份也可掺有正-己烷、甲苯等溶剂。

上述载体催化剂系将V、Zr及Hf中的至少一种过渡金属化合物及有机铝承载于微粒状载体上，用作固体催化剂。或可在可形成与固体催化剂粒子有关的聚合物的条件下将载体催化剂进行予聚合，用作以聚合物包覆的预聚体。

过渡金属化合物用V、Zr及Hf中至少一种化合物，例如，所述的Zr化合物有由式



表示的化合物，其中，各R¹分别为一个C₁-C₂₀的直链、支链或环状的烷基，或为一个形成稠环系基的C₂-C₄的环状亚烷基；R²为C₁-C₆的直

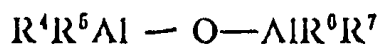
链、支链或环状的亚烷基，或为一个 $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ 烷基取代的亚硅烷基 (Silanylenc group)，或为一个烷基取代的 Silaalkylenc group；各 X 分别为烷基、芳基、卤化物、氢化物、或二茂锆 (zirconocene) 二聚物的氧桥 (Oxygen bridge)；y 为 2、3 或 4 的数；b 为 0 或 1 的数。如，氯化二甲基硅烷基双(四氢茛基)合锆、氯化四氢茛基合锆和氯化茛基合锆等中的至少一种。所述的 V 的化合物有三氟氧钒。其中，优先选用 Zr 系列化合物。

作为有机铝化合物可用由通式，



(式中， R^1 、 R^2 及 R^3 表示为相同或不同的、碳原子数为 1—14 烷基或烷氧基、卤原子或氢原子。但，至少一个、更好二个是烷基) 代表的化合物，

和由通式：



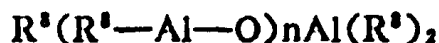
(式中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 表示相同或不同的、碳原子数为 1—14 的烷基或烷氧基) 代表的化合物等。

作为这些具体的例子，可以举出例如：三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三辛基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二乙基铝、乙氧基二乙基铝、乙基铝的倍半氯化物、二氯化乙基铝、双(二乙基铝)氧化物等。

另外，也可用由通式



(式中， R^8 表示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等的碳原子数为 1—5 的烷基、n 表示 1—10 的整数) 代表的化合物，和由式



(式中的 R^8 与上述同) 所代表的化合物的矾噁烷 (アルモキサン)

这些有机铝化合物可单独、也可混合使用。另外，也可添加适于各过渡金属的活性促进剂、变性剂等。

作为微粒状载体，可使用粒径为 10—300 μm 的颗粒状或微粒状的无机或有机化合物。

作为无机载体，最好用多孔氧化物，具体地可举出 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 SiO_2 — MgO 、 SiO_2 — Al_2O_3 、 SiO_2 — TiO_2 、 SiO_2 — V_2O_5 、 SiO_2 — Cr_2O_3 、 SiO_2 — TiO_2 — MgO 等，这些氧化物也可合用。其中，优先选用从 SiO_2 及 Al_2O_3 中选用的至少一种成份为主成分的载体。

作为有机载体，可举出粒径为 10—300 μm 的有机化合物的颗粒状及微粒状固体。此有机化合物可用以乙烯、丙烯、1-丁烯等的 α -烯烃为主成分的（共）聚物、以乙烯基环己烷或苯乙烯为主成分的（共）聚物。

本发明所用的聚硅氧烷化合物共存于聚合反应系统内，以防止乙烯系共聚物的粘附。该聚硅氧烷化合物使用具有平均组份比为



（不过，其中 R 为取代的或非取代 1 价的有机基、例如，甲基、乙基、丙基、乙烯基、苯基或它们的卤取代烃基，又 a 为大于 0、小于 4 的数，优选 1.800—2.500，特别优选地为 1.900—2.002）的聚有机硅氧烷。聚硅氧烷化合物主要是直链状的化合物，但其一部分也可以形成支链状或三维结构，或是均聚物、共聚物及它们的混合物。具有上述平均组份比的聚有机硅氧烷的聚合度最好为 3—10,000，而 2,000—10,000 时，可减少加工产品时放空的发生，则更好。

具有上述平均组份比的聚有机硅氧烷的分子链末端最好以三甲基甲硅烷基、二甲基乙烯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等封端，以三甲基甲硅烷基进行封端时，其对聚合活性的不良影响最少，故更理想。

对聚硅氧烷化合物的分子量虽无特别限制，但从固体分离或淤浆清洗等的操作容易，又可防止聚硅氧烷混入制得的聚合物，以及从再利用分离了的聚硅氧烷等角度考虑，最好使用可溶于聚合介质的聚硅氧烷化合物。

作为将聚硅氧烷添加入反应器的方法无特别限制，只要能使其均匀分散于聚合液中即可。而如硅酮油那样的液状物即可直接投入，也可混于任一种聚合供给液供给。又如生橡胶那样流动性差的反应物可以或是溶于溶剂、或是预先溶于任一种聚合供给液以与硅酮油一样的供给方法供给。

聚硅氧烷化合物最好在聚合介质中为 0.1—5,000ppm 的范围使用，更好的使用范围为 1—500ppm。又，对于生成的共聚物量的使用范围最好为 1—50,000ppm，更好的是 1—5,000ppm。聚硅氧烷的添加量越多，其防止粘附的效果也越大，但添加量过多则对聚合反应产生影响。除此之外，因其混存于共聚物中对共聚物质量产生不良影响，所以最大添加量应根据相应于制品用途的聚硅氧烷的容许残留量，又在设有聚硅氧烷的去除设备时，根据其去除能力而定，该清洗设备可利用为去除共聚物中的残留催化剂、副物质、未反应单体等而一般设置的设备。其最少添加量相应于制造的聚合物的粘附性而决定。

实施例

以下，由实施例详细说明本发明，但本发明并不限于下面的实施例。

实施例中的共聚物的乙烯含量、碘价及生橡胶辊加工性的评价以下述方法测定。

(1) 乙烯含量

用 NMR 求得乙烯- α -烯烃共聚物的组份比，以红外分析作成标准曲线，根据此标准曲线求得共聚物的组份。

(2) 碘价

以红外分光法测定共聚物中的双重结合量求得碘价。

(3) 生橡胶辊加工性试验

将共聚物(生橡胶)250g包卷于辊筒温度为 $100^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、轧点宽为0.4mm的6英寸辊筒上,由包卷至紧密所需时间的长短及其包卷状态的紧密与否,评价生橡胶辊筒加工性为“优”或“劣”。

另,实施例中所用的催化剂以下述方法制得。

1)SZ 催化剂的制造

在充分干燥之后作氮气清洗的5升可分烧瓶中,加入在 800°C 下加热4小时除去水份的Davison 948 硅胶(富士 Davison 公司制)100克,再加入以甲苯在铝中以1摩尔/升调制成的甲基碲噁烷溶液(Ethyl corporation 公司制)200毫升,在 80°C 下以转速600转/分搅拌1小时,其后减压蒸发甲苯得干燥了的粉末。

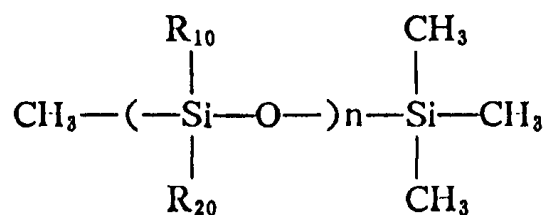
将所得粉末80克加入3升的可分烧瓶中,再加入干燥了的戊烷1400毫升。再以600转/分边搅拌,边加入溶于干燥的甲苯120毫升的氯化二甲基硅双(四氢茛基)合钻1.6克,继续在室温下搅拌15分钟。接着,以水浴冷却烧瓶,同时以240毫摩尔/分的速度将乙烯气加入烧瓶30分钟作予聚合,过滤所得淤浆,用干燥了的戊烷1200毫升三次清洗所得固体,干燥后得246.8克予聚合了的固体催化剂(以下,将此催化剂称为“SZ 催化剂”。)

2)SV 催化剂的制造

在充分干燥之后作氮气清洗的5升可分式烧瓶中,加入在 400°C 下加热10小时除去水份的Davison 952 硅胶(富士 Davison 公司制)683克,加入己烷作成4升淤浆。再以600转/分的转速边搅拌,边将以己烷溶剂调制成的3摩尔/升的一氯化二乙基铝溶液212.7毫升作35分钟滴入。其后以150转/分的转速继续搅拌2小时。接着再次将转速提高至600转/分,作20分钟滴加入用己烷溶液调制成的

2 摩尔/升的三氟氧钒 127.6 毫升,再继续搅拌 30 分钟。然后,在氮气流中蒸发淤浆中的己烷,得每 1 克硅胶中含一氯化二乙基铝 1 毫摩尔及三氟氧钒 0.4 毫摩尔的、干燥的可自由流动的粉末(以下,将以催化剂称作“SV 催化剂”)。

实施例中所用的硅酮为由通式



表示的、列示如下的硅酮 A、B、C、D、B₁、B₂、B₃、B₄ 及 B₅, 分别将其溶于当量己烷,配制成 3%(重量),再以干燥氮气吹泡作脱气、脱水后作为含水量 5ppm 以下使用。

- A: 二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷的共聚物(摩尔比 90/10)
聚合度 = 约 5000
- B: 二甲基硅氧烷的均聚物
聚合度 = 约 5000
- C: 二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷的共聚物(摩尔比 99/1)
聚合度 = 约 5000
- D: 二甲基硅氧烷/甲基-1,1,1-三氟丙基硅氧烷的共聚物
(摩尔比 90/10) 聚合度 = 约 5000
- B₁: 二甲基硅氧烷的均聚物
粘度 = 500,000cSt
- B₂: 二甲基硅氧烷的均聚物
粘度 = 100,000cSt
- B₃: 二甲基硅氧烷的均聚物
粘度 = 10,000cSt
- B₄: 二甲基硅氧烷的均聚物
粘度 = 1,000cSt
- B₅: 二甲基硅氧烷的均聚物
粘度 = 100cSt

实施例 1

在带套层的 3 升高压釜上设置搅拌叶片、温度计、压力计、添加

剂及催化剂的供给管、乙烯吹入管及氢气吹入管，以氮气充分清洗后干燥。将 0.1 克的三乙基铝 (TEAL) 以当量己烷稀释后作为有机铝注入该高压釜的催化剂供给管，接着将硅酮 B0.04 克以当量己烷稀释后注入，再注入干燥的丙烯液 450 克，全部装入高压釜中。再将氢气充填入容量为 70cc 的小型容器，通气使此容器的压力差降至 $7\text{kg}/\text{cm}^2$ 之后，通过流量计注入乙烯 300NL。高压釜的温度由外套层保持在 35°C 。

接着，添加 0.3 克的 SZ 催化剂开始共聚。聚合时的温度由控制套层的冷却量来保持一定。聚合开始 30 分钟后加入少量的甲醇使聚合反应停止。然后，将高压釜渐渐减压，除去乙烯、丙烯及氢，打开釜观察反应物对器壁的粘附和聚合物的形状。

观测发现，无对壁面、搅拌叶片的块状粘附，且所得聚合体为球状粒子状态。所得共聚物的特性示于表 1。

实施例 2

除在实施例 1 中，不进行三乙基铝和硅酮的予混合，而分别单独供给之外，其它与实施例 1 同样的方法聚合共聚物。又与实施例 1 同样观察了聚合物的形状，发现无对壁面、搅拌叶片的粘附，又所得的聚合体呈球状粒子状态。所得共聚物的特性示于表 1。

实施例 3—11

除了在实施例 1 中，装入量分别如表 1 所示之外，其它以与实施例 1 同样的方法得一共聚物，并同样地对其共聚物的形状及特性作了调查，其结果示于表 1。

比较例 1—4

除了在实施例 1 中，不用硅酮 (比较例 1、2)，或取代硅酮而使用了磺基琥珀酸二辛基铝及 STADIS 450 (比较例 3、4)、其装入量分别示于表 1 之外，分别以实施例 1 同样方法得共聚物，并同样观察共聚物的形状及特性，其结果示于表 1，发现，所得共聚物皆为块

状，并粘附于内壁面及搅拌叶上。

又，STADIS 450 为杜邦公司产品，由

甲苯 66%(重量)

作为在 30℃下甲苯中的 0.5%(重量) 溶液测定，具有 0.05 的固有粘度的 1-癸烯和二氧化硫的 1:1 共聚物

13.3%(重量)

N-脂-1,3- 二氨基丙烷和表氯醇的

1:1.5 摩尔比的反应生成物 13.3%(重量)

十二烷基苯磺酸 7.4%(重量)

组成的物质。

实施例 12

除了在实施例 1 中，使用 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)，其装入量如表 1 所示之外，其它以与实施例 1 同样的方法得一共聚物。ENB 是在以予先简单蒸馏作精制脱水后使用，在注入乙烯 300NL 后加入。与实施例 1 同样，观察共聚物对器壁的粘附及形状，其结果，无对壁面、搅拌叶的粘附，所得聚合体为球状粒子状态。所得共聚物的特性示于表 1。

比较例 5

除了在实施例 12 中不同硅酮之外，其它以与实施例 12 同样的方法得一共聚物，并同样作共聚体的形状及特性的调查，其结果示于表 1。所得的共聚物成块状，粘附于内壁面及搅拌叶上。

实施例 13、14

除了在实施例 1 中，聚合温度改为 40℃，且氢的添加量、乙烯的添加量分别作为表 1 所示的装入量之外，其它以与实施例 1 同样的方法得共聚体，同样调查其共聚物形状及特性，结果示于表 1。

实施例 15

将干燥的丙烯 800 克装入实施例 1 所用的 3 升高压釜，使釜内

温度保持在 30℃ 的同时，通入乙烯气体至 18.4kg/cm²，再通入氢气至 21.4kg/cm²。

接着，由催化剂供给管供给以当量己烷稀释的一氯化二乙基铝 2 毫摩尔和硅酮 B0.04 克供至高压釜。再由催化剂供给管以钒原子供给 0.08 毫摩尔的 SV 催化剂使开始聚合反应。聚合反应开始一分钟后，将用当量己烷稀释的全氯代巴豆酸丁基 0.08 毫摩尔加入高压釜。聚合温度以控制套层的冷却量保持在 30℃。聚合反应开始后 40 分钟，添加少量的甲醇使聚合反应停止。

所得聚合体重 75 克，含 65% (重量) 的乙烯、门尼粘度为 ML₁₊₄(100℃)90，未见有聚合物对壁面及搅拌叶的粘附，共聚物为粒状。

比较例 6

除在实施例 15 中，不用硅酮之外，其它以与实施例 5 同样的方法得一共聚物。所得的共聚体重 52 克，含 63% (重量) 的乙烯，门尼粘度为 ML₁₊₄(100℃)93，有 36 克的共聚体成块粘附壁面及搅拌叶。

实施例 16—21

使用一带套层的 100 升容量的反应器，在有 SZ 催化剂存在下，分别以示于表 2 的装入量进行乙烯—丙烯的连续聚合。

对反应器的原料的供给系将丙烯按 35 升/小时与所定量 (反应器内气相部分的乙烯/丙烯的摩尔比为 2.5—2.6 的量) 的乙烯混合，冷却至 -10—-5℃，并将其与氢、TEAL 及硅酮在管道中混合后供给。SZ 催化剂作成悬浮于 EPDM 的当量乙烷溶液的淤浆，直接以泵注入反应器。聚合温度以调节反应器的套层的致冷剂的温度保持在 35℃。进行连续聚合 2—4 天后，停止供给催化剂，注入水使聚合停止，将反应器内的淤浆全部取出，打开反应器调查共聚物的粘附情况及共聚物的特性。其结果示于表 2。每个实施例都可连续进行极为稳定的运转，其粘附率为 6% 以下，是少量的。此外，粘附率由

下式求得：

$$\frac{\text{粘附于器壁的聚合物量}}{\text{整个聚合物量}} \times 100 = \text{粘附率} \%$$

实施例 22

除了在实施例 16 中，将硅酮预先混合于 SZ 催化剂中后作添加外，其它与实施例 16 同样得一共聚物，调查该共聚物的粘附率及特性，其结果示于表 2。

比较例 7—8

除在实施例 16 中，不添加硅酮（比较例 7,8）之外，其它与实施例 16 同样进行聚合，在这两个例子中，运转开始后不久，即均出现搅拌机的振动及动力的上升，因无法进行 20—30 小时的运转，故不得不停止。其粘附率在 60% 以上，其状态已处于不可能进行实质上的工业的制造。所得共聚物特性示于表 2。

比较例 9—11

除了在实施例 16 中，取代硅酮而分别供给磺基琥珀酸二辛基钠、正-己烷及 STADIS 450 以 1 克/小时、600 克/小时及 1 克/小时之外，其它与实施例 16 同样进行聚合，在这些例子中，运转开始后不久均即出现搅拌机的振动及动力的上升，因无法运转 20—40 个小时，故不得不停止。其粘附率为 20% 以上，其状态已不可能进行实质上的工业制造。所得共聚物特性示于表 2。

实施例 23

除了在实施例 16 中，用了 ENB，其用量示于表 2 外，其它与实施例 16 同样作连续聚合得一共聚物。对反应器内原料的供给系将丙烯按 35 升/小时与所定量的乙烯混合后，冷却至 -10—-5℃，再按以下顺序混合氢、ENB，而后，在配管中混合 TEAL 及硅酮 B 后供给。

进行了 2 天的连续聚合之后，停止供给催化剂，注入水使聚合反应停止，取出内部所有的淤浆，打开后与实施例 16 同样调查粘附

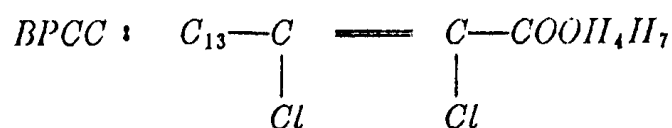
情况及粘附率。其结果示于表 2。可见，可进行极为稳定的运转，其粘附率为 2%，是少量的。又对本实施例所得的共聚物的生橡胶辊筒的加工性作调查的结果，其评价为“优”。

比较例 12

除了在实施例 23 中，不添加硅酮外，其它与实施例 23 同样作连续运转，但由于激烈的粘附，短时间内即发生停机（闭塞）的问题。调查在本实施例所得共聚物的生橡胶辊筒加工性，其结果为“优”。

实施例 24

对附套层的 45 升容量反应器，连续添加丙烯 30 升/小时、所定量的乙烯、DEAC（氯化二乙基铝）24.4 毫摩尔/小时、SV 催化剂 10 毫摩尔/小时、再连续添加作为活性促进剂的 BPCC（结构式如下）3.0 毫摩尔/小时及硅酮 B0.5 克/小时，以进行连续聚合。



聚合温度由调节套层的致冷剂流量及调节自动喷射的冷却量，保持在 30℃。均聚物组份的调节系调节乙烯的供给量以使反应器气相部的乙烯/丙烯比保持一定，分子量的调节系调节氢供给量以使反应器气相部的氢浓度保持一定。所得共聚物的丙烯含量为 27—29%（重量），门尼粘度为 $\text{ML}_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C})30-40$ 。

连着进行 3 日的连续聚合之后，停止供给催化剂，注入水使聚合停止，取出内部所有淤浆，打开调查共聚物的粘附情况及粘附率，其结果仍可进行极为稳定的运转，粘附率为 5%，是少量的。

比较例 13

除了在实施例 24 中，不添加硅酮之外，其它与实施例 24 同样，得一共聚物。所得共聚物的丙烯含量为 25—28%（重量），门尼粘度为 $\text{ML}_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C})30-50$ 。

开始运转后不久，即出现搅拌机的振动及动力的上升，因无法进行 30 小时的运转而不得不停机。粘附率 50%，其状况不可能进行实质上的工业制造。

比较例 14

除了在实施例 24 中，取代硅酮而连续添加磺基琥珀酸二辛基钠 1.0 克/小时之外，其它与实施例 24 同样作连续运转。所得共聚物的丙烯含量为 24—26% (重量)，门尼粘度为 $ML_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C})$ 平均约 20。

开始运转后 2 天，即出现搅拌机的振动及动力的上升，因无法运转而不得不停止。粘附率为 15%。

根据本发明的制造方法，在对用 V、Zr 及 Hf 系列催化剂制造胶状乙烯共聚物时所发生的结垢室，可在几乎不影响催化剂的聚合活性及生成的聚合体的物性等，且不会在反应器内壁等上形成聚硅氧烷的覆膜层的情况下，加以防止。因而，使来因结垢现象的存在而实际上不可能的、以用 V、Zr 及 Hf 系催化剂的淤浆聚合法，在工业上制造胶状乙烯共聚物成为可能。又由于不必在反应器内壁等上形成聚硅氧烷的覆膜层，且由于实际上无需因结垢的发展而停止运转，和拆卸反应器及作清洗工，大大地提高了制造厂家的生产效率及经济性。

表 1

	装 入 量					聚 合 结 果						
	硅酮(g) 种类 添加量	CF ⁻¹ NL	CF ⁻¹ g	H ₂ kg/cm ²	ENB ml	TEAL g	催化剂 g	C ₃ 含量 g	重量 %	粘度 ML ₁₊₁ ¹⁰⁰ °C	球价	粘附状况
实施例 1	B	0.04	300	450	7	0	0.1	0.3	61.7	0	0	不粘附、粒状
实施例 2	B	0.04	300	450	7	0	0.1	0.3	60	51.5	0	不粘附、粒状
实施例 3	B	0.08	300	450	7	0	0.1	0.3	40.6	0	0	不粘附、粒状
实施例 4	C	0.04	300	450	6	0	0.1	0.3	57.5	32.4	0	不粘附、粒状
实施例 5	A	0.04	300	450	6	0	0.1	0.3	60	27.6	0	不粘附、粒状
实施例 6	D	0.04	300	450	6	0	0.08	0.3	23	25.7	0	不粘附、粒状
实施例 7	B1	0.04	300	450	6	0	0.08	0.3	87.2	29	0	不粘附、粒状
实施例 8	B2	0.04	300	450	6	0	0.08	0.3	64	55.8	0	不粘附、粒状
实施例 9	B3	0.04	300	450	6	0	0.08	0.3	45.5	60.6	0	不粘附、粒状
实施例 10	B4	0.04	300	450	6	0	0.08	0.3	31	31	0	不粘附、粒状
实施例 11	B5	0.04	300	450	6	0	0.1	0.3	50.3	0	0	不粘附、粒状
实施例 12	B	0.04	300	450	5	15	0.08	0.3	40	27	15	不粘附、粒状
实施例 13	B	0.04	40	450	0.5	0	0.1	0.3	50	68.5	0	不粘附、粒状
实施例 14	B	0.04	125	450	5	0	0.1	0.15	75	43	0	不粘附、粒状
比较例 1	无添加		300	450	6	0	0.1	0.3	74	23.9	0	有粘附、炭状
比较例 2	无添加		300	450	6	0	0.08	0.3	52	0	0	有粘附、炭状
比较例 3	*1		300	450	5	0	0.08	0.3	50	26.9	0	有粘附、炭状
比较例 4	*2		300	450	6	0	0.08	0.3	52	0	0	有粘附、炭状
比较例 5	无添加		300	450	5	15	0.08	0.3	50	26.9	15	有粘附、炭状

*1 添加磺基琥珀酸二辛基铝 0.04 克。

*2 添加 STADIS450 0.04 克。

表 2

	装入量		聚合结果							记事		
	硅酮(g)	ENB g/h	TEAL g/h	催化剂 g/h	得率 kg/h	C ₃ 含量 重量%	粘度 ML ₁₊₁ ¹⁰⁰ °C	碘价	运转时间 hr		粘附率%	
	种类	添加量	粘附量/聚合量									
实施例 16	A	2	0	5.5	1.0	1.4	28	85	0	54	6	
实施例 17	B	2	0	3.3	0.6	0.9	27	80	0	95	3	
实施例 18	B	1	0	5.5	1.0	0.7	24	28	0	240	6	
实施例 19	B	0.5	0	3.0	0.4	0.9	27	75	0	54	5	
实施例 20	C	1	0	3.3	0.6	0.9	27	82	0	48	3	
实施例 21	B2	1	0	3.3	0.6	0.9	27	85	0	48	4	
实施例 22	A	1	0	2.75	0.5	0.7	26	85	0	48	5	混合于催化剂
实施例 23	B	2	400	5.5	1.0	0.7	27	90	15	54	2	
比较例 7		无添加	0	2.75	0.5	0.9	27	85	0	30	60	因堵塞而停止
比较例 8		无添加	0	5.5	1.0	0.8	24	35	0	20	84	因堵塞而停止
比较例 9	* 1		0	5.5	1.0	0.7	26	40	0	24	40	因堵塞而停止
比较例 10	* 2		0	5.5	1.0	0.9	27	85	0	40	20	因堵塞而停止
比较例 11	* 3		0	5.5	1.0	0.8	24	35	0	20	35	因堵塞而停止
比较例 12		无添加	400	5.5	1.0	0.7	26	85	15	24	40	因堵塞而停止

* 1 以 1 克/小时供给磺基琥珀酸二辛基钠。

* 2 以 600 克/小时供给正-己烷。

* 3 以 1 克/小时供给 STADIS450。