



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94109533.9

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1995 年 11 月 15 日

C08F210/16

[22]申请日 94.6.27

[30]优先权

[32]93.6.28 [33]US[31]083,911

[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 K·J·卡恩

X·L·白

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

C08F 4/52

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 乙烯/丙烯共聚物橡胶

[57]摘要

一种方法, 它包括将一种含有乙烯, 丙烯及任意的一种二烯的混合物, 在聚合反应条件下与催化剂体系相接触, 该催化剂体系包括:

(a)一种催化剂前体, 它是单独的或者是预聚物形式, 由钒(乙酰基丙酮)₃所组成;

(b)任意的该前体用载体;

(c)由三烷基铝组成的助催化剂; 及

(d)促进剂, 它是具有至少 3 个碳原子和至少 6 个卤素原子的饱和和不饱和脂肪族卤代烃, 或一种卤代烃基取代的芳族烃, 其中, 卤代烷基取代基具有至少 3 个卤素原子。

(BJ)第 1456 号

1. 一种方法,该方法包括在聚合反应条件下,将一种含有乙烯,丙烯和任意的二烯的混合物与催化剂体系相接触,该催化剂包括:

(a) 催化剂前体是单独的或者是预聚物形式,由钒(乙酰基丙酮)₃组成;

(b) 任意的该前体用的载体;

(c) 一种由三烷基铝所组成的助催化剂;及

(d) 促进剂,它是一种饱和或不饱和的具有至少3个碳原子及至少6个卤素原子的脂肪族卤化碳,或者是卤代烷基取代的芳族烃,其中,卤代烷基取代基具有至少3个卤素原子。

2. 根据权利要求1所定义的方法,其中,促进剂与助催化剂的摩尔比是在大约0.1:1至大约2:1的范围。

3. 根据权利要求1所定义的方法,该方法在流化床中在气相中进行。

4. 根据权利要求1所定义的方法,其中,助催化剂是三乙基铝。

5. 根据权利要求1所定义的方法,其中,促进剂是全氯丙烯。

6. 根据权利要求1所定义的方法,其中,促进剂是八氯代丙烷。

7. 一种方法,它包括将乙烯,丙烯,及任意的一种二烯,在聚合反应条件下,在流化床中,气相,与催化剂体系相接触,该催化剂体系包括:

(a) 一种催化剂前体,为单独的,或者是预聚物形式,由钒(乙酰基丙酮)₃所组成;

- (b) 一种该前体用的二氧化硅载体;
- (c) 一种由三乙基铝组成的助催化剂; 及
- (d) 一种由全氯代丙烯或八氯代丙烷组成的促进剂;

其中, 在该方法中所导入的助催化剂的量, 相对于流化床中每百万份聚合物重量, 为大约1000至大约10,000份。

8. 一种制备均相聚乙烯的方法, 它包括将有乙烯及一种或多种的其它的 α -烯烃的混合物, 在聚合反应条件下, 与催化剂体系相接触, 该催化剂体系包括:

(a) 一种催化剂前体, 为单独的或者是预聚物形式, 由钒(乙酰基为酮)₃所组成;

(b) 任意的, 该前体用载体;

(c) 一种由三烷基铝组成的助催化剂; 及

(d) 促进剂, 它是一种饱和或不饱和的脂肪族的具有3个碳原子和至少6个卤素原子的卤化碳, 或者为卤代烷基取代的芳族烃, 其中, 卤代烷基取代基具有至少3个卤素原子。

9. 根据权利要求1所定义的方法, 其中, 促进剂与助催化剂的摩尔比在大约0.1:1至大约2:1的范围。

10. 根据权利要求8所定义的方法, 该方法在流化床气相中进行。

乙烯/丙烯共聚物橡胶

本发明涉及包括乙烯/丙烯共聚物 (EPMS) 和乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物 (EPDMs)、一般具有结晶含量小于大约15%(重量)的乙烯/丙烯共聚物橡胶 (EPRs) 及其制备方法。

该EPRs是弹性共聚物 and 三元共聚物, 它们被用来作为例如软管, 管材, 电线及电缆, 衬垫, 及单层屋顶材料。它们通常与填料、油类、加工助剂及稳定剂配料而成, 并将该聚合物在促进剂存在下与硫, 或者与硫及一种有机过氧化物如过氧化二枯基相结合进行反应而被硫化。

目前, 这些聚合物通常是用可溶性的钒催化剂以溶液和淤浆方法进行工业制备。这些方法进行起来很昂贵, 需要除去溶剂和蒸汽汽提步骤, 此外, 这些溶液催化剂在流化床中不能提供满意的颗粒形态。因此, 需要改进这些方法, 并且, 特别是, 需开拓气相方法来制备相同的产品, 由于其产生二次处理费用小 (post- reaction, Cost) 成本小, 因而更经济为人们所注目。

在气相方法中, 为了制备EPRs而选择和催化剂之一已被公开于美国专利4,508,842中, 该催化剂是对于生产聚乙烯的有用的几种常用催化剂的一种, 它是工业上有用的一种催化剂, 它不仅能用于制备具有良好性质的聚乙烯类, 而且也能成功地用来制备EPRs。

通常, 在上述美国专利中所公开的催化剂包括了一种催化剂前

体;一种促进剂如氯仿;及一种三异丁基铝助催化剂,该催化剂前体是三氯化钒和一种电子给予体的反应产物,该前体用含改性剂的铝进行反应并浸渍到二氧化硅载体上。该催化剂能使产品具有良好的颗粒形态,但是整个产品性能不好,例如,用该催化剂制备的EPRS表现出其硫化性能不好,并且含有大量高温结晶度。据信这是由于丙烯的不良分布的结果,在制备EPDMs的情况下,二烯的分布也不好。分别用助催化剂和促进剂进行调节,发现可以改进丙烯的分布和降低高温结晶度,但是,在硫化中,只能勉强达到改进程度。

因此,本发明的目的在于提供一种方法,优选的是气相方法,用该方法,制备具有高硫化性能的EPRS,而且,也可以成功的用于制备聚乙烯。本发明的其它目的和优点通过下文将会更加明确。

根据本发明,上述目的通过制备EPRS的方法达到,该方法包括:在聚合反应条件下,将一种包括乙烯,丙烯及任选的某种二烯的混合物与催化剂体系相接触,该催化剂体系包括:

- (a) 催化剂前体,为单独的或预聚物形式,由钒(乙酰基丙酮)₃所组成;
- (b) 任意的,所述前体用的一种载体;
- (c) 由三烷基铝组成的一种助催化剂;及
- (d) 一种促进剂,它是一种饱和或不饱和脂肪族的具有至少三个碳原子及至少6个卤素原子的卤化碳或卤代烷基取代的芳族烃,其中,该卤代烷基取代基具有至少3个卤素原子。

该催化剂前体是钒(乙酰基丙酮)₃,它是一种已知的用通常方法制备的具有一个钒阳离子和三个烯醇的阴离子的化合物,优选的可以是三乙酰基丙酮钒。

如上述所指出的,载体可以是任选的,如果使用载体时,该载体可以是无机或有机物,例如二氧化硅,氧化铝或聚合物,但是,二氧化硅是优选的,聚合物载体的实例是多孔交联的聚苯乙烯和聚丙烯,典型的二氧化硅或氧化铝载体是固体、颗粒状,多孔材料,它们对聚合反应来说基本上是惰性的。它们作为干粉来使用,其平均颗粒大小为大约10至大约250微米,优选的为大约30至大约100微米;表面积为至少200米²/克,优选的为至少大约250 米²/克;及孔径大小为至少大约100埃,优选的是至少大约200埃。一般,所使用的载体的量是使每克载体应提供大约0.1克大约1.0毫摩尔的钒,优选的是每克载体应提供大约0.4克大约0.9毫摩尔的钒。上述催化剂前体浸渍到二氧化硅载体中可以通过将前体与硅胶在惰性溶剂中混合,然后在减压下除去溶剂来完成。

喷雾干燥方法可以用于产生良好成型的催化剂前体,它含有少量的或者不含有二氧化硅或其它的无机物固体含量物。

该助催化剂由三烷基铝组成,它具有的分子式为 AlR_3 ,其中,每个R分别为具有1至14个碳原子的烷基。适宜的三烷基铝可用下列化合物来举例说明:三异丁基铝,三己基铝,二-异丁基己基铝,异丁基二己基铝,三甲基铝,三乙基铝,三丙基铝,三异丙基铝,三-正一丁基铝,三辛基铝,三癸基铝及三-十二烷基铝。该助催化剂可以以相对于催化剂体系中的每克原子钒,以大约10至大约500 摩尔的助催化剂的量存在于催化剂体系中,而优选的是以相对于每克原子钒催化剂,以大约30克至大约150 摩尔的助催化剂的量而掺入催化剂体系中,在流化床方法中,该助催化剂可以以相对于在流化床中存在的每百万份(ppm)重量的树脂,以大约1000至大约10,000 份的重

而导入, 而优选的量相对于每百万份的树脂为大约1500 至大约5000份的量。在流化床中存在的树脂包括开始存在于流化床中的树脂及反应得到的树脂,即在反应器中存在的树脂。相对于每摩尔的助催化剂可以使用大约0.01至大约10摩尔,优选的为大约0.1 至大约2摩尔的促进剂。

该促进剂可以是饱和脂肪族卤化碳,它具有的分子式为 $C_3(X)_a(F)_b(H)_c$,其中,每个X分别为氯,溴或碘;a是6至8的整数;b和c是由0至2的整数;a+b+c等于8。这些卤化碳促进剂的实例是六氯代丙烷,七氯代丙烷和八氯代丙烷。这些饱和的卤代碳促进剂在美国专利4,892,853中被叙述。另外,促进剂也可以是不饱和脂肪族卤化碳,例如,全氯代丙烯或任何不饱和的具有连接在 $C=C$ 基上的 CX_3 基团的卤化碳,其中,每个X分别为氯、溴或碘,或卤代烷基取代的芳族烃,其中,卤代烷基取代基具有至少3个卤素原子,例如,三氯代甲苯和三氯代二甲苯。另外,该卤素可以是氯、溴,或碘。在卤化碳或卤代烷基取代基中的碳原子的数目可以是1至14,在卤化碳或芳族烃中苯环的数目可以是1至3,优选的是1。

如上所述,如果需要,该催化剂前体可以浸渍到载体中,在任何情况下,该催化剂前体不管具有或不具有载体,都要经干燥的、它可以以载体形式、可以以溶解于溶剂中的液体加料形式,或者以喷雾干燥形式而导入到聚合反应器中。该前体一般在间断法中在加入共聚单体之前加入,或者在连续法中连续加入。助催化剂和促进剂最好分别的以纯形式或在惰性溶剂(例如异戊烷)中作为溶液形式在开始导入乙烯流的同时加入到聚合反应器中。

尽管该EPR聚合反应可以在液相,例如溶液或淤浆中进行,但最

好是在气相中进行,更好的是在由颗粒的EPM或EPDM 构成的流化床中进行。该流化床可以是搅拌的流化床反应器,或者不搅拌的流化床反应器。在流化床条件下,可以使用空塔速度为大约1至大约4.5英尺(每秒),最好是大约1.5至大约3.5英尺(每秒)。总的反应器压力可以在大约150至大约600psia范围内,而优选的是在大约250 至大约500psia的范围内。乙烯的分压力可以在大约25psi 至大约350psi 的范围内,而优选的是在大约80psi至大约250psi的范围内。以气体进料的乙烯,丙烯和氢(或者其它的链转移剂)的气流最好进入到反应器的循环线路,而如果使用液体的亚乙基降冰片烯或其它二烯时,则最好是直接进料到流化床反应器中,以增大混合和分散作用。EPM或EPDM产品组成可以随着改变气相中的丙烯/ 乙烯的摩尔比和改变在流化床中的二烯的浓度而变化。当床的量由于聚合反应而增大时,则可以将产品间断地由反应器中排出,生产速率可以通过调节催化剂的加入速率而控制。

调节丙烯/乙烯的摩尔比来控制丙烯结合到共聚物或三元共聚物中的量。对于上述的钒催化剂来说,其摩尔比最好是在大约0 35:1至大约3:1的范围。调节氢/乙烯的摩尔比来控制平均分子量。对于相同的催化体系,其摩尔比最好在大约0.001:1至大约0.3:1的范围。如果使用二烯时,在床中的二烯的量以床的重量为基准来计量,是在大约1%(重量)至大约15%(重量) 的范围,而优选是在大约2%(重量)至大约10%(重量)的范围。有用的二烯类的实例除了亚乙基降冰片烯(ENB)之外,可以是1,4-己二烯和二环戊二烯二聚体。

上述的催化剂前体可以以预聚物的形式使用。预聚合反应的方法可参见美国专利4,970,279。一般,该预聚合反应是在液相,以

与稀释的淤浆聚合方法的相同方式来进行。在预聚合反应中使用的催化剂体系与在气相聚合反应中所使用的相同,不同之处在于使用的单体及单体与催化剂前体的重量比不同。其重量比至少为10:1,一般为大约50:1至大约300:1。应该提出的是,这种数量的变化与所选择的具体的催化剂体系有关。该预聚物并不要求其于聚合反应的主要树脂产物相同。

所生成的预聚合物的量,相对于每克催化剂前体的预聚物的克数一般取决于预聚物的组成、所制备的聚合物组成及所使用的催化剂的生产率。应选择预聚物的量使在产品树脂中预聚物残留量为最小。当使用乙烯/丙烯共预聚物时,相对于每克催化剂前体来说,预聚物的量应该在大约10克至大约500克的范围。而优选的是相对于每克催化剂前体在大约50克至大约300克的范围。

一般的预聚合反应可以在淤浆预聚合釜中进行。该设备包括单体进料系统,反应容器,及惰性筛网。该反应器是一个具有螺旋状搅拌器带夹套的压力容器以便使用固体很好的混合,该容器还带有锥形底部以加快固体物的排料。乙烯从带有压力调节的料筒中进料,让其通过4A或13X的分子筛,以除去杂质,然后通过流量计以测量其流速。如果需要的话,其它的烯烃可以随向料筒的顶部空间提供的氮气压力下使其由料筒通过浸入管而加入。它们也可以通过4A或13X的分子筛并通过流量计。单体或者可以加入到反应器顶部空间或者液面下加入,最好是加料于液面下,因为这样可以由于消除了大量的输送步骤而提高了反应速率。温度用密闭和环形调温水系统来控制。压力用排气/补充气体系统来控制。

预聚合反应的成品催化剂被过筛以除去表皮、料团及其它类

型的超规格的颗粒(它们会造成向气相反应器的进料困难)。用具有20目筛网的振动筛进行过筛。该筛网保持在氮气氛下以保持预聚合反应的催化剂的活性。将超规格的材料进行收集以用于处理。所需要的筛下的颗粒装入料筒用于储存和装运。

典型的预聚合反应是乙烯和一种或多种共聚单体在温和条件下的淤浆聚合。可以用异戊烷、己烷和庚烷来作为溶剂,由于异戊烷有较高的挥发性,因而优选异戊烷。温和的条件是必要的,使预聚合反应中的催化剂的损坏到最低程度,从而使其在随后的气相聚合反应中有足够的活性,其活性在预聚合反应数月之后仍然存在。这种条件将随着使用不同的催化剂体系而变化,但是,一般,其温度为大约25至大约70°C,单体的分压为大约15至大约40psi,助催化剂和催化剂促进剂的量,相对于每摩尔的钒来说为大约1至大约5摩尔。预聚物相对于每克载体催化剂前体,预聚物的量为大约 10 至大约 500克的范围,最好是由大约50至大约300克的范围。预聚物的共聚单体的量为由大约1%至大约40%(重量)。氢,或其它的链转移剂,可以在聚合反应开始时,或者在整个聚合反应中加入,以控制分子量。当聚合反应完成时,停止搅拌器,并使固体沉降,以便通过离心方法而除去过量溶剂。残余的溶剂通过干燥作用而除去,干燥时应使用低温以防止催化剂的损坏。将干燥的预聚物催化剂通过惰性筛网排放到储藏料筒中以除去超规格(+20目)的材料。

采取某些步骤可以减少气相聚合反应中的附聚作用。例如,美国专利 4,994,534所公开的可以提供流化助剂方法。同样地,在反应器和产品罐之间的产品排料管经常被位于产品降落之间的间隔的大块所堵塞。在管中氮气流动的连续吹扫防止了这一堵塞的问题。同样,用低表

面能量的材料对反应器的表面进行涂敷也可以做到降低形成堵塞的速率。另外,在床中控制静电量也可以防止由静电所产生的附聚。通过利用控制反应速率、快速改变气体组成、选择使用中和静电的化学品、及用烷基铝使表面钝化,可以调节静电到满意水平。

通过使用少量惰性导电材料例如炭黑也可以控制静电。该惰性颗粒材料的用量应足以控制静电,例如,以流化床的重量为基准来计量大约为0.5至大约1.5%(重量)。炭黑是优选的抗静电材料。该惰性导电颗粒材料的平均颗粒大小是在大约0.01至大约150微米的范围内,而优选为大约10微米。在炭黑的情况下,平均颗粒大小是指颗粒本身或是指附聚物。所用的炭黑材料可以具有的基本颗粒大小为大约10至大约100毫微米,而附聚物的平均大小(基本结构)为大约0.1至大约10微米。炭黑的表面积可以是大约30至大约1500米²/克,并且显示出每100克吸收大约80至大约350厘米³的邻苯二甲酸二丁基(DBP)的性能。最好是在将颗粒材料放入反应器之前将其进行处理以除去少量水份和氧,这可以通过用氮气吹扫该材料及用通常和方法进行加热来完成。其它的抗静电剂在上述控制条件下,也发现能够有效控制静电量、例如,美国专利5,194,526所公开的。

共聚单体、树脂产品、及催化剂体系混合物、在流化床中停留时间可以在大约1.5至大约8小时的范围内,而优选大约2至大约4小时的范围。如上所述,其分子量可以用氢或其它链转移剂来控制。最终的EPM或EPDM产品可以含有下列量的反应共聚单体:大约为35%至大约80%(重量)的乙烯;大约18%至大约50%(重量)的丙烯;及大约0至大约15%(重量)的二烯,结晶度,以EPM或EPDM的总量为基准来计

量可以在0(基本上为无定形)至大约15%(重量)(接近于无定形)。门尼粘度可以在大约10至大约150的范围,而优选的是大约30至大约100的范围。门尼在粘度是通过将EPM或EPDM用大型螺旋搅拌器导入到容器中,在100°C下预热1分钟,然后在相同温度下搅拌4分钟而测量的。该粘度是在100°C下按照通常的方法来测量的。

流化床反应器可以是美国专利4,482,687所公开的那一种,或者是另外的用于气相生产的例如聚乙烯的通用的反应器。该床通常是由在反应器中所制备的相同颗粒的树脂而建成。因此,在聚合反应过程中,床包括形成的聚合物颗粒,增长着的聚合物颗粒,及流化的催化剂颗粒,后者是由可聚合的和改性气体组分以流动速率或者其速度足以引起颗粒分开并使其成为流态导入而流化,流态化气体由初始物料,补充料,循环(回用)气体(如单体)以及如果有需要的改性剂和/或惰性载体气体所构成。典型的循环气体包括乙烯,氮,氢,及丙烯,它们或者单独使用或者结合使用。该方法可以以间歇或者以连续方法来进行。而后者是优选的。第一个反应器的基本部分是容器,床,气体分配板,入口和出口管,压缩机,循环气体冷却器,及产品排放体系。在容器中,床的上部有一个速度降低区域,在床上是一个反应区,而二者都在气体分配板的上部。

如果需要的话,可以变化反应器中的导入。一个包括重新安置循环气体压缩机,使其由冷却器的上游到下游,另外一个变化包括增加一个排气管,使其由产品排放容器(搅拌的产品罐)的顶部返回到反应器的顶部以改进产品排放容器的填入量。

已经发现,本发明的优点在于改进了硫化性能,高温结晶性,并保证了催化剂体系,该催化剂体系用于制备EPM和EPDM及各种密度

和单体含量的聚乙烯与市售的催化剂体系相等或者好于后者且具良好的颗粒形态。

如上所指出的,本发明的方法也可以用于制备聚乙烯类,这些聚乙烯类是均聚物,其特征在于其窄的分子量分布及由其低熔点为证据的窄的共聚单体的分布。一种如上所述的可以使用和催化剂体系的典型方法被公开于美国专利4,508,842中,该专利已由上述所说明。对于EPRs,其聚合反应可以在液相中进行,但是优选在气相中进行,在聚乙烯生产中,可以使用以预聚物形式的催化剂前体,这完全象生产EPR时一样。制备聚乙烯均聚物的优选温度在大约35°C至大约85°C的范围,一般说该聚乙烯是乙烯与一种或多种含3至12个碳原子,优选3至8个碳原子的 α -烯烃的共聚物。 α -烯烃的实例是丙烯,1-丁烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,及1-辛烯。典型共聚单体的摩尔比如下:丙烯/乙烯的比可以在大约0.05:1至大约2.5:1的范围,而优选在大约0.25:1至大约1.5:1的范围。1-己烯/乙烯的摩尔比可以在大约0.005:1至大约0.050:1的范围,而优选在大约0.008:1至大约0.012:1的范围。

在本说明书中上述专利作为参考被并入本说明书。

通过下列实施例说明本发明。

实施例1至10

在实施例中,用于制备催化剂前体和进行聚合反应的反应器是带搅拌的反应器,聚合反应是在己烷淤浆中进行。用于聚合反应的催化剂体系包括了钒(乙酰基丙酮)₃前体;一种助催化剂;及一种促进剂。在实施例1至6和10中,该钒(乙酰基丙酮)₃前体是溶解在甲苯中,而在实施例7至9中,该前体是用通常方法所制备的二氧化硅

载带的钒(乙酰基丙酮)₃。

聚合反应

在氮气下,向1升的搅拌的间歇反应器中,加入600 毫升干燥的己烷,然后加入催化剂前体,接着某时间分批加入1-己烷(实施例1至4)及作为控制分子量的氢。在所需要的反应温度下,该反应器用乙烯(实施例1至4)及特殊摩尔比组成的乙烯和丙烯(实施例5-10)增压,丙烯与乙烯的摩尔比是1:1。在实施例5 至10 中其次加入初始的ENB。加入促进剂,并在加入助催化剂之前将反应器溶液的温度降低5至10℃。加入助催化剂,并使反应器溶液升至所需要的温度。将丙烯和乙烯以C₃/C₂摩尔比为0.35加入以保持规定的反应器的压力。在实施例5至10中,当需要保持反应器内的恒是浓度时则加入ENB。在时间为60分钟反应结束时,将乙醇注入到反应溶液中以抑制聚合反应。该聚合物利用在甲醇中的凝集作用而分离出来,接着过滤。

催化剂的活性用物料衡算来测定,聚合物组成用NMR(核磁共振)分析来测定。不同方法和树脂产品的不同性质被列于表中。

表

实施例 序号	催化剂 前体 (μmol 或 mmol)	促进剂 mmol	助催化剂 mmol	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (psia)	氢 (ml)	1-己烯 (ml)	催化剂 生产率
1	2.5 μmol	PCP/0.75	TEAL/0.75	85	100	10	10	8784
2	2.5 μmol	PCP/0.75	TEAL/0.75	65	160	104	30	15,440
3	2.5 μmol	PCP/0.75	TEAL/0.75	65	160	115	100	10,832
4	2.5 μmol	PCP/0.75	TEAL/0.75	50	160	500	30	10,613
5	0.010 mmol	PCP/3.08	TEAL/1.54	35	120	105	-----	2609
6	0.010 mmol	PCP/1.54	TEAL/1.54	50	120	150	-----	1696
7	0.027 mmol	PCP/1.5	TIBA/1.74	40	120	150	-----	1400
8	0.025 mmol	PCP/1.5	TEAL/1.54	40	120	150	-----	1294
9	0.034 mmol	PCP/1.5	TIBA/1.5	50	120	150	-----	956
10	0.100 mmol	CHCl_3 / 2.0	TIBA/1.74	50	120	30	-----	114

表(续)

实施 序号	熔体流动			熔点 (°C)	ENB 初始/总量 (mmol)	EPDM 性质	C3 (重量%)	ENB (重量%)	重均分子量/ 数均分子量
	熔体指数 (克/10分钟)	流动指数 (克/10分钟)	速率 (克/10分钟)						
1	13	408	31	110	-----	-----	-----	-----	1.9
2	0.17	15.4	91	116	-----	-----	-----	-----	2.6
3	0.56	19.6	35	100	-----	-----	-----	-----	-----
4	38	927	24	120	-----	-----	-----	-----	-----
5	-----	8.3	-----	-----	5.0/7.0	sec below	19.5	9.2	-----
6	-----	60.2	-----	-----	5.0/7.0	-----	20	12.1	-----
7	-----	31.7	-----	-----	4.0/6.0	sec below	19.9	9.4	-----
8	-----	44.5	-----	-----	4.0/6.0	-----	-----	-----	-----
9	-----	209	-----	-----	4.0/6.0	-----	-----	-----	-----
10	-----	17.4	-----	-----	5.0/7.0	-----	35.9	2.3	-----

实施例和表的注解:

1. PCP=全氯丙烯

TEAL=三乙基铝

TIBA=三异丁基铝

C₂=乙烯

C₃=丙烯

ENB=亚乙基降冰片烯

mmol=毫摩尔

μ mol=微摩尔

PE=聚乙烯

EPDM=乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物橡胶

2. 催化剂产率=每小时每毫摩尔钒所制备的PE或EPDM的克数。

3. MI.(g/10分钟)=用ASTM 1238,条件E,在190°C,和2.16千克下测量的熔体指数。

4. FI.(g/10分钟)=流动指数,用ASTM1238,条件F,在190°C下,和21.6千克下测量的。

5. MFR=熔体流动比例,是流动指数与熔体指数的比例。

6. MOONEY (EST ODR)=门尼粘度,是用振动盘式流变仪(ODR)所测定的,它是在标准条件下[M(L)(最小抗扭矩)1+4在125°C]纯胶料门尼粘度与在ASTM-3568公式1所测定的M(L)(在100cpm及在160 °C和1° 弧度下,用ODR所测定的)的线性关系来估计的。在实施例 5,其值为44,在实施例7基值为21。

7. 硫化:M(H)减M(L)=对于小型内部混合器和D-3182试验是使用ASTMD-3568的公式1按照6,1,2方法。使用具有保持在90 °C下的

混合头的布拉本德™混合器。硫化特性是按照对于ODR的ASTM- D-2084试验来测量。该硫化计试验模腔保持在160 °C，该盘子是在1000cpm下通过1°弧度和旋转振幅而振动，所需要的力应能使盘子的旋转达到最大的振幅以便进行连续测量。记录在最大抗扭矩M(H)与M(L)之间的不同。在实施例5,该值是34.3,在实施例7,该值是32.9,二者都是优异的硫化数值。

8. M_w/M_n = 重均分子量与数均分子量的比。它是衡分子量分布的,并被称为多分散性。

9. 实施例10是对比实施例,该实施例表明其生产率低,而且与ENB的结合也不好。