[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1099395A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94107238.X

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1995 年 3 月 1 日

C08F210 / 16

[22]申请日 94.6.27

[30]优先权

[32]93.6.28 [33]US[31]084,287

[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

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 齐曾度

C08F 4 / 68

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

一种制备 EPRs 的方法。该方法包括在聚合条件下使乙烯、丙烯和任选地使用的一种二烯与包括下列组分的催化剂体系接触；（A）一种催化剂前体，它包括：一种钒化合物，一种改性剂，和一种载体，其中所述的催化剂前体已被用足量的氧化剂预氧化以使钒的氧化态至少增加 1；（B）一种助催化剂；和（C）任选地使用的一种促进剂。

1．一种生产EPRs的方法，它包括在聚合条件下使乙烯、丙烯、和任选地使用的一种二烯与包括下列组分的催化剂体系接触：

（A）一种催化剂前体，它包括：

(i)一种钒化合物，它是（a）和（b）的反应产物：

(a)VX_3，其中X独立地表示氯、溴或碘；

(b)一个电子给体，它是一种可溶解VX_3的液态有机路易斯碱；

(ii)分子式为BX_3或$AlR_{(3-a)}Xa$的改性剂，其中每个R独立地表示具有1至14个碳原子的烷基；每个X定义同上；a是1或2；和

(iii)所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已被足量的氧化剂预氧化以使钒的氧化态至少增加1。

（B）主要由分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的化合物和任选地使用的一个分子式为AlR_3的化合物所组成的助催化剂，其中R X和a定义同上；和

（C）任选地使用的一个促进剂，它是一种具有至少2个氯原子的氯化酯；一种具有至少3个碳原子和至少6个卤原子的饱和或不饱和的脂族卤代烃；或一种卤烷基取代的芳烃，其中卤烷基取代基具有至少3个卤原子。

2．如权利要求1所定义的方法，其中催化剂前体或预聚合催化剂前体已被至少1摩尔／克原子钒的氧化剂预氧化。

3．如权利要求1所定义的方法，其中氧化剂是氧、硝基苯、全氯丙烯或三氯甲苯。

4．如权利要求1所定义的方法，其中该方法在气相流化床中进行。

5．一种方法，它包括在聚合条件下使乙烯、丙烯、和任选地使用的一种二烯与包括下列组分的催化剂体系接触：

（A）一种催化剂前体，它包括：

(i)一种钒化合物，它是VCl_3和四氢呋喃的反应产物；

(ii)一种改性剂，它是氯化二乙基铝或倍半氯化乙基铝；

和

(iii)一种所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已被足量的氧或全氯丙烯预氧化以使钒的氧化态至少增加1。

（B）一种助催化剂，它是氯化二乙基铝或氯化二乙基铝和三乙基铝的混合物；和

（C）任选地使用的作为促进剂的三氯乙酸乙酯。

6．如权利要求5所定义的方法，其中该方法在气相流化床中进

行。

7．一种催化剂体系，它包括：

（A）一种催化剂前体，它包括：

(i)一种钒化合物，它是（a）和（b）的反应产物：

(a)VX_3，其中X独立地表示氯、溴或碘；

(b)一个电子给体，它是一种可溶解VX_3的液态有机路易斯碱；

(ii)分子式为BX_3或$AlR_{(3-a)}X_a$的改性剂，其中每个R独立地表示具有1至14个碳原子的烷基；X定义同上；a是1或2；和

(iii)所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已被足量的氧化剂预氧化以使钒的氧化态至少增加1。

（B）主要由分子式为$AlR_{(3-a)}X_a$的化合物和任选地使用的一个分子式为AlR_3的化合物所组成的助催化剂，其中R、X和a定义同上；和，

（C）任选地使用的一个促进剂，它是一种具有至少2个氯原子的氯化酯；一种具有至少3个碳原子和至少6个卤原子的饱和或不饱和的脂族卤代烃；或一种卤烷基取代的芳烃，其中卤烷基取代基具有至少3个卤原子。

8．一种催化剂体系，它包括：

（Ａ）一种催化剂前体，它包括；

(i)一种钒化合物，它是VCl_3和四氢呋喃的反应产物；

(ii)一种改性剂，它是氯化二乙基铝或倍半氯化乙基铝；和

(iii)所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已被足量的氧或全氯丙烯预氧化以使钒的氧化态至少增加１。

（Ｂ）一种助催化剂，它是氯化二乙基铝或氯化二乙基铝和三乙基铝的混合物；和

（Ｃ）任选地使用的作为促进剂的三氯乙酸乙酯。

9．一种制备均相聚乙烯的方法，它包括在聚合条件下使包括乙烯和一种或几种α－烯烃的混合物与包括下列成分的催化剂体系接触：

（Ａ）一种催化剂前体，它包括：

(i)一种钒化合物，它是（ａ）和（ｂ）的反应产物：

(a)VX_3，其中Ｘ独立地表示氯、溴或碘；

(b)一个电子给体，它是一种可溶解VX_3的液态有机路易斯碱；

(ii)分子式为BX_3或　$AlR_{(3-a)}X_a$　的改性剂，其中每个Ｒ独立地表示具有１至１４个碳原子的烷基；每个Ｘ定义同上；ａ是１或２；和

(iii)所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已

被足量的氧化剂预氧化以使钒的氧化态至少增加 1 。

（ B ）主要由分子式为 $AlR_{(3-a)}X_a$ 的化合物和任选地使用的一个分子式为 AlR_3 的化合物所组成的助催化剂，其中 R 、X 和 a 定义同上；和

（ C ）任选地使用的一个促进剂，它是一种具有至少 2 个氯原子的氯化酯；一种具有至少 3 个碳原子和至少 6 个卤原子的饱和或不饱和的脂族卤代烃；或一种卤烷基取代的芳烃，其中卤烷基取代基具有至少 3 个卤原子。

1 0 . 如权利要求 9 所定义的方法，其中该方法在气相流化床中进行。

说　明　书　　CPCH 946492

乙烯／丙烯共聚物橡胶

本发明涉及乙烯／丙烯共聚物橡胶（ＥＰＲｓ）及其制备方法，该共聚物橡胶包括乙烯／丙烯共聚物（ＥＰＭｓ）和乙烯／丙烯／亚乙基降冰片烯三元共聚物（ＥＰＤＭｓ），通常其结晶含量低于约１５％（重量）。

ＥＰＲｓ是一类具有弹性的共聚物和三元共聚物，用于诸如软管和导管、电线和电缆、密封垫、和单层屋面材料等。它们通常与填料、油类、加工助剂和稳定剂一起调配，并通过在促进剂存在下与硫反应或与硫和有机过氧化物（如过氧化二枯基）一起反应而硫化。

这些聚合物目前在工业上是采用可溶性钒催化剂以溶液和淤浆法生产的。这些方法操作费用高，需要除去溶剂和汽提的步骤。此外，在流化床中这些可溶性催化剂不能提供令人满意的颗粒形态。希望对这些方法进行改进，特别是开发一种气相法来生产与此相同的产品将会在经济上更有吸引力，因为后期反应的费用很少，并且颗粒的形态也会改善。

美国专利４，５０８，８４２公开了一种气相法生产ＥＰＲｓ的催化剂。通常，该催化剂包括一个催化剂前体，一个促进剂（如氯仿），和三异丁基铝助催化剂，其中前体是三氯化钒和一个电子给体的反应产物，将前体与含铝的改性剂反应后载入二氧化硅载体中。这个催化剂确能得到良好的颗粒形态，但是产物的综合性能差，例如，

用这种催化剂制得的ＥＰＲs硫化性差和高温结晶性大。据信这是丙烯分布不均的结果，而在ＥＰＤＭs中则是二烯分布不均所致。发现调整助催化剂和促进剂可以改善丙烯的分布并降低高温结晶性，但对硫化性的改善却有限。

因此，本发明的一个目的是提供一种制备硫化性能好的ＥＰＲs的方法。其它的目的及优点在下文将会显而易见。

根据本发明，满足上述目的的制备ＥＰＲs的方法包括在聚合条件下使乙烯、丙烯和任选地使用的一种二烯与包括下列组分的催化剂体系接触：

（Ａ） 一种催化剂前体，它包括：

(i)一种钒化合物，它是(a)和(b)的反应产物：

(a)VX_3，其中Ｘ独立地表示氯、溴或碘；

(b)一个电子给体，它是一种可溶解VX_3的液态有机路易斯碱，

(ii)分子式为BX_3或 $AlR_{(3-a)}Xa$ 的改性剂，其中每个Ｒ独立地表示具有１至１４个碳原子的烷基；每个Ｘ定义同上；ａ是１或２；和

(iii)所述的钒化合物和改性剂的载体，

所述的催化剂前体可以独立态或预聚合态存在，

其中所述的独立态催化剂前体或所述的预聚合态催化剂前体已被足量的氧化剂预氧化以使钒的氧化态至少增加１。

（Ｂ） 主要由分子式为 $AlR_{(3-a)}Xa$ 的化合物和任选地使用的一个分子式为AlR_3的化合物所组成的助催化剂，其中Ｒ、Ｘ和ａ定义同上；和

（C） 任选地使用的一个促进剂，它是一种具有至少2个氯原子的氯化酯；一种具有至少3个碳原子和至少6个卤原子的饱和或不饱和的脂族卤代烃；或一种卤烷基取代的芳烃，其中卤烷基取代基具有至少3个卤原子。

美国专利4，508，842描述了钒系催化剂及其制备方法。优选的三卤化钒（VX_3）是三氯化钒。电子给体是一种可溶解三卤代钒的液态有机路易斯碱。在约0℃至200℃温度下它通常是液体。

电子给体可以是脂族或芳族羧酸的烷基酯、脂族酮、脂族胺、脂族醇、烷基或环烷基醚、或其混合物，每种电子给体具有2至20个碳原子。在这些电子给体中，优选具有2至20个碳原子的烷基或环烷基醚类；具有3个至20个碳原子的二烷基、二芳基和烷基芳基酮类；和具有2至20个碳原子的烷基和芳基羧酸的烷基、烷氧基和烷基烷氧基酯类。最优选的电子给体是四氢呋喃。其它合适的电子给体的例子有甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、二噁烷、二正丙醚、二丁醚、甲酸乙酯、乙酸甲酯、茴香酸乙酯、碳酸亚乙酯、四氢吡喃和丙酸乙酯。

当制备钒化合物和电子给体的反应产物过程中开始使用过量的电子给体时，在最终的反应产物中每摩尔钒化合物含有约1至约20摩尔电子给体，优选每摩尔钒化合物含有约1至约10摩尔电子给体。

改性剂的分子式为BX_3或$AlR_{(3-a)}X_a$，其中R独立地表示具有1至14个碳原子的烷基；每个X独立地表示氯、溴或碘；a是1或2。可以用一种或几种改性剂。优选的改性剂包括一氯或二氯化烷基铝，其中每个烷基具有1至6个碳原子；三氯化硼；和三烷基铝类。每摩尔电子给体可以使用约0.1至约10摩尔、优选约

0.2至约2.5摩尔改性剂。改性剂与钒的摩尔比可在约1：1至约10：1的范围内，优选的范围是约2：1至约5：1。

促进剂可以是一个具有至少2个氯原子的氯化酯或全氯化酯。合适的酯类有$Cl_3CCOOC_2H_5$（三氯乙酸乙酯）；$Cl_3CCOOCH_3$（三氯乙酸甲酯）；$CCl_3CCl=CClCOOC_4H_9$；$C_6H_5CCl_2COOR$，其中R是具有1至8个碳原子的烷基；和$Cl_2C=CCl-CCl_2COOC_4H_9$。促进剂也可以是一个分子式为$C_3(X)a(F)b(H)c$的饱和脂族卤代烃，其中每个X独立地表示氯、溴或碘；a是6至8的整数，b和c是0至2的整数；a+b+c等于8。这些卤代烃的实例有六氯丙烷、七氯丙烷和八氯丙烷。美国专利4，892，853中提及了这些饱和卤代烃促进剂。另外，促进剂也可以是不饱和的脂族卤代烃（如全氯丙烯）或任何C=C基上连有CX_3基的不饱和卤代烃（其中每个X独立地表示氯、溴或碘），或卤烷基取代的芳烃（其中卤烷基取代基具有至少3个卤原子，如三氯甲苯和三氯二甲苯）。卤素仍然可以是氯、溴或碘。在卤代烃或卤烷基取代基中碳原子的数目可以是1至14个，在卤代烃或芳烃中苯环的数目可以是1至3，但优选1。

每摩尔助催化剂可使用约0.01至约10摩尔、优选约0.1至约2摩尔促进剂。

助催化剂可以是分子式为$AlR_{(3-a)}X_a$的化合物，其中每个R独立地表示具有1至14个碳原子的烷基，每个X独立地表示氯、溴或碘，a是1或2；或分子式为$AlR_{(3-a)}X_a$和AlR_3的化合物的混合物，其中R、X和a的定义如上所述。如果用混合物，则卤化烷基铝对三烷基铝的摩尔比可至少为约0.5：1，优选在约

2．0：1至约2．5：1的范围内。在催化剂体系中助催化剂的总量是每克原子钒约10至约500摩尔助催化剂，优选每克原子钒约30至约150摩尔助催化剂。

含卤素的改性剂和助催化剂的实例有氯化二乙基铝；倍半氯化乙基铝；氯化二正丁基铝；氯化二异丁基铝；倍半氯化甲基铝；倍半氯化异丁基铝；氯化二甲基铝；氯化二正丙基铝；二氯化甲基铝；和二氯化异丁基铝。

烃基助催化剂的实例如下：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、三正丁基铝、三辛基铝、三癸基铝和三十二烷基铝。优选的烃基助催化剂是三乙基铝、三异丁基铝和三己基铝。

载体可以是无机物或有机物，如二氧化硅、氧化铝或聚合物；优选二氧化硅；聚合物载体的实例有多孔的交联聚苯乙烯和聚丙烯。典型的二氧化硅或氧化铝载体是多孔的固体颗粒状材料，对聚合基本无作用。该载体以干粉状使用，其平均颗粒大小为约10至约250微米，优选约30至约100微米；表面积至少为约200平方米／克优选至少约250平方米／克；孔径至少为约100埃，优选至少为约200埃。载体一般的用量应达到每克载体载有约0.1至约1．0毫摩尔钒，优选每克载体载有约0．4至约0．9毫摩尔钒。将上述催化剂前体载入二氧化硅载体中的方法是将前体和硅胶在电子给体溶剂或其它溶剂中混合，随后在减压下除去溶剂。

通常将改性剂溶于一种有机溶剂（如异戊烷）中，并在前体之后载入载体中，再干燥载体上的催化剂前体。如果需要，促进剂也可以相似的方式载入载体中。助催化剂和促进剂优选以纯化合物或以在惰

性溶剂（如异戊烷）中的溶液形式，在引入乙烯流的同时分别加到聚合反应器中。

如上所述，将催化剂前体或预聚合催化剂前体用足量的氧化剂进行预氧化以使钒的价态或氧化态至少提高1。这一步要在催化剂前体或预聚合催化剂前体形成之后，但在将前体加入聚合反应器之前完成。因而，该催化剂前体包括载入载体中的三卤化钒和电子给体的反应产物，并在载体中与改性剂进一步反应，而且前体可以预聚合态存在，将前体再用（例如）下列氧化剂进行氧化反应：氧；硝基苯、对硝基甲苯、邻硝基甲苯、硝基甲烷和硝基乙烷；功能化的不饱和卤代烃（优选强的氯化的氧化剂），其实例有全氯丙烯或任何具有至少3个碳原子的不饱和全氯化烃类，和六氯环戊二烯；和分子式为$C_3(X)_a(F)_b(H)_c$的饱和卤代烃，其中每个X独立地表示氯、溴或碘；a为6至8的整数；b和c是0至2的整数；a+b+c等于8。这些饱和卤代烃氧化剂的实例有六氯丙烷、七氯丙烷和八氯丙烷。这些饱和卤代烃类可参考涉及改性剂的上述美国专利4,892,853。此外，氧化剂也可以是芳族卤代烃，如三氯甲苯、三氯苯和三氯二甲苯。典型的氧化反应进行的程序如下：将催化剂前体与惰性烃类稀释剂（如己烷）混合；将混合物加入反应器；再加入氧化剂，通常是过量的（但每克原子钒至少1摩尔氧化剂）；将混合物加热至约50℃，保持约60分钟；在减压下除去稀释剂；分离出干的氧化催化剂前体。氧化过程在惰性气氛（如氮气）下进行。钒的氧化态可通过在10%磷酸水溶液中直接进行$KMnO_4$滴定而测定。在用氧时，进行预氧化可不加稀释剂。

上述的催化剂前体可以预聚物的形式使用，但是此时被氧化的是

预聚合催化剂前体而不是催化剂前体本身。预聚合的技术可以参见美国专利4，970，279。通常，预聚合在液相中进行，其方法与稀释剂淤浆聚合相似。预聚合所用的催化剂体系与将用于流化床聚合的催化剂体系相同。差别之处在于所用的单体以及单体对催化剂前体的重量比，它至少是约10：1，通常是约50：1至300：1。应该指出，该数字随所选的具体催化剂体系而变。合适的预聚物的实例有乙烯均预聚物、乙烯／丙烯共预聚物、乙烯／1－己烯共预聚物、乙烯／丙烯／1－己烯三元预聚物、和乙烯／丙烯／二烯三元预聚物。预聚物不一定要和主聚合的树脂产物完全相同。

以克预聚物／克催化剂前体计算的预聚物产量一般取决于预聚物的成分、生成聚合物的成分和所用催化剂的生产率。预聚物用量的选择应以聚合物树脂中预聚物残留量最少为目的。当采用乙烯均预聚物或乙烯／丙烯共预聚物时，预聚物用量的范围是每克催化剂前体约10至约500克预聚物，优选范围是每克催化剂前体约50至约300克预聚物。

典型的预聚合反应可在淤浆预聚合器中进行。该设备包括一个单体加料系统、一个反应器和一个惰性的筛。反应器是一个带夹套的压力容器，装有螺旋带搅拌器以使固体物料充分混合，底部呈锥形有利于固体的出料。乙烯由可调压的钢瓶中供给，通过4A或13X分子筛以除去杂质，然后通过一个流量计以测量流速。如果需要，其它的烯烃可以通过用氮气经汲取管压至钢瓶的液面上空间由钢瓶中供给，它们同样经过4A或13X分子筛和流量计。这些单体可以加到反应器的液面之上或液面上或液面之下，优选在液面之下，因为它减少了一个传质步骤，从而提高了反应速率。温度控制用闭路的调合水系统。

压力控制用排空／补充系统。

将成品预聚合催化剂通过筛分除去结皮、附聚物和其它类型会引起向气相反应器加料困难的过大颗粒。用带２０目筛网的振动筛进行筛分。将筛保持在氮气氛下以保持预聚合催化剂的活性。收集过大的颗粒料进行处理。将所要的筛出的级分装入瓶中以备储运。

典型的预聚合是乙烯和任选地使用的一种共聚单体在温和条件下进行的淤浆聚合。异戊烷、己烷和庚烷可以用作溶剂，优选异戊烷，因为它的挥发性较高。温和的条件对减少催化剂在预聚合时的衰变是非常必要的，这可使得催化剂在随后的气相聚合（也许要在预聚合后几个月才进行）中保持足够的活性。这种条件将随不同的催化剂体系而变；但通常的温度是约２５至约７０℃，单体分压为约１５至约４０磅／英寸^2，助催化剂和催化剂促进剂的用量是每摩尔钒约１至约５摩尔。预聚物的用量范围是约１０至约５００克／克载体上的催化剂前体，优选约５０至约３００克／克。预聚物中共聚单体的含量为０～１５％（重量）。可以在聚合开始时或整个聚合过程中加入氢或其它链转移剂以控制分子量。也可以加入其它的烯烃或二烯烃。聚合完成后，停止搅拌，使固体沉降，因而过量的溶剂可以用倾析法除去。剩余的溶剂通过低温干燥除去，以免催化剂衰变。使干燥的预聚物催化剂通过一个惰性的筛卸到储瓶中，以筛去过大粒度的（＋２０筛目）粒料。

聚合可以如上述预聚合中所述在溶液或在淤浆中进行，或在气相中进行，优选在由粒状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没有搅拌的流化床反应器。流化床中，可采用约１至约４．５英尺／秒、优选约１．５至约３．５英尺

／秒的表面速度。总的反应器压力的范围为约１５０至约６００磅／英寸²（绝压），优选范围为约２５０至约500磅／英寸²（绝压）。乙烯分压的范围为约２５磅／英寸²至约３５０磅／英寸²，优选范围为约８０磅／英寸²至约２５０磅／英寸²。温度范围为约0℃至约１００℃。优选将乙烯、丙烯和氢（或另外的链转移剂）的气体料流供入反应器的循环线中，而优选将液体的亚乙基降冰片烯或其它的二烯（如果使用）和助催化剂溶液直接加到流化床反应器中以强化混合和分散。将含催化剂前体的预聚物从催化剂加料器中输送至流化床中。ＥＰＭ或ＥＰＤＭ产物的成分可以通过改变气相中丙烯／乙烯的摩尔比以及流化床中二烯的浓度而变动。当床料面随聚合而增高时，产物可以间歇地出料。通过调节催化剂加料速度可以控制生产速率。

对不同的催化剂体系反应器中单体的摩尔比也不相同，这是本领域技术人员众所周知的。调节丙烯／乙烯的摩尔比以控制丙烯在三元共聚物中的含量。对于上述的钒催化剂，其优选范围为约０．３５：１至约３：１。调节氢／乙烯的摩尔比以控制三元共聚物的平均分子量。对于相同的催化剂体系，其优选范围是约０．００１：１至约０．３：１。如果使用二烯，则它在床中的含量为床重的约１％至约１５％（重量），优选约２％至约１０％（重量）。可用的二烯类的实例除亚乙基降冰片烯（ＥＮＢ）外，还有１，４－己二烯和双环戊二烯二聚体。

可采用一些方法来减少附聚作用。例如，应用流动助剂（可参见美国专利４，９９４，５３４）。还有，反应器和产品储罐之间的产品出料管线在产物出料的间隙经常被大块物料堵塞。在管线上连续地通入氮吹洗气流可以防止堵塞问题。此外，用低表面能的材料涂敷反

应器表面也可以降低污垢聚积的速度。控制床中的静电水平也能防止静电诱导的颗粒附聚。通过控制反应速率、快速变更气体成分、选用电中性的化合物和用烷基铝类化合物钝化表面可将静电调节到令人满意的水平。

用少量惰性导电粒料（如炭黑）也能控制静电。惰性粒料的用量为足以控制静电的用量，即为流化床重量的约０．５％至约１．５％（重量）。炭黑是优选的抗静电材料。惰性导电颗粒的平均粒径为约０．０１至约１５０微米，优选至约１０微米。平均粒径可以指颗粒本身，也可以指其团粒（如炭黑的情形）。所用的炭黑料的单粒粒径为约１０至约１００纳米，而团粒（一级结构）的平均粒径为约0.1至约１０微米。炭黑的表面积可为约３０至１５００平方米／克，而其吸收邻苯二甲酸二丁酯（ＤＢＰ）的量为约８０至约３５０立方厘米／１００克。优选在将该粒料加入反应器之前进行处理以除去微量的水和氧。其方法用氮气吹洗物料，然后用常规方法加热干燥。还发现其它的抗静电剂也能有效地控制静电水平(如美国专利5,194,526所述)。

共聚单体、树脂、催化剂和液体在流化床中的停留时间可在约１．５至约8小时的范围内，优选在约2至约4小时的范围内。最终的ＥＰＭ或ＥＰＤＭ产物中所含的各反应的共聚单体的量如下：约３５％至约８０％（重量）乙烯；约１８％至约５０％（重量）丙烯；和约0至约１５％（重量）二烯。结晶性，也可以占ＥＰＭ或EPDM总重量的重量百分数表示，可在0（基本上是非晶态的）至约１５％（重量，近乎非晶态）之间。门尼粘度可为约１０至约１５０，优选约３０至１００。门尼粘度的测定方法如下：将ＥＰＭ或ＥＰＤＭ置于一个带大转子的装置内，在１００℃下预热1分钟，然后在相同

温度下搅拌4分钟，按通常方式在100℃下测定粘度。

流化床反应器可以是美国专利4，482，687所描述的那种或另一种如气相制备聚乙烯所用的常规反应器。流化床通常由与反应器中待制备的相同的颗粒树脂组成。所以在聚合期间，床内含有被可聚合的和改性气体组分所流化的生成的聚合物颗粒、增长的聚合物颗粒和催化剂颗粒，气相组分以足以使颗粒分离并呈流体行为的流体通入。流化气由起始原料气、补充原料气，和循环气（即单体）以及（如果需要）改性剂和／或惰性载气组成。典型的循环气包括单独或组合的乙烯、氮气、氢气和丙烯。反应可以间歇或连续的方式进行，优选后者。第一反应器系统的主要部件是容器、床体、气体分配板、入口和出口管线、压缩机、循环气冷却器和产物出料系统。在容器中，床的上部有一个减速区，床中有一个反应区，两者均在气体分配板之上。

如果需要，可对反应器系统作些变动。其一是将循环气压缩机从冷却器的上游移至下游。其二是增加一条从产物出料器（带搅拌的产物槽）顶部回到反应器顶部的通风管，以增加产物出料器的装填量。

本发明的优点在于提高了硫化性能；改善了高温结晶性；提供了与工业上生产EPM和EPDM的溶液催化剂体系相当或更好的催化剂体系；形成良好的颗粒形态。此外，该催化剂体系可以方便地用于聚乙烯树脂的生产。

这些聚乙烯是均相的，具有窄分子量分布和窄共聚单体分布的特征。一种可采用上述催化剂体系的典型工艺可以在前面提及的美国专利4，508，842中找到。那个工艺需要一个改性剂。但本发明的催化剂体系不包括改性剂。正如EPR生产中一样，在聚乙烯生产

中催化剂前体可以预聚物的形式使用。生产均相聚乙烯的优选温度范围是约35℃至约85℃。通常，聚乙烯是乙烯和一个或几个含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－烯烃的实例有丙烯、1－丁烯、1－己烯、4－甲基－1－戊烯和1－辛烯。典型的共聚单体的摩尔比如下：丙烯／乙烯的摩尔比可为约0.05：1至约2．5：1，优选约0．25：1至约1．5：1。1－己烯／乙烯的摩尔比可为约0．005：1至约0．050：1，优选约0．008：1至约0．012：1。

本申请中提及的各个专利，在此作为参考文献引入。

本发明通过下述实施例来说明。

实施例1至12

在各实施例中，用于催化剂前体的制备、催化剂前体的氧化、预聚合和聚合的反应器是一个带搅拌的反应器。预聚合和聚合都在己烷淤浆中进行。

两个聚合的催化剂体系包括一个钒系催化剂前体（以预氧化或未预氧化形式）；一个助催化剂，和任选地使用的一个促进剂。首先用常规方法（如美国专利4，508，842所述的方法）制备催化剂前体，即将三氯化钒和电子给体（四氢呋喃）载于脱水二氧化硅上，随后通过用氯化二乙基铝（DEAC）的改性步骤还原载体上的前体。

采用各种氧化剂的预氧化方法叙述如下：

（1）将几克干燥的催化剂前体置于惰性气氛中。将大大过量的干燥氧气从样品上面通过，直至气氛基本上变为纯氧。将样品在此气氛下保持60分钟。测定结果表明，大部分钒的氧化态是＋4．3。

注意在这种情况下不用稀释剂。

（２）将５．０ｇ催化剂前体（２．２８％（重量）钒；2.23毫摩尔）在氮气下与４５毫升已烷一起置于５０毫升的反应器中。向体系中通入氧，直至气氛基本上变为１００％纯氧。将混合物搅拌６０分钟，然后在高真空下干燥。

（３）将每克催化剂前体含１２０ｇ聚合物（９％（重量）Ｃ３）的预聚合催化剂前体用过量的氧（基本上为纯氧）处理１０分钟。不用稀释剂。

（４）将３．０ｇ催化剂前体（２．２８％（重量）钒；1．34毫摩尔）在氮气下与50毫升已烷一起置于５０毫升反应器中。慢慢加入5毫摩尔硝基苯，混合物的颜色立即变深。将混合物在５０℃下搅拌３０分钟，然后在高真空下除去溶剂。大部分钒的氧化态大于＋４。

（５）将３．０ｇ催化剂前体（２．２８％（重量）钒；1．34毫摩尔）在氮气下与３５毫升已烷一起置于５０毫升反应器中。加入全氯丙烯（ＰＣＰ）（７．０毫升１摩尔已烷溶液）。将混合物在５０℃下搅拌６０分钟。在高真空下除去溶剂。大部分钒的氧化态是＋３。催化剂前体可以直接使用，也可用已烷洗涤除去过量的氧化剂。无论何种情况，大部分钒的氧化态仍为＋３。

实施例１至４和７中，将前体预氧化。实施例８和９中，不将前体预氧化。实施例５和６中，用为这些实施例而制备的预聚合催化剂前体进行预聚合。实施例６的预聚合前体是预氧化的，而实施例５的预聚合前体未预氧化。所有各实施例均进行聚合反应。

预聚合

催化剂前体由三氯化钒（VCl_3）、脱水二氧化硅和氯化二乙基铝（DEAC）按上述方法制备，其成分是每克催化剂前体0.43毫摩尔VCl_3，过量的四氢呋喃，和每克催化剂前体1.2毫摩尔DEAC。在一个如上所述的反应器中加入270毫升异戊烷，继之以1600克20%（重量）TIBA（助催化剂）的异戊烷溶液。将混合物于50℃下加热1小时以促使助催化剂与异戊烷中存在的任何水反应。加热结束后，将物料冷却至25℃以下，加入1590毫摩尔作为催化剂促进剂的DFTCA，随后立即加入530毫摩尔催化剂前体。

然后用乙烯将反应器加压至30磅／英寸^2（表压），开始预聚合。在5分钟内开始预聚合，其证据是保持反应器压力所需的乙烯供料稳定，并且反应温度增加到30℃。反应器压力逐渐增加到50磅／英寸^2（表压），反应温度逐渐增加到50℃。在乙烯进料足量并达到每克载体上的催化剂前体60克聚合物的理论预聚物荷量时停止进料，使剩余的单体在反应器中反应。当反应器压力达到稳定值，并且物料被冷却到30℃时，关闭搅拌器，使聚合物沉降，通过汲取管移出上层清液。剩余的异戊烷通过将物料在0磅／英寸^2（表压）压力下加热到40℃并用氮气搅动而除去。干燥的预聚物通过用氮气吹洗而保持惰性的20目筛网过筛，并收集筛过的预聚物。在实施例11中，将预聚合的催化剂前体按上述方法进行预氧化。

聚合

在氮气下将600毫升干燥己烷加入一个带搅拌的1升间歇反应

器中。然后加入催化剂前体，随后一次性加入氢用以控制分子量。在所　要求的反应温度下用乙烯和丙烯将反应器加压到１２０磅／英寸^{2}使气体组合物中二者的摩尔比为１：１。如果需要，再加入ＥＮＢ。最初加入ＥＮＢ5毫升。加入促进剂，在加助催化剂以前将反应溶液温度降低５至１０℃，加入助催化剂并使反应器溶液升到所要求的温度。丙烯和乙烯以０．２５的Ｃ３／Ｃ２摩尔比进料，以保持反应器的压力为１２０磅／英寸^2。如果用ＥＮＢ，还需要再补加以保持在反应器中浓度恒定。在６０分钟的反应时间结束后，将乙醇注入反应溶液中终止聚合反应。聚合物通过在甲醇中聚沉随后过滤而分离出来。

在实施例５和６中，聚合物含有残留预聚物。预聚物的残留量及催化剂的生产率通过物料平衡确定，聚合物组成通过ＮＭＲ（核磁共振）分析确定。过程变量和树脂产物的各种性质列于表中。

表

实施例	前体 (mmol)	助催化剂 (mmol)	促进剂 /mmol	温度 (℃)	预氧化方法
1	0.12	DEAC/2.25	……	20	1
2	0.077	DEAC/1.5	ETCA/2.1	35	1
3	0.10	TIBA/1.74	$CHCl_3$ /1.0	20	1
4	0.10	EASC/1.5	……	20	4
5	0.058	DEAC/1.5	ETCA/0.8	35	无
6	0.058	DEAC/1.5	ETCA/0.8	35	3
7	0.052	DEAC/1.5	ETCA/0.8	35	5
8	0.085	TIBA/1.74	$CHCl_3$ /1.0	35	无
9	0.053	DEAC/1.5	ETCA/2.1	35	无

表（续上）

实施例	C2（占产物的重量百分数）	C3（占产物的重量百分数）	ENB（占产物的重量百分数）
1	73.36	19.25	7.39
2	69.2	19.6	11.2
3	……	……	……
4	65.9	22.7	11.4
5	72.3	17	10.7
6	69.5	18.1	12.4
7	74.8	14.9	10.3
8	58.5	40.1	1.4
9	67.6	21.6	10.8

表（续上）

实施例	催化剂生产率 (g/ mmol V/hr)	流动指数 (g/10 min)	门尼粘度 (EST ODR)	硫化：M(H)-M(L)
1	183	21.89	10	33.5
2	603	20.2	12	36
3	47	……	……	……
4	250	1.86	110	35
5	582	12.81	20	24.2
6	704	25.65	13	31.8
7	550	6.37	56	36
8	363	7.07	42	14
9	593	13.2	21	24.1

实施例和表中的说明：

1．ＤＥＡＣ＝氯化二乙基铝

ＴＩＢＡ＝三异丁基铝

$CHCl_3$＝氯仿

ＥＴＣＡ＝三氯乙酸乙酯

ＤＦＴＣＡ＝二氟四氯乙烷

ＥＡＳＣ＝倍半氯化乙基铝

Ｃ２＝乙烯

C 3 ＝丙烯

ＥＮＢ＝亚乙基降冰片烯

ＮＢ＝硝基苯

ＰＣＰ＝全氯丙烯

mmol＝毫摩尔

ＥＰＤＭ＝乙烯／丙烯／亚乙基降冰片烯三元共聚橡胶。

2．预氧化方法－见上述方法（１）至（５）。

3．催化剂生产率（ｇ／mmol　Ｖ／ｈｒ）＝每毫摩尔钒每小时生产的ＥＰＤＭ的克数。

4．流动指数（ｇ／１０min）＝流动指数按照ＡＳＴＭ－1238的条件Ｆ，在１９０℃和２１．６千克的条件下测定。

5．门尼（ＥＳＴ　ＯＤＲ）＝门尼粘度用振荡盘式流变仪(ODR)测定。它由标准条件［Ｍ（Ｌ）（最低反抗扭矩）1＋4在１２５℃］下树胶的门尼粘度的线性关系确定，Ｍ（Ｌ）按照ＡＳＴＭ－３５６８的公式1，用ＯＤＲ在１６０℃和１００周／分时1弧度振荡振幅下测得。

6．硫化：Ｍ（Ｈ）减去Ｍ（Ｌ）＝按微型内混合器的程序6.12和操作规程Ｄ－３１８２采用ＡＳＴＭ　Ｄ－３５６８公式1。采用混合室保温在９０℃的Brabender™混合器。按照ASTM Ｄ－２０８４的ＯＤＲ试验方法测定硫化特性。硫化仪试验腔恒温在１６０℃。圆盘在１００周／分下振荡1弧度的旋转振幅。连续测定转动圆盘至最大振幅所需要的力。记录最大反抗扭矩Ｍ（Ｈ）和Ｍ（Ｌ）间的差。

7．实施例3、５、８和9是对比实施例。实施例3采用TIBA助

催化剂和氯仿促进剂，催化剂生产率很低。实施例5（用未氧化的预聚合的前体）制备的ＥＰＤＭ只是硫化值还较满意。

认为硫化值低于２０为差；硫化值为２０至２５是满意；硫化值大于２５，特别是３０以上，为优。

实施例8中二烯的结合量最少（见ENB在产物中的重量百分数），硫化值差。实施例9提高了二烯的结合量，但硫化值仅为满意。