[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1100432A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108924.X

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1995 年 3 月 22 日

C08F210／18

[22]申请日 94.6.27

[30]优先权

[32]93.6.28 [33]US[31]083,988

[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 J·W·尼科列蒂

S·A·瓦斯涅特索夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

C08F 4／68

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 乙烯／丙烯共聚型橡胶

[57]摘要

一种催化剂包括：

（a）作为前体的三乙酰丙酮合矾与 $AlR_{(3-a)}X_a$ 的反应产物；前体中铝与钒的原子个数比为 1：1 至 3：1；反应产物中钒的氧化态为+2；

（b）卤取代烃基助催化剂；和

（c）作为促进剂的氯化酯。

1. 一种催化剂前体，基本上由三乙酰丙酮合钒与分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的卤化烷基铝的反应产物组成，其中每个R 分别为具有1-14个碳原子的烷基；每个X分别为氯、溴或碘；a为1或2；前体中铝与钒的原子个数比为1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2。

2. 根据权利要求1所述的催化剂前体，其中卤化烷基铝是氯化二乙基铝。

3. 一种催化剂体系，包括：

(a)基本上由三乙酰丙酮合钒与分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的卤化烷基铝的反应产物组成的催化剂前体， 其中每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基； 每个X分别为氯、溴或碘；a为1或2； 前体中铝与钒的原子个数比为 1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2；和

(b)任选地，所述前体的载体；

(c)卤取代烃基助催化剂；和

(d)任选地，一种促进剂，此促进剂是具有至少2 个氯原子的氯化酯；具有至少三个碳原子和至少6 个卤原子的饱和或不饱和脂肪族卤化碳；或卤代烷基取代芳香族卤化碳，其中卤代烷基取代基具有至少3个卤原子。

4. 一种催化剂体系， 包括：

(a)基本上由三乙酰丙酮合钒与分子式为AlR(3-a)Xa的化合物的反应产物组成的催化剂前体， 其中每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基； 每个X分别为氯、溴或碘； a为1或2；前体中铝与钒的原

子个数比为1:1至3:1;(b)任选地，所述前体的载体；和(c)分子式为AlR(3-a)Xa的助催化剂，其中R、X和a与上面定义的相同。

5．一种催化剂体系，包括:

(a)基本由三乙酰丙酮合钒与氯化二乙基铝的反应产物组成的催化剂前体，其中前体中铝与钒的原子个数比为比1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2;

(b)任选地，所述前体的二氧化硅载体;和

(c)作为助催化剂的氯化二乙基铝和作为促进剂的三氯化乙酸乙酯。

6．一种包括在聚合条件使乙烯、一种或多种α-烯烃和任选地二烯与催化剂体系接触的方法，其中催化剂体系包括:

(a)基本上由三乙酰丙酮合钒与分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的卤化烷基铝的反应产物组成的催化剂前体，其中每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基;每个X分别为氯、溴或碘;a为1或2;前体中铝与钒的原子个数比为1:1至3:1;反应产物中钒的氧化态为+2。

(b)任选地，所述前体的载体;和

(c)分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的助催化剂，其中R、X和a与上面定义的相同;和

(d)任选地，一种促进剂，它是具有至少2个氯原子的氯化酯;具有至少3个碳原子和至少6个卤原子的饱和或不饱和脂肪族卤化碳;或卤代烷基取代芳香族卤化碳，其中卤代烷取代基有至少3个卤原子。

7．根据权利要求6所述的方法，其中此方法在气相流化床中进行。

8．一种包括在聚合条件使乙烯、一种或多种具有3-8 个碳原子的α-烯烃和任选的二烯与催化剂体系接触的方法，其中催化剂体系包括：

(a)基本上由三乙酰丙酮合钒与氯化二乙基铝的反应产物组成的催化剂前体，其中前体中铝与钒的原子个数比1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2；和

(b)任选地，所述前体的二氧化硅载体；和

(c)作为助催化剂的氯化二乙基铝和作为促进剂的三氯化乙酸乙酯。

9．根据权利要求8所述的方法，其中催化剂体系是预聚合形式。

10．根据权利要求8所述的方法，其中此方法在气相流化床中进行。

乙烯/丙烯共聚型橡胶

本发明涉及乙烯/丙烯共聚型橡胶(EPRs)及其制备方法，这些橡胶包括乙烯/丙烯共聚物(EPMs)和乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物(EPDMs)，其结晶量通常低于15%(重量)。

EPRs为弹性体共聚物和三元共聚物，可用于制造软管和管材、电线和电缆、垫圈及单层屋顶。EPRs通常配以填料、油、 加工助剂及稳定剂，并通过聚合物与硫在促进剂存在下反应或与硫和有机过氧化物如过氧化二异丙苯的混合物反应而硫化。

这些聚合物目前使用可溶性钒催化剂通过溶液或淤浆法进行工业化生产。这类方法运转非常昂贵，需要除溶剂和汽提操作步骤。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。对这类方法的改进势在必行，特别是生产这些相同产品的气相法的发展，在经济上更富吸引力，因为反应后处理的花费很少。

美国专利4,508,842中描述了其中一种用于气相法中生产EPRs的催化剂。这种催化剂是生产聚乙烯所用的几种常规催化剂之一，市场上便利可得，此催化剂不但用于优质聚乙烯的生产，而且可成功用于EPRs的生产。

上述美国专利描述的催化剂一般包括一种催化剂前体(它是三氯化钒与一种电子给予体的反应产物，前体与含铝改性剂进行反应并浸于二氧化硅载体中)；一种促进剂如氯仿；和三异丁基铝助催化

剂。此催化剂可获得良好颗粒形态，但是产品总体性能差，例如用这种催化剂生产的EPRs硫化性能差并含有较大的高温结晶度。据信这是由于丙烯分布不好的结果，而对于EPDMs，则是二烯分布不好造成的。已发现通过调节助催化剂和促进剂可以改善丙烯的分布并使高温结晶度有所降低，但是对于硫化的改进极为有限。

所以，本发明的一个目的是提供一种对烃的溶解度低的催化剂前体（使用此前体可获得良好的颗粒形态），并提供一种催化剂体系，使用此催化剂体系可生产具有优良硫化性能的EPRs，并且也可以成功生产聚乙烯。本发明的其它目的和优点通过以下叙述不言自明。

根据本发明，上述目的是通过发现一种催化剂前体和利用所述前体的催化剂体系而实现的，此催化剂前体基本上由三乙酰丙酮合钒与分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的烷基卤化铝产物组成，分子式$AlR_{(3-a)}Xa$中：每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基；每个X分别为氯、溴或碘；a为1或2；前体中铝与钒的原子个数比为1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2。

上述催化剂体系包括：

(a)基本上由三乙酰丙酮合钒与分子为$AlR_{(3-a)}Xa$的烷基卤化铝反应产物组成的催化剂前体，其中，每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基；每个X分别为氯、溴或碘；a为1或2；前体中铝与钒的原子个数比为1:1至3:1；反应产物中钒的氧化态为+2；

(b)任选地，所述前体的载体；

(c)卤取代烃基助催化剂；和

(d)任选地，一种促进剂，此促进剂为至少有2个氯原子的氯化酯；有至少3个碳原子和至少6个卤原子的饱和或不饱和脂肪族卤化

碳;或卤代烷基取代芳香族卤化碳,其中卤代烷取代基至少有3个卤原子。

三乙酰丙酮合钒是由常规方法制备的含有一个钒阳离子和三个烯醇化阴离子的化合物,也可称为三乙酰丙酮化钒。

催化剂前体可通过三乙酰丙酮合钒与分子式为$AlR_{(3-a)}X(a)$的卤化烷基铝反应制备,每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基;每个X分别为氯、溴、或碘;a为1或2,前体中铝与钒的原子个数比为1:1至3:1。 在上述分子式范围内的卤化烷基铝包括单和二卤化烷基铝,其中每个烷基具有1-6个碳原子。 卤化烷基铝的例子是氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、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。

此反应通常在烃(或取代烃)溶剂如己烷、甲苯、 二氯甲烷或异戊烷中,温度为约25℃至约100℃范围内进行;溶剂用三乙酰丙酮合钒饱和;反应时间在约5分钟至约300分钟范围内。由于反应物溶于烃溶剂中,而反应产物即催化剂前体不溶,故以沉淀形式析出。三乙酰丙酮基合钒20℃时在己烷中的最大溶解度为为1.9mmol/l。反应产物中钒的氧化态为+2。

前述已指出,载体是任选的;但是,要淤浆预聚合中载体是必要的。若要用载体可用二氧化硅、氧化铝、或聚合物;优选为二氧化硅。聚合物载体的例子是交联聚苯乙烯和聚丙烯。典型的二氧化硅或氧化铝载体是对聚合反应基本惰性的固体颗粒状多孔物质。使用的载体形式是平均颗粒大小约10μm至约250μm,优选为约30至约100μm 的干粉;载体表面积为至少200m^2/g,优选为至少约250m^2/g,微孔大小

至少为约100Å，优选至少为约200Å。载体的用量一般为每克载体上能提供约0.1mmol 至约1. 0mmol 钒，优选每克载体上能提供给0.4mmol至约0.9mmol钒。实现上述催化剂前体浸入二氧化硅载体的优选方法是先将三乙酰丙酮合钒与硅胶在惰性溶剂中混和，再减压除去溶剂。最后，三乙酰丙酮合钒与卤化烷基铝反应。

可采用喷雾干燥工艺制备含少量，或不含二氧化硅或不含其它无机固体成分的规则形状的催化剂前体。

卤取代烃基助催化剂可以是分子式为$AlR_{(3-a)}Xa$的化合物，其中每个R分别为具有1-14个碳原子的烷基；每个X分别表示氯、溴、或碘；a为1或2。卤取代烃基助催化剂的例子见上述卤化烷基铝。助催化剂可以与三乙酰丙酮合钒反应的卤化烷基铝相同。

任选的促进剂可以是至少有2个氯原子的氯化酯或全氯化酯。合适的酯是$Cl_3CCOOC_2H_5$(三氯化乙酸乙酯)、$Cl_3CCOOCH_3$(三氯化乙酸甲酯)、$CCl_3CCl=CClCOOC_4H_9$、$C_6H_5CCl_2COOR$(其中R为具有1-8个碳原子的烷基)、和$Cl_2C=CClCCl_2COOC_4H_9$。 促进剂也可以是分子式为$C_3(X)_a(F)_b(H)_c$的饱和脂肪族卤化碳，其中X 分别为氯、溴、碘；a为6-8的整数；b和c为0-2的整数；同时a+b+c=8。这些卤化碳促进剂的例子是六氯丙烷、七氯丙烷和八氯丙烷。这些饱和的卤化碳促进剂已在美国专利4892853中指出。此外，促进剂也可以是不饱和脂肪族卤化碳如全氯丙烯或任一具有与C=C基团相连的 CX_3基团的不饱和卤化碳(其中每个X分别为氯、溴或碘)、或卤代烷基取代芳香族卤化碳(其中卤代烷基取代基至少有3个卤原子)如三氯甲苯和三氯二甲苯。同样，卤素可以是氯、溴或碘。卤化碳或卤代烷基取代基中碳原子可为1-14，卤化碳或芳香族卤化碳中苯环的个数可以是1-3，但优选为1个。

助催化剂在催化剂体系中的用量可为每克钒原子约10 至约500mol，优选为每克钒原子约30至约150mol。促进剂的用量为每摩尔助催化剂约0.01至约10mol，优选为约0.1至约2mol。

催化剂前体，不管有无载体，一般是在加入用于聚合反应的单体之前或同时加入聚合反应器中。 助催化剂和促进剂优选地加入单体流体的同时或之前分别单独加入或以惰性溶剂(如异戊烷溶剂)的溶液加入聚合反应器中。

上述催化剂前体可以以预聚合物的形式使用。 预聚合工艺可在美国专利4,970,279中找到。预聚合一般在液相中进行，与稀淤浆聚合方法相似。 用于预聚合中的催化剂体系与流化床聚合中使用的相同。 优选的预聚合助催化剂是氯化二乙基铝和氯化二丁基铝。不同之处在于所用的单体和单体与催化剂前体的重量比(至少为约10:1，通常为约50:1至300:1)。必须指出，比例大小随选用的特定催化剂体系而变化。合适的预聚物的例子是乙烯均聚预聚物、乙烯/丙烯共聚预聚物、乙烯/1-己烯共聚预聚物、乙烯/丙烯 /1-己烯三元共聚预聚物和乙烯/丙烯/二烯三元共聚预聚物。 预聚物不必与主聚合的树脂产品相同。

形成的预聚物的量，即每克催化剂前体得到的预聚物克数，一般取决于预聚物的组成，要生产的聚合物的组成和所用催化剂的产率。 选择预聚物填充量的目的是使树脂产品中预聚物的残留量降至最低。当用乙烯均聚预聚物或乙烯/丙烯共聚预聚物时，预聚物填充量可为每克催化剂前体约10克约500g，优选为约50至约300g。

典型的预聚合可在淤浆预聚合器中进行。 设备包括一个单体加料系统、一个反应容器和一个惰性筛子。 反应器为带夹套的压

力反应器。 其中带有一个使固体充分混和的螺旋带搅拌器和一使固体物卸料容易的锥形底。乙烯自钢瓶中，通过调节压力，经4A 或13X分子筛除去杂质后，再经流量计测定流速后加料。 若需要其它烯烃，则借助施加在钢瓶上液面的氮气压自钢瓶中经浸渍管加入。这些烯烃也要经过4A或13X分子筛并经过流量计。单体可从反应器液面上部空间或液面下部加入，自液面下加入为优选的，因为通过减少一步传质步骤使反应速度加快了。 温度通过一闭合循环水冷凝系统控制，压力通过一放空口/补充系统控制。

最终预聚合催化剂过筛除去表皮、附聚物、 和其它形状的过大颗粒，这些物质使得加料进气相反应器中困难。用20目的振动筛过筛。筛子保持在氮气气氛中以维持预聚催化剂活性。 过大颗粒物收集起来处理掉。 理想颗粒大小内的部分装入钢瓶中贮存和运输。

典型的预聚合是乙烯和任选共聚单体在温和条件下的淤浆聚合。异戊烷、己烷和庚烷可用作溶剂，异戊烷因其较高挥发性为优选的。温和条件对于预聚合期间使催化剂的衰变减至最低，以便在后面的气相聚合(此聚合可能在预聚合后数月才进行) 中具有足够活性。这些条件随催化剂体系不同而变化，但通常温度为约25℃至约70℃、单体分压为约15至40psi、助催化剂和催化剂促进剂的含量为每摩尔钒约1至约5mol。预聚物填充量为每克被载带的催化剂前体约10至约500g，优选为约50至约300g。预聚物的共聚单体含量为0-15%(重量)。氢气或其它链转移剂可以在聚合开始时或聚合过程中加入以控制分子量。另外的烯烃或二烯也可以加入。 当聚合完成后，停止搅拌使固体物沉降，以便用倾析法除去过量溶剂。 剩

余溶剂通过干燥除去，干燥时用低温以避免催化剂衰变。干燥后的预聚物催化剂通过惰性筛子除去过大颗粒(>20目)物质后装入贮存钢瓶中。

EPR聚合可在如上所述的预聚合所用的溶液或淤浆中进行；但是优选的是在气相中进行，更优选的是在EPM或EPDM 颗粒构成的流化床中进行。流化床可以是搅拌流化床反应器或流化床反应器(此流化床不搅拌)。就流化床而言，可以使用的空塔速度为每秒为1至约4.5英尺，优选为每秒为1.5至约3.5英尺。 反应器的总压可为约150至600psia优选为约250至约500psia。 乙烯分压可为约 25 至350psi，优选为约80psi至约250psi。乙烯、 丙烯和氢气的气态进料流优选加入反应器的循环管线中， 而液态亚乙基降冰片烯或其它二烯(若需使用) 和助催化剂溶液优选直接加入流化床反应器中以利于混和及分散。 催化剂前体或含催化剂前体的预聚物从催化剂加料器输送入流化床中。EPM或EPDM产品组成可通过改变气相中丙烯/乙烯的摩尔比和流化床中二烯的浓度而变化。产品随聚合中积累的床含量而间歇地自反应器中卸出。 产率通过调节催化剂的加料速度控制。

单体的摩尔比对于不同的催化剂体系是不同的;这对于本领域的熟练技术人员是周知的。调节丙烯/乙烯摩尔比以控制三元共聚物中丙烯的含量。对于上述的多相钒催化剂，此摩尔比为约0.35:1至约3:1是优选的。调节氢气/ 乙烯摩尔比以控制三元共聚物平均分子量。对于相同的催化剂体系，此摩尔比的优选范围为约0.001:1至约0.3:1。若需用二烯，床中二烯的含量范围为约1%至约15%(基于床的重量)、优选范围为约2%至约10%(重量)。除亚乙基降冰片烯

(ENB)外，可用的二烯的例子是1,4-己二烯和双环戊二烯二聚体。

可采取步骤减少附聚。例如，可加入如美国专利4,994,534 中描述的流化助剂。同时，反应器与产品罐之间的卸料管线经常被产品下落物之间间隔的大块物堵塞。 管线中氮气连续吹扫气可防止堵塞。 用低表面能物质涂敷反应器壁还证明对降低壁上结垢的速率有益。此外，床中静电量的控制可防止静电造成的附聚。通过反应速度的控制利用、气体组成的快速改变、 静电中和化学试剂的选择利用和使用烷基铝进行表面钝化，静电量可调节至满意的程度。

静电也可通过使用少量惰性导电颗粒物质如炭黑加以控制。惰性颗粒物质的量应足以控制静电，即约0.5至约1.5%(基于流化床重量)，炭黑是优选的抗静电物质。 惰性导电颗粒物质的平均颗粒大小范围为约0.01至约150 μm，优选为约10 μm。 平均颗粒大小可以指颗粒本身或者聚集体如炭黑。 使用的炭黑其初始颗粒大小可为约10至约100nm，而其聚集体(初始结构)平均大小为约0. 1 至约10 μm。炭黑的表面积可以为每克约30至1500m^2并且对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸附量为每100克约80至约350cm^3。 最好是颗粒物质加入反应器之前对其进行处理，以除去残存的湿气和氧气。处理方法可用氮气清洗再用常规方法加热。 其它抗静电剂发现对保持控制下的静电量也有效，如美国专利5,194,526中的描述。

共聚单体、树脂、催化剂和液体的混合物在流化床中的停留时间可在约1.5至约8小时范围内，优选可在约2至约4小时范围内。最终的EPM或EPDM产品可含下列反应共聚单体量：约35至约80%(重量)的乙烯、约18至约50%(重量)的丙烯和约0至约15%(重量)的二烯。结晶度同样以其基于EPM或EPDM的总重量的百分比计可在0(基本为

无定形)至约15%(接近于无定形)范围内。门尼粘度可在约10 至约150范围内,优选为约30至约100。门尼粘度通过将EPM或EPDM 加入一带有大转子的容器内,在100℃预热1分钟, 接着在同样温度下搅拌4分钟进行测定。此粘度在100℃时按照常规方法测定。

流化床反应器可以是美国专利4,482,687中描述的那种或气相法中(如生产聚乙烯时)使用的常规反应器。 床体通常由与将要在反应器中生产的树脂相同的粒状树脂组成。所以,在聚合过程中 ,床包括已形成的聚合物颗粒、 正在生长的聚合物颗粒和被流化的催化剂颗粒,通过足以使颗粒分离并相当于流体的流速或速率加入可聚合的和改性气体组分而使颗粒流化。 流化气体由初始进料、补充进料和循环(再循环)气(即单体)和必要时的改性剂和/或惰性载气组成。典型的循环气包括乙烯、氮气、氢气和丙烯,这些气体既可单独使用也可混和使用。 聚合方法可以间歇方式或连续方式进行,后者是优选的。第一个反应器的基本部分是容器、床、气体分布板、进出管线、压缩机、循环气冷却器和产品卸料系统。 在容器中,位于床的上面有一减速区,同时在床中有一反应区。 两区都位于气体分布的板的上面。

若有必要可对反应器加以变化。变化之一涉及循环气压缩机从冷凝器的上游重新安装至下游,变化之二涉及将排空管从产品卸料容器(搅拌产品储槽)的顶部返回到反应器顶部以改进产品卸料容器的盛料量。

本发明的优点被发现在于以对硫化性能的改进、 对高温结晶度的改进、提供一种与市场上可以买到的用于生产EPM和EPDM及具有各种密度和单体含量的聚乙烯相同或更好的催化剂体系、 及良

好的颗粒形态。

如上所述，本发明的方法也可用于生产聚乙烯。这些聚乙烯是均匀的，具有窄的分子量分布和窄的共聚单体分布的特点。可用上述催化剂体系的典型方法可在上面已提及的美国专利4,508,842中发现。在此方法中需要加改性剂。但是，本发明的催化剂系统不需改性剂。催化剂前体可在聚乙烯生产中与在EPR生产中一样以预聚合物形式使用。均匀聚乙烯生产的优选温度为约45° 至约85° 范围内。 聚乙烯通常为乙烯和一种或多种具有3-12个碳原子，优选为3-8 个碳原子的α-烯烃的共聚物。α-烯烃的例子是丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。典型的共聚单体摩尔比如下：丙烯/乙烯摩尔比可在约0.05:1至约2.5:1的范围内，优选为0.25:1至1.5:1范围内。1-己烯/乙烯摩尔比可在约0.005:1至约0.050:1范围内，优选为0.008:1至0.012:1范围内。

本申请中提及的专利作为参考文献引入。

本发明通过下列实施例进行具体说明。

实施例1至7

在这些实施例中，用于催化剂前体的制备和聚合的反应器是一升、带夹套和搅拌器的高压釜反应器。聚合在已烷淤浆中进行。

催化剂体系包括钒基催化剂前体、助催化剂和促进剂。 无载体的催化剂前体是通过三乙酰丙酮合钒与氯化二乙基铝反应制备的。反应在钒化合物的已烷饱和溶液中进行，反应温度为50℃，反应时间为45分钟。足够量的组份提供的Al/V原子个数比为2.5:1。1.21克(3.5mmol)三乙酰丙酮合钒在50℃时溶于550毫升已烷中。溶液从未溶解的固体中倾倒出。加入33毫升1.5摩尔氯化二乙基铝

(50mmol)的己烷溶液同时形成沉淀物。将混和物搅拌45 分钟并冷却至室温。倾去己烷;用100毫升己烷将沉淀物连续洗两次;最后将沉淀物用真空干燥。干燥后的固体(沉淀物)称重量为0.675克。分析得出每克固体含3.36mmol钒。钒的氧化态100%为+2。

加载体的催化剂前体制备方法如下:

在50毫升反应器中加入40毫升干燥的四氢呋喃(THF)和数毫摩尔三乙酰丙酮合钒。 将混和物在氮气气氛中搅拌至钒化合物完全溶解。向溶液中加入5.0克脱水二氧化硅，在氮气洗或高真空下除去溶剂。 离析出的加载体的三乙酰丙酮合钒每克加载体的催化剂前体载有0.5mmol钒。

向同一50毫升反应器中加入3.5g 上面制备的加载体的催化剂前体和35毫升己烷。再向混合物中加入2.9毫升DEAC(1. 5molDEAC己烷溶液;每克加载体的催化剂前体1.25mmol DEAC)。对混合物进行搅拌，然后在高真空下干燥。发现钒的氧化态100%为+2,Al/V 原子个数比为2.5:1。

聚合

在1升带搅拌器的间歇反应器中，在氮气气氛下加入600毫升干燥己烷。然后加入催化剂前体。 接着一次加入用于控制分子量的氢气。将反应器在所需反应温度下用乙烯和丙烯加压至120psi，同时使乙烯和丙烯形成1:1摩尔比的气相组成物。再加入ENB (若需要使用)，ENB的初始加入量为5毫升。加入促进剂，同时在加入助催化剂之前使反应器中溶液温度降低5℃-10℃。 加入助催化剂并使反应器溶液升温至所需温度。丙烯和乙烯以C_3/C_2摩尔比0.25加料以保持反应器压力 120psi。若要用ENB，其需要加入的量应使反

应器中的浓度保持不变。反应进行60分钟后，将乙醇注入反应溶液中使聚合反应终止。 聚合物通过在甲醇溶液中形成凝胶而分离出来并过滤。

催化剂的产率由物料平衡确定，聚合物组成由NMR(核磁共振)分析确定。

在实施例1-4中前体不加载体，在实施例5-7中前体加载体。改变聚合方法和树脂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
1	0.078	DEAC/1.5	ETCA/1.95
2	0.052	DEAC/1.5	PCP/1.5
3	0.056	DEAC/1.5	ETCA/0.8
4	0.095	DEAC/1.74	$CHCl_3$/1.0
5	0.026	DEAC/1.5	ETCA/0.8
6	0.065	DEAC/1.5	ETCA/0.08
7	0.038	DEAC/1.5	PCP/1.5

续 表

实施例	催化剂产率 (g/mmolV/hr)	流体指数 (g/10min)	MOONEY (ESTODR)	硫化 M(H)-M(L)
1	423	6.74	29	31

2	687	11.97	73	29.8
3	507	17.33	130	28.5
4	329	5.16	43	18.7
5	910	1.94	103	30.3
6	529	29.91	33	27.9
7	851	61.2	19	24.2

实施例和表的附注：

1. DEAC=氯化二乙基铝

TIBA=三异丁基铝

$CHCl_3$=氯仿

ETCA=三氯化乙酸乙酯

C_2=乙烯

C_3=丙烯

ENB=亚乙基降冰片烯

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物橡胶

2. 催化剂产率(g/mmolV/hr)= 每毫摩尔钒每小时生产的EPDM克数。

3. 流体指数(g/10min)=根据ASTM-1238，规则F，在190 ℃时和21.6kg条件下测定的流体指数。

4. MOONEY(ESTODR)=门尼粘度用振荡盘式流变计(ODR)进行估算，根据标准条件[125℃时M(L)(最小转矩阻力)1+4]下的树胶门尼粘度的线性相关进行估算，其中M(L)按照ASTMD- 3586 规则1 利用

ODR在160℃和100cpm时的1° 弧条件下进行测定

5．硫化:M(H)-M(L)=对于微型密炼机按照6.1.2 的方法和D-3182试验法用ASTM D-3568的规则1。用Brabender ™混炼机使其混炼头保持90℃。用ODR按照ASTM D-2084 的试验方法测试硫化特性。硫化计测试腔保持160℃。硫化计盘以100cpm通过1 ℃弧度旋转幅度 振荡。连续测定回转盘至最大幅度所需的力。 记录最大转矩抗力M(H)与M(L)的差值。

6．实施例4为比较例。实施例4中的由于使用TIBA助催化剂和氯仿促进剂，催化剂产率及硫化值很低。硫化值低于20被认为差；硫化值为20至25则认为满意，硫化值高于25则优良。