

公告本

修正 90. 6. 28
補充 年 月 日

申請日期	87. 9. 23
案 號	87111332
類 別	C08F 2/34

A4

C4

中文說明書修正頁(90年6月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書 458992

一、發明 新 型 名 稱	中 文	乙烯基聚丁二烯之氣相聚合反應方法及樹脂粒子
	英 文	GAS PHASE PROCESS FOR THE PREPARATION OF VINYL-POLYBUTADIENE AND RESIN PARTICLES
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 蒙尼卡 布萊迪 2. 凱文 約瑟 肯恩
	國 籍	1. 德國 2. 美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州海爾斯伯洛市布魯明達爾路28號 2. 美國紐澤西州洛克山莊蒙特宮摩利大道31號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商永備聯合化學暨塑膠科技公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康納體克州丹伯里市老山脊路39號
	代 表 人 名 姓	約翰·麥克唐納

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

458992

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1997年9月9日 08/926,177 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明有關製備一種具有乙烯基微結構之聚丁二烯。更特別的是，本發明有關聚合物微結構中具有自約1%至約99.9%乙烯基之可調整乙烯基含量的1,2-乙烯基聚丁二烯，該聚合物係以氣相聚合方法製造。

發明背景

目前工業上僅以溶液、淤漿或乳液聚合方法製造1,2-乙烯基-聚丁二烯，此等方法揭示於美國專利第3,498,963；3,778,424；4,182,813及5,548,045號。目前存在數個以此等方法製造乙烯基聚丁二烯有關之問題：該產物過度結晶或反之過度橡膠化；容易受到雜質、尤其是濕氣、空氣與水的負面影響；需要困難的聚合條件(例如相當低溫及/或多重反應器)以進行工業製造；溶劑介質與觸媒組份/組合物不相容；難以控制分子量；被低分子量聚合物污染；無法將所需量之乙烯基與該聚合物結合；因觸媒活性低之故，需要大量觸媒；所需產物之產率低等。此外，此等方法係勞力與能量密集之方法，需要多次清洗與溶劑分離及去除步驟，而且存在環境污染的問題。此等問題會提高產物成本，而且因成本基準之故限制其用途與市場易購性。

最後，以此等方法製造之乙烯基聚丁二烯產物係以包裝或包狀形式回收，如此最終使用者將此等產物與其他調配物組份混合之前必須先切割、碾磨及/或粉碎含乙烯基聚丁二烯產物，然後將其分散與分佈在最終使用者之調配物或處理程序中。

因為氣相聚合作用在低壓方法操作上處理與回收大量排

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

出溶劑之需求上較為有利、經濟而且更為安全，所以以一種氣相反應器進行乙烯基聚丁二烯之聚合作用較為有利。不過，以上列非氣相方法製造乙烯基聚丁二烯相關處理困難之觀點來看，未必能預期以氣相方法製造乙烯基聚丁二烯會較不容易。此外，有人會預期存在某些或許多與非氣相方法相關之目題，以及存在因氣相操作所致之問題。也沒有人會預期已經可以粒化及/或可流動之該產物具有相當均勻的乙烯基微結構遍佈在該聚合物。

令人驚異的是，本發明提供此種方法與乙烯基聚丁二烯產物。

發明摘要

因此，本發明提出一種製備乙烯基聚丁二烯之方法，該方法包括在氣相反應器內於存在一種觸媒之聚合條件下使用一種惰性氣體聚合1,3-丁二烯，該觸媒包括：

- (a)一種鈷化合物；
- (b)一種選自包括膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳化合物與其混合物之化合物；及
- (c)一種有機鋁化合物；不過使用一種鈷膦時，不需另外使用膦化合物。該觸媒組合物可以另外包括一種改質劑(d)。

此外，本發明方法提出一種粒狀且可以自由流動之樹脂粒子，其包括一個核心與一個外殼，其中該核心包含一種惰性微粒子物質與乙烯基聚丁二烯之混合物，其中該核心混合物主要(大於50%)為乙烯基聚丁二烯，而該外殼包含一種惰性微粒子物質之混合物，其中該外殼混合物主要係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

惰性微粒子物質(大於50%)。

發明詳述

聚合物。本發明氣相方法製得之乙烯基聚丁二烯可為一種間規1,2-(乙烯基)-聚丁二烯、一種等規1,2-(乙烯基)-聚丁二烯、一種無規1,2-(乙烯基)-聚丁二烯或其混合物，以主要為間規1,2-(乙烯基)-聚丁二烯之聚合物為佳。該乙烯基含量可自該聚合物微結構中約1%調整至99.9%乙烯基。就某些最終用途而言，微結構中需要較低乙烯基含量(例如自該聚合物微結構約30%至70%乙烯基)與順式與反式鍵結。此外，與乙烯基含量較高(例如約80%至99.1%)之聚合物而言，具有此等30%至70%乙烯基含量之聚合物不具膠粘性或膠粘性較小。

本發明方法製得之乙烯基聚丁二烯可作為薄膜、纖維與模製物件。其可以單獨使用或與其他天然或合成橡膠摻合使用。除了天然橡膠之外，可與本發明乙烯基聚丁二烯結合之合成橡膠包括例如苯乙烯-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、異戊間二烯橡膠、腈橡膠、氯丁二烯橡膠、伸乙基- α -烯烴橡膠、伸乙基- α -烯烴二烯橡膠、1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯等。本發明之乙烯基聚丁二烯與以氣相方法製造之合成橡膠結合使用為佳。若情況需要，可進一步與處理油結合，然後與硫化橡膠用之習用化合劑，諸如填料、硫化劑、加速劑、膠粘劑等混合，製得一種橡膠組合物。本發明之熱塑性聚丁二烯係用以製造袋子、包裝、管類、水管、鞋底、輪胎與其他橡膠產物。其可作為例如需要機械性質與耐磨性橡膠應用之硫化橡膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

本發明製得之乙烯基聚丁二烯中，其分子量範圍極廣，但是其折合平均數量分子量係5,000至1,000,000為佳，10,000至800,000更佳。本發明製得之乙烯基聚丁二烯的木尼黏度($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$)以約20-150為佳，約30-80更佳。

由本發明方法可製得具有85-99%乙烯基之高乙烯基(1,2)含量聚丁二烯(BR)(或HVBR)，或者具有30-84%乙烯基之中乙烯基含量之聚丁二烯(或MVBR)。中乙烯基含量聚丁二烯易於橡膠化、熱固或非晶相，而且其表現與經乳液聚合之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)相似。其可用於MVBR/SBR/順式BR之三向摻合物中。另一方面，HVBR係結晶或熱塑性，並且可用於熱塑性摻合物與應用。

根據本發明方法可製得一種獨特且新穎之核殼型樹脂粒子，其由一種乙烯基聚丁二烯與惰性微粒子物質之混合物組成。該核殼型樹脂粒子係由一種乙烯基聚丁二烯與惰性微粒子物質之混合物組成，其中核心中之混合物主要包含聚合物，而該外殼之混合物主要包含惰性微粒子物質。較佳具體實例中，製造一種包括外殼與核心之樹脂粒子，該外殼具有一種惰性微粒子物質與乙烯基聚丁二烯聚合物之混合物，其中以該外殼重量為質準，存在該外殼之惰性微粒子物質含量高於75重量%，該核心具有該乙烯基聚丁二烯聚合物與該惰性微粒子物質之混合物，以該核心重量為基準，存在該核心之乙烯基聚丁二烯量高於90重量%。該粒子之鉍殘留量自約2 ppm至約200 ppm，約2 ppm至約100 ppm為佳，約2 ppm至約30 ppm最佳。該粒子亦有磷殘留

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(5)

量，自約0.5至50 ppm，自0.5至20 ppm為佳；硫化物殘留量自0.1至250 ppm，自0.1至150 ppm為佳。該樹脂粒子在該乙烯基聚丁二烯軟化或膠粘溫度或高於彼之溫度下以流體化床聚合作用製造最佳。以本發明方法製造之乙烯基丁二烯聚合物係粒狀、自由流動及/或可流動者。可流動意指該聚合物可由使用標準或習用輸送裝置及/或方法例如稠相輸送法輸送之方法(例如物理或機械裝置)製造之聚合物。

單體。本發明方法使用之單體係1,3-丁二烯。

觸媒。本發明之觸媒組合物包括：(a)一種鈷化合物；(b)一種膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳化合物或其混合物；及(c)一種有機鋁化合物。該觸媒組合物中可以另外包括一種改質劑(d)。可使用一種鈷膦錯合物、一種單一組份代替分離之個別組份(a)與膦化合物(b)。可使用經承載(例如承載在氧化矽、鋁黑)與未經承載(液態進料或可溶性)觸媒系統。

鈷化合物。本發明可使用之鈷化合物可具有表觀零價至最大價數，較佳之氧化狀態為(II)或(III)。因此，該鈷化合物係例如一種無機或有機酸之鈷鹽、該鹽類之一與一種作為配位子之電子予體的鈷錯合物。通常，無機酸之鈷鹽係鹵化鈷(例如，Cl、Br與I)、硫酸鈷、硝酸鈷、碳酸鈷、磷酸鈷、硫化鈷、氫氧化鈷、氰化鈷、氰酸鈷、硫氰酸鈷與環烷酸鈷。有機酸之鈷鹽包括例如辛酸鈷、乙酸鈷、草酸鈷、戊酸鈷、羧酸鈷、硬脂酸鈷、維耳新酸鈷、苯甲酸鈷、丁酸鈷、己酸鈷、庚酸鈷、辛酸之鈷鹽類(諸如2-乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

基己酸)、癸酸鈷；高級脂肪酸(硬脂酸、油酸等)之鈷鹽類、經烷基、芳烷基與芳基取代之苯甲酸，諸如二甲苯甲酸、乙基苯甲酸等之鈷鹽類；萘酸鈷；與經烷基、芳烷基或芳基取代之萘酸類之鈷鹽等。作為配位子用以形成錯合物之電子予體包括膦化合物；亞磷酸鹽化合物；吡啶類；胺類；二吡啶基化合物；二氮雜菲；羰基；異腓；烯烴類、環二烯化合物，諸如1,5-環辛二烯與環戊二烯；乙烯基化合物；環戊二烯基化合物； π -烯丙基化合物；1,3-二酮，諸如乙醯基丙酮與乙醯乙酸等。本發明觸媒系統中可使用鈷之錯合物化合物，諸如雙-乙醯基 α -羥基異丁酸鈷、雙乙醯乙酸鈷、雙-二乙基丙二酸鈷、雙-二甲基乙二肼鈷、二環戊二烯基鈷、雙-1,5-環辛二烯鈷、環戊二烯基鈷、雙-1,5-環辛二烯鈷、環戊二烯鈷環辛四烯、三乙醯基 α -羥基異丁酸鈷、三乙醯乙酸鈷、二羰基環戊二烯基鈷三- π -烯丙基鈷、二羰基環己二烯鈷、八羰基丁二烯鈷、四羰基二丁二烯鈷、六羰基丁二烯鈷等。

其中較佳者係具有有機膦化合物作為配位子之鈷錯合物，例如鈷膦錯合物， $\text{CoX}_2(\text{PR}^4\text{R}^5\text{R}^6)_2$ ，其中X表示鹵素原子、-CN或-SCN；其中每個 R^4 、 R^5 與 R^6 相同或不同，而且代表 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基或一個氫原子。此等錯合物可以包括例如雙(三苯基膦)二溴化鈷、雙(三苯基膦)二氯化鈷、雙(三間甲基苯基膦)二溴化鈷、雙(三間甲基苯基膦)二氯化鈷、雙(三對甲基苯基膦)二溴化鈷、雙(三對甲基苯基膦)二氯化鈷、雙(三對甲氧基苯基膦)二溴化鈷、雙(三對甲氧基苯基膦)二氯化鈷、雙(二環己基苯基膦)二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(7)

溴化鈷、雙(二環己基苯基膦)二氯化鈷、雙(三間二甲基苯基膦)二溴化鈷、雙(3,5-二甲基-4-甲氧基苯基膦)溴化鈷、雙(3,5-二甲基-4-甲氧基苯基膦)氯化鈷等。

本發明中，以每莫耳1,3-丁二烯之鈷原子數表示，該鈷化合物之用量約為0.001-1毫莫耳，約0.01-0.5毫莫耳為佳。

膦。若無鈷錯合物(a)部分，可以分別將膦配位子添加於該觸媒系統。通常，使用一種三級膦化合物控制該乙烯基聚丁二烯之1,2-構型微結構與該聚合物之1,2-構型立體規則性。使用具有通式： $PR^4R^5R^6$ 之三級膦為佳，其中P係磷；而 R^4 、 R^5 、 R^6 係烷基、芳基或氫原子。該通式內之較佳烷基係具有1至8個碳原子之直鏈、分枝鏈或環狀烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、己基、辛基與環己基。至於該芳基則以苯基與甲苯為佳。此等膦類包括例如芳族膦類，諸如三(3-甲基苯基)膦、三(3-乙基苯基)膦、三(4-甲基苯基)膦、三(3,5-二甲基苯基)膦、三(3,4-二甲基苯基)膦、三(3-異丙基苯基)膦、三(3-第三丁基苯基)膦、三(3,5-二甲基苯基)膦、三(3-甲基-5-乙基苯基)膦、三(3-苯基苯基)膦、三(3,4,5-三甲基苯基)膦、三(4-甲氧基-3,5-二甲基苯基)膦、三(4-乙氧基-3,5-二乙基苯基)膦、三(4-丁氧基-3,5-二丁基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三環己基膦、二環己基苯基膦、二環己基苄基膦、三苄基苯基膦、三(4-甲基苯基)膦、1,2-二苯基膦乙烷、1,3-二苯基膦丙烷、1,4-二苯基膦丁烷、三(4-乙基苯基)膦等與脂族膦類，諸如三乙基膦、三丁基膦等。其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

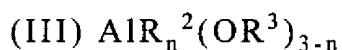
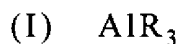
五、發明說明 (8)

中，特佳者係三苯基膦、三(3-甲基苯基)膦、三(4-甲氧基-3,5-二甲基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三(二環己基苯基)膦、三環己基膦、三苄基膦、三丁基膦、二環己基苄基膦與三(4-甲基苯基)膦。

每莫耳鈷化合物中該觸媒之膦用量自約0.01-10莫耳，每莫耳鈷化合物自約0.05-5莫耳為佳。

黃原類、硫氰化物類與二硫化碳。以一種硫衍生物替代膦化合物，或者除了膦化合物之外，可以添加該硫衍生物。本發明方法中使用一種硫衍生物使得乙烯基含量可以自50%調整至99.9%。此種硫衍生物包括可以作為觸媒組份(b)之二硫化碳、一種黃原化合物、一種硫氰化物化合物或其混合物。適用之黃化合物係揭示於例如美國專利第4,742,137號。黃原化合物之特定實例包括硫化二乙基黃原、硫化二甲基黃原、硫化苯基黃原、硫化甲苯基黃原及其混合物。適用之硫氰化物化合物係揭示於例如美國專利第5,548,045號。硫氰化物化合物之特定實例包括硫氰酸苯酯、硫氰酸甲苯酯及其混合物。至於該鈷化合物，此等化合物(黃原、硫氰化物、 CS_2 等)使用範圍與上述膦之範圍相同，即用量自每莫耳鈷化合物(a)約0.05-10莫耳。

有機鋁。作為組份(c)之有機鋁化合物係由下列三個通式之一表示：



其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 相同或不同，而且係具有1至12個碳原子

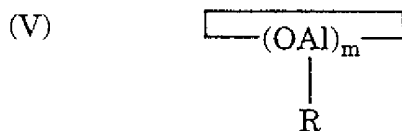
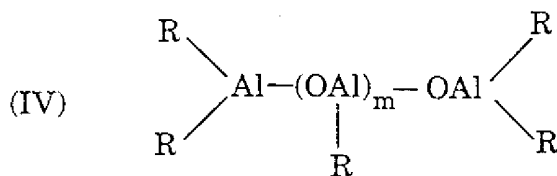
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

(以1至8個碳原子為佳)之直鏈或分枝烷基、芳基(例如苯基或甲苯基)或氫; X係鹵素(F、Cl、Br與I, 以Cl為佳); $\underline{m}$ 係0、1、1.5或2; 而 $\underline{n}$ 係1或2。有機鋁化合物包括烷基鋁類、經鹵化烷基鋁化合物與烷氧基化烷基鋁、氫氧化烷基鋁及氫化烷基鋁。使用通式(I)-(III)之有機鋁化合物作為本發明方法之觸媒組份(c)時, 亦使用水為佳。隨著組份(c)之通式(I)-(III)有機鋁化合物所添加之水量係每莫耳該有機鋁化合物添加0.25至1.5莫耳。該有機鋁化合物亦可為:



其中(IV)與(V)中每個R係烴基, 其中的R代表相同烴基為佳, 諸如甲基、乙基、丙基、丁基; $\underline{m}$ 表示2至100之整數。特定之鋁氧烷實例包括甲基鋁氧烷、乙基鋁氧烷、丙基鋁氧烷、丁基鋁氧烷、經甲基改良鋁氧烷等。

使用有機鋁化合物使(c)中鋁原子對(a)中鈷原子的Al/Co原子比率為 $4 \cdot 10^7$, 以 $10 \cdot 10^6$ 更佳。該鈷化合物對該有機鋁化合物之莫耳比率通常自1/1至1/1,000, 自1/5至1/100為佳。

改質劑。本發明另外包括一種用以控制所製得乙烯基聚丁二烯微結構1,2-構型以及用以改變該聚合物結晶度之添

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

加劑。此等改良(d)可能包括例如醯胺類、醛(如美國專利第5,011,896與5,278,263號所揭示)或三級胺類(如美國專利第3,778,424與4,258,160號所揭示)。其中較佳者係三乙胺、三丁胺與N,N-二丁基甲醯胺(DBF)。使用改質劑諸如DBF時，其可以純淨溶液形式添加於該氣相反應器內之反應混合物，或以任何順序與該觸媒組份之一或多者事先接觸。

該觸媒中使用之改質劑用量係每莫耳鈷化合物0.05-10莫耳，每莫耳鈷化合物自2-7莫耳為佳。

膠凝抑制劑。若情況需要，可使用諸如胺類、醚類等作為膠凝抑制劑。代表性膠凝抑制劑與其用途描述於美國專利第5,652,304號。

製備觸媒。本發明使用之觸媒係以所需順序添加個別組份，然後在一種烴或鹵化烴溶劑混合為佳，或者分別添加該組份。該製備程序可以在觸媒與1,3-丁二烯接觸之前進行，或者可於該反應器內存在1,3-丁二烯下混合組份進行。該溶劑係惰性有機溶劑，其包括芳族烴溶劑，諸如苯、甲苯、二甲苯、氧化丙烯、枯烯等；脂族烴溶劑，諸如戊烷、己烷、丁烷等；脂環烴溶劑，諸如甲基環戊烷、環己烷等；鹵化烴溶劑，諸如氯化丙烯、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、過氯乙烯、氯苯、溴苯、氯甲苯等；及其混合物。在惰性溶劑或稀釋劑中以任何順序混合物該載體物質、金屬組份、輔助觸媒、選擇性促進劑可將該觸媒承載在載體上。當該觸媒被承載時，代表性載體可能包括例如氧化矽、碳黑、多孔交聯聚苯乙烯、多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

孔交聯聚丙烯、氧化鋁或氯化鎂載體物質。此等載體物質中，以碳黑與氧化矽及碳黑與氧化矽之混合物為佳。代表性氧化矽或氧化鋁載體係固態微粒子狀多孔物質，其實質上對於聚合作用呈惰性。其係以乾燥粉末狀態使用，平均粒子大小約10至250微米，約30至約100微米為佳；每克表面積至少200平方米；孔大小至少約100埃，至少約200埃為佳。一般而言，所使用之載體量使每克載體提供約0.1至約1.0毫莫耳稀土金屬。最佳具體實例中，使用兩種碳黑作為載體。使用乾燥粉末狀之DARCO G-60(水萃取之pH值=5)，其表面積係每克505平方米，平均粒子大小為100微米，孔率為每克1.0至1.5立方厘米。使用乾燥粉末狀之NORIT A(水萃取pH值=9-11)，其表面積為每克720平方米，平均粒子大小為45至80微米。此等載體係由Aldrich銷售。

通常，可以以習知方式將該金屬組份預浸在載體上，諸如於存在載體物質下將該金屬化合物溶解在溶劑或稀釋劑(諸如烴、氯化烴或醚(包括脂族、環脂族或芳族化合物，諸如戊烷、異戊烷、己烷、環己烷、苯、甲苯、四氫呋喃及氯化甲烯))中，然後藉由蒸發(諸如減壓下)去除該溶劑或稀釋劑。或者，若情況需要，可以將該金屬組份溶解於一種溶劑或稀釋劑(諸如一種烴或四氫呋喃)中，並噴霧乾燥產生已成型之觸媒先質，其具有少量或不具氧化矽或其他無機固體含量。

製造本發明觸媒組份之一的較佳方法涉及以一種含鈷化合物預浸一種氧化矽載體、碳黑載體或此二者之混合載

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明 (12)

體。預浸在載體上之金屬量可介於0.1與1.0毫莫耳/克觸媒。可以在預浸步驟之前、期間或之後將一種有機烷基鋁化合物添加於諸如前述之烴或添加於充氧溶劑，諸如THF。該觸媒可分離成乾燥固體，或者可以在稀釋劑中之淤漿形式使用之。

製造本發明觸媒之較佳製程係在適當溶劑中處理氧化矽載體、碳黑載體或混合物，然後去除溶劑。

該觸媒亦在不使用載體下製備，其係使該金屬與烷基鋁化合物簡易接觸，形成一種直接進料至該反應器之溶液或淤漿。觸媒製備步驟中Al對金屬之比率可介於0.5至1000。當該烷基鋁隨著其他添加劑與改質劑分別進料至反應器時，該聚合作用之金屬可以不使用鋁處理。

為避免該觸媒鈍化，必須考慮避免於該觸媒製備及聚合系統中結合鈍化化合物諸如氧、水、二氧化碳、一氧化碳等，或使其最小化。因此，在惰性氣氛(氮、氬、異戊烷、乙烷、丁烷等)下進行該聚合作用並製備該觸媒為佳。

聚合方法與條件。本發明並不限於任何特定種類之攪拌或流體化氣相聚合作用反應，而且其可於單一反應器或多重反應器(以依序連接之二或多個反應器為佳)中進行。除了已知之習用氣相聚合方法之外，可使用氣相聚合反應器之"冷凝模式"包括所謂"誘導冷凝模合"與氣相聚合反應器之"液態單體"操作。

將一種含有一或多種單體(通常為一種單體)之氣流連續通過流體化床反應器，進行製備樹脂之習用流體化床方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

法。自該反應器排出產物。自該反應器連續排出未經反應之單體氣流，並且一起添加於該循環流之構成單體循環至反應器中。習用之氣相聚合作用係揭示於例如美國專利第3,922,322；4,035,560與4,994,534號。或者，如美國專利第4,994,534號揭示，本發明之習用聚合作用係於存在一或多種惰性微粒子物質下進行為佳。

冷凝模式聚合作用係揭示於美國專利第4,543,399；4,588,790；4,994,534；5,352,749與5,462,999號。使用冷凝模式方法達到較高之冷卻能力，因此達到較高之生產力。此等聚合作用中，循環流或其部分可冷卻至流體化床聚合方法之露點以下之溫度，使該循環流全部或部分冷凝。將該循環流送回該反應器。可以藉由提高該反應/循環流之操作壓力及/或提高可冷凝流體之百分比以及降低循環流中不可冷凝氣體之百分比提高該循環流之露點。該可冷凝流體對於該觸媒、反應物與所製得之聚合物產物而言呈惰性；其亦可包括單體與共聚單體。可在該系統中任何一點將該冷凝流體導入該反應/循環系統中。可冷凝流體包括飽和或不飽和烴類。除了聚合方法本身之可冷凝流體之外，可以將對於該聚合作用呈惰性之其他可冷凝流體導入"誘導"冷凝模式操作。適用之可冷凝流體實例可選自包含2至8個碳原子之液態飽和烴類(例如，乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、新戊烷、正己烷、異己烷與其他飽和C₆烴類、正庚烷、正辛烷及其他飽和C₇與C₈烴類及混合物)。本發明方法所使用之較佳可冷凝流體包括正丁烷、異丁烷、異戊烷及其混合物。可冷凝流體亦可包括可聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

之可冷凝共聚單體，諸如烯烴類、 α -烯烴類、二烯烴類、含至少一種 α -烯烴之二烯烴類及其混合物。在冷凝模式中，進入該流體化床之液體必須迅速分散且蒸發。

液態單體聚合揭示於美國專利第 5,453,471 號；U.S. Serial 第 510,357 號；PCT 95/09826(US)與 PCT 95/09827(US)。以液態單體模式操作時，該液態單體可以存在整體聚合物中，其先決條件係只要不存在實質量之自由液態單體，存在該床中之液態單體被吸附在存在該床之固態微粒子物質上或被吸入該固態微粒子中，諸如被吸入或吸附在製得之聚合物或流體化助劑，其亦已知為惰性微粒子物質(例如碳黑、氧化矽、粘土、滑石及其混合物)。液態模式可以以氣相反應器製造聚合物，其中使用冷凝溫度略高於慣用以製造聚烯烴類之溫度的單體。

一般而言，液態單體方法係於具有含成長中之聚合物粒子床聚合區的攪拌床或氣態流體化床反應容器中進行。該方法包括將一或多種單體流與選擇性一或多種惰性氣體流連續導入選擇性存在一或多種惰性微粒子物質之聚合區中；如本文所述將一種預活化鎳聚合作用觸媒連續或間歇導入該聚合區中；自該聚合區連續或間歇排出聚合物產物；自該區連續排出未反應氣體；壓縮並冷卻該氣體，並使該區內之溫度保持低於該區內至少一種單體之露點以下。若僅有一種單體存在該氣態-液態流中，其中亦存在選擇性至少一種惰性氣體為佳。一般而言，該區內之溫度與通過該區之氣體速度使得該聚合區內實質上不存在吸附在固態微粒子物質上或吸在固態微粒子物質內之液體。液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

聚

訂

五、發明說明 (15)

態單體方法與本發明方法中使用流體化助劑為佳。基於本發明氣相聚合方法所使用之二烯露點或冷凝溫度觀點來看，較佳聚合模式係液態單體模式。

通常，該彈性體係於在該聚合物產物之軟化或膠粘溫度或以上之溫度氣相流體化反應器中製造，其中選擇性存在一種惰性微粒子物質為佳，該微粒子物質係選自包括碳黑、氧化矽、粘土、滑石及其混合物。此等惰性微粒子物質中，以碳黑、氧化矽及其混合物為佳，以碳黑最佳。該氣相聚合作用中所使用之惰性微粒子物質用量以最終彈性聚合物產物重量為基準，自約0.3至約80重量百分比，以約5至約75重量百分比為佳，5至50重量百分比最佳。不過，因為高乙烯基、高間規BR係熱塑性而非彈性，所以製備該聚合物時不一定要使用碳黑或其他惰性微粒子物質。

一般而言，上述聚合模式全部以聚合物之"晶種床"構成或含有彼之氣相流體化床進行，晶種床之聚合物與欲生產之聚合物產物相同或不同。該床係以反應器中欲製造之粒狀樹脂相同的樹脂構成為佳。

如此，聚合過程中，該床包括所形成之聚合物粒子、成長中之聚合物粒子與由聚合與改良氣態組份流體化之觸媒粒子，其係以足以使該粒子分離之流動速率或速度導入，並作為一種流體。

該流體化氣體係由原有進料、構成進料與循環(循環)氣體(即單體)構成，而且若情況需要包括改質劑及/或一種惰性載體氣體(例如氮、氬或惰性烴(例如C₁-C₂₀烷，諸如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

乙烷或丁烷)，其中以氮及/或丁烷為佳)。代表性循環氣體包括一或多種單體、惰性載體氣體及非必要之氮，其可單獨使用或併用。該方法可以分批或連續方式進行，以連續方式為佳。該反應器之必要零件係容器、該床、氣體分佈板、入口與出口管線、至少一個壓縮器、至少一個循環氣體冷卻器或熱交換器與產物排出系統。位於該床上方之容器中存在一個減速區，該床中存在一個反應區。此二區均位於氣體分佈板上。

若情況需要，可改變該反應器。其中之一係將一或多種循環氣體壓縮器自冷卻器上游重新配置在冷卻器下游，另一種則是添加一個通風管線，自該產物排出容器(攪拌槽產物)頂部繞回該反應器頂部，以改良該產物排出容器之填充水準。

一般而言，該氣相反應器內之聚合條件係溫度自約0℃至120℃，以約40℃至100℃為佳，約35℃至80℃最佳。分壓可視所使用之特定單體與聚合溫度而定，其可自1至125 psi。該單體之冷凝溫度已知於室溫下為-4.5℃。通常，以稍高於或稍低於(即±10 psi)該單體露點之分壓操作為佳。例如，就1,3-丁二烯而言，該分壓自約10至約100 psi。反應器之總壓力自約100至約500 psi。通常，本發明方法操作之空間-時間產率(STY)約為1:10。即，其比 α -烯烴聚合作用所需之逗留時間更長。空間-時間產率愈高，該反應器中製造聚合物產物愈快。使用時，根據美國專利第5,317,036號將溶液觸媒進料至該反應器。

根據本發明方法，可以輕易地將製得之丁二烯中乙烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

含量控制在廣泛範圍內，例如控制聚合溫度控制之。如此，例如較高溫度(例如50-80°C)會使較大量乙烯基與該聚合物鍵結，而較低溫度(例如25至40°C)使較少量乙烯基與最終聚合物鍵結。

當該聚合反應達到所需階段或必須中止時，在該反應中添加一種醇或其他中止劑或觸媒鈍化劑，諸如氨或水。亦可添加一種包括熱化阻滯劑、抗氧化劑、抗臭氧劑、紫外線吸收劑等之一或多者之安定包。然後以惰性氣體清洗該乙烯基聚丁二烯，選擇性以惰性氣體及水清洗之，去除循環至該氣相反應器之未經反應單體。

本文所提之全部參考資料係供參考用。

下文以實施例說明本發明。除非另有所述，否則所有份數與百分比係以重量計算。

實施例

聚合物產物特徵。實施例中，根據下列方法測量性質：

使用聚合物之重量測量產率。以IR測定微結構。以DSC測得熔點。測量折粘度以及收集GPC資料求得分子量估算值。GPC資料係由Waters® 590儀器與ERMA® ERC-7510差示折射計偵測器，在室溫下以Waters® Styragel柱並且以四氫呋喃或甲苯作為流動相測得。使用聚苯乙烯標準將分子量校正為162至1,800,000。

折合粘度(RV)、折合比粘度(RSV)或是粘度數值係聚合物提高溶劑粘度能力之測量標準。其係一種溶液比粘度對於溶質濃度(c)之比率。稀釋聚合物溶液中，c通常以每分升(dl)溶液之聚合物克數表示。該比粘度係由已知濃度之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

架

訂

五、發明說明 (18)

溶液流經毛細管兩個標記所需之逗留時間(t)與溶劑所需之逗留時間(t_0)求得。其定義如下：

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

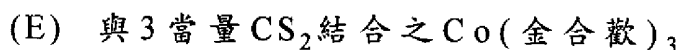
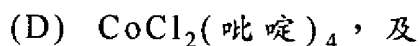
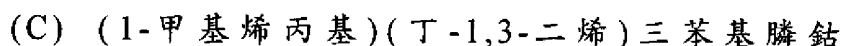
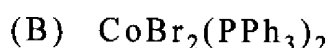
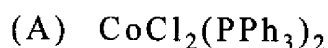
折合粘度係以dl/g單位表示。

此應用中，RV係由下列程序測得：將0.15克含BR之經安定流動助劑與50毫升之甲苯添加於100毫升之螺帽瓶中。該混合物於室溫下振動一夜，以第一離心作用分離，經由玻璃羊毛過濾，最後經由"millipore"過濾器過濾。將該製得之溶液添加於一Cannon-Fenske®粘度計中，然後於30°C下測量逗留時間。用以計算RV之程式係：

$$RV[(t - t_0) / t_0] / c$$

濃度c係由25毫升溶液蒸發該溶劑，並測量鋁盤內殘留之混合物測得。

下列實施例使用五種不同鈷觸媒系統，即



$\text{Co}(\text{金合歡})_3$ 、 CoBr_2 、 CS_2 、 PPh_3 係購自Aldrich Chemical Company， CoCl_2 係購自AlfaAesar，而MAO(於甲苯中1.8M)係購自Akzo Nobel，而且不必進一步純化。所有溶劑係以標準載序乾燥，然後在氮下蒸餾。(1-甲基烯丙基)(丁-1,3-二烯)三苯基膦鈷係根據G. Vitulli, L. Porri, A.L. Serge,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

J. Chem. Soc (A) 1971, 3246 製備。 $\text{CoCl}_2(\text{吡啶})_4$ 係於經蒸餾吡啶中攪拌 CoCl_2 一夜製備。

製備 $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

在惰性氮氣氛及稍微升高之溫度下，將 CoCl_2 (4.3 克) 溶解於 30 毫升乙醇中。將三苯基膦 (20 克) 置於第二燒瓶，並與 130 毫升蒸餾乙醇混合。經由注射管於此攪拌淤漿中緩慢添加 CoCl_2 溶液。於氮氣壓力下，壁溫水槽中攪拌該混合物 15 分鐘。將該觸媒移至一種惰性玻璃料上，並以乙酸乙酯清洗，然後以乙醇清洗，並於高度真空下乾燥。

分離產率：19.7 克 $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 。

製備 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$

使用相似程序由 7.3 克 CoBr_2 製造 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 。不過，使用丙酮代替乙醇，而且僅以丙酮溶劑該觸媒三次，然後在高度真空下乾燥之。分離產率：20.0 克 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 。

觸媒程序

如下文完成觸媒預處理、添加改質劑與將觸媒組份添加於反應器順序之不同程序：

程序 a：分別添加觸媒與輔助觸媒

觸媒與輔助觸媒分別添加於反應器中，先添加觸媒，後添加輔助觸媒開始聚合作用。

程序 b：預混合觸媒與輔助觸媒

將所需量之觸媒 (例如 0.05 毫莫耳) 密封在乾燥箱，並裝入 10 毫升鍍頂瓶。取出該瓶，並置於氮氣下清洗。將經蒸餾甲苯 (2 毫升) 與 100 當量之 MAO (於甲苯中 1.8M) 注入該瓶中。去除該清洗針，並使該瓶保持在氮氣壓力下。大部分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

實例中可以觀察到顏色自藍色轉成金黃色。注射到該反應器之前，該預混物在室溫下攪拌5分鐘。使用二硫化碳(CS_2)時，於該輔助觸媒之後將其直接添加於該預混物。

程序 c 與 d：將觸媒承載於氧化矽(c)與經活化碳(d)

將觸媒、氧化矽(或經活化碳)與剛蒸餾之溶劑所需量置於惰性氮氣氛之無空氣燒瓶中。該混合物於室溫下攪拌30分鐘。然後於高度真空下去除該溶劑，直到剩下可自由流動粉末為止。不同實施例用之觸媒、載體、溶劑與所形成之觸媒負載量彙整於表1。

表 1. 觸媒載體之彙整資料

實施例 No.	觸媒 (克)	載體 (克)	溶劑 (毫升)	負載量 毫莫耳/克
4, 5	A	1.0 克 氧化矽 2.8 克 985-600	THF 25 毫升	0.40
6	A	1.0 克 活化碳 2.8 克	THF 25 毫升	0.40
10, 11	B	1.2 克 氧化矽 4.0 克 958-600	氯化 甲烯 35 毫升	0.30
13	C	0.4 克 氧化矽 3.0 克 958-600	甲苯 20 毫升	0.29

程序 e 與 f：添加改質劑

鈍化作用之後，添加觸媒與輔助觸媒之前將一種改質劑添加於該反應器。改質劑對鈷化合物之莫耳比率係5:1。

五、發明說明 (21)

改質劑係三丁胺(e)與氣態氨(f)。使用改質劑控制乙烯基含量。

程序 g : 添加自由配位子三苯基膦

此程序中，觸媒與輔助觸媒以程序(b)之相似方式預混，但是混入一種自由膦配位子。將觸媒(0.05毫莫耳)與0.05毫莫耳三苯基膦密封氮氣下之皺頂瓶中。將經蒸餾甲苯(2毫升)與200當量之MAO(於甲苯中1.8M)注入該瓶中。注射到該反應器之前，該預混物在室溫下攪拌5分鐘。

實驗規模氣相聚合程序

以惰性微粒子物質裝填反應容器(一升，攪拌金屬壓熱器)，並於90°C氮氣下乾燥一小時。將該容器溫度調整至所需溫度，裝入少量輔助觸媒以鈍化該容器，例如每克微粒子物質使用0.08毫有機鋁化合物。鈍化作用所用之有機鋁與隨後聚合作用所使用之輔助觸媒相同。添加所需量觸媒之前，以丁二烯加壓清洗該容器。觸媒與輔助觸媒可以分別添加或預混合。以欲聚合之丁二烯加壓該容器。調整進料比率，使反應期間保持固定壓力。使用一安定包中止聚合作用，並單獨使用甲醇或甲醇與水併用清洗，於真空下乾燥該產物。實施例1-17之參數變化如表2所述。

實施例1-3在介於20與50°C之不同溫度下使用 $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (觸媒A)。該觸媒在氣相聚合作用中顯示良好活性。製得乙烯基含量介於50%與約60%之聚合物。藉由聚合溫度控制分子量，其平均數量分子量介於約111,000至約235,000。

實施例4-9係如下實施例1-3之變化：實施例4與6分別顯示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

使用氧化矽或經活化碳上之經承載觸媒。實施例5使用DEACO作為輔助觸媒。以DEACO(以0.25當量 H_2O 處理氯化二甲基鋁)作為輔助觸媒製得之乙烯基含量較高，但是以MAO作為輔助觸媒製得之觸媒活性與聚合物分子量較高。實施例7與8使用分別改質劑三乙胺與氯控制微結構。若情況需要，此類添加劑亦可作為膠凝抑制劑。實施例9係實施例2之變化，但是另外添加自由三苯基膦配位子。結果相似，但是乙烯基含量降至37%。

實施例10-13使用 $CoBr_2(PPh_3)_2$ (觸媒B)。未經承載(實施例10)與經承載(實施例12)觸媒之觸媒活性極佳。實施例11與13表示於 $60^\circ C$ 下之聚合作用。

實施例14與15說明製造1,2-乙烯基聚丁二烯之丁二烯氣相聚合作用用之(1-甲基烯丙基)(丁-1,3-二烯)(三苯基膦)鈷(觸媒C)之便利性。

實施例16併用 $CoCl_2$ (吡啶) $_4$ (觸媒4)與自由配位子三苯基膦(等莫耳)良好觸媒活性使聚合物具有高分子量與35.7%之乙烯基鍵結。

實施例17說明製備間規高乙烯基聚丁二烯。所使用之觸媒係與100當量MAO及3當量改質劑 CS_2 事先接觸之 Co (金合歡) $_3$ 。該聚合物之結晶度極高，以DSC測得熔點為 $205.7^\circ C$ ，表示其為高度間規之高乙烯基含量BR。該產物不於甲苯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 2. 乙 烯 基 BR 氣 相 實 驗

實施例 編號	觸媒 程序	輔助觸媒比率 輔助觸媒：觸媒	溫 度	Bd psig	生 產 力 (c)	順式 wt%	乙 烯 基 wt%	Red V n red	Mn x1000	DI
1	(A), a	MAO 100	20	10	934	46.8	53.2	2.8	235	2.8
2	(A), b	MAO 100	30	10	954	45.9	54.1	2.2	170	3.0
3	(A), b	MAO 100	50	20	1037	42.9	57.1	1.5	111	3.8
4	(A), a, c	MAO 100	30	10	396	47.8	52.2	2.8	209	3.1
5	(A), a, c	DEACO 100	30	10	155	25.2	73.7	0.7	25	4.6
6	(A), a, d	MAO 100	30	10	320	45.9	54.1	3.0	294	2.9
7	(A), b, e	MAO 100	35	21	848	53.0	47.0	2.3	223	2.9
8	(A), b, f	MAO 100	35	20	485	64.2	35.8	2.3	127	4.1
9	(A), g	MAO 200	30	20	1066	63.0	37.0	2.3	159	4.0
10	(B), b	MAO 100	30	20	1786	35.2	64.8	3.0	222	3.0
11	(B), b	MAO 100	60	24	227	54.3	45.7	1.1	37	6.4
12	(B), a, c	MAO 100	30	20	1379	51.6	48.4	2.6	178	3.3
13	(B), b, c	MAO 100	60	10	487	46.2	53.8	1.3	58	5.5
14	(C), a	MAO 100	30	10	131	50.0	50	1.4	99	3.3
15	(C), a, c	MAO 100	30	10	368	37.3	62.7	2.0	150	4.0
16	(D), g	MAO 200	30	20	824	64.3	35.7	4.9	259	3.9
17	(E), b	MAO 100	30	20	197					

a) (A) $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, (B) $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, (C) (1-甲基烯丙基)(丁-1,3-二烯)三苯基銻鎢與 (D) CoCl_2 (吡啶)₄, (E) Co (金合散)₃與3當量 CS_2 。

b) a-g 見實驗。

c) g 聚合物/毫莫耳觸媒*小時。

A7
B7

四、中文發明摘要 (發明之名稱：乙烯基聚丁二烯之氣相聚合反應方法及樹脂粒子)

一種製備聚合物微結構中具有可調整量乙烯基鍵結之 1,2-乙烯基-聚丁二烯之方法，其包括在氣相反應器內於存在一種觸媒之聚合條件下使用一種惰性氣體聚合 1,3-丁二烯，該觸媒包括：(a) 一種鈷化合物；(b) 一種化合物，選自包括膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳與其混合物；及 (c) 一種有機鋁化合物，而且該觸媒組合物中可以選擇性包括一種改質劑 (d)。本發明亦提供一種由該方法製成之新穎樹脂粒子。

英文發明摘要 (發明之名稱：GAS PHASE PROCESS FOR THE PREPARATION OF VINYL-POLYBUTADIENE AND RESIN PARTICLES)

A process for the preparation of a 1,2-vinyl-polybutadiene with an adjustable amount of vinyl linkages in the microstructure of the polymer which comprises polymerizing 1,3-butadiene in a gas phase reactor under polymerization conditions using an inert gas in the presence of a catalyst comprising: (a) a cobalt compound; (b) a compound selected from the group consisting of a phosphine, a xanthogen, a thiocyanide, a carbon disulfide, and mixtures thereof; and (c) an organoaluminum compound, and optionally a modifier (d) can be included in the catalyst composition. There is also provided a novel resin particle prepared by the process.

公告專利範圍修正本(90年6月)

六、申請專利範圍

1. 一種製備乙烯基聚丁二烯之方法，其包括在氣相反應器內於存在一種觸媒之聚合條件下使用一種惰性氣體聚合 1,3-丁二烯，該觸媒包括：

(a) 一種鈷化合物；

(b) 一種化合物，選自包括膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳與其混合物；及

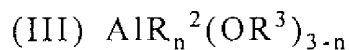
(c) 一種有機鋁化合物；

其附帶條件是當採用一種鈷膦時，不需使用其他膦(b)。

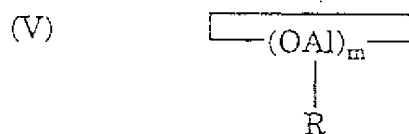
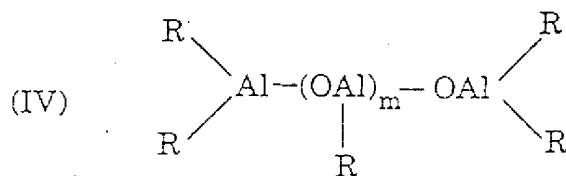
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係在聚合反應中使用一種惰性微粒子物質。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該鈷化合物係選自包括無機酸之鈷鹽；有機酸之鈷鹽；鈷錯合物；高級脂肪酸之鈷鹽；經烷基、芳基、芳烷基取代苯甲酸之鈷鹽；萘酸鈷；經烷基、芳烷基及芳基取代萘酸之鈷鹽；及其混合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(b)之膦為具有式 $PR^4R^5R^6$ 之三級膦，其中P為磷，且 R^4 、 R^5 、 R^6 為相同或不同，其為烷基、芳基或氫；其中黃原係選自包括硫化二乙基黃原、硫化二甲基黃原、硫化苯基黃原、硫化甲苯基黃原及其混合物；及其中硫異氰化物係選自包括苯基異硫氰化物、甲苯基異硫氰化物及其混合物。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機鋁係由下式之一表示：

(I) AlR_3

六、申請專利範圍



其中 R、R¹、R²、R³ 為相同或不同，且為具有 1 至 12 個碳原子（以 1 至 8 個碳原子為佳）之直鏈或分枝烷基，芳基（例如苯基或甲苯基），或氫；X 係鹵素（F、Cl、Br 與 I，以 Cl 為佳）；m 為 0、1、1.5 或 2；且 n 為 1 或 2；



其中在 (IV) 與 (V) 中，每個 R 為相同或不同，且為烴基，及 m 表示 2 至 100 之整數。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒另外包含一種改質劑，選自包括醯胺、芳族醛、三級胺及其混合物。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒包含 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 與 MAO，且以鈷對有機鋁之比率為 1:40-400 採用。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒包含 $\text{CoCl}_2(\text{吡啶})_4$ 、 PPh_3 與 MAO，其比率為 1:0.5-2:40-400。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (a):(b):(c) 之用

六、申請專利範圍

量自 1:0.1:10 至 1:10:1000。

10. 一種由申請專利範圍第 1 項方法製得之粒狀且自由流動的樹脂粒子，其包含一個核心與一個外殼，其中該核心包含惰性微粒子物質與乙烯基聚丁二烯之混合物，其中該核心混合物包含大於 50% 乙烯基聚丁二烯，而該外殼包含惰性微粒子物質之混合物，其中該外殼混合物包含大於 50% 惰性微粒子物質；且其中該粒子具有鈷殘留量自 2 ppm 至 200 ppm。
11. 一種由申請專利範圍第 1 項方法製得之包括外殼與內部核心的樹脂粒子，該外殼具有惰性微粒子物質與乙烯基聚丁二烯聚合物之混合物，以該外殼重量為基準，存在於該外殼中之惰性微粒子物質含量係高於 75 重量%，該內部核心具有該乙烯基聚丁二烯聚合物與該惰性微粒子物質之混合物，以該內部核心重量為基準，存在於該內部核心中之乙烯基聚丁二烯量係高於 90 重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

修正 90. 6. 28
補充 年 月 日

申請日期	87. 9. 23
案 號	87111332
類 別	C08F 2/34

A4

C4

中文說明書修正頁(90年6月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 458992

一、發明 名稱	中 文	乙烯基聚丁二烯之氣相聚合反應方法及樹脂粒子
	英 文	GAS PHASE PROCESS FOR THE PREPARATION OF VINYL-POLYBUTADIENE AND RESIN PARTICLES
二、發明 創作人	姓 名	1. 蒙尼卡 布萊迪 2. 凱文 約瑟 肯恩
	國 籍	1. 德國 2. 美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州海爾斯伯洛市布魯明達爾路28號 2. 美國紐澤西州洛克山莊蒙特宮摩利大道31號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商永備聯合化學暨塑膠科技公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康納體克州丹伯里市老山脊路39號
	代 表 人 姓 名	約翰·麥克唐納

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：乙烯基聚丁二烯之氣相聚合反應方法及樹脂粒子)

一種製備聚合物微結構中具有可調整量乙烯基鍵結之 1,2-乙烯基-聚丁二烯之方法，其包括在氣相反應器內於存在一種觸媒之聚合條件下使用一種惰性氣體聚合 1,3-丁二烯，該觸媒包括：(a) 一種鈷化合物；(b) 一種化合物，選自包括膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳與其混合物；及 (c) 一種有機鋁化合物，而且該觸媒組合物中可以選擇性包括一種改質劑 (d)。本發明亦提供一種由該方法製成之新穎樹脂粒子。

英文發明摘要 (發明之名稱：GAS PHASE PROCESS FOR THE PREPARATION OF VINYL-POLYBUTADIENE AND RESIN PARTICLES)

A process for the preparation of a 1,2-vinyl-polybutadiene with an adjustable amount of vinyl linkages in the microstructure of the polymer which comprises polymerizing 1,3-butadiene in a gas phase reactor under polymerization conditions using an inert gas in the presence of a catalyst comprising: (a) a cobalt compound; (b) a compound selected from the group consisting of a phosphine, a xanthogen, a thiocyanide, a carbon disulfide, and mixtures thereof; and (c) an organoaluminum compound, and optionally a modifier (d) can be included in the catalyst composition. There is also provided a novel resin particle prepared by the process.

六、申請專利範圍

1. 一種製備乙烯基聚丁二烯之方法，其包括在氣相反應器內於存在一種觸媒之聚合條件下使用一種惰性氣體聚合 1,3-丁二烯，該觸媒包括：

(a) 一種鈷化合物；

(b) 一種化合物，選自包括膦、黃原、硫氰化物、二硫化碳與其混合物；及

(c) 一種有機鋁化合物；

其附帶條件是當採用一種鈷膦時，不需使用其他膦(b)。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係在聚合反應中使用一種惰性微粒子物質。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該鈷化合物係選自包括無機酸之鈷鹽；有機酸之鈷鹽；鈷錯合物；高級脂肪酸之鈷鹽；經烷基、芳基、芳烷基取代苯甲酸之鈷鹽；萘酸鈷；經烷基、芳烷基及芳基取代萘酸之鈷鹽；及其混合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中(b)之膦為具有式 $PR^4R^5R^6$ 之三級膦，其中P為磷，且 R^4 、 R^5 、 R^6 為相同或不同，其為烷基、芳基或氫；其中黃原係選自包括硫化二乙基黃原、硫化二甲基黃原、硫化苯基黃原、硫化甲苯基黃原及其混合物；及其中硫異氰化物係選自包括苯基異硫氰化物、甲苯基異硫氰化物及其混合物。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機鋁係由下式之一表示：

(I) AlR_3