

公 告 本

修正
年 月 日
86. 7. 18 補充

申請日期	83.08.10
案 號	83107293
類 別	C08F 2/00, 4/00

321654

A4

C4

(86年 7 月 修正 頁)

321654

Int. Cl.

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用於產製乙烯／丙烯共聚物橡膠及均質 聚乙稀類之方法
	英 文	"PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF ETHYLENE/ PROPYLENE COPOLYMER RUBBERS AND HOMOGENEOUS POLYETHYLENES"
二、發明 人	姓 名	1. 凱文·約瑟夫·肯 2. 自信來
	國 籍	1. 美國 2. 中國大陸
	住、居所	1. 美國紐澤西州洛磯山市蒙特格瑪利大道31號 2. 美國紐澤西州皮斯卡特威市史班塞街2301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	提莫茲·恩·比夏普

裝

訂

線

321654

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期：1993.6.28 案號：8-083,911，☐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)

技術範疇

本發明關於乙烯／丙烯共聚物橡膠 (EPRs)，其係含乙烯／丙烯共聚物 (EPMS) 及乙烯／丙烯／亞乙基降冰片烯 (ethylidene norbornene) 三聚物 (EPDMs)，通常具低於約 15 重量 % 之結晶度，另關於 EPRs 之製法。

背景資料

EPRs 係用於如軟管及管、電線及電纜、氣墊與單層屋頂等應用之彈性共聚物及三聚物，其通常與填料、油類、加工助劑及安定劑調配在一起，且經由在加速劑存在下與硫、或與硫及如二異丙苯基過氧化過之有機過氧化物之組合反應而熟化。

現今傳統上係於具可溶性鈳觸媒之溶液及漿液方法製得此等聚合物，此等方法之運作相當昂貴、需要移除溶劑、且需要汽提步驟。此外，此等溶液觸媒無法於流化床中提供令人滿意之粒子形態。需要改進此等方法且，尤其是，發展生產此等相同產物之氣相方法將為更經濟吸引人，因其後反應成本低。

美國專利第 4,508,842 號描述一種經選用以於氣相中生產 EPRs 之觸媒。此觸媒係數種傳統上用於製造聚乙烯之觸媒之一，且一非但可用於生產具良好性質之聚乙烯、並可用以成功製得 EPRs 之觸媒係商業上有利者。

典型地，描述於上述美國專利案之觸媒係含一觸媒先質 (其係三氯化鈳與一電子予體之反應產物、且浸漬於矽石載體內)、一如氯仿之促進劑、及三異丁基鋁共觸媒。此

五、發明說明(2)

觸媒確實可得到良好粒子形態、但其總生產力低，例如，以此觸媒製得之EPRs係呈不良熟化且高溫結晶度高。咸信此係因不良分佈之丙烯（且於EPDMs之例中，係因不良分佈之二烯）所致。經發現，針對共觸媒與促進劑之調整可稍微改良丙烯分佈且降低該高溫結晶度，但僅能極有限地改良熟化。

發明揭示

因此，本發明一目的為提供一方法，較佳為一有用於氣相之方法，以該方法可生產具高熟化效能之EPRs，且該方法亦可用以成功製造聚乙烯。經由下文可知悉本發明其他目的及優點。

依據本發明，上述目的係經由發現一生產EPRs之方法而達成，該方法包括令一含乙烯、丙烯、及視需要使用之二烯之混合物於聚合條件下與一觸媒系統接觸，該觸媒系統係含：

- (a) 一觸媒先質，其係於個別或預聚合物形式，含三（乙醯丙酮）鈮；
- (b) 一視需要使用之該先質之載體；
- (c) 一共觸媒，其係含三烷基鋁；及
- (d) 一促進劑，其係含至少3個碳原子及至少6個鹵素原子之飽和不飽和脂族鹵碳化物，或其中之鹵烷基取代基為具至少3個鹵素原子之經鹵烷基取代之芳香烴。

較佳實施態樣之描述

該觸媒先質係已知經由習用方法製得之化合物，三（乙

五、發明說明(3)

醯丙酮) 鈦，具一個鈦陽離子與三個烯醇化物之陰離子，其亦可表示為三乙醯丙酮鈦。

如上所指，載體係視需要使用者。若使用，該載體可為無機物或有機物，如矽石、氧化鋁、或聚合物、但，較佳為矽石。聚合載體之例子有，多孔交聯聚苯乙烯及聚丙烯。典型的矽石或氧化鋁載體為固態顆粒狀多孔物質，其對聚合反應實質上為惰性。其可以具約10至250微米（較佳約30至約100微米）之平均粒徑、每克至少200平方公尺（較佳至少約250平方公尺）之表面積、至少約100埃（較佳至少約200埃）之孔徑之乾粉末形式使用。通常之載體用量為可提供每克載體約0.1至1.0毫莫耳（較佳約0.4至約0.9毫莫耳）鈦。可經由於惰性溶劑中混合該先質及矽膠、接著於減壓下移除溶劑而將上述觸媒先質浸漬於矽石載體中。

可使用噴霧乾燥技術以產生具少量（或不含）矽石或其他無機固體物含量之良好形狀觸媒先質。

該共觸媒實質上係含具式 AlR_3 之三烷基鋁，其中每個R分別為具1至14個碳原子之烷基。合宜的三烷基鋁如：三異丁基鋁、三己基鋁、二異丁基己基鋁、異丁基二己基鋁、三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三辛基鋁、三癸基鋁、及三（十二基）鋁。觸媒系統之共觸媒含量可為每克原子鈦約10至約500毫莫耳共觸媒，較佳為約30至約150毫莫耳。於流化床方法中，該共觸媒之引入量可為每百萬份存於流化床之樹脂重量約1000至約

五、發明說明(4)

10,000份(ppm)，較佳為每百萬份樹脂約1500至約5000份。流化床中之樹脂包括一開始即存於流化床之樹脂及所產生的樹脂，即，存於反應器之樹脂。每莫耳共觸媒可使用約0.01至約10莫耳(較佳約0.1至約2莫耳)促進劑。於流化床方法中，可引入之促進劑為每百萬份存於流化床之樹脂約500至約2500份(ppm)，較佳為每百萬份樹脂約800至約1400。

該促進劑可為具式 $C_3(X)_a(F)_b(H)_c$ 之飽和脂族鹵碳化物，其中每一X分別為氯、溴或碘，a為6至8之整數，b及c為0至2之整數，且 $a+b+c$ 等於8。此等鹵碳化物促進劑之例子有六氯丙烷、七氯丙烷及八氯丙烷。此等飽和鹵碳化物促進劑係述於美國專利第4,892,853號。此外，該促進劑亦可為不飽和脂族鹵碳化物，如全氯丙烯，或任何具連接於 $C=C$ 基團上之 CX_3 基團之不飽和鹵碳化物(其中每個X分別為氯、溴或碘)，或其中之鹵烷基取代基係具至少3個鹵素原子之經鹵烷基取代之芳香烴如三氯甲苯及三氯二甲苯，且，該鹵素可為氯、溴或碘。於鹵碳化物或該鹵烷基取代基之碳原子數可為1至14，且於鹵碳化物或該芳香烴之苯環數可為1至3，但較佳為1。

如所指陳，若需要可將該觸媒先質浸漬於載體內。無論於有或無載體之情形，該觸媒先質係經乾燥者。其可於經承載之形式、如溶於溶劑之液態進料、或以乾噴形式引入該聚合反應器中。該先質於批式方法中通常係於共單體引入前先加入，且於連續方法中係連續加入。較佳係分別以

五、發明說明 (5)

純的、或於如異戊烷之惰性溶劑之溶液形式，將共觸媒及促進劑於乙烯流啟始同時加入聚合反應器內。

雖然 EPR 聚合反應可於如溶液或漿液之液相中進行，其較佳係於氣相中進行，更佳係於由粒狀 EPM 或 EPDM 構成之流化床中進行。該流化床可為經攪拌之流化床反應器或一未經攪拌之流化床反應器。就化床而言，可使用每秒約 1 至約 4.5 呎（較佳約 1.5 至約 3.5 呎）之空塔流速（superficial velocity）。總反應器壓力可為約 150 至約 600 psia 且較佳為約 250 至約 500 psia。乙烯分壓可為約 25 至約 350 psi 且較佳為約 80 至約 250 psi。乙烯、丙烯及氫（或其他鏈轉移劑）之氣相進料流較佳係饋入反應器循環管線，而液態亞乙基降冰片烯或另一二烯（若使用）則較佳係直接饋入流化床反應器，以增進混合與分散。EPM 或 EPDM 產物之組合物可經由改變氣相之丙烯／乙烯莫耳比、與流化床之二烯濃度而變化。當聚合反應累積成流化床的高度，產物便間歇性地自反應器釋出。生產速率係經由調整觸媒進料速率而控制。

調整丙烯／乙烯莫耳比以控制併入共聚物或三聚物內的丙烯含量。對上述鈮觸媒而言，較佳為約 0.35:1 至約 3:1。調整氫／乙烯莫耳比以控制平均分子量。對該相同的觸媒系統而言，較佳為約 0.001:1 至約 0.3:1。流化床內之二烯（若使用）含量為以流化床重量為基準之約 1 至約 15 重量%，較佳約 2 至約 10 重量%。除了亞乙基降冰片烯（ENB）以外，有用的二烯例子為 1,4-己二烯及二環戊二烯

五、發明說明 (6)

二體。

上述觸媒先質可以預聚物形式使用，可由美國專利第 4,970,279 號觀得一預聚合技術。該預聚合典型係於液相、以與稀釋劑漿液聚合反應相同之方式進行，用於預聚合反應之觸媒系統為將用於氣相聚合反應者，其不同點在於所使用單體及單體對觸媒先質之比例，其係至少約 10:1、典型為約 50:1 至約 300:1。該比值係隨所選用之特定觸媒系統而異。該預聚物毋需與主要聚合反應之樹脂產物相同。

所形成預聚物量，以每克觸媒先質之預聚物克數表示，通常決定於預聚物組合物、所產生聚合物組合物、及所使用觸媒之生產力。所選用之預聚物負荷為使產物樹脂內之預聚物殘留量最小。當使用乙烯／丙烯共預聚物時，預聚物負荷可為每克觸媒先質約 10 至約 500 克預聚物，較佳為約 50 至約 300 克。

典型的預聚合反應可於漿液預聚合器中進行，該設備包括一單體進料系統、一反應容器、及一惰性篩選器。該反應器係一夾層壓力容器，其具螺旋攪拌器以提供良好的固體混合，且於底部為錐形以利固體物釋出。乙烯自缸筒以壓力調節而經由 4A 或 13X 分子篩進料、以移除雜質，且接著流經流量計以測量流速。其他烯烴（若需要）則由缸筒經浸漬管進料，且氮氣壓供應於缸筒的上方空間。該等烯烴亦流經 4A 或 13X 分子篩及流量計。該等單體可進料至反應器之液面上方空間或液面下，液面下較佳，因可免除一質

五、發明說明(7)

傳步驟而增加反應速率。以一封閉迴路溫水系統(closed loop tempered water system)控制溫度，以抽氣／充氣系統控制壓力。

篩選已完成之預聚合觸媒以移除皮、附聚物及其他會使進料難以進入氣相反應之過大粒子，該篩選係以具20網目篩之震盪篩選器完成，維持該篩選器於氮氣壓以維持預聚合觸媒活性。集中過大物粒以沉降之。將篩下部份釋至缸筒儲存及運送。

典型的預聚合反應係乙烯與一或更多種共單體於溫和條件下的漿液聚合反應。可使用異戊烷、己烷及庚烷為溶劑，異戊烷因其較高揮發性而為較佳。必需使用溫和條件以使觸媒於預聚合期間的衰退最小，而有足夠活性以供隨後的氣相聚合反應（其可能於預聚合反應之後持續數個月）。此等條件係隨不同觸媒系統而異，但典型的溫度為約25至約70℃，單體分壓為約15至約40 psi，且共觸媒與觸媒促進劑之量為每莫耳鈳約1至約5莫耳。該預聚物負荷範圍為每克經承載觸媒先質約10至約500克，較佳約50至約300克。預聚物中之共單體含量為1至40重量%。可於聚合反應一開始、或於整個聚合過程加入氫或其他鏈轉移劑以控制分子量。當聚合反應完成，停止攪拌器且令固體物靜止以經由傾析而移除過量的溶劑，經由乾燥（使用低溫以免觸媒衰退）而移去剩下的溶劑。將已乾燥預聚物觸媒經由一惰性篩選器而釋至儲存缸筒，以移除過大（+20網目）物質。

五、發明說明(8)

可採取步驟以降低氣相聚合反應之凝聚。例如，可提供流化助劑，如美國專利第4,994,534號所述。且，於反應器與產物鍋間之產物釋出管線經常會被產物滴之間距間的塊阻塞。連續於管線內充氮氣可避免阻塞問題。且，於反應器表面塗覆低表面能量之物質，係顯示有利於使污物累積速率下降。此外，控制流化床內的靜電大小則可避免因靜電所致的粒子凝聚。可經由經控制使用的反應速率、快速改變氣體組合物、選用靜電中和化學品、及以烷基鋁鈍化表面，而調整靜電至合意程度。

亦可經由使用少量如碳黑之惰性導體顆粒物而控制靜電，該惰性顆粒物之用量為足以控制靜電者，即，流化床重量之約0.5至約1.5重量%。碳黑為較佳的抗靜電物質。該惰性導體顆粒物之平均粒徑為約0.01至約150微米，較佳至約10微米。該平均粒徑可為粒子本身或（如碳黑之情形）指凝聚體大小。所使用碳黑可具有主要為約10至約100毫微米之粒徑及約0.1至約10微米平均大小之凝聚體（主要結構）。碳黑之表面積可為每克約30至約1500平方公尺，且可呈現之酞酸二丁酯（DBP）吸收為每100克約80至約350立方公分。較佳係於將該顆粒物引入反應器前先處理之，以移除少量的濕氣與氧，此可經由對該物質充氮氣且以習用程序加熱而達成。發現其他如美國專利第5,194,526號所述之抗靜電劑亦可有效控制靜電大小。

共軍體、產物樹脂、及觸媒系統之混合物於流化床之停留時間可為約1.5至約8小時，較佳為約2至約4小時，

五、發明說明(9)

如上所述，分子量可經由氫或其他鏈轉移劑來控制，最終 EPM 或 EPDM 產物可含如下含量之已反應共單體：約 35 至約 80 重量 % 乙烯，約 18 至約 50 重量 % 丙烯，及約 0 至約 15 重量 % 二烯。結晶度（亦以 EPM 或 EPDM 之重量百分比表示）可為零（實質上非晶形）至約 15 重量 %（幾乎為非晶形）。孟納黏度可為約 10 至約 150，較佳約 30 至約 100。孟納黏度係經由將 EPM 或 EPDM 引入一具大旋轉子之容器、於 100℃ 預熱 1 分鐘，且接著於相同溫度攪拌 4 分鐘。黏度係於 100℃ 以一般方式測量。

該流化床反應器可為於美國專利第 4,482,687 號所述者，或另一供如聚丙烯之氣相生產之習用反應器。該流化床通常係由與欲於反應器內生產之相同粒狀樹脂構成。因此，於聚合過程中，該床係含已形成之聚合物粒子、成長中之聚合物粒子、及經由在足以使粒子分離且如流體般運作之流速下引入之可聚合及改質之氣相成分所流體化之觸媒粒子。該流體化氣體係由起始進料、補充進料、及循環（迴流）氣體（即，單體與若需要之改質劑及／或惰性攜帶氣體）所組成。典型的循環氣體係含乙烯、氮、氫及丙烯等之單獨或組合。該方法係可以批式或連續方式進行，連續方式較佳。第一個反應器之主要部份為容器、流化床、氣體分佈板、進料及出料管線、壓縮器、循環氣體冷卻器、及產物釋出系統。於流化床上方之容器中，有一速度減緩區域，且於流化床內有一反應器。該二者均於氣體分佈板上方。

五、發明說明(10)

若需要，可對反應器進行修改。修改之一係涉及增加一抽氣管線，該抽氣管線係由產物釋出容器（經攪拌之產物槽）頂端回到反應器頂端，以改良該產物釋出容器之填充高度。

經發現，本發明優點為增進的熟化效能、於高溫結晶度之改良、提供一觸媒系統（其係與商業可得用以生產EPM與EPDM及具不同密度與單體含量之聚乙烯之觸媒系統相當或較之為佳）、及良好的粒子形態。

如所示者，本發明方法亦可用以生產聚乙烯，此等聚乙烯係均質、且以窄分子量分佈及窄共單體分佈（由低熔點證明）為特徵。可使用上述觸媒系統之一典型方法可見於上述之美國專利第4,508,842號。至於EPRs，該聚合反應可於液相進行，但較佳係於氣相進行。正如於EPR生產中，該觸媒先質於聚乙烯生產中可以預聚物形式使用。生產均質聚乙烯之較佳溫度為約35℃至約85℃。該聚乙烯通常為乙烯與一或更多種具3至12個（較佳3至8個）碳原子之 α -烯烴之共聚物。 α -烯烴之例子有：丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、及1-辛烯。典型的共單體莫耳比為：丙烯／乙烯之莫耳比可為約0.05:1至約2.5:1且較佳為約0.25:1至約1.5:1，1-己烯／乙烯之莫耳比可為約0.005:1至約0.050:1且較佳為約0.008:1至約0.012:1。

於此申請案述及之專利均併於此處以供參考。

以如下實例說明本發明。

五、發明說明 (11)

實例 1 至 10

於實例中，用於製備觸媒先質及聚合反應之反應器為經攪拌之反應器。該聚合反應係於己烷漿液中進行。用於聚合反應之觸媒系統包括三(乙醯丙酮)鈳、一先質、一共同觸媒及一促進劑。於實例 1 至 6 及實例 10 中，該三(乙醯丙酮)鈳係溶於甲苯中，且於實例 7 至 9 中，該先質係經習用程序製得之經矽石承載之三(乙醯丙酮)鈳。

聚合反應

於氮氣下，將 600 毫升無水己烷注入 1 升經攪拌之批式反應器內，接著加入觸媒先質，且隨後一次加入 1-己烯(實例 1 至 4)及氫，以控制分子量。於所欲反應溫度下，以乙烯(實例 1 至 4)及乙烯與丙烯(實例 5 至 10)加壓反應器，以得具特定莫耳比之氣體組合物。丙烯對乙烯之莫耳比為 1:1。餵入促進劑且，於添加共同觸媒前，降低反應器之溶液溫度 5 至 10℃。添加共同觸媒且使反應器至所欲溫度。以 0.35 C₃/C₂莫耳比餵入丙烯及乙烯以維持所定之反應器壓力。於實例 5 至 10 中視需要而添加 ENB 以維持反應器內之固定濃度。於 60 分鐘之反應末了，將乙醇注入反應溶液以停止聚合反應。經由在甲醇中凝結及隨後之過濾而分離聚合物。

以質量平衡來測定觸媒活性，且該聚合物組合物係以 NMR (核磁共振)分析而測定。方法變數與樹脂產物之各式性質均列於下表。

五、發明說明 (12)

修正
年 月 日
84.11.24 補充

電 池	表 I				共觸媒/ mmol	促進劑/ mmol	觸媒先質 (μ mmol 或 mmol)	溫度 ($^{\circ}$ C)	壓力 (psia)	氫 (ml)	1-己烯 (ml)	觸媒 生產力
	1	2	3	4								
					TEAL/0.75	PCP/0.75	2.5 μ mol	85	100	10	10	8784
					TEAL/0.75	PCP/0.75	2.5 μ mol	65	160	104	30	15,440
					TEAL/0.75	PCP/0.75	2.5 μ mol	65	160	115	100	10,032
					TEAL/0.75	PCP/0.75	2.5 μ mol	50	160	500	30	10,613
					TEAL/1.54	PCP/3.08	0.010 mmol	35	120	105	---	2609
					TEAL/1.54	PCP/1.54	0.010 mmol	50	120	150	---	1696
					TIBA/1.74	PCP/1.5	0.027 mmol	40	120	150	---	1466
					TEAL/1.54	PCP/1.5	0.025 mmol	40	120	150	---	1294
					TIBA/1.5	PCP/1.5	0.034 mmol	50	120	150	---	956
					TIBA/1.74	CHCl ₃ / 2.0	0.100 mmol	50	120	30	---	114

五、發明說明 (13)

修正
年 月 日
84.11.24 補充

表 I (續)

例	MI (g/10 min)	FI (g/10 min)	MFR	密度 (g/cc)	MP (°C)	ENB init/ total (mmol)	EPDM 性質 如下所示	C3 (wt %)	ENB (wt %)	Mw/Mn
1	13	408	31	0.9302	110	5.0/7.0	如下所示	19.5	9.2	1.9
2	0.17	15.4	91	0.9356	116	5.0/7.0	如下所示	20	12.1	2.6
3	0.56	19.6	35	0.9228	100	4.0/6.0	如下所示	19.9	9.4	---
4	38	927	24	0.9337	120	4.0/6.0	如下所示	---	---	---
5	---	8.3	---	---	---	5.0/7.0	如下所示	---	---	---
6	---	60.2	---	---	---	5.0/7.0	如下所示	---	---	---
7	---	31.7	---	---	---	4.0/6.0	如下所示	---	---	---
8	---	44.5	---	---	---	4.0/6.0	如下所示	---	---	---
9	---	209	---	---	---	4.0/6.0	如下所示	---	---	---
10	---	17.4	---	---	---	5.0/7.0	如下所示	35.9	2.3	---

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

實例及表之注釋：

1. PCP = 全氯丙烯

TEAL = 三乙基鋁

TIBA = 三異丁基鋁

C2 = 乙烯

C3 = 丙烯

ENB = 亞乙基降冰片烯

mmol = 毫莫耳

μ mol = 微莫耳

PE = 聚乙烯

EPDM = 乙烯 / 丙烯 / 亞乙基降冰片烯三聚物橡膠

2. 觸媒生產力 = 每毫莫耳鈮每小時所產生之PE或EPDM之克數。

3. $MI(g/10\ min)$ = 熔融指數，於ASTM-1238、條件E、 $190\ ^\circ C$ 及2.16公斤下測得。

4. $FI(g/10\ min)$ = 流動指數，於ASTM-1238、條件F、 $190\ ^\circ C$ 及2.16公斤下測得。

5. MFR = 熔融流動比，流動指數與熔融指數之比值。

6. MOONEY (EST ODR) = 使用振動盤流變計(ODR)測得之孟納黏度。其係於標準狀態下[M(L)(最小轉矩阻力)1+4，於 $125\ ^\circ C$]以於ASTM D-3568公式編號1.使用ODR、於 $160\ ^\circ C$ 及1弧度、在100 cpm下測得之M(L)膠孟納黏度線性迴歸而得。此值於實例5為44，於實例7為21。

7. 熟化： $M(H)-M(L)$ = 使用ASTM D-3568公式編號1.依

五、發明說明(15)

照小型內混合器之程序 6.1.2 (Procedure D-3182) 及實施 D-3182 (Practice D-3182)。使用具維持於 90℃ 之混合頭之 Brabender™ 混合器，維持熟化計測試室於 160℃，經由 1 弧度旋轉振幅於 100 cpm 下振動該盤，持續記錄使該盤旋轉至最大程度所需之力，記錄最大轉矩阻力 $M(H)$ 與 $M(L)$ 之差。此值於實例 5 為 34.3，於實例 7 為 32.9，均為優異之熟化值。

8. M_w/M_n = 重量平均分子量與數目平均分子量之比值，其係分子量分佈之一量度，且稱之為多分散度 (polydispersity)。

9. 實例 10 係一對照例，具低產率及不良的 ENB 合併。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於產製乙烯／丙烯共聚物橡膠及均質)
聚乙烯類之方法

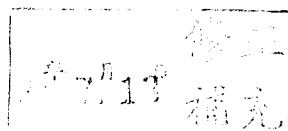
本發明係關於一方法，其包括於聚合條件下令含乙烯、
丙烯及一視需要使用之二烯之混合物與一觸媒系統接觸，
該觸媒系統包括：

- (a) 一觸媒先質，其係於個別或預聚合物形式，含三 (乙醯丙酮) 鈦；
- (b) 一視需要使用之該先質之載體；
- (c) 一共觸媒，其係含三烷基鋁；及
- (d) 一促進劑，其係含至少 3 個碳原子及至少 6 個鹵素原子之飽和或不飽和脂族鹵碳化物，或其中之鹵烷基取代基為具至少 3 個鹵素原子之經鹵烷基取代之芳香烴。

英文發明摘要 (發明之名稱： "PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF)
ETHYLENE/ PROPYLENE COPOLYMER
RUBBERS AND HOMOGENEOUS
POLYETHYLENES"

A process comprising contacting a mixture comprising
ethylene, propylene, and, optionally, a diene, under polymerization
conditions, with a catalyst system comprising:

- (a) a catalyst precursor, in independent or prepolymer form,
consisting of vanadium (acetylacetonate)₃;
- (b) optionally, a support for said precursor;
- (c) a cocatalyst consisting of a trialkylaluminum; and
- (d) a promoter, which is a saturated or an unsaturated
aliphatic halocarbon having at least 3 carbon atoms and at least 6
halogen atoms or a haloalkyl substituted aromatic hydrocarbon
wherein the haloalkyl substituent has at least 3 halogen atoms.



六、申請專利範圍

1. 一種產製乙烯／丙烯共聚物橡膠之方法，其包括於聚合條件下令含乙烯、丙烯及一視需要使用之二烯之混合物與一觸媒系統接觸，該觸媒系統包括：
 - (a) 一觸媒先質，其係於個別或預聚物形式，其含三(乙醯丙酮)鈦；、
 - (b) 一輔觸媒，其係含三烷基鋁，其中各個烷基分別具1至14個碳原子；及
 - (d) 一不飽和脂族鹵化碳化合物促進劑，其具有連接至C=C基團之CX₃，其中各個X分別為氯、溴或碘，且鹵化烴中之碳數為1至14，其中
促進劑與鈦之莫耳比至少為20:1；促進劑與輔觸媒之莫耳比範圍為0.01:1至10:1；而輔觸媒與鈦之莫耳比範圍為10:1至500:1。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係於氣相、流化床內進行。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該共觸媒係三乙基鋁。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該促進劑係全氯丙烯。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該促進劑具有一載體。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括令乙烯、丙烯及一視需要使用之二烯，於氣相、流化床內、在聚合條

六、申請專利範圍

件下與一觸媒系統接觸，該觸媒系統包括：

- (a) 一觸媒先質，其係於個別或預聚物形式，含三（乙醯丙酮）鈳；
- (b) 一供該先質使用之二氧化矽載體；
- (c) 一輔觸媒，其係含三乙基鋁；及
- (d) 一促進劑，其係含全氯丙烯

其中

促進劑與鈳之莫耳比至少 20:1；促進劑與輔觸媒之莫耳比範圍為 0.1:1 至 2:1；輔觸媒與鈳之莫耳比範圍為 30:1 至 150:1；且該輔觸媒引入方法中之量為流化床內之聚合物重量之約 1000 至約 10,000 ppm。

7. 一種用以產製均質聚乙烯之方法，其包括令含乙烯及一或多種各具 3 至 12 個碳原子之 α -烯烴，於聚合條件下，與一觸媒系統接觸，該觸媒系統包括：

- (a) 一觸媒先質，其係於個別或預聚物形式，含三（乙醯丙酮）鈳；
- (b) 一輔觸媒，其係含三烷基鋁，其中各個烷基分別具 1 至 14 個碳原子；及
- (d) 一不飽和脂族鹵化碳化合物促進劑，其具有連接至 C=C 基團之 CX_3 ，其中各個 X 分別為氯、溴或碘，且鹵化烴中之碳數為 1 至 14，

其中

促進劑與鈳之莫耳比至少為 20:1；促進劑與輔觸媒之莫耳比範圍為 0.01:1 至 10:1；而輔觸媒與鈳之莫耳比範圍

六、申請專利範圍

為 10:1 至 500:1。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其係於氣相、流化床內進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉