

公告本

| | |
|------|--------------|
| 申請日期 | 87. 7. 29 |
| 案 號 | 87112399 |
| 類 別 | 081-2%, 100% |

A4
C4

504515

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新~~ 型

| | | |
|--------------|---------------|--|
| 一、發明 新型名稱 | 中 文 | 烯烴（共）聚物組合物 |
| | 英 文 | |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | (1)山田 彰 (2)齋藤 純 (3)前原 浩之 (4)山中 勇一 |
| | 國 籍 | 日 本 |
| 三、申請人 | 住、居所 | (1)日本千葉縣市原市辰巳台東 2-17 (2)日本千葉縣君津市李師 2-20-3 (3)日本千葉縣茂原市六野 3115-3 (4)日本千葉縣市原市五井 8890 |
| | 姓 名 (名稱) | 智索股份有限公司 |
| 三、申請人 | 國 籍 | 日 本 |
| | 住、居所 (事務所) | 日本大阪府大阪市北區中之島 3-6-32 |
| 三、申請人 | 代 表 人 名 姓 | 後藤 舜吉 |

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC分類： |

A6
B6

本案已向：

日本 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1997.08.0 案號： 9-213108 ， 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(|)

〔發明所屬之技術領域〕

本發明係有關於烯烴(共)聚物組成物。詳而言之，係有關於成形性優異之適用於真空及加壓成形等熱成形用途、中空成形用途、發泡成形用途，且特別適用於熱成形用途之烯烴(共)聚物組成物。

〔習知技術〕

按，聚丙烯，具有優異的機械性質、耐藥品性等，同時在經濟性上也極為有利，故已廣泛地利用於各種成形領域。然而，因熔融張力小，故其真空及加壓成形等的熱成形、中空成形、發泡成形等的成形性不佳。

作為將聚丙烯之熔融張力提高之方法，已開示的有：在熔融狀態下之聚丙烯中，令有機過氧化物與架橋助劑反應之方法(日本特開昭 59-93711 號公報、特開昭 61-152754 號公報等)，以及在氧不存在下令低分解溫度過氧化物與半結晶性聚丙烯反應，而製造具有自由端長鏈分枝且不含凝膠的聚丙烯之方法(特開平 2-298536 號公報)等。

作為將熔融張力等之熔融粘彈性提高之其他方法，已提案的有，配合有固有粘度或分子量不同之聚乙烯或聚丙烯之組成物，或是將此組成物以多數階段聚合予以製造之方法。

例如，已開示的有：將超高分子量聚丙烯 2~30 重量份添加於一般之聚丙烯 100 重量份中，以熔點以上 210℃ 以下之溫度範圍予以擠製之方法(特公昭 61-28694 號公報)；依多段聚合法所獲得之極限粘度比在 2 以上之分子量不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明()

同的二成份聚丙烯所構成之擠製片(特公平 1-12770 號公報)；將含高粘度平均分子量的聚乙烯 1~10 重量%之由粘度平均分子量不同的三種聚乙烯所構成的聚乙烯組成物，以熔融混練法或多段聚合法予以製造之方法(特公昭 62-61057 號公報)；使用高活性鈦·鈳固體觸媒成份，藉由多段聚合法以將極限粘度 20dl/g 以上之超高分子量聚乙烯 0.05~未達 1 重量%聚合出之聚乙烯的聚合法(特公平 5-79683 號公報)；使用以 1-丁烯或 4-甲基-1-戊烯預聚合處理之高活性鈦觸媒成份，藉由利用特殊配列之聚合器的多段聚合法，將極限粘度 15dl/g 以上之超高分子量聚乙烯 0.1~5 重量%聚合出之聚乙烯的聚合法(特公平 7-8890 號公報)等等。

又，亦開示出，藉由使用在載持型含鈦固體觸媒成份及有機鋁化合物觸媒成份中將乙烯及多烯烴化合物預聚合所構成的預聚合觸媒，以將丙烯聚合，而製造出具有高熔融張力之聚丙烯的方法(特開平 5-222122 號公報)；使用和上述相同的觸媒成份，並在乙烯單獨存在下進行預聚合以得出含極限粘度 20dl/g 以上的聚乙烯之含乙烯預聚合觸媒，使用該觸媒以製成具有高熔融張力之乙烯· α -烯烴共聚物之製法(特開平 4-55410 號公報)。

平板的熱成形性良好之烯烴(共)聚物組成物的開發也在檢討中，已開示的有：於聚丙烯中添加低密度聚乙烯及含水矽酸鎂粉末之方法(特公昭 56-15744 號公報)，於聚丙烯中添加高密度聚乙烯及乙烯-丙烯共聚物之方法(特公昭 63-29704 號公報)等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明()

〔發明欲解決之課題〕

然而，上述提案出之各種組成物和其等之製造方法中，雖然可確認出熔融張力有相當程度的提高，但仍留下起因於架橋助劑之臭氣殘留、成形加工性等應改善點。

又，在將高分子量的聚烯烴之製造步驟組合入正式聚合中之通常的烯烴(共)聚合步驟之多階段聚合法中，為了微量形成高分子量的聚烯烴，基於烯烴(共)聚合之不易微量控制，又因生成分子量很大的聚烯烴係要求低聚合溫度，故必須將製程加以改造，且最終之聚烯烴組成物的生產性不佳。

在令多烯烴化合物預聚合之方法中，必須另行準備多烯烴化合物；又對令聚乙烯預聚合之方法基於所揭示出的文獻以將聚丙烯聚合的情形，預聚合出的聚乙烯對最終所得的聚烯烴組成物之分散性不均一，故對聚烯烴組成物的安定性方面係要求更進一步的改善。

如上述般之習知技術中，除了聚丙烯之熔融張力的提高不足外，尚有臭氣問題及成形加工性應改善的課題。

因此，本發明的目的係提供一種適於真空及加壓成形等熱成形、中空成形、發泡成形等之成形性優異的特別適用於熱成形用途之烯烴(共)聚物組成物。

本發明者等，為了達成前述目的而進行深入研究的結果，係發現到，在聚烯烴製造用觸媒上載持少量的正式(共)聚合目的之聚丙烯及具特定固有粘度聚乙烯並進行預活性化而形成預活性化觸媒，使用該觸媒以將聚丙烯正式(共)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(4)

聚合而得出組成物，藉由將該組成物和聚乙烯系聚合物組成物配合，以得出成形加工性優異的聚丙烯系烯烴(共)聚合物組成物，而完成本發明。

〔用以解決課題之手段〕

本發明，係一種烯烴(共)聚合物組成物，由

〔I〕(a)0.01~5.0 重量份之高分子量聚乙烯，係乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，於 135℃的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍，和

(b)100 重量份之前述高分子量聚乙烯以外的烯烴(共)聚合物，

所構成的烯烴(共)聚合物〔I〕99~70 重量%；和

〔II〕乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯共聚物，於 135℃的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_{II}]$ 為 0.1~10dl/g 的範圍之聚乙烯共聚物〔II〕1~30 重量%；

所構成之烯烴(共)聚合物組成物。

前述本發明的組成物中，烯烴(共)聚合物〔I〕之於 135℃的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_I]$ 宜為 0.2~10dl/g 之範圍。

又前述烯烴(共)聚合物組成物中，高分子量聚乙烯以外的烯烴(共)聚合物，宜為擇自丙烯均聚物、或含丙烯聚合單位 50 重量%以上的丙烯-烯烴共聚物中之一種以上。

又前述烯烴(共)聚合物組成物中，較佳為，烯烴共聚物〔I〕之於 230℃之熔融張力(MS)和於 135℃所測定之固有粘度 $[\mu_I]$ 間，係具有下述關係。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(5)

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_1] - 0.95。$$

又前述烯烴(共)聚物組成物中，烯烴(共)聚物〔I〕，較佳為，係在預活性化觸媒的存在下將丙烯單獨地或將丙烯和碳數 2~12 之其他烯烴正式(共)聚合以製造出；前述預活性化觸媒係包含聚烯烴製造用觸媒和該觸媒所載持的聚乙烯；前述聚烯烴製造用觸媒，係由過渡金屬化合物觸媒成分、相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0.01~1000 莫耳之擇自週期表(1991 年版(記載於改訂 4 版，化學便覽基礎編 I，日本化學會編，出版社丸善))第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金屬所構成群中之金屬的有機金屬化合物(AL1)、及相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0~500 莫耳之電子給予體(E1)的組合所構成。

又前述烯烴(共)聚物組成物中，烯烴(共)聚物〔I〕，較佳為，係在烯烴正式聚合觸媒的存在下將丙烯單獨地或將丙烯和碳數 2~12 之其他烯烴正式(共)聚合以製造出；前述烯烴正式聚合用觸媒，係在預活性化觸媒中，另含有擇自週期表(1991 年版)第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金屬所構成群中之金屬的有機金屬化合物(AL2)及電子給予體(E2)；相對烯烴聚合用預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，有機金屬化合物(AL2)與預活性化觸媒中之有機金屬化合物(AL1)之合計(AL1+AL2)為 0.05~5000 莫耳；相對預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，電子給予體(E2)與預活性化觸媒中之電子給予體(E1)合計(E1+E2)為 0~3000 莫耳。

五、發明說明 (b)

又前述烯烴(共)聚物組成物中之預活性化觸媒，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，宜載持於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 [μ_A] 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯 0.01~5000g。

又前述烯烴(共)聚物組成物中之預活性化觸媒，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，宜載持著於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 [μ_B] 比 15dl/g 小之聚丙烯(以下稱聚丙烯 B) 0.01~100g，以及於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 [μ_A] 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯(以下稱聚乙烯 A) 0.01~5000g。

又前述烯烴(共)聚物組成物中，烯烴(共)聚物 [I]，較佳為，相對丙烯或丙稀和其他烯烴的(共)聚合容積 1 升，換算成觸媒中的過渡金屬原子係在 0.01~1000 毫莫耳的觸媒量下製造出。

本發明的烯烴(共)聚物組成物，較佳為使用於真空及加壓成形等熱成形用途或發泡成形用途。

[發明之實施形態]

本說明書中所用之「聚丙烯」用語，係代表丙烯均聚物，含丙烯聚合單位 50 重量%以上之丙烯-烯烴無規共聚物及丙烯-烯烴嵌段共聚物，以下稱作「聚丙烯組成物」。

「聚乙烯」用語，係代表乙烯均聚物，含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯-烯烴無規共聚物，以下稱作「聚乙烯組成物」。

構成聚丙烯組成物 [I] 的(a)成分之聚乙烯，係於 135

五、發明說明 (7)

°C的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g 之聚乙烯，係乙烯均聚物、或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，較佳為乙烯均聚物、或含乙烯聚合單位 70 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，更佳為乙烯均聚物、或含乙烯聚合單位 90 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，這些(共)聚物不限於使用 1 種，將 2 種以上混合亦可。

若(a)成分的聚乙烯之固有粘度 $[\eta_A]$ 未滿 15dl/g，所得聚丙烯組成物的熔融張力低，成形性的提昇效果將不足，又雖然對於固有粘度 $[\eta_A]$ 的上限沒有特別的限制，但若和(b)成分之聚丙烯的固有粘度 $[\eta_P]$ 間之差過大，則構成組成物時(b)成分的聚丙烯中(a)成分聚乙烯的分散將變差，結果熔融張力將無法上昇而導致成形性的提昇效果不佳。又基於製造效率上之考量上限宜定為 100dl/g 左右。

(a)成分的聚乙烯之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g，較佳為 17~50dl/g 的範圍。又(a)成分之聚乙烯，為了必須使其高分子量化成於 135°C的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15dl/g，基於高分子量化的效率面之考量宜為乙烯聚合單位 50 重量%以上者。

作為能和構成(a)成分的聚乙烯的乙烯共聚合之乙烯以外的烯烴，雖沒有特別的限定，但宜使用碳數 3~12 之烯烴。具體而言，可舉乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等為例，可使用這籍些烯烴之 1 種或 2 種以上。

(a)成分的聚乙烯之密度，雖然沒有特別的限制，但具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (8)

體而言以 880~980g/升左右較適合。

構成聚丙烯組成物〔I〕的(b)成分之聚乙烯，係於 135℃的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_p]$ 為 0.2~10dl/g 之聚丙烯，係丙烯均聚物、或含丙烯聚合單位 50 重量%以上之丙烯-烯烴共聚物，較佳為丙烯均聚物、或含丙烯聚合單位 90 重量%以上之丙烯-烯烴共聚物、或含丙烯聚合單位 90 重量%以上之丙烯-烯烴共聚物，這些(共)聚物不限於使用 1 種，將 2 種以上混合亦可。

(b)成分的聚丙烯之固有粘度 $[\eta_p]$ 為 0.2~10dl/g，較佳為 0.5~8dl/g 的範圍。又(b)成分之聚丙烯之固有粘度 $[\eta_p]$ 未滿 0.2dl/g 的情形，所得聚丙烯組成物的機械特性會變差，又若超過 10dl/g 所得的聚丙烯組成物之成形性會變差。

作為能和構成(b)成分的聚丙烯的丙烯共聚合之丙烯以外的烯烴，雖沒有特別的限定，但宜使用碳數 3~12 之烯烴。具體而言，可舉乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等為例，可使用這籍些烯烴之 1 種或 2 種以上。

有關(b)成分的聚丙烯之立體規則性，沒有特別的限制只要是結晶性的聚丙烯，皆能達成本發明的目的。具體而言，係使用結晶性為 $^{13}\text{C-NMR}$ (核磁共振光譜)所測定之等規側分率(mmmm)0.80~0.99、較佳為 0.85~0.99，更佳為 0.90~0.99 之聚丙烯。

所謂等規側分率(mmmm)係由 A.Zambelli 等所提出(Macromolecules 6, 925(1973))，而代表丙烯(共)聚物分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

鏈中的側單位之等規分率。具體而言，係使用聚合物濃度 20 重量%之鄰-二氯苯/溴苯=8/2 重量比之混合溶液，藉由在 67.20MHz、130°C 下 ^{13}C -NMR 之測定，並在光譜中依 A.Zambelli 等所提出(Macromolecules 8, 687(1975))之吸收峰的歸屬決定法，以求出。作為測定裝置，例如使用日本電子(株)製 JEOL-GX270NMR 測定裝置。

聚丙烯組成物〔I〕之熔融張力，較佳為，於 230°C 的熔融張力(MS)和於 135°C 的萘滿中所測定的固有粘度〔 η_1 〕有

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_1] - 0.95$$

所代表的關係。對於上限雖沒有特別的限定，但基於若熔融張力過高會使組成物的成形性惡化之觀點，

較佳為，滿足

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.60 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_1] - 0.95$$

更佳為，滿足

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.34 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_1] - 0.95$$

最佳為，滿足

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.34 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_1] - 0.83$$

的關係。

此處，於 230°C 之熔融張力(MS)，係使用熔融張力測定器-2 型((株)東洋精機製作所製)，在裝置內將聚烯烴組成物加熱於 230°C，將熔融聚烯烴組成物由直徑 2.095mm 之噴嘴以 20mm/分之速度朝 23°C 之大氣中擠出而形成線股，將該線股以 3.14m/分之速度拉伸時之絲狀聚烯烴組成物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

張力之測定值(單位：cN)。

本說明書中之「預活性化」用語係代表，在實施丙烯或丙烯和其他烯烴的正式(共)聚合前，將聚烯烴製造用觸媒的高分子量活性預先予以活性化；係藉由在聚烯烴製造用觸媒的存在下，將乙烯或乙炔和其他烯烴預活性化(共)聚合而使其載持於觸媒上以進行之。

本發明的烯烴(共)聚合用預活性化觸媒，係藉由在由習知用於聚烯烴製造用之過渡金屬化合物觸媒、有機金屬化合物及視需要所用之電子給予體所構成之聚烯烴製造用觸媒上，載持住少量之具特定固有粘度之正式(共)聚合目的之聚烯烴及具特定高固有粘度之少量的聚烯烴，而完成預活性化之觸媒。

本發明的烯烴(共)聚合用預活性化觸媒中，作為過渡金屬化合物觸媒成分，可使用以聚烯烴製造用的過渡金屬化合物觸媒作為主成分之公知的觸媒成分中之任一者，而當應用於工業生產時，宜使用含鈦固體觸媒成分。

作為含鈦固體觸媒成分，已有以三氯化鈦組成物為主成份之含鈦固體觸媒成份(日本特公昭 56-3356 號公報、特公昭 59-28573 號公報、特公昭 63-66323 號公報等)，在鎂化合物上載持四氯化鈦之以鈦、鎂、鹵素及電子給予體為必要成份的含鈦載持型觸媒成份(日本特開昭 62-104810 號公報、特公昭 62-104811 號公報、特開昭 62-104812 號公報，特開昭 57-63310 號公報、特開昭 57-63311 號公報，特開昭 58-83006 號公報、特開昭 58-138712 號公報等)等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(11)

，其中任何一種均能使用。

作為上述以外的過渡金屬化合物觸媒成分，亦可使用通常被稱作芳環烯金屬衍生物之具有至少 1 個 π 電子共軛配位基之過渡金屬化合物。此時之過渡金屬，宜擇自鋯、鈦、鉛、釩、鈮、鉭、鉻。

作為 π 電子共軛配位基，具體而言，可舉具 η -環戊二烯基構造、 η -苯構造、 η -環庚三烯基構造、或 η -環辛四烯基構造之共軛子為例；其中以具有 η -環戊二烯基構造之共軛子為最佳。

作為具有 η -環戊二烯基構造之共軛子，可舉環戊二烯基、印基、芴基等為例。將這些基，以烷基、芳基及芳烷基般之烴基、三烷基甲矽烷基般之矽取代烴基、鹵素原子、烷氧基、芳氧基、鏈狀及環狀烷撐基等取代之亦可。

又，在過渡金屬化合物係含有 2 個以上 π 電子共軛配位基之場合，其中之 2 個 π 電子共軛配位基彼此，可透過烷撐基、取代烷撐基、環烷撐基、取代環烷撐基、取代烷叉基、苯撐基、甲矽烷叉基、取代二甲基甲矽烷叉基、甲鍺烷基(Me_2Ge)等架橋之。此時之過渡金屬觸媒成分，除了具有至少 1 個上述般之 π 電子共軛配位基以外，亦可具有烷基、環烷基、芳基及芳烷基般之烴基、矽取代烴基、烷氧基、芳氧基、取代磺酸鹽基、醯胺甲矽烷叉基、醯胺烷撐基等。又，將醯胺甲矽烷叉基或醯胺烷撐基般之 2 價基和 π 電子共軛配位基結合亦可。

上述般通常被稱作芳環烯金屬衍生物之具有至少 1 個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (1 >)

π 電子共軛配位基之過渡金屬化合物觸媒成分，亦可被載持於微粒子狀載體上以使用之。作為如此般之微粒子狀載體，係無機或有機化合物，可使用粒徑 $5\sim 300\ \mu\text{m}$ 、宜為 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 之丸粒狀或球狀的微粒子固體。其中，用於載體之無機化合物，可舉 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 等或其等的混合物為例。其中，宜使用以 SiO_2 或 Al_2O_3 作為主成分者。又，用於載體之有機化合物，可舉乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1 戊烯等碳數 $2\sim 12$ 之 α -烯烴聚合物或共聚物，以及苯乙烯或苯乙烯衍生物之聚合物或共聚物為例。

可將作為有機化合物(AL1)之具有選自週期表(1991年)之第1族、第2族及第13族的金屬所構成的群中之金屬有機基的化合物，例如有機鋰化合物、有機鈉化合物、有機鎂化合物、有機鋅化合物、有機鋁化合物等，與上述過渡金屬化合物觸媒成份組合使用。

特別好用的是，以通式 $\text{AlR}^1_p\text{R}^2_q\text{X}_{(3-(p+q))}$ (式中， R^1 及 R^2 係代表烷基、環烷基、芳烷基等之烴基及烷氧基，可為相同或不同； X 代表鹵素原子； p 及 q 代表 $0 < p+q \leq 3$ 之正數)所代表之有機鋁化合物。

作為有機鋁化合物之具體例，可舉三甲基鋁、三乙基鋁、三正丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁、三正己基鋁、三異己基鋁、三正辛基鋁等三烷基鋁；二乙基鋁氯化物、二正丙基鋁氯化物、二異丁基鋁氯化物、二乙基鋁溴化物、二乙基鋁碘化物等二烷基鋁一鹵化物；二乙基鋁氫化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

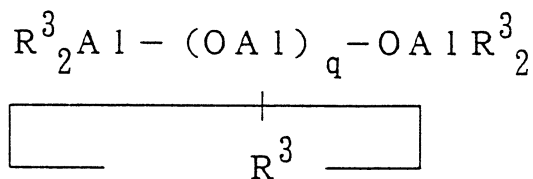
象

五、發明說明 (17)

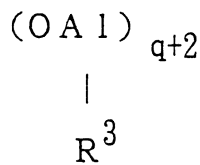
物等二烷基鋁氫化物；乙基鋁倍半氯化物等之烷基鋁倍半鹵化物；乙基鋁二氯化物等一烷基鋁二鹵化物等；其他還有乙氧基一乙基鋁等之烷氧基烷基鋁等為例；較適使用的是三烷基鋁及二烷基鋁一鹵化物。此等有機鋁化合物，不只可使用一種，也可混合使用兩種以上。

又，作為有機金屬化合物(AL1)，亦可使用鋁氧烷化合物。鋁氧烷，係下述通式(化 1)或下述通式(化 2)所代表的有機鋁化合物。

【化1】



【化2】



前述式中，R³ 係碳數 1~6、宜為 1~4 之烴基；具體而言，可舉甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、戊基、己基等烷基，烯丙基、2-甲基烯丙基、丙烯基、異丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、丁烯基等鏈烯基，環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環烷基，及芳基等為例。其中，以烷基為最佳，又各 R³ 為相同或不同皆可。又，q 係 4~30 之整數，較佳為 6~30，更佳為 8~30。

又，作為有機金屬化合物(AL1)之其他化合物，可舉硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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(14)

系有機金屬化合物為例。此硼系有機金屬化合物，可藉由令過渡金屬化合物和含硼原子的離子性化合物反應而得出。此時所用之過渡金屬化合物，雖然可使用和烯烴(共)聚合用預活性化觸媒的製造時所用之過渡金屬化合物觸媒成分相同者，但較佳為，使用前述般之通常被稱作芳環烯金屬衍生物之具有至少 1 個 π 電子共軛配位基之過渡金屬化合物觸媒成分。

作為含硼原子的離子性化合物，可舉四(五氟苯基)硼酸三乙銨、四(五氟苯基)硼酸三正丁銨、四(五氟苯基)硼酸三苯銨、四(五氟苯基)硼酸甲苯銨、四(五氟苯基)硼酸二甲苯銨、四(五氟苯基)硼酸三甲苯銨等為例。

硼系有機金屬化合物，係藉由令過渡金屬化合物和含硼原子的路易斯酸接觸而得出亦可。此時所用之過渡金屬化合物，雖然可使用和烯烴(共)聚合用預活性化觸媒的製造時所用之過渡金屬化合物觸媒成分相同者，但較佳為，使用前述般之通常被稱作芳環烯金屬衍生物之具有至少 1 個 π 電子共軛配位基之過渡金屬化合物觸媒成分。

作為含硼原子之路易斯酸，可使用下述通式(化 3)所代表的化合物。



(式中， R^4 、 R^5 、 R^6 係代表各自獨立的氟原子、甲基等的烷基、鹵素化烷基、苯基、或三氟苯基等。)

作為上述通式所代表的化合物之具體例，可舉三(正丁基)硼、三苯基硼、三[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼、三[(4-氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

甲基)苯基]硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(2,4,6-三氟苯基)硼、三(五氟苯基)硼等為例，其中以三(五氟苯基)硼為最佳。

電子給予體(E1)，其目的係控制聚烯烴的生成速度及/或立體規則性，可配合需要而使用之。

作為電子給予體(E1)，例如可使用醚類、醇類、酯類、醛類、脂肪酸類、酮類、腈類、胺類、醯胺類、尿素及硫尿類、異氰酸酯類、偶氮化合物、膦類、磷酸酯類、硫化氫及硫醚類、新醇類等在分子中具有氧、氮、硫、磷中任一種原子的有機化合物，以及矽烷醇類及分子中具有 Si-O-C 鍵結之有機矽化合物等。

作為醚類，其可舉實例為二甲醚、二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二異戊醚、二正戊醚、二正己醚、二異己醚、二正辛醚、二異辛醚、二正十二烷醚、二苯醚、乙二醇一乙醚、二甘醇二甲醚、四氫呋喃等；作為醇類，其可舉實例為甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、烯丙醇、苄醇、乙二醇、丙三醇等；作為酚類，其可舉實例為苯酚、甲酚、二甲苯酚、乙酚、萘酚等等。

作為酯類，其可舉實例為：甲基丙烯酸甲酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、酪酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、甲酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸正丁酯、乙酸辛酯、乙酸苯酯、丙酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸-2-乙基己酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、對-甲氧基苯甲酸甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(16)

酯、對-甲氧基苯甲酸乙酯、對-甲氧基苯甲酸丙酯、對-甲氧基苯甲酸苯酯、桂皮酸乙酯、萘甲酸甲酯、萘甲酸乙酯、萘甲酸丙酯、萘甲酸丁酯、萘甲酸-2-乙基己酯、苯基乙酸乙酯等之一羧酸酯類；琥珀酸二乙酯、甲基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、馬來酸二丁酯、丁基馬來酸二乙酯等之脂族多價羧酸酯類；鄰苯二甲酸一甲酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二正丙酯、鄰苯二甲酸一正丁酯、鄰苯二甲酸二正丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二正庚酯、鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、異苯二甲酸二乙酯、異苯二甲酸二丙酯、異苯二甲酸二丁酯、異苯二甲酸二-2-乙基己酯、對苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、奈二羧酸二異丁酯等之芳族多價羧酸酯類。

作為醛類，其可舉實例為乙醛、丙醛、苯醛等；作為羧酸類，其可舉實例為甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、草酸、琥珀酸、丙烯酸、馬來酸、戊酸、苯甲酸等一羧酸類，及無水苯甲酸、無水鄰苯二甲酸、無水四氫苯二甲酸等之酸無水物；作為酮類，其可舉實例為丙酮、丁酮、甲基異丁基酮、苯酮等等。

作為含氮化合物，其可舉例為：諸如乙脞、苯脞等之脞類；諸如甲胺、二乙胺、三丁胺、三乙醇胺、 β -(N,N-二乙胺基)乙醇、吡啶、喹啉、 α -皮考林、2,4,6-三甲基吡啶、2,2,5,6-四甲基吡啶、2,2,5,5-四甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、苯胺、二甲基苯胺等之胺類；

五、發明說明(17)

諸如甲醯胺、六甲基磷酸三醯胺、N,N,N',N',N''-五甲基-N'- β -二甲胺基甲基磷酸三醯胺、八甲基焦磷酸醯胺等之醯胺類；N,N,N',N'-四甲基尿素等之尿素類；諸如異氰酸苯酯、異氰酸甲苯酯等之異氰酸酯類；諸如偶氮苯等之偶氮化合物類。

作為含磷化合物，其可舉實例為：諸如乙膦、三乙膦、二正辛膦、三正辛膦、三苯膦、三苯膦氧化物等之膦類；諸如亞磷酸二甲酯、亞磷酸二正辛酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三正丁酯、亞磷酸三苯酯等亞磷酸類。

作為含硫化合物，其可舉實例為：諸如二乙基硫醚、二苯基硫醚、甲基苯基硫醚等之硫醚類；諸如乙硫醇、正丙硫醇、硫酚等之硫醇類等。又，作為有機矽化合物，其可舉實例為：諸如三甲基矽烷醇、三乙基矽烷醇、三苯基矽烷醇等之矽烷醇類；諸如三甲基甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、環戊基甲基二甲氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

原冰片基甲基二甲氧基矽烷等分子中具有 Si-O-C 鍵結之有機矽化合物。

此等電子給予體,可單獨使用一種,或混合二種以上使用。

預活性化觸媒,係由

過渡金屬化合物觸媒成分,

相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0.01~1000 莫耳之擇自週期表(1991 年版第 1 族(例如鋰、鈉)、第 2 族(例如鎂)、第 12 族(例如鋅)及第 13 族(例如鋁)的金屬所構成群中之金屬的有機金屬化合物(AL1),及

相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0~500 莫耳之電子給予體(E1),

的組合所構成之聚烯烴製造用觸媒,以及

被載持於該觸媒上之

每過渡金屬化合物成分 1g 為 0.01~100g 之於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_B]$ 小於 15dl/g 之正式(共)聚合目的之聚丙稀(B),及

每過渡金屬化合物成分 1g 為 0.01~5000g 之於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g 之聚乙稀(A)

所構成。

預活性化觸媒中之聚乙稀(A),在 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g、較佳為 17~50dl/g 的範圍之乙稀均聚物或含乙稀聚合單位 50 重量%以上、更佳為 70

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

重量%以上、最佳為 90 重量%以上之乙烯和碳數 3~12 的烯烴之共聚物。

每過渡金屬化合物觸媒成分 1g 之聚乙烯(A)的載持量為 0.01~5000g，較佳為 0.05~2000g，更佳為 0.1~1000g。若每過渡金屬化合物觸媒成分 1g 的載持量未滿 0.01g，正式(共)聚合後所得的聚丙烯組成物〔I〕的熔融張力提昇效果將不足，對成形性的提昇效果不佳。又在超過 5000g 的情形，不僅這些效果會變得不顯著，又有時會使聚丙烯組成物〔I〕的均質性惡化，故不佳。

另一方面，聚丙烯(B)，係於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度〔 η_B 〕小於 15dl/g 之和正式(共)聚合目的之(b)成分的聚丙烯相同組成之聚丙烯，係作為聚丙烯組成物〔I〕的(b)成分之聚丙烯的一部分而組合入。

另一方面，每過渡金屬化合物觸媒成分 1g 之聚丙烯(B)的載持量為 0.01~100g，換言之以聚丙烯組成物〔I〕為基準在 0.001~1 重量%的範圍為適當。

預活性化觸媒，係在過渡金屬化合物觸媒成分、有機金屬化合物(AL1)及視需要所用之電子給予體(E1)所組合成之聚烯烴製造用觸媒的存在下，將正式(共)聚合目的之丙烯或丙炔和其他烯烴預(共)聚合而生成聚丙烯(B)，接著將乙烯或乙炔和其他烯烴預活性化(共)聚合而生成聚乙烯(A)，而藉此令聚丙烯(B)及聚乙烯(A)載持於過渡金屬化合物觸媒成分之預活性化處理以製造出。

該預活性化處理中所使用之聚烯烴製造用觸媒，係由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (ㄨ)

過渡金屬化合物觸媒成分，相對觸媒成分中之過渡金屬 1 莫耳為 0.01~1000 莫耳、較佳為 0.05~500 莫耳之有機金屬化合物(AL1)，以及相對觸媒成分中之過渡金屬化合物 1 莫耳為 0~500 莫耳、較佳為 0~100 莫耳之電子給予體(E1)所組合成。

令該聚烯烴製造用觸媒，相對後述之乙烯(Z₁)或乙烯和其他烯烴的混合物(Z₂)所製作出之(共)聚合容積 1 升，以換算成觸媒成分中的過渡金屬原子為 0.001~5000 毫莫耳、宜為 0.01~1000 毫莫耳存在，在溶媒不存在下或相對過渡金屬原子 1g 至多為 100 升之溶媒中，供給正式(共)聚合目的之丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物 0.01g~500g 並進行預(共)聚合，以相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g 生成 0.01g~100g 之聚丙烯(B)；接著供給乙烯(Z₁)或乙烯和其他烯烴的混合物(Z₂)0.01~10000g 並進行預活性化(共)聚合，以相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g 生成 0.01~5000g 之聚乙烯(A)，藉此以使得聚烯烴(B)及聚烯烴(A)被覆載持於過渡金屬化合物觸媒成分上。

本說明書中，「聚合容積」之用語，在液相聚合的場合係代表聚合器內之液相部分的容積，在氣相聚合的場合係代表聚合器內氣相部分的容積。

過渡金屬化合物觸媒成分之使用量，為了維持聚烯烴(A)之高效率且控制下的(共)聚合反應速度，宜在所述範圍內。又，有機金屬化合物(AL1)之用量，若過少則(共)聚合反應速度將過慢，又太多則不僅(共)聚合反應速度並無法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (> |)

配合用量之增多而增快，且最終所得的聚烯烴組成物中有機金屬化合物(AL1)之殘渣將變多，故不佳。又，若電子給予體(E1)的用量過多，(共)聚合反應速度會變慢。又若溶媒的使用量過多，則不僅要更大的反應容器，且在控制和維持高效率的(共)聚合反應速度上會有困難。

預活性化處理，例如，可使用丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷等脂肪族烴，環戊烷、環己烷、甲基環己烷等脂環族烴，甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴，其他之汽油餾分或氫化柴油餾分等非活性溶媒，或烯烴本身作為溶媒而在液相中進行之，又不使用溶媒而在氣相中進行亦可。

預活性化處理可在氫存在下實施之，但為了生成固有粘度 $[\eta]$ 為 15~100dl/g 之高分子量的聚烯烴(A)，則以不用氫者為較佳。

預活性化處理中，正式(共)聚合目的的丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物之預(共)聚合條件，只要是相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g 能生成聚丙烯(B)0.01~100g 的條件即可，通常，係在 -40°C~100°C 的溫度下、0.1~5MPa 之壓力下、1分~24 小時的條件下實施之。又乙烯或乙炔和其他烯烴的混合物之預活性化(共)聚合條件，只要是相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g 能生成聚乙烯(A)0.01~5000g、較佳為 0.05~2000g、更佳為 0.1~1000g 的條件即可，其他沒有特別的限制，通常，係在 -40°C~40°C、較佳為 -40°C~30°C、更佳為 -40°C~20°C 左右之較低溫度下，並在 0.1MPa~5MPa

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (> >)

、較佳為 0.2MPa~5MPa、更佳為 0.3MPa~5MPa 的壓力下，在 1 分~24 小時、較佳為 5 分~18 小時、更佳為 10 分~12 小時之條件下實施之。

又，前述預活性化處理後，為了抑制因預活性化處理所造成之正式(共)聚合活性的降低，可在相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g 為 0.01~100g 之烯烴的反應量下，進行使用正式(共)聚合目的的丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物之加成聚合。此時，有機金屬化合物(AL1)、電子給予體(E1)、溶媒、丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物之使用量可在和使用乙烯或乙炔和其他烯烴的混合物之預活性化(共)聚合時相同的範圍內進行，但較佳為，相對過渡金屬原子 1 莫耳，在 0.005~10 莫耳、較佳為 0.01~5 莫耳之電子給予體的存在下進行之。又，有關反應條件，以-40℃~100℃的溫度、0.1~5MPa 的壓力、1 分~24 小時為適當。

有關加成聚合所用的有機金屬化合物(AL1)、電子給予體(E1)、溶媒的種類，可使用和用乙烯或乙炔和其他烯烴的混合物之預活性化(共)聚合時相同者，而丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物方面係使用與正式(共)聚合目的相同的組成者。

預活性化觸媒，可直接，或另含有追加的有機金屬化合物(AL2)及電子給予體(E2)以作為烯烴(共)聚合觸媒，以用於為了獲得〔I〕的聚丙烯組成物之碳數 2~12 的烯烴之正式(共)聚合。

前述烯烴正式(共)聚合用觸媒，係由前述預活性化觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>)

媒、有機金屬化合物(AL2)、及電子給予體(E2)所構成；相對烯烴(共)聚合用預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，有機金屬化合物(AL2)與烯烴(共)聚合預活性化觸媒中之有機金屬化合物(AL1)之合計(AL1+AL2)為 0.05~3000 莫耳，較佳為 0.1~1000 莫耳；相對烯烴(共)聚合預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，電子給予體(E2)與烯烴(共)聚合預活性化觸媒中之電子給予體(E1)之合計(E1+E2)為 0~5000 莫耳，較佳為 0~3000 莫耳。

有機金屬化合物的含量(AL1+AL2)若過少，則丙烯或丙烯和其他烯烴之正式(共)聚合中(共)聚合反應速度將過慢，又即使過多，則不僅(共)聚合反應速度並無法配合用量之增多而增快而造成無效率，且所得的聚丙烯組成物中有機金屬化合物之殘渣將變多，故不佳。又，若電子給予體(E1+E2)的用量過多，則(共)聚合反應速度會明顯地變慢。

對於視需要而追加加入烯烴正式(共)聚合用觸媒中之有機化合物(AL2)及電子給予體(E2)的種類，可使用和前述之有機化合物(AL1)及電子給予體(E1)相同者。又，可單獨使用 1 種，或將 2 種以上混合使用。又和預活性化處理時所用者為相同或不同皆可。

烯烴正式(共)聚合用觸媒，可將存在於前述預活性化觸媒中之溶媒、未反應的烯烴、有機金屬化合物(AL1)、及電子給予體(E1)等經過濾或傾析而除去後所得之粉粒體、或在該粉粒體中添加溶媒所構成之懸濁液，和追加之有機化合物(AL2)及視需要之電子給予體(E2)組合以製造出。又

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄨ)

，將所存在的溶媒及未反應的烯烴藉由減壓蒸餾或非活性氣體流等以蒸發除去所得之粉粒體、或在該粉粒體中添加溶媒所構成之懸濁液，和所需之有機化合物(AL2)及電子給予體(E2)組合以製造出亦可。

聚丙烯組成物〔I〕之製造方法中，前述預活性化觸媒或烯烴正式(共)聚合用觸媒的用量，每 1 升聚合容積，換算成預活性化觸媒中的過渡金屬原子，係 0.001~1000 毫莫耳，較佳為 0.005~500 毫莫耳。藉由將過渡金屬化合物觸媒成分的用量限定在上述範圍，即可維持丙烯或丙烯和組成烯烴的混合物之高效率且控制下的(共)聚合反應速度。

聚丙烯組成物〔I〕中丙烯或丙烯和其他烯烴的混合物之正式(共)聚合，作為其聚合製程，可使用公知的烯烴(共)聚合製程，具體而言，可採用在丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷等脂肪族烴，環戊烷、環己烷、甲基環己烷等脂環族烴，甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴，或汽油餾分或氫化柴油餾分等非活性溶媒中將烯烴(共)聚合之漿聚合法；或以烯烴本身作為溶媒之本體聚合；或在氣相中實施烯烴(共)聚合之氣相聚合法；或(共)聚合所形成之聚烯烴為液狀之溶液聚合；或將前述的製程之 2 種以上組合成之聚合製程。

在使用上述任一聚合製程之場合，係在聚合溫度為 20~120℃、較佳為 30~100℃、更佳為 40~100℃之範圍，聚合壓力為 0.1~5MPa、較佳為 0.3~5MPa 的範圍之條件下，連續、半連續或批式地在 5 分~24 小時左右範圍的聚合時

五、發明說明 (> <)

間的條件下實施之。藉由採用上述聚合條件，即可在高效率且控制下的反應速度下生成聚烯烴。

聚丙烯組成物〔I〕的製造方法之更佳形態，所選定之聚合條件，係正式(共)聚合所生成之(b)成分的聚丙烯組成物之固有粘度 $[\eta_I]$ 為 0.2~10dl/g、較佳為 0.7~5dl/g 之範圍，且所得的聚丙烯組成物〔I〕中之來自所用的預活性化觸媒之聚乙烯(A)為 0.01~5 重量%的範圍。

正式(共)聚合終了後，視需要可經由公知的觸媒失活處理步驟、觸媒殘渣除去步驟、乾燥步驟等後處理步驟，而得出聚丙烯組成物〔I〕。

作為〔II〕成分之聚乙烯系聚合物，可舉高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物等為例。將這些聚合物配合 2 種以上也沒有關係。

〔II〕成分的聚乙烯聚合物之配合量，係 1~30 重量%，較佳為 3~25 重量%的範圍，如此會有優異的成形性提昇效果。

〔II〕成分的聚乙烯聚合物之 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_{II}]$ 為 0.10~10dl/g，較佳為 0.10~5dl/g，如此會有優異的成形性提昇效果。

作為本發明的烯烴(共)聚物組成物之製造方法，只要聚丙烯組成物〔I〕的熔融張力在前述範圍內，雖採用任何製造方法皆可，但在上述詳述之使用乙烯或乙烯和其他烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

後

五、發明說明 (26)

經以預活性化之觸媒的存在下，令丙烯或丙烯和其他烯烴正式(共)聚合以構成聚丙烯組成物〔I〕，再藉由配合聚乙烯聚合物〔II〕，則能容易地製造出。

〔實施例〕

以下，將藉實施例與比較例以更詳細地說明本發明。然而，本發明並非以下述實施例為限。

又，實施例與比較例中所用之用語的定義及測定方法係如下所述。

固有粘度 $[\eta]$ ：於 135°C 的萘滿中藉奧氏(Ostwald)粘度計(三井東壓化學(株)製)所測定之極限粘度值(單位：dl/g)。

成形性：以厚 0.4mm 之板片作為試片。將該試片固定於開口部 300×300mm 大小之框架，將該經固定的試片呈水平狀態保持在維持於 200°C 之加熱爐中一定時間。使用聚丙烯及其組成物等的板片進行上述評價之場合，一般將產生下述的現象。首先會因加熱而造成板片中央部下垂。接著，下垂部的一部分將產生還原，該還原狀態將持續一段時間。最後會再度下垂，之後並不會再產生還原現象。

把前述之首次的下垂量當作「下垂量」(mm)。

把相對於前述下垂量的還原量當作「還原率」(%)。

把前述之下垂量的一部分產生還原狀態之持續時間當作「保持時間」(秒)。

下垂量越小、還原率越大、保持時間越長則試片的成形性越優異。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (> 7)

(實施例 1)

(1) 過渡金屬化合物觸媒成分之調製

於內容量 100 升之具攪拌器之不銹鋼製反應器中，將癸烷 37.5 升、無水氯化鎂 7.14kg、及 2-乙基-1-己醇 35.1 升混合，在攪拌下於 140°C 進行 4 小時加熱反應而形成均一的溶液。於該均一溶液中加入鄰苯二甲酸酐 1.67kg，再於 130°C 進行 1 小時攪拌混合，以使鄰苯二甲酸酐溶解於該均一溶液中。

將所得的均一溶液於室溫(23°C)冷卻後，將該均一溶液，於內容積 500 升之具攪拌器不銹鋼製反應器中，經 3 小時全量滴入被保持於 -20°C 之四氯化鈦 200 升中。滴完後，以 4 小時昇溫至 110°C，到達 110°C 時添加鄰苯二酸二異丁酯 5.03 升，於 110°C 攪拌保持 2 小時以進行反應。2 小時的反應結束後，藉熱過濾而取出固體部，將該固體部，於內容積 500 升之具攪拌器不銹鋼製反應器中，以 275 升的四氯化鈦再懸浮後，再於 110°C 繼續反應 2 小時。反應結束後，再度藉熱過濾以取出固體部，藉正己烷以充分洗淨至洗淨液中不致檢測出游離的鈦為止。接著，藉過濾以分離溶媒，將固體部減壓乾燥以得出含鈦 2.4 重量%之含鈦載持型觸媒成分(過渡金屬化合物觸媒成分)。

(2) 預活性化處理觸媒之調製

將具傾斜攪拌葉片之內容積 30 升之不銹鋼製反應器以氮氣置換後，將正己烷 18 升、三乙基鋁(有機金屬化合物 (AL1))60 毫莫耳及前項調製出的含鈦載持型觸媒成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (> 8)

150g(換算成鈦原子為 75.16 毫莫耳)加入後，供給丙烯 500g，於 -2°C 下進行 40 分之預聚合。

對於另外準備出之於相同條件下進行預聚合所生成之聚合物加以分析之結果，每 1g 含鈦載持型觸媒成分會生成 3.0g 聚丙烯(B)，該聚丙烯(B)之於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_B]$ 為 2.8dl/g。

反應時間終了後，將未反應的丙烯排出至反應器外，將反應器的氣相部以氮氣置換 1 次後，在反應器內的溫度保持 -1°C 下，使反應器內的壓力維持 0.59Mpa 般連續 5 小時供給乙烯至反應器內，如此以進行預活性化聚合。

對於另外準備出之於相同條件下進行預活性化聚合所生成之聚合物加以分析之結果，每 1g 含鈦載持型觸媒成分存在有 63.8g 的聚合物，該聚合物之於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_T]$ 為 30.8dl/g。

使用乙烯之預活性化聚合所生成之每 1g 含鈦載持型觸媒成分之聚乙烯(A)量(W_A)，係被當作預活性化處理後的每 1g 含鈦載持型觸媒成分之聚合物生成量(W_T)和預聚合後每 1g 含鈦載持型觸媒成分之聚丙烯(B)生成量(W_B)間之差值而依下式以求出。

$$W_A = W_T - W_B$$

又，使用乙烯之預活性化聚合所生成之聚乙烯(A)的固有粘度 $[\eta_A]$ ，係將預聚合所生成之聚丙烯(B)的固有粘度 $[\eta_B]$ 和預活性化處理所生成之聚合物的固有粘度 $[\eta_T]$ 代入下式以求出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>9)

$$[\eta_A] = ([\eta_T] \times W_T - [\eta_B] \times W_B) / (W_T - W_B)$$

依上式，使用乙炔之預活性化處理所生成之聚乙烯(A)量，係每 1g 含鈦載持型觸媒成分為 60.8g，固有粘度 $[\eta_A]$ 為 32.2dl/g。

反應時間結束後，將未反應的乙炔排出反應器，以氮氣置換反應器的氣相部 1 次後，而作為正式(共)聚合用的預活性化觸媒漿。

(3)聚丙稀組成物之製造(丙稀之正式(共)聚合)

在施加氮氣置換、內容積 110 升之具攪拌器連續式橫型氣相聚合器(長/直徑=3.7)中，將作為預活性化觸媒的分散劑之 MFR 為 9.8/10 min 之聚丙稀粉末 25g 導入，再將作為含鈦載持型觸媒成分之預活性化觸媒漿以 0.65/h 連續地供給，同時將三乙基鋁(有機金屬化合物(AL2))及二異丙基二甲氧基矽烷(電子給予體(E2))之 15 重量%正己烷溶液以相對於含鈦載持型觸媒成分中的鈦原子之莫耳比分別形成 90 及 15 般連續地供給。

接著，在聚合溫度 70°C 的條件下，將聚合器內之氫濃度相對於丙稀濃度的比形成 0.002 般之氫，以及使聚合器內的壓力保持 2.15Mpa 般之丙稀分別供給至聚合器內，而進行連續 150 小時的丙稀之氣相聚合。

聚合期間中，使聚合器內的聚合物之保有程度維持 60 容積%般之從聚合器中將聚合物以 11kg/h 的速度取出。

將取出的聚合物，使用含水蒸氣 5 容積%之氮氣於 100°C 進行 30 分的接觸處理，而得出固有粘度 $[\eta_1]$ 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (γ^0)

2.75dl/g 之聚丙烯組成物〔I〕。

聚合物中，藉預活性化處理所生成的聚乙烯(A)含有率為 0.36 重量%，聚丙烯的固有粘度〔 η_p 〕為 2.64dl/g。所得的聚丙烯組成物〔I〕的熔融張力(MS)為 9.8cN。

將該聚丙烯組成物〔I〕，和固有粘度〔 η_{II} 〕 1.45dl/g、密度 0.918g/cm³ 之低密度聚乙烯〔II〕，如表 1 所示般的配合，再混合 2,6-二-特丁基-鄰甲酚 0.1 重量份及硬脂酸鈣 0.1 重量份，使用圓筒(cylinder)設定溫度 230°C、螺桿徑 40mm 之擠製造粒機而得出丸粒狀的組成物。

使用該組成物，以螺桿徑 65mm 之 T 模薄片成形機，以樹脂溫度 230°C、冷卻輥溫度 60°C、退出速度 10m/分的條件製作出厚 0.4mm 的薄片。此時所得的薄片之成形性顯示於表 1 中。

(實施例 2~4)

實施例 1 中，除將聚丙烯組成物〔I〕和低密度聚乙烯〔II〕的配合量如表 1 所示般之變化外，係在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 1 所示。

(實施例 5)

除了在實施例 1 所得的聚丙烯組成物〔I〕中，將固有粘度〔 η_{II} 〕 1.09dl/g、密度 0.918g/cm³ 之低密度聚乙烯〔II〕如表 1 所示般之配合外，係在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 1 所示。

(實施例 6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (η)

除了在實施例 1 所得的聚丙烯組成物〔I〕中，將固有粘度〔 η_{II} 〕0.25dl/g、密度 0.920g/cm³ 之低密度聚乙烯〔II〕如表 1 所示般之配合外，係在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 1 所示。

【表 1】

| | | 實施例 | | | | | |
|-------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 配 | PP〔I〕-1 有乙烯預活性化 | 97 | 95 | 90 | 80 | 90 | 90 |
| | PP〔I〕-2 無乙烯預活性化 | - | - | - | - | - | - |
| 合 | PE〔II〕-1 LDPE ¹⁾ :〔 η 〕=1.45dl/g | 3 | 5 | 10 | 20 | - | - |
| | PE〔II〕-2 LDPE ¹⁾ :〔 η 〕=1.09dl/g | - | - | - | - | 10 | - |
| 量 | PE〔II〕-3 LDPE ¹⁾ :〔 η 〕=0.25dl/g | - | - | - | - | - | 10 |
| | PE〔II〕-4 EPR ²⁾ :〔 η 〕=1.93dl/g | - | - | - | - | - | - |
| 成 形 性 | 下垂量(mm) | 21 | 20 | 18 | 14 | 18 | 17 |
| | 還原率(%) | 76 | 84 | 86 | 98 | 83 | 80 |
| | 保持時間(秒) | 186 | 214 | 244 | 350 | 235 | 222 |

1)LDPE：低密度聚乙烯

2)EPR：乙烯-丙烯共聚物

(實施例 7)

除了在實施例 1 所得的聚丙烯組成物〔I〕中，將固有粘度〔 η_{II} 〕1.93dl/g、密度 0.87g/cm³ 之乙烯-丙烯共聚物(乙烯含有量 77 重量%，丙烯含有量 23 重量%)〔II〕如表 2 所示般之配合外，係在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 2 所示。

(實施例 8~11)

除了在實施例 1 所得的聚丙烯組成物〔I〕中，將實施例 1 所用之低密度聚乙烯〔II〕及實施例 7 所用之乙烯-丙烯共聚物〔II〕的配合量如表 2 所示般變化外，係在相同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 2 所示。

【表 2】

| | | 實施例 | | | | |
|---|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 配 | PP [I] - 1 有乙烯預活性化 | 95 | 92 | 90 | 85 | 75 |
| | PP [I] - 2 無乙烯預活性化 | - | - | - | - | - |
| 合 | PE [II] - 1 LDPE ¹⁾ : [η] = 1.45dl/g | - | 3 | 5 | 10 | 20 |
| | PE [II] - 2 LDPE ¹⁾ : [η] = 1.09dl/g | - | - | - | - | - |
| 量 | PE [II] - 3 LDPE ¹⁾ : [η] = 0.25dl/g | - | - | - | - | - |
| | PE [II] - 4 EPR ²⁾ : [η] = 1.93dl/g | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 成 | 下垂量(mm) | 19 | 18 | 18 | 18 | 12 |
| | 還原率(%) | 74 | 78 | 80 | 86 | 98 |
| 形 | 保持時間(秒) | 152 | 228 | 300 | 326 | 364 |

1)LDPE：低密度聚乙烯

2)EPR：乙烯-丙烯共聚物

(比較例 1)

於實施例 1 所得之聚丙烯組成物 [I] 中，除未配合聚乙烯系共聚物外，係在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 3 所示。

(比較例 2)

除未實施使用含鈦載持型觸媒成分的乙烯之預活性化聚合外，其他係在和實施例 1 相同的條件下處理以進行聚丙烯的製造。所得聚丙烯組成物 [I] 的固有粘度 [η] 為 2.70dl/g，熔融張力(MS)為 4.8cN。於該聚丙烯組成物 [I] 中，在相同於比較例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果顯示於表 3。

(比較例 3)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (> >)

於比較例 2 所得之聚丙烯組成物〔I〕中，將相同於實施例 1 之聚乙烯系共聚物〔II〕如表 3 所示般之配合，在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 3 所示。

(比較例 4)

於比較例 2 所得之聚丙烯組成物〔I〕中，將相同於實施例 7 之聚乙烯系共聚物〔II〕如表 3 所示般之配合，在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 3 所示。

(比較例 5)

於比較例 2 所得之聚丙烯組成物〔I〕中，將實施例 1 及實施例 7 所用之聚乙烯系共聚物〔II〕如表 3 所示般之配合，在相同於實施例 1 的條件下進行造粒及薄片製膜，薄片的成形性結果如表 3 所示。

【表 3】

| | | 比較例 | | | | |
|-------------|--|-----|-----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配 合 量 | PP〔I〕-1 有乙烯預活性化 | 100 | - | - | - | - |
| | PP〔I〕-2 無乙烯預活性化 | - | 100 | 90 | 95 | 85 |
| | PE〔II〕-1 LDPE ¹⁾ : [η]=1.45dl/g | - | - | 10 | - | 10 |
| | PE〔II〕-2 LDPE ¹⁾ : [η]=1.09dl/g | - | - | - | - | - |
| | PE〔II〕-3 LDPE ¹⁾ : [η]=0.25dl/g | - | - | - | - | - |
| | PE〔II〕-4 EPR ²⁾ : [η]=1.93dl/g | - | - | - | 5 | 5 |
| 成 形 性 | 下垂量(mm) | 22 | 22 | 19 | 19 | 17 |
| | 還原率(%) | 72 | 66 | 70 | 69 | 70 |
| | 保持時間(秒) | 132 | 40 | 50 | 43 | 54 |

1)LDPE：低密度聚乙烯

2)EPR：乙烯-丙烯共聚物

五、發明說明 (34)

〔發明的效果〕

如上所述般，依本發明，藉由配合：使用於聚烯烴製造用觸媒載持少量的正式(共)聚合目的之聚丙烯及具特定固有粘度的聚乙烯以預活性化的觸媒而將丙烯正式(共)聚合所得之組成物，以及聚乙烯系聚合物組成物，即可提供出適於真空及加壓成形等熱成形、中空成形、發泡形成等，更適於熱成形、發泡成形等，最適於熱成形之成形性優異的聚丙烯系烯烴(共)聚物組成物。

(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：)

烯烴(共)聚物組成物

藉由形成含有：

[I] (a) 0.01~5.0 重量份之高分子量聚乙烯，係乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，於 135°C 的蔡滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍，和

(b) 100 重量份之前述高分子量聚乙烯以外的烯烴(共)聚物，

所構成的烯烴(共)聚物 [I] 99~70 重量%，以及

[II] 乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

乙烯共聚物，於 135°C 的苯滿中測定之固有粘度 $[\eta_{II}]$ 為 0.1~10dl/g 的範圍之聚乙烯共聚物〔II〕1~30 重量%，

之烯烴(共)聚物組成物，以提供出適於真空及加壓成形等熱成形、中空成形、發泡形成等之成形性優異的聚丙烯系烯烴(共)聚物組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種烯烴(共)聚物組成物，係由：

〔I〕(a) 0.01~5.0 重量份之高分子量聚乙烯，係乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯-烯烴共聚物，於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍，和

(b) 100 重量份之高分子量聚乙烯以外的烯烴(共)聚物，係擇自丙烯均聚物、含丙烯聚合單位 50 重量%以上之丙烯-烯烴共聚物中之一種以上，

所構成的烯烴(共)聚物〔I〕 99~70 重量%，以及

〔II〕 乙烯均聚物或含乙烯聚合單位 50 重量%以上之乙烯共聚物，於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_{II}]$ 為 0.1~10dl/g 的範圍之聚乙烯共聚物〔II〕 1~30 重量%，

所構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴(共)聚物〔I〕之於 135°C 萘滿中測定之固有粘度 $[\eta_I]$ 為 0.2~10dl/g 的範圍。

3. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴共聚物〔I〕之於 230°C 之熔融張力(MS)和於 135°C 所測定之固有粘度 $[\mu_I]$ 間，係具有以

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\mu_I] - 0.95$$

所代表的關係。

4. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴(共)聚物〔I〕，係在預活性化觸媒的存在下將丙烯單獨地或將丙烯和碳數 2~12 之其他烯烴正式(共)聚合以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

製造出；前述預活性化觸媒係包含聚烯烴製造用觸媒和該觸媒所載持的聚乙烯；前述聚烯烴製造用觸媒，係由過渡金屬化合物觸媒成分、相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0.01~1000 莫耳之擇自週期表(1991 年版)第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金屬所構成群中之金屬的有機金屬化合物(AL1)、及相對過渡金屬原子 1 莫耳為 0~500 莫耳之電子給予體(E1)的組合所構成。

5.如申請專利範圍第 4 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴(共)聚物〔I〕，係在烯烴正式聚合觸媒的存在下將丙烯單獨地或將丙烯和碳數 2~12 之其他烯烴正式(共)聚合以製造出；前述烯烴正式聚合用觸媒，係在預活性化觸媒中，另含有擇自週期表(1991 年版)第 1 族、第 2 族、第 12 族及第 13 族的金屬所構成群中之金屬的有機金屬化合物(AL2)及電子給予體(E2)；相對烯烴聚合用預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，有機金屬化合物(AL2)與預活性化觸媒中之有機金屬化合物(AL1)之合計(AL1+AL2)為 0.05~5000 莫耳；相對預活性化觸媒中之過渡金屬原子 1 莫耳，電子給予體(E2)與預活性化觸媒中之電子給予體(E1)合計(E1+E2)為 0~3000 莫耳。

6.如申請專利範圍第 4 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，預活性化觸媒上，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，載持有於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯 0.01~5000g。

7.如申請專利範圍第 5 項之烯烴(共)聚物組成物，其

六、申請專利範圍

中，預活性化觸媒上，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，載持有於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯 0.01~5000g。

8.如申請專利範圍第 4 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，預活性化觸媒上，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，載持有於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_B]$ 比 15dl/g 小之聚丙烯 0.01~100g，以及於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯 0.01~5000g。

9.如申請專利範圍第 5 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，預活性化觸媒上，相對過渡金屬化合物觸媒成分 1g，載持有於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_B]$ 比 15dl/g 小之聚丙烯 0.01~100g，以及於 135°C 的萘滿中測定之固有粘度 $[\mu_A]$ 為 15~100dl/g 的範圍之聚乙烯 0.01~5000g。

10.如申請專利範圍第 4 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴(共)聚物〔I〕，相對丙烯或丙烯酸和其他烯烴的(共)聚合容積 1 升，換算成觸媒中的過渡金屬原子係在 0.01~1000 毫莫耳的觸媒量下製造出。

11.如申請專利範圍第 5 項之烯烴(共)聚物組成物，其中，烯烴(共)聚物〔I〕，相對丙烯或丙烯酸和其他烯烴的(共)聚合容積 1 升，換算成觸媒中的過渡金屬原子係在 0.01~1000 毫莫耳的觸媒量下製造出。

12.如申請專利範圍第 1 項之烯烴(共)聚物組成物，其係熱成形用烯烴(共)聚物組成物。

13.如申請專利範圍第 1 項之烯烴(共)聚物組成物，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

係發泡成形用烯烴(共)聚物組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線