

發明專利說明書

PD1084017D

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97117632

※ 申請日期：97.5.14

※IPC 分類：C08F10/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

軟性丙烯聚合物組成物之製備方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOFT PROPYLENE POLYMER
COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

巴塞爾聚烯烴義大利有限公司

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.

代表人：(中文/英文)

菲力浦林斯坦 / Lindsten, Philip

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭 20124 帕勾勒西路 25 號

Via Pergolesi 25, 20124 Milano, Italy

國 籍：(中文/英文)

義大利 / Italy

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 卡米羅卡格納尼 / CAGNANI, CAMILLO

2. 恩瑞寇貝卡里尼 / BECCARINI, ENRICO

3. 克勞狄歐卡維里瑞 / CAVALIERI, CLAUDIO

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 義大利 / Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利 2007/5/22 07108668.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備軟性丙烯聚合物組成物之聚合方法。使用此方法所獲得之組成物特別適合製造薄膜和射出成型品目。特別，該等物品具有良好撓性，優良沖擊性質甚至在低溫下，及釋出非常低的化學物質。因此，該等物品特別適合使用來與食物接觸及供生物醫學應用。自先前技藝眾所周知，關於製造軟性丙烯聚合物組成物，高二甲苯可溶之部分的存在係需要。然而，二甲苯可溶部分的高值產生大量的己烷可萃取物，以致軟組成物時常導致不適合於食品包裝之領域。

【先前技術】

歐洲專利申請案 WO03/046021 揭示熱塑性聚烯烴組成物具有低溫時之良好沖擊性質且亦顯示低己烷可萃取部分。該等組成物包括具有不少於 85wt% 之二甲苯不溶餾份之丙烯共聚物及具有 8-40wt% α -烯烴之丙烯共聚物且具有根據 ISO1133 所測定之熔融流動速率 (MFR)。(230°C, 2.16Kg 的 3-30g/10min)。MFR 的上述值由使具有較低 MFR 之先質組成物歷經過氧化降解而獲得。

上述組成物顯示低含量的己烷可萃取餾份但是以柔軟度(相對高比率撓曲模數/MFR)及低和極低溫度時之沖擊性質計並不完全令人滿意。在另一方面，可能見到，當組成物變成較軟時(實施例 3 中 370MPa 的撓曲模數)，飾板上所測定之己烷可溶餾份自 5.5% 增加至 7.4% bw 且總乙烯

含量增加（自 Ex.1 之 8% 至 Ex.3 之 9.3%）。該等組成物係由連續聚合方法來製備，此方法包括在包含兩互連聚合區之第一氣相聚合裝置中製備成分（A）及第二步驟（B）其中丙烯、富含乙烯共聚物係由在一個分離流體化床反應器中聚合單體而製備。

【發明內容】

申請人現發現用於製備軟性丙烯聚合物組成物之方法，此組成物具有己烷可溶部分與低撓曲模數間之更改進平衡。因此，本發明的一個目的是製備丙烯聚合物組成物之方法，其具有低於 500MPa 之撓曲模數，高於 9% 之總乙烯含量及高於 20% 之室溫時二甲苯可溶餾份；此方法包括在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之至少一個聚合步驟，該方法之特徵為下列事實：至少 30 重量% 的二甲苯可溶餾份係在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。

事實上，出人意料外，現已發現：如此製備之組成物的特徵是非常低值之己烷可萃取餾份，甚至彼等是極柔軟。

較佳，根據本發明的方法所製備之組成物具有低於 500MPa 之撓曲模數，較佳低於 450MPa，最佳低於 400MPa。

室溫時可溶於二甲苯中之餾份係高於 20 重量%，較佳高於 25 重量% 且更佳高於 30 重量%，特定範圍自 30 至 40% bw。

總乙烯含量係高於 9%，較佳高於 10%，更佳範圍自 10 重量% 至 30 重量%。

反應器級聚合物組成物上所測定之二甲苯可溶餾份的極限黏度值範圍自 0.5dl/g 至 5.0dl/g，較佳在自 1.0 至 4.0dl/g 之間，更佳自 2.0 至 4.0dl/g。

根據本發明方法所獲得之組成物可能以反應器級而獲得具有範圍自 0.1 至 50g/10min 之根據 ISO1133 (230℃，2.16Kg) 之熔融流動速率。

較佳，彼等以小於 5g/10min 之 MFR 而獲得，更佳在 0.5-4g/10min 範圍內。因此，如果需要，爲了達到適合於所選擇應用之最後 MFR 值，可將彼等根據所熟知技術予以減黏。聚合物的化學降解（減黏）在有自由基引發劑，例如過氧化物之存在時來進行。爲了此目的，可使用之自由基引發劑的實例是 2,5-二甲基-2,5-二（過氧化第三丁基）己烷和過氧化二異丙苯。降解處理係由使用適當數量之自由基引發劑予以進行，且較佳在惰性大氣例如氮中實行。可使用該技藝方面所熟知之方法、裝置和操作條件來進行此方法。

減黏後之 MFR 可能在自 2 至 40g/10min 之範圍內，較佳自 4 至 30g/10min。

如此獲得之丙烯共聚物之特徵爲優良 IZOD 沖擊強度。當根據 ISO180/1A 試驗時，樣品在 23℃ 時不被破裂。當在 0℃ 試驗時，沖擊強度範圍自 10 至 40KJ/m² 而在 -20℃ 時，其具有 5 至 10KJ/m² 沖擊強度，藉以顯示甚至在低溫時之高回彈性。值得注意的是，柔軟度和沖擊性於非常低己烷可萃取性的存在時顯示。其在飾板 (plaque) 上所測定者

是低於 8 重量% 且較佳低於 7 重量% 。當將己烷可萃取性在薄膜 (100 μ m) 上測定時，數值甚至低於 6 重量% 。

二甲苯可溶部分與己烷可萃取部分 (薄膜上所測定) 間之重量比典型上係超過 4，較佳超過 5，更佳超過 6，甚至與高於 30% bw 之二甲苯可溶餾份的數量一致及總乙烯含量高於 10% 。此特徵保證使用該等軟性組成物甚至在食物接觸應用方面。

如上文所解釋，丙烯共聚物組成物係使用包括至少一個聚合步驟之方法予以製造，此聚合步驟在包含至少兩個互連聚合區之氣相聚合反應器中予以進行，該方法之特徵為下列事實，至少 30 重量% 的二甲苯可溶餾份在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。較佳，至少 50 重量% 且更佳至少 70 重量% 的二甲苯可溶餾份在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。

雖然可能以連續方法來製備上文所揭示之丙烯共聚物組成物，此連續方法中，至少一個聚合步驟在包含至少兩互連聚合區之氣相反應器中來進行及另外聚合步驟在習用之液體聚合反應器或習用之流體化床或攪拌床氣相反應器中來進行，其較佳者為全部組成物係由一或多個聚合步驟所製備，所有步驟在包含至少兩互連聚合區之氣相反應器中來進行。特別，其較佳者為，聚合物組成物的所有二甲苯可溶餾份係在此型的反應器中製備。氣相聚合反應器中所進行之聚合方法包括歐洲專利 EP782587 中所述之至少

兩個互連聚合區。

該方法係在第一和第二互連聚合區中來進行，有觸媒系統存在時將丙烯和乙烯或丙烯和 α -烯烴餵供至其中及將所產生之聚合物自其中卸出。生長之聚合物粒子在快速流體化條件下流經第一聚合區（上升管），離開第一聚合區並進入第二聚合區（降流管），通過它，在重力的作用下，彼等以稠化形式流動，離開第二聚合區並再引入第一聚合區，因此建立聚合物的循環在兩聚合區之間。通常，第一聚合區中之快速流體化的條件係由餵供單體氣體混合物在生長聚合物的再引入點下面進入第一聚合區中來建立。進入第一聚合區中之輸送氣體的速度高於操作條件下之輸送速度，通常是 2 至 15 m/s 之間。第二聚合區中，於聚合物在重力之作用下以稠化形式流動時，達到固體密度的高值其接近聚合物之體積密度，因此可將壓力之正增益沿著流動方向而獲得，因此，不須機械設備之協助，可能再引入聚合物進入第一反應區中。以此方式建立一“環路”循環，其定義是兩聚合區間壓力之平衡及引入該系統中之壓頭損耗。視需要，將一或多種惰性氣體，例如氮或脂肪族烴維持在各聚合區中，以如此數量致使惰性氣體的分壓總和較佳在氣體總壓力之 5 至 80% 間。操作參數，舉例而言例如溫度是通常在氣相烯烴聚合方法中者，舉例而言在 50℃ 至 120℃ 之間。該方法可在 0.5 至 10 MPa 之操作壓力下來進行，較佳在 1.5 至 6 MPa 之間。較佳，將各種觸媒成分在第一聚合區的任何點餵供至第一聚合區。然而，亦可將彼等

在第二聚合區的任何點餵供入。可使用該技藝中所熟知之分子量調節劑，特別是氫來調節生長聚合物的分子量。

經由使用 WO00/02929 中所述之方法，可能全部或部分地防止存在於上升管中之氣體混合物進入降流管；尤其，此操作較先係由將具有與存在於上升管中之氣體混合物不同組成之氣體及/或液體混合物引入降流管中來獲得。根據本發明的一特別有利具體實施例，將具有與存在於上升管中之氣體混合物不同組成之氣體及/或液體混合物引入降液管中，對於防止後者混合物進入降液管是有效。因此，可能獲得具有不同單體組成物之兩互連聚合區而因此能產生具有不同性質之聚合物。

關於製造本發明的丙烯共聚物，上述特徵是特別重要因為它容許維持不同數量的乙烯在兩區域中，其順次容許於不溶於二甲苯中之甚大數量的丙烯共聚物餾份中較不富含乙烯之區域中及於甚大數量的可溶於二甲苯中之丙烯共聚物餾份中富含乙烯之區域中產生。

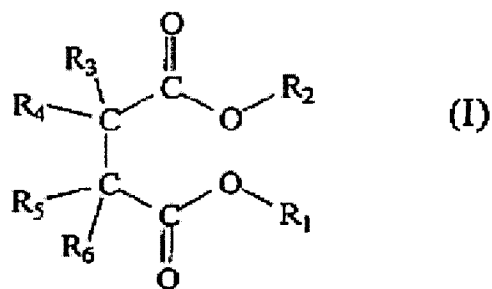
典型地，富含乙烯之聚合區是上升管，當將全部丙烯共聚物組成物在包含兩互連聚合區之氣相聚合反應器中產生時，乙烯的莫耳濃度（表示成為乙烯與總莫耳數量的單體間之莫耳比）在降流管中，範圍自 0.1 至 0.3，較佳自 0.12 至 0.20，靠經由上述之氣體及/或液體餵供，所提供之障壁效應，氣相的組成較少富含乙烯且通常在自 0.01-0.05 之範圍內，較佳自 0.02 至 0.04。上升管中乙烯含量與降流管中乙烯含量間之比典型是高於 5，更典型高於 6。

如果在不同型的反應器中實施另一階段，特別較佳在習用之流體化床氣相反應器中來進行它。實施此階段作為第二階段為較佳。將聚合混合物自降流管卸至氣體-固體分離器，並隨後餵供至在溫度和壓力的習用條件下操作之流體化床氣相反應器中。

每一聚合階段係在基於一種過渡金屬化合物之高立體特定觸媒的存在時來實行。較佳地，它是不勻相 Ziegler-Natta 觸媒。適於生產本發明丙烯聚合物組成物用的 Ziegler-Natta 觸媒包括一種固體觸媒成分其包含至少一種鈦化合物具有至少一個鈦/鹵素鍵及至少一個電子給予體化合物（內部給予體）兩者被支載在氯化鎂上。Ziegler-Natta 觸媒系統另外包括一種有機鋁化合物作為主要輔觸媒及視需要一種外部電子給予體化合物。

適合的觸媒系統記述於歐洲專利 EP45977、EP361494、EP728769、EP1272533 及國際專利申請案 WO00/63261 中。

較佳地，固體觸媒成分包括 Mg、Ti、鹵素及選自式 (I) 的琥珀酸酯之電子給予體：



其中，原子團 R_1 和 R_2 ，彼此相同或不同為 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 線

性或支鏈烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視需要含雜原子； R_3 至 R_6 原子團彼此相同或不同，為氫或 C_1 - C_{20} 線性或支鏈烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視需要含雜原子，予以連接至相同碳原子上之 R_3 至 R_6 原子團可連接在一起而形成環。

R_1 和 R_2 較佳是 C_1 - C_8 烷基、環烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。特佳者是化合物其中 R_1 和 R_2 係選自第一烷基，特別是支鏈之第一烷基。適當 R_1 和 R_2 之實例是甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丁基、新戊基、2-乙基己基。特佳者是乙基、異丁基和新戊基。

由式(I)所述之較佳類別化合物之一是其中 R_3 至 R_5 是氫而 R_6 是具有3至10碳原子之支鏈烷基、環烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。式(I)之化合物內，另外較佳類別之化合物是其中來自 R_3 至 R_6 之至少兩基團是與氫不同且係選自 C_1 - C_{20} 線性或支鏈烷基、烯基、環烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，視需要含雜原子。特佳者是化合物其中，與氫不同之兩基團被連接至相同碳原子。再者，亦有該等化合物其中，與氫不同之至少兩基團被連接至不同碳原子上，即以 R_3 和 R_5 或 R_4 和 R_6 為特佳。

除了包括Mg、Ti和鹵素以外，一種特佳之觸媒包括選自EP45977中所揭示之酞酸酯之電子給予體且特別是酞酸二異丁酯或酞酸二己酯或酞酸二乙酯及其混合物。

根據一種較佳方法，固體觸媒成分可由式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 之鈦化合物，其中 n 是鈦的價而 y 是1與 n 間之一個數目，

以 TiCl_4 較佳，與自式 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 其中 p 是 0.1 至 6 間之一個數目，較佳自 2 至 3.5 而 R 是具有 1 至 18 碳原子之烴基團的加成物所衍生之氯化鎂起反應予以製備。該加成物可由在加成物的熔化溫度（ $100-130^\circ\text{C}$ ），在攪拌條件下操作，與加成物不互溶之惰性烴存在時，混合醇和氯化鎂來適當製成球狀形式。然後，將乳液快速驟冷，藉以致使加成物之固化成為球狀粒子的形式。根據此步驟所製備之球狀加成物的實例記述於 US4399054 和 US4469648 中。

可使如此獲得之加成物與 Ti 化合物直接反應或可將它先前歷經熱控制之脫醇（作用）（ $80-130^\circ\text{C}$ ）以便獲得一種加成物，其中，醇的莫耳數通常小於 3，較佳在 0.1 至 2.5 之間。與 Ti 化合物之反應可經由懸浮加成物（脫醇或不脫醇）在冷 TiCl_4 （通常 0°C ）中來進行，將混合物加熱至 $80-130^\circ\text{C}$ 並保持在此溫度歷 0.5-2 小時。可進行使用 TiCl_4 處理一或多次。在使用 TiCl_4 處理期間可添加內部給予體且可重複使用電子給予體化合物之處理一或多次。通常，使用內部電子給予體化合物及式（I）的特定琥珀酸酯，相對於 MgCl_2 莫耳比是自 0.01 至 1，較佳自 0.05 至 0.5。球形形式之觸媒成分的製備，例如記述於歐洲專利申請 EP-A-395083 和國際專利申請案 WO98/44001 中。根據上述方法所獲得之固體觸媒成分顯示通常在 20 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 間之表面面積（經由 B.E.T. 方法）且較佳在 50 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 間以及高於 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之總孔隙度（經由 B.E.T. 方法），較佳在 0.2 至 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 間。由於具有高達 $10000\text{\AA}$ 半徑之孔隙，孔

隙度 (Hg 方法) 通常範圍自 0.3 至 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 較佳自 0.45 至 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

有機鋁化合物較佳是選自三烷基鋁化合物之烷基-Al 舉例而言, 例如三乙基鋁、三異丁基鋁、三正丁基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁。亦可能使用三烷基鋁與烷基鋁鹵化物、烷基鋁氫化物或烷基鋁倍半氯化物之混合物, 例如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 。

較佳之外部電子給予體化合物包括矽化合物、醚類、酯類, 例如 4-乙氧基苯甲酸乙酯、胺類、雜環化合物, 特別是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮類及 1,3-二醚。另類的較佳之外部給予體化合物是式 $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR})^7_c$ 之矽化合物, 其中 a 和 b 是自 0 至 2 之整數, c 是自 1 至 3 之整數及 $(a + b + c)$ 總和是 4; R^5 、 R^6 和 R^7 是具有 1-18 個碳原子之烷基、環烷基、或芳基視, 需要含雜原子。特佳者是甲基環己基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基-第三丁基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、2-乙基哌啶基-2-第三丁基二甲氧基矽烷、1,1,1 三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基矽烷, 及 1,1,1 三氟丙基-甲基-二甲氧基矽烷。將外部電子給予體化合物以如此數量使用而使有機鋁化合物與電子給予體化合物間之莫耳比是自 0.1 至 500 。

觸媒系統可由餵供分開之成分 (固體觸媒成分、烷基鋁作為輔觸媒和外部給予體作為活化劑) 直接在反應器中形成或可將它預先形成, 即由混合該等成分在分離容器中 (預接觸), 然後餵供如此獲得之觸媒系統入反應器中。根

據另外較佳選擇，爲了製備預聚合之觸媒，使預形成之觸媒系統與少量的烯烴接觸，然後將它送至主聚合反應器。丙烯聚合物組成物之分子量可由使用所熟知調節劑例如氫予以調節。

然後可添加一般採用於聚烯烴領域中之添加劑至經由本發明方法所獲得之丙烯共聚物組成物，例如抗氧化劑、光安定劑、成核劑、抗酸劑、著色劑和填料。

本發明的丙烯聚合物組成物之主要應用是製造薄膜，特別是軟吹製薄膜及模製製品，特別是射出成型之品目。包含本發明的丙烯聚合物組成物之射出成型製品具有良好撓性及低溫時優良沖擊性質。由於本發明的薄膜和聚烯烴組成物之低己烷可萃取餾分，自該組成物所獲得之薄膜和射出成型製品特別適合食品應用。陳述下列事實來舉例說明但非限制本發明。

【實施方式】

實施例

丙烯聚合物物料之數據根據下列方法來獲得：

二甲苯可溶餾份

將 2.5 g 之聚合物和 250 mL 之鄰二甲苯引入配置有冷凍機和磁性攪拌器之玻璃燒瓶中。於 30 分鐘內，將溫度上升直到溶劑的沸點。然後將如此獲得之溶液保持在回流下，並另攪拌 30 分鐘。然後將密閉之燒瓶保持在冰和水的浴中歷 30 分鐘及保持在 25℃ 之恆溫水浴中同樣歷 30 分鐘。將如此獲得之固體在快速過濾紙上過濾並將所濾出之液體分

成兩個 100ml 整分。將一個 100ml 整分的所濾出之液體傾倒入先前秤重之鋁容器中，將它在氮流動下，放在加熱板上加熱，經由蒸發來移除溶劑。然後將該容器在真空下保持在 80℃ 之烘箱中，直至獲得恆重。然後秤重殘渣來測定二甲苯可溶聚合物的百分率。

共聚單體 (C2) 含量

利用 IR 光譜學將成分 B 的共聚單體含量在聚合物的所沈澱之“非晶”餾份上測定。所沈澱之“非晶”餾份以如下操作來獲得：在劇烈攪拌下，將 200ml 之丙酮加至如上述所獲得之一個 100ml 整分的所濾出之液體中。沈澱必須完全如由明顯固體溶液分離所顯示。將如此獲得之固體在金屬篩網上過濾及在 70℃ 之真空烘箱中乾燥直至達到恆重。

進料氣體之莫耳比

由氣相層析所測定

熔融流動速率 (MFR)

根據 ISO1133 所測定 (230℃, 2.6Kg)

極限黏度

在 135℃ 時，於四氫化蔡中所測定

撓曲模數

根據 ISO178 所測定

屈服時和破裂時之應力

根據 ISO527 所測定

屈服和斷裂伸長率

根據 ISO527 所測定

IZOD 沖擊強度

根據 ISO180/1A 所測定

延性/脆性轉移溫度 (D/B)

根據此方法，將雙軸抗沖擊性通過使用自動化，計算機化打擊鎚之沖擊來測定。

圓形試樣由使用圓形手沖頭 (38mm 直徑) 之切割來獲得。將彼等在 23℃ 和 50RH 時調節歷至少 12 小時，然後放置在試驗溫度時之恆溫浴中歷 1 小時。力對時間曲線係在打擊鎚 (5.3Kg，具有 1/2 英吋直徑之半球形沖頭) 的沖擊期間，在支持在環支架上之圓形試樣上來探測。所使用之機器是 CEAST6758/000 型第 2 型。

D/B 轉移溫度是當樣品接受上述之沖擊試驗時，此時 50% 的樣品歷經易碎之破裂之溫度。

具有 127×127×1.5mm 尺寸之 D/B 量測用之飾板係根據下列方法予以製備。

注射壓機是使用 90 噸的夾持力之 Negri BossiTM type(NB 90)。模子是長方形飾板 (127×127×1.5mm)。

主要製程參數列出如下：

反壓 (巴)：20

注射時間 (秒)：3

最大注射壓力 (MPa)：14

注射液壓 (MPa)：6-3

第一儲流液壓 (MPa) : 4 ± 2

第一儲流時間 (秒) : 3

第二儲流液壓 (MPa) : 4 ± 2

第二儲流時間 (秒) : 7

冷卻時間 (秒) : 20

模壓溫度 ($^{\circ}\text{C}$) : 60

熔化溫度在 $220-280^{\circ}\text{C}$ 間。

己烷可萃取

己烷可萃取餾份係根據修改之 FDA 方法 (federal registration, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B) 在形成為 $100\mu\text{m}$ 厚之飾板或薄膜之聚合物上予以測定。飾板係由壓縮成型來製造，而薄膜係由擠壓來製造。

熔化溫度，熔化熱函及結晶溫度

經由 DSC 使用每分鐘 20°C 之溫度變更予以測定。

實施例 1-5

Ziegler-Natta 觸媒根據歐洲專利 EP 728769 之第 48-55 行之實施施 5 予以製備。使用三乙基鋁 (TEAL) 作為輔觸媒及二環戊基二甲氧基矽烷作為外部給予體，使用表 1 中所示之重量比。

該等實施例的丙烯共聚物組成物在包含兩互連區，上升管和降液管之單氣相聚合反應器中來製備，如歐洲專利 EP782587 和 WO00/02929 中所述。使用三乙基鋁 (TEAL) 作為輔觸媒及二環戊基二甲氧基矽烷作為外部給予體，使用表 1 中所示之重量比。操作條件示於表 1 中。

使自聚合步驟出口之聚合物粒子歷經蒸汽處理來移除未反應之單體並予以乾燥。

將表 3 中所示之添加劑加至丙烯聚合物組成物並在下列操作條件下，在雙螺桿擠壓機 Berstorff(L/D=33)中擠壓：

進料段之溫度：190-210℃

熔化溫度：240℃

模段之溫度：230℃

流速：16 Kg/h

旋轉速率：250 rpm

樣品上所量計之性質列入表 3 中。

實施例 6

重複根據實施例 4 之方法，其不同是將自包含兩互連聚合區之聚合反應器出口之聚合物組成物送入習用之流體化床及反應器中在其中產生另外之乙烯-丙烯共聚物。

使用聚合步驟出口之聚合物粒子歷經蒸汽處理來移除未反應之單體並予以乾燥。

將習用之流體化床及反應器中所使用之條件及最後反應器級組成物的特徵列於表 2 中。減黏之組成物的特徵列入表 3 中。

表 1

實施例		1	2	3	4	5
TEA/給予體	g/g	4	5	4	5	4.1
TEA/解碼	g/g	5.7	5	5	7.2	6.2
溫度	°C	65	65	65	65	65
壓力	barg	22	22	22	22	22
H2/C3 上升管 降溫管	mol/mol	0.01 0.002	0.016 0.004	0.016 0.004	0.018 0.003	0.017 0.003
C2/C2'+C3' 上升管	mol/mol	0.14 0.028	0.14 0.027	0.11 0.018	0.141 0.026	0.145 0.029
分開的上升管/降溫管	Wt/wt	30/70	35/65		30/70	30/70
MFR	g/10'	0.2	0.43	0.41	0.66	0.68
C2(A)	wt%	11	11.4	11.4	9.70	10.3
X.S.	wt%	34.7	36.9	35.7	33.7	36.6
IV XS	dl/gr	3.28	2.76	2.65	2.49	2.53

表 2

實施例		6
溫度	°C	85
C2'/C2'+C3'	mol/mol	0.15
MFR	g/10'	0.15
C2 總量	wt%	10.8
X.S.	wt%	39.7
IV XS	dl/gr	3.7

表 3

實施例		1	2	3	4	5	6
壞狀物形成							
A.O. B215 0	wt%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
硬脂酸鈣	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Luperox 101	wt%	a.n	a.n	a.n	a.n	a.n	a.n
示性							
熔融流動率		8.1	5.3	11.6	6.5	5.5	6.2
撓曲模數	MPa	260	260	304	293	300	210
屈服應力	MPa	11.1	11	11.2	12.4	12.1-	10.5
屈服伸長率	%	22.5	23	22	21.3	21.1	25.4
破裂應力	MPa	>9.9	>20.3	>22.9	>21.7	19.6-	23
破裂伸長率	%	>600	>595	>600	>600	520	>650
IZOD 23°C	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
IZOD 0°C	kJ/m ²	34.7	32	14.5	13.5	14.2	38
IZOD -20°C	kJ/m ²	6.7	8.4	7.7	4.4	5.1	9.5
D/B 轉移溫度	°C	1.1		-41.4	5		-7
已烷可萃取餾份 於飾板 於膜上	%	-	-	6 5	6 5	-5 4	7 6
熔化溫度	°C	141	139	141	141	138	140
熔化熱函	J/g	50	45	53	50	46	-
結晶溫度	°C	90	88	91	88	90	-

A.O. B215-Irgafos 168 和 Irganox 1010 之 2:1 混合物
CaSt 硬脂酸鈣

五、中文發明摘要：

一種丙烯共聚物組成物之製備方法，此組成物具有低於 500MPa 之撓曲模數，高於 9% 之總乙烯含量及在室溫時高於 20% 之二甲苯可溶性餾份，此方法包括在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之至少一個聚合步驟，該方法之特徵為下列事實：至少 30 重量% 的二甲苯可溶性餾份係包含在至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。

六、英文發明摘要：

A process for the preparation of a propylene copolymer composition having a Flexural modulus lower than 500MPa, a total ethylene content higher than 9% and a Xylene soluble fraction at room temperature higher than 20% comprising at least one polymerization step carried out in a gas-phase polymerization reactor comprising at least two interconnected polymerization zones said process being characterized by the fact that at least 30% by weight of said xylene soluble fraction is produced in the polymerization step carried out in a gas-phase polymerization reactor comprising at least two interconnected polymerization zones.

十、申請專利範圍：

- 1.一種丙烯共聚物組成物之製備方法，此組成物具有低於 500MPa 之撓曲模數，高於 9% 之總乙烯含量及在室溫時高於 20% 之二甲苯可溶性餾份，此方法包括在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之至少一個聚合步驟，該方法之特徵為下列事實：至少 30 重量% 的二甲苯可溶性餾份係在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之丙烯聚合物組成物之製備方法，其中至少 50 重量% 的二甲苯可溶性餾份係在包含至少兩互連聚合區之氣相聚合反應器中所進行之聚合步驟中產生。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之丙烯聚合物組成物之製備方法，其中全部組成物係由在包含至少兩互連聚合區之氣相反應器中所進行之或多個聚合步驟予以製備。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含至少兩互連聚合區之反應器包括在快速流體化條件下操作之第一聚合區及在重力的作用下以稠化形式流動通過其之第二聚合區（降流管）。
- 5.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中將具有與存於第一聚合區中的氣體混合物不同組成之氣體及/或液體混合物引入第二聚合區中，藉以全部或部分地防止第一聚合區之氣體混合物進入第二反應區。
- 6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中第一聚合區的氣相

組成較第二聚合區更為富含。

- 7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中丙烯共聚物組成物具有低於 400 MPa 之撓曲模數。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在室溫下丙烯共聚物組成物具有可溶於二甲苯中之餾份是高於 25%。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中丙烯共聚物組成物具有高於 10% 之乙烯含量。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中丙烯共聚物組成物具有在薄膜 (100 μm) 上所測定之低於 6 重量% 之己烷可萃取性。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。