



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130864 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099133875

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C08F210/06 (2006.01)**

(30)優先權：2009/12/20 美國 12/642,821

(71)申請人：芬娜工業技術股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)
美國

(72)發明人：馬士葛雷 麥克 MUSGRAVE, MICHAEL (US)；凱利 露 KELLY, LU ANN
(US)；沙爾格 彼得 SELG, PETER (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 24 頁

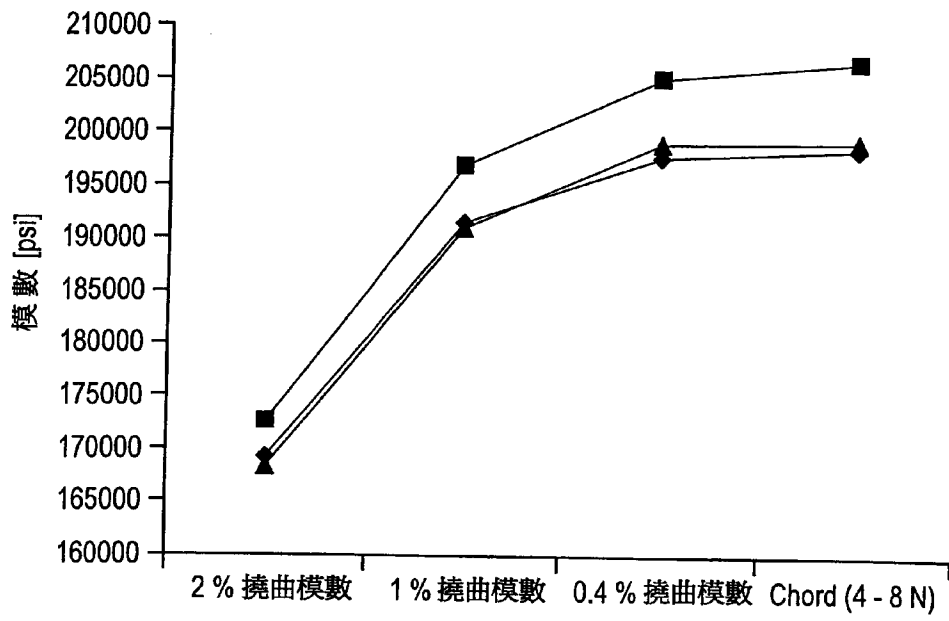
(54)名稱

迷你隨機共聚物樹脂

MINI-RANDOM COPOLYMER RESINS

(57)摘要

本文中揭示丙烯隨機共聚物組成物。該組成物通常包括丙烯隨機共聚物(其包括約 95.0 重量%至約 99.0 重量%之丙烯及約 0.2 重量%至約 0.8 重量%之乙烯)，選自澄清劑、成核劑及其組合的添加劑，及安定劑，其中該丙烯隨機共聚物具有約 0.5 克 / 10 分鐘至約 4.0 克 / 10 分鐘之熔體流速，5 至 10 之分子量分布，且其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約 180,000psi 至約 260,000psi 之撓曲模數。



- ◆ Millad 3988
- Na-11
- ▲ Na-21



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130864 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099133875

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : **C08F210/06 (2006.01)**

(30)優先權：2009/12/20 美國 12/642,821

(71)申請人：芬娜工業技術股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)
美國

(72)發明人：馬士葛雷 麥克 MUSGRAVE, MICHAEL (US)；凱利 露 KELLY, LU ANN
(US)；沙爾格 彼得 SELG, PETER (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 24 頁

(54)名稱

迷你隨機共聚物樹脂

MINI-RANDOM COPOLYMER RESINS

(57)摘要

本文中揭示丙烯隨機共聚物組成物。該組成物通常包括丙烯隨機共聚物(其包括約 95.0 重量%至約 99.0 重量%之丙烯及約 0.2 重量%至約 0.8 重量%之乙烯)，選自澄清劑、成核劑及其組合的添加劑，及安定劑，其中該丙烯隨機共聚物具有約 0.5 克 / 10 分鐘至約 4.0 克 / 10 分鐘之熔體流速，5 至 10 之分子量分布，且其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約 180,000psi 至約 260,000psi 之撓曲模數。

六、發明說明：

本申請案要求在2004年12月7日提出之美國專利申請案11/005,918的權益，該申請案以引用方式併入本文且要求在2003年12月8日提出之美國臨時專利申請案60/527,797之權益。

【發明所屬之技術領域】

本發明之具體實例通常關於丙烯隨機共聚物組成物。

【先前技術】

聚丙烯材料是今日世界最多樣且常用之熱塑性塑膠。商業級之聚丙烯類典型地是使用齊格勒－那塔或二茂金屬觸媒機轉於聚合方法中而製造。很多工業（諸如包裝工業）利用這些聚丙烯材料於多種製造方法中諸如擠出、射出成形、熱成形、及吹塑以產生多種成品。

在包裝工業中，有很多理想上需要強固且實質澄清之聚合物的獨特應用。醫療物件、食品儲存容器、及其他可容易藉由熱成形及吹塑技術形成的產品是與血或其他體液或與食品或其他待消化或攝取於體內之品項有直接接觸。因此，會想要使用具有高澄清度及強度及極低可萃取物含量的聚合物以供這些應用。因此，有需要使齊格勒－那塔之聚丙烯摻合物具有經改良之熱成形及吹塑特性，同時保持食品或藥物包裝應用所要求之優越的韌性、剛性、強度、及澄清度，特別是低溫最終應用所用者。

【發明內容】

本發明之具體實例包括丙烯隨機共聚物組成物。該組成物通常包括：丙烯隨機共聚物，其包括約95.0重量%至約99.0重量%之丙烯及約0.2重量%至約0.8重量%之乙烯；選自澄清劑、成核劑及其組合的添加劑；及安定劑，其中該丙烯隨機共聚物具有約0.5克／10分鐘至約4.0克／10分鐘之熔體流速，5至10之分子量分布，且其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約180,000 psi至約260,000 psi之撓曲模數。

【實施方式】**介紹及定義**

現將提供詳細說明。所附申請專利範圍的各請求項係定義個別的發明，其為侵權目的被認為是包括請求項中所指出之各種要件或限制的等效物。依內容而定，全部在以下提及之“本發明”在某些情況中可能僅指某些特定具體實例。在其他情況中，所提及之“本發明”將被認為是指申請專利範圍中一或多項但不一定是全部請求項中所敘述之標的。每一發明將在以下更詳細地描述，包括特定具體實例、變化型及實例，但這些發明並不限於這些具體實例、變化型及實例，它們被包括以使具有通常技藝之人士在將此專利中之資料與可獲取之資料及技術結合時能製造且使用本發明。

本文中所用之多種用語在以下顯示。在申請專利範圍

中之用語在以下不被定義的程度上，彼應有相關技藝之人士所已給定該用語之最廣的定義，如在申請時在印刷刊物及頒布之專利中所反映的。另外，除非另有說明，否則本文中所有化合物可經取代或未經取代且所列之化合物包括其衍生物。

另外，多種範圍及／或數字限制可以在以下明確地說明。應認定：除非另有說明，意圖使端點為可互換的。另外，任何範圍包括在該明確指出之範圍或限制內之類似大小的反覆範圍。

觸媒系統

有用於聚合烯烴單體之觸媒系統包括任何適合之觸媒系統。例如，該觸媒系統可以包括例如以鉻為底質之觸媒系統，單一位址過渡金屬觸媒系統（包括二茂金屬觸媒系統），齊格勒－那塔觸媒系統或其組合。該等觸媒可以被活化以供隨後之聚合且可與或可以不與例如載體材料連結。此種觸媒系統之簡要的討論包括於下，且決無意將本發明範圍限制於此等觸媒。

例如，齊格勒－那塔觸媒系統通常是由金屬成分（例如觸媒）與一或多種另外成分（諸如觸媒載體、輔觸媒及／或一或多種電子給予體）之組合所形成。

二茂金屬觸媒特徵通常可以是配位化合物，其合併一或多個與過渡金屬經由 π 鍵結配位之環戊二烯基（Cp）基團（其可經取代或未經取代，各取代基係相同或不同）。

在 C_p 上之取代基可以是例如直鏈型、支鏈型或環狀之烴基。環狀烴基可以另外形成其他鄰近的環結構，包括例如茛基、萸基及萑基。這些鄰近之環結構也可以例如經烴基（諸如 C_1 - C_{20} 烴基）取代或未經取代。

聚合方法

如在本文中其他地方所指明的，使用觸媒系統以形成聚烯烴組成物。一旦該觸媒系統被製備，則如以上描述的及／或如精於此技藝之人士已知的，可以使用該組成物以進行多種方法。在聚合方法中所用之設備、處理條件、反應物、添加劑及其他材料在特定方法中依照待形成之聚合物的所要之組成及性質將有變化。此種方法可以包括例如溶液相、氣相、漿液相、本體相（bulk phase）、高壓方法或其組合。（參見美國專利 5,525,678；美國專利 6,420,580；美國專利 6,380,328；美國專利 6,359,072；美國專利 6,346,586；美國專利 6,340,730；美國專利 6,339,134；美國專利 6,300,436；美國專利 6,274,684；美國專利 6,271,323；美國專利 6,248,845；美國專利 6,245,868；美國專利 6,245,705；美國專利 6,242,545；美國專利 6,211,105；美國專利 6,207,606；美國專利 6,180,735 及美國專利 6,147,173，這些專利以引用方式併入本文）。

在某些具體實例中，上述方法通常包括聚合一或多種烯烴單體以形成聚合物。該等烯烴單體可以包括例如 C_2 -

C₃₀ 烯烴單體、或 C₂-C₁₂ 烯烴單體（例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、甲基戊烯、己烯、辛烯及癸烯）。該等單體可包括例如烯屬不飽和單體、C₄-C₁₈ 二烯烴類、共軛或非共軛二烯類、多元烯類、乙烯基單體及環烯烴類。其他單體之非限制性實例可以包括例如降萜烯、降萜二烯、異丁烯、異戊二烯、乙烯基苯並環丁烷、苯乙烯、經烷基取代之苯乙烯、亞乙基降萜烯、二環戊二烯及環戊烯。所形成之聚合物可以包括例如均聚物、共聚物或三元聚合物。

溶液方法的實例描述於美國專利 4,271,060；美國專利 5,001,205；美國專利 5,236,998；及美國專利 5,589,555 中，其以引用方式併入本文。

氣相聚合方法之一實例包括連續循環系統，其中循環氣流（另外亦稱為再循環流或流化介質）在反應器中藉由聚合熱加熱。該熱在該循環之另一部份中藉由在該反應器外部之冷卻系統自該循環氣流移除。含一或多種單體之該循環氣流可以在反應條件下及於觸媒存在下連續地循環經流化床。該循環氣流通常由流化床撤出且再循環回該反應器。同時，聚合物產物可以由該反應器撤出且可將新鮮的單體加入以代替經聚合之單體。在氣相方法中之反應器壓力可以例如在約 100 psig 至約 500 psig，或約 200 psig 至約 400 psig，或約 250 psig 至約 350 psig 間變化。在氣相方法中之反應器溫度可以例如在約 30℃ 至約 120℃，或約 60℃ 至約 115℃，或約 70℃ 至約 110℃，或約 70℃ 至約 90℃ 間變化。（參見例如美國專利 4,543,399；美國專利 4,588,790

；美國專利 5,028,670；美國專利 5,317,036；美國專利 5,352,749；美國專利 5,405,922；美國專利 5,436,304；美國專利 5,456,471；美國專利 5,462,999；美國專利 5,616,661；美國專利 5,627,242；美國專利 5,665,818；美國專利 5,677,375 及美國專利 5,668,228，其以引用方式併入本文。）

漿液相方法通常包括形成固態顆粒狀聚合物於液態聚合介質中的懸浮液，在該介質中添加單體及任意的氫，伴隨著添加觸媒。該懸浮液（其可包括稀釋劑）可以間隔地或連續地從該反應器移除，在該反應器中揮發性成分可以與該聚合物分離且任意地在蒸餾後再循環至該反應器。在該聚合介質中所利用之液化的稀釋劑可以包括例如 C_3 - C_7 烷（例如己烷或異丁烷）。所利用之介質通常在聚合條件下是液態的且是相對惰性的。本體相方法與漿液方法類似，但該液態介質在本體相方法中也是反應物（例如單體）。然而，一方法可以是例如本體方法、漿液方法或本體漿液方法。

在一特定具體實例中，可以在一或多個迴路反應器中連續進行漿液方法或本體方法。呈漿液型或乾的自由流動粉末型之觸媒可以規律地注入該反應器迴路，該迴路本身可以填充例如成長中之聚合物粒子於稀釋劑中所形成之循環漿液。任意地，可將氫添加至該方法以例如供所得聚合物之分子量控制。該迴路反應器可以維持在例如約 27 巴至約 50 巴或約 35 巴至約 45 巴之壓力下及在約 38℃ 至約 121℃

之溫度下。反應熱可利用任何適合方法（諸如利用雙套管之管或熱交換器）經由該迴路被移除。

可選擇地，可使用其他形式之聚合方法，諸如串聯、並聯或其組合之經攪拌的反應器。在自該反應器移除之後，聚合物可以通至聚合物回收系統以供進一步處理，諸如添加添加劑及／或擠出。

本發明之具體實例包括利用改質劑將該聚合物改質，這可以在聚合物回收系統或另外之適合方式進行。如本文中所用的，“改質劑”一詞是指一種添加劑，其有效加速從液態聚合物變成半結晶聚合物之相變化（藉由結晶速率所測量）且可包括商業上可取得之成核劑、澄清劑及其組合（其在本文中將指成核劑，但不限於此）。

成核劑可以包括精於此技藝之人士已知的任何成核劑。例如，成核劑之非限制性實例可以包括羧酸鹽類（包括苯甲酸鈉）、滑石、磷酸鹽、金屬矽酸鹽水合物、二亞苳基山梨糖醇之有機衍生物、山梨糖醇縮醛、有機磷酸鹽及其組合。在一具體實例中，該等成核劑係選自在商業上可得自 Amfine Chemical 之 Amfine[®] Na-11 及 Na-21，在商業上可得自 Milliken Chemical 之 Milliken[®] HPN-68、Hyperform[®] HPN-68 及 Millad[®] 3988。

在一具體實例中，該等成核劑使用濃度是例如約 5 ppm 至約 3500 ppm，或約 400 ppm 至約 2000 ppm 或約 1700 ppm 至約 2200 ppm。

多種添加劑可以藉由精於此技藝之人士已知的任何方

法接觸聚合物。例如，添加劑可以例如在擠出之前（在聚合方法內）或在擠出機內接觸聚合物。在一具體實例中，添加劑獨立地接觸聚合物。在另一具體實例中，添加劑在接觸聚合物之前互相接觸。在一具體實例中，該接觸包括例如摻合，諸如機械摻合。

聚合物產物

利用本文所述之方法所形成的聚合物（及其摻合物）包括但不限於例如直鏈型低密度聚乙烯、彈料、塑料、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、聚丙烯及聚丙烯共聚物。

除非在本文中另有指明，所有測試方法是在申請時之現有的方法。

在一或多個具體實例中，聚合物包括以丙烯為底質之聚合物。如本文中所用的，“以丙烯為底質”一詞與“丙烯聚合物”或“聚丙烯”可互用且係指一種具有相對於聚合物總重量至少約50重量%，或至少約70重量%，或至少約75重量%，或至少約80重量%，或至少約85重量%，或至少約90重量%之聚丙烯的聚合物。

以丙烯為底質之聚合物可以具有例如至少約110℃，或約115℃至約175℃之熔點 T_m （藉由DCS測量）。

以丙烯為底質之聚合物可以包括例如約15重量%或更少，或約12重量%或更少，或約10重量%或更少，或約6重量%或更少，或約5重量%或更少，或約4重量%或更少或約

3.0重量%至約5.5重量%之二甲苯可溶材料。

在一或多個具體實例中，聚合物包括以丙烯為底質之隨機共聚物。除非另外指明，否則“以丙烯為底質之隨機共聚物”一詞是指主要由丙烯及一些其他共單體構成之共聚物，其中共單體相對於聚合物總重量是例如至少約0.2重量%，或至少約0.8重量%，或約0.2重量%至約2.0重量%，或約0.2重量%至約1.0重量%，或約0.2重量%至約0.8重量%。共單體可以選自C₂-C₁₀烯類。例如，共單體可以選自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯及其組合。在一特定具體實例中，共單體包括乙烯。另外，“隨機共聚物”一詞係指由巨分子形成之共聚物，其中在鏈中任何特定位置上發現特定單體單元之機率與接鄰單元之本質無關。

以丙烯為底質之隨機共聚物可以具有例如至少約0.5分克／分鐘，或約0.5分克／分鐘至約30分克／分鐘，或約0.5分克／分鐘至約50分克／分鐘，或約2.0分克／分鐘至約5分克／分鐘之熔體流速。

以丙烯為底質之隨機共聚物可以具有例如約160,000 psi至約260,000 psi，或約180,000 psi至約240,000 psi，或約190,000 psi至約235,000 psi之1%撓曲模數（以ASTM D-790所測得的）。

以丙烯為底質之隨機共聚物可以具有例如約5%至約40%或約5%至約20%之濁度。

在一或多個具體實例中，以丙烯為底質之隨機共聚物

可以具有約 260,000 至約 600,000 之重量平均分子量 (M_w) (藉由凝膠滲透層析法所測得的)。

在一或多個具體實例中，以丙烯為底質之隨機共聚物可以具有例如約 5 至約 10 或大於 5 之分子量分布 (M_w/M_n)。

在一或多個具體實例中，以丙烯為底質之聚合物包括立體特定聚合物。如本文中所用的，“立體特定聚合物”一詞是指具有在空間中分子限定排列的聚合物，諸如同排及對排聚丙烯。“立體規正性”(tacticity)一詞是指聚合物中懸垂基團之排列。例如，當聚合物的懸垂基團以隨機方式排列在該聚合物鏈之兩側時，則該聚合物為“雜排”的。相對地，當聚合物的所有懸垂基團均排列在鏈之同側上，則該聚合物是“同排”的；當其懸垂基團交替地在鏈之相反側上，則該聚合物是“對排”的。

在一或多個具體實例中，聚合物包括同排聚丙烯。如本文中所用的，“同排聚丙烯”一詞是指具有例如大於至少約 60%，或至少約 70%，或至少約 80%，或至少約 85% 或至少約 90% 之結晶度，此係使用內消旋五元組 (例如 %mmmm) 藉由 ^{13}C NMR 光譜法測得。

同排聚丙烯可以具有例如約 130°C 至約 175°C，或約 140°C 至約 170°C 或約 150°C 至約 165°C 之熔點 (T_m)。同排聚丙烯可以具有例如約 2,000 至約 1,000,000 或約 100,000 至約 800,000 之分子量 (M_w) (由凝膠滲透層析法測得)。

產物應用

該聚合物及其摻合物可用於精於此技藝之人士已知的應用，諸如成形操作（例如膜、片、管及纖維擠出與共擠出以及吹塑、射出成形及轉動成形）。膜包括藉由擠出或共擠出或藉由層合所形成之經吹製、定向或澆鑄膜，這些在例如食品接觸或非食品接觸之應用中可用作收縮膜、保鮮膜、拉伸膜、密封膜、定向膜、點心包裝、荷重袋、雜貨麻袋、烘烤及冷凍食品包裝、醫藥包裝、工業內襯、及薄膜。纖維包括例如切膜（slit-film）、單纖維、熔化紡絲、溶液紡絲及熔化吹製之纖維操作以供用於織造或非織造型式以製造麻袋、袋、繩、細繩、地毯裡襯、地毯紗、濾器、尿布織物、醫療用衣及地布。經擠出之物件包括例如醫療用管、線及電纜外層、片、熱形成之片、地膜及水塘用內襯。模製物件包括例如瓶、槽、大的中空物件、硬的食物容器及玩具形式的單層及多層構造。

在一或多個具體實例中，聚合物物件包括熱成形物件。

已觀察到：本發明之具體實例獲得具有經加強之剛性的聚合物物件。

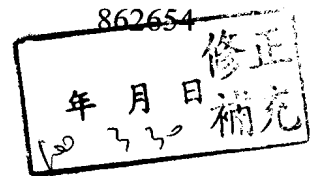
雖然以上係關於本發明之具體實例，但本發明之其他及另外的具體實例可以被設計，卻不偏離其基本範圍且其範圍藉由以下申請專利範圍所決定。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明利用不同成核劑所調製之隨機乙烯-丙烯共聚物的撓曲模數。

圖 2 說明對於利用不同成核劑調製之隨機乙烯-丙烯共聚物，濁度與板厚度之關係。

圖 3 說明對於不同擠出級度之乙烯-丙烯隨機共聚物、習用 PP 均聚物、及其組合，濁度與板厚度之關係。



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099133875

※申請日：099 年 10 月 05 日

※IPC 分類：C08F 21/06

2006-10

一、發明名稱：(中文／英文)

迷你隨機共聚物樹脂

Mini-random copolymer resins

二、中文發明摘要：

本文中揭示丙烯隨機共聚物組成物。該組成物通常包括丙烯隨機共聚物（其包括約95.0重量%至約99.0重量%之丙烯及約0.2重量%至約0.8重量%之乙烯），選自澄清劑、成核劑及其組合的添加劑，及安定劑，其中該丙烯隨機共聚物具有約0.5克／10分鐘至約4.0克／10分鐘之熔體流速，5至10之分子量分布，且其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約180,000 psi至約260,000 psi之撓曲模數。

三、英文發明摘要：

Propylene random copolymer compositions are described herein. The compositions generally include a propylene random copolymer including from about 95.0 wt.% to about 99.0 wt.% propylene and from about 0.2 wt.% to about 0.8 wt.% ethylene, an additive selected from clarifiers, nucleators and combinations thereof and a stabilizer, wherein the propylene random copolymer exhibits a melt flow rate of from about 0.5 g/10 min. to about 4.0 g/10 min., a molecular weight distribution of from 5 to 10 and wherein the propylene random copolymer composition exhibits a flexural modulus of from about 180,000 psi to about 260,000 psi.

七、申請專利範圍：

1.一種丙烯隨機共聚物組成物，其包含：

丙烯隨機共聚物，其包含約95.0重量%至約99.0重量%之丙烯及約0.2重量%至約0.8重量%之乙烯；

選自澄清劑、成核劑及其組合的添加劑；及
安定劑，

其中該丙烯隨機共聚物具有約0.5克／10分鐘至約4.0克／10分鐘之熔流速率，5至10之分子量分布，且其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約180,000 psi至約260,000 psi之撓曲模數。

2.如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物，其中該隨機共聚物組成物藉齊格勒－那塔觸媒形成。

3.一種聚合物物件，其係藉由如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物所形成。

4.如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物，其另外包含氟聚合物。

5.如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物，其中該添加劑含量是約900 ppm至約3500 ppm。

6.如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物，其中該丙烯隨機共聚物組成物具有約180,000 psi至約240,000 psi之撓曲模數。

7.如申請專利範圍第1項之丙烯隨機共聚物組成物，其具有約180,000 psi至約235,000 psi之撓曲模數。

8.如申請專利範圍第1項之隨機共聚物組成物，其中

該 丙 烯 隨 機 共 聚 物 組 成 物 具 有 約 180,000 psi 至 約 240,000 psi 之 撓 曲 模 數 。

圖 1

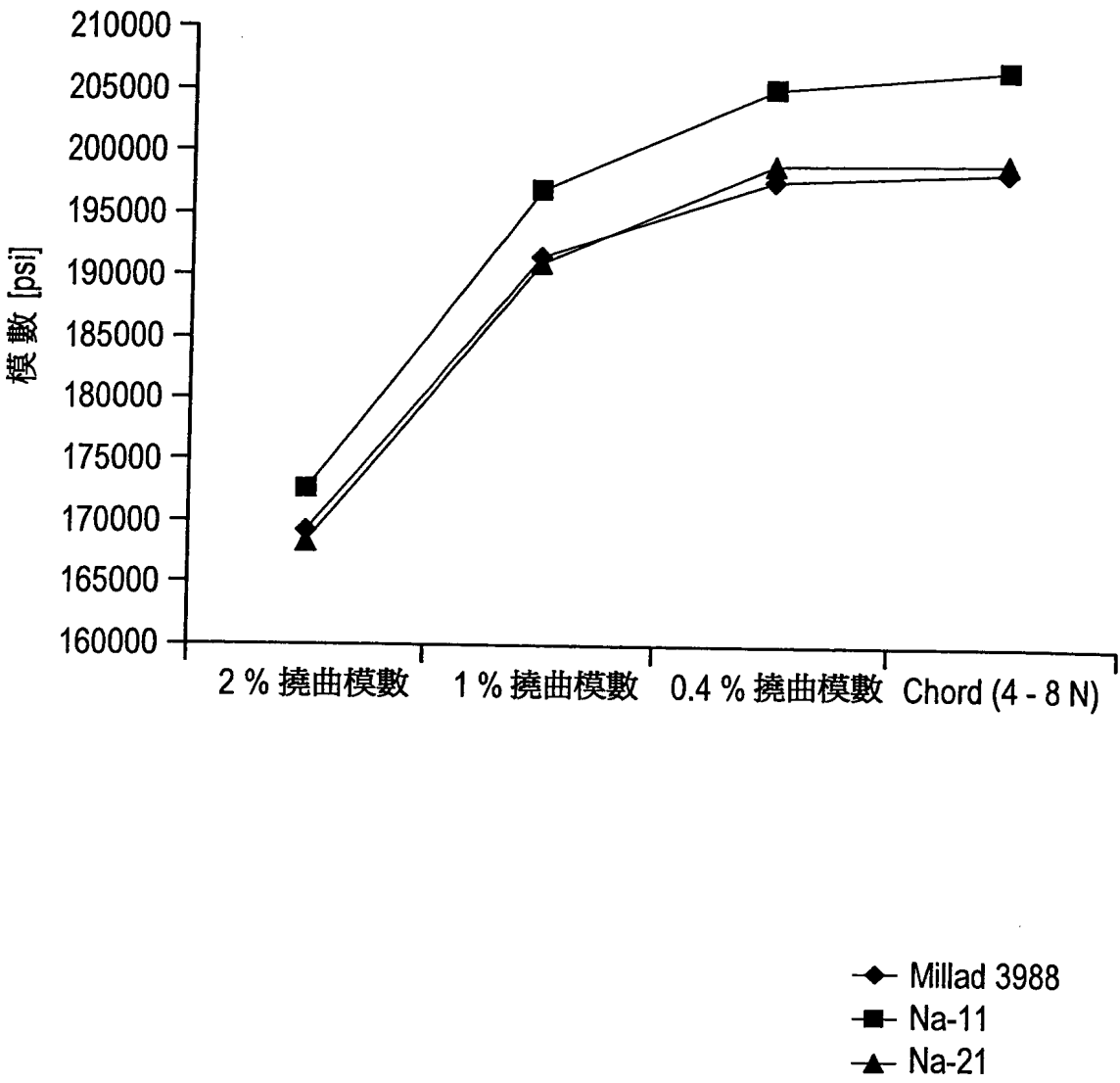


圖2

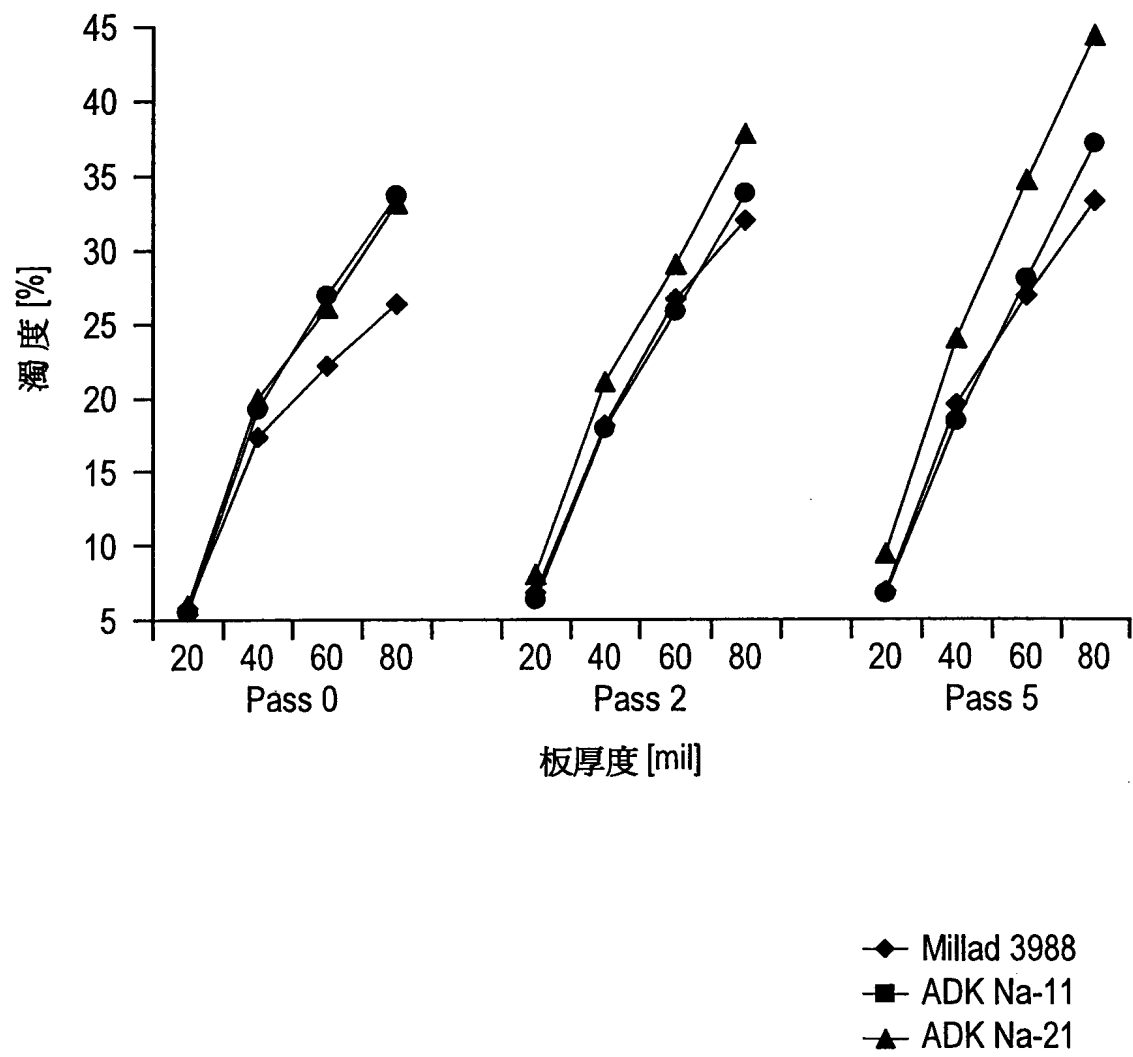
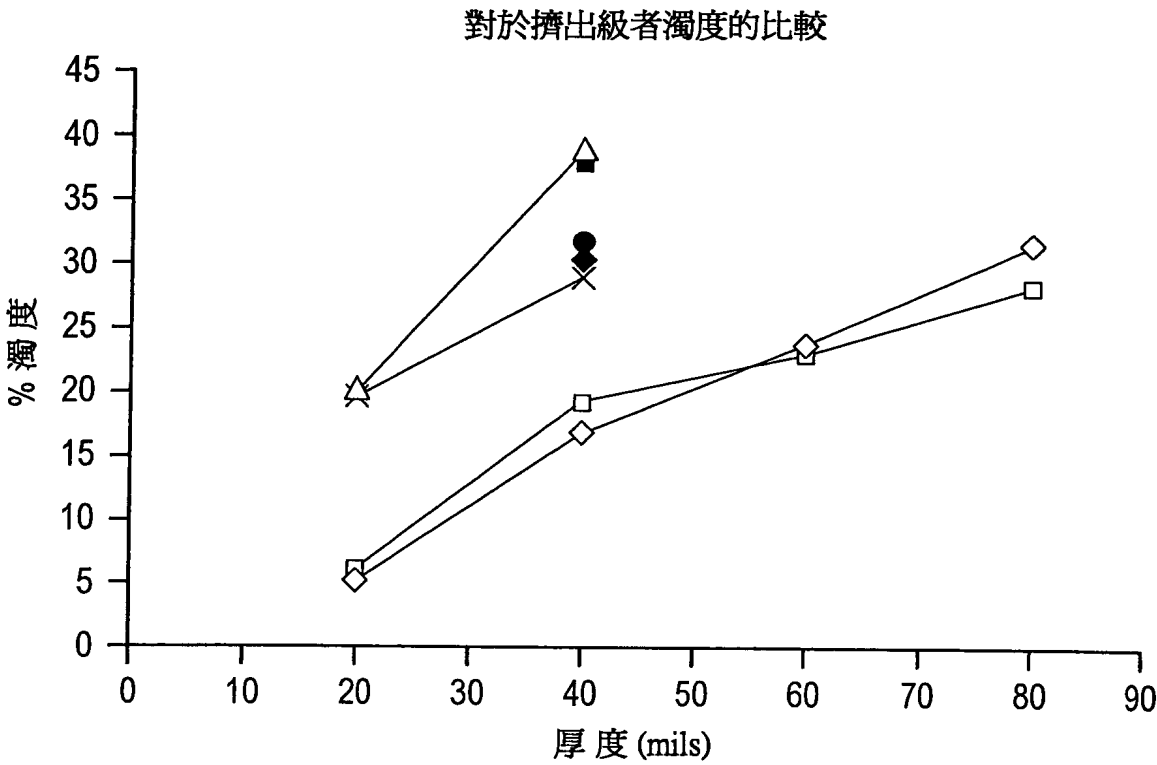


圖3



- ◇ EOD 00-28-射出成形
- 3289M-射出成形
- × 3289M-擠出之片
- △ EOD 00-28-擠出之片
- 50% 3289M/50% EOD 00-28-擠出之片
- EOD 00-28 在20° 冷卻器處理
- ◆ EOD 00-28 在20° 冷卻器處理且滾壓

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無