

公告

87年9月7日

A4  
C4

87年9月7日

申請日期	86. 3. 13
案 號	86103093
類 別	C08J5/18, C08L 23/00

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		442519
一、發明 名稱	中 文	聚 丙 烯 膜
	英 文	POLYPROPYLENE FILMS
二、發明人 創作	姓 名	1. 田中泰夫 2. 杉正浩 3. 中川德彦
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 2. 3. 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地 三井化學股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞之關三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

公告本

申請日期	86.3.13
案號	86103093
類別	C08J418, C08L3/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	聚丙烯膜
	英文	POLYPROPYLENE FILMS
二、發明人	姓名	1. 田中泰夫 2. 杉正浩 3. 中川德彦
	國籍	日本國
	住、居所	1. 2. 3. 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地 三井石油化學工業株式會社內
三、申請人	姓名 (名稱)	三井 <del>石油</del> 化學工業股份有限公司
	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が関三丁目2番5號
	代表人姓名	幸田重教

裝  
訂  
線

(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： 案號： 有 無主張優先權

1996年3月19日 特願平8-63412(主張優先權)

1997年3月7日 特願平9-53611(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

本發明係關於聚丙烯膜，更詳言之其係關於機械性質（尤指抗拉性質和衝擊強度）和熱密封強度性質優於傳統聚丙烯膜的聚丙烯膜。

發明背景

結晶聚丙烯膜具有優良的剛性、表面光彩和耐熱性，但是問題是其耐衝擊性很差。為了要改良耐衝擊性，傳統上廣泛地使用一種將結晶聚丙烯與橡膠狀材料（例如聚異丁烯、聚丁二烯、非結晶乙烯/丙烯共聚物和非結晶乙烯/丁烯共聚物）摻合的方法，或一種將結晶聚丙烯與聚乙烯摻合的方法。使用這些改良劑的方法可以改良結晶聚丙烯膜的耐衝擊性，但是其源自結晶聚丙烯之特性的剛性、耐熱性和表面硬度却因為那些改良劑比結晶聚丙烯更軟質（softer）而顯著地減少。

另一方面，那些結晶聚丙烯膜的機械性質（例如抗拉強度和剛性）和光學性質（例如光彩和透明）優異。此外，因為無毒性和無氣味，所以其具有優良的食品衛生品質。因此，這些薄膜在食物包裝領域已經廣泛地使用。

然而，結晶聚丙烯膜具有熱密封溫度高和可適用溫度範圍狹窄的問題。為了要解決這些問題，已經有人提出一種方法，將諸如乙烯/丙烯共聚物或乙烯/丁烯共聚物等低結晶性樹脂加入結晶聚丙烯，藉此改良熱密封性質。藉由將低結晶性乙烯/丙烯共聚物或乙烯/丁烯共聚物加入結晶聚丙烯，雖然熱密封性質改良了，但是諸如抗拉性質等機

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

械性質惡化，而且熱密封強度降低。

本發明人一直認真地研究改良例如上述諸如此類的問題。結果，其發現不只有極佳透明度、耐衝擊性和低溫熱密封性質而且也有極佳抗拉性質和熱密封強度性質的聚丙烯膜可以從藉由下述之聚丙烯組成物獲得，該聚丙烯組成物係藉由將結晶聚丙烯與代替乙烯/丙烯共聚物或乙烯/丁烯共聚物之特定量的特殊之乙烯/C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烴無規共聚物摻合而得。基於該發現，而完成本發明。

發明目的

本發明意欲解決上述與先前技術有關之這類問題，而且本發明目的係提供一種不只有極佳透明度、耐衝擊性和低溫熱密封性質而且也有極佳抗拉性質和熱密封強度性質的聚丙烯膜。

發明概述

本發明的聚丙烯膜係一種從聚丙烯組成物形成的薄膜，該聚丙烯組成物包括：[I]5到60重量份乙烯/α-烯烴無規共聚物(A)，為一種包括乙烯和5到20個碳原子之α-烯烴的具有下列各項性質的共聚物：

密度為0.870到0.900克/立方公分，

熔體流率(MFR, ASTM D1238, 190℃, 負荷2.16公斤)為0.01到50克/10分鐘，和

由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度(T<sub>m</sub>(℃))和密度(d(克/立方公分))滿足下列關係：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

## 五、發明說明(3)

在  $0.885 \leq d \leq 0.900$  的情況裡：

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在  $0.870 \leq d < 0.885$  的情況裡：

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098$$

， 和

[II] 40到95重量份結晶聚丙稀(B)，

該組份(A)和(B)總量為100重量份。

從乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)裡之 $\alpha$ -烯烴所衍生的構成單元含量最好是5到20莫耳%。

乙稀/ $C_5-C_{20}$  $\alpha$ -烯烴無規共聚物最好是藉由將乙稀和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴在二茂金屬絡合物觸媒(包括IVB族過渡金屬的二茂金屬絡合物化合物、有機鋁氯化物及/或與VIB族過渡金屬之二茂金屬絡合物化合物反應形成離子對的化合物，視需要地包括有機鋁化合物)存在下共聚而得的乙稀/ $C_5-C_{20}$  $\alpha$ -烯烴無規共聚物。

在本發明裡，使用具有下列各項性質的直鏈乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)或具有下列各項性質的長支鏈乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)為特佳。

直鏈乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)具有下列各項性質：

(a) 密度為0.870到0.900克/立方公分，

(b)  $\alpha$ -烯烴的含量為5到20莫耳%，

(c) 熔體流率(MFR, ASTM D1238, 190°C, 負荷2.16公斤)為0.01到50克/10分鐘，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

## 五、發明說明（4）

(d) 由差示掃描量熱計 (DSC) 於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度 ( $T_m$  (°C)) 和密度 ( $d$  (克/立方公分)) 滿足下列關係：

在  $0.885 \leq d \leq 0.900$  的情況裡：

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在  $0.870 \leq d < 0.885$  的情況裡：

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098,$$

(e) 結晶度 (以 X 光衍射法測量) 小於 40%，

(f) 分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) (以 GPC 測定) 不超過 3.0，

(g) 顯示共聚合單體序列分佈之無規性的參數 (B 值) (以  $^{13}C$ -NMR 方法測定) 為 1.0 到 1.4，

(h) 特性黏度  $[\eta]$  (以十氫萘在 135°C 測量) 為 0.5 到 5.0 分升/克，

(i) 上述性質 (h) 裡所測定之特性黏度  $[\eta]$  對具有與本共聚物相同之平均分子量 (以光散射方法測量) 而且具有 70% 莫耳之乙烯含量之直鏈乙烯-丙烯共聚物之特性黏度  $[\eta]$  空白的  $g \eta$  比 ( $[\eta]/[\eta]$  空白) 超過 0.95，和

(j) 玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) [以 DSC (差示掃描量熱計) 測量] 不超過 -50°C。

長支鏈乙烯  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (A2) 具有下列各項性質：

(a) 密度為 0.870 到 0.900 克/立方公分，

(b)  $\alpha$ -烯烴的含量為 5 到 20 莫耳%，

(c) 熔體流率 (MFR, ASTM D1238, 190°C, 負荷 2.16 公

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

斤)為0.01到50克/10分鐘,

(d)由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度( $T_m$ ( $^{\circ}C$ ))和密度( $d$ (克/立方公分))滿足下列關係:

在 $0.885 \leq d \leq 0.900$ 的情況裡:

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在 $0.870 \leq d < 0.885$ 的情況裡:

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098$$

(e)結晶度(以X光衍射法測量)小於40%,

(f)分子量分佈( $M_w/M_n$ )(以GPC測定)不超過3.0,

(g)顯示共聚合單體序列分佈之無規性的參數(B值)(以 $^{13}C$ -NMR方法測定)為1.0到1.4,

(h)特性黏度 $[\eta]$ (以十氫萘在 $135^{\circ}C$ 測量)為0.5到5.0分升/克,

(i)上述性質(h)裡所測定之特性黏度 $[\eta]$ 對具有與本共聚物等重量平均分子量(以光散射方法測量)而且具有70%莫耳之乙烯含量之直鏈乙烯-丙烯共聚物之特性黏度 $[\eta]$ 空白的 $g\eta^*$ 比( $[\eta]/[\eta]$ 空白)為0.2到0.95,

(j)玻璃轉移溫度( $T_g$ )[以DSC(差示掃描量熱計)測量]不超過 $-50^{\circ}C$ 。

在本發明裡,最好聚丙烯組成物裡包含具有密度0.913到0.935克/立方公分而且熔體流率(MFR, ASTM D1238,  $190^{\circ}C$ , 負荷2.16公斤)為1到40克/10分鐘的高壓低密度聚乙烯,該高壓低密度聚乙烯之含量為不超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

總量每100份之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)之20重量份。

發明內容之詳細說明

本發明之聚丙烯膜係詳細地說明如下。

乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)

本發明裡所用的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)係為一種乙烯和5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的無規共聚物，而且可能包含除了從乙烯和5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴衍生之單元以外的其他構成單元，例如從二烯化合物衍生的構成單元，只要共聚物的性質不惡化即可。

5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的例子包括1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一碳烯，1-十二碳烯，1-十三碳烯，1-十四碳烯，1-十五碳烯，1-十六碳烯，1-十七碳烯，1-十九碳烯，1-二十碳烯，9-甲基-1-癸烯，11-甲基-1-十二碳烯和12-乙基-1-十四碳烯。這些 $\alpha$ -烯烴之中，以6到12個碳原子之 $\alpha$ 烯烴為較佳，而以1-辛烯特佳。

這些 $\alpha$ -烯烴類可以單獨地使用或以二種或二種以上混合使用。

二烯化合物的例子包括：

鏈非共軛的二烯，例如1,4-己二烯，1,6-辛二烯，2-甲基-1,5-己烯，6-甲基-1,5-庚二烯和7-甲基-1,6-辛二烯；

環非共軛的二烯，例如環己二烯，二環戊二烯，甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

四氫節，5-乙烯基原冰片烯，5-亞乙基-2-原冰片烯，5-亞甲基-2-原冰片烯，5-異亞丙基-2-原冰片烯和6-氯甲基-5-異丙烯基-2-原冰片烯；和

其他的二烯化合物，例如2,3-二異亞丙基-5-原冰片烯，2-亞乙基-3-異亞丙基-5-原冰片烯和2-丙烯基-2,2-原冰片二烯。

這些二烯化合物可以單獨地使用或混合使用。

二烯化合物的含量通常不超過10莫耳%，較好是0到5莫耳%。

本發明所用之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)具有下列特定範圍的密度、 $\alpha$ -烯烴含量和熔體流率。此外，乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)具有由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度( $T_m$ ( $^{\circ}C$ ))和密度( $d$ (克/立方公分)之間的特定關係，及具有特定的結晶度。

(a) 乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)之密度為0.870到0.900克/立方公分，較好為0.875到0.895克/立方公分。

(b) 乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)裡的 $\alpha$ -烯烴含量通常為5到20莫耳%，較好是8到18莫耳%。

當使用具有上述範圍內之5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)時，可以獲得一種能提供具極佳機械性質(例如抗拉強度、耐衝擊性)、防粘連性質、助滑性質及低溫熱密封性質之聚丙烯膜的丙烯組成物。

(c) 乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之熔體流率(MFR,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

ASTM D1238, 190℃, 負荷 2.16 公斤) 為 0.01 到 50 克 / 10 分鐘, 較好是 0.1 到 20 / 10 分鐘。

當使用具有上述範圍內之熔體流率的乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (A) 時, 可以獲得一種具有適當熔體粘度及極佳造模性的丙烯組成物。

(d) 由差示掃描量熱計 (DSC) 於乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度 ( $T_m$  (°C)) 和密度 ( $d$  / (克 / 立方公分)) 係滿足下列關係:

在  $0.885 \leq d \leq 0.900$  的情況裡:

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在  $0.870 \leq d < 0.885$  的情況裡:

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098,$$

當膜由包括特殊量乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚 [該乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物 (A) 滿足上述之由差示掃描量熱計 (DSC) 於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度 ( $T_m$  (°C)) 和密度 ( $d$  (克 / 立方公分)) 間之特殊關係及特殊量結晶聚丙烯 (B) 的組成物形成時, 該膜具有特別優良的熱粘結性 (例如熱密封強度在短時間內變成一定)。

吸熱曲線最大波峰處的溫度 ( $T_m$ ) 係從吸熱曲線獲得, 該吸熱曲線係藉由將約 5 毫克的樣品在鋁鍋裡以 10℃ / 分鐘的速率加熱到高達 200℃, 將樣品維持在 200℃ 5 分鐘, 以 20℃ / 分鐘的速率冷卻至室溫再以 10℃ / 分鐘的速率加熱獲得者。在測量中, 使用 Perkin Elmer 公司製造的 DSC-7 裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

詠

## 五、發明說明(9)

(e) 乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)之結晶度(以X光衍射法測量), 少於40%, 而以不超過30%為較佳。

當用使用具有結晶度小於40%的乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)時, 可以獲得一種具極佳低溫熱密封性質及耐衝擊性(薄膜衝擊強度性質)的丙烯膜。

具有上述性質之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)可以藉由將乙烯和5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴在包括可溶性鈳化合物和鹵化烷鋁化合物的鈳觸媒存在下, 或在包括二茂金屬絡合物化合物(例如鎢和有機鋁氧化合物)的二茂金屬絡合物觸媒存在下共聚合而製得。

具上述特定密度、 $\alpha$ -烯烴含量、MFR及結晶度的乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)之中, 本發明最好使用進一步地具有下列性質的直鏈乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)或具有下列性質的長支鏈乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)。

(f) 每個直鏈或長支鏈乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1、A2)之分子量分佈( $M_w/M_n$ )(以GPC測定)不超過3.0。

(g) 顯示每個直鏈或長支鏈支鏈乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1, A2)之共聚合單體序列分佈之無規度的參數(B值)(以 $^{13}C$ -NMR方法測定)為1.0到1.4。

乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共聚物的B值當做衍生自共聚合序列裡每個單體之構成單元的分佈指標, 而且該B值可以由下列公式計得:

$$B = P_{OE} / (2P_O \cdot P_E)$$

其中 $P_E$ 和 $P_O$ 係分別為包含於未改質之乙烯 /  $\alpha$ -烯烴無規共

(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)

聚物裡的乙烯組份之莫耳分率和 $\alpha$ -烯烴組份之莫耳分率，而 $P_{OE}$ 係為乙烯/ $\alpha$ -烯烴更替序列的數量對所有二價基序列數量的比例。

$P_E$ 、 $P_O$ 和 $P_{OE}$ 的值可以利用下列方式測定。

在直徑10毫米的試管中，將約毫克未改質之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物均勻地溶解在1毫升六氟丁二烯，得到一樣品，並在下列測量條件下測量樣品的 $^{13}C$ -NMR光譜。

測量條件

測量溫度：120℃

測量頻率：20.05MHz

光譜寬度：1,500Hz

濾波器寬度：1,500Hz

脈衝重複時間：4.2秒

脈衝寬度：7微秒

積分次數：2,000到5,000

$P_E$ 、 $P_O$ 和 $P_{OE}$ 的值可以從所測量的 $^{13}C$ -NMR光譜根據G. J. Ray的報告[巨分子(Macromolecules), 10, 773(1977)]、J. C. Randall[巨分子, 15, 353(1982)]及K. Kimurg[聚合物(Polymer), 25, 4418, (1984)]測定。

當二單體更替地分佈於乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物裡時，由上述方程式所得的B值變成2，而當二單體完全分離並聚合形成完全嵌段共聚物時，B值變成0。

當使用具有上述範圍之B值的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1或A2)時，可以獲得一種能提供具極佳耐溫性之膜的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

聚丙烯組成物。

(h) 每個直鏈及長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1, A2)的特性黏度 $[\eta]$ (以十氫萘在135°C測量)為0.5到5.0分升/克, 而以0.8到3.0分升/克為較佳。

(i) 由直鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)之特性黏度 $[\eta]$ 所得的 $g\eta^*$ 值超過0.95。

$g\eta^*$ 值係由下列方程式定義:

$$g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{\text{空白}}$$

其中 $[\eta]$ 係為上述(h)裡所測定之特性黏度, 而 $[\eta]_{\text{空白}}$ 係為具有與乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物相等之重量平均分子量(以光散射方法測量)而且具有70%莫耳之乙烯含量之直鏈乙烯/丙烯共聚物共聚物的特性黏度。

當使用具上述性質之直鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)時, 可以獲得一種能提供具極佳機械強度、耐侯性、抗臭氧性、低溫可撓性及耐熱性之聚丙烯膜的聚丙烯組成物。

長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)的 $g\eta^*$ 值為0.2到0.95, 較佳為0.4到0.9, 更佳為0.5到0.85。該 $g\eta^*$ 值可以利用上述方式測定。

乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物之 $g\eta^*$ 值不超過0.95的事實顯示分子裡形成長支鏈。

當使用具上述性質之長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)時, 可以獲得一種有優良造模性並能提供具良好外表之聚丙烯膜的聚丙烯組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

(j)一直鏈或長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1,A2)各別的玻璃轉移溫度(Tg)[以DSC(差示掃描量熱計)測量]不超過-50℃。

當使用具有不超過-50℃之玻璃轉移溫度(Tg)的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1或A2)時，可以獲得一種能提供具極佳低溫可撓性之膜的聚丙烯組成物。

較好是用於本發明裡的直鏈和長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1,A2)可以藉由將乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴在包括含有特殊二茂金屬絡合物化合物的二茂金屬絡合物觸媒存在下無規共聚合而得。

乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)的製備

如上所述，用於本發明裡的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)可以藉由將乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴在包括可溶性鈮化合物和化烷鋁化合物的二茂金屬絡合物觸媒存在下，或在包括二茂金屬絡合物化合物(例如銻和有機鋁氧化合物)的二茂金屬絡合物觸媒存在下無規共聚合而得。

鈮觸媒所用之可溶性鈮化合物的例子包括四氯化鈮，氧基三氯化鈮，單乙氧基二氯化鈮，三乙氧基乙酮酸鈮和氧鈮。

鈮觸媒所用之鹵化烷鋁化合物的例子包含二氯化乙基鋁，單氯化二乙基鋁，倍半氯化乙基鋁，單溴化二乙基鋁，單氯二異丁基鋁，二氯化異丁基鋁和倍半氯化異丁基鋁。

用來做二茂金屬絡合物觸媒之銻的二茂金屬絡合物化

(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(13)

化合物的例子包含：

二溴化仲乙基雙(節基)鋅，二氯化二甲基亞矽烷基雙(2-甲基節基)鋅，二溴化雙(環戊二烯基)鋅和二氯化雙(二甲基環戊二烯基)鋅。

用來做為二茂金屬絡合物觸媒之有機鋁氧化化合物的例子包含鋁氧烷和不溶於苯的有機鋁氧化化合物。

在二茂金屬絡合物觸媒裡，可能同時包含有機鋁化合物和二茂金屬絡合物化合物，例如鋅和有機鋁氧化化合物。

有機鋁化合物的例子含三異丁基鋁，氯化二甲基鋁和倍半氯化甲基鋁。

乙烯和5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴使用鈳觸媒或二茂金屬絡合物觸媒的共聚合反應可以在溶液、懸浮液或二者之中間物進行。在每個情況裡，較好使用惰性溶劑當做反應介質。

### 直鏈或長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1、A2)的製備

如上所述，較好用於本發明裡之各個直鏈和長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1、A2)可以藉由將乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴在含有特定二茂金屬絡合物化合物二茂金屬絡合物觸媒存在無規共聚合而得。

可用於本文的二茂金屬絡合物觸媒沒有特別限制，只要是含有二茂金屬絡合物化合物[A]之二茂金屬絡合物觸媒即可。舉例來說，二茂金屬絡合物觸媒可以從二茂金屬絡合物化合物[A]、有機鋁化合物[B]及/或與二茂金屬絡合物化合物反應形成離子對的化合物[C]形成，或觸媒可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

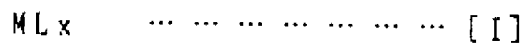
## 五、發明說明(14)

以二茂金屬絡合物化合物[A]、有機鋁化合物[B]及/或與二茂金屬絡合物化合物反應形成離子對的化合物[C]以及有機鋁化合物[D]形成。

二茂金屬絡合物化合物[A]

用來製備直鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)之二茂金屬絡合物

用來製備直鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1)的二茂金屬絡合物化合物[A]係為，例如下列化學式[I]所示的化合物。



在化學式[I]中，M是選自週期表VIB族的過渡金屬，詳言之，為鈷、鈦或鈾，而x是過渡金屬價。

L是與過渡金屬配位的配位基。至少一個配位基L是具有環戊二烯基架構之配位基，而具有環戊二烯基架構之配位基可以有取代基。

具有環戊二烯基架構之配位基的例子包含環戊二烯基；烷基或環烷基取代的環戊二烯基，例如甲基環戊二烯基，乙基環戊二烯基，正-或異-丙基環戊二烯基，正-、異-、第二-或第三-丁基環戊二烯基，己基環戊二烯基，辛基環戊二烯基，二甲基環戊二烯基，三甲基環戊二烯基，四甲基環戊二烯基，五甲基環戊二烯基，甲基乙基環戊二烯基，甲基丙基環戊二烯基，甲基丁基環戊二烯基，甲基己基環戊二烯基，甲基苄基環戊二烯基，乙基丁基環戊二烯基，乙基己基環戊二烯基和甲基環己基環戊二烯基；節基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(15)

；4,5,6,7-四氫茚基；和萘基。

這些基可以被鹵素原子或三烷基甲矽烷基取代。

上述的基之中，特佳者為烷基取代的環戊二烯基。

當化學式 [I] 所示的化合物具有二個或更多之含環戊二烯基碳架構之作為配位基 L 之基時，彼等中的二個可以經由伸烷基（例如伸乙基或伸丙基）、經取代伸烷基（例如異亞丙基或二苯基亞甲基）、亞甲矽烷基、或經取代的亞甲矽烷基（例如二甲基亞甲矽烷基、二苯基亞甲矽烷基或甲基苯基亞甲矽烷基）彼此鍵結。

除了具環戊二烯架構外配位基 L 的例子包含 1 到 12 碳原子的烴基，烷氧基，芳氧基，鹵原子，氫和  $-SO_3R^a$  基（其中  $R^a$  是烷基、被鹵原子取代的烷基、芳基或被鹵原子或烷基取代的芳基。

1 到 12 碳原子之烴基的例子包含烷基，環烷基，芳基和芳烷基。

更詳言之，如下列例子：

烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、癸基和十二烷基；

環烷基，例如環戊基和環己基；

芳基，例如苯基和甲苯基；和

芳烷基，例如苄基和甲新苯基。

烷氧基的例子包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(16)

戊氧基己氧基和辛氧基。

芳氧基的例子包含苯氧基。

-SO<sub>3</sub>R<sup>n</sup>基的例子包含甲磺酸根基(methanesulfonato)  
，對甲苯磺酸根基，三氟甲磺酸根基和對氯苯磺酸根基。

鹵原子的例包含氟，氯，溴和碘。

上述化學式所示的部分二茂金屬絡合物化合物係為含有銦當做M和含有至少兩個具環戊二烯架構之配位基的二茂金屬絡合物化合物。列舉此等二茂金屬絡合物化合物的例子如下。

單氯化雙(環戊二烯基)銦單水合物，

二氯化雙(環戊二烯基)銦，

單氯化雙(環戊二烯基)甲基銦，

苯氧基單氯化雙(環戊二烯基)銦，

二氯化雙(甲基環戊二烯基)銦，

二氯化雙(第三丁基環戊二烯基)銦，

二氯化雙(第二丁基環戊二烯基)銦，

二氯化雙(節基)銦，

二氯化雙(4,5,6,7-四氫節基)銦，

二溴化雙(節基)銦，

二甲基雙(環戊二烯基)銦，

乙氧基氯化雙(環戊二烯基)銦，

二氯化雙(萘基)銦，

雙(環戊二烯基)銦雙(甲磺酸根)，

雙(環戊二烯基)銦雙(對-甲苯磺酸根基)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

雙(環戊二烯基)銻雙(三氟甲磺酸根基),  
 雙(乙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲磺酸根基),  
 雙(己基環戊二烯基)銻雙(三氟甲磺酸根基),  
 雙(1,3-二甲基環戊二烯基)銻雙(三氟甲磺酸根基),  
 雙(1-甲基-3-乙基環戊二烯基)銻雙(三氟甲磺酸根基),

二氯化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)銻,  
 二氯化雙(1-甲基-3-乙基環戊二烯基)銻,  
 二氯化雙(1-甲基-3-辛基環戊二烯基)銻,  
 二氯化雙(三甲基環戊二烯基)銻,  
 二氯化雙(甲基苄基環戊二烯基)銻,  
 二氯化雙(乙基己基環戊二烯基)銻, 和  
 二氯化雙(甲基環己基環戊二烯基)銻。

其中1,3-位置經取代之環戊二烯基用上述化合物裡的1,2-位置經取代之環戊二烯基的化合物,也可用於本發明。

此外,也可使用至少含有二個具環戊二烯基架構之基(配位基)之橋型二茂金屬絡合物化合物,該至少二個基係經由伸烷基、經取代之伸烷基、亞甲矽烷基,或經取代之亞甲矽烷基彼此鍵結者。

列舉此等橋型二茂金屬絡合物化合物的例子如下。

伸乙基雙(節基)二甲基銻,  
 二氯化伸乙基雙(節基)銻,  
 伸乙基雙(節基)銻雙(甲磺酸根基),

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(18)

二氯化仲乙基雙(4,5,6,7-四氫節基)銻，  
 二氯化異亞丙基(環戊二烯基-蒾基)銻，  
 二氯化二甲基亞甲矽烷基雙(環戊二烯基)銻，  
 二氯化二甲基亞甲矽烷基雙(二甲基環戊二烯基)銻，  
 二氯化二甲基亞甲矽烷基雙(節基)銻，  
 二甲基亞甲矽烷基雙(節基)銻雙(三氟甲磺酸根基)，  
 二氯化二苯基亞甲矽烷基雙(節基)銻，和  
 二氯化甲基苯基亞甲矽烷基雙(節基)銻。

在本發明裡，特佳係使用下列二茂金屬絡合物化合物

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-乙基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-異丙基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-第二丁基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-第三丁基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-甲基環己基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-苯基二氫甲基節基)}銻，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲矽烷基甲基節基)}銻，

(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)

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲砂氧基甲基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-異丙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二(環己基)亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-異丙基節基)}銆,

二氯化外消旋-甲基苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-異丙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-第三丁基節基)}銆,

二氯化外消旋-二苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,7-二甲基-4-乙基節基)}銆,

二溴化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2-甲基-4-乙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-乙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-異丙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-正丙基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-環己基節基)}銆,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-三甲基甲砂烷基甲基節基)}銆,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(20)

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-氟甲基節基)}銻,

二氯化外消旋-二(環己基)亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-異丙基節基)}銻,

二氯化外消旋-甲基苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-異丙基節基)}銻,

二氯化外消旋-二苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-第三丁基節基)}銻,

二氯化外消旋-二苯基亞甲砂烷基-雙{1-(2,3,7-三甲基-4-乙基節基)}銻,

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基)}銻-雙(甲磺酸根基),

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基)}鈦, 和

二氯化外消旋-二甲基亞甲砂烷基-雙{1-(2-甲基-4-異丙基-7-甲基節基)}鉛。

其中上述化合物裡的銻被鈦或鉛取代的化合物, 也可用於本發明。

這些化合物之中, 特別地較好的是在4-位置具支鏈烷基(例如異丙基, 第二丁基或第三丁基)的化合物。

上述的二茂金屬絡合物化合物可以二種或二種以上混合使用。

那些二茂金屬絡合物化合物可以利用例如日本專利公開公報第268307號/1992所述之方法合成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

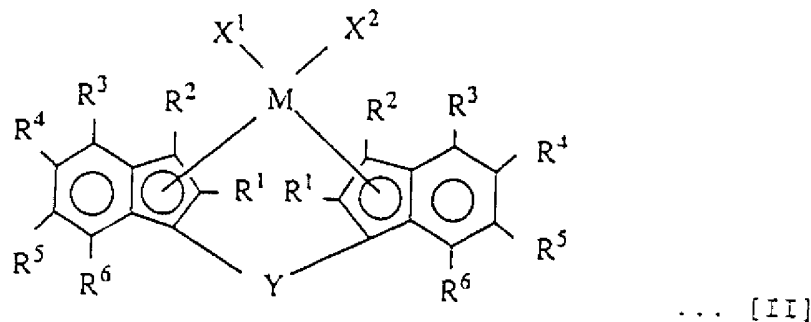
訂

線

## 五、發明說明(21)

用來製備長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)的二茂金屬絡合物化合物[A]

最好用來製備長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A2)的二茂金屬絡合物化合物[A]係為下列化學式[II]所示之化合物。



在化學式[II]中，M是選自週期表IVB族的過渡金屬，詳言之，為鈦，鋯或鈾，而以鈾為特佳。

取代基 R<sup>1</sup>

R<sup>1</sup>是1到6個碳原子的烴基。其例子包含烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基和環己基；和烯基，例如乙烯基和丙烯基。

這些之中，以直鏈烷基為較佳。更佳為1到4個碳原子的烷基，而且特佳為甲基和乙基。

取代基 R<sup>2</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>和 R<sup>6</sup>

R<sup>2</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>可以是彼此相同或不同，而且各為氫、鹵原子或如R<sup>1</sup>所述之1到6個碳原子的烴基。

鹵原子是氟，氯，溴或碘。

取代基 R<sup>3</sup>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明(22)

$R^3$  是 6 到 16 個碳原子的芳基。該芳基可以被鹵原子，1 到 20 個碳原子的烴基或有機甲矽烷基取代。

芳基的例子包含苯基， $\alpha$ -萘基， $\beta$ -萘基，蒽基，菲基，芘基，蒗基，蒓基，蒗烯蒓基(aceanthrylenyl)，四氫萘基，氫蒓基和聯苯基。這些之中，以苯基，萘基，蒽基和菲基為較佳。

當做芳基之取代基之 1 到 20 個碳原子之烴基的例子包含：

烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、辛基、壬基、十二烷基、十二烷基、原冰片基和金剛烷基；

烯基，例如乙烯基、丙烯基及環己烯基；

芳烷基，例如苄基、苯基乙基和苯基丙基。

芳基，例如上述的芳基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、甲基、萘基和苄基。

有機甲矽烷基的例子包含三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基和三苯基甲矽烷基。

### $X^1$ 和 $X^2$

$X^1$  和  $X^2$  各為氫、鹵原子、可以被鹵素取代之 1 到 20 個碳原子的烴基、含氧基或含硫基。鹵素原子和烴基的例子係如上所述。

含氧基的例子包含烴基；烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基及丁氧基；芳氧基，例如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；和芳烷氧基，例如苯基甲氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(23)

和苯基乙氧基。

含硫基的例子包含其中上述含氧基裡之氧被硫取代的取代基；磷酸根基，例如甲磷酸根質、三氟甲磷酸根基、苯磷酸根基、苄磷酸根基、對甲苯磷酸根基、三甲基苯磷酸根基、三異丁基苯磷酸根基、對氯苯磷酸根基和五氟苯磷酸根基；和亞磷酸根基(sulfinato)，例如甲亞磷酸根基、苯基亞磷酸根基、苄基亞磷酸根基、對甲苯基亞磷酸根基、三甲基苯基亞磷酸根基和五氟苯基亞磷酸根基。

這些之中， $X^1$ 和 $X^2$ 最好是鹵原子或1到20個碳原子的烴基。

Y是1到20個碳原子之二價烴基，1到20個碳原子之鹵化二價烴基，含矽的二價基，含鋳二價基， $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-NR^7-$ ， $-P(R^7)-$ ， $-P(O)(R^7)-$ ， $-BR^7-$ 或 $-AIR^7-$ ( $R^7$ 是氫，鹵原子，1到20個碳原子的烴基或1到20個碳原子的鹵化烴基)。

1到20個碳原子之二價烴基的例子包含伸烷基，例如亞甲基，二甲基亞甲基，1,2-伸乙基，二甲基-1,2-伸乙基，1,3-三亞甲基，1,4-四亞甲基，1,2-環伸己基和1,4-環伸己基及芳伸烷基，例如二苯基亞甲基和二苯基-1,2-伸乙基。

二價的鹵化烴基的例子包含那些其中上述1到20個碳原子之二價烴基經鹵化的鹵化烴基，例如氯亞甲基。

含矽之二價基的例子包含烷基亞甲矽烷基，烷基芳基亞甲矽烷基和芳基亞甲矽烷基，例如甲基亞甲矽烷基、二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

甲基亞甲矽烷基、二乙基亞甲矽烷基、二(正丙基)亞甲矽烷基、二(異丙基)亞甲矽烷基、二(環己基)亞甲矽烷基、甲基苯基亞甲矽烷基、二苯基亞甲矽烷基、二(對甲苯基)亞甲矽烷基和二(對氯苯基)亞甲矽烷基；和烷基二甲矽烷基，烷基芳基二甲矽烷基和芳基二甲矽烷基，例如四甲基-1,2-二甲矽烷基和四苯基-1,2-二甲矽烷基。

含錯之二價基的例子包含那些其中上述含矽之二價基裡之矽被錯取代者。

R<sup>7</sup>係為與上述相同的鹵素原子，1到20個碳原子的烴基或1到20個碳原子鹵化烴基。

這些之中，Y較佳為含矽之二價基或含錯之二價基，更佳為含矽之二價基，特佳為烷基亞甲矽烷基、烷基芳基亞甲矽烷基或芳基亞甲矽烷基。

列舉上述化學式[II]所示之二茂金屬絡合物化合物的例子如下。

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(4-苯基節基)}錯，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}錯，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4(五氟苯基)節基)}錯，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-(對氯苯基)節基)}錯，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(25)

對溴苯基)節基)銳，

二氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-(對異丙基苯)節基)銳，

二氯化外消旋-二乙基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-二環己基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-甲基苯基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-二苯基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-伸乙基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-二甲基亞甲鎢烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二氯化外消旋-二甲基亞甲錫烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

二溴化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳，

氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳  $SO_2Me$ ，和

氯化外消旋-二甲基亞甲矽烷基-雙{1-(2-甲基-4-苯基節基)}銳  $O SO_2Me$ 。

其中上述化合物裡的銳被鈦或鉛取代的化合物，也可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

用於本發明。

在本發明裡，二茂金屬絡合物化合物的外消旋改質物通常當作觸媒組份使用，但是R型或S型也可以用。

上述二茂金屬絡合物化合物可以二種或二種以上混合使用。

那些二茂金屬絡合物化合物可以根據“有機金屬絡合物化合物化學期刊(Journal of Organometallic Chem.)”288(1985)，第63-67頁及歐洲專利申請案公報第0,320,762號所述方法製備。

有機鋁氧化合物[B]

本發明所用的有機鋁氧化合物[B]可以是傳統已知的鋁氧烷或日本專利公開公報第78687號/1990所列的不溶於苯的有機鋁氧化合物。

鋁氧烷的例子包含甲基鋁氧烷，乙基鋁氧烷和丙基鋁氧烷。

與二茂金屬絡合物化合物[A]反應形成離子對的化合物[C]

與二茂金屬絡合物化合物[A]反應形成離子對的化合物[C]包含路易斯酸，離子化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物，如國際專利公告案第501950號/1989和第502036號/1989，日本專利公開公報案第179005號/1991，179006號/1991，207703號/1991和207704號/1991，和美國專利第5,321,106號。

路易斯酸包括含鎂的路易斯酸，含鋁的路易斯酸和含硼的路易斯酸。這些之中，以含硼的路易斯酸為較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(27)

含硼之路易斯酸的例子包含三氟硼，三苯基硼，參(4-氟苯基)硼，參(3,5-二氟苯基)硼，參(4-氟甲基苯基)硼，參(五氟苯基)硼，參(對甲苯基)硼，參(鄰甲苯基)硼和參(3,5-二甲基苯基)硼。這些之中，特佳者為參(五氟苯基)硼。

本發明也使用的離子化合物係為一種從陽離子化合物和陰離子化合物形成的塩，而最好是含有硼化合物當做陰離子的離子化合物。此等離子化合物的例子包括三烷基取代的銨塩，例如三乙基銨四(苯基)硼；N,N-二烷基苯銨塩，例如N,N-二甲基苯銨四(苯基)硼；二烷基銨塩，例如二(正丙基)銨四(五氟苯基)硼；和

三芳基鎂塩，例如三苯基鎂四(苯基)硼。

上述化合物[D]可以二種或二種以上混合使用。

有機鋁化合物[D]

本發明所用的有機鋁化合物[D]的例子包含三烷基鋁，例如三甲基鋁；烯基鋁，例如異丙烯基鋁；鹵化二烷基鋁，例如氯化二異丙基鋁；倍半鹵化烷基鋁，例如倍半氯化乙基鋁；二鹵化烷基鋁，例如二氯化甲基鋁；和氫化烷基鋁，例如氫化二乙基鋁。

這些有機鋁化合物可以二種或二種以上混合使用。

本發明使用的特定二茂金屬絡合物化合物觸媒含有二茂金屬絡合物化合物[A]，而且該觸媒可以從，舉例來說，上述之二茂金屬絡合物化合物[A]和有機鋁鹵化合物[B]形成。二茂金屬絡合物觸媒可以從二茂金屬絡合物化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(28)

[A]和與二茂金屬絡合物化合物[A]反應形成離子對之化合物[C]形成，或可以二茂金屬絡合物化合物[A]、有機鋁氧化合物[B]和二茂金屬絡合物化合物[A]反應形成離子對之化合物[C]形成。在這些具體實施例裡，特佳的是進一步混合使用有機鋁化合物[D]者。

在本發明裡，二茂金屬絡合物化合物[A]的用量通常大約0.00005到0.1毫莫耳(以過渡金屬原子表示，以聚合反應體積1升計)，較好是大約0.0001到0.05毫莫耳。

有機鋁氧化合物[B]的用量為使每1莫耳過渡金屬原子中之鋁原子數量變成通常約1到10,000莫耳，較好10到5,000莫耳的量。

與二茂金屬絡合物化合物[A]反應形成離子對的化合物[C]，其用量為使以每1莫耳過渡金屬原子計之硼原子數量變成通常大約0.5到20莫耳，較好1到10莫耳。

有機鋁化合物[D]可視需要地使用通常約0到1,000莫耳，較好約0到500莫耳，該用量係以1莫耳之有機鋁氧化合物[B]裡的鋁原子或形成離子對之化合物[C]裡的硼原子為基礎者。

當使用上述之二茂金屬絡合物觸媒來共聚合乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴時，可以獲得高聚合反應活性的直鏈和長支鏈之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1, A2)。

然而，若使用VB族過渡金屬化合物觸媒(例如鈮觸媒)來共聚合乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴，則無法獲得任何具充份聚合反應活性的直鏈和長支鏈之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明(29)

規共聚物(A1, A2)。

在乙烯和5到20個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的共聚合反應裡，二茂金屬絡合物化合物(A)、有機鋁氧化合物[B]和形成離子對的化合物[C]，和視需要地有機鋁化合物[D]，彼等，所有構成二茂金屬絡合物化合物觸媒，可以分開地饋入聚合反應器裡，或可以將初步製備之含有二茂金屬絡合物化合物[A]的二茂金屬絡合物觸媒加入聚合反應系統。

製備二茂金屬絡合物觸媒時，可使用對那些觸媒組份是惰性的烴類溶劑。惰性烴類溶劑的例子包含脂族烴，例如丙烷、己烷、辛烷和癸烷；脂環烴基，例如環己烷和甲基環戊烷；芳烴類，例如苯、甲苯和二甲苯；和鹵化烴類，例如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷。這些烴類溶劑可以單獨使用或混合使用。

二茂金屬絡合物化合物[A]、有機鋁氧化合物[B]、形成離子對的化合物[C]和有機鋁化合物[D]通常可以在-100到200℃，較好在-70到100℃溫度下接觸。

在本發明裡，乙烯和5到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴的共聚合反應，通常可以在40到200℃，(以50到150℃為較佳，60到120℃特佳)的溫度及100公斤/平方公分(以50公斤/平方公分為較佳，30公斤/平方公分特佳)的大氣壓力下進行。

共聚合反應可以藉由各種不同的聚合反應方法進行，但是最好藉由溶液聚合反應方法進行。在溶液聚合反應方法裡，可使用那些上述烴類溶劑當做聚合反應溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(30)

雖然共聚合反應可以利用批次、半連續和連續式方法之中任何一種方法進行，但是較好利用連續式方法。聚合反應可以利用二個或更多的階段進行，每個階段在不同的反應條件下進行。

本發明使用的較佳之直鏈和長支鏈乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A1, A2)可以利用上述的方法獲得，而且這些共聚物的分子量可以藉由控制例如聚合反應溫度等聚合反應條件或控制氫的量(分子量改質劑)來修正。

在本發明裡，乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)的用量係以乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)之總數量為100重量份計係5到60重量份，較好10到50重量份，更好10到40重量份。當使用該量的乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)時，能獲得不僅提供優良之低溫熱密封性質和膜衝擊強度，也提供優良之熱安定性、剛性、助滑性質和防粘連性之膜的聚丙烯組成物。

結晶聚丙烯(B)

本發明裡使用的結晶聚丙烯(B)為丙烯的均聚物、一種或多種其他 $\alpha$ -烯烴類(舉例來說，通常是2到20個碳原子的 $\alpha$ -烯烴類，例如乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-辛烯和1-十四碳烯)不超過50莫耳%之丙烯嵌斷共聚物，或為其他 $\alpha$ -烯烴類不超過10莫耳%之丙烯結晶無規共聚物。

本發明所用的結晶聚丙烯(B)之熔體流率(MFR, ASTM D1238, 230°C, 2.16公斤的負荷)較好為0.1到200克/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(31)

10分鐘，更好係0.3到100克/10分鐘。當結晶聚丙烯具有上述範圍的熔體流率時，可以獲得具優良造模性的聚丙烯組成物。

在本發明裡當作結晶聚丙烯(B)的丙烯/ $\alpha$ -烯烴聚合物可以是一種藉由在立體規則觸媒存在下將烯烴類與各種單體配方於聚合反應系統裡進行連續聚合反應而得的嵌斷共聚物，或可以是一種聚合物摻合物型共聚物。

為了要獲得高透明度的膜，需要選擇丙烯的均聚物或結晶無規共聚物當作結晶聚丙烯。為了要獲得高耐衝擊性的膜，特別最好選擇丙烯的嵌斷共聚物或結晶無規共聚物當做結晶聚丙烯。

在本發明裡，結晶聚丙烯(B)的用量以乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)的總量100重量份計為40到95重量份，較好50到90重量份，更好60到90重量份。當使用該數量的結晶聚丙烯(B)時，可獲得不僅提供優良低溫熱密封性質和膜衝擊強度，也可提供優良熱安定性、剛性、助滑性和防粘連性之膜的聚丙烯組成物。

其他的添加劑

通常加入聚烯烴的各種不同已知添加劑，例如風化安定劑、熱安定劑、防霧劑、防粘連劑、助滑劑、潤滑劑、抗靜電劑、阻燃劑、顏料、染料和填充劑於不妨礙本發明目的的限界內，可視需要地加入包括乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)的聚丙烯組成物。

除了乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

### 五、發明說明(32)

外，所需含於聚丙烯組成物中的高壓低密度聚乙烯的量，以乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)的總量100重量份總量計，以不超過20重量份為較佳，而以不超過15重量份為更佳。

當使用上述數量的高壓低密度聚乙烯時，乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)彼此的相容性可以改良。此外，當聚丙烯組成物當做用來形成膜之層壓樹脂時，可以抑制縮幅(neck-in)現象。

本發明使用的高壓低密度聚乙烯之熔體流率(MFR, ASTM D1238, 190°C, 2.16公斤的負荷)通常為1到40克/10分鐘，較好3到30克/10分鐘，而且其密度通常為0.913到0.935克/立方公分，較好0.915到0.930克/立方公分。

#### 聚丙烯組成物的製備

聚丙烯組成物，也就是本發明聚丙烯膜的材料，可以藉由將乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)、聚丙烯樹脂(B)和視需要地添加劑，利用各種不同已知方法熔融混合而製得。

舉例來說，聚丙烯組成物可以同時地或連續地在Henschel混合器、V型摻合器、翻滾混合器、帶式摻合器或相似機器裡混合，然後利用單螺桿擠壓機、多螺桿擠壓機、捏揉機、班伯里(Banbury)混合器或相似機器捏揉熔融態混合物而得。

如果高捏揉功效的裝置(例如擠壓機、捏揉機或班伯里混合器)選自各種不同的捏揉裝置，則可獲得組份更均勻分散的高品質聚丙烯組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(33)

添加劑，例如防粘連劑、助滑劑和抗氧化劑，可以在製備方法裡的任何需要階段加入。

聚丙烯膜

本發明的聚丙烯膜係為一種包括乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)之聚丙烯組成物的膜。

本發明的聚丙烯膜可以藉由各種不同的膜成形方法(例如T形模之膜成形方法、水冷式吹脹方法和氣冷式吹脹方法)獲得。

由上述方法製造的本發明聚丙烯膜具有優良的透明度、抗拉性質、熱密封性質和膜衝擊強度性質。

聚丙烯組成物可以擠出塗覆在各種不同基材上，或經由乾層壓方法、擠出層壓方法、層疊(sandwich)層壓方法或共擠出方法與基材材料一起共擠出，形成基材上的聚丙烯組成物之膜層。

也就是，由上述膜成形方法獲得的本發明聚丙烯膜係層壓在另一個膜上，形成複合膜。聚丙烯膜可以當做夾在基材和密封劑物質間的層疊層壓物質。

基材的例子包含紙、鋁箔、玻璃紙、織物、非織物和能夠形成膜的高聚合物。高聚合物的特定例子包含烯烴聚合物，例如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、離聚物、丙烯共聚物、聚-1-丁烯和聚-4-甲基-1-戊烯；乙烯基共聚物，例如聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯酸酯；聚醯胺，例如尼龍6、尼龍66、尼龍11和尼龍12；多元酯；例如聚對苯二甲酸乙二酯和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(34)

對苯二甲酸丁二酯；聚乙烯醇；乙烯／乙烯醇共聚物；聚碳酸酯；和聚胺基甲酸酯。

密封劑的例子包含低密度聚乙烯，無規聚丙烯，低密度聚乙烯和乙烯／ $\alpha$ -烯烴共聚物的組成物，聚丙烯和乙烯／ $\alpha$ -烯烴共聚物的組成物以及聚丙烯和丙烯／ $\alpha$ -烯烴共聚物的組成物。

發明之功效

本發明所用的聚丙烯組成物具有優良的熔體流動特性，也就是，優良的膜造模性。

根據本發明的聚丙烯膜不但具有優良的透明度、耐衝擊性(薄膜衝擊強度性質)和低溫熱密封性質，也具有優良的抗拉性質、熱密封強度性質、防粘連性和助滑性質。

具上述效果的本發明聚丙烯膜可以廣泛地用於各種不同的包裝領域，例如包裝像蔬菜、魚和肉等新鮮食物的領域，包裝像小點心和麵條等乾燥食品的領域，包裝像湯和醃漬物等潮溼食物的領域，包裝像各種不同形狀(諸如錠劑、粉末和液體)之藥品和醫藥物質和醫療用品的領域，和包裝像卡帶和電器零件等各種不同電器裝備的領域。

實施例

本發明以下列實施例作進一步地描述，但是應了解本發明不受這些實施例所限。

膜的性質係以下列方式評估。

## (1) 透明度(霧度)

霧度，視為透明度的指標，根據ASTMD 1003測量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(35)

## (2) 光彩

光彩根據ASTMD 523測量。

## (3) 防粘連性

粘連力，視為防粘連性的指標，根據ASTMD 1893測量。

## (4) 抗拉性質

屈服時的抗拉應力、斷裂時的抗拉應力、斷裂時抗拉伸長度和抗拉楊氏模數根據ASTMD 638測量。

## (5) 耐衝擊性

膜衝擊強度，視為耐衝擊性的指標，根據JIS P 8134測量。測試機器的容量是30公斤/平方公分，而衝擊頭的直徑是1/2吋。

## (6) 助滑性質

靜摩擦係數和動摩擦係數，各視為助滑性質的指標，ASTMD 1894測量。

## (7) 熱密封性質

將膜彼此疊置並在130℃、140℃、150℃、160℃、170℃和180℃各個溫度中，2公斤/平方公分的壓力下，利用寬為5毫米的密封棒熱密封1秒。然後，使膜靜置冷卻。

將在每個溫度下如此熱密封的膜切割成15毫米寬的樣品。然後，每件樣品的熱密封部分以300毫米/分鐘之十字頭速度分離，以測量剝離強度。將剝離強度視為熱密封強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明(36)

實施例 1乙烯 / 1-辛烯 無規 共聚物的 製備觸媒溶液的製備

將 0.5 毫克氯化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鈷置入徹底地用氮清淨的玻璃瓶裡。然後，將 1.57 毫升甲基鋁氧烷 (Al:1.1 莫耳 / 升) 的甲苯溶液和 2.76 毫升甲苯加入，獲得觸媒溶液。

聚合反應

將 600 毫升己烷和 400 毫升 1-辛烯導入徹底地用氮清淨的 2 升不銹鋼壓熱器裡，並且將系統的溫度升到 80℃。然後，將 1 毫莫耳三異丁基鋁和 0.5 毫升 (0.001 毫莫耳，以 Zr 計算) 的觸媒溶液饋進壓熱器，在加壓下使用乙烯起始聚合反應。其後，僅將乙烯不斷地饋進系統，以維持總壓力 4 公斤 / 平方公分 (標準度量壓力)，藉此在 90℃ 進行乙烯的聚合反應 30 分鐘。

在少量乙烯饋進系統以終結乙烯的聚合反應之後，將未反應的乙烯清出。

然後，將反應溶液導入過量的甲醇中，使聚合物沈澱。聚合物藉由過濾回收並在減壓下乾燥，獲得目標的乙烯 / 1-辛烯無規共聚物。

因此獲得的乙烯 / 1-辛烯無規共聚物具有 0.885 克 / 立方公分的密度，10 莫耳 % 的 1-辛烯含量，3.4 克 / 10 分鐘的 MFR (ASTM D 1238, 190℃, 2.16 公斤的負荷)，84℃ 的 T<sub>m</sub>，14 % 的結晶度 (由 X 光衍射法測量)，2.5 的分子量分佈 (M<sub>w</sub> /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(37)

Mn，由GPC測量)和1.03的B值。

聚丙烯組成物的製備

在Henschel混合器裡，15重量% 乙烯/1-辛烯無規共聚物丸粒和85重量% 聚丙烯[商品名：Hipole™ F657，獲自三井石油化學工業股份有限公司，MFR(ASTMD 1238，230℃，2.16公斤的負荷)；6.0克/10分鐘]摻合，製得一乾燥摻合物。

然後，將乾燥摻合物饋進預先設定於210℃之單螺桿擠壓機(L/D=26，直徑：40毫米)，製備聚丙烯組成物丸粒。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物丸粒藉T形模成形機做成寬250毫米，厚50微米的膜。在成形期間，樹脂溫度是210℃，而冷卻輥溫度是20℃。在擠壓機裡，螺桿直徑是40毫米，而螺桿全螺線長度(L)對汽缸內徑(D)的比例(L/D)是26。T形模之模寬度是350毫米。

結果列於表1。

比較實施例1

以實施例1的相同方式製備聚丙烯組成物，不同的是以乙烯/1-丁烯共聚物(在氫存在下，使用包括氧三氯化鈾和倍半氯化伸乙基鋁的觸媒，並使用己烷當做反應溶劑，而於50℃製得者)代替乙烯/1-辛烯無規共聚物。使聚丙烯組成物進行如實施例1所述相同的T形模成形方法，獲得250毫米寬和50微米厚的膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(38)

上述獲得的乙烯/1-丁烯共聚物具有0.885克/立方公分的密度，3.6克/10分鐘的MFR(ASTM D 1238, 190℃, 2.16公斤的負荷)，69℃的 $T_m$ ，10%的結晶度(由X光衍射術測量)，2.2的分子量分佈( $M_w/M_n$ ，由GPC測量)和1.02的B值。

結果示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正  
補充  
89年3月30日

A7  
B7

本  
告  
本

五、發明說明(39)

實施例 2

乙烯 / 1-辛烯無規共聚物的製備

重複實施例 1 之程序以製得乙烯 / 1-辛烯無規共聚物，惟係僅將乙烯不斷地饋進系統，以維持總壓力 3 公斤 / 平方公分（標準度量壓力）。

因此獲得的乙烯 / 1-辛烯無規共聚物具有 0.872 克 / 立方公分的密度，14 莫耳 % 的 1-辛烯含量，3.8 克 / 10 分鐘的 MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 公斤的負荷)，71°C 的  $T_m$ ，7% 的結晶度（由 X 光衍射法測量），2.3 的分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ，由 GPC 測量) 和 1.02 的 B 值。

聚丙烯組成物的製備

在 Henschel 混合器裡，使 10 重量 % 乙烯 / 1-辛烯無規共聚物丸粒和 90 重量 % 聚丙烯 [商品名：Hipole™ F657，獲自三井石油化學工業股份有限公司，MFR (ASTM D 1238, 230°C, 2.16 公斤的負荷)：6.0 克 / 10 分鐘] 摻合，製得乾燥摻合物。

然後，將乾燥摻合物饋進預先設定於 210°C 之單螺桿擠壓機 (L/D=26, 直徑：40 毫米)，以製備聚丙烯組成物丸粒。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物丸粒依據實施例 1 之相同方法模製成膜。

結果列於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(39-1)

表1

	實施例1	比較實施例1	實施例2
<b>乙烯/<math>\alpha</math>-烯烴無規共聚物</b>			
$\alpha$ -烯烴的種類	1-辛烯	1-丁烯	1-辛烯
$\alpha$ -烯烴的含量(莫耳%)	10	12	14
密度(克/立方公分)	0.885	0.885	0.872
MFR(克/10分鐘)	3.4	3.6	3.8
T <sub>m</sub> (°C)	84	69	71
結晶度(%)	14	10	7
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.5	2.2	2.3
B值	1.03	1.02	1.02
特性黏度[ $\eta$ ](公升/克)	1.5	1.5	1.4
$\eta_{sp}/c$ 值	1.00	1.00	1.00
T <sub>g</sub> (°C)	-58	-57	-61
<b>組成物(重量份)</b>			
乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物	15	15	10
聚丙烯	85	85	90
<b>聚丙烯膜的性質</b>			
霧度(%)	2.8	3.1	2.5
光彩(%)	95	90	97
抗拉性質(縱向/橫向)			
屈服時的應力(MPa)	16/15	15/13	16/13
斷裂時的應力(MPa)	75/53	63/41	67/49
斷裂時伸長度(%)	720/760	690/690	660/580
楊氏模數(MPa)	640/630	640/670	690/800
膜衝擊強度(千焦/米)			
0°C	34	29	39
-10°C	29	27	32
助滑性質			
靜摩擦係數	0.30	0.34	0.33
動摩擦係數	0.26	0.30	0.31
防粘連性			
粘連力(毫升頓/公分)	7.5	8.5	8.4
熱密封強度(牛頓/15毫米)			
130°C	3.4	3.7	3.5
140°C	8.0	6.0	9.5
150°C	15.5	9.8	15.6
160°C	14.9	14.1	15.9
170°C	14.8	13.6	15.6
180°C	15.3	13.7	15.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

日

## 五、發明說明 (39-2)

比較實施例 2 (JP-A-6-136200 製備例 1 的複製)

乙烯 / 1-己烯 共聚物的製備

觸媒的製備

將已於 250℃ 乾燥 10 小時之砂石 6.3 公斤懸浮於 100 升甲苯中，冷卻生成的懸浮液至 0℃。然後，以 1 小時滴加含甲基鋁氧烷 ( $Al = 0.96$  莫耳 / 升) 之甲苯溶液 41 升至該懸浮液中。滴加期間，保持該系統之溫度於 0℃。接著，使反應於 0℃ 進行 60 分鐘。然後，以 1.5 小時使系統升溫至 95℃，於同溫使反應進行 4 小時。其後，使系統溫度降至 60℃，藉傾倒法移除上澄液。

如上所得固體成分以甲苯洗滌兩次，接著再使其懸浮於 125 升甲苯中。於 30℃，以 30 分鐘滴加含二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鋯 ( $Zr = 42.7$  毫莫耳 / 升) 之甲苯溶液 15 升至反應系中，使反應於 30℃ 又進行 2 小時。然後，移除上澄液，殘留物以己烷洗滌兩次，獲得以 1 克固體觸媒計，含 6.2 毫克鋯之固體觸媒。

預聚合觸媒的製備

於含有 14 莫耳三異丁基鋁之 300 升己烷中，添加 8.5 公斤上述製得之固體觸媒，於 35℃，使生成的混合物與乙烯進行預聚合反應 7 小時，獲得以 1 克固體觸媒計，含有 10 克聚乙烯之預聚合觸媒。

聚合反應

於連續式流動床氣相反應器中，使乙烯與 1-己烯於總壓力 18 公斤 / 平方公分 (標準度量壓力) 及聚合溫度 80℃ 進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

64

## 五、發明說明(9-3)

行共聚。以0.15毫莫耳/小時(以鎳原子計)之饋料速率將上述製備之預聚合觸媒、及以10毫莫耳/小時之饋料速率將三異丁基鋁不斷地饋進反應器中，同時不斷地饋進乙烯、1-己烯、氫氣及氮氣，以保持反應器中之氣體組成不變(氣體組成：1-己烯/乙烯=0.020，氫/乙烯= $6.6 \times 10^{-4}$ ，乙烯濃度=16%)。

如此獲得其量為5.0公斤/小時的乙烯/1-己烯共聚物。該乙烯/1-己烯共聚物之1-己烯含量為2.8莫耳%，密度為0.923克/立方公分，MFR為1.1克/10分鐘，及 $T_m$ 為116.8℃。

聚丙烯組成物的製備

以實施例1之相同方式製備聚丙烯組成物，惟係以上述製得之乙烯/1-己烯共聚物代替乙烯/1-辛烯無規共聚物。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物以實施例1之相同方式以T形模成形機製成寬250毫米、厚50微米的膜。

所得膜於0℃之膜衝擊強度為12千焦/米，較本發明所製之膜低劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

份

442519

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：聚丙稀膜)

本發明係為一種由聚丙稀組成物所形成的膜，該聚丙稀組成物包括5到60重量份之特殊的乙稀/C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烴無規共聚物(A)和40到95重量份結晶聚丙稀(B)，該組份(A)和(B)總量為100重量份。乙稀/C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烴無規共聚物(A)係為一種包括乙稀和5到20個碳原子之α-烯烴之共聚物，且具有下列各項性質：密度為0.870到0.900克/立方公分；熔體流率(MFR, ASTM D1238, 190℃, 負荷2.16公斤)為0.01到50克/10分鐘；和由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處所測量的溫度(T<sub>m</sub>(℃))和密度(d(克/立方公分))滿足特定關係。聚丙稀膜具有極佳透明度、耐衝擊性(膜衝擊強度)和低溫熱密封性質，除此之外，該膜也顯示極佳的抗拉性質、熱密封強度性質、防粘連性和助滑性質。

英文發明摘要(發明之名稱：POLYPROPYLENE FILMS)

Disclosed is a polypropylene film formed from a polypropylene composition comprising 5 to 60 parts by weight of a specific ethylene/C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> α-olefin random copolymer (A) and 40 to 95 parts by weight of crystalline polypropylene (B), the total amount of said components (A) and (B) being 100 parts by weight. The ethylene/C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> α-olefin random copolymer (A) is a copolymer comprising ethylene and an α-olefin of 5 to 20 carbon atoms and has the properties: the density is in the range of 0.870 to 0.900 g/cm<sup>3</sup>; the melt flow rate (MFR, ASTM D 1238, 190 °C, load of 2.16 kg) is in the range of 0.01 to 50 g/10 min; and the temperature (T<sub>m</sub> (°C)) at the position of the maximum peak of an endotherm curve of this copolymer measured by DSC and the density (d (g/cm<sup>3</sup>)) satisfy a

(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

四、中文發明摘要 (發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： )

specific relation. The polypropylene film has excellent transparency, impact resistance (film impact strength) and low-temperature heat-sealing properties, and besides the film shows excellent tensile properties, heat-sealing strength properties, blocking resistance and slip properties.

訂

線

第 86103093 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

(89年 3月 30日)

1. 一種由聚丙稀組成物所形成的聚丙稀膜，該聚丙稀組成物包括：

[I] 5到60重量份乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)，為一種包括乙烯和5到12個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的具有下列各項性質的共聚物：

其中該共聚物中的 $\alpha$ -烯烴含量為5到20莫耳%，

密度為0.870到0.900克/立方公分，

熔體流率(MFR, ASTM D 1238, 190°C, 負荷2.16公斤)為0.01到50克/10分鐘，和

由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度( $T_m$ (°C))和密度( $d$ (克/立方公分)滿足下列關係：

在 $0.885 \leq d \leq 0.900$ 的情況裡：

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在 $0.870 \leq d < 0.885$ 的情況裡：

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098$$

，和

[II] 40到95重量份結晶聚丙稀(B)，

該組份(A)和(B)總量為100重量份。

2. 如申請專利範圍第1項之聚丙稀膜，其中由X光衍射法測量之乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)的結晶度低於40%

。

3. 如申請專利範圍第1項之聚丙烯膜，其中密度0.913到0.935克/立方公分及熔體流率(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 負荷2.16公斤)1到40克/10分鐘的高壓低密度聚乙烯以乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)和結晶聚丙烯(B)總量100重量份的0至20重量份的量含於聚丙烯組成物中。

公告

87年9月7日

A4  
C4

申請日期	86. 3. 13
案 號	86103093
類 別	C08J5/18, C08L 23/00

87年9月7日

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書  
新 型 442519

一、發明 名稱	中 文	聚 丙 烯 膜
	英 文	POLYPROPYLENE FILMS
二、發明 人	姓 名	1. 田中泰夫 2. 杉正浩 3. 中川德彦
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 2. 3. 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地 三井化學股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞之關三丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

## 五、發明說明(37)

Mn，由GPC測量)和1.03的B值。

聚丙烯組成物的製備

在Henschel混合器裡，15重量% 乙烯/1-辛烯無規共聚物丸粒和85重量% 聚丙烯[商品名：Hipole™ F657，獲自三井石油化學工業股份有限公司，MFR(ASTMD 1238，230℃，2.16公斤的負荷)；6.0克/10分鐘]摻合，製得一乾燥摻合物。

然後，將乾燥摻合物饋進預先設定於210℃之單螺桿擠壓機(L/D=26，直徑：40毫米)，製備聚丙烯組成物丸粒。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物丸粒藉T形模成形機做成寬250毫米，厚50微米的膜。在成形期間，樹脂溫度是210℃，而冷卻輥溫度是20℃。在擠壓機裡，螺桿直徑是40毫米，而螺桿全螺線長度(L)對汽缸內徑(D)的比例(L/D)是26。T形模之模寬度是350毫米。

結果列於表1。

比較實施例1

以實施例1的相同方式製備聚丙烯組成物，不同的是以乙烯/1-丁烯共聚物(在氫存在下，使用包括氧三氯化鈮和倍半氯化伸乙基鋁的觸媒，並使用己烷當做反應溶劑，而於50℃製得者)代替乙烯/1-辛烯無規共聚物。使聚丙烯組成物進行如實施例1所述相同的T形模成形方法，獲得250毫米寬和50微米厚的膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正  
補充  
89年3月30日

A7  
B7

本  
告  
本

五、發明說明(39)

實施例 2

乙烯 / 1-辛烯 無規共聚物的製備

重複實施例 1 之程序以製得 乙烯 / 1-辛烯 無規共聚物，惟係僅將 乙烯 不斷地饋進系統，以維持總壓力 3 公斤 / 平方公分 (標準度量壓力)。

因此獲得的 乙烯 / 1-辛烯 無規共聚物具有 0.872 克 / 立方公分的密度，14 莫耳 % 的 1-辛烯 含量，3.8 克 / 10 分鐘的 MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 公斤的負荷)，71°C 的  $T_m$ ，7% 的結晶度 (由 X 光衍射法測量)，2.3 的分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ，由 GPC 測量) 和 1.02 的 B 值。

聚丙烯組成物的製備

在 Henschel 混合器裡，使 10 重量 % 乙烯 / 1-辛烯 無規共聚物丸粒和 90 重量 % 聚丙烯 [商品名：Hipole™ F657，獲自三井石油化學工業股份有限公司，MFR (ASTM D 1238, 230°C, 2.16 公斤的負荷)：6.0 克 / 10 分鐘] 摻合，製得乾燥摻合物。

然後，將乾燥摻合物饋進預先設定於 210°C 之單螺桿擠壓機 (L/D=26，直徑：40 毫米)，以製備聚丙烯組成物丸粒。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物丸粒依據實施例 1 之相同方法模製成膜。

結果列於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(39-1)

表1

	實施例1	比較實施例1	實施例2
<b>乙烯/<math>\alpha</math>-烯烴無規共聚物</b>			
$\alpha$ -烯烴的種類	1-辛烯	1-丁烯	1-辛烯
$\alpha$ -烯烴的含量(莫耳%)	10	12	14
密度(克/立方公分)	0.885	0.885	0.872
MFR(克/10分鐘)	3.4	3.6	3.8
T <sub>m</sub> (°C)	84	69	71
結晶度(%)	14	10	7
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.5	2.2	2.3
B值	1.03	1.02	1.02
特性黏度[ $\eta$ ](公升/克)	1.5	1.5	1.4
$\eta_{sp}/c$ 值	1.00	1.00	1.00
T <sub>g</sub> (°C)	-58	-57	-61
<b>組成物(重量份)</b>			
乙烯/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物	15	15	10
聚丙烯	85	85	90
<b>聚丙烯膜的性質</b>			
霧度(%)	2.8	3.1	2.5
光彩(%)	95	90	97
抗拉性質(縱向/橫向)			
屈服時的應力(MPa)	16/15	15/13	16/13
斷裂時的應力(MPa)	75/53	63/41	67/49
斷裂時伸長度(%)	720/760	690/690	660/580
楊氏模數(MPa)	640/630	640/670	690/800
膜衝擊強度(千焦/米)			
0°C	34	29	39
-10°C	29	27	32
助滑性質			
靜摩擦係數	0.30	0.34	0.33
動摩擦係數	0.26	0.30	0.31
防粘連性			
粘連力(毫升頓/公分)	7.5	8.5	8.4
熱密封強度(牛頓/15毫米)			
130°C	3.4	3.7	3.5
140°C	8.0	6.0	9.5
150°C	15.5	9.8	15.6
160°C	14.9	14.1	15.9
170°C	14.8	13.6	15.6
180°C	15.3	13.7	15.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

日

87330

## 五、發明說明 (39-2)

比較實施例 2 (JP-A-6-136200 製備例 1 的複製)

乙烯 / 1-己烯 共聚物的製備

觸媒的製備

將已於 250℃ 乾燥 10 小時之砂石 6.3 公斤懸浮於 100 升甲苯中，冷卻生成的懸浮液至 0℃。然後，以 1 小時滴加含甲基鋁氧烷 (Al = 0.96 莫耳 / 升) 之甲苯溶液 41 升至該懸浮液中。滴加期間，保持該系統之溫度於 0℃。接著，使反應於 0℃ 進行 60 分鐘。然後，以 1.5 小時使系統升溫至 95℃，於同溫使反應進行 4 小時。其後，使系統溫度降至 60℃，藉傾倒法移除上澄液。

如上所得固體成分以甲苯洗滌兩次，接著再使其懸浮於 125 升甲苯中。於 30℃，以 30 分鐘滴加含二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鋯 (Zr = 42.7 毫莫耳 / 升) 之甲苯溶液 15 升至反應系中，使反應於 30℃ 又進行 2 小時。然後，移除上澄液，殘留物以己烷洗滌兩次，獲得以 1 克固體觸媒計，含 6.2 毫克鋯之固體觸媒。

預聚合觸媒的製備

於含有 14 莫耳三異丁基鋁之 300 升己烷中，添加 8.5 公斤上述製得之固體觸媒，於 35℃，使生成的混合物與乙烯進行預聚合反應 7 小時，獲得以 1 克固體觸媒計，含有 10 克聚乙烯之預聚合觸媒。

聚合反應

於連續式流動床氣相反應器中，使乙烯與 1-己烯於總壓力 18 公斤 / 平方公分 (標準度量壓力) 及聚合溫度 80℃ 進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

64

## 五、發明說明(9-3)

行共聚。以0.15毫莫耳/小時(以鎳原子計)之饋料速率將上述製備之預聚合觸媒、及以10毫莫耳/小時之饋料速率將三異丁基鋁不斷地饋進反應器中，同時不斷地饋進乙烯、1-己烯、氫氣及氮氣，以保持反應器中之氣體組成不變(氣體組成：1-己烯/乙烯=0.020，氫/乙烯= $6.6 \times 10^{-4}$ ，乙烯濃度=16%)。

如此獲得其量為5.0公斤/小時的乙烯/1-己烯共聚物。該乙烯/1-己烯共聚物之1-己烯含量為2.8莫耳%，密度為0.923克/立方公分，MFR為1.1克/10分鐘，及 $T_m$ 為116.8℃。

聚丙烯組成物的製備

以實施例1之相同方式製備聚丙烯組成物，惟係以上述製得之乙烯/1-己烯共聚物代替乙烯/1-辛烯無規共聚物。

膜的製造

將上述所得的聚丙烯組成物以實施例1之相同方式以T形模成形機製成寬250毫米、厚50微米的膜。

所得膜於0℃之膜衝擊強度為12千焦/米，較本發明所製之膜低劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

份

第 86103093 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

(89年3月30日)

1. 一種由聚丙稀組成物所形成的聚丙稀膜，該聚丙稀組成物包括：

[I] 5到60重量份乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)，為一種包括乙稀和5到12個碳原子之 $\alpha$ -烯烴的具有下列各項性質的共聚物：

其中該共聚物中的 $\alpha$ -烯烴含量為5到20莫耳%，

密度為0.870到0.900克/立方公分，

熔體流率(MFR, ASTM D 1238, 190°C, 負荷2.16公斤)為0.01到50克/10分鐘，和

由差示掃描量熱計(DSC)於該共聚物之吸熱曲線最大波峰處測得的溫度( $T_m$ (°C))和密度( $d$ (克/立方公分)滿足下列關係：

在 $0.885 \leq d \leq 0.900$ 的情況裡：

$$(14d/15) \times 1000 - 734 > T_m \geq (14d/15) \times 1000 - 744,$$

在 $0.870 \leq d < 0.885$ 的情況裡：

$$(4d/3) \times 1000 - 1,088 > T_m \geq (4d/3) \times 1000 - 1,098$$

，和

[II] 40到95重量份結晶聚丙稀(B)，

該組份(A)和(B)總量為100重量份。

2. 如申請專利範圍第1項之聚丙稀膜，其中由X光衍射法測量之乙稀/ $\alpha$ -烯烴無規共聚物(A)的結晶度低於40%

。