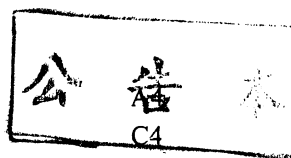


申請日期	86 年 5 月 22 日
案 號	86106914
類 別	C08L 11/06



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 474948 發 新 型		
一、發明 名稱	中 文	具有廣分子量分佈之高分子量乙烯-丙烯反應摻合物
	英 文	High-molecular-weight ethylene-propylene reactor blend with a broad molecular weight distribution
二、發明人 創作	姓 名	(1) 佛克·多利 Dolle, Volker (2) 梭瑪斯·波門 Bohm, Thomas
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
	住、居所	(1) 德國班須門·沃夫賈頓路二十七號 Wolfsgarten 27, 64625 Bensheim, Germany (2) 德國達木士塔·柯那街十八號 Korner-Straße 18, 64291 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen 保羅·古瑟蘭 Guthlein

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 1996 年 5 月 24 日 196 21 022.4 ☒有主張優先權

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)

本發明有關一種高分子量反應摻合物，其包含乙烯及丙烯單元，而乙烯含量在由 0.2 至 2 重量 % 範圍內。

本發明亦有關一種製備此等聚合物之方法，及由前述聚合物製造諸如管材、配件、中空物件、桿材及板片之方法。

DE - A - 4 0 1 9 0 5 3 揭示一種具有廣分子量分佈之均聚物。此等均聚物極難轉化，而此等管材具有脆度高而表面粗糙之缺點，因此沒有工業上之用途。

EP - A - 5 7 3 8 6 2 揭示一種具有 > 20 之分子量分佈 M_w / M_n 及良好加工特性之聚丙烯的製法。其熔流指數為 $2 \text{ dg} / \text{min}$ ；而其特性粘度為 $280 \text{ ml} / \text{g}$ 。此種聚丙烯係於氣相聚合中製備。

EP - A - 5 7 3 8 6 2 之實例 1 至 4 描述一種具有廣分子量分佈之均 - p p 粉末之製備。雖然所有實施例皆未出示聚合度分散性 M_w / M_n ，但特性粘度 ($800 \text{ ml} / \text{g}$ 及 $67 \text{ ml} / \text{g}$) 顯示於第一及第二步驟中之分子量分佈極廣。

重複由先前技藝 (EP - A - 5 7 3 8 6 2) 得知之方法，以檢測該材料之性質。發現所有聚合物皆具有高脆度及最低限之加工品質，且顯然不均勻。有時無法藉習用擠塑法製造 p p 管材；因為熔體度未達擠塑所需。

本發明之目的係提供一種改良之模塑組成物，其可於習用生產設備上製造管材，該管材除低脆度及光滑表面外，亦具有高韌性及優越之剛性和潛變性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

此項目的可藉著起首所述類型之反應摻合物而達成，其特色為熔流指數 $MFR(230/5) \leq 5 \text{ dg/min}$ ，分子量分佈 M_w/M_n 在由 6 至 20 之範圍內。

意外地發現該新穎之丙烯－乙烯共聚物可於習用製造機器上加工，產生具有光滑之最終表面，良好加工品質、及高強度，同時具有良好之硬度及潛變性能的管材。

本發明亦有關一種製備丙烯－乙烯反應摻合物之方法，具係於第一個步驟中，使丙烯與乙烯共聚物，於第二個步驟中，於由 30 至 150 °C 範圍內之溫度下，由 10 至 100 巴之壓力下，及由 30 分鐘至 6 小時之反應時間下，於有機鋁化合物 (B) 及視需要使用之有機矽化合物 (C) 之市售觸媒 (例如義大利米蘭之 Moutell 的觸媒 FT 4 S) 存在下，使丙烯聚合，或視需要與具有 4 至 20 碳原子之其他 1－烯烴懸浮共聚。該方法之特色為第一個步驟中，懸浮介質亦為單體，此步驟製備之共聚物粘度由 500 至 1400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，佔整體聚合物之比例由 20 至 80，而於第二個反應步驟後，整體聚合物粘度由 200 至 400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，聚合度分散性 M_w/M_n 則由 6 至 20。

於第一個反應步驟中，製備一高分子量乙烯－丙烯共聚物，粘度由 500 至 1400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，佔整體聚合物之比例由 20 至 80 重量%，以由 45 至 75 重量%為佳，而由 48 至 64 重量%特佳，於第二個反應步驟中，製備一低分子量產物，粘度由 200 至 400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，佔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

整體聚合物之比例由 80 至 20 重量%，以由 55 至 25 重量% 為佳，而由 52 至 35 重量% 特佳。

該聚合於兩反應步驟中皆以本體方法進行，其中丙烯單體同時為起始物質及懸浮介質。

於一特定具體實例中，該新穎方法係以先進行預聚之二階聚合形式進行。第一及第二兩反應步驟，及預聚，皆可於連續或斷續操作下進行，以連續操作為佳。預聚之前，成份 B 及成份 C 彼此混合，隨後與觸媒接觸。丙烯於此等活性成份存在下懸浮或本體預聚。以於液體單體中之預聚為佳。反應時間由 4 至 10 分鐘，預聚溫度於 10 至 25 °C 範圍內。

隨後將預聚物移至聚合之第一個反應步驟，於由 55 至 100 °C 溫度下於液體丙烯中聚合，反應時間 0.5 至 3.5 小時。相比設定為每公斤 p p 由 2.5 至 4 升液體丙烯，以每公斤 p p 3.3 升液體丙烯為佳。於第一個反應步驟中，於使液相中 C₂ 濃度保持由 0.1 至 2 重量%，以由 0.1 至 1.5 重量% 為佳，之速率下，連續量入乙烯。欲調節分子量時，量入氫。

於第一個反應步驟之後，將該多相系統轉移至第二個反應步驟，而於 55 至 100 °C 之溫度下聚合。第二個反應步驟係於第二個反應器中進行，其中相比設定於每公斤 p p 由 1 至 2.5 升液體丙烯，以每公斤 p p 1.9 升液體丙烯為佳。根據本發明，所述方法中，以於兩反應器中設定不同相比為佳。於第二個步驟中，未量入乙烯。欲調

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

節分子量。亦於第二個步驟中量入氫。

兩反應器中之溫度及氫濃度可相同或相異。兩反應器中乙烯濃度相異。適當反應器有攪動反應器及迴路反應器。

可於兩反應器之間蒸發單體，將仍具聚合活性之觸媒 / p p 系統量入第二個反應器中。亦可於第二個反應器中設定較第一個反應器低之氫濃度。

成份 B 為三甲基鋁、三異丁基鋁或三乙基鋁，以三乙基鋁及三異丁基鋁為佳，而三乙基鋁特佳。

成份 C 為環己基甲基二甲氧矽烷、雙環戊基二甲氧矽烷或二苯基二甲氧矽烷，以環己基甲基二甲氧矽烷及雙環戊基二甲氧矽烷為佳。

成份 B 之使用濃度為由 0 . 0 0 1 至 1 0 毫莫耳 / 升，以 0 . 1 至 5 毫莫耳 / 升為佳。成份 C 相對於成份 B 之使用比例為 R 。此比例係以濃度 B 除以濃度 C 所得之商計算，各以莫耳 / 升表示。比例 R 係由 1 至 2 0 0 ，以由 2 至 1 0 0 為佳，而由 2 . 5 至 7 5 特佳。

根據本發明，以製造 M F R (2 3 0 / 5) 由 0 . 0 1 至 5 d g / m i n 之產物為佳，而 M F R (2 3 0 / 5) 由 0 . 0 2 至 2 d g / m i n 特佳。新穎之反應摻合物係由 0 . 5 至 2 重量 % 乙烯單元及 9 9 . 5 至 9 8 重量 % 丙烯單元所組成。

於第二個反應步驟後，丙烯、氫及視情況存在之乙烯之混合物進行加工。於單一步驟內快速蒸發液體單體為佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (5)

。經純化之共聚物隨後於惰氣流中乾燥，確定該共聚物無單體。形成之高分子量共聚物與安定劑、潤滑劑、填料、顏料等物質混合，使用擠塑機或混合機造粒。

經蒸發之單體混合物藉蒸餾濃縮分離成丙烯、視情況存在之乙烯及氫。該蒸餾應安排至確使氫濃度 < 1 5 0 p p m < 4 0 p p m 特佳。根據此種方式純化之單體隨後量回第一個反應器中。

茲就以下實施例說明本發明。使用以下聚合物分析法以使所製備之產物進行定性：

熔流指數 MFR(230/5)	根據 DIN 53735
粘度 [m l /g]	於 135°C 下於十氫萘中測定
潛變	根據 DIN 53759
耐衝擊強度	根據 DIN 8078
比例 M_w/M_n	於 135°C 下，於 Waters 150 層析上，於鄰二氯苯中藉凝膠滲透層析測定

實施例 1

於兩個串聯之 1 6 升反應器中進行連續聚合。兩反應器皆含有 1 0 升液體丙烯。輔觸媒 B 為濃度 1 毫莫耳 / 升之三乙基鋁；空間調節劑 C 為濃度 0 . 1 毫莫耳 / 升之環己基甲基二甲氧矽烷。液相中氫濃度設定於 4 0 積體 p p m 。

(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(6)

第一個反應器中，丙烯與乙烯之混合物於 70°C 下於 Montell FT 4 S 觸媒存在下聚合。連續補充觸媒、輔觸媒、乙烯、丙烯及氫。每公斤丙烯量入 3.8 克乙烯。持續聚合至每升懸浮液之固體含量為 224 克 p p，相比為每公斤 p p 3.3 升液體丙烯。以使液相中濃度保持 40 p p m 之速率補充氫。

於第一個反應器中所得之共聚物與觸媒一起移入第二個反應器中，隨後將氫及丙烯量入其中。液相中之氫濃度為 420 體積 p p m。第二個反應器中之反應溫度如同第一個反應器，為 70°C 。持續聚合至固體含量為每升懸浮液 324 克 p p，相比為每公升 p p 1.9 升液體丙烯。

自第二個反應器單離粉狀聚合物後所計算之觸媒產量為 16 公斤 p p / 克觸媒。測量值顯示分子量分佈 M_w / M_n 為 9.0，MFR 為 0.8 dg / min，而粘度為 570 m l / g。IR 光譜測量值顯示 0.5 重量 % 之 C_2 單元。測定可溶於冷二甲苯之比例為 3.3 重量 %。

對照例 1

方法如同實施例 1，但反應器 1 及反應器 2 之相比設定於相同值。而兩反應器之氫濃度設定於相同值。任何反應器中皆未量入乙烯。測定 M_w / M_n 值為 4.0。

實施例 2

實施例 1 所得之粉末於約 240°C ，於螺桿直徑 53

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

毫米之雙螺桿擠塑機中，於惰氣下造粒，添加
0 . 1 5 %[®] Irganox 1 0 1 0 及 0 . 1 5 %[®] Hostan-
os P A R 2 4 以作為安定劑。亦添加著色劑混合物。測
定形成之粒子的 M_w / M_n 值為 8 . 0 。

實施例 3

來自實施例 2 之粒子具有 6 0 毫米槽筒擠塑機及真空
噴霧槽之管材擠塑單元上轉化，產生尺寸 3 2 × 4 . 5 毫
米之管材（內徑 = 3 2 毫米，壁厚 = 4 . 5 毫米）。通量
為 1 5 0 公斤／小時，而熔體溫度設定於 2 1 0 °C 。

已確定該加工可毫無困難地進行，而管材之內表面及
外表面皆極光滑。該管表面藉著與自窄分子量分佈（參見
對照例 1， $M_w / M_n = 4$ ）之粒子，使用相同管材擠塑單
元於相同條件下製造之管材比較而定性。自實施例 2 粒子
製造之管材滿足 D I N 8 0 7 8（一般品質要求及試驗
）之撓曲衝擊試驗及潛變破裂強度試驗之要求。

試驗溫度	試驗應力	根據 DIN8078 測定 之最短損壞時間	測量之 損壞時間
95 °C	3.5 N/mm ²	>1000h	>1200h
120 °C	3.0 N/mm ²	> 200h	> 250h

根據 D I N 8 0 7 8（9 5 °C， σ 3 . 5
N / m m²），參照 D I N 8 0 7 8（1 2 0 °C，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (8)

$\sigma 3.0 \text{ N} / \text{mm}^2$) 進行潛變破裂強度試驗。自實施例 2 粒子製造之管材超過根據 DIN 8078 測定之所需之最短損壞時間，如前述之值所示，具有品質優越之表面。使用對照例 1 粒子製造之對照用管材未通過潛變破裂強度試驗。

實施例 4

丙烯於前導聚合工廠中聚合成 pp。觸媒 (FT 4 S, Montell)、三乙基鋁及環己基甲基二甲氧矽烷彼此混合，於預聚反應器中於液體丙烯中連續進行預聚。將觸媒、三乙基鋁、環己基甲基二甲氧矽烷、丙烯及聚丙烯之混合物量入第一個反應器中。經由儲存容器將其他丙烯添加於第一個反應器中。使氫及乙烯溶於液體丙烯中，並經由此物流量入反應器中。液體丙烯中之氫濃度設定為 40 ppm。於第一個反應器中供應每小時 17 公噸之丙烯，並量入每公噸丙烯 1.8 公斤乙烯。於反應器中，於 FT 4 S 觸媒存在下使丙烯轉化成 pp。連續自第一個反應器取出反應混合物，並量入第二個反應器中。另外於第二個反應器中量入每小時 7 公噸之丙烯。此丙烯流中，氫濃度設定為 420 ppm。第二個反應器中未量入乙烯。通過第二個反應器之後，反應混合物於快速蒸餾器中加工，將壓力降低至 18 巴，自氣體成份分離 pp。氣體丙烯冷凝、蒸餾並再送回儲存槽。每升量入第一個反應器之液體丙烯中量入 0.9 毫莫耳 Al 、0.18 毫莫耳給予體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

及 5 毫莫耳觸媒 (以 Ti 之毫莫耳數測定) 。

於第一個反應器中，設定每公斤 pp 有 3 . 3 升液體丙烯之相比；於第二個反應器中，此比例設定為每公斤 pp 1 . 9 升液體丙烯。自反應器取出之熱量為 1 . 4 : 1 之比例 (第 1 個反應器 = 第 2 個反應器) 。形成之 pp 產物的聚合度分散性 M_w / M_n 為 7 . 0 。

對照例 2

根據實施例 4 之方法，於第一及第二兩反應器中設定每公斤 pp 有 3 . 3 升液體丙烯之相比。自兩反應器取出熱量為 3 . 4 : 1 之比例 (第 1 個反應器 : 第 2 個反應器) 。

形成之 pp 產物的聚合度分散性 M_w / M_n 為 4 . 8 。根據此種方式所得之 pp 粉末如實施例 2 般造粒。如實施例 3 般地自該粒子製造管材，如實施例 3 般地進行管材潛變試驗。該管材具有極粗糙表面，無法滿足 DIN 8 0 7 8 3 . 5 部分之必要條件。管材進行對應於 DIN 5 3 7 5 9 之各種潛變試驗：未達到所需之值。

實施例 5

依循實施例 4 之方法，但使用二環戊基二甲氧矽烷作為空間調節劑，濃度為每升液體丙烯 0 . 0 3 6 毫莫耳二環戊基二甲氧矽烷。於第一個反應器中量入 4 0 ppm 氫。於進入第二個反應器之氣流中，設定 3 5 0 0 莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

p p m 之氫濃度。達成之觸媒產量為 2 0 公 斤 p p / 克觸媒。最終產物之分子量分佈 M_w / M_n 為 1 0 . 5 , 而 M F R (2 3 0 / 5) 為 0 . 8 d g / m i n 。於第一個反應器中，每噸丙烯量入 1 . 8 公 斤 乙 烯。

如實施例 2 及 3 般地進行造粒及管材製造。於管材試驗中，滿足 D I N 8 0 7 8 3 . 5 部分之必要條件。管材進行對應於 D I N 5 3 7 5 9 之各種潛變性能試驗：滿足 D I N 8 0 7 8 (管材之潛變破裂強度及撓曲衝擊試驗) 之必要條件。

試驗溫度	試驗應力	根據 DIN8078測定 之最短損壞時間	測量之 損壞時間
95℃	3.5N/mm ²	>1000h	>2000h
120℃	3.0N/mm ²	>200h	>320h

大幅超過 D I N 8 0 7 8 中所需之 P P - R 管材的最短損壞時間。該管材具有極佳之潛變破裂強度及極光滑表面。

實施例 6

依循實施例 4 之方法，但使用二苯基二甲氧矽烷作為空間調節劑。粉末之 M_w / M_n 經測定為 6 . 1 。通過 D I N 潛變試驗，管材表面光滑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

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：)
具有廣分子量分佈之高分子量乙烯
- 丙烯反應摻合物

本發明有關一種高分子量反應摻合物，其包含聚丙烯
及乙烯-丙烯共聚物，乙烯含量在由 0.1 至 2 重量% 範
圍內，熔流指數 MFR (230/5) $\leq$ 5 dg/min
，而分子量分佈 M_w/M_n 在由 6 至 20 之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要 (發明之名稱：)

High-molecular-weight ethylene-propylene reactor blend with a broad
molecular weight distribution

The invention relates to a high-molecular-weight reactor blend comprising
polypropylene and an ethylene-propylene copolymer and having an
ethylene content in the range from 0.1 to 2% by weight, which has a melt
flow index MFR (230/5) of $\leq$ 5 dg/min and a molecular weight distribution
 M_w/M_n in the range from 6 to 20.

六、申請專利範圍

附件-A

第 86106914 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 5 月修正

1. 一種製備高分子量反應摻合物之方法，該摻合物包含聚丙烯及乙烯－丙烯共聚物，其中乙烯含量在由 0.1 至 2 重量 % 之範圍內，熔流指數 $MFR(230/5) \leq 5 \text{ dg/min}$ ，而分子量分佈 M_w/M_n 在由 6 至 20 之範圍內，該方法係於第一個步驟中，使丙烯與乙烯共聚，於第二個步驟中，於由 30 至 150 °C 範圍內之溫度下，於由 10 至 100 巴之壓力下，反應時間 30 分鐘至 6 小時，於一觸媒、有機鋁化合物 (B) 及有機矽化合物 (C) 之存在下，使丙烯聚合，或與視需要使用而具有 4 至 20 個碳原子之 1-烯烴共聚，其中，於第一個步驟中，懸浮介質亦為單體，於此步驟中製備乙烯－丙烯共聚物，粘度由 500 至 1400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，佔整體聚合物之比例由 20 至 80 %，於第二個反應步驟後，整體聚合物粘度由 200 至 400 $\text{m}\ell/\text{g}$ ，而聚合度分散性 M_w/M_n 係由 6 至 20，且其中有進行預聚合反應，其中成份 B 與成份 C 係於預聚之前彼此混合，隨後與觸媒接觸，而其中丙烯係於此等活性成份存在下懸浮預聚，反應時間由 4 至 15 分鐘，而溫度範圍則由 10 至 25 °C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應摻合物 $MFR(230/5)$ 在由 0.02 至 2 dg/min

(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

之範圍內，分子量分佈 M_w / M_n 在由 7 至 18 之範圍內，且包含由 0.1 至 1.5 重量 % 之乙烯單位。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於第一個反應步驟中，製備聚丙烯，形成之比例為整體聚合物之 45 至 75 重量 %。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於第二個反應步驟中，製備低分子量聚丙烯，其粘度由 200 至 400 mPa / g，形成之比例為整體聚合物之 55 至 25 重量 %。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於第二個反應步驟中，製備低分子量聚丙烯，其粘度由 200 至 400 mPa / g，形成之比例為整體聚合物之 52 至 35 重量 %。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中，於第一個反應步驟中，於由 55 至 100 °C 之溫度下，於液體丙烯中進行聚合，反應時間由 0.5 至 3.5 小時。

7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中，於第一個反應步驟中，相比設定為每公升 p.p 由 2.5 至 4 升液體丙烯。

8. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中，於第一個反應步驟中，液相中乙烯濃度設定為由 0.1 至 2 重量 %。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中，於第二個反應步驟中，於由 55 至 100 °C 範圍內之溫度下進行聚合，其中相比係設定為每公升 p p 由 1 至 2.5 升液體丙烯。

10. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中於第一個及第二個反應步驟中設定不同之相比。

11. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中採用三甲基鋁、三異丁基鋁或三乙基鋁作為成份 B。

12. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中採用環己基甲基二甲氧矽烷、雙環戊基二甲基矽烷或二苯基甲氧矽烷作為成份 C。

13. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中成份 B 之使用濃度係由 0.001 至 10 毫莫耳 / 升。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中成份 B 之使用濃度係由 0.1 至 5 毫莫耳 / 升。

15. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中成份 C 相對於成份 B 之使用比例 R 係以 B 之濃度除以 C 之濃度所得之商計算，各以莫耳 / 升表示，其係於由 1 至 200 之範圍內。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中成份 C 相對於成份 B 之使用比例 R 係由 2 至 100 之範圍內。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中成份 C 相對於成份 B 之使用比例 R 係由 2.5 至 75 之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線