

公 告 本

申請日期	89 年 11 月 20 日
案 號	89124565
類 別	C08F297/08, C08L53/00, C08K5/00

A4
C4

593374

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	丙烯-乙烯嵌段共聚物，樹脂組成物，以及吹塑製品
	英 文	Propylene-ethylene block copolymer, resin composition, and blow-molded article
二、發明人 創作	姓 名	(1) 田中謙次 Tanaka, Kenji (2) 杉田泰久 Sugita, Yasuhisa (3) 中川將 Nakagawa, Masaru
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107 Japan (2) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107 Japan (3) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107 Japan
	代 表 人 姓 名	(1) 富永一途 Tominaga, Kazuto
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 出光石油化學股份有限公司 Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六-一 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo 130-0015 Japan
	代 表 人 姓 名	(1) 富永一途 Tominaga, Kazuto

裝

訂

線

申請日期	89 年 11 月 20 日
案 號	89124565
類 別	

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	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 中村哲也 Nakamura, Tetsuya
	國 籍	(4) 日本
	住、居所	(4) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一 1-1, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107 Japan
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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

日本 1999 年 12 月 17 日 11-359430 ☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明背景

發明領域：

本發明係關於一種丙烯－乙烯嵌段共聚物、生產彼之方法、內含此共聚物的樹脂組成物、以及此共聚物的吹塑製品。更精確地，本發明係關於一種丙烯－乙烯嵌段共聚物，其具有良好的耐熱性及良好的收縮抗性，且具有良好平衡的剛性與抗衝擊性，尤其是良好平衡的剛性與耐低溫抗性；關於生產此共聚物高效率的方法；關於內含此共聚物的樹脂組成物；及關於此共聚物或樹脂組成物的吹塑製品，彼尤其適合於大尺寸的汽車零件如保險槓，等。

相關技藝的描述：

基本上，聚丙烯樹脂具有特色在低比重、高剛性、良好的尺寸穩定性及良好的耐熱性。因此，作為一般目的的樹脂，係以各種模製方法將彼模製為所欲求形狀之物品，例如，押出成形、射出成形、吹模成形，等。以上所有之中，吹模成形多用於模製大尺寸結構的構件如典型地汽車零件，因為彼模製物係不昂貴的且因為其方法可經由整合加工步驟而簡化。然而，通常的聚丙烯樹脂之吹塑製品並非總是令人滿意的，其於考量可模製性，尤其是收縮抗性，及剛性與抗衝擊性之平衡，尤其是剛性與耐低溫抗性之平衡。因此，已有各種嘗試以解決聚丙烯樹脂問題，經由使用多階段聚合以生產樹脂及經由在樹脂中加入成核劑（例如，日本專利公告 N o . 7 4 2 6 4 / 1 9 9 1，日本專利未公開公告 N o . 2 1 3 5 4 7 / 1 9 8 8）。尤其

（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)

，針對大尺寸吹塑製品，將聚丙烯樹脂合併以聚乙烯樹脂以改進其收縮抗性，且將無機填充劑如滑石粉及其類似者加入其中以補償樹脂摻合物剛性之降低。然而，此類將造成樹脂模製品重量增加。

我們，本案發明人先前已發現一技藝以改進聚丙烯樹脂大尺寸吹塑製品的剛性及收縮抗性（W 0 9 6 / 0 2 3 8 1）。基於最近汽車材料減輕重量（例如，壁厚度降低）及耐候性的須求，進一步的要求改進剛性與抗衝擊性，尤其是聚丙烯樹脂的耐低溫抗性。

本發明概要

在此情況下，本發明提供一種丙烯－乙烯嵌段共聚物其具有良好的耐熱性及收縮抗性且其具有良好平衡的剛性與抗衝擊性，尤其是其具有良好的耐低溫抗性，其中內含彼此的組成物，以及此共聚物或樹脂組成物的吹塑製品，尤其是適合於大尺寸的汽車零件如保險槓，等。

我們，本案發明人已勤勉的研究以使達成如上目的，且，結果已發現高立體特性丙烯－乙烯嵌段共聚物其具有特定的聚合物特性及其中包含此共聚物的樹脂組成物且其中內含抗氧化劑及成核劑，可達成此目的。我們已進一步的發現在特定的催化劑系統存在下，可有效地經由多階段聚合而製作此丙烯－乙烯嵌段共聚物。基於此類發現，我們已完成本發明。

尤其是，本發明提供以下內容：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

(1) 一種丙烯－乙烯嵌段共聚物其具有熔融流速 (M F R) 在 0.01 至 $1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分鐘}$ ，其測量溫度在 230°C 且在 2.16 kgf (21.2 N) 應力之下，且包含 (A) 85 至 97% 重量比的 25°C 二甲苯不溶的分層及 (B) 3 至 15% 重量比的 25°C 二甲苯可溶解的分層，其中分層 (A) 特色在 (a - 1) 彼立體特性指數 [m m m m] 經由同位素碳核磁共振 ($^{13}\text{C} - \text{NMR}$) 測量者至少為 98.0% ，(a - 2) 彼本性黏度 [η] 在四氫萘中於 130°C 測量者在介於 2.5 與 $5.5 \text{ dl} / \text{g}$ 之間，及 (a - 3) 其重量平均分子量， M_w ，經由凝膠滲透層析法 (G P C) 測量者，及其具有分子量最多在 $10^{4.5}$ 的分層之含量， S (% 重量比)，於其中滿足以下式 (I)：

$$S \leq -5.3 \times 10^{-6} M_w + 7.58 \quad (I)$$

其中 M_w 意指分層 (A) 的重量平均分子量、

及分層 (B) 特色在 (b - 1) 其乙烯單位含量經由 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ 測量者在介於 30 與 70% 重量比之間，及 (b - 2) 彼本性黏度 [η] 在四氫萘中於 135°C 測量者在介於 2.5 與 $9.0 \text{ dl} / \text{g}$ 之間；

(2) 一種生產以上 (1) 丙烯－乙烯嵌段共聚物之方法，其中丙烯與乙烯之聚合係經由多階段聚合，在高立體特性催化劑系統存在下，此催化劑系統包含 (C) 一固體催化劑成分彼係形成自 (c - 1) 鎂化合物、(c - 2) 鈦化合物、(c - 3) 電子供體，及視需要地包含 (c

五、發明說明 (4)

— 4) 矽化合物、(D) 有機鋁化合物、及 (E) 供電子的化合物；

(3) 一種樹脂組成物，其中包含以上 (1) 之丙烯—乙烯嵌段共聚物、抗氧化劑、及成核劑；

(4) 一種以上 (1) 之丙烯—乙烯嵌段共聚物的吹塑製品；及

(5) 一種以上 (3) 之樹脂組成物的吹塑製品。

圖式簡要敘述

圖 1 為生產本發明丙烯—乙烯嵌段之共聚物之方法的實施例之流程圖。

本發明較佳的具體實施例之敘述

本發明丙烯—乙烯嵌段之共聚物其熔融流速 (M F R) 必須在介於 0 . 0 1 與 1 . 0 g / 1 0 分鐘之間，其測量溫度在 2 3 0 °C 且在 2 . 1 6 k g f (2 1 . 2 N) 應力之下。其 M F R 在低於 0 . 0 1 g / 1 0 分鐘的丙烯—乙烯嵌段共聚物係不適合的，彼其熔融體之流動性低且其可吹塑性因此不佳。那些其 M F R 在高於 1 . 0 g / 1 0 分鐘有亦不適合，基於其收縮大且因此將彼吹塑係困難的。基於其可吹塑性，本發明共聚物之 M F R 較佳者落在 0 . 0 5 與 1 . 0 g / 1 0 分鐘。M F R 之測量係依據 J I S K 7 2 1 0 。

本發明之丙烯—乙烯嵌段共聚物分層化係經由在 2 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

℃ 用二甲苯經溶劑分層作用而分為 (A) 於 25℃ 二甲苯不溶的分層，及 (B) 於 25℃ 二甲苯可溶解的分層。在本發明中，25℃ 二甲苯不溶的分層 (A) 佔 85 至 97 % 重量比的共聚物，且 25℃ 二甲苯可溶解的分層 (B) 佔 3 至 15 % 重量比。其中分層 (B) 之含量小於 3 % 重量比的丙烯－乙烯嵌段共聚物具有不佳的抗衝擊性；且那些其中分層 (B) 之含量大於 15 % 重量比者具有不佳的剛性。為平衡本發明共聚物之抗衝擊性與剛性，分層 (A) 及分層 (B) 宜分別地佔 87 至 95 % 重量比的共聚物，與 5 至 13 % 重量比的共聚物，更佳者分別地在 88 至 92 % 重量比的共聚物，與 8 至 12 % 重量比的共聚物。

將此共聚物分層為 25℃ 二甲苯不溶的與可溶解的分層係依據以下方法：(1) 首先，準確地稱重 5 ± 0.05 g 的試樣，且置入 1000－毫升茄子類型燒瓶中，於其中加入 1 ± 0.05 g 的 2,6－二－第三－丁基－4－甲基酚 (BHT, 抗氧化劑)。然後，將轉子插入燒瓶中，且將 700 ± 10 毫升的對二甲苯置於其中。

(2) 接著，將冷凝管裝在燒瓶頂部，且在一 140 ± 5 ℃ 油浴中將燒瓶加熱 120 ± 30 分鐘且驅動轉子。在此方法中，將試樣溶於對二甲苯。

(3) 接著，將燒瓶中混合物倒至 1000－毫升燒杯中，且於其中使用攪拌器保持攪拌 (至少 8 小時) 直到彼達到室溫 (25℃)，且之後經由金屬紗布濾膜將形成的沈積物過濾。(4) 由紙濾膜將濾液再一次過濾，且將

(3) 接著，將燒瓶中混合物倒至 1000－毫升燒杯中，且於其中使用攪拌器保持攪拌 (至少 8 小時) 直到彼達到室溫 (25℃)，且之後經由金屬紗布濾膜將形成的沈積物過濾。(4) 由紙濾膜將濾液再一次過濾，且將

(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)

生成的濾液倒至裝有 2000 ± 100 毫升甲醇的 3000 - 毫升燒杯中。使用攪拌器在室溫下 (25°C) 將所生成的液體保持攪拌至少 2 小時。(5) 接著，經由金屬紗布濾膜將形成的沈積物過濾，且在空氣中至少乾燥 5 小時且然後在真空乾燥機中於 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 乾燥 240 至 270 分鐘以取得 25°C 二甲苯可溶解的試樣分層。

(6) 另一方面，依據如上 (1) 及 (2) 相同步驟，將上述 (3) 中已經由金屬紗布濾膜過濾的沈積物再一次溶於對二甲苯中。趁熱，將生成的溶液立即倒至裝有 2000 ± 100 毫升甲醇的 3000 - 毫升燒杯中，使用攪拌器攪拌至少 2 小時，且然後在室溫下 (25°C) 放置過夜。(7) 接著，經由金屬紗布濾膜將形成的沈積物過濾，且在空氣中至少乾燥 5 小時且然後在真空乾燥機中於 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 乾燥 240 至 270 分鐘以取得 25°C 二甲苯不溶的試樣分層。

此試樣的 25°C 二甲苯可溶解的含量， w (% 重量比)，係由下式代表：

$$w (\% \text{ 重量比}) = 100 \times C / A$$

其中 A (g) 意指試樣之重量，且 C (g) 意指在步驟 (5) 中得到的可溶解的分層之重量。在試樣中 25°C 二甲苯不溶的含量由 $(100 - w)$ % 重量比代表。

在本發明之丙烯 - 乙烯嵌段共聚物中， 25°C 二甲苯不溶的分層 (A) 及 25°C 二甲苯可溶解的分層 (B) 必須具有以下性質：

(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)

(A) 2 5 °C 二甲苯不溶的分層

2 5 °C 二甲苯不溶的分層 (A) 的立體特性指數 [m m m m] , 經由碳 - 1 3 核磁共振 ($^{13}\text{C} - \text{NMR}$) 光譜分析測量者 , 大於 9 8 . 0 % 。

2 5 °C 二甲苯不溶的分層係本質上包含在如以下提及的生產丙烯 - 乙烯嵌段共聚物之方法中形成丙烯均聚物之步驟形成之斷片。彼立體特性指數 [m m m m] 稱為同排五價物 , 且此意指彼由連續內消旋 - 鍵結的聚丙烯單體組成的斷片中心之甲基碳的比例。因此 , 愈高值的同排五價物 , 顯示其在嵌段共聚物之中具有同排結構的聚丙烯斷片之比例愈高。其中立體特性指數 [m m m m] 小於 9 8 . 0 % 的嵌段共聚物係不適合的 , 因為其剛性與抗衝擊性之平衡及其剛性與耐熱性之平衡係不良的。

立體特性指數係依據如下提及的方法得到。

在 2 5 °C 二甲苯不溶的分層的 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ 光譜中 , 由於各成分立體特性對彼之影響 , 甲基碳信號可看出 9 個吸收峰 m m m m 、 m m m r 、 r m m r 、 m m r r 、 m m r m + r r m r 、 r m r m 、 r r r r 、 m r r r 及 m r r m 彼出現在低磁場至高磁場區。在那 9 個吸收峰之中 , 選用 6 個高強度吸收峰 m m m m 、 m m m r 、 m m r r 、 m m r m + r r m r 、 r r r r 及 m r r m , 且依據以下式計算不溶的分層之立體特性指數 :

立體特性指數 (%)

(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)

$$= L_{mmmm} \times 100 / (L_{mmmm} + L_{mmmr} + L_{mmrr} + L(mmr_m + rrm_r) + L_{rrrr} + L_{mrrm}) ,$$

其中 L_{mmmm} 、 L_{mmmr} 、 L_{mmrr} 、 $L(mmr_m + rrm_r)$ 、 L_{rrrr} 及 L_{mrrm} 分別地意指自基線計吸收峰 $mmmm$ 、 $mmmr$ 、 $mmrr$ 、 $(mmr_m + rrm_r)$ 、 $rrrr$ 及 $mrrm$ 的高度，在 $^{13}C - NMR$ 光譜之中。吸收峰 $mmmm$ 包含複數的分離點而彼有不同之化學位移及吸收峰高度；且吸收峰 $mmmr$ 係在主要的吸收峰 $mmmm$ 的尾部。因此，此類 $mmmm$ 及 $mmmr$ 自吸收峰基線的高度係以一般的方法校正。

< $^{13}C - NMR$ 方法 >

NMR 試樣之製備可經由溶解 220 毫克的聚合物在 3 毫升的混合溶劑中，此混合溶劑中包含 1, 2, 4-三氯苯／氘－苯（90／10 體積比），在一 NMR 試樣之中，於 $130^{\circ}C$ 以蓋子將此管密封。於以下條件之下測量 $^{13}C - NMR$ 光譜：

裝置：J E O L' s J N M - E X 4 0 0 ,

脈衝之寬度：9 η s (45°) ,

脈衝重複時間：4 秒 ,

光譜之寬度：2 0 0 0 0 H z ,

溫度：1 3 0 $^{\circ}C$,

（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)

累積數目：1 0 0 0 - 1 0 0 0 0 。

所有在此提及的 ^{13}C - N M R 光譜係依據上述方法測量。

25 °C 二甲苯不溶的分層具有本性黏度 $[\eta]$ ，係於四氫萘中在 135 °C 測量者，在 2.5 至 5.5 dl / g。其 $[\eta]$ 小於 2.5 dl / g 的 25 °C 二甲苯不溶的分層之共聚物係不適合的，因為其收縮抗性不佳；且那些其 $[\eta]$ 大於 5.5 dl / g 的 25 °C 二甲苯不溶的分層亦不適合，因為其流動性及可押出性低且不佳，且因此其生產率低。本性黏度 $[\eta]$ 之測量係依據 A S T M D 1 6 0 1。

較佳者，25 °C 二甲苯不溶的分層之 M_w / M_n 比例（分子量分佈表現形式）在介於 2.0 與 10 之間，更佳者介於 3.0 與 8.0 之間。 M_w 意指成分的重量平均分子量且 M_n 意指數目平均分子量，兩者係經由凝膠滲透層析法（G P C）而得到。然而，不可或缺地，成分中重量平均分子量， M_w ，經由凝膠滲透層析法（G P C）測量者，及在成分中其具有分子量最多在 $10^{4.5}$ 的分層之含量 S（% 重量此），滿足以下式（I）

$$S \leq -5.3 \times 10^{-6} M_w + 7.58 \quad (I)$$

其中 M_w 意指成分的重量平均分子量。其具有分子量最多在 $10^{4.5}$ 的分層之含量，係依據下式而得到：

$$S = (A^* / A) \times 100$$

其中 A^* 意指其具有分子量最多在 $10^{4.5}$ 的分層之

（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)

G P C 曲線面積；且 A 意指 G P C 曲線之總面積。

在不滿足關係式 (I) 之共聚物中，低分子量分層太多，相對於其重量平均分子量。該共聚物係不適合的，因為其抗衝擊性，斷裂伸長量及耐低溫抗性低且不良。

g P C 之條件如下：

g P C 管柱：T O S O g M H H R - H (S) H T 。

溶劑：1，2，4 - 三氯苯。

溫度：145℃

流速：1.0 毫升／分鐘。

偵測器：R I (Waters' 150 C 模式) 。

分析程式：H T - G P C (V e r . 1 . 0) 。

基於聚苯乙烯標準的 G P C 校正曲線。

(B) 25℃ 二甲苯可溶解的分層

丙烯 - 乙烯嵌段共聚物中 25℃ 二甲苯可溶解的分層 (B) 實質上為非結晶形的成分 (橡膠成分)，其中本質上包含構成共聚物的丙烯 - 乙烯雜排共聚物斷片。

25℃ 二甲苯可溶解的分層具有乙烯單位含量，經由 ^{13}C N M R 測量者，在 30 至 70 % 重量比。具有乙烯單位含量在小於 30 % 重量比的 25℃ 二甲苯可溶解的分層之共聚物，係不適合的因為其剛性與抗衝擊性之平衡，尤其是其剛性與耐低溫抗性之平衡將不佳；且那些具有乙烯單位含量在大於 70 % 重量比的 25℃ 二甲苯可溶解的分層亦不適合，因為其剛性將不佳。基於本發明共聚物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

抗衝擊性、耐低溫抗性及剛性，該共聚物成分中乙烯單位含量宜在介於 40 及 55 % 重量比之間。

乙烯單位含量係依據如下提及的方法所得。

將試樣作 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ ，且分析其 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ 光譜。由出現在在試樣的 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ 光譜中 21 至 35 ppm 區域之中〔基於四甲基矽烷 (TMS) 化學位移之標準〕的 7 個吸收峰之強度，依據以下式計算乙烯 (E) 及丙烯 (P) 的三價物鏈分層 (莫耳%)：

$$f_{\text{EPE}} = [K(\text{T}\delta\delta) / T] \times 100、$$

$$f_{\text{PPE}} = [K(\text{T}\beta\delta) / T] \times 100、$$

$$f_{\text{EEE}} = [K(\text{S}\gamma\delta) / 4T + K(\text{S}\delta\delta) / 2T] \times 100、$$

$$f_{\text{PPP}} = [K(\text{T}\beta\beta) / T] \times 100、$$

$$E_{\text{PEE}} = [K(\text{S}(3\delta)) / T] \times 100、$$

$$f_{\text{PEP}} = [K(\text{S}\beta\beta) / T] \times 100、$$

假設

$$T = K(\text{T}\delta\delta) + K(\text{T}(\beta\delta)) + K(\text{S}\gamma\delta) / 4 + K(\text{S}\delta\delta) / 2 + K(\text{T}\beta\beta) + K(\text{S}\beta\delta) + K(\text{S}\beta\beta)，$$

其中 f_{EPE} 意指 EPE 三價物鏈分層 (莫耳%)，及 $K(\text{T}\delta\delta)$ 意指指定為 $\text{T}\delta\delta$ 碳的吸收峰積分之強度。

由如上得到的三價物鏈分層，依據以下式計算試樣中乙烯單位含量 (% 重量比)：

$$\text{乙烯單位含量} (\% \text{重量比})$$

(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)

$$= 28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / [28 \{ 3 f_{EEE} + 2 (f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 42 \{ 3 f_{PPP} + 2 (f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{(EPE+PEE)} \}] .$$

25℃二甲苯可溶解的分層具有本性黏度〔η〕，於四氫萘中在135℃測量者，在2.5至9.0dl/g。其〔η〕小於2.5dl/g的25℃二甲苯可溶解的分層共聚物係不適合的，因為其剛性與抗衝擊性之平衡，尤其是剛性與耐低溫抗性之平衡不佳。另一方面，其〔η〕大於9.0dl/g的25℃二甲苯可溶解的分層之共聚物亦不適合，因為二甲苯可溶解的分層以其熔融態駐留為團塊，因為介於二甲苯可溶解的與不溶的分層之間大的〔η〕差異，且其模製品將有魚眼。此外，其剛性與抗衝擊性之平衡，尤其是剛性與耐低溫抗性之平衡不佳，且其模製品將具有不佳的外觀。基於本發明共聚物的抗衝擊性與耐低溫抗性與此共聚物模製品之外觀，此共聚物中二甲苯可溶解的分層之25℃〔η〕宜在介於3.0與7.0dl/g之間。本性黏度〔η〕之測量係依據ASTMD1601。

本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物為一混合物，其中包含基本成分的丙烯均聚物與丙烯－乙烯雜排共聚物，且生產彼之方法不限於任何特定者，只要彼生產的丙烯－乙烯嵌段共聚物具有上述性質。有各種方法可供使用以生產本發明共聚物。依據本發明的方法將記述如下，可有效地製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

作具有如上所欲求性質的丙烯－乙烯嵌段共聚物。

本發明方法包含經由多階段聚合法而聚合丙烯與乙烯，此係在高立體特性催化劑系統存在下，此催化劑系統包含 (C) 固體催化劑成分而彼係形成自 (c - 1) 鎂化合物、(c - 2) 鈦化合物、(c - 3) 電子供體，及視需要地包含 (c - 4) 矽化合物，(D) 有機鋁化合物，及 (E) 供電子的化合物。

在此高立體特性催化劑系統之中，用於形成固體催化劑成分 (C) 的鎂化合物成分 (c - 1) 包括例如，通式 (I I) 之化合物：



其中 R^1 及 R^2 各自代表鹵素原子、烴基團、或 OR 基團 (其中 R 意指烴基團)，且彼可相同或不同。

在式中 (I I)，用作 R^1 及 R^2 的鹵素原子包括氯、溴，碘及氟原子。用作 R^1 及 R^2 及 R 的烴基團包括例如，帶有 1 至 12 個碳原子的烷基基團、帶有 5 至 12 個碳原子的環烷基基團、帶有 6 至 12 個碳原子的芳基基團，帶有 7 至 12 個碳原子的芳烷基基團，等。

此鎂化合物特定的實施包括烷基鎂及芳基鎂如二甲基鎂、二乙基鎂、二異丙基鎂、二丁基鎂、二己基鎂、二辛基鎂、丁基乙基鎂，聯苯基鎂、二環己基鎂，等；烷氧基鎂及芳氧基鎂如二甲氧基鎂、二乙氧基鎂、二丁氧基鎂、二己氧基鎂、二辛氧基鎂、二苯氧基鎂，二環己氧基鎂，等；烷基鹵化鎂及芳基鹵化鎂如乙基氯化鎂、丁基氯化鎂

(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)

，己基氯化鎂、異丁基氯化鎂、第三—丁基氯化鎂、苯基氯化鎂、苄基氯化鎂、乙基溴化鎂、丁基溴化鎂、苯基溴化鎂、丁基碘化鎂，等；烷氧基鹵化鎂及芳氧基鹵化鎂如丁氧基氯化鎂、環己氧基氯化鎂、苯氧基氯化鎂、乙氧基溴化鎂、丁氧基溴化鎂、乙氧基碘化鎂，等；鹵化鎂如氯化鎂、溴化鎂、碘化鎂，等。

在那些鎂化合物中，較佳者為鹵化鎂、烷氧基鎂、烷基鎂，及烷基鹵化鎂，基於聚合催化劑的活性及立體特性。

此鎂化合物可由金屬鎂而製備或自其它內含鎂的化合物製備，在生產成分 (C) 之中。製備鎂化合物之一項實施例包含將金屬鎂接觸以鹵素及含有烷氧基基團的通式 (I I I) 化合物：



其中 X 代表氫原子、鹵素原子，或帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團；M 代表硼、碳、鋁、矽或磷原子； R^3 代表帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團；m 意指 M 之價數；n 為 0 或更多之整數但少於 m；複數的 X，若有任何存在，可相同或不同；及複數的 OR^3 ，若有任何存在，可相同或不同。

在式 (I I I) 中，用於 X 及用於 R^3 的帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團包括例如，帶有 1 至 20 個碳原子的烷基基團，如甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團、正丁基基團、異丁基基團、己基基團、辛基基團，等

(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)

；帶有 5 至 20 個碳原子的環烷基基團，如環己基基團，等；帶有 2 至 20 個碳原子的烯基基團，如烯丙基基團、丙烯基基團、丁烯基基團，等；帶有 6 至 20 個碳原子的芳基基團，如苯基基團、甲苯基基團、二甲苯基基團，等；帶有 7 至 20 個碳原子的芳烷基基團，如苄基基團、苯乙基基團、3-苯基丙基基團，等。其中，較佳者為帶有 1 至 10 個碳原子的烷基基團。

另一之製備成分 (c - 1) 的實施例包含將鎂烷氧化物接觸通式 (I V) 之化合物



其中 R^4 代表帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團，且二種 OR^4 可相同或不同，而帶有鹵化物。

在式中 (I V)，作為 R^9 的帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團包括例如，帶有 1 至 20 個碳原子的烷基基團，如甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團、正丁基基團、異丁基基團、己基基團、辛基基團，等；帶有 5 至 20 個碳原子的環烷基基團，如環己基基團，等；帶有 2 至 20 個碳原子的烯基基團，如烯丙基基團、丙烯基基團、丁烯基基團，等；帶有 6 至 20 個碳原子的芳基基團，如苯基基團、甲苯基基團、二甲苯基基團，等；帶有 7 至 20 個碳原子的芳烷基基團，如苄基基團、苯乙基基團、3-苯基丙基基團，等。其中，較佳者為帶有 1 至 10 個碳原子的烷基基團。

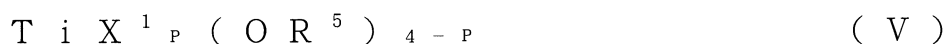
在此類方法中，鹵化物包括例如，四氯化矽、四溴化

五、發明說明 (16)

矽、四氯化錫、四溴化錫、氯化氫、等。其中，較佳者為四氯化矽。

一或更多如上的鎂化合物可用於成分 (c - 1)，單獨使用或合併使用。鎂化合物可支持在支撐物上，例如，二氧化矽、氧化鋁、聚苯乙烯或其類似者，或可合併以鹵素，等。

作為用於形成本發明中固體催化劑成分的成分 (c - 2) 的鈦化合物未特別限定，但較佳者為通式 (V) 之化合物：



在式中 (V)， X^1 代表鹵素原子，且較佳者為氯或溴原子。更佳者為氯原子。 R^5 代表烴基團，其可為飽和或不飽和，且可為線性的、分枝的或環狀的。彼可含有雜原子如硫、氮、氧、矽、磷，等。較佳者， R^5 為帶有 1 至 10 個碳原子的烴基團，具體地其中包括烷基基團、烯基基團、環烷基基團、環烯基基團、芳基基團及芳烷基基團。尤佳者為線性的或分枝的烷基基團。複數的 $-\text{OR}^5$ ，若有任何存在，可相同或不同。 R^5 特定的實施包括甲基基團、乙基基團、丙基基團、異丙基基團、丁基基團、異丁基基團、戊基基團、己基基團、庚基基團、辛基基團、癸基基團、烯丙基基團、丁烯基基團、環戊基基團、環己基基團、環己烯基、苯基基團、甲苯基基團、苄基基團、苯乙基基團，等。 p 為 0 至 4 之整數。

(V) 鈦化合物特定的實施例式包括四烷氧基鈦如四

(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)

甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦、四環己氧基鈦、四苯氧基鈦，等；四鹵化鈦如四氯化鈦、四溴化鈦、四碘化鈦，等；單烷氧基三鹵化鈦如甲氧基三氯化鈦、乙氧基三氯化鈦、丙氧基三氯化鈦、正丁氧基三氯化鈦、乙氧基三溴化鈦，等；二烷氧基二鹵化鈦如二甲氧基二氯化鈦、二乙氧基二氯化鈦、二丙氧基二氯化鈦、二—正丁氧基二氯化鈦、二乙氧基二溴化鈦，等；三烷氧基單鹵化鈦如三甲氧基氯化鈦、三乙氧基氯化鈦、三丙氧基氯化鈦、三—正丁氧基氯化鈦，等。其中，較佳者為高一鹵素鈦化合物，且尤佳者為四氯化鈦。可使用一或更多的此類鈦化合物，單獨使用或合併使用。

用於形成本發明中固體催化劑成分 (c - 3) 的電子供體包括例如，內含氧的電子供體如醇類、酚類、酮類、醛類、有機酸類、有機酸或無機酸之酯類，也包括醚類而其中包括單醚二醚類、聚醚，等；且其中內含氮的電子供體如氨水、胺類、腈類、異氰酸酯，等。其中，較佳有為聚碳酸酯，且更佳者為芳香族二羧酸之單酯類及／或二酯。

在芳香族二羧酸之單酯類及／或二酯類中，較佳者為那些其中酯類部分之中的有機基團為線性的、分枝的或環狀的脂肪族烴基團。

較佳的化合物特定的實施例為下列的二烷基酯類：鄰苯二甲酸、萘 - 1，2 - 二羧酸、萘 - 2，3 - 二羧酸、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

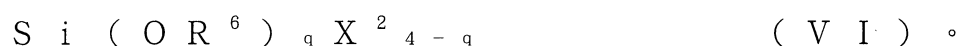
線

五、發明說明 (18)

5, 6, 7, 8 - 四氫萘 - 1, 2 - 二羧酸、5, 6, 7, 8 - 四氫萘 - 2, 3 - 二羧酸、氫茛 - 4, 5 - 二羧酸、氫茛 - 5, 6 - 二羧酸，等，其中烷基基團可為任何的甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三 - 丁基、正戊基、1 - 甲基丁基、2 - 甲基丁基、3 - 甲基丁基、1, 1 - 二甲基丙基、1 - 甲基戊基、2 - 甲基戊基、3 - 甲基戊基、4 - 甲基戊基、1 - 乙基丁基、2 - 乙基丁基、3 - 乙基丁基、正 - 己基、環己基、正 - 庚基、正 - 辛基、正 - 壬基、2 - 甲基己基、3 - 甲基己基、4 - 甲基己基、2 - 乙基己基、3 - 乙基己基、4 - 乙基己基、2 - 甲基戊基、3 - 甲基戊基、2 - 乙基戊基、及 3 - 乙基戊基基團。其中，較佳者為二酞酸酯，其中包括，例如，二 - 正丁基酞酸酯、二異丁基酞酸酯、酞酸二 - 正 - 庚醇酯、等。

一或更多的此類化合物可用於成分 (c - 3)，單獨使用或合併使用。

用以形成固體催化劑成分用於本發明中的，矽化合物視需要地用於成分 (c - 4)。矽化合物較佳的實施例為通式 (V I) 之化合物：



使用此矽化合物，可改進催化劑的活性及立體特性將，且此外，可降低所製作的聚合物中細微粉末之含量。

在式 (V I) 中， X^2 代表鹵素原子，且較佳者為氯或溴原子，更佳者為氯原子。 R^6 代表烴基團，其可為飽和或

(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)

不飽和，且可為線性的、分枝的或環狀的。彼可含有雜原子如硫、氮、氧、矽、磷，等。較佳者， R^6 為帶有 1 至 10 個碳原子的烴基團，具體地為烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基或芳烷基基團。複數的 $-OR^6$ ，若有任何存在，可相同或不同。 R^6 特定的實施包括甲基基團、乙基基團、丙基基團、異丙基基團、丁基基團、異丁基基團、戊基基團、己基基團、庚基基團、辛基基團、癸基基團、烯丙基基團、丁烯基基團、環戊基基團、環己基基團、環己烯基基團、苯基基團、甲苯基基團、苄基基團、苯乙基基團，等。 q 為 0 至 3 之整數。

式 (VI) 之矽化合物特定的實施包括四氯化矽、甲氧基三氯矽烷、二甲氧基二氯矽烷、三甲氧基氯矽烷、乙氧基三氯矽烷、二乙氧基二氯矽烷、三乙氧基氯矽烷、丙氧基三氯矽烷、二丙氧基二氯矽烷、三丙氧基氯矽烷，等。在那些之中，尤佳者為四氯化矽。可使用一或更多的此類矽化合物，單獨使用或合併使用。

雖然未特別限定，在此用於本發明中的高立體特性催化劑系統之中成分 (D) 較佳者為那些其中內含下列任何者：有機鋁化合物為烷基基團、鹵素原子、氫原子、及烷氧基基團，與鋁噁烷 (aluminoxane)。具體地，彼包括三烷基鋁如三甲基鋁、三乙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三辛基鋁，等；二烷基單鹵化鋁如二乙基鋁單氯化物、二異丙基鋁單氯化物、二異丁基鋁單氯化物，二辛基鋁單氯化物，等；烷基鋁倍半鹵化物如乙基鋁倍半氯化物，等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

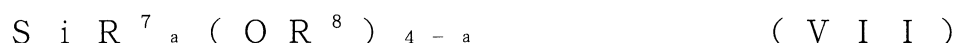
五、發明說明 (20)

；線性的鋁噁烷如甲基鋁噁烷，等。在那些有機鋁化合物中，較佳者為帶有較低烷基基團的三烷基鋁而其中烷基基團各自帶有 1 至 5 個碳原子；

且尤佳者為三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、及三異丁基鋁。

一或更多的此類有機鋁化合物可用於成分 (D)，單獨使用或合併使用。

在此高立體特性催化劑系統之中作為成分 (E) 的供電子的化合物彼較佳的實施例為通式 (V I I) 的有機矽之化合物：



在式 (V I I) 中， R^7 代表帶有 1 至 20 個碳原子的烴基團，其可為線性的、分枝的或環狀的。彼包括例如，烷基基團、環烷基基團、烯基基團、環烯基基團、芳基基團、芳烷基基團，等。 R^8 代表帶有 1 至 4 個碳原子的烴基團，其可為線性的或分枝的。彼包括例如，甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團，等。 a 為 1 至 3 之整數。複數的 R^7 ，若有任何存在，可相同或不同，或可相互鍵結而形成環結構。複數的 $-\text{O R}^8$ ，若有任何存在，可能相同或不同。

式 (V I I) 有機矽之化合物之實施包括烷基烷氧基矽烷如甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、第三-丁基三甲氧基矽烷，賽基 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

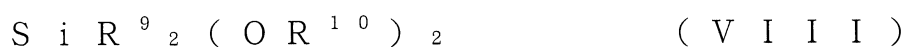
訂

線

五、發明說明 (21)

hexyl) 三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、第三-丁基三乙氧基矽烷，賽基 (hexyl) 三乙氧基矽烷，丙基三丙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷，二異丙基二甲氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、二-第三-丁基二甲氧基矽烷，乙基甲基二甲氧基矽烷、第三-丁基甲基二甲氧基矽烷，三甲基甲氧基矽烷、三乙基甲氧基矽烷、三丙基甲氧基矽烷、三異丙基甲氧基矽烷，三丁基甲氧基矽烷，等；環烷基烷氧基矽烷如環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷，環己基三甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷，二環己基二甲氧基矽烷，等；苯基烷基烷氧基矽烷如苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、聯苯基二甲氧基矽烷，等。彼進一步的包括環戊基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、第三-丁基環戊基二甲氧基矽烷、第三-丁基環己基二甲氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、1, 1-二甲氧基-2, 6-二甲基-1-矽環己烷，等。

用於本發明中的有機矽化合物尤佳的實施例為由以下通式 (V I I I) 代表者：



在式中 (V I I I)， R^9 代表分枝的鏈烴或帶有 1 至 20 個碳原子的飽和環烴基團，較佳者為帶有 1 至 20 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 (22)

碳原子的第三－烷基或環烷基基團。R¹⁰代表線性的或分枝的帶有1至4個碳原子的鏈烴基團，較佳者為甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團，等。二種R⁹可相同或不同，或可相互鍵結以形成環結構。二種－OR¹⁰可相同或不同。

式(VIII)之有機矽化合物包括，例如二環戊基二甲氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、二－第三－丁基二甲氧基矽烷、第三－丁基環戊基二甲氧基矽烷、第三－丁基環己基二甲氧基矽烷、環戊基賽基(thexyl)二甲氧基矽烷、環己基賽基(thexyl)二甲氧基矽烷、環己基環戊基二甲氧基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、二環己基二乙氧基矽烷、二－第三－丁基二乙氧基矽烷、第三－丁基環戊基二乙氧基矽烷、第三－丁基環己基二乙氧基矽烷、環戊基賽基(thexyl)二乙氧基矽烷、環己基賽基(thexyl)二乙氧基矽烷、環己基環戊基二乙氧基矽烷、1,1-二甲氧基-2,6-二甲基-1-矽環己烷，等。

在本發明中，一或更多的此類供電子的化合物可用於成分(E)，單獨使用或合併使用。

為製備用於本發明中的此高立體特性催化劑系統之中的固體催化劑成分(C)，可以任何通常的方法相互接觸鎂化合物(c-1)、鈦化合物(c-2)、電子供體(c-3)及視需要地矽化合物(c-4)，且未特別限定接觸之順序。例如，可在惰性溶劑存在下將成分相互接觸，例如，在烴中；或彼可先稀釋以惰性溶劑例如烴，且之

(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)

後使彼相互接觸。此惰性溶劑包括例如，脂肪族的烴及脂環族烴如辛烷、癸烷、乙基環己烷，等，及其混合物。

在此反應中，所使用鈦化合物之用量一般落在介於 0 . 5 及 1 0 0 莫耳之間，但較佳者介於 1 與 5 0 莫耳之間，相對於一莫耳在參與反應的鎂化合物之中的鎂。若此莫耳比超出所定義的範圍，所製備的催化劑的活性將不佳。反應中電子供體的用量一般落在介於 0 . 0 1 及 1 0 莫耳之間，但較佳者介於 0 . 0 5 與 1 . 0 莫耳之間，相對於一莫耳在參與反應的鎂化合物之中的鎂。若此莫耳比超出所定義的範圍，所製備的催化劑的活性及立體特性將不佳。

用量矽化合物，若有使用，一般可落在介於 0 . 0 0 1 與 1 0 0 莫耳之間，但較佳者介於 0 . 0 0 5 與 5 . 0 莫耳之間，相對於一莫耳在參與反應的鎂化合物之中的鎂。若此莫耳比超出所定義的範圍，所製備的催化劑的活性及立體特性不能充分改進，且此外，所製作的聚合物中細微粉末之含量將增加。

為製備用於本發明中的固體催化劑成分，將所有化合物 (c - 1) 至 (c - 4) 同時相互接觸，而溫度在介於 1 0 0 與 1 5 0 °C 之間，較佳者介於 1 0 5 與 1 4 0 °C 之間。若其化合物相互接觸的溫度超出所定義的範圍，所製備的催化劑的活性及立體特性不能令人滿意地改進。此化合物相互接觸之時間一般在介於 1 分鐘與 2 4 小時之間，較佳者介於 1 0 分鐘與 6 小時之間。接觸反應之壓力可變

(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)

化，取決於溶劑之類型，若使用溶劑，且取決於化合物相互接觸的溫度，但一般可落在介於 0 與 5 M P a • G 之間，較佳者介於 0 與 1 M P a • G 之間。於接觸操作期間，宜搖動相互接觸的化合物，以確保均勻接觸及高接觸效率。

彼亦令人滿意使鈦化合物與其它化合物重覆地接觸兩次或更多次，從而使鈦化合物可完全支持在用作為催化劑載體的鎂化合物上。

若有使用溶劑，在接觸操作中溶劑之用量一般可至高達 5 0 0 0 毫升，較佳者介於 1 0 與 1 0 0 0 毫升之間，相對於一莫耳的鈦化合物。若所使用溶劑比例超出所定義的範圍，將不能執行均勻接觸或，如情況許可，將有低的接觸效率。

其係令人滿意的，將經由如上接觸操作所製備的固體催化劑成分，以惰性溶劑作清洗，而溫度一般在介於 1 0 0 與 1 5 0 °C 之間，較佳者介於 1 2 0 與 1 4 0 °C 之間。若清洗溫度超出所定義的範圍，所製備的催化劑的活性及立體特性不能完全改進。此惰性溶劑包括例如，脂肪族的烴如辛烷、癸烷，等；脂環族烴如甲基環己烷、乙基環己烷，等；芳香族烴如甲苯、二甲苯，等；鹵烴如四氯乙烷、氯氟烴，等；及其混合物。其中，較佳者為脂肪族的烴。

此清洗方法未特別限定，其較佳者為傾析、過濾或其類似者。所使用惰性溶劑之用量、清洗時間、及重複清洗

(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)

之數目亦未特別定義。例如，在一項清洗操作中，使用 1 0 0 至 1 0 0 0 0 0 毫升、宜在 1 0 0 0 至 5 0 0 0 0 毫升的溶劑，相對於所使用一莫耳的鎂化合物。一般而言，一次清洗操作費時 1 分鐘至 2 4 小時，宜在 1 0 分鐘至 6 小時。若使用的清洗溶劑之用量及清洗時間超出所定義的範圍，所製備的固體催化劑成分將會清洗不充分。

清洗操作之壓力將變化，取決於使用的溶劑之類型與清洗溫度，但一般可落在介於 0 與 5 M P a • G 之間，較佳者介於 0 與 1 M P a • G 之間。於清洗操作期間，宜搖動此系統以使確保均勻清洗及高清洗效率。

較佳者，重覆清洗至少五次以確保適合的結果。

此製備的固體催化劑成分可乾燥儲存在惰性氣體之中，或在惰性溶劑之中，例如烴，等。

在本發明中，用於聚合的催化劑成分之用量未特別限定。例如，一般可使用固體催化劑成分 (C) 其含量在 0 . 0 0 0 0 5 至 1 毫莫耳，就其中鈦原子計，以每一公升的反應容量計；且有機鋁化合物 (D) 之用量可控制使鋁／鈦原子比例一般落在介於 1 與 1 0 0 0 之間，較佳者介於 1 0 與 5 0 0 之間。若原子比例超出所定義的範圍，催化劑活性將會低。成分 (E) 供電子的化合物之用量可控制使供電子的化合物 (E) ／有機鋁化合物 (D) 之此莫耳比一般落在介於 0 . 0 0 1 與 5 . 0 之間，較佳者介於 0 . 0 1 與 2 . 0 之間，更佳者介於 0 . 0 5 與 1 . 0 之間。若此莫耳比超出所定義的範圍，催化劑的活性及立

(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)

體特性將不佳。然而，當其中單體係在催化劑系統存在下預聚合的，此莫耳比可小於所定義的範圍。

針對生產本發明嵌段共聚物的丙烯－乙烯嵌段共聚合，若有需求，可在最終的單體聚合之前將丙烯先作預聚合。此係用以確保所使用聚合催化劑的活性，且確保所製作的嵌段共聚物的立體特性，且用以降低彼可形成於共聚合期間的細微粉狀聚合物產物之含量。例如，丙烯係在一催化劑存在下作預聚合，而此催化劑係由預先決定的比例摻合固體催化劑成分（C），有機鋁化合物（D）及視需要地供電子的化合物（E）而已製備者，預聚合溫度一般介於1與100℃之間，且壓力一般在通常的壓力與5 MPa·G左右之間，且之後，在所生成的預聚物勻成分（D）及（E）存在下，將丙烯與乙烯作最終聚合。

在生產本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物之方法中，丙烯與乙烯係在多階段聚合模式之中於高立體特性催化劑系統存在下作聚合，而此催化劑系統係已用上述的方法製備者；或在如上預聚合產物及成分（D）與（E）存在下作聚合。在後者案例中，使用預聚合產物，此預聚合產物及成分（D）與（E）形成高立體特性催化劑系統。

在多階段聚合之方法中，較佳者，丙烯均聚物係在前階段中製作且丙烯－乙烯雜排共聚物係在後階段中製作。在此方法中，若進一步須要，各階段中可包含二個或更多聚合步驟。尤其，宜使生產丙烯均聚物的前階段包含二個或更多聚合步驟。針對此方法，多階段聚合可在一個且相

（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)

同的聚合反應器中以批式執行；或可在二個或更多不同之聚合反應器中連續地執行。

針對此方法，未特別限定聚合模式，可使用任何的氣相聚合、淤漿聚合、整體聚合、溶液聚合，等。如情況許可，在此方法中可合併二個或更多不同之聚合模式。例如，淤漿聚合可合併以氣相聚合；或整體聚合可合併以氣相聚合。

在此記述聚合條件。當在前聚合階段之中製備丙烯均聚物，係以上述的催化劑系統將丙烯聚合，而將催化劑系統引入彼的溫度介於 0 與 200 °C 左右之間，較佳者介於 30 與 100 °C 左右之間，且壓力在介於一大氣壓下與 10 MPa · G 左右之間，較佳者介於 0.2 與 7 MPa · G 左右之間。

為控制所製作的均聚物之分子量，可將分子量控制藥劑如氫引入聚合系統中。若有需求，可將聚合催化劑與烯烴如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯，等作預聚合。

當在後聚合階段之中製備丙烯-乙烯雜排共聚物，係於前階段中已製備的內含催化劑的丙烯均聚物存在下將丙烯與乙烯共聚合。一般而言，係直接的接在前階段丙烯聚合之後作丙烯-乙烯共聚合。針對共聚合，將丙烯與乙烯的混合氣體引入此系統中，其溫度較佳者係介於 0 與 200 °C 之間，更佳者介於 30 與 100 °C 之間，且壓力一般可落在介於一大氣壓下與 10 MPa · G 之間，較佳者介於 0.2 與 7 MPa · G 左右之間。若有需求，可將

(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)

分子量控制藥劑如氫引入共聚合系統中，以控制在所製作的丙烯－乙烯雜排共聚物之分子量。

經由變化引入此系統中丙烯與乙烯的混合氣體的摻合比例，可控制在所製作的丙烯－乙烯雜排共聚物中的乙烯單位含量。丙烯－乙烯雜排共聚物的共聚合比例，可經由變化聚合時間及聚合壓力而加以控制。

圖 1 為一項生產一種本發明丙烯－乙烯嵌段共聚物之方法實施例的流程圖。

在上述方法中得到的本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物，具有良好的耐熱性及收縮抗性，且可模製為大尺寸吹塑製品而彼具有良好平衡的剛性與抗衝擊性，尤其是良好平衡的剛性與耐低溫抗性。

本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物可為一混合物，而彼之製備可經由摻合丙烯均聚物與丙烯－乙烯雜排共聚物，而以該方式生成的混合物可具有上述的性質。

本發明樹脂組成物不可或缺地包含上述的本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物，及抗氧化劑與成核劑。

針對抗氧化劑，較佳者為酚系抗氧化劑，內含磷的抗氧化劑，等。

任何已知的酚系抗氧化劑可供使用在此，其中包括例如，2，6－二－第三－丁基－4－甲基酚、2，6－二－第三－丁基－4－乙基酚、2，6－二環己基－4－甲基酚、2，6－二異丙基－4－乙基酚、2，6－二－第三－戊基－4－甲基酚、2，6－二－第三－辛基－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 (29)

正丙基酚、2, 6-二環己基-4-正辛基酚、2-異丙基-4-甲基-6-第三-丁基酚、2-第三-丁基-2-乙基-6-第三-辛基酚、2-異丁基-4-乙基-6-第三-己基酚、2-環己基-4-正丁基-6-異丙基酚、d 1- α -生育酚、第三-丁基氫醌、2, 2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三-丁基酚)、4, 4'-丁二烯雙(3-甲基-6-第三-丁基酚)、4, 4'-硫雙(3-甲基-6-第三-丁基酚)、2, 2'-硫雙(4-甲基-6-第三-丁基酚)、4, 4'-亞甲基雙(2, 6-二-第三-丁基酚)、2, 2'-亞甲基雙〔6-(1-甲基環己基)-對甲酚〕、2, 2'-亞乙基雙(2, 4-二-第三-丁基酚)、2, 2'-丁二烯雙(2-第三-丁基-4-甲基酚)、1, 1, 3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三-丁基苯基)丁烷、三甘醇-雙〔3-(3-第三-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、1, 6-己二醇-雙〔3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、2, 2-硫二伸乙基雙〔3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、N, N'-六亞甲基雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基-氫肉桂醯胺)、二乙基3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苄基膦酸鹽、1, 3, 5-三(2, 6-二甲基-3-羥基-4-第三-丁基苄基)異三聚氰酸酯、1, 3, 5-三〔(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基乙基〕異三聚氰酸酯、三(4-第

(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)

三－丁基－2，6－二甲基－3－羥基苄基）異三聚氰酸酯、2，4－雙（正辛基硫）－6－（4－羥基－3，5－二－第三－丁基苯胺基）－1，3，5－三嗪、四〔亞甲基－3－（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基）丙酸酯〕甲烷、雙（乙基3，5－二－第三－丁基－4－羥基苄基膦酸）鈣、雙（乙基3，5－二－第三－丁基－4－羥基苄基膦酸）鎳、乙二醇雙〔3，3－雙（3－第三－丁基－4－羥基苯基）丁酸酯〕、N，N'－雙〔（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基）丙醯基〕肼、2，2'－草醯胺基雙〔乙基3－（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基）丙酸酯〕、2，2'－亞甲基雙（4－甲基－6－第三－丁基酚）對苯二甲酸酯、1，3，5－三甲基－2，4，6－三（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苄基）苯、3，9－雙〔1，1－二甲基－2－〔β－（3－第三－丁基－4－羥基－5－甲基苯基）丙醯氧基〕乙基〕－2，4，8，10－四氧雜螺〔5，5〕十一烷、2，2－雙〔4－（2－（3，5－二－第三－丁基－4－羥基氫桂皮醯基氧基））乙氧基苯基〕丙烷，烷基β－（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基）丙酸酯、正－十八碳烷基β－（4－羥基－3，5－二－第三－丁基苯基）丙酸酯、丁酸酯化羥基甲苯，等。

在那些化合物中，較佳者為2，6－二－第三－丁基－4－甲基酚，三甘醇－雙〔3－（3－第三－丁基－5－甲基－4－羥基苯基）丙酸酯〕、1，6－己二醇－雙

（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)

〔 3 - (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯 〕、 2 , 2 - 硫二仲乙基雙〔 3 - (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯 〕、 N , N' - 六亞甲基雙 (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 氫肉桂醯胺) 、 二乙基 3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基膦酸鹽、 1 , 3 , 5 - 三 (2 , 6 - 二甲基 - 3 - 羥基 - 4 - 第三 - 丁基苄基) 異三聚氰酸酯、 1 , 3 , 5 - 三〔 (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙醯氧基乙基 〕異三聚氰酸酯、 三 (4 - 第三 - 丁基 - 2 , 6 - 二甲基 - 3 - 羥基苄基) 異三聚氰酸酯、 2 , 4 - 雙 (正辛基硫) - 6 - (4 - 羥基 - 3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基苯胺基) - 1 , 3 , 5 - 三嗪、 四〔亞甲基 - 3 - (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯〕甲烷、 雙 (乙基 3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基膦酸) 鈣、 雙 (乙基 3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基膦酸) 鎳、 乙二醇雙〔 3 , 3 - 雙 (3 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丁酸鹽 〕、 N , N' - 雙〔 (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙醯基 〕肼、 2 , 2' - 草醯胺基雙〔乙基 3 - (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯〕、 2 , 2' - 亞甲基雙 (4 - 甲基 - 6 - 第三 - 丁基酚) 對苯二甲酸酯、 1 , 3 , 5 - 三甲基 - 2 , 4 , 6 - 三 (3 , 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 苯、 3 , 9 - 雙〔 1 , 1 - 二甲基 - 2 - { β - (3 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丙醯氧基 } 乙基 〕 - 2 , 4 , 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

， 10 - 四氧雜螺〔 5， 5 〕十一烷、 2， 2 - 雙〔 4 - (2 - (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基氫桂皮醯基氧基)) 乙氧基苯基 〕丙烷， 烷基 β - (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯、正 - 十八碳烷基 β - (4 - 羥基 - 3， 5 - 二 - 第三 - 丁基苯基) 丙酸酯、丁酸酯化羥基甲苯，等。

在烷基 β - (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯類中，烷基部分宜最多帶有 18 個碳原子。

用於本發明中更佳的酚系抗氧化劑為 2， 6 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 甲基酚、四〔亞甲基 - 3 - (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯〕甲烷、雙(乙基 3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基膦酸)鈣、雙(乙基 3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基膦酸)鎳、乙二醇雙〔 3， 5 - 雙(4 - 羥基 - 3 - 第三 - 丁基苯基) 丁酸鹽〕、N， N' - 雙〔 (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙醯基 〕肼、 2， 2' - 草醯胺基雙〔乙基 - 3 - (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯〕、 2， 2' - 亞甲基雙(4 - 甲基 - 6 - 第三 - 丁基酚) 對苯二甲酸酯、 1， 3， 5 - 三甲基 - 2， 4， 6 - 三(3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苄基) 苯、 3， 9 - 雙〔 1， 1 - 二甲基 - 2 - { β - 3 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丙醯氧基乙基 〕 - 2， 4， 8， 10 - 四氧雜螺〔 5， 5 〕十一烷、 1， 3， 5 - 三〔 (3， 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙醯氧

(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)

基乙基〕異三聚氰酸酯、2，2-雙〔4-(2-(3，5-二-第三-丁基-4-羥基氫桂皮醯基氧基))乙氧基苯基〕丙烷、正-十八碳烷基β-(4-羥基-3，5-二-第三-丁基苯基)丙酸酯、丁酸酯化羥基甲苯，等。

任何已知的內含磷的抗氧化劑可使用在此，其中包括例如，三辛基亞磷酸鹽、三月桂基亞磷酸鹽、十三碳烷基亞磷酸鹽、辛基聯苯基亞磷酸鹽、三(2，4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸鹽、苯基亞磷酸鹽、三(丁氧基乙基)亞磷酸鹽、三(壬基苯基)亞磷酸鹽、二硬脂基異戊四醇二亞磷酸鹽、四(十三碳烷基)-1，1，3-三(2-甲基-5-第三-丁基-4-羥基苯基)丁烷二亞磷酸鹽、四(混合的C₁₂-C₁₅烷基)-4，4'-亞異丙基聯苯基二亞磷酸鹽、四(十三碳烷基)-4，4'-丁二烯雙(3-甲基-6-第三-丁基酚)二亞磷酸鹽、三(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)亞磷酸鹽、三(單/二-混合的壬基苯基)亞磷酸鹽，氫化4，4'-亞異丙基二酚聚亞磷酸鹽、雙(辛基苯基-雙〔4，4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三-丁基苯基)〕-1，6-己二醇二亞磷酸鹽、苯基-4，4'-亞異丙基二酚-異戊四醇二亞磷酸鹽、三〔4，4'-亞異丙基雙(2-第三-丁基酚)〕亞磷酸鹽、苯基二異癸基亞磷酸鹽、二(壬基苯基)異戊四醇二亞磷酸鹽、三(1，3-二硬脂醯基氧基異丙基)亞磷酸鹽、4，4'-亞異丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

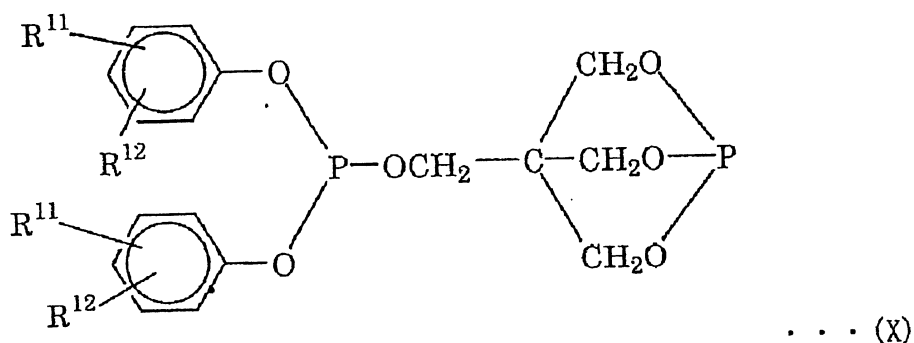
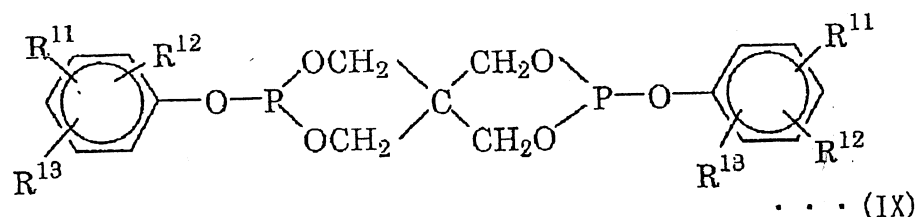
線

五、發明說明 (34)

基雙 (2 - 第三 - 丁基酚) - 二 (壬基苯基) 亞磷酸鹽、
9, 10 - 二氫 - 9 - 氧雜 - 9 - 氧雜 - 10 - 磷菲 -
10 - 氧化物、4, 4' - 丁二烯雙 (3 - 甲基 - 6 - 第
三 - 丁基苯基 - 二 - 十三碳烷基亞磷酸鹽) , 等。

雙 (二烷基苯基) 異戊四醇二亞磷酸鹽用作為內含磷
的抗氧化劑且在此可使用者可為任何的那些以下通式 (

I X) 螺型或那些以下通式 (X) 籠型。一般而言, 那些
型態的亞磷酸鹽係為其異構物形式之混合物, 基於生產彼
的原因。



在此類之中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 各自代表氫原子,
或帶有 1 至 9 個碳原子的烷基基團, 較佳者為分枝的烷基
基團, 更佳者為第三 - 丁基基團。最佳地, 此取代基係在
在苯基基團上的 2 -、4 - 及 6 - 位置。在此使用較佳的
亞磷酸鹽為雙 (2, 4 - 二 - 第三 - 丁基苯基) 異戊四醇
二亞磷酸鹽, 及雙 (2, 6 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

苯基) 異戊四醇二亞磷酸鹽，與次膦酸 (phosphonite) 而將碳與磷原子直接的相互鍵結，如四 (2 , 4 - 二 - 第三 - 丁基苯基) - 4 , 4 ' - 伸聯苯基二 (次膦酸) (phosphonite) ，等。

在本發明中，可使用一或更多的上述的酚系抗氧化劑，單獨使用或合併使用；且亦可使用一或更多的上述的內含磷的抗氧化劑，單獨使用或合併使用。然而，較佳者，至少一種酚系抗氧化劑係合併以至少一種內含磷的抗氧化劑。

在本發明樹脂組成物中抗氧化劑的用量未特別限定，其變化亦取決於組成不同之條件，但在樹脂組成物中酚系抗氧化劑與內含磷的抗氧化劑之總量一般至少在 1 5 0 0 p p m ，以其中丙烯 - 乙烯嵌段共聚物之重量計。若用量小於 1 5 0 0 p p m 重量比，吹模成形樹脂組成物之可再利用性將會不佳且其生產率將因此較低；但若彼太高，模製物品將褪色或抗氧化劑將自其表面流出。據此，加入抗氧化劑用量較佳的範圍在介於 2 0 0 0 及 6 0 0 0 p p m 重量比之間，更佳者介於 2 5 0 0 及 4 5 0 0 p p m 重量比之間。

加入丙烯 - 乙烯嵌段共聚物中酚系抗氧化劑之用量一般可至少在 5 0 0 p p m 重量比，宜在 1 0 0 0 至 5 0 0 0 p p m 重量比，更佳者在 1 5 0 0 至 3 0 0 0 p p m 重量比；且所加入內含磷的抗氧化劑之用量一般可至少在 5 0 0 p p m 重量比，宜在 1 0 0 0 至 5 0 0 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

p p m 重量比，更佳者在 1 5 0 0 至 3 0 0 0 p p m 重量比。

酚系抗氧化劑與內含磷的抗氧化劑的摻合比例宜在介於 1 / 5 與 5 / 1 之間，更佳者介於 1 / 3 與 3 / 1 之間，進一步更佳者介於 1 / 2 與 2 / 1 之重量之間。若酚系抗氧化劑與內含磷的抗氧化劑的摻合比例超出此較佳的範圍，吹模成形樹脂組成物之可再利用性將不佳。

在本發明中，任何其它抗氧化劑可與上述的酚系抗氧化劑及內含磷的抗氧化劑使用。在此案例中，所有加入丙烯－乙烯嵌段共聚物中的抗氧化劑之總量將一般至少在

1 6 0 0 p p m 重量比，宜在 2 1 0 0 至 1 0 0 0 0

p p m 重量比，更佳者在 2 6 0 0 至 4 5 0 0 p p m 重量比，以共聚物計。亦在此案例中，其係令人滿意的使酚系抗氧化劑與內含磷的抗氧化劑的摻合比例在如上定義範圍之中。

除了酚系抗氧化劑與內含磷的抗氧化劑之外，較佳的抗氧化劑為硫醚抗氧化劑。

在此可使用任何已知的硫醚抗氧化劑，其中包括例如，二月桂基－、二肉豆蔻基－、二硬脂基－及其類似者的二烷基硫二丙酸酯，及聚醇（例如，甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、異戊四醇、三羥乙基異三聚氰酸酯）下列的酯類：丁基－、辛基－、月桂基－、硬脂基及其類似者、烷基硫丙酸（例如，異戊四醇四月桂基硫丙酸酯）。具體地，彼包括二月桂基硫二丙酸酯、二肉豆蔻基硫二丙

（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)

酸酯、二硬脂基硫二丙酸酯、月桂基硬脂基硫二丙酸酯、二硬脂基硫二丁酸酯，等。

在此可使用一或更多的此類硫醚抗氧化劑，單獨使用或合併使用。

在本發明樹脂組成物中其它必不可少的成分為成核劑，彼為一物質，其具有能力可使丙烯－乙烯嵌段共聚物在組成物中成核。用於一般的聚丙烯樹脂的任何慣常的成核劑可在此使用，而無限制，目前彼可立即引發丙烯－乙烯嵌段共聚物的結晶核，從而降低過度冷卻之程度，彼為共聚物結晶所必須者，不妨礙共聚物的物理性質。此類型成核劑包括例如，高熔點聚合物、有機羧酸金屬鹽類或其金屬鹽類、有機磷酸化合物或其金屬鹽類、二亞苳基山梨糖醇類、松香酸類的局部金屬鹽類、細微無機顆粒、醯亞胺類、醯胺類、喹吡啶酮類、醌類、及其混合物。

其中，較佳者為高熔點聚合物、有機羧酸類的金屬鹽類、細微無機顆粒、有機磷酸類的金屬鹽類、及二亞苳基山梨糖醇類。

在此可使用的高熔點聚合物包括例如，聚烯烴如聚乙烯、聚丙烯，等；聚乙烯基環烷如聚乙烯基環己烷、聚乙烯基環戊烷，等；與聚－3－甲基戊烯－1、聚－3－甲基丁烯－1、聚烯基矽烷，等。

有機羧酸類的金屬鹽類包括例如，苯甲酸鋁、對－第三－苯甲酸丁鋁、己二酸鈉、噻吩羧酸鈉、吡咯羧酸鈉，等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

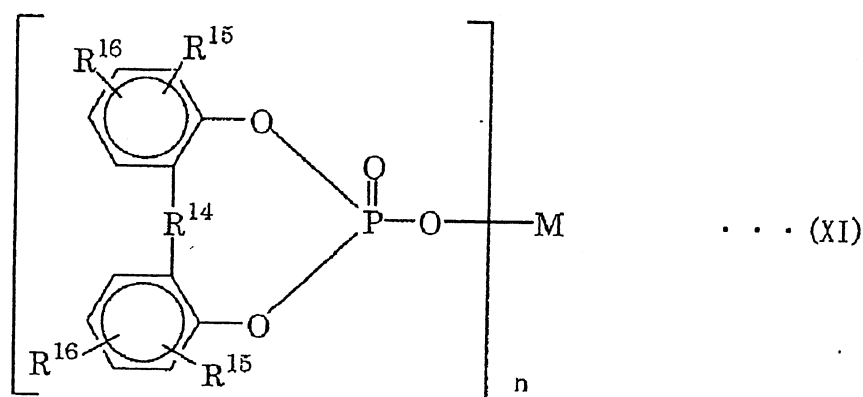
訂

線

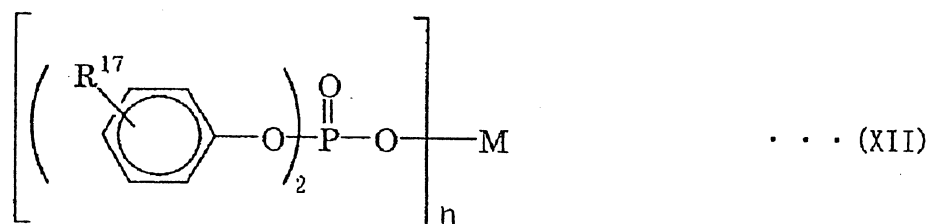
五、發明說明 (38)

在此可使用的細微無機顆粒之實施例為滑石粉、黏土、雲母、石棉、玻璃薄片、玻璃珠、矽酸鈣、膠嶺石、膨潤土、石墨、鋁粉末、氧化鋁、二氧化矽、矽藻土、氧化鈦、氧化鎂、浮石粉末、浮石球、氫氧化鋁、氫氧化鎂、鹼性的碳酸鎂、白雲石、硫酸鈣、鈦酸鉀、硫酸鋇、亞硫酸鈣、硫化鋁，等。

有機磷酸類的金屬鹽類包括例如，通式 (X I) 之化合物：



其中 R^{14} 代表氧或硫原子，或帶有 1 至 10 個碳原子的烴基團； R^{15} 及 R^{16} 各自代表氫原子，或帶有 1 至 10 個碳原子的烴基團； R^{15} 及 R^{16} 可相同或不同，且各 R^{15} 、各 R^{16} ，或 R^{15} 與 R^{16} 可相互鍵結以形成環結構； M 代表單一至三價金屬原子；且 n 意指 1 至 3 之整數；及通式 (X I I) 之化合物：



其中 R^{17} 代表氫原子，或帶有 1 至 10 個碳原子的烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

基團；M代表單一至三價金屬原子；且n意指1至3之整數。

式(XI)化合物之實施例為2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鋰、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鋰、2,2'-亞乙基雙(4-異丙基-6-第三-丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三-丁基苯基)磷酸鋰、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三-丁基苯基)磷酸鋰、雙〔2,2'-硫雙(4-甲基-6-第三-丁基苯基)磷酸〕鈣、雙〔2,2'-硫雙(4-乙基-6-第三-丁基苯基)磷酸〕鈣、雙〔2,2'-硫雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸〕鈣、雙〔2,2'-硫雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸〕鎂、雙〔2,2'-硫雙(4-第三-辛基苯基)磷酸〕鎂、2,2'-丁二烯雙(4,6-二甲基苯基)磷酸鈉、2,2'-丁二烯雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-第三-辛基亞甲基雙(4,6-二甲基苯基)磷酸鈉、2,2'-第三-辛基亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸鈉、雙〔2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸〕鈣、雙〔2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)磷酸〕鎂、雙〔2,2'-亞甲基雙(4,6-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

— 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鋇、2, 2' — 亞甲基雙 (4 — 甲基 — 6 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鈉、2, 2' — 亞甲基雙 (4 — 乙基 — 6 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鈉、(4, 4' — 二甲基 — 5, 6' — 二 — 第三 — 丁基 — 2, 2' — 聯苯) 磷酸鈉、雙 [(4, 4' — 二甲基 — 6, 6' — 二 — 第三 — 丁基 — 2, 2' — 聯苯) 磷酸] 鈣、2, 2' — 亞乙基雙 (4 — 正丁基 — 6 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鈉、2, 2' — 亞甲基雙 (4, 6 — 二甲基苯基) 磷酸鈉、2, 2' — 亞甲基雙 (4, 6 — 二乙基苯基) 磷酸鈉、2, 2' — 亞乙基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鉀、雙 [2, 2' — 亞乙基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鈣、雙 [2, 2' — 亞乙基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鎂、雙 [2, 2' — 亞乙基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鋇、三 [2, 2' — 亞甲基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鋁、三 [2, 2' — 亞乙基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鋁、等。其中，尤佳者為 2, 2' — 亞甲基雙 (4, 6 — 二 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鈉。式 (X I I) 化合物之實施例為雙 (4 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鈉、雙 (4 — 甲基苯基) 磷酸鈉、雙 (4 — 乙基苯基) 磷酸鈉、雙 (4 — 異丙基苯基) 磷酸鈉、雙 (4 — 第三 — 辛基苯基) 磷酸鈉、雙 (4 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鉀、雙 [雙 (4 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鈣、雙 [雙 (4 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸] 鎂、雙 (4 — 第三 — 丁基苯基) 磷酸鋇、三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

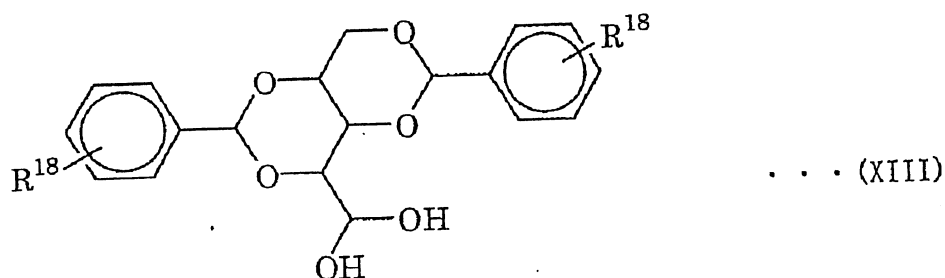
訂

線

五、發明說明 (41)

[雙 (4 - 第三 - 丁基 苯基) 磷酸] 鋁 , 等 。 其中 , 尤佳者為雙 (4 - 第三 - 丁基 苯基) 磷酸鈉 。

針對例如在此使用的二亞苳基山梨糖醇 , 較佳者為通式 (X I I I) 之化合物 :



其中 R^{18} 代表氫原子、鹵素原子, 或帶有 1 至 10 個碳原子的烷基或烷氧基基團。

式 (X I I I) 化合物之實施例為 1, 3, 2, 4 - 二亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 亞苳基 - 2, 4 - 對甲基亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 亞苳基 - 2, 4 - 對乙基亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 對甲基亞苳基 - 2, 4 - 亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 對乙基亞苳基 - 2, 4 - 亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 對甲基亞苳基 - 2, 4 - 對乙基亞苳基山梨糖醇、1, 3 - 對乙基亞苳基 - 2, 4 - 對甲基亞苳基山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 甲亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 乙基亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 正 - 丙基亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 異丙基亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 正 - 丁基亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - s - 丁基亞苳基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4 - 二 (對 - 第三 - 丁基亞苳基) 山梨糖醇、1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

， 3 ， 2 ， 4 - 二 (2 ， 4 - 二甲亞苈基) 山梨糖醇、 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 甲氧基亞苈基) 山梨糖醇、 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 乙氧基亞苈基) 山梨糖醇、 1 ， 3 - 亞苈基 - 2 ， 4 - 對氯亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 - 對氯亞苈基 - 2 ， 4 - 亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 - 對氯亞苈基 - 2 ， 4 - 對甲基亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 - 對氯亞苈基 - 2 ， 4 - 對乙基亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 - 對甲基亞苈基 - 2 ， 4 - 對氯亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 - 對乙基亞苈基 - 2 ， 4 - 對氯亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 氯亞苈基) 山梨糖醇，等。其中，尤其較佳者為 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二亞苈基山梨糖醇、 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 甲亞苈基) 山梨糖醇、 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 乙基亞苈基) 山梨糖醇、 1 ， 3 - 對氯亞苈基 - 2 ， 4 - 對甲基亞苈基山梨糖醇、及 1 ， 3 ， 2 ， 4 - 二 (對 - 氯亞苈基) 山梨糖醇。

在本發明中，可使用一或更多的此類成核劑，單獨使用或合併使用。在本發明樹脂組成物中成核劑用量一般可落在介於 0 . 0 0 1 及 1 0 重量份之間，但較佳者介於 0 . 0 1 及 5 重量份之間，更佳者介於 0 . 1 及 3 重量份之間，相對於在組成物中 1 0 0 重量份的丙烯 - 乙烯嵌段共聚物。

若有需求，除了抗氧化劑及成核劑之外，本發明樹脂組成物可視需要地含有任何添加劑，例如，任何的熱安定劑、耐候安定劑、抗靜電藥劑、氯捕捉藥劑、滑動劑、阻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

焰劑、著色劑、柔軟彈性體、改良聚烯烴、無機或有機填充劑，等。

用以生產本發明樹脂組成物之方法未特別限定，且此樹脂組成物可以任何已知的方法製作。具體地，此樹脂組成物之製作係由調製丙烯－乙烯嵌段共聚物、抗氧化劑，成核劑及視需要地任何其它添加劑，在轉筒攪拌器 Henschel 混合器或其類似者之中將彼混合，且之後熔化、捏合且將生成的混合物經由使用單螺桿或多螺桿押出機造粒，或同時所有成分經由熔化、捏合及造粒組份，此係經由使用捏合器、班百利混合器或其類似者執行。

如此得到的樹脂組成物具有良好的收縮抗性與輕量化。此外，彼具有良好平衡的剛性與抗衝擊性，及良好平衡的耐熱性與抗衝擊性。彼適合於吹塑以生成大尺寸吹塑製品而重量在大於 5 公斤者。

本發明之吹塑製品其製作可經由在已知的吹塑裝置之中將樹脂組成物作吹塑。此模製條件未特別限定，且任何已知的條件可供在此使用。例如，針對押出成形吹塑，將樹脂組成物的熔融體經由壓模作押出，其溫度在不高於 250℃，但較佳者介於 180 與 230℃ 之間，更佳者介於 205 與 225℃ 之間，以形成管狀的型坯，然後將此型坯支撐在成形模具之中，且將空氣射入其中而使此型坯成形沿著模具的形狀成為吹塑製品。此型坯側面的拉伸比例宜在介於起始長度的一倍與五倍之間。

於吹塑操作期間，若樹脂溫度高於 250℃，樹脂熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

融體將大幅吸引向下而引起模製失敗；但若低於 180℃，樹脂熔融體輸出將短少且生產率因此會低。

在如上方法中如此製作的本發明之吹塑製品具有良好的尺寸穩定性與耐熱性，且具有良好平衡的剛性與抗衝擊性。此外，其耐低溫抗性係良好的。據此，彼可用於汽車零件如保險槓、保險槓樑、行李箱板、導熱片背架、儀器板、擾流板，等。尤其，彼適合於大尺寸汽車零件如保險槓，等。

實施例

參照以下實施例將更詳細地敘述本發明，然而，此並非用以限制本發明之範圍。

在以下實施例中製作的丙烯－乙烯嵌段共聚物試樣，係依據上述的方法分析且測試之其特性，且依據如下提及的方法將所製作的模製物品測試其物理性質。

(1) 撓曲模數：

依據 J I S K 7 2 0 3，將在 23℃ 射出成形試樣作撓曲模數測試。

(2) 抗張模數及斷裂伸長量：

依據 J I S K 7 1 1 3，於 23℃ 將射出成形試樣作抗張模數及斷裂伸長量測試。試樣其具有較大的程度斷裂伸長量係較佳的，由於彼可吸收較高的衝擊能量，雖然須考量其伸長量與其它樹脂的特性之平衡。

(3) 抗衝擊性 (懸臂樑衝擊強度)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

依據 J I S K 7 1 1 0 , 於 -30°C 將射出成形試樣作凹口懸臂樑衝擊強度測試。

(4) 耐低溫抗性 (耐低溫測試) :

依據聯邦馬達載具安全性標準 (F M V S S) 5 8 1 節, 測試保險槓橫樑之耐低溫抗性。簡言之, 保險槓橫樑之測試係裝在其重量在 1 5 0 0 公斤的車架上, 且猛衝一柵欄之中心, 速度為 $8\text{ km} / \text{hr}$, 溫度在 -30°C 。檢查此經猛衝的保險槓橫樑是否已變形或破斷至何種程度。

(5) 收縮抗性 :

經由積累器將樹脂試樣射入模具中以生成型坯, 此型坯具有預先決定長度及預先決定重量 (針對保險槓橫樑尺寸在 $1400\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 且重量在 1 0 公斤), 且檢查生成的型坯長度在模具關閉之前 5 秒期間的改變。此於模具關閉之後 5 秒之型坯長度由 L 代表; 且此型坯恰於關閉於之後而已作射出者係由 L_0 代表。帶有較小 L / L_0 值的型坯具有較佳收縮抗性, 且適合於大尺寸物品。於實施例 6、7 及比較例 7 中各型坯之模製條件相同。

(6) 耐熱性 (H D T) :

依據 J I S K 7 2 0 7 (方法 B), 測試射出成形試樣的耐熱性。

製備實施例 1 : 製備催化劑 A

(1) 製備固體催化劑成分 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

將 1 6 0 g 的二乙氧基鎂置入帶有攪拌器且已用氮清洗的 5 - 公升三 - 頸燒瓶中，於其中加入 6 0 0 毫升的去水的正 - 庚烷。於 4 0 °C 將此加熱，且將 2 4 毫升的四氯化矽加入其中，且攪拌 2 0 分鐘。將 2 5 毫升的酞酸二丁醇酯加入其中。將生成的溶液加熱至高達 8 0 °C，且經由滴液漏斗將 7 7 0 毫升的四氯化鈦逐滴加入其中，且在 1 1 0 °C 與之接觸 2 小時。

接著，停止攪拌以於其中形成固體沈澱物。將上清液移除，且於 1 1 0 °C 使用去水的正 - 癸烷將沈澱物清洗七次。將 1 2 2 0 毫升的四氯化鈦加入其中且在 1 1 0 °C 與之接觸 2 小時。然後，於 1 1 0 °C 用去水的正 - 癸烷將彼清洗六次。如此得到固體催化劑成分。

(2) 預聚合：

將帶有攪拌器的一公升的三 - 頸燒瓶以氮清洗，且將 4 8 g 的在先前步驟 (1) 中製備的固體催化劑成分加入其中。再加入 4 0 0 毫升的去水的正 - 庚烷，且加熱至 4 0 °C。於攪拌中，將 2 . 0 毫升的三乙基鋁及 2 . 8 毫升的 1，1 - 二甲氧基 - 2，6 - 二甲基 - 1 - 矽環己烷加入其中。於一般壓力之下將丙烯氣體引入彼，且反應 2 小時。接著，使用去水的正 - 庚烷將固體成分完全清洗以得到催化劑 A。

製備實施例 2：製備催化劑 B

(1) 製備固體催化劑成分：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

將 1 6 0 g 的二乙氧基鎂置入帶有攪拌器且已用氮清洗的 5 - 公升三 - 頸燒瓶中，於其中加入 6 0 0 毫升的去水的正 - 癸烷。於 4 0 °C 將此加熱，且將 2 4 毫升的四氯化矽加入其中，且攪拌 2 0 分鐘。將 1 6 毫升的酞酸二丁醇酯加入其中。將生成的溶液加熱至高達 8 0 °C，且經由滴液漏斗將 7 7 0 毫升的四氯化鈦逐滴加入其中，且於 1 2 5 °C 與之接觸 2 小時。

接著，停止攪拌以於其中形成固體沈澱物。將上清液移除。然後，將 1 0 0 毫升的去水的正 - 癸烷加入此，且在攪拌下加熱至高達 1 3 5 °C。在高溫將彼保持 1 分鐘，且然後停止攪拌，從而使彼沈澱以生成固體。將上清液移除。重覆叢清洗操作七次。接著，將 1 2 2 0 毫升的四氯化鈦加入此，將彼再一次加熱至高達 1 3 5 °C，於該溫度下使各化合物相互接觸 2 小時。接著，於 1 3 5 °C 用去水的正 - 癸烷將彼清洗六次。如此得到固體催化劑成分。

(2) 預聚合：

採用如在在製備實施例 1 中的步驟 (2) 中相同方法，將在先前步驟 (1) 中製備的固體催化劑成分加工而生產催化劑 B。

製備實施例 3：製備催化劑 C

(1) 製備固體催化劑成分：

將 1 6 0 g 的二乙氧基鎂置入帶有攪拌器且已用氮清洗的 5 - 公升三 - 頸燒瓶中，於其中加入 6 0 0 毫升的去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

水的正－庚烷。於 40 °C 將彼加熱，且將 24 毫升的四氯化矽加入其中，且攪拌 20 分鐘。將 23 毫升的酞酸二乙酯加入其中。將此生成的溶液加熱至高達 80 °C，且經由滴液漏斗將 770 毫升的四氯化鈦逐滴加入其中，且在 110 °C 與之接觸 2 小時。

接著，停止攪拌以於其中形成固體沈澱物。將上清液移除，且於 90 °C 用去水的正－庚烷將此沈澱物清洗七次。將 1220 毫升的四氯化鈦加入其中且在 110 °C 與之接觸 2 小時。然後，於 90 °C 用去水的庚烷將彼清洗六次。如此得到固體催化劑成分。

(2) 預聚合：

將帶有攪拌器的一公升的三－頸燒瓶以氮清洗，且將 48 g 的在先前步驟 (1) 中製備的固體催化劑成分加入其中。再加入 400 毫升的去水的正－庚烷。於 10 °C，將 2.7 毫升的三乙基鋁及 2.0 毫升的環己基甲基二甲氧基矽烷加入其中。於一般壓力之下將丙烯氣體引入彼，且反應 2 小時。接著，使用去水的正－庚烷將固體成分完全清洗以得到催化劑 C。

實施例 1：

為 6 公升的正－庚烷、10 毫莫耳的三乙基鋁、2.5 毫莫耳的二環戊基二甲氧基矽烷、及 0.05 毫莫耳 (以 Ti 計) 的已於製備實施例 1 中製備的催化劑 A 置入帶有攪拌器的 10－公升不銹鋼熱壓爐中。使液相保持

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

加熱在 80 °C，將氫引入熱壓爐中。所使用的氫壓力見如下表 1 中丙烯聚合階段的縱列。將丙烯連續地引入熱壓爐中使壓力在 0.8 MPa，且在攪拌下聚合 120 分鐘。

接著，將未反應的丙烯移除。使此系統保持加熱在 57 °C，將氫引入熱壓爐中。所使用的氫壓力見如下表 1 中丙烯－乙烯共聚合階段的縱列。將混合的丙烯／乙烯氣體連續地引入熱壓爐中使壓力在 0.6 MPa，且作共聚合 20 分鐘。丙烯／乙烯之摻合比例見表 1。

於脫氣之後，使淤漿揮發而去除溶劑。如此得到丙烯－乙烯嵌段共聚物。分析其結構，且所得到的數據見表 2。在如此得到共聚物中，加入 500 ppm 以重量計的 Nippon Yushi's 硬脂酸鈣 G（硬脂酸鈣）以用作為中和劑；1000 ppm 以重量計的 Asahi Denka's P－EPQ（四（2，4－二－第三－丁基苯基）4，4'－伸聯苯基二（次膦酸）（phosphonite））、2000 ppm 以重量計的 Ciba Speciality Chemicals' Irganox 1010（四〔亞甲基－3－（3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基）丙酸酯〕甲烷）、及 1000 ppm 以重量計的 Ciba Speciality Chemicals' Irgafos 168（三（2，6－二－第三－丁基苯基）亞磷酸鹽），全部作為抗氧化劑；及 2000 ppm 以重量計的 Asahi Denka's Adekastab NA 11（亞甲基雙（2，4－二－第三－丁基苯基）酸磷酸鈉）而用作為成核劑。將此類充分混合，且將生成的混合物熔融，進一步的捏合且經由使用雙－螺桿押出機作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

顆粒化使成爲樹脂顆粒。顆粒射出模製占測試試片，且測量其物理性質。所得到的數據見如下表 3。

實施例 2：

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，在各階段中聚合條件之變化如見表 1。在此所得到的數據見表 2 及 3。

實施例 3：

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，以如在表 1 中的二步驟執行丙烯聚合。在此所得到的數據見表 2 及 3。

實施例 4：

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，使用在製備實施例 2 中製備催化劑 B 且不用催化劑 A。在此所得到的數據見表 2 及 3。

實施例 5：

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，使用在製備實施例 2 中製備催化劑 B 且不用催化劑 A，且在各階段中聚合條件之變化如見表 1。在此所得到的數據見表 2 及 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

比較例 1 至 4 :

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，在各階段中聚合條件之變化如見表 1。在此所得到的數據見表 2 及 3。

比較例 5 :

重覆如在實施例 1 中相同方法。然而，在此，使用在製備實施例 3 中製備的催化劑 C 且不用催化劑 A，使用環己基甲基二甲氧基矽烷且不用二環戊基二甲氧基矽烷，且在各階段中聚合條件之變化如見表 1。在此所得到的數據見表 2 及 3。

比較例 6 :

將 4 公升的正 - 庚烷、5.7 毫莫耳的二乙基氯化鋁、0.79 g 的三氯化鈦（產自 Marubeni Sorbay），及 0.2 毫升的 ϵ -己內酯置入帶有攪拌器的 10 - 公升不銹鋼熱壓爐中。使液相保持加熱在 60 °C，將氫引入熱壓爐中。氫壓力見表 1 中丙烯聚合階段（第一步驟）。將丙烯連續地引入熱壓爐中使壓力在 0.9 MPa，且在攪拌下聚合 90 分鐘。此為第一步驟聚合。

接著，將未反應的丙烯移除。使此系統仍保持加熱在 60 °C，將氫引入熱壓爐中。氫壓力見表 1 丙烯聚合階段（第二步驟）縱列。將丙烯連續地引入熱壓爐中使壓力在 0.7 MPa，且進一步的作聚合 40 分鐘。此為第二步

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

驟聚合。接著，將此系統保持加熱在 57°C ，將氫引入熱壓爐中。所使用的氫壓力見如下表 1 中丙烯－乙烯共聚合階段的縱列。將混合的丙烯／乙烯氣體連續地引入熱壓爐中使壓力在 0.5 MPa ，且作共聚合 30 分鐘。此為第三步驟聚合。丙烯／乙烯的摻合比例見表 1。

於脫氣之後，於 65°C 將反應混合物與加入其中的正－丁醇共同攪拌 1 小時，將殘留在其中的催化劑降解。由此，將分離丙烯－乙烯嵌段共聚物，且然後作乾燥及清洗。分析其結構，且所得到的數據見表 2。

以如在實施例 1 中相同方法，將此共聚物形成樹脂顆粒，自測量彼物理性質。所得到的數據見表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

表1

		丙烯聚合階段之條件		丙烯-乙烯共聚合丙階段之條件		
		氫氣 壓力 (MPa)	聚合 時間 (分鐘)	氫氣 壓力 (MPa)	乙烯/丙烯混 合氣體中的乙烯 含量 (Vol.%)	共聚合 時間 (min)
實施例	1	0.012	120	0.004	65	20
	2	0.016	120	0.003	65	20
	3	0.016	100(第一步驟)	0.004	65	20
		0.004	20(第二步驟)			
	4	0.012	120	0.004	65	20
比較例	5	0.016	120	0.003	65	25
	1	0.012	120	0.004	38	20
	2	0.012	120	0.001	65	20
	3	0.008	120	0.010	65	20
	4	0.012	120	0.004	65	30
	5	0.001	90	0.002	55	20
	6	0.020	90(第一步驟)	0.004	65	30
		0.008	40(第二步驟)			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (54)

表 2 - 1

		25℃二甲苯不溶的分層						
		含量 (wt.%)	[mmmm] (%)	[η] (dl/g)	Mw	Mw/Mn	Mw <-10 ^{4.5} 分層之含量 [S](wt.%)	式(I)的 右邊值
實施例	1	89.5	99.2	3.2	645000	4.2	3.4	4.2
	2	90.1	99.1	2.8	541000	4.3	4.0	4.7
	3	88.9	99.1	3.3	675000	4.9	3.3	4.0
	4	90.1	99.4	3.3	689000	4.1	2.5	3.9
	5	87.2	99.3	2.9	542000	3.9	3.1	4.7
比較例	1	89.3	99.1	3.3	669000	4.1	3.5	4.0
	2	89.8	99.0	3.2	652000	4.4	3.4	4.1
	3	90.1	99.0	4.5	975000	4.2	2.1	2.4
	4	84.2	96.1	3.1	636000	4.2	3.6	4.2
	5	90.3	96.6	2.8	571000	4.5	4.2	4.5
	6	88.5	97.8	3.5	635000	5.3	4.8	4.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明 (55)

表 2 - 2

		25 °C 二甲苯可溶解的分層		
		含量	乙烯單位含量	[η]
		(wt.%)	(wt.%)	(dl/g)
實施例	1	10.5	46.1	5.4
	2	9.9	48.4	6.5
	3	11.1	44.6	5.5
	4	9.9	44.3	5.7
	5	12.8	47.2	6.5
比較例	1	10.7	24.8	5.8
	2	10.2	45.6	9.3
	3	9.9	44.8	2.2
	4	15.8	42.3	5.7
	5	9.7	43.2	5.2
	6	11.5	48.2	4.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (56)

表 3

		物 理 性 質						
		MFR (g/10 分鐘)	撓曲 模數 (MPa)	抗張 模數 (MPa)	斷裂 伸長量 (%)	懸臂梁 衝擊強度 (-30 °C)(kJ/m ²)	收縮 抗性 L/Lo	耐熱性 HDT (°C)
實施例	1	0.38	1450	1560	265	4.4	1.07	123.5
	2	0.44	1400	1530	180	4.5	1.08	124.5
	3	0.36	1440	1470	140	5.3	1.03	122.6
	4	0.37	1490	1630	265	4.9	1.06	124.1
	5	0.28	1440	1550	110	5.1	1.06	120.3
比較例	1	0.40	1450	1570	110	2.7	1.08	123.2
	2	0.30	1340	1450	80	3.6	1.07	123.4
	3	0.26	1440	1590	100	2.6	1.05	124.3
	4	0.41	1250	1380	460	5.7	1.08	114.8
	5	0.50	1300	1470	60	4.9	1.10	119.9
	6	0.31	1330	1420	78	3.1	1.04	118.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

裝

五、發明說明 (57)

實施例 6 及 7 、比較例 7 :

於如在實施例 1 及 3 及比較例 6 中之下相同條件，但將彼尺寸放大，製作丙烯－乙烯嵌段共聚物。

以如在實施例 1 中相同方法將各共聚物成形為樹脂顆粒。

於如下所示模製條件及溫度條件之下，將此樹脂顆粒吹塑為汽車保險槓橫樑（尺寸 1 4 0 0 × 1 0 0 × 1 0 0 m m ，重量 6 公斤）。將此保險槓橫樑作耐低溫抗性測試。所得到的數據見如下表 4 。

模製條件：

模製機器：9 0 m m ϕ

螺桿：9 0 m m ϕ

壓模：1 0 0 m m ϕ

積累容量：1 5 公升

模具夾力：6 0 噸

螺桿旋轉：4 0 r p m

馬達負載：1 1 5 A

溫度條件：

樹脂溫度測量一，且設定其它溫度。在以下各裝置中，1 號裝置係相鄰於送料斗。

圓筒 1：2 3 0 °C

圓筒 2：2 1 0 °C

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (58)

- 圓筒 3 : 1 9 0 °C
- 圓筒 4 : 1 9 0 °C
- 十字頭 : 1 9 0 °C
- 十字頭 2 : 1 9 0 °C
- 十字頭 3 : 1 9 0 °C
- 壓模 1 : 1 9 0 °C
- 壓模 2 : 1 9 0 °C
- 冷卻時間 : 2 0 0 秒
- 模具溫度 : 4 0 °C
- 樹脂溫度 : 2 2 5 °C

表 4

	障礙測試 (-30 °C 機床重量 1500 公斤)	
	最大變形 (mm)	損害
實施例 6	60	未受損
實施例 7	55	未受損
比較例 7	-	嚴重地受損

如以上參照彼具體實施例的詳細敘述，本發明之丙烯－乙烯嵌段共聚物具有良好的耐熱性及良好的收縮抗性，且具有良好平衡的剛性與抗衝擊性，尤其是良好平衡的剛性與耐低溫抗性。其吹塑製品適合於大尺寸的汽車零件如保險槓，等。此共聚物的大尺寸吹塑製品的生產率高。

(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： 丙烯－乙烯嵌段共聚物，樹脂組成物，以及吹塑製品)

在此提供一種丙烯－乙烯嵌段共聚物，其具有 MFR 在 0.01 至 1.0 g / 10 分鐘且包含 (A) 85 至 97 % 重量比的 25 °C 二甲苯不溶的分層及 (B) 3 至 15 % 重量比的 25 °C 二甲苯可溶解的分層，其中分層 (A) 使彼經由 ^{13}C -NMR 測量的立體特性指數至少為 98.0 %，彼本性黏度 $[\eta]$ 在介於 2.5 與 5.5 dl / g 之間，且其重量平均分子量， M_w ，經由 GPC 測量者，及具有分子量最多在 $10^{4.5}$ 的分層含量， S ，滿足 $S(\text{wt. \%}) \leq -5.3 \times 10^{-6} M_w + 7.58$ ，及分層 (B) 係使其經由 ^{13}C -NMR 測量的乙烯單位含量在介於 30 與 70 % 重量比之間，且彼本性黏度 $[\eta]$ 在介於 2.5 與 9.0 dl / g 之間；以及其吹塑製品。此共聚物具有良好的耐熱性、高剛性、良好的抗衝擊性及良好的收縮抗性，以及具有良好平衡的剛性與耐低溫抗性的吹塑製品。

英文發明摘要 (發明之名稱： **PROPYLENE-ETHYLENE BLOCK COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, AND BLOW-MOLDED ARTICLE**)

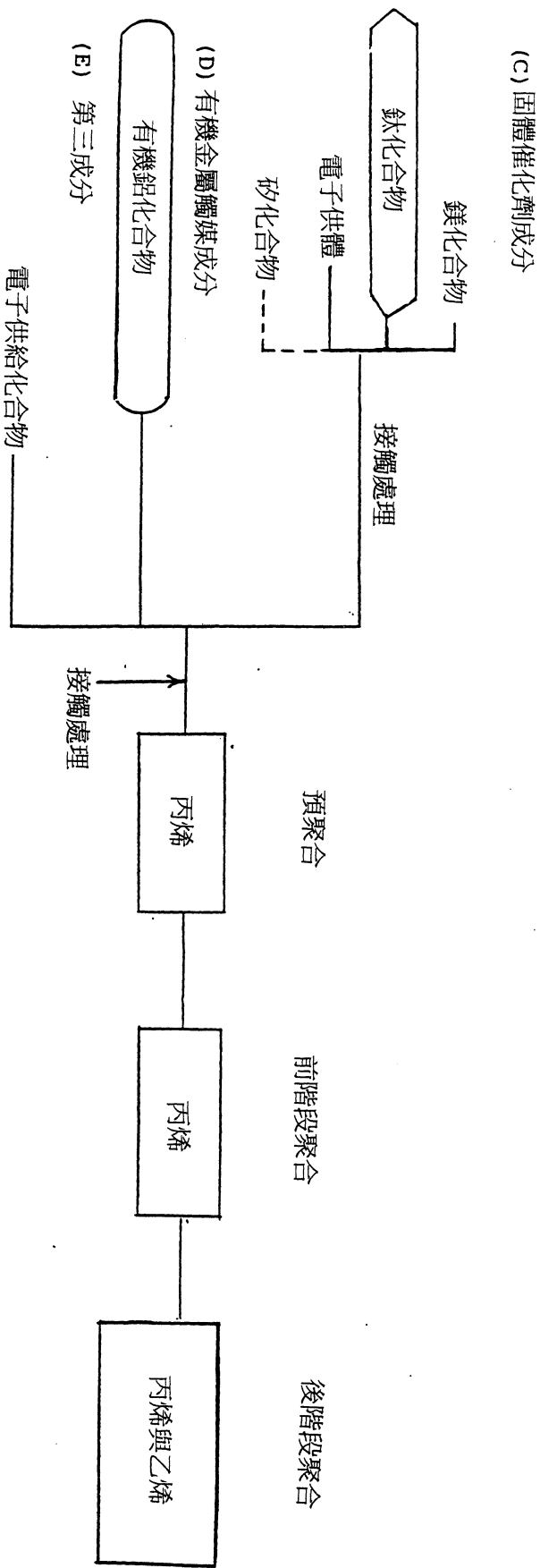
Provided are a propylene-ethylene block copolymer having MFR of from 0.01 to 1.0 g/10 min and comprised of (A) from 85 to 97 % by weight a 25°C xylene-insoluble fraction and (B) from 3 to 15 % by weight of a 25°C xylene-soluble fraction, wherein the fraction (A) is such that its stereospecificity index measured through ^{13}C -NMR is at least 98.0 %, its intrinsic viscosity $[\eta]$ falls between 2.5 and 5.5 dl/g, and its weight-average molecular weight, M_w , measured through GPC and the content, S , of the fraction having a molecular weight of at most $10^{4.5}$ therein satisfy $S(\text{wt. \%}) \leq -5.3 \times 10^{-6} M_w + 7.58$, and the fraction (B) is such that its ethylene unit content measured through ^{13}C -NMR falls between 30 and 70 % by weight, and its intrinsic viscosity $[\eta]$ falls between 2.5 and 9.0 dl/g; and its blow-molded articles. The copolymer has good heat resistance, high rigidity, good impact resistance and good drawdown resistance, and its blow-molded articles have well-balanced rigidity and low-temperature barrier resistance.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

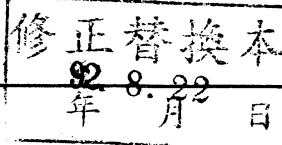
裝

訂

錄



第 1 圖



六、申請專利範圍

第 89124565 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 8 月 22 日修正

1. 一種丙烯－乙烯嵌段共聚物，其具有熔融流速（MFR）在溫度 230℃ 且負載 2.16 kgf（21.2 N）之下測量為 0.01 至 1.0 g / 10 分鐘，且包含（A）85 至 97 重量%的 25℃ 二甲苯不溶的部份及（B）3 至 15 重量%的 25℃ 二甲苯可溶解的部份，其中部份（A）之特徵在於：（a-1）其立體特異性指數（stereospecificity index）[mmmm] 經由碳同位素核磁共振（ $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ ）測量者係至少為 98.0%，（a-2）其固有黏度 $[\eta]$ 在四氫萘中於 135℃ 測量者係介於 2.5 與 5.5 dl / g 之間，及（a-3）其經由凝膠滲透層析法（GPC）測量之重量平均分子量 M_w ，及其中具有分子量最多 $10^4 \cdot 5$ 的部份之含量 S（重量%），乃滿足以下式（I）：

$$S \leq -5.3 \times 10^{-6} M_w + 7.58 \quad (I)$$

其中 M_w 意指部份（A）的重量平均分子量，

且部份（B）之特徵在於：（b-1）其乙烯單位含量經由 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 測量係介於 30 及 70 重量%之間，及（b-2）其固有黏度 $[\eta]$ 在四氫萘中於 135℃ 測量者係介於 2.5 與 9.0 dl / g 之間。

2. 一種製造申請專利範圍第 1 項之丙烯－乙烯嵌段

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

綑

六、申請專利範圍

共聚物之方法，其中係在高立體特性異催化劑系統存在下經由多階段聚合使丙烯與乙烯聚合，此催化劑系統包含（C）由下列所形成之固體催化劑成分：（c-1）鎂化合物、（c-2）鈦化合物、（c-3）電子供體、及視需要地包含之（c-4）矽化合物，（D）有機鋁化合物，及（E）供電子的化合物。

3．一種樹脂組成物，其包含申請專利範圍第1項之丙烯－乙烯嵌段共聚物、抗氧化劑、及成核劑，其中該抗氧化劑的總含量係至少1600重量ppm，而該成核劑之含量相對於100重量份之丙烯－乙烯嵌段共聚物係介於0.001及10重量份之間。

4．如申請專利範圍第1項之丙烯－乙烯嵌段共聚物，其係用於製造一種吹塑製品。

5．如申請專利範圍第3項之樹脂組成物，其係用於製造一種吹塑製品。

6．如申請專利範圍第4項之丙烯－乙烯嵌段共聚物，其中該吹塑製品係為汽車保險槓。

7．如申請專利範圍第5項之樹脂組成物，其中該吹塑製品係為汽車保險槓。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）