



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I680990 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107118405

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F255/02 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/31

歐洲專利局

17 173 808.1

(71)申請人：奧地利商柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)

奧地利

(72)發明人：王 靜波 WANG, JINGBO (AT)；博恩海特 庫勞斯 BERNREITNER, KLAUS

(AT)；艾可 卡爾-谷斯塔夫 EK, CARL-GUSTAF (SE)；史丹納 麗莎 瑪麗亞

STEINER, LISA MARIA (AT)；賀伯納 葛哈德 HUBNER, GERHARD (AT)；哈

爾提凱南 珠哈 HARTIKAINEN, JUHA (FI)；陸斯坎奈米 傑瑞-朱希

RUSKEENIEMI, JARI-JUSSI (FI)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 300910

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

可交聯聚烯烴組成物

(57)摘要

本發明係關於一種用於製備可交聯丙烯聚合物組成物之方法，該方法包含較佳在擠出機中熔融混合且使以下反應：異相丙烯共聚物組成物 A、由式 $R^1SiR_q^2Y_{3-q}$ 表示之至少一種可交聯接枝組分 B 及自由基引發劑 C。本發明亦係關於可藉由該方法獲得的可濕交聯之聚丙烯聚合物組成物；關於具有高可撓性及強度之交聯聚丙烯聚合物產物；關於該可交聯組成物用於製造黏著劑、膜、發泡體、塗層或成型製品之用途及其在食品封裝、醫療裝置等中之用途。

The invention relates to a process for the preparation of a crosslinkable propylene polymer composition comprising melt mixing and reacting, preferably in an extruder, a heterophasic propylene copolymer composition A, at least one crosslinkable grafting component B represented by the formula $R^1SiR_q^2Y_{3-q}$ and a radical initiator C. The invention also relates to the moisture cross-linkable polypropylene polymer composition obtainable by the process, to cross-linked polypropylene polymer product having high flexibility and strength, to the use of the cross-linkable composition for the manufacture of adhesives, films, foams, coatings or shaped articles and the use thereof in food packaging, medical devices etc.

指定代表圖：

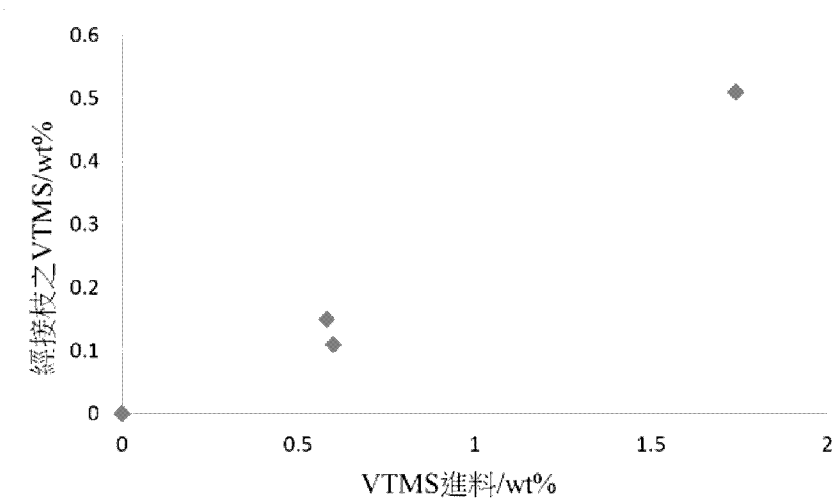


圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 可交聯聚烯烴組成物

【英文發明名稱】 A CROSSLINKABLE POLYOLEFIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可交聯丙烯聚合物組成物；關於用於其製備之方法；關於交聯丙烯聚合物組成物；關於該等組成物用於製造發泡體、封閉劑、黏著劑、塗層或成型製品之用途；且關於在食品封裝、紡織物封裝以及工業用膜及保護膜中之用途。

【先前技術】

【0002】 針對柔軟、可撓性及堅固產品之當前可用組成物為例如可撓性聚胺基甲酸酯，其機械特性易於鑒於所設想之應用特性而經剛性/軟嵌段之類型及量之適當挑選進行調整。然而，可撓性聚胺基甲酸酯會產生與一些單體之殘留相關的健康、安全及環境（Health, Safety and environment；HSE）問題。特別言之，在聚胺基甲酸酯之製造中用作單體之異氰酸酯會對眼部以及胃腸道及呼吸道之黏膜造成刺激。呼吸道及皮膚暴露於異氰酸酯可能會致敏。因此，自發泡產品移除異氰酸酯係該技術領域中之重要目標。

【0003】 對用不具有任何HSE問題之聚丙烯替代該等聚胺基甲酸酯之需要日益增加。其對於人體為惰性的且用於不同應用領域中，包括食品封裝及醫療裝置。聚丙烯提供耐化學性及耐熱性以及機械強度，且因此用於不同應用中，諸如用於模製件，用於膜、電線及電纜或管道中。此外，聚丙烯可吹塑於發泡體中。適用於柔軟及可撓性應用之聚丙烯材料為例如異相丙烯聚合物組成物。通常而言，此類組成物具有基質相（A）及分散於該基質相中之橡膠相

(B)。此等聚丙烯材料之不足之處在於其並不具有針對各種特殊應用之足夠機械特性。

【0004】 此類異相丙烯聚合物組成物描述於EP 1 354 901中，其中該組成物包含70至95 wt%基質相，其包含含有至少80 wt%丙烯及至多20 wt%乙烯及/或C4-C10 α -烯烴之丙烯均聚物及/或丙烯共聚物；及5至30 wt%分散相，其包含含有20至70 wt%乙烯及80至30 wt%之丙烯及/或C4-C10 α -烯烴之乙烯橡膠共聚物，該乙烯橡膠共聚物以顆粒形式散佈於聚合物組成物中，該丙烯聚合物組成物之MFR > 100 g/10 min (230°C/2.16 kg)。異相丙烯聚合物組成物之特徵在於經改良之可加工性以及經改良之機械參數之平衡。亦存在一種提供用於製造新穎異相丙烯聚合物組成物之方法。異相丙烯聚合物組成物之特徵描述於EP 1 354 901中，其特此以引用之方式包括在內。

【0005】 EP 2 319 885描述一種無規異相丙烯聚合物組成物（亦稱作 random heterophasic propylene polymer composition ; RAHECO），其包含丙烯無規共聚物基質相（A）及分散於該基質相中之乙烯-丙烯共聚物橡膠相（B），該等組成物具有良好熔體強度及低模數以及低二甲苯冷可溶性（cold xylene soluble ; XCS）級分。根據ISO 1133所測定，異相聚丙烯樹脂之MFR (2.16 kg, 230°C) 為至少1.0 g/10 min，該樹脂包含丙烯無規共聚物基質相（A）及分散於該基質相中之乙烯-丙烯共聚物橡膠相（B），其中該異相聚丙烯樹脂具有以15至45 wt%之量存在於樹脂中的在25°C下可溶於對二甲苯中之級分（XCS級分），其中XCS級分之乙烯含量為25 wt%或低於25 wt%；及在25°C下不溶於對二甲苯之級分（XCU級分），該異相聚丙烯樹脂之特徵在於，當在3.0 s⁻¹之應變速率及3.0之亨奇應變（Hencky strain）下量測時，應變硬化係數（strain hardening factor ; SHF）為1.7至4.0。

【0006】 WO 2015/117958描述一種用於注射模製之特殊RAHECO，其在

光學特性與機械特性，諸如韌度（衝擊強度）與濁度之間具有經改良之平衡。WO 2015/117948描述一種用於膜的柔軟及透明之特殊RAHECO，其在柔軟度、衝擊強度及光學特性，諸如濁度之間具有經改良之平衡。

【0007】 RAHECO聚丙烯形成將無規共聚物（光學特性）與異相共聚物（機械特性）之益處組合的尤其受關注類別之材料。特性視共聚單體含量、共聚單體類型以及橡膠設計而定。特性，諸如柔軟度及透明度可在極其廣泛之範圍內進行調整。因此，在各種應用，諸如膜、模製件、改性劑及熱熔黏著劑中均會發現此類型之材料。先前技術之異相丙烯聚合物組成物之不足之處在於機械特性，尤其強度對於典型地使用可撓性聚胺基甲酸酯之特定應用而言係不足的。機械特性之受限範圍會限制柔軟PP在商品應用中之用途，在該情況下，會需要具有HSE問題之其他非PP材料。需要擴大機械特性之範圍且擴大用於此類特殊應用之RAHECO PP之應用領域。

【0008】 已知對聚烯烴進行交聯可改良耐化學性及耐熱性且增加機械強度，且其亦會降低熔體強度，且交聯亦會增加硬度。在所需交聯程度方面及最大限度地維持起始原料之特性的另一方面之間提供良好平衡係一項有難度的挑戰。達成可交聯聚烯烴之一種已知方式係藉由提供具有可水解矽烷官能基之聚烯烴，其在與水接觸時藉由水解作用及縮合作用在聚烯烴鏈之間形成交聯。US 4 413 066描述可藉由使烯烴單體與含矽烷基之單體共聚合而將可水解矽烷基引入至聚乙烯中。

【0009】 US 3 646 155描述一種方法，在該方法中，藉由在自由基引發劑存在下在大於140°C之溫度下使呈聚乙烯或乙烯與較小比例之丙烯及/或丁烯之共聚物的聚烯烴與不飽和矽烷反應來製備矽烷官能聚烯烴。

【0010】 可交聯的經矽烷接枝之聚丙烯的製造亦為已知的但存在大量困難。由於接枝反應在熔體中進行且聚丙烯之熔融溫度顯著高於聚乙烯之熔融溫

度，因此聚丙烯接枝中之反應物會暴露於此類高溫，發生非所期望之副反應。舉例而言，WO 2012/036846描述了一種用於形成可交聯的經矽烷接枝之聚丙烯組成物的方法。據描述，該方法之問題在於由於反應在高溫下在熔體中進行，因此難以控制接枝反應且可能會引起聚丙烯發生不可接受之降解（減黏裂化）且特性，尤其熔體流動速率（下文中稱為「MFR（melt flow rate）」）劣化。該方法包含在自由基引發劑（例如過氧化物）及特殊多官能單體存在下使聚烯烴與矽烷化合物接觸以清除自由基。多官能單體為二丙烯酸單體或三丙烯酸單體。

【0011】 WO 2000/055225 A1描述了一種用於製造矽烷官能聚烯烴產物之通用方法，其可藉由矽烷縮合進行交聯且解決接枝反應中之均一性問題。在該方法中，將聚烯烴（聚乙烯或聚丙烯）、乙烯基矽烷接枝劑、過氧化物引發劑及交聯催化劑（例如二月桂酸二丁錫）及可能存在之添加劑進料至擠出機中，進行擠製且與水交聯，在該方法中，使用聯機法，例如藉由熱機械分析器測定接枝程度，且基於所獲得之結果，對進料至擠出機中的組分之量進行連續調整以獲得所需接枝程度。並未對聚烯烴進行詳細描述。先前技術方法之不足之處在於控制接枝之方法並不實用且為費力的，且接枝反應仍會引起聚合物發生不可接受之降解且劣化特性，尤其熔體流動速率。

【0012】 WO 2009/056409描述了供用於電線及電纜中的經矽烷官能化之可交聯聚烯烴組成物。此處，問題在於接枝反應發生呈副反應形式的不合需要之交聯及凝膠形成，且提出一種包含以下之摻合物的聚烯烴組成物：帶有矽烷部分之聚合物組分（i），較佳乙烯均聚物或共聚物；及聚烯烴組分（ii），其為具有至少3個碳原子之烯烴的聚合物。聚烯烴組分（ii）可為聚丙烯均聚物或共聚物或PP之異相共聚物。該可經矽烷交聯之聚合物組分（i）為可藉由以下獲得的經矽烷接枝之聚合物組分（i）：經由自由基反應將可水解矽烷化合物接枝

至該基質聚合物（A）。此可交聯材料之不足之處在於經矽烷接枝之聚合物組分（i）及聚烯烴組分（ii）不可混溶且大量物質不會交聯，其可能會引發相分離。

【0013】 EP 1 834 987描述一種異相聚丙烯組成物，其包含作為基質相之丙烯均聚物或共聚物（A）及分散相，交聯聚烯烴（B），該組成物係藉由將包含可水解矽烷基之聚烯烴B以及矽烷醇縮合催化劑摻合於基質相A中，且在水浴中粒化以使聚烯烴（B）交聯至以總聚烯烴（B）計，至少30%之程度。交聯聚烯烴（B）較佳為聚乙烯乙烯基矽烷共聚物，如Visico LE4481。

【0014】 US 2009/0143531 A1描述了一種可水解的矽烷接枝丙烯 α -烯烴共聚物，其包含a）及b）之2種組分，其中組分a）為丙烯 α -烯烴共聚物組分，其包含經丙烯衍生之單元及5至35 wt%經乙烯衍生之單元或經C4至C10 α -烯烴衍生之單元，且具有規定密度、MWD、熔融焓、溫度及三重立體規正性（triad tacticity）；且組分b）為可水解矽烷組分。接枝共聚物係藉由以下產生：使可水解乙烯基矽烷組分及自由基引發劑與丙烯 α -烯烴共聚物直接反應，或經由中間物順丁烯二酸酐接枝，之後使經順丁烯二酸酐接枝之共聚物與胺基-矽烷反應。並未描述異相聚丙烯共聚物之接枝，但描述了經接枝之丙烯共聚物與異相聚丙烯產物之摻合物。同樣，EP 1 252 233亦描述了與未經矽烷改性之聚丙烯均聚物及/或共聚物摻合的經矽烷改性之乙烯類聚烯烴的濕交聯組成物。此類材料用作可熱收縮塗層或絕緣材料。WO 98/23687在實施例1至實施例3中描述了具有75份聚丙烯、25份經乙烯基矽烷接枝之聚乙烯及月桂酸二丁錫之摻合物，其經擠製且在水浴中交聯且拉伸成膜。

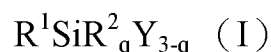
【0015】 因此，看起來仍然需要一種用於製造可交聯聚丙烯之改良方法，在該方法中，達成顯著程度之接枝及均質接枝，同時避免發生不可接受之程度之過早交聯、凝膠形成及降解（減黏裂化），避免引起丙烯聚合物之熔體

流動速率（MFR）發生不可接受之增加。

【發明內容】

【0016】 根據本發明，藉由提供一種用於製備可交聯丙烯聚合物組成物之方法，上述問題中之一或多者已根據本發明得到解決，該方法包含較佳在擠出機中熔融混合且使以下反應：

- a. 異相丙烯共聚物組成物A，
- b. 由式（I）表示之至少一種可交聯接枝組分B



其中 R^1 為烯系不飽和烴基、烴氧基或(甲基)丙烯醯氧基烴基，各 R^2 獨立地為脂族飽和烴基，Y可相同或不同，為可水解有機基且q為0、1或2，

- c. 自由基引發劑C，
- d. 視情況選用之多不飽和組分D，
且進一步添加
- e. 視情況選用之抗氧化劑E，
- f. 視情況選用之縮合催化劑F。

【0017】 在另一態樣中，本發明係關於一種可藉由根據本發明之方法獲得之可交聯丙烯聚合物，且關於一種藉由使根據本發明之可交聯丙烯聚合物與濕氣接觸而獲得之交聯丙烯聚合物。本發明亦係關於根據本發明之可交聯丙烯聚合物或交聯丙烯聚合物用於製造熱熔黏著劑、膜、發泡體、塗層或成型製品之用途。該交聯丙烯聚合物產物適用於食品封裝、紡織物封裝以及工業用膜及保護膜。

【0018】 在本發明方法中已發現，接枝密度可易於調整，而不存在聚合物特性，尤其熔體流動速率發生不可接受之犧牲。此開啟了一系列應用的可能

性。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1展示隨進料中的VTMS之量而變化的乙烯基三甲氧基矽烷（vinyltrimethoxysilane；VTMS）之接枝程度。

圖2展示用於進行本發明方法以藉由反應性擠製來製造可交聯聚丙烯雜相共聚物之擠出機。

【實施方式】

【0020】 適用於本發明方法中之異相共聚物組成物A為已知的且描述於上述先前技術中，且其中所述的異相丙烯聚合物組成物之特徵之描述特此以引用之方式包括在內。

【0021】 在一尤佳具體實例中，異相共聚物組成物A包含i) 無規丙烯共聚物（random propylene copolymer；R-PP）及ii) 彈性體丙烯共聚物（elastomer propylene copolymer；E-PP），該等共聚物R-PP及E-PP具有或能夠形成異相結構，該異相結構具有共聚物R-PP之基質相及共聚物E-PP之分散相。無規異相丙烯共聚物組成物A較佳包含（a）50至90 wt%，較佳55至90 wt%共聚物R-PP，及（b）50至10 wt%，較佳45至10 wt%共聚物E-PP。

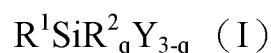
【0022】 典型地，共聚物R-PP包含12 wt%或小於12 wt%，較佳10 wt%或8 wt%或小於8 wt%至少一種選自乙烯及C₄-C₁₂ α烯烴之共聚單體，且其中彈性體共聚物E-PP包含10至50 wt%至少一種選自乙烯及C₄-C₁₂ α烯烴之共聚單體。典型地，共聚物R-PP包含12 wt%或小於12 wt%，較佳10 wt%或8 wt%或小於8 wt%之至少一種選自乙烯及C₄-C₁₂ α烯烴之共聚單體，如3.0至10.0 wt%或4.0至

9.0 wt%或5.0至8.0 wt%或6.0至8.0 wt%。共聚物R-PP將通常包含至少1.0 wt%至少一種選自乙烯及C₄-C₁₂ α烯烴之共聚單體。

【0023】 儘管特性可在寬範圍內變化，但共聚物R-PP較佳具有如根據ISO 1133在230°C之溫度下且在2.16 kg之載荷下所量測，0.1至100 g/10 min之熔體流動速率（MFR2），且較佳具有如根據ISO 11357 3所量測，在135°C至155°C範圍內之熔融溫度。

【0024】 共聚物E-PP較佳具有如根據ISO 16152；第五版；2005-07-01在25°C下所量測，10至50 wt%之二甲苯冷可溶性級分（XCS），且較佳具有根據ISO 1628/1在135°C下在十氫萘中所量測，1至5 dL/g之固有黏度（intrinsic viscosity；IV）。較佳地，異相共聚物組成物A實質上為該方法中所用的唯一（共）聚合物組成物，因此，接枝方法中不存在或不使用除如以上各個具體實例中所述之較佳無規異相共聚物組成物之成分外之均聚物或共聚物。

【0025】 至少一種可交聯接枝組分B由式（I）表示



其中R¹為烯系不飽和烴基、烴氧基或(甲基)丙烯醯氧基烴基，各R²獨立地為脂族飽和烴基，Y可相同或不同，為可水解有機基且q為0、1或2。較佳地，組分B為式II不飽和矽烷化合物：



其中各A獨立地為具有1至8個碳原子，適合地，具有1至4個碳原子之烴基。在本文中，R¹較佳為乙烯基、烯丙基、異丙烯基、丁烯基、環己烯基或γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基；Y較佳為甲氧基、乙氧基、甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基或烷胺基或芳胺基；且R²，若存在，為甲基、乙基、丙基、癸基或苯基，較佳選自包含以下之群：γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷及乙烯基三乙醯氧基矽烷或其兩者或多於兩者之組

合，或更佳地，乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基雙甲氧基乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷，最佳地，乙烯基三甲氧基矽烷或乙烯基三乙氧基矽烷。

【0026】 為了達成可交聯接枝組分B之接枝，需要自由基引發劑C，其較佳為熱分解自由基形成劑。組分C典型地為過氧自由基引發劑且較佳以相對於A與B之總量，至少50 ppm，典型地，在50與1000 ppm之間的濃度存在。較佳地，熱分解自由基形成劑係選自由以下組成之群：醯基過氧化物、烷基過氧化物、氫過氧化物、過酸酯及過氧碳酸酯。

【0027】 自由基引發劑C之適合實例描述於WO 2014/016205中且以引用之方式併入本文中。自由基引發劑C較佳選自包含以下之群：過氧化二苯甲醯、過氧-2-乙基己酸第三丁酯、過氧-2-乙基己酸第三戊酯、過氧二乙基乙酸第三丁酯、1,4-二(第三丁基過氧羰)環己烷、過氧異丁酸第三丁酯、1,1-二(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基-環己烷、過氧化甲基異丁基酮、2,2-二(4,4-二(第三丁基過氧)環己基)丙烷、1,1-二(第三丁基過氧)環己烷、過氧-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、第三戊基過氧碳酸2-乙基己酯、2,2-二(第三丁基過氧)丁烷、第三丁基過氧碳酸異丙酯、第三丁基過氧碳酸2-乙基己酯、過氧乙酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三丁酯、二-第三戊基過氧化物及此等有機過氧化物之混合物。

【0028】 最佳地，引發劑C為第三丁基過氧碳酸異丙酯。

【0029】 在根據本發明之較佳方法中，將可交聯接枝組分B及自由基引發劑C連續投加至擠出機，較佳以組分B與組分C之混合物形式，且異相丙烯共聚物組成物A。接枝程度可藉由選擇針對自由基引發劑C及可交聯接枝組分B之合適投加方案來控制。

【0030】 用於製備可交聯聚烯烴組成物之方法較佳在擠出機，較佳雙螺桿擠出機中進行，且較佳包含兩個高強度混合區段。將聚合物加熱至180°C與230°C之間，更佳185°C與225°C之間的溫度。在一特定具體實例中，擠出機為

具有至少六個區之共轉雙螺桿擠出機，其中第一區中之溫度高於 90°C ，其中第二區中之溫度高於 150°C ，其中第三區中之溫度高於 180°C ，其中第六區及任何後續區中之溫度高於 200°C ，其中任何區中之溫度低於 230°C 。擠出機中的丙烯聚合物組成物之滯留時間較佳在30秒至90秒之間。威信接枝以相當均一之方式在雜相丙烯共聚物組成物A之所有組成組分上進行。

【0031】 鑒於一方面達成足夠高的程度之接枝，且達成可接受的熔體流動速率之低增加量，在該方法中，較佳以相對於組分a)至f)之總重量，在0.01與1 wt%之間，且較佳低於1 wt%、更佳低於0.1 wt%、甚至更佳低於0.05 wt%之量添加自由基引發劑C。較佳以相對於組分a)至f)之總重量，在0.1與10 wt%之間之量添加可交聯接枝組分B。

【0032】 當相對於B及C之總量，自由基引發劑C之相對量較佳低於25 wt%、更佳低於20、15、10 wt%或甚至低於5 wt%，且較佳地，相對於組成物之總重量，所添加的組分B之量為至少0.5 wt%、更佳至少1.0 wt%或甚至1.5 wt%且較佳典型地，低於5.0 wt%時，獲得接枝程度與低MFR增加量之良好平衡。

【0033】 視情況地，在此方法中，亦可添加多不飽和組分D以促進接枝反應。多不飽和意謂存在兩個或多於兩個非芳族雙鍵，其可藉助於自由基進行聚合。適合實例為二乙烯基化合物，諸如二乙烯苯胺、間二乙烯苯、對二乙烯苯、二乙烯基戊烷及二乙烯基丙烷；烯丙基化合物，諸如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸烯丙基甲酯及烯丙基乙烯醚；二烯，諸如1,3-丁二烯、氯丁二烯、環己二烯、環戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、異戊二烯及1,4-戊二烯；及此等不飽和單體之混合物。多不飽和組分D較佳為丁二烯或聚丁二烯寡聚物。較佳地，多不飽和組分D以相對於A與B及組分C及D之總重量，在0.1與10 wt%之間、較佳在0.1與5 wt%之間、更佳在0.2與2 wt%之

間的量存在。組分D之存在可對可交聯組成物之機械特性具有有利作用。

【0034】 較佳地，除多不飽和組分D及組分B之外，該方法中實質上未使用其他不飽和組分。詳言之，不需要多官能丙烯酸單體，諸如二丙烯酸單體或三丙烯酸單體即達成良好接枝程度，同時不存在不可接受的MFR之增加。

【0035】 異相丙烯共聚物可典型地含有至多5.0 wt%添加劑，如成核劑、抗氧化劑、加工助劑、助滑劑及抗結塊劑。較佳地，添加劑含量（不含 α -成核劑）低於3.0 wt%，如低於1.0 wt%。

【0036】 在本發明之一個具體實例中，異相丙烯共聚物（RAHECO）可包含成核劑，更佳 α -成核劑。甚至更佳地，本發明之異相丙烯共聚物不含 β -成核劑。 α -成核劑較佳選自由以下組成之群

(i) 單羧酸及聚羧酸之鹽，例如苯甲酸鈉或第三丁基苯甲酸鋁，及

(ii) 二亞苺基山梨醇（例如1,3:2,4二亞苺基山梨醇）及經C1-C8烷基取代之二亞苺基山梨醇衍生物，諸如甲基二亞苺基山梨醇、乙基二亞苺基山梨醇或二甲基二亞苺基山梨醇（例如1,3:2,4 二(甲基亞苺基)山梨醇）或經取代之王醇衍生物，諸如1,2,3,-三去氧-4,6:5,7-雙-O-[(4-丙基苯基)亞甲基]王醇，及

(iii) 磷酸之二酯之鹽，例如，2,2'-亞甲基雙(4, 6,-二-第三丁基苯基)磷酸鈉或雙[2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸]羟基鋁，及

(iv) 乙烯基環烷烴聚合物及乙烯基烷烴聚合物，及

(v) 其混合物。

【0037】 此類添加劑通常可在市面上購得且描述於例如Hans Zweifel之「Plastic Additives Handbook」，第5版, 2001中。

【0038】 較佳地，在該方法中，亦使用抗氧化劑組分E。適合之抗氧化劑組分E描述於WO 2013/102938中，其特此以引用之方式包括在內，例如，受阻酚型抗氧化劑，其選自以下之群：季戊四醇肆(3-(3,5-二第三丁基-4-羟基苯基)

丙酸酯)；IRGANOX 1010 FF；IRGANOX 1010 DD；1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮及1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基)苯，其按重量計在200至800 ppm範圍內，較佳400至800 ppm。

【0039】 適合次級氧化劑可為有機亞磷酸酯或有機亞磷酸二酯，其選自參(2,4-二-第三丁基苯基)磷酸、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、ULTRANOX 627A、2,4,6三-第三丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亞磷酸酯、雙(2,4-二異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、參[2-[[2,4,8,10-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚英-6-基]氧基]乙基]胺、[4-[4-雙(2,4-二第三丁基苯氧基)-磷烷基-苯基]苯基]-雙(2,4-二第三丁基苯氧基)膦，該氧化劑按重量計在400至1400 ppm範圍內，較佳按重量計500至1200 ppm。

【0040】 可交聯聚烯烴組成物可進一步含有不同添加劑，諸如可混溶熱塑性物，進一步含有穩定劑、潤滑劑、填充劑、著色劑及起泡劑。適合添加劑亦描述於與異相丙烯聚合物組成物有關之上述先前技術中，及特此以引用之方式包括在內。適合之添加劑封裝體例如包含受阻苯酚、有機亞磷酸酯及除酸劑。可藉由預混將添加劑添加至聚丙烯粉末中，且在混合步驟期間添加至組成物中。

【0041】 藉由水解已接枝於異相丙烯共聚物組成物A上的可交聯接枝組分B之矽烷基團來調節交聯。此交聯反應較佳藉由矽烷縮合催化劑F輔助，且因此較佳地，在該方法中將矽烷縮合催化劑F添加至可交聯組成物中。催化劑F可選自以下之群：路易斯酸（Lewis acid）、無機酸、有機酸、有機鹼及有機金屬化合物。有機酸可選自（但不限於）檸檬酸、磺酸及烷酸。有機金屬化合物可選自（但不限於）有機鈦酸鹽及羧酸鹽之金屬錯合物，其中金屬可選自鉛、鈷、鐵、鎳、鋅及錫。在有機金屬化合物之情況下，典型地，有機金屬錯合物及其前體可作為矽烷縮合催化劑包括在內。錫類及磺酸類催化劑使得可室溫固

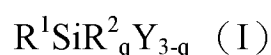
化；亦典型地，在23°C下固化。出於HSE考慮，與錫類催化劑相比，磺酸類催化劑為較佳的。若添加至可交聯聚烯烴組成物中，矽烷醇縮合催化劑以0.0001至6 wt%、更佳0.001至2 wt%且最佳0.05至1 wt%之量存在。

【0042】 較佳地，該方法在接枝反應步驟之後包含獨立混合步驟，其中在混合步驟期間添加矽烷縮合催化劑F。此防止可交聯接枝組分B過早交聯。

【0043】 本發明亦係關於一種可藉由如上文所述的根據本發明之方法獲得的可交聯丙烯聚合物；具體言之，關於一種包含以下之可交聯丙烯聚合物

a. 異相丙烯共聚物組成物A，較佳RAHECO，

b. 接枝於該組成物A上的在0.1與5 wt%之間的組分B，其中組分B由如上文所述之式(I)表示



且具有

c. 在5與100 g/10 min之間的MFR，

d. 在10與40 wt%之間的XCS

e. 在-70°C與-20°C之間的橡膠 T_g 及在-20°C與25°C之間的基質 T_g

f. 至少135°C之最低熔融溫度

g. 低於1 wt%、較佳低於0.5 wt%、更佳低於0.1 wt%之凝膠含量。

【0044】 本發明之可交聯丙烯聚合物之熔體流動速率MFR較佳小於未經變性之無規異相丙烯共聚物A之MFR 8倍、較佳6倍或更佳小於4倍，且較佳地，經接枝之可交聯基團B之量相對於可交聯聚丙烯聚合物之重量，為至少0.05 wt%、更佳至少0.1 wt%、甚至更佳至少0.2 wt%或甚至至少0.4 wt%。另外，較佳地，可交聯丙烯聚合物之二甲苯冷可溶性級分XCS低於30 wt%、較佳低於25 wt%、更佳低於20 wt%，且較佳地，熔體流動速率(MFR)低於50 g/10 min，XCS低於25 wt%且凝膠含量低於0.1 wt%。

【0045】 本發明亦係關於一種藉由使根據本發明之可交聯丙烯聚合物與濕氣接觸而獲得之交聯丙烯聚合物。此可藉由與蒸氣接觸、浸沒於水中或甚至暴露於空氣中之濕氣來進行，但較佳在高於20°C之溫度下。

【0046】 另外，本發明係關於本發明之可交聯丙烯聚合物或交聯丙烯聚合物用於製造熱熔黏著劑、膜、發泡體、塗層或成型製品之用途。可交聯聚丙烯可例如藉由自例如注射器將可交聯聚丙烯塗覆於基板表面上且暴露於濕氣而直接用作如此項技術中已知的封閉劑、發泡體或黏著劑。

【0047】 本發明亦係關於一種用於製造交聯丙烯聚合物成型產物之方法，該方法包含i) 提供如上文所定義之可交聯聚烯烴組成物，ii) 使該可交聯丙烯聚合物組成物形成成型產物，及iii) 使該成型產物暴露於濕氣。若干參數將影響交聯產物之特性。可藉由環境空氣條件或在水浴中提供濕氣。若存在，矽烷縮合催化劑F催化聚合物B上可水解矽烷基團之縮合反應。由於聚合物B接枝於一或多種聚合物A上，因此矽烷官能基之縮合提供交聯組成物。

【0048】 本發明進一步係關於可藉由上述方法獲得之交聯異相聚丙烯成型產物。交聯產物可為發泡體、封閉劑或黏著層或成型製品，且較佳為交聯膨脹泡沫層或交聯異相聚丙烯成型產物。根據本發明之交聯產物極其適用於食品封裝、紡織物封裝、工業用膜、保護膜或醫療裝置中。

【0049】 下文描述本發明之某些具體實例，僅作為實施例給出。

定義及量測方法

a. 熔體流動速率

【0050】 熔體流動速率（MFR）係根據ISO 1133測定且以g/10 min為單位指示。MFR為聚合物之流動性，且因此可加工性之指示。熔體流動速率愈高，聚合物之黏度愈低。MFR亦提供評定聚合物在製造方法期間，例如在接枝反應期間之減黏裂化的量度。聚丙烯之MFR₂係在230°C之溫度及2.16 kg之載荷下測

定，聚乙烯之MFR₅係在190℃之溫度及5 kg之載荷下量測，且聚乙烯之MFR₂係在190℃之溫度及2.16 kg之載荷下測定。

b. 十氫萘不溶性級分

【0051】 十氫萘熱不溶性組分之含量係藉由在索氏提取器（Soxleth extractor）中在溶劑之沸點溫度下用500 ml十氫萘提取1 g之經精細切割之聚合物樣品持續48小時來測定。在90℃下乾燥剩餘固體量且加以稱重以測定不溶性組分之量。根據十氫萘熱不溶性級分之數學分率及異相聚丙烯組成物之總含量測定交聯程度。

c. XCS二甲苯冷可溶性級分

【0052】 二甲苯冷可溶性（XCS）級分係根據ISO 16152在25℃下量測。保持不溶性之部分為二甲苯冷不溶性（XCI）級分。

d. 儲存模數（G）及玻璃轉移溫度（T_g）

【0053】 儲存模數G'及玻璃轉移溫度T_g係藉由動態機械熱分析(在下文中稱為「DMTA（Dynamic Mechanical Thermal Analysis）」)分析量測。DMTA評估及儲存模數G'量測係根據ISO 6721-07，在介於-130℃與+150℃之間的溫度下使用2℃/min之加熱速率及1 Hz之頻率在壓縮模製樣品上以扭轉模式進行。使用Anton Paar MCR 301設備進行量測。壓縮模製樣品具有以下尺寸：40×10×1 mm且係根據ISO 1872 2:2007製備。儲存模數G'23係在23℃下量測。

e. 拉伸特性

【0054】 根據兩種不同方法分析拉伸特性。對於呈現於表1中之資料，斷裂伸長率（elongation at break；EAB）係根據ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012，在23℃下使用伸長計（方法B）在注射模製試樣，1B型上量測，該試樣係根據ISO 1873-2產生，樣品厚度為4 mm。測試速度為50 mm/min，但例外為拉伸模數（E）量測，其係在1 mm/min之測試速度下進行。拉伸特性係根據ISO 527-

2/5A/250量測；將十字頭（固定試樣之夾具）移動速度設定成250 mm/min。如 EN ISO 1872-2中所述產生試樣，使用根據ISO 527-2之試樣5A型。所用薄板厚度為1.8 mm。

f 固有黏度 (IV)

【0055】 根據ISO 1628/1在135°C下在十氫萘中量測固有黏度 (IV)。固有黏度 (IV) 值隨聚合物之分子量增加。

g. RAHECO-g-VTMS中的VTMS之定量

【0056】 使用定量核磁共振 (nuclear-magnetic resonance ; NMR) 光譜分析來對VTMS含量進行定量且衍生聚合物之特性。以熔融狀態使用在500.13 MHz下操作之Bruker Advance III 500 NMR光譜儀記錄定量¹H NMR光譜。所有光譜均在180°C下使用氮氣（對於所有氣動裝置）使用¹³C最佳化之7 mm魔角旋轉 (magic-angle spinning , MAS) 探頭記錄。將大約200 mg材料封裝至7 mm外徑氧化鋯MAS轉子中且在4 kHz下旋轉。此設置主要針對為快速鑑別及準確定量所需之高敏感度選擇。{klimke06、parkinson07、castignolles09}。採用標準單脈衝激發，施加2s之短循環延遲。每個光譜獲得總共128個瞬態。此設置係歸因於其對低共聚單體含量之高敏感性而選擇。

【0057】 定量¹H NMR光譜使用常規光譜分析自動程式處理、整合及測定定量特性。將所有化學位移內標為在0.93 ppm處之聚丙烯甲基信號。

【0058】 使用3.52 ppm處指派給1VTMS位置之信號積分，對每個接枝單體報導之核數目進行解釋，定量經接枝之乙烯基三甲基矽氧烷：

$$VTMS = I_{1VTMS} / 9$$

【0059】 使用在0.00至2.50 ppm之間的總脂族（總）信號之積分定量乙烯-丙烯含量。此積分必須藉由減去4VTMS（2個亞甲基）且加上1VTMS（缺失1個質子之分支），總共減去3VTMS來補償。

$$\text{總補償} = \text{總} - 3 * \text{VTMS}$$

【0060】 為了準確定量VTMS含量，必須引入總乙烯含量（mol%C2），其係藉由如所述之定量¹³C NMR光譜分析來量測。

【0061】 由所併入之乙烯產生的質子之相對量計算為：

$$r_{H_{\text{乙烯}}} = [(\text{mol}\%C2 * 4) + ((100 - \text{mol}\%C2) * 6)] / 100$$

【0062】 由乙烯產生的質子總量根據乙烯質子之相對量及總質子之總量計算為：

$$H_{\text{乙烯}} = (\text{mol}\%C2 * 4 / 100) * \text{總補償} / r_{H_{\text{乙烯}}}$$

【0063】 由聚丙烯產生的質子之總量計算為：

$$H_{\text{丙烯}} = \text{總補償} - H_{\text{乙烯}}$$

【0064】 以mol%計的接枝共聚單體之總量（M_{VTMS}）係藉由使VTMS之莫耳分率除以VTMS、乙烯（質子量除以4以得到乙烯莫耳數）及丙烯（質子量除以6以得到丙烯莫耳數）之莫耳分率之總和來計算：

$$M_{\text{VTMS}} = (\text{VTMS} * 100) / [\text{VTMS} + (H_{\text{乙烯}}/4) + (H_{\text{丙烯}}/6)]$$

【0065】 為了mol%（M_{VTMS}）結果得到wt% VTMS（W_{VTMS}），需要由乙烯及丙烯兩者之濃度計算平均分子質量近似值（M_{nC2C3}），計算為：

$$M_{n_{C2C3}} = [(\text{mol}\%C2 * 28) + ((100 - \text{mol}\%C2) * 42)] / 100$$

$$W_{\text{VTMS}} = (M_{\text{VTMS}} * 148 * 100) / [(M_{\text{VTMS}} * 148) + ((100 - M_{\text{VTMS}}) * M_{n_{C2C3}})]$$

【0066】 每1000個主鏈碳原子之VTMS之接枝含量（g-VTMS/1000Cbb）及每1000個總碳原子之VTMS之接枝含量（g-VTMS/1000C總）可藉由使所報導之VTMS數除以源自衍生乙烯質子之量除以2及丙烯質子之量分別除以3、除以2的碳原子數來計算：

$$g\text{-VTMS}/1000C_{bb} = (\text{VTMS} * 1000) / [(H_{\text{丙烯}}/3) + (H_{\text{乙烯}}/2)]$$

$$g\text{-VTMS}/1000C_{\text{總}} = (\text{VTMS} * 1000) / [(H_{\text{丙烯}}/2) + (H_{\text{乙烯}}/2)]$$

klimke06：

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M.,
Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382。

parkinson07：

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys.
2007;208:2128。

castignolles09：

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer
50 (2009) 2373。

h. RAHECO-PP 中的乙烯含量之定量

【0067】 使用定量核磁共振（NMR）光譜分析對聚合物之共聚單體含量
及共聚單體序列分佈進行定量。

【0068】 以溶液狀態使用對於 ^1H 及 ^{13}C 分別在400.15及100.62 MHz下操作
之Bruker Advance III 400 NMR光譜儀記錄定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光譜。所有光譜均
在125°C下使用氮氣（對於所有氣動裝置）使用 ^{13}C 最佳化之10 mm寬溫探頭記
錄。將大約200 mg材料連同乙醯基丙酮酸鉻(III)（ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ）一起溶解於3 ml
1,2-四氯乙烷- d_2 （TCE- d_2 ）中，產生弛豫劑於溶劑中之65 mM溶液{singh09}。
為確保獲得均質溶液，在於加熱塊中製備初始樣品後，進一步在旋轉烘箱中加
熱NMR管至少1小時。插入磁體中後，使管在10 Hz下旋轉。此設置主要針對高
解析度選擇且定量地為精確乙烯含量定量所需。採用標準單脈衝激發，無
NOE，使用最佳化之頂錐角、1 s循環延遲及雙水準WALTZ16去耦流程
{zhou07、busico07}。每個光譜獲得總共6144（6k）個瞬態。

【0069】 對定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光譜進行處理、積分，且使用專用電腦程
式自積分測定相關定量特性。所有化學位移均使用溶劑之化學位移間接內標為

在30.00 ppm處乙烯嵌段（EEE）之中心亞甲基。甚至在此結構單元不存在時，此方法允許類似參照。觀測到對應於乙烯併入之特徵性信號{cheng84}。

【0070】 使用Wang等人{wang00}之方法經由在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 光譜中跨越整個光譜區之多個信號之積分，來定量共聚單體級分。此方法出於其穩定性質及當需要時造成區位缺陷之存在的能力進行選擇。

busico01：

Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443。

busico97：

Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251。

zhou07：

Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

busico07：

Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

resconi00：

Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253。

wang00：

Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157。

cheng84：

Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950。

singh09：

Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475。

randall89：

Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201。

實施例

【0071】 下文描述本發明之某些具體實例，僅作為實施例給出。

本發明實施例IE1至IE3

【0072】 圖2示意性地展示用於藉由反應性擠製來製造可交聯異相丙烯共聚物組成物之方法。所用異相丙烯共聚物組成物為Borsoft SD233CF；購自Borealis的極其柔軟之無規異相共聚物（下文稱為RAHECO PP），其MFR₂為7 g/10 min，撓曲模數為500 MPa且熔融溫度為140°C。

【0073】 用L/D為38之30 mm共轉雙螺桿擠壓機進行VTMS接枝。將RAHECO PP聚合物粉末與固態抗氧化劑（antioxidant；AO）單封裝體預混（0.1 wt%添加劑預混於粉末中）。

【0074】 總粉末進給速率為8 kg/h。亦藉由側部進料器將AO單封裝體進給至筒8。AO單封裝體組成為22.2 wt%受阻苯酚、44.4 wt%有機亞磷酸酯及33.4 wt%除酸劑。針對各實例以不同比率製造過氧化物及VTMS之溶液且經由進料噴嘴泵送至筒2。過氧化物為過氧化物濃度呈75 wt%之Trigonox BPIC-C75，且VTMS為呈>99 wt%之純VTMS。

【0075】 將RAHECO PP基本樹脂丸粒進給至擠出機料斗。使用液體進料噴嘴將過氧化物及VTMS進給至固態PP或熔融PP。聚合物在擠出機中之滯留時間為大約60秒。將經擠出之聚合物股束冷卻於水浴中且用股束切割器進行切割。歸因於乙烯基之高反應性，最終產物中幾乎不存在未反應之VTMS單體。VTMS為無毒的，使得其甚至在伴隨食品接觸之應用中亦為可行共聚單體。對於最終產物不需要進行後處理。擠製條件概述於表1中。

比較實驗1：CE1

【0076】 使用針對IE1至IE3的如上文所述之相同方法，但例外為不使用VTMS（矽烷接枝組分B）或Trigonox BPIC-C75（自由基引發劑C）。

表1：擠製條件

樣品	CE1	IE1	IE2	IE3
資訊/基質位置	穩定粉末	0.025/0.6	0.1/0.6	0.025/1.8
基本樹脂	SD233CF	SD233CF	SD233CF	SD233CF
過氧化物		BPIC-C75	BPIC-C75	BPIC-C75
RPM 螺桿	200	200	200	200
熔融溫度°C	225	224	223	224
熔融壓力（巴）	10	8	6	7.5
扭矩%（最終）	62-68	63	58	61
進料				
進料筒位置		筒 2	筒 2	筒 2
聚合物進給速率，kg/h	8	8	8	8
AO 添加劑混合物進給速率，g/h	24	24	24	24
溶液中之 BPIC-C75 wt%		5.26	18.2	1.82
溶液中之 VTMS wt%		94.74	81.8	98.182
溶液進給速率，g/min		0.825	0.98	2.4
溫度°C				
區 1	102	102	103	102
區 2	158	159	158	158
區 3	185	184	185	184
區 4	195	195	195	195
區 5	196	199	197	200
區 6	213	214	218	218
區 7	216	217	216	216

【0077】 在實施例IE1至IE3中，所得可交聯丙烯組成物由於PP、VTMS單體及自由基引發劑（過氧化物）之不同比率而具有不同接枝程度。藉由上文所述之方法測定接枝至RAHECO-PP的VTMS之量。圖1顯示隨進料中的VTMS之量而變化的經接枝之VTMS之量的結果。如可見，接枝密度可易於調整。表2概述進料參數。

表2：進料條件

樣品 ID	聚合物中之 AO 進料 wt%		BPIC-C75	VTMS	溶液進給速度	POX	VTMS
	預混	至筒 8	溶液中之 wt%		g/min	聚合物中之 wt%	
CE1	0.1 wt%	0.3 wt%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
IE1	0.1 wt%	0.3 wt%	5.26	94.74	0.825	0.024	0.58
IE2	0.1 wt%	0.3 wt%	18.2	81.8	0.98	0.100	0.60
IE3	0.1 wt%	0.3 wt%	1.82	98.18	2.4	0.024	1.74

表 3：所獲得之可交聯 RAHECO PP 之特性化.

批號	BPIC C75 進料	VTMS 進料	經接枝之 VTMS	MFR	XCS	T _g -橡膠	T _g -基質	G'
CE1	0	0	0	11	16.85	-50	-5	379
IE1	0.024	0.58	0.15	18	17.13	-51	-6	392
IE2	0.1	0.6	0.11	42	17.35	-51	-5	379
IE3	0.024	1.74	0.51	24	17.01	-52	-7	358
	T _c	T _m 1	T _m 2	H _m 1	H _m 2	GC	TM	EAB
CE1	99	141		67		0.02	684	576
IE1	98	141	150	65	4	0.01	672	472
IE2	98	141	150	56	12	0.04	653	640
IE3	98	141	147	56	11	0.01	619	465

【0078】 使用如上文所述之方法藉由量測經接枝之VTMS之量（wt%）、熔體流動速率（以g/10 min為單位之MFR 2.16）、熔融溫度、二甲苯冷可溶性級分（以wt%為單位之XCS）、可交聯RAHECO PP之分散橡膠相及基質之玻璃轉移溫度、儲存模數（以MPa為單位之G'）、熔融及結晶溫度（以℃為單位之T_m及T_c）及焓（以J/g為單位之H_m）、凝膠含量（以wt%為單位之GC）、拉伸模數（以MPa為單位之TM）及斷裂伸長率（以%為單位之EAB）來進一步特性化所獲得之可交聯丙烯組成物。結果概述於表3中。

【0079】 下表4顯示可交聯RAHECO PP之基質R-PP之乙烯含量。

表4：基質R-PP之乙烯含量.

批號	C2 含量
CE1	7.4 wt% C2
IE1	7.3 wt% C2
IE2	7.5 wt% C2
IE3	7.4 wt% C2

【0080】 因此，已藉由參照上文所論述的某些具體實例來描述本發明。應認識到，此等具體實例易於作出熟習此項技術者所熟知的各種修改及替代形

式。

【0081】 可在不背離本發明之精神及範圍之情況下，對本文所述之結構及技術進行除了上文所述之修改之外的其他修改。因此，儘管已描述特定具體實例，但此等具體實例僅為實施例且並不限制本發明之範圍。

【符號說明】

無



I680990

【發明摘要】

【中文發明名稱】 可交聯聚烯烴組成物

【英文發明名稱】 A CROSSLINKABLE POLYOLEFIN COMPOSITION

【中文】

本發明係關於一種用於製備可交聯丙烯聚合物組成物之方法，該方法包含較佳在擠出機中熔融混合且使以下反應：異相丙烯共聚物組成物A、由式 $R^1SiR_q^2Y_{3-q}$ 表示之至少一種可交聯接枝組分B及自由基引發劑C。本發明亦係關於可藉由該方法獲得的可濕交聯之聚丙烯聚合物組成物；關於具有高可撓性及強度之交聯聚丙烯聚合物產物；關於該可交聯組成物用於製造黏著劑、膜、發泡體、塗層或成型製品之用途及其在食品封裝、醫療裝置等中之用途。

【英文】

The invention relates to a process for the preparation of a crosslinkable propylene polymer composition comprising melt mixing and reacting, preferably in an extruder, a heterophasic propylene copolymer composition A, at least one crosslinkable grafting component B represented by the formula $R^1SiR_q^2Y_{3-q}$ and a radical initiator C. The invention also relates to the moisture cross-linkable polypropylene polymer composition obtainable by the process, to cross-linked polypropylene polymer product having high flexibility and strength, to the use of the cross-linkable composition for the manufacture of adhesives, films, foams, coatings or shaped articles and the use thereof in food packaging, medical devices etc.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

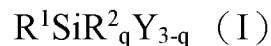
【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於製備可交聯丙烯聚合物組成物之方法，該方法包含熔融混合且使以下反應：

- a. 異相丙烯共聚物組成物A，
- b. 由式（I）表示之至少一種可交聯接枝組分B



其中 R^1 為烯系不飽和烴基、烴氧基或(甲基)丙烯醯氧基烴基，各 R^2 獨立地為脂族飽和烴基，Y可相同或不同，為可水解有機基且q為0、1或2，

- c. 自由基引發劑C，
 - d. 視情況選用之多不飽和組分D，
- 且進一步添加

- e. 視情況選用之抗氧化劑E，
- f. 視情況選用之矽烷縮合催化劑F，

其中該異相丙烯共聚物組成物A包含

- i. 無規丙烯共聚物（R-PP）及
- ii. 彈性體丙烯共聚物（E-PP），

該等共聚物R-PP及E-PP具有或能夠形成異相結構，該異相結構具有共聚物R-PP之基質相及共聚物E-PP之分散相，且其中無規異相丙烯共聚物組成物A包含（a）50至90 wt%共聚物R-PP，及（b）50至10 wt%共聚物E-PP，

其中該方法中不存在或不使用除該異相共聚物組成物A之成分外之均聚物或共聚物。

【第2項】如請求項1之方法，其中該自由基引發劑C為熱分解自由基形成劑，係選自由以下組成之群：醯基過氧化物、烷基過氧化物、氫過氧化物、過酸酯及過氧碳酸酯，且其中，以相對於組分a）至f）之該總重量，在0.01與1

wt%之間之量添加自由基引發劑C。

【第3項】如請求項1或2之方法，其中將該可交聯接枝組分B及該自由基引發劑C連續投加至擠出機，以組分B與組分C之混合物形式，且混合於該丙烯共聚物組成物A中，其中相對於B與C之總量，自由基引發劑C之相對量低於25 wt%，且相對於該組成物之總重量，所添加的組分B之量為至少0.5 wt%。

【第4項】如請求項1或2之方法，其中使用一或多種多不飽和組分D，且其中除該多不飽和組分D及不飽和矽烷組分B之外，該方法中實質上未使用其他不飽和組分。

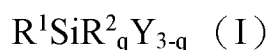
【第5項】如請求項1或2之方法，其進一步包含在接枝反應步驟之後添加矽烷縮合催化劑F。

【第6項】如請求項3之方法，其中該擠出機為具有至少六個區之共轉雙螺桿擠出機，其中第一區中之溫度高於90°C，其中第二區中之溫度高於150°C，其中第三區中之溫度高於180°C，其中第六區及任何後續區中之溫度高於200°C，其中任何區中之溫度低於230°C，且其中該共轉雙螺桿擠出機中的該丙烯聚合物組成物之滯留時間在30秒至90秒之間。

【第7項】一種可交聯丙烯聚合物組成物，其可藉由如請求項1至6中任一項之方法獲得。

【第8項】如請求項7之可交聯丙烯聚合物組成物，其包含

- a. 異相丙烯共聚物組成物A，
- b. 接枝於該組成物A上的在0.1與5 wt%之間的組分B，其中組分B由如請求項1中所述之該式 (I) 表示



且具有

- c. 在5與100 g/10 min之間的MFR，

- d. 在10與40 wt%之間的XCS
- e. 在-70°C與-20°C之間的橡膠 T_g 及在-20°C與25°C之間的基質 T_g
- f. 至少135°C之最低熔融溫度
- g. 低於1 wt%之凝膠含量。

【第9項】如請求項7或8之可交聯丙烯聚合物組成物，其中該熔體流動速率MFR小於未經變性之無規異相丙烯共聚物A之MFR 8倍。

【第10項】如請求項7或8之可交聯丙烯聚合物組成物，其經接枝之可交聯基團B之量相對於可交聯聚丙烯聚合物之重量，為至少0.05 wt%。

【第11項】一種交聯異相丙烯聚合物組成物，其係藉由使如請求項7至10中任一項之可交聯丙烯聚合物組成物與濕氣接觸而獲得。

【第12項】如請求項11之交聯異相丙烯聚合物組成物，其係交聯異相丙烯成型產物，可藉由包含以下之方法獲得：i) 提供如請求項7至10中任一項之可交聯丙烯聚合物組成物，ii) 使該可交聯丙烯聚合物組成物形成成型產物，及iii) 使該成型產物暴露於濕氣。

【第13項】一種如請求項7至10中任一項之可交聯丙烯聚合物組成物或如請求項11或12之交聯異相丙烯聚合物組成物之用途，其用於製造黏著劑、封閉劑、發泡體、塗層、膜或成型製品。

【第14項】一種如請求項12之交聯異相丙烯成型產物之用途，其係用在食品封裝、醫療裝置、紡織物封裝及工業用膜及保護膜中。