



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202010899 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：108130792 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 28 日

(51) Int. Cl. : *D06M17/04 (2006.01)* *D06M15/19 (2006.01)*
D06M15/227 (2006.01) *D06M101/18 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/08/31 世界智慧財產權組織 PCT/CN2018/103479

(71) 申請人：美商陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
 (US)
 美國

(72) 發明人：鄂爾舒 斯特凡 ULTSCH, STEFAN (CH)；胡玉 HU, YUSHAN (CN)；凡敦 約瑟夫 J I VAN DUN, JOZEF J. I. (GB)；明明 MING, MING (CN)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 42 頁

(54) 名稱

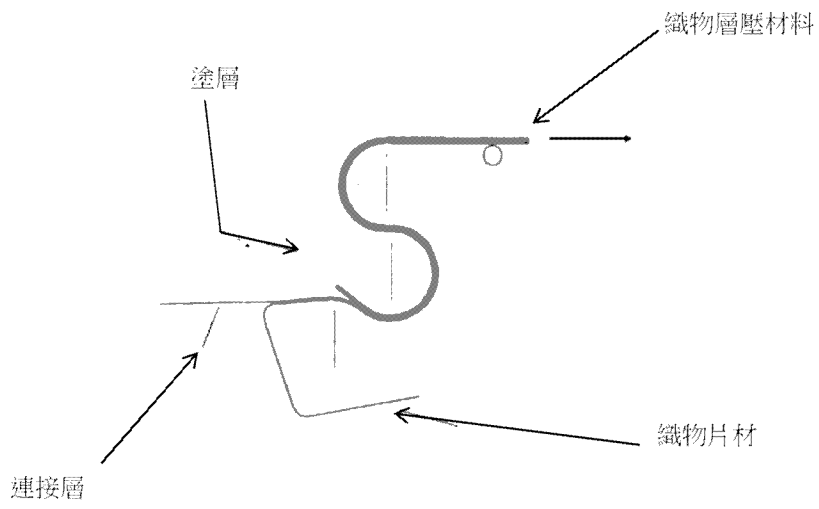
聚丙烯層壓片材

(57) 摘要

本揭示案提供一種織物層壓材料。在一實施例中，所述織物層壓材料包含一織物片材、一塗層及一連接層。所述織物片材由丙烯基聚合物纖維組成。所述塗層由一或多種乙烯基聚合物組成。所述連接層位於所述織物片材與所述塗層之間。所述連接層由至少 50 wt% 之結晶嵌段複合物 (CBC) 及視情況選用之摻合物組分組成。所述 CBC 包含 (i) 等規結晶丙烯均聚物 (iPP)；(ii) 乙烯/丙烯共聚物；(iii) 具有式 (EP) - (iPP) 之二嵌段。所述 CBC 之嵌段複合物指數 (CBCI) 為 0.1 至 1.0。所述織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

The present disclosure provides a fabric laminate. In an embodiment, the fabric laminate includes a fabric sheet, a coating layer, and a tie layer. The fabric sheet is composed of propylene-based polymer fibers. The coating layer is composed of one or more ethylene-based polymers. The tie layer is located between the fabric sheet and the coating layer. The tie layer is composed of at least 50 wt% of a crystalline block composite (CBC) and an optional blend component. The CBC includes (i) an isotactic crystalline propylene homopolymer (iPP); (ii) an ethylene/propylene copolymer; and (iii) a diblock with the formula (EP)-(iPP). The CBC has a block composite index (CBCI) from 0.1 to 1.0. The fabric laminate has a peel force from 20 N/15mm to 40 N/15mm.

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚丙烯層壓片材

【英文發明名稱】 POLYPROPYLENE LAMINATE SHEET

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種織物層壓材料，可用於無數商業及工業應用中之織物片材，諸如稀鬆布及防水油布。

【先前技術】

【0002】 已知用於無數商業及工業應用中之織物片材，諸如稀鬆布及防水油布。由聚丙烯製成之織物片材-且特定言之，由聚丙烯製成之織物片材-由於聚丙烯之高模量、高機械強度及暴露於惡劣天氣條件時之彈性而廣泛用於戶外工業環境中。

【0003】 另外已知的係將聚乙烯層層壓至聚丙烯織物片材上。然而，聚丙烯及聚乙烯彼此不兼容。隨著時間的推移，聚乙烯層自聚丙烯織物上剝離，從而留下經降解且無效的織物片材。

【0004】 因此，本領域認識到需要能夠在多層織物片材中之聚丙烯層與聚乙烯層之間賦予更大黏合性之結構及組合物。需要一種織物片材，其在聚丙烯織物片材與聚乙烯層之間具有經改良的黏合性。

【發明內容】

【0005】 本揭示案提供了一種製品。所述製品為織物層壓材料。在一實施例中，織物層壓材料包含織物片材、塗層及連接層。織物片材由丙烯酸聚合物

纖維組成。塗層由一或多種乙烯基聚合物組成。連接層位於織物片材與塗層之間。連接層由至少 50 wt% 之結晶嵌段複合物 (CBC) 及視情況選用之摻合物組成。CBC 包含 (i) 等規結晶丙烯均聚物 (iPP)；(ii) 乙烯/丙烯共聚物；(iii) 具有式 (EP) - (iPP) 之二嵌段。CBC 之嵌段複合物指數 (CBCI) 為 0.1 至 1.0。織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm (峰值負荷)。

【圖式簡單說明】

【0006】 圖 1 係根據本揭示案之一實施例的製造織物層壓材料之示意圖。

【實施方式】

【0007】 定義

對元素週期表之任何參考為由 CRC 出版公司，1990-1991 所出版之元素週期表。對此表中之元素族之參考藉由對族進行編號之新符號來進行。

【0008】 出於美國專利實務之目的，任何所參考之專利、專利申請案或公開案之內容均以全文引用之方式併入 (或其等效 US 版本如此以引用之方式併入)，尤其在此項技術中之定義 (在與本揭示案中特定提供之任何定義無不一致的程度上) 及常識之揭示方面。

【0009】 本文揭示之數值範圍包含來自下限值及上限值之所有值，且包含下限值及上限值。對於含有確切值 (例如，1 或 2，或 3 至 5，或 6，或 7) 之範圍，包含任何兩個確切值之間的任何子範圍 (例如，以上範圍 1 至 7 包含子範圍 1 至 2；2 至 6；5 至 7；3 至 7；5 至 6；等)。

【0010】 除非相反陳述、自上下文暗示或此項技術中慣用，否則所有份數及百分比均以重量計，且所有測試方法均為截至本揭示案之申請日為止之現行

方法。

【0011】 術語「組合物」係指包括組合物之材料的混合物以及由組合物之材料形成的反應產物及分解產物。

【0012】 術語「包括」、「包含」、「具有」及其衍生詞並不意欲排除任何額外組分、步驟或程序之存在，無論其是否特定地揭示。為避免任何疑問，除非相反陳述，否則經由使用術語「包括」所主張之所有組合物均可包含任何額外添加劑、佐劑或化合物，無論係聚合的或以其他方式。相比之下，術語「基本上由……組成」自任何隨後列舉之範圍中排除任何其他組分、步驟或程序，除了對可操作性而言並非必不可少之彼等之外。術語「由……組成」排除未特定敘述或列出之任何組分、步驟或程序。除非另外說明，否則術語「或」係指單獨地以及以任何組合形式列出之成員。單數之使用包含使用複數，且反之亦然。

【0013】 術語「嵌段共聚物」或「鏈段共聚物」係指包括以直鏈方式連接之兩個或大於兩個化學上相異之區域或鏈段（稱為「嵌段」）之聚合物，亦即，包括根據聚合官能性端對端連接（共價鍵）而非以側接或接枝方式連接之化學上分化之單元的聚合物。在一實施例中，嵌段在以下方面有所不同：併入其中之共聚單體之量或類型、密度、結晶度之量、結晶度之類型（例如，聚乙烯與聚丙烯）、可歸因於此類組合物之聚合物的微晶尺寸、立體異構性之類型或程度（等規或間規）、區位規則度或區位不規則度、支化量（包含長鏈支化或超支化）、均質性或任何其他化學或物理特性。嵌段共聚物之特徵在於因在其製備中所使用之梭移劑以及催化劑之影響所導致的聚合物多分散性（PDI 或 Mw/Mn）及嵌段長度分佈之獨特分佈。

【0014】 「乙烯基聚合物」為含有大於 50 重量% (wt%) 聚合乙烯單體（以可聚合單體之總量計）且視情況可含有至少一種共聚單體之聚合物。乙烯基聚

合物包含乙烯均聚物及乙烯共聚物（意謂衍生自乙烯及一或多種共聚單體之單元）。術語「乙烯基聚合物」與「聚乙烯」可互換使用。乙烯基聚合物（聚乙烯）之非限制性實例包含低密度聚乙烯（LDPE）及線性聚乙烯。線性聚乙烯之非限制性實例包含線性低密度聚乙烯（LLDPE）、超低密度聚乙烯（ULDPE）、極低密度聚乙烯（VLDPE）、多組分乙烯基共聚物（EPE）、乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物（亦稱為烯烴嵌段共聚物（OBC））、實質上線性或線性塑性體/彈性體及高密度聚乙烯（HDPE）。一般而言，可在氣相流體化床反應器、液相漿液法反應器或液相溶液法反應器中使用非均相催化劑系統（諸如齊格勒-納塔催化劑（Ziegler-Natta catalyst））、均相催化劑系統來生產聚乙烯，所述均相催化劑系統包括第 4 族過渡金屬及配位體結構，諸如茂金屬、非茂金屬金屬中心、雜芳基、雜價芳氧基醚、膦亞胺及其他。非均相及/或均相催化劑之組合亦可用於單反應器或雙反應器組態中。

【0015】「乙烯塑性體/彈性體」為實質上線性或線性乙烯/ α -烯烴共聚物，其含有均質的短鏈分支分佈，包括衍生自乙烯之單元及衍生自至少一種 C_3 - C_{10} α -烯烴共聚單體之單元。乙烯塑性體/彈性體具有 0.870 g/cc 至 0.917 g/cc 之密度。乙烯塑性體/彈性體之非限制性實例包含 AFFINITY™ 塑性體及彈性體（可購自陶氏化學公司（The Dow Chemical Company））、EXACT™ 塑性體（可購自埃克森美孚化學（ExxonMobil Chemical））、Tafmer™（可購自三井（Mitsui））、Nexlene™（可購自 SK 化學公司（SK Chemicals Co.））及 Lucene™（可購自 LG 化學有限公司（LG Chem Ltd.））。

【0016】「高密度聚乙烯」（或「HDPE」）為乙烯均聚物或具有至少一種 C_4 - C_{10} α -烯烴共聚單體或 C_4 - C_8 α -烯烴共聚單體之乙烯/ α -烯烴共聚物，其密度為 0.940 g/cc，或 0.945 g/cc，或 0.950 g/cc，0.953 g/cc 至 0.955 g/cc，或 0.960 g/cc，或 0.965 g/cc，或 0.970 g/cc，或 0.975 g/cc 或 0.980 g/cc。HDPE 可為單模態共聚

第4頁，共 37 頁(發明說明書)

物或多模態共聚物。「單模態乙烯共聚物」為在顯示分子量分佈之凝膠滲透層析法（GPC）中具有一個相異峰之乙烯/C₄-C₁₀ α-烯烴共聚物。「多模態乙烯共聚物」為在顯示分子量分佈之 GPC 中具有至少兩個相異峰之乙烯/C₄-C₁₀ α-烯烴共聚物。多模態包含具有兩個峰（雙峰）之共聚物以及具有多於兩個峰之共聚物。HDPE 之非限制性實例包含 DOW™高密度聚乙烯（HDPE）樹脂（可購自陶氏化學公司）、ELITE™增強型聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）、CONTINUUM™雙模態聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）、LUPOLEN™（可購自萊昂德巴塞爾（LyondellBasell））以及來自 Borealis、Ineos 及埃克森美孚（ExxonMobil）之 HDPE 產品。

【0017】「互聚物」為藉由使至少兩種不同單體聚合來製備之聚合物。此通用術語包含共聚物，其通常用於指代由兩種不同單體製備之聚合物，及由多於兩種不同單體製備之聚合物，例如三元共聚物、四元共聚物等。

【0018】「低密度聚乙烯」（或「LDPE」）由乙烯均聚物或乙烯/α-烯烴共聚物組成，所述乙烯/α-烯烴共聚物包括至少一種具有 0.915 g/cc 至小於 0.940 g/cc 之密度且含有具有寬 MWD 之長鏈支化的 C₃-C₁₀ α-烯烴。LDPE 通常藉助於高壓自由基聚合（具有自由基引發劑之管狀反應器或高壓釜）來生產。LDPE 之非限制性實例包含 MarFlex™（Chevron Phillips）、LUPOLEN™（萊昂德巴塞爾）、以及來自 Borealis、Ineos、埃克森美孚之 LDPE 產品，及其他。

【0019】「線性低密度聚乙烯」（或「LLDPE」）為含有非均相短鏈支化分佈之線性乙烯/α-烯烴共聚物，其包括衍生自乙烯之單元及衍生自至少一種 C₃-C₁₀ α-烯烴共聚單體之單元。相比於習知 LDPE，LLDPE 之特徵在於極少的（若存在）長鏈支鏈。LLDPE 具有 0.910 g/cc 至小於 0.940 g/cc 之密度。LLDPE 之非限制性實例包含 TUFLIN™線性低密度聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）、DOWLEX™聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）及 MARLEX™聚乙烯（可購自

Chevron Phillips)。

【0020】「多組分乙烯基共聚物」(或「EPE」)包括衍生自乙烯之單元及衍生自至少一種 C₃-C₁₀ α-烯烴之單元，諸如專利參考文獻 USP 6,111,023；USP 5,677,383；及 USP 6,984,695 中所描述。EPE 樹脂具有 0.905 g/cc 至 0.962 g/cc 之密度。EPE 樹脂之非限制性實例包含 ELITE™增強型聚乙烯(可購自陶氏化學公司)、ELITE AT™先進技術樹脂(可購自陶氏化學公司)、SURPASS™聚乙烯(PE)樹脂(可購自諾瓦化學公司(Nova Chemicals))，及 SMART™(可購自 SK 化學公司(SK Chemicals Co))。

【0021】「織物」為由個別纖維或紗線形成之編織結構或非編織結構。

【0022】「纖維」及類似術語係指具有大體上圓形橫截面及大於 10 之長度與直徑比率的細長材料之單根連續股束。

【0023】「互聚物」為藉由使至少兩種不同類型之單體聚合來製備之聚合物。通用術語互聚物因此包含共聚物(用於指代由僅兩種不同類型之單體製備之聚合物)、三元共聚物(用於指代由三種不同類型之單體製備之聚合物)及由多餘三種不同類型之單體製備之聚合物。

【0024】「烯烴基聚合物」或「聚烯烴」為含有大部分量或大於 50 wt%之聚合烯烴單體，例如乙烯或丙烯(以聚合物之總重量計)並且視情況可含有至少一種共聚單體之聚合物。烯烴基聚合物之非限制性實例為乙烯基聚合物。

【0025】「聚合物」為藉由使具有相同或不同類型之單體聚合所製備的聚合化合物。因此，通用術語聚合物涵蓋術語「均聚物」(用於指代僅由一種類型之單體製備的聚合物，應理解痕量之雜質可併入聚合物結構中)及術語「互聚物」。痕量之雜質，例如催化劑殘餘物可併入至聚合物中及/或在聚合物內。其亦涵蓋共聚物之所有形式，例如無規、嵌段等。術語「乙烯/α-烯烴聚合物」及「丙烯/α-烯烴聚合物」指示分別由使乙烯或丙烯與一或多種額外可聚合 α-烯

烴單體聚合而製備之如上文所描述的共聚物。應注意，儘管聚合物常常被稱為「由」一或多種特定單體「製成」、「基於」特定單體或單體類型、「含有」特定單體含量或其類似者，但在此情形下，術語「單體」應理解為指代特定單體之聚合遺留物，且不指代未聚合物種。一般而言，本文中之聚合物係指基於作為對應單體之聚合形式的「單元」。

【0026】 術語「丙烯基聚合物」為含有超過 50 重量百分比之聚合丙烯單體（以可聚合單體之總量計）且視情況可含有至少一種共聚單體的聚合物。術語「丙烯基聚合物」與「聚丙烯」可互換使用。

【0027】 除非明確具有規定的厚度，否則「片材」包含任何薄的扁平熱塑性結構，其具有大於「膜」的大致一致且均勻的厚度，並且厚度大於 0.254 毫米且厚度至多約 7.5 毫米（295 密耳）。如本文所使用之片材不同於薄膜且不包括薄膜。「膜」包含在較厚製品中提及「膜層」時，除非明確具有指定的厚度，否則包含具有至多約 0.254 毫米（10 密耳）之大體上一致且均勻厚度的任何較薄、扁平的擠壓或澆鑄之熱塑性製品。

【0028】 「超低密度聚乙烯」（或「ULDPE」）及「極低密度聚乙烯」（或「VLDPE」）各自為直鏈乙炔/ α -烯烴共聚物，其含有非均相短鏈支化分佈，包括衍生自乙炔之單元及衍生自至少一種 C_3 - C_{10} α -烯烴共聚單體之單元。ULDPE 及 VLDPE 各自具有 0.885 g/cc 至 0.915 g/cc 之密度。ULDPE 及 VLDPE 之非限制性實例包含 ATTANE™ 超低密度聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）及 FLEXOMER™ 極低密度聚乙烯樹脂（可購自陶氏化學公司）。

【0029】 「紗線」為可用於製造機織織物之連續長度的加撚或以其他方式纏結的纖維或長絲。

測試方法

【0030】 術語「丹尼爾（denier）」為纖維之線特性量密度。丹尼爾定義

第7頁，共 37 頁(發明說明書)

為每 9000 公尺纖維長度之纖維公克數。

【0031】 密度根據 ASTM D792 方法 B 來量測。結果以公克 (g) /立方公分 (g/cc 或 g/cm³) 為單位記錄。

【0032】 熔體流動速率 (MFR) 根據 ASTM D-1238 (230°C ; 2.16 kg) 來量測。結果以公克/10 分鐘為單位報導。熔融指數 (MI) 根據 ASTM D-1238 (190°C ; 2.16 kg) 來量測。結果以公克/10 分鐘為單位報導。

【0033】 差示掃描量熱法 (DSC)

【0034】 差示掃描量熱法 (DSC) 可用於量測大範圍溫度內之聚合物之熔化、結晶及玻璃轉移行為。舉例而言，使用配備有冷凍冷卻系統 (refrigerated cooling system; RCS) 及自動取樣器之 TA Instruments Q1000 DSC 以進行此分析。在測試期間，使用 50 ml/min 之氮氣吹掃氣流。將各樣品在 190°C 下熔融擠壓成薄膜；接著使熔融樣品經空氣冷卻至室溫 (25°C)。自經冷卻聚合物提取 3-10 mg 6 mm 直徑試樣，稱量，置放於輕質鋁盤 (50 mg) 中，且緊封。隨後執行分析以測定試樣之熱特性。

【0035】 藉由緩慢升高及降低樣品溫度以建立熱流相對於溫度之分佈曲線來確定樣品之熱行為。首先，樣品快速加熱至 180°C 且保持等溫 3 分鐘，以便移除其熱歷程。隨後，使樣品以 10°C/分鐘冷卻速率冷卻至 -80°C，且在 -80°C 下保持等溫 3 分鐘。接著以 10°C/分鐘加熱速率將樣品加熱至 180°C (此為「第二加熱」勻變)。記錄冷卻及第二加熱曲線。所測定之值為外推熔融起始點 T_m 及外推結晶起始點 T_c 。熔化熱 (H_f) (以焦耳/公克為單位) 及所計算之聚乙烯樣品之結晶度%使用以下等式：結晶度% = $(H_f) / 292 \text{ J/g} \times 100$ 。

【0036】 由第二加熱曲線報導熔化熱 (H_f) (亦稱為熔融焓) 及峰值熔融溫度。

【0037】 熔點 T_m 係根據 DSC 加熱曲線藉由在熔融轉移開始與結束之間第

第8頁，共 37 頁(發明說明書)

一次繪製基線來判定。隨後繪製在熔融峰之低溫側上之資料的切線。此線與基線相交之處為外推之熔融起始點 (T_m)。此如 Bernhard Wunderlich, 《聚合材料之熱特徵化中之熱分析基礎 (The Basis of Thermal Analysis, in Thermal Characterization of Polymeric Materials)》92, 277-278 (Edith A. Turi 編, 第2版, 1997) 中所描述。熔點為峰值溫度。

【0038】自其中一半樣品已獲得液體熱容量之 DSC 加熱曲線測定玻璃轉移溫度 T_g , 如 Bernhard Wunderlich, 《聚合材料之熱特徵化中之熱分析基礎》92, 278-279 (Edith A. Turi 編, 第2版, 1997) 中所描述。基線自低於及高於玻璃轉移區域繪製且經由 T_g 區域外推。樣品熱容量在此等基線之間一半處的溫度為 T_g 。

【0039】**織物重量**為每織物之單位面積的質量, 且根據 ASTM D3776 來量測, 以公克/平方公分, gsm 為單位報導結果。

【0040】用於分子量之凝膠滲透層析 (GPC)

【0041】使用高溫凝膠滲透層析 (GPC) 系統, 諸如來自安捷倫技術公司 (Agilent Technology) 及 PolymerChar (瓦倫西亞, 西班牙) 之單元。濃度偵測器係來自 Polymer Char 公司之紅外偵測器 (IR-5)。使用 GPCOne (PolymerChar) 執行資料收集。載體溶劑為 1,2,4-三氯苯 (TCB)。所述系統配備有來自安捷倫之在線溶劑脫氣裝置。在 150°C 下操作管柱隔室。所述管柱為四個混合 A LS 30 cm, 20 微米管柱。溶劑為含有約 200 ppm 2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 之經氮氣吹掃的 TCB。流動速率為 1.0 mL/min, 且注射體積為 200 μ l。「2mg / mL」樣品濃度藉由將樣品溶解在 N_2 吹掃且預熱之 TCB (含有 200 ppm BHT) 中, 在 160°C 下溫和攪拌 2.5 小時來製備。

【0042】GPC 管柱組藉由操作二十種窄分子量分佈聚苯乙烯標準物來校準。標準物之分子量 (MW) 在 580 g/mol 至 8,400,000 g/mol 範圍內, 且標準物包含於六種「混合液 (cocktail)」混合物中。各標準物混合物在個別分子量之

第9頁, 共 37 頁(發明說明書)

間具有至少十倍間隔。藉由使用以下等式計算各 PS 標準物之等效聚丙烯分子量，報導了聚丙烯 (Th.G.Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers 及 A.M.G. Brands, 《應用聚合物科學雜誌 (J. Appl. Polym. Sci.)》, 29,3763-3782 (1984)) 及聚苯乙烯 (E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman 及 P.M. Muglia, 《巨分子 (Macromolecules)》, 4,507 (1971)) 之馬克-霍溫克係數 (Mark-Houwink coefficient)。

【0043】 熱密封強度

【0044】 在商業拉伸測試機上根據 ASTM F-88 (技術 A) 來執行對層壓片材之熱密封量測。在切割之前，根據 ASTM D-618 (程序 A) 將片材在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 及 50% ($\pm 5\%$) 相對濕度下調節最少 40 小時。隨後將片材沿加工方向切割成大致 11 吋之長度及大致 8.5 吋之寬度。在 Kopp 熱密封機上，在 150°C 下，在以下條件下將片材沿加工方向來熱密封 (薄膜側密封至薄膜側)：

【0045】 •密封壓力：0.275 N/mm²

【0046】 •密封停留時間：4 秒

【0047】 在切割成一吋寬條帶之前，使密封片材在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 及 50% 相對濕度 ($\pm 5\%$) 下調節最少 3 小時。隨後在測試之前在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 及 50% 相對濕度 ($\pm 5\%$) 下進一步調節此等條帶最少 24 小時。為進行測試，將條帶裝載於拉伸測試機之夾具中，初始間隔為 2 吋，且在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 及 50% 相對濕度 ($\pm 5\%$) 下以 10 吋/分鐘之夾具分離速率拉伸。條帶測試不受支持。執行六次重複測試，且峰值負荷之平均值以牛頓/15 毫米 (N/15mm) 為單位報導。

【0048】 高溫液相層析 (HTLC)

【0049】 高溫液相層析 (HTLC) 實驗方法儀器根據 D.Lee 等人之《層析法雜誌 A (J. Chromatogr. A)》, 2011, 1218, 7173 在較小修改下來執行。兩種島津 (Shimadzu) (哥倫比亞大學，馬里蘭州，美國) LC-20AD 泵分別用於輸

第10頁，共 37 頁(發明說明書)

送癸烷及三氯苯(TCB)。各泵經連接至 10:1 固定分流器(部件號:620-PO20-HS, 分析科學儀器有限公司 (Analytical Scientific Instruments Inc.), 加州, 美國)。根據製造商, 分流器在 H₂O 中在 0.1 mL/min 下之壓降為 1500psi (10.34 MPa)。兩個泵之流速設定為 0.115 mL/min。在分流之後, 藉由稱量經收集之溶劑超過 30 分鐘所測定, 癸烷及 TCB 兩者之次流為 0.01 mL/min。經收集之溶離份之體積由室溫下溶劑之質量及密度決定。將次流輸送至 HTLC 管柱進行分離。主流經送回至溶劑儲集器。50- μ L 混合器(島津)在分離器之後經連接以混合來自島津泵之溶劑。隨後將混合溶劑在沃特世(Waters)(米爾福德(Milford), 馬薩諸塞州, 美國)GPCV2000 之烘箱中輸送至注射器。將 Hypercarb™ 管柱(2.1 \times 100 mm, 5 μ m 粒徑)連接在注射器與 10 端口 VICI 閥(休斯頓(Houston), 德克薩斯州, 美國)之間。所述閥配有兩個 60- μ L 樣品環。所述閥用於連續取樣自第一維(D1) HTLC 管柱至第二維(D2) SEC 管柱之溶離液。將沃特世 GPCV2000 之泵及 PLgel Rapid™-M 管柱(10 \times 100 mm, 5 μ m 粒徑)連接至 VICI 閥, 用於 D2 尺寸排阻層析(SEC)。使用對稱的組態以連接, 如文獻(Y. Brun 及 P. Foster, 《分離科學雜誌(J. Sep. Sci.)》2010, 33, 3501)中所述。在 SEC 管柱之後連接雙角度光散射偵測器(PD2040, 安捷倫, 聖塔克拉拉大學(Santa Clara), 加州, 美國)及 IR5 推斷吸收偵測器以便量測濃度、組成及分子量。

【0050】 對於 HTLC 之分離: 藉由在 160°C 下輕輕搖動小瓶 2 小時, 將約 30 mg 溶解在 8-mL 癸烷中。癸烷含有 400 ppm BHT (2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚) 作為自由基清除劑。隨後將樣品瓶轉移至 GPCV2000 之自動取樣器中以用於注射。在整個分離過程中, 自動取樣器、注射器、Hypercarb 及 PLgel 管柱兩者、10 端口 VICI 閥以及 LS 及 IR5 偵測器兩者之溫度均保持在 140°C。

【0051】 注射之前的初始條件如下: HTLC 管柱之流速為 0.01 mL/min; D1 Hypercarb 管柱中之溶劑組成為 100%癸烷; SEC 管柱之流速在室溫下為 2.51

mL/min；D2 PLgel 管柱中之溶劑組成為 100% TCB；D2 SEC 管柱中之溶劑組成在整個分離過程中無變化。

【0052】將 311- μ L 等分試樣樣品溶液注射至 HTLC 管柱中。注射觸發了以下所描述之梯度：

【0053】自 0 至 10 分鐘，100% 癸烷/0% TCB；

【0054】自 10 至 651 分鐘，TCB 從 0% TCB 線性增加至 80% TCB。

【0055】注射亦使用 EZChrom™ 層析資料系統（安捷倫）觸發以 15° 角（LS15）收集光散射信號及自 IR5 偵測器（IRmeasure 及 IRmethyl）收集「量測」及「甲基」信號。來自偵測器之類比信號經由 SS420X 類比至數位轉換器經轉換為數位信號。收集頻率為 10 Hz。注射亦觸發了 10 端口 VICI 閥之切換。閥門之開關由 SS420X 轉換器之繼電器信號控制。每隔 3 分鐘切換一次閥門。自 0 至 651 分鐘收集層析圖。各層析圖由 $651/3 = 217$ SEC 層析圖組成。

【0056】梯度分離後，使用 0.2 mL TCB 及 0.3 mL 癸烷清洗且重新平衡 HTLC 管柱以用於下一次分離。此步驟之流速為 0.2 mL/min，由連接至混合器的島津 LC-20 AB 泵輸送。

【0057】 ^{13}C 核磁共振（NMR）

【0058】樣品製備：藉由在 10 mm NMR 試管中將四氯乙烷-d₂/鄰二氯苯（0.025M）於乙醯丙酮鎂（鬆弛劑）中之約 2.6 g 之 50/50 混合物添加至 0.21 g 樣品中來製備樣品。藉由將試管及其內容物加熱至 135°C 至 140°C 而使樣品溶解且均質化。

【0059】資料獲取參數：使用配備有 Bruker Dual DUL 高溫 CryoProbe 之 Bruker 400 MHz 光譜儀收集資料。使用每個資料文檔 320 個瞬態，7.3 秒脈衝重複延遲（6 秒延遲+ 1.3 秒獲取時間），90 度翻轉角及反向閘控去耦（樣品溫度為 120°C）獲取資料。所有量測均在鎖定模式下對非旋轉樣品進行。在插入加熱

(125°C) NMR 樣品更換器之前立即將樣品均質化，並且在資料獲取之前使其在探針中熱平衡 7 分鐘。使用 25,000 Hz 之光譜寬度及 65K 資料點之文檔大小來進行獲取。NMR 用於測定整個聚合物之乙烯的總重量百分比，二甲苯可溶部分中乙烯之重量百分比，例如，相對於下文所討論之結晶嵌段複合物指數或嵌段複合物指數。熔融指數 (MI) (I2) 根據 ASTM D1238，條件 190°C/2.16 公斤 (kg) 重量來量測，並且以每 10 分鐘溶離之公克 (g/10min) 為單位來報導。

【0060】剝離力

【0061】薄膜與織物之間的剝離力 (黏合性量測) 根據 ASTM F904 來獲得。在測試之前，將薄膜在 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 及 50% ($\pm 10\%$) 相對濕度下調節最少 40 小時。隨後將層壓片材沿機器方向切成 1 吋寬的條帶。手動分離各層以得到可在拉伸試驗機中夾緊的約 1 吋長之『耳朵』。對於難以形成 1 吋耳朵的強黏合樣品，可用遮蔽膠帶黏貼小的『耳朵』，且將每個耳朵夾在拉伸試驗機之夾鉗中，隨後以 1 in/min 緩慢拉伸，直至足夠的材料已經分層以重新夾緊。隨後以 10 in/min 測試最新重連接的樣品。測試五個試樣並且報導峰值負荷之平均值。

【0062】薄膜與織物之間的一些黏合力量測根據 ISO 11339 使用 15mm 寬的條帶來進行。自密封區域切下 15 mm 寬 \times 100 mm 長的條帶。沿機器方向量測黏合力。藉由小心地打開密封來啟動分層。將試樣以 100 mm min⁻¹ 剝離。測試五個試樣，並且以牛頓/15 毫米 (N/15mm) 為單位報導峰值負荷之平均值。

【0063】熱梯度相互作用層析 (TGIC)

【0064】使用商業結晶溶離分級儀器 (CEF) (Polymer Char, 西班牙) 進行熱梯度相互作用層析 (TGIC) 量測 (Cong, 等, 《巨分子》, 2011, 44(8), 3062-3072)。使用單個 Hypercarb 管柱 (100 \times 4.6 mm, 5 微米顆粒, 賽默飛世爾科技公司 (Thermo Scientific)) 進行分離。實驗參數為: 頂部烘箱/輸送管線/針溫度為 160°C, 溶解溫度為 160°C, 溶解攪拌設置為 2, 泵穩定時間為 15 秒,

第13頁, 共 37 頁(發明說明書)

清洗管柱之泵流速為 0.500 mL/min，管柱加載之泵流速為 0.300 ml/min，穩定溫度為 160°C，穩定時間（加載至管柱之前）為 1.0 min，穩定時間（加載至管柱之後）為 1.0 min，SF（可溶性分級）時間為 8.0 min，自 160°C至 90°C冷卻速率為 5.0°C/min，冷卻過程中流速為 0.01 ml/min，等溫保持在 90°C持續 10 分鐘，在溶離期間自 90°C至 160°C加熱速率為 5.0°C/min，在 150°C下等溫時間為 10 min，溶離流速為 0.500 mL/min 及注射環尺寸為 140 微升。藉由 PolymerChar 自動取樣器在 160°C下製備樣品 120 分鐘，在 ODCB(1,2-二氯苯，無水級或 HPLC 級) 中濃度為 4.0 mg/ml。TGIC 管柱溫度校準根據參考文獻 (Cerk 及 Cong, US 9,688,795) 來進行。

【0065】 層析圖由兩個峰組成。第一峰定義為游離 iPP 峰，其定義為在 90°C下 ODCB 中剩餘之物質，游離 iPP 峰之百分比藉由層析圖的第一峰/總面積的面積乘以 100%來計算。用「GPCOne」軟體 (PolymerChar, 西班牙) 求層析圖之積分。當第二峰在高溶離溫度下降至平坦基線及第一峰值的低溫側上的偵測器信號之最小或平坦區域時，自可見差異繪製直線基線。當第二峰下降至平坦基線區域 (大約 170°C) 時，基於可見差異確立溫度積分上限。基於基線與包含第一峰之層析圖的交點，確立第一峰的溫度積分上限。第一峰之溫度積分下限基於基線與第一峰之前的層析圖的交點。

【0066】 二甲苯可溶性 (XS) 分級分析 (ASTM D5492-17)

【0067】 經稱量之樹脂 (2.0000±0.1000, g) 在回流條件下溶解於 200 ml 鄰二甲苯中。隨後將溶液在溫控水浴中冷卻至 25°C持續 60 分鐘，以使二甲苯不可溶 (XI) 部分結晶。在溶液冷卻且自溶液沈澱出不可溶部分之後，經由濾紙過濾來分離二甲苯可溶 (XS) 部分與二甲苯不可溶部分。將剩餘的含鄰二甲苯之二甲苯溶液自濾液中蒸發，根據 ASTM D5492-17 乾燥。藉由使用本文指定的 ¹³C NMR 方法來量測乾燥的二甲苯可溶部分中之乙烯含量 (二甲苯可溶的 wt%)

第14頁，共 37 頁(發明說明書)

C2)。

具體實施方式

【0068】 本揭示案提供一種織物層壓材料。織物層壓材料包含織物片材、塗層及位於織物片材與塗層之間的連接層。織物片材由丙烯基聚合物纖維組成。塗層由一或多種乙烯基聚合物組成。連接層由至少 50 wt% 之結晶嵌段複合物 (CBC) 及視情況選用之摻合物組分組成。CBC 具有 0.1 至 1.0 之結晶嵌段複合物指數 (CBCI)。織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm (峰值負荷)。

【0069】 本揭示案係關於一種織物層壓材料。如本文所使用，「織物層壓材料」為多組分結構，其中一或多層與織物結構接觸。

A. 織物片材

【0070】 本發明的織物層壓材料包含織物結構，諸如織物片材。如本文所使用，「織物片材」為由烯烴基聚合物組成之單根纖維 (或紗線) 形成的編織織物結構或非編織織物結構，所述纖維之密度為 500 丹尼爾至 1600 丹尼爾，織物片材之厚度為 0.5 mm 至 2.0 mm。

【0071】 織物片材可為編織織物或非編織織物。「編織織物」為交織纖維 (或紗線) 之組零件。藉由編織兩組相異的纖維-經編纖維 (或「經紗」) 及緯編纖維 (或「緯紗」) 來製造編織織物。經紗為在引入緯紗之前處於織機中適當位置的一組纖維。緯紗為編織期間所引入之一組纖維。縱向或軸向經編纖維在框架或織機上保持靜態拉伸，同時將橫向緯編纖維牽拉通過經紗且插入經紗上方及下方。經紗與緯紗以直角交織以形成織物。交織編織織物結構之非限制性實例包含鎖縫針織物 (lock-stitch knitted fabric)。

【0072】 「非編製織物」為纖維 (或紗線) 諸如藉由機械互鎖、加熱法、化學法、壓力法或藉由熔化至少一部分纖維以形成黏性織物類材料以無規網絡

結合在一起的組合作。製造非編織織物之非限制技術包含紡黏製程、梳織網製程、氣流成網製程、熱壓延製程、膠合黏接製程、熱空氣黏接製程、針刺製程、水刺製程、電旋轉製程及其組合。

【0073】 在一實施例中，織物片材為具有由丙烯基聚合物組成之纖維的編織織物。丙烯基聚合物可為丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烴共聚物及其組合。丙烯/ α -烯烴共聚物之非限制性實例包含丙烯與 $C_2 \alpha$ 烯烴共聚單體（亦即，丙烯/乙烯共聚物）或丙烯與至少一種 C_4 - $C_{10} \alpha$ 烯烴共聚單體的共聚物。

【0074】 在一實施例中，織物片材為具有由丙烯均聚物組成之纖維的編織織物。織物片材具有以下特性中之一者、一些或全部：

(i) 纖維密度為 500 丹尼爾，或 750 丹尼爾至 1000 丹尼爾，或 1200 丹尼爾；及/或

(ii) 織物重量為 250 gsm，或 300 gsm，或 320 gsm，或 340 gsm，或 350 gsm 至 360 gsm，或 380 gsm，或 400 gsm，或 420 gsm；及/或

(iii) 片材厚度為 0.3 mm，或 0.5 mm，或 1.0 mm，或 1.25 mm 至 1.5 mm，或 1.75 mm，或 2.0 mm。

B. 塗層

【0075】 本發明的織物層壓材料包含塗層。塗層由一或多種乙烯基聚合物組成。乙烯基聚合物可為乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烴共聚物。合適的乙烯/ α -烯烴共聚物之非限制性實例包含乙烯/ C_3 - $C_{12} \alpha$ 烯烴共聚物。合適的乙烯基聚合物之非限制性實例包含 LDPE、LLDPE、ULDPE、VLDPE、EPE、乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物、實質上線性或線性的塑性體/彈性體、HDPE 及其組合。

【0076】 在一實施例中，乙烯基聚合物為乙烯/ C_3 - $C_{12} \alpha$ -烯烴共聚物。乙烯/ C_3 - $C_{12} \alpha$ 烯烴共聚物可為 HDPE、LLDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、乙烯/ α -烯烴嵌段共聚物，及其任意組合。

【0077】 在一實施例中，乙烯基聚合物為乙烯/C₃-C₈ α 烯烴共聚物，其係一種均勻支化的乙烯/C₃-C₈ α 烯烴共聚物。均勻支化的乙烯/C₃-C₈ α 烯烴共聚物可使用諸如金屬茂催化劑或限定幾何構型催化劑的單一位點催化劑來製成，且典型地具有自 75°C，或 80°C，或 85°C 至 90°C，或 100°C，或 105°C 的熔點。

【0078】 說明性均勻支化的乙烯/C₃-C₈ α 烯烴共聚物包含乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯及乙烯/1-辛烯。

【0079】 可商購均勻支化的乙烯/C₃-C₈ α 烯烴共聚物之非限制性實例包含均勻支化的線型乙烯-α 烯烴共聚物（例如，三井石化有限公司（Mitsui Petrochemicals Company Limited）之 TAFMER® 及埃克森化學公司（Exxon Chemical Company）之 EXACT®），及均勻支化的實質上線性的乙烯-α 烯烴聚合物（例如，可購自陶氏化學公司之 AFFINITY 及 ENGAGE 聚乙烯）。例示性互聚物為可自陶氏化學公司商購之 ENAGE 8480。

【0080】 在一實施例中，塗層包含乙烯/α-烯烴多嵌段共聚物，術語「乙烯/α-烯烴多嵌段共聚物」係指由乙烯及一種可共聚 C₄-C₈ α-烯烴共聚單體以聚合形式（及視情況選用之添加劑）組成之乙烯/C₄-C₈ α-烯烴多嵌段共聚物，所述聚合物之特徵為化學或物理特性不同的兩種聚合單體單元之多個嵌段或鏈段，所述嵌段以線性方式接合（或共價鍵結），亦即包括相對於聚合烯系官能基端對端接合的化學上有區別之單元的聚合物。乙烯/α-烯烴多嵌段共聚物包含具有兩個嵌段（二嵌段）及多於兩個嵌段（多嵌段）之嵌段共聚物。C₄-C₈ α-烯烴係選自丁烯、己烯及辛烯。乙烯/α-烯烴多嵌段共聚物不含或以其他方式不包含苯乙烯（亦即無苯乙烯）及/或乙烯基芳族單體及/或共軛二烯。當提及共聚物中之「乙烯」或「共聚單體」之量時，應理解此係指其聚合單元。在一些實施例中，乙烯/α-烯烴多嵌段共聚物可由下式表示：(AB)_n；其中 n 為至少 1，較佳大於 1 之整數，諸如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或

更大，「A」表示硬嵌段或鏈段，且「B」表示軟嵌段或鏈段。A及B以實質上線性方式或以與實質上分支或實質上星形方式相對之線性方式連接或共價鍵結。在其他實施例中，A嵌段及B嵌段沿聚合物鏈無規分佈。換言之，嵌段共聚物通常不具有如下結構：AAA-AA-BBB-BB。在一實施例中，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物不具有包括不同共聚單體之第三類型之嵌段。在另一實施例中，嵌段A及嵌段B中之每一者具有實質上無規分佈於嵌段內之單體或共聚單體。換言之，嵌段A及嵌段B均不包括兩個或大於兩個具有獨特組成之子鏈段（或子嵌段），諸如具有與嵌段之其餘部分實質上不同之組成的端部鏈段。

【0081】 較佳地，乙烯構成整個乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之大部分重量分數，亦即，乙烯構成整個乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之至少 50 wt%。更佳地，乙烯構成至少 60 wt%、或至少 70 wt%或至少 80 wt%，其中整個乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之實質性剩餘部分包括 C₄-C₈ α -烯烴共聚單體。在一實施例中，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物含有 50 wt%，或 60 wt%，或 65 wt%至 80 wt%，或 85 wt%，或 90 wt%的乙烯。對於許多乙烯/辛烯多嵌段共聚物，組合物包括大於整個乙烯/辛烯多嵌段共聚物之 80 wt%之乙烯含量及為整個多嵌段共聚物之 10 wt%至 15 wt%、或 15 wt%至 20 wt%之辛烯含量。

【0082】 乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物包含不同量之「硬」鏈段及「軟」鏈段。「硬」鏈段為其中乙烯以聚合物之重量計以大於 90 wt%、或 95 wt%、或大於 95 wt%、或大於 98 wt%、至多 100 wt%之量存在的聚合單元嵌段。換言之，硬鏈段中之共聚單體含量（除乙烯以外之單體的含量）以聚合物之重量計小於 10 wt%、或 5 wt%、或小於 5 wt%、或小於 2 wt%，且可低至零。在一些實施例中，硬鏈段包含所有或實質上所有衍生自乙烯之單元。「軟」鏈段為其中共聚單體含量（除乙烯以外之單體的含量）以聚合物之重量計大於 5 wt%、或大於 8 wt%、大於 10 wt%、或大於 15 wt%的聚合單元嵌段。在一實施例中，軟鏈段中之共聚

單體含量大於 20 wt%、或大於 25 wt%、或大於 30 wt%、或大於 35 wt%、或大於 40 wt%、或大於 45 wt%、或大於 50 wt%、或大於 60 wt%，且可高達 100 wt%。

【0083】 在一實施例中，軟鏈段可以乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之總重量的 1 wt%、或 5 wt%、或 10 wt%、或 15 wt%、或 20 wt%、或 25 wt%、或 30 wt%、或 35 wt%、或 40 wt%、或 45 wt%、或 55 wt%、或 60 wt%、或 65 wt%、或 70 wt%、或 75 wt%、或 80 wt%、或 85 wt%、或 90 wt%、或 95 wt%、或 99 wt% 存在於乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物中。相反地，硬鏈段可以類似範圍存在。軟鏈段重量%及硬鏈段重量%可基於自 DSC 或 NMR 獲得之資料來計算。此類方法及計算揭示於例如 USP 7,608,668 中，其揭示內容以全文引用之方式併入本文。特定言之，硬鏈段及軟鏈段重量百分比及共聚單體含量可如 USP 7,608,668 之第 57 欄至第 63 欄所描述來測定。

【0084】 乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物包括兩個或多於兩個以線性方式接合（或共價鍵結）之化學上獨特的區域或鏈段（稱為「嵌段」），亦即，其含有相對於聚合烯系官能基端對端、而非以側接或接枝方式接合的化學上有區別之單元。在一實施例中，所述嵌段在以下方面不同：所併入之共聚單體之量或類型、密度、結晶度、可歸因於此組成之聚合物之微晶尺寸、立體異構性（等規或間規）之類型或程度、區域規則性或區域不規則性、支化量（包含長鏈支化或超支化）、均質性或任何其他化學或物理特性。相比於包含藉由連續單體加成、流變催化劑或陰離子聚合技術產生之互聚物的先前技術之嵌段互聚物，本發明乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之特徵為聚合物多分散性（PDI 或 M_w/M_n 或 MWD）、多分散嵌段長度分佈及/或多分散嵌段數目分佈全部的獨特分佈，其在一實施例中歸因於與其製備中所使用之多種催化劑組合之梭移劑之作用。

【0085】 在一實施例中，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物在連續方法中產生且具有 1.7 至 3.5、或 1.8 至 3、或 1.8 至 2.5、或 1.8 至 2.2 之多分散指數（ M_w/M_n ）。

當以分批或半分批製程產生時，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物具有 1.0 至 3.5、或 1.3 至 3、或 1.4 至 2.5、或 1.4 至 2 之 M_w/M_n 。

【0086】另外，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物具有擬合舒爾茨-弗洛里分佈 (Schultz-Flory distribution) 而非泊松分佈 (Poisson distribution) 之 PDI (或 M_w/M_n)。本發明乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物具有多分散嵌段分佈以及多分散嵌段尺寸分佈兩者。此導致形成具有改進且可識別之物理特性之聚合物產物。多分散嵌段分佈之理論益處先前已在 Potemkin, 《物理評論 E (Physical Review E)》(1998) 57 (6), 第 6902-6912 頁及 Dobrynin, 《化學物理學雜誌 (J. Chem. Phys.)》(1997) 107 (21), 第 9234-9238 頁中進行模型化且論述。

【0087】在一實施例中，本發明乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物具有嵌段長度之最大可能分佈。

【0088】合適的乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物之非限制性實例揭示於美國專利第 7,608,668 號中，其全部內容以引用之方式併入本文中。

【0089】在一實施例中，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物具有硬鏈段及軟鏈段，不含苯乙烯，僅由 (i) 乙烯及 (ii) C_4-C_8 α -烯烴 (及視情況選用之添加劑) 組成，且定義為具有 1.7 至 3.5 之 M_w/M_n ，以攝氏度為單位之至少一個熔點 T_m 及以公克/立方公分為單位之密度 d ，其中 T_m 及 d 之數值對應於以下關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2,$$

其中密度 d 為 0.850 g/cc、或 0.860 g/cc、或 0.870 g/cc 至 0.875 g/cc、或 0.877 g/cc、或 0.880 g/cc、或 0.890 g/cc；且熔點 T_m 為 110°C、或 115°C、或 120°C 至 122°C、或 125°C、或 130°C、或 135°C。

【0090】在一實施例中，乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物為乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物 (僅由乙烯及辛烯共聚單體組成) 且具有以下特性中之一者、一些或全部：

(i) M_w/M_n 為 1.7、或 1.8 至 2.2、或 2.5、或 3.5；及/或

(ii) 密度為 0.850 g/cc、或 0.860 g/cc、或 0.865 g/cc、或 0.870 g/cc 至 0.877 g/cc、或 0.880 g/cc、或 0.900 g/cc；及/或

(iii) 熔點 T_m 為 115°C、或 118°C、或 119°C 至 120°C、或 122°C、或 125°C；及/或

(iv) 熔融指數 (MI) 為 0.1 g/10 min、或 0.5 g/10 min 至 1.0 g/10 min、或 2.0 g/10 min、或 5 g/10 min、或 10 g/10 min、或 50 g/10 min；及/或

(v) 50 wt% 至 85 wt% 之軟鏈段及 40 wt% 至 15 wt% 硬鏈段；及/或

(vi) 軟鏈段中 10 mol%、或 13 mol%、或 14 mol%、或 15 mol% 至 16 mol%、或 17 mol%、或 18 mol%、或 19 mol%、或 20 mol% 的 C_4 - C_{12} α -烯烴；及/或

(vii) 硬鏈段中 0.5 mol%、或 1.0 mol%、或 2.0 mol%、或 3.0 mol% 至 4.0 mol%、或 5.0 mol%、或 6.0 mol%、或 7.0 mol%、或 9.0 mol% 辛烯；及/或

(viii) 在 300% min^{-1} 變形速率下在 21°C 下，如根據 ASTM D 1708 所量測，50%、或 60% 至 70%、或 80%、或 90% 之彈性恢復 (Re)；及/或

(ix) 多分散嵌段分佈及多分散嵌段尺寸分佈。

【0091】 在一實施例中，乙炔/ α -烯烴多嵌段共聚物為乙炔/辛烯多嵌段共聚物。乙炔/辛烯多嵌段共聚物以商品名 INFUSE™ 銷售，可自美國密歇根州米德蘭 (Midland, Michigan, USA) 陶氏化學公司購得。

C. 連接層

【0092】 本發明的織物層壓材料包含連接層。連接層經安置在織物片材與塗層之間，或以其他方式位於織物片材與塗層之間。換言之，織物片材經安置在連接層之第一表面上，並且塗層經安置在連接層之相對的第二表面上。

【0093】 連接層含有至少 50 wt% 的 CBC 及視情況選用之摻合物組分。術語「結晶嵌段複合物」(「CBC」) 係指含有三種組分之聚合物：

(i) 結晶乙炔基聚合物 (CEP) (在本文中亦稱為軟聚合物)；

(ii) 結晶 α -烯烴基聚合物 (CAOP) (在本文中亦稱為硬聚合物) ; 及

(iii) 嵌段共聚物, 其包括結晶乙烯嵌段 (CEB) 及結晶 α -烯烴嵌段 (CAOB);

其中嵌段共聚物之 CEB 與嵌段複合物之組分 (i) 之 CEP 具有相同的組成, 並且嵌段共聚物之 CAO B 與嵌段複合物之組分 (ii) 之 CAOP 具有相同的組成。另外, CEP 與 CAOP 之量之間的組成分配將基本上與嵌段共聚物中之相應嵌段之間的組成分配相同。當以連續方法生產時, CBC 具有 1.7、或 1.8 至 3.5、或 5、或 10, 或 15 的多分散指數 (PDI)。此類 CBC 描述於例如 2011 年 12 月 22 日公開之美國專利申請公開案第 2011/0313106 號、第 2011/0313108 號及第 2011/0313108 號以及 2014 年 3 月 20 日公開的 PCT 公開案第 WO2014/043522A1 號中, 關於 CBC 之描述、製備 CBC 之方法及分析 CBC 之方法, 其中之每一者以引用之方式併入本文。

【0094】 結晶乙烯基聚合物 (CEP) 含有至少 90 mol% 聚合乙烯單元, 其中任何共聚單體含量為 10 mol% 或更少, 或 0 mol% 至 5 mol%, 或 7 mol%, 或 10 mol%。結晶乙烯基聚合物具有相應的熔點, 其為 75°C 及更高, 或 90°C 及更高, 或 100°C 及更高。

【0095】 結晶 α -烯烴基聚合物 (CAOP) 係含有聚合 α -烯烴單元之高度結晶聚合物, 其中單體 (例如丙烯) 以結晶 α -烯烴基聚合物 (丙烯) 之總重量計以大於 90 mol%, 或大於 93 mol%, 或大於 95 mol%, 或大於 98 mol% 的量存在。在一實施例中, 聚合 α -烯烴單元為聚丙烯。CAOP 中之共聚單體 (例如, 乙烯) 含量小於 10 mol%, 或小於 7 mol%, 或小於 5 mol%, 或小於 2 mol%。具有丙烯結晶度之 CAOP 具有相應的熔點, 其為 80°C 及更高, 或 100°C 及更高, 或 115°C 及更高, 或 120°C 及更高。在一實施例中, CAOP 包括全部或實質上全部的丙烯單元。

【0096】 可用於 CAOP 中之其他合適的 α -烯烴單元 (除丙烯外) 之非限制性實例為含有 4 至 10 個碳原子的彼等單元, 諸如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊

烯及 1-辛烯。合適的二烯烴之非限制性實例包含異戊二烯、丁二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、二環戊二烯、亞甲基-降冰片烯、5-亞乙基-2-降冰片烯等，以及含有前述 α -烯烴單元中之至少一者的組合。

【0097】 CBC 之嵌段共聚物含有乙烯嵌段（例如，結晶乙烯嵌段（CEB））及結晶 α -烯烴嵌段（CAOB）。在結晶乙烯嵌段（CEB）中，乙烯單體以 CEB 之莫耳總量計以大於 90 mol%，或大於 93 mol%，或大於 95 mol%，或大於 90 mol% 之量存在。在一實施例中，結晶乙烯嵌段（CEB）聚合物為聚乙烯。聚乙烯以 CEB 之莫耳總量計以大於 90 mol%，或大於 93 mol%，或大於 95 mol% 之量存在。若 CEB 中存在任何共聚單體，則其以 CEB 之莫耳總量計以小於 10 mol%，或小於 5 mol% 之量存在。

【0098】 CAO 包含與含有 4 至 10 個碳原子之其他 α -烯烴單元共聚的聚丙烯嵌段。上文提供了合適的 α -烯烴之非限制性實例。聚丙烯以 CAO 之莫耳總量計以大於或等於 90 mol%，或大於 93 mol%，或大於 95 mol% 之量存在於 CAO 中。CAO 中之共聚單體含量以 CAO 之莫耳總量計小於 10 mol%，或小於 7 mol%，或小於 5 mol%。具有丙烯結晶度之 CAO 具有相應的熔點，其為 80°C 及更高，或 100°C 及更高，或 115°C 及更高，或 120°C 及更高。在一實施例中，CAO 包括全部或實質上全部的丙烯單元。

【0099】 在一實施例中，CBC 含有丙烯、1-丁烯或 4-甲基-1-戊烯及一或多種共聚單體。在另一實施例中，CBC 含有呈聚合形式之丙烯及乙烯及/或一或多種 C₄₋₂₀ α 烯烴共聚單體，及/或一或多種另外的可共聚合共聚單體，或 CBC 含有 4-甲基-1 戊烯及乙烯及/或一或多種 C₄₋₂₀ α 烯烴共聚單體，或 CBC 含有 1-丁烯及乙烯、丙烯及/或一或多種 C_{5-C₂₀} α 烯烴共聚單體及/或一或多種另外的可共聚合共聚單體。另外合適的共聚單體係選自二烯烴、環狀烯烴及環狀二烯烴、鹵化乙烯基化合物及亞乙烯基芳族化合物。在一實施例中，單體為丙烯且共聚單體

為乙烯。

【0100】 CBC 中之共聚單體含量可使用任何合適的技術來量測，諸如基於核磁共振 (NMR) 光譜之技術。

【0101】 在一實施例中，CBC 具有大於 100°C，或大於 120°C，或大於 125°C 之熔點 T_m 。在一實施例中， T_m 在 100°C，或 120°C，或 125°C 至 220°C，或 250°C 的範圍內。在一實施例中，CBC 具有 0.1 g/10 min 至 30 g/10 min，或 50 g/10 min，或 1000 g/10 min 的熔體流動速率 (MFR)。

【0102】 在一實施例中，CBC 具有 10,000 g/mol，或 35,000 g/mol，或 50,000 g/mol 至 200,000 g/mol，或 300,000 g/mol，或 1,000,000 g/mol，或 2,500,000 g/mol 的重量平均分子量 (M_w)。

【0103】 在一實施例中，CBC 具有大於零，或 0.1，或 0.2，或 0.3 至 0.4，或 0.5，或 0.6，或 0.7，或 0.8，或 0.9，或 1.0 的結晶嵌段複合物指數 (CBCI)。在另一實施例中，CBC 具有 0.4，或 0.5 至 0.6，或 0.7，或 0.8 的 CBCI。

【0104】 在一實施例中，以結晶嵌段複合物之總重量計，CBC 含有 (i) 0.5 wt% 至 79 wt%，或 95 wt% CEP；(ii) 0.5 wt% 至 79 wt%，或 95 wt% CAOP；及 (iii) 5 wt%，或 50 wt% 至 99 wt% 的嵌段共聚物。

【0105】 CEP，CAOP 及嵌段共聚物之重量百分比之和等於 100%。

【0106】 在一實施例中，CBC 之嵌段共聚物含有 5 wt%、或 10 wt%、或 25 wt%、或 30 wt% 至 70 wt%、或 75 wt%、或 90 wt%、或 95 wt% 的結晶乙烯嵌段 (CEB)；及 95 wt%、或 90 wt%、或 75 wt%、或 70 wt% 至 30 wt%、或 25 wt%、或 10 wt%、或 5 wt% 的結晶 α -烯烴嵌段。

【0107】 在一實施例中，CBC 含有 (i) CEP，即結晶乙烯/丙烯共聚物 (CEP)；(ii) CAOP，即等規結晶丙烯均聚物 (iPP)；及 (iii) 含有 iPP 嵌段 (CAOB) 及 EP 嵌段 (CEB) 之嵌段共聚物；其中嵌段共聚物包含具有式 (2)

之二嵌段：(CEP) - (iPP) 式(2)。

【0108】在一實施例中，以CBC之總重量計，CBC含有：

(i) 0.5 wt%，或 10 wt%，或 20 wt%，或 30 wt%至 40 wt%，或 50 wt%，或 60 wt%，或 70 wt%，或 79 wt%，或 95 wt%的 CEP；

(ii) 0.5 wt%，或 10 wt%，或 20 wt%，或 30 wt%至 40 wt%，或 50 wt%，或 60 wt%，或 70 wt%，或 79 wt%，或 95 wt%的 iPP；

(iii) 5 wt%、或 10 wt%、或 25 wt%、或 30 wt%、或 50 wt%至 70 wt%、或 80 wt%、或 90 wt%、或 95 wt%、或 99 wt%的嵌段共聚物；且

結晶嵌段複合物具有以下特性中之一者、一些或全部：

(a)以 CEP 之總重量計，CEP 含有 85 wt%，或 89 wt%至 92 wt%，或 95 wt%，或 99 wt%的乙烯及相互量的丙烯，或 1 wt%，或 5 wt%，或 8 wt%至 11 wt%，或 15 wt%的丙烯；及/或

(b)以 iPP 之總重量計，iPP 含有 100 wt%，或 99.5 wt%，或 99 wt%至 95 wt%，或 90 wt%，或 85 wt%，或 80 wt%，或 75 wt%，或 70 wt%，或 65 wt%，或 60 wt%，或 55 wt%的丙烯；及相互量的乙烯，或 0 wt%，或 0.5 wt%至 1 wt%，或 5 wt%，或 10 wt%，或 15 wt%，或 20 wt%，或 25 wt%，或 30 wt%，或 35 wt%，或 40 wt%，或 45 wt%的乙烯；及/或

(c) 以嵌段共聚物之總重量計，嵌段共聚物含有 5 wt%，或 10 wt%，或 25 wt%，或 30 wt%至 50 wt%，或 70 wt%，或 75 wt%，或 90 wt%，或 95 wt%的 EB 及相互量或 95 wt%，或 90 wt%，或 75 wt%，或 70 wt%，或 50 wt%至 30 wt%，或 25 wt%，或 10 wt%，或 5 wt%的 iPP 嵌段，及/或；

(d) CBCI 為 0.4，或 0.5 至 0.6，或 0.7，或 0.8；及/或

(e) 熔體流動速率 (MFR) 為 0.1 g/10 min，或 5 g/10 min，或 10 g/10 min，或 15 g/10 min，或 20 g/10 min，或 23 g/10 min 至 40 g/10 min，或 50 g/10 min，

或 1000 g/10 min；及/或。

(f) 重量平均分子量(M_w)為 50,000 g/mol, 或 70,000 g/mol, 或 80,000 g/mol, 或 100,000 g/mol 至 130,000 g/mol, 或 150,000 g/mol, 或 200,000 g/mol, 或 300,000 g/mol, 或 500,000 g/mol, 或 1,000,000 g/mol；及/或

(g) M_w/M_n 為 1.0, 或 1.5, 或 2.0, 或 2.5, 或 3.0, 或 3.5, 或 3.7, 或 3.8, 或 4.0 至 4.3, 或 4.5, 或 5.0；及/或

(h) 熔化熱(或熔化焓)為 20 J/g, 或 25 J/g, 或 30 J/g, 或 35 J/g, 或 50 J/g, 或 60 J/g, 或 70 J/g, 或 75 J/g, 或 80 J/g, 或 85 J/g, 或 90 J/g, 或 92 J/g 至 100 J/g, 或 110 J/g, 或 115 J/g, 或 125 J/g；及/或

(i) 結晶溫度 T_c 為 70°C, 或 75°C, 或 80°C, 或 85°C, 或 90°C 至 95°C, 或 100°C；及/或

(j) 第一峰值 T_m 為 100°C、或 110°C、或 120°C、或 130°C 至 136°C、或 140°C、或 145°C、或 150°C；及/或

(k) 第二峰值 T_m 為 90°C、或 95°C、或 100°C、或 103°C 至 105°C、或 110°C、或 115°C、或 120°C、或 125°C、或 130°C、或 140°C、或 150°C；及/或

(l) 以 CBC 之總重量計, 總乙烯含量為 20 wt%, 或 25 wt%, 或 28 wt%, 至 47 wt%, 或 50 wt%, 或 55 wt%, 或 60 wt%, 或 70 wt%。

【0109】 應理解, 複合物組分中之每一者及本文所揭示之包含前述複合物組分之摻合物中各組分之總和得到 100 wt%。

【0110】 應理解, 本文所揭示之聚合物(包含前述聚合物)中之每一者中各組分之總和得到 100 mol%。

D. 視情況選用之添加劑

【0111】 織物片材及/或塗層及/或連接層可包含一或多種視情況選用之添

第26頁, 共 37 頁(發明說明書)

加劑。合適添加劑之非限制性實例包含塑化劑、油、穩定劑、抗氧化劑、顏料、染料、防黏連添加劑、聚合物添加劑、消泡劑、防腐劑、增稠劑、流變改質劑、保濕劑、阻燃劑、填料、溶劑、成核劑、表面活性劑、螯合劑、膠凝劑、加工助劑、中和劑、阻燃劑、螢光劑、增容劑、抗微生物劑、水及其組合。

E. 織物層壓材料

【0112】 本發明的織物層壓材料包含由丙烯基聚合物織物組成之織物片材，由一或多種乙烯基聚合物組成之塗層，及安置在織物片材與塗層之間的連接層。織物層壓材料之剝離力為 20 N/15 mm 至 40 N/15 mm（峰值負荷）。織物層壓材料之總厚度為 1.25 mm，或 1.7 mm，或 1.9 mm 至 2.0 mm，或 2.3 mm，或 2.5 mm。

【0113】 在一實施例中，織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物片材。塗層為由 (i) 乙烯/C₄-C₈ α 烯烴多嵌段共聚物及乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物（即非嵌段共聚物）組成之摻合物。連接層為由 (i) 至少 50 wt% 的 CBC（以連接層之總重量計）及 (ii) 乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物（即非嵌段共聚物）組成之摻合物。CBC 之 CBCI 為 0.4，或 0.5 至 0.6，或 0.7，或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm，或 25 N/15 mm，或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm，或 40 N/15 mm 的剝離力（峰值負荷）。

【0114】 在一實施例中，織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物片材。塗層為由 (i) 乙烯/C₄-C₈ α 烯烴多嵌段共聚物及乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物（即非嵌段共聚物）組成之摻合物。連接層為僅由 CBC 組成之摻合物。CBC 之 CBCI 為 0.4，或 0.5 至 0.6，或 0.7，或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm，或 25 N/15 mm，或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm，或 40 N/15 mm 的剝離力（峰值負荷）。

【0115】 在一實施例中，織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物

片材。塗層為僅由乙烯/C₄-C₈ α 烯烴多嵌段共聚物組成之摻合物。連接層為由 (i) 至少 50 wt% 的 CBC (以連接層之總重量計) 及 (ii) 乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物 (即非嵌段共聚物) 組成之摻合物。CBC 之 CBCI 為 0.4, 或 0.5 至 0.6, 或 0.7, 或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm, 或 25 N/15 mm, 或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm, 或 40 N/15 mm 的剝離力 (峰值負荷)。

【0116】 在一實施例中, 織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物片材。塗層為僅由乙烯/C₄-C₈ α 烯烴多嵌段共聚物組成之摻合物。連接層僅由 CBC 組成。CBC 之 CBCI 為 0.4, 或 0.5 至 0.6, 或 0.7, 或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm, 或 25 N/15 mm, 或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm, 或 40 N/15 mm 的剝離力 (峰值負荷)。

【0117】 在一實施例中, 織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物片材。塗層為僅由乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物 (即非嵌段共聚物) 組成。連接層為由 (i) 至少 50 wt% 的 CBC (以連接層之總重量計) 及 (ii) 乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物 (即非嵌段共聚物) 組成之摻合物。CBC 之 CBCI 為 0.4, 或 0.5 至 0.6, 或 0.7, 或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm, 或 25 N/15 mm, 或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm, 或 40 N/15 mm 的剝離力 (峰值負荷)。

【0118】 在一實施例中, 織物層壓材料包含由丙烯均聚物織物組成之織物片材。塗層為僅由乙烯/C₄-C₈ α 烯烴共聚物 (即非嵌段共聚物) 組成。連接層僅由 CBC 組成。CBC 之 CBCI 為 0.4, 或 0.5 至 0.6, 或 0.7, 或 0.8。織物層壓材料具有 20 N/15 mm, 或 25 N/15 mm, 或 30 N/15 mm 至 35 N/15 mm, 或 40 N/15 mm 的剝離力 (峰值負荷)。

【0119】 本發明織物層壓材料之合適應用的非限制性實例包含防水油布、散裝穀物覆蓋物、建築物油布, 屋頂板、窗簾、槽襯、池塘及壩襯、稀鬆布、罐襯、防水層、土工膜、地面覆蓋層、橫幅 (印刷及未印刷) 及其任何組

合。

【0120】 現將在以下實例中詳細描述本揭示案之一些實施例。

實例

【0121】 用於生產製品之材料提供於下表 1 中。

表 1. 起始材料.

樹脂	MFR	密度		來源
CBC1	9.5	0.905	50/50, 92% C2 於 EP 中	陶氏化學公司
CBC2	6.6	0.895	40/60, 92% C2 於 EP 中, 9% C2 於 iPP 中	陶氏化學公司
樹脂	MI	密度		
INFUSE 9010	0.5	0.877	烯烴嵌段共聚物	陶氏化學公司
ENGAGE 7467	1.2	0.862	乙烯/丁烯無規共聚物	陶氏化學公司
ENGAGE 8480	1	0.902	乙烯/辛烯無規共聚物	陶氏化學公司
ENGAGE 8100	1	0.870	乙烯/辛烯無規共聚物	陶氏化學公司
PP 織物片材	MI	密度	UV 穩定的丙烯均聚物, 密閉網, 8.0×8.5 紗線/公分, 紗線尺寸 1000 丹尼爾	蓋爾太平洋 (Gale Pacific)

【0122】 CBC1 及 CBC2 以類似方式產生。在下表 2 之反應條件下製備 CBC2。催化劑為([rel-2',2"-[(1R,2R)-1,2-環己烷二基雙(亞甲基氧基- O)]雙[3-(9H-咪唑-9-基)-5-甲基[1,1'-聯苯]-2-醇根基- O]](2-))二甲基鋁。共催化劑-1 為肆(五氟苯基)-硼酸之甲基二(C14-18 烷基)銨鹽的混合物, 其藉由長鏈三烷基胺 (Armeen™ M2HT, 可購自阿克蘇-諾貝爾公司 (Akzo-Nobel, Inc.))、基本上如美國專利第 5,919,983 號實例 2 中所揭示之購自波爾德科學公司 (Boulder Scientific) 之 HCl 與 Li[B(C6F5)4]之反應來製備且不經進一步純化即使用。共催化劑-2 為改質的甲基鋁氧烷 (MMAO), 其購自阿克蘇諾貝爾並且不經進一步純化即可使用。「DEZ」係指鏈穿梭劑二乙基鋅。

表 2

材料	CBC2	
	第一反應器	第二反應器
反應器控制溫度 (°C)	152	130

溶劑進料 (lb/hr)	273	141
丙烯進料 (lb/hr)	2.67	48.4
乙烯進料 (lb/hr)	33.2	4.1
氫進料 (SCCM)	0	0
反應器丙烯濃度 (g/L)	0.25	2.74
催化劑效率 (gPoly/gM) *1.0E6	0.27	0.32
催化劑流量 (lb/hr)	0.66	0.79
催化劑濃度 (ppm)	200	200
共催化劑-1 流量 (lb/hr)	0.94	1.12
共催化劑-1 濃度 (ppm)	1400	1400
共催化劑-2 流量 (lb/hr)	0.91	0.18
共催化劑-2 濃度 (ppm)	1993	1993
DEZ 流量 (lb/hr)	1.45	0
DEZ 濃度 (ppm)	30000	0

【0123】 CBC1 及 CBC2 之特性提供於下表 3 至 4 中。

表 3

	MFR (230°C/2.16 kg) (g/10 min)	來自 HTLC 分 離的 wt% PP	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	總重量% C ₂ (NMR)	Tm(°C) 峰值 1/ 峰值 2	Tc (°C)	熔融焓 (J/g)
CBC 1	9.5	19.9	104	2.73	47.6	108 (130)	88	95
CBC 2	6.6	21.0 *	119	3.08	42.9	107	87	87

*藉由 TGIC 測定

表 4

	wt% EP	wt% iPP	EP 中的 wt% C ₂	iPP 中的 wt% C ₂	CBCI	BCI	EP 中的 mol% C ₂	iPP 中的 mol% C ₂
CBC 1	50	50	92	0.5	0.549	N/A	94.5	0.7
CBC 2	40	60	92	9.0	0.639	N/A	94.5	12.9

1. 結晶嵌段複合物指數 (CBCI) 計算

【0124】 在假設二嵌段中 CEB 與 CAOB 之比率與整個 CBC 中乙烯與 α -烯烴之比率相同的情況下，CBCI 提供對 CBC 內嵌段共聚物之量的估計。基於對經由如說明書中描述的鏈穿梭催化形成二嵌段的個別催化劑動力學及聚合機制的理解，此假設對於此等統計 CBC 共聚物係有效的。此 CBCI 分析表明，分離之 PP 的量小於聚合物為丙烯均聚物(在此等實施例中為 CAOP)及聚乙烯(在此等實施例中為 CEP)之簡單摻合物時的量。因此，若聚合物僅僅為聚丙烯及

聚乙烯之摻合物，則聚乙烯部分含有可觀量之丙烯，否則不存在丙烯。為解釋此種「額外的丙烯」，可以進行質量平衡計算以根據聚丙烯及聚乙烯部分的量估計 CBCI 及藉由 HTLC 分離的各部分中存在的 wt% 丙烯。CBC1 及 CBC2 之相應 CBCI 計算提供於表 5 中。

表 5

生產線	變量	來源	CBC 1	CBC2
1	總計的總 wt% C3	經量測	52.400	57.100
2	PP 嵌段/聚合物中之 wt% C3	經量測	99.000	91.000
3	PE 嵌段/聚合物中之 wt% C3	經量測	10.500	10.000
4	(嵌段或聚合物中之) PP 重量分數	以下等式 2	0.500	0.581
5	(嵌段或聚合物中之) PE 重量分數	1-生產線 4	0.500	0.419
對 HTLC 分離之分析				
6	經分離 PP 重量分數	經量測	0.199	0.210
7	PE 部分重量分數	經量測	0.801	0.790
8	PE-部分中之 wt% C3	以下等式 4	40.823	48.100
9	在 PE 部分中之 PP-二嵌段重量分數	以下等式 6	0.343	0.470
10	PE 部分中之 PE 重量分數	1-生產線 10	0.657	0.530
11	PE 部分中之二嵌段重量分數	10/生產線 4	0.685	0.809
12	CBCI	以下等式 7	0.549	0.639

【0125】參考以上表 3 至表 5，藉由首先根據以下等式 1 測定聚合物中各組分的丙烯重量百分比的總和來量測 CBCI，此得到（整個聚合物之）丙烯/C₃ 的總重量%。此質量平衡等式可用於量化嵌段共聚物中存在的 PP 及 PE 的量。此質量平衡等式亦可用於量化二元摻合物中 PP 及 PE 的量或延伸至三元或 n 元組分摻合物。對於 CBC1 及 CBC2，PP 或 PE 之總量包含在嵌段共聚物及未結合的 PP 及 PE 聚合物中存在的嵌段內。

$$wt\%C_{3\text{總}} = W_{PP}(wt\%C_{3\text{PP}}) + W_{PE}(wt\%C_{3\text{PE}}) \text{ 等式 1}$$

其中 W_{PP} 為聚合物中 PP 之重量分數；W_{PE} 為聚合物中 PE 之重量分數；wt% C_{3 PP} 為 PP 組分或嵌段中丙烯之重量百分比；且 wt% C_{3 PE} 為 PE 組分或嵌段中丙烯之重量百分比。

【0126】應注意，丙烯 (C₃) 之總重量百分比係由 C¹³ NMR 或一些其他組

成量測法來量測，其表示整個聚合物中存在之 C_3 的總量。PP 嵌段中之丙烯重量百分比 ($wt\%C_3_{PP}$) 設定為 100 (若適用) 或若自其 DSC 熔點、NMR 量測或其他組成估計中另外已知，則所述值可以置於其位置。類似地，PE 嵌段中之丙烯重量百分比 ($wt\%C_3_{PE}$) 設定為 100 (若適用) 或若自其 DSC 熔點、NMR 量測或其他組成估計中另外知道，則所述值可以置於其位置。 C_3 之重量百分比展示於表 5 中。

【0127】基於等式 1，聚合物中存在的 PP 之總重量分數可使用等式 2 自聚合物中量測的總 C_3 之質量平衡來計算。替代地，亦可自聚合期間單體及共聚單體消耗之質量平衡來估計。總之，此表示聚合物中存在的 PP 及 PE 之量，無論其是否存在於未結合的組分中或存在於嵌段共聚物中。對於習知摻合物，PP 之重量分數及 PE 之重量分數對應於存在的 PP 及 PE 聚合物之單獨量。對於 CBC，假設 PP 與 PE 之重量分數的比率亦對應於此統計嵌段共聚物中存在的 PP 與 PE 之間的平均嵌段比率。

$$W_{PP} = \frac{wt\%C_3_{總} - wt\%C_3_{PE}}{wt\%C_3_{PP} - wt\%C_3_{PE}} \quad \text{等式 2}$$

其中 w_{PP} 為聚合物中 PP 之重量分數； $wt\%C_3_{PP}$ 為 PP 組分或嵌段中丙烯之重量百分比；且 $wt\%C_3_{PE}$ 為 PE 組分或嵌段中丙烯之重量百分比。

【0128】為估計 CBC 中嵌段共聚物 (二嵌段) 的量，應用等式 3 至 5，並且藉由 HTLC 分析量測之經分離 PP 的量用於測定二嵌段共聚物中存在的聚丙烯之量。在 HTLC 分析中首先分離或分隔之量表示『未結合 PP』，且其組成代表二嵌段共聚物中存在的 PP 嵌段。藉由將等式 3 左側中的整個聚合物之總重量百分比 C_3 及 PP 的重量分數 (由 HTLC 分離) 及 PE 的重量分數 (自 HTLC 分離) 代入等式 3 之右側，可使用等式 4 及 5 來計算 PE 部分中 C_3 之重量百分比。PE 部分被描述為與未結合 PP 分離的部分並且含有二嵌段及未結合 PE。假設經分離 PP 之組成與如前所述的 PP 嵌段中的丙烯重量百分比相同。

$$wt\% C_{3總} = W_{經分離PP} (wt\%C_{3PP}) + W_{PE-部分} (wt\%C_{3PE-部分}) \quad \text{等式 3}$$

$$wt\%C_{3PE-部分} = \frac{wt\%C_{3總} - W_{經分離PP} (wt\%C_{3PP})}{W_{PE-部分}} \quad \text{等式 4}$$

$$W_{PE-部分} = 1 - W_{經分離PP} \quad \text{等式 5}$$

其中 $W_{經分離PP}$ 為來自 HTLC 之經分離 PP 的重量分數； $W_{PE-部分}$ 為自 HTLC 分離之 PE 的重量分數，含有二嵌段及未結合 PE； $wt\%C_{3PP}$ 為 PP 中丙烯的 wt%；其亦為 PP 嵌段及未結合 PP 中存在的相同量之丙烯； $wt\%C_{3PE-部分}$ 為藉由 HTLC 分離的 PE 部分中的丙烯之 wt%；且 $wt\%C_{3總}$ 為整個聚合物中丙烯之總 wt%。

【0129】來自 HTLC 之聚乙烯部分中的 C_3 wt% 量表示嵌段共聚物部分中存在的丙烯之量，其高於『未結合聚乙烯』中存在的量。考慮到聚乙烯部分中存在的『額外』丙烯，使 PP 存在於此部分中的唯一方式為 PP 聚合物鏈必須連接至 PE 聚合物鏈（否則其將與藉由 HTLC 分離之 PP 部分分離）。因此，PP 嵌段保持與 PE 嵌段吸附在一起直至 PE 部分分離。

【0130】二嵌段中存在的 PP 之量使用等式 6 來計算。

$$W_{PP-二嵌段} = \frac{wt\%C_{3PE-部分} - wt\%C_{3PE}}{wt\%C_{3PP} - wt\%C_{3PE}} \quad \text{等式 6}$$

其中 $wt\%C_{3PE-部分}$ 為藉由 HTLC 分離之 PE 部分中丙烯之 wt%（等式 4）； $wt\%C_{3PP}$ 為 PP 組分或嵌段（先前定義）中丙烯之 wt%； $wt\%C_{3PE}$ 為 PE 組分或嵌段（先前定義）中丙烯之 wt%；且 $W_{PP-二嵌段}$ 為藉由 HTLC 與 PE-部分分離之二嵌段中 PP 的重量分數。

【0131】藉由假設 PP 嵌段與 PE 嵌段之比率與整個聚合物中存在的 PP 與 PE 之總比率相同，可估算此 PE 部分中存在的二嵌段之量。舉例而言，若整個聚合物中 PP 與 PE 的總比率為 1:1，則假設二嵌段中 PP 與 PE 之比率亦為 1:1。因此，PE 部分中存在的二嵌段之重量分數將為二嵌段中 PP 之重量分數（ $W_{PP-二嵌段}$ ）乘以二。另一種計算方法係將二嵌段中 PP 之重量分數（ $W_{PP-二嵌段}$ ）除以整個聚合物中 PP 之重量分數（等式 2）。

【0132】 為進一步估計整個聚合物中存在的二嵌段之量，將 PE 部分中二嵌段之估計量乘以由 HTLC 量測的 PE 部分之重量分數。為估計結晶嵌段複合物指數，二嵌段共聚物之量藉由等式 7 來測定。為估計 CBCI，使用等式 6 計算之 PE 部分中的二嵌段之重量分數除以 PP 之總重量分數（如等式 2 中所計算），且隨後乘以 PE 部分之重量分數。

3. 織物層壓材料之生產

【0133】 連接層之鑄膜生產：

【0134】 在配備有三個單螺桿擠壓機之 Dr.Collin 共擠壓鑄造膜生產線上生產 2 密耳（50 μm ）厚度的單層流鑄造膜（連接層）。加工溫度設定在約 220°C。產量約為 6 千克/小時。膜獲取速率為 10 m/min。對於由 CBCI/ENGAGE 8100（80/20）摻合物製成的膜，在膜擠壓之前將材料乾混。

【0135】 壓延試驗在 ZE 25 雙螺桿直接擠壓生產線上進行。材料進料構思展示於圖 1 中。

【0136】 如圖 1 所示，將連接層之單層膜與織物片材（來自表 1）一起饋入三輥 450 mm 實驗室壓延機之第一壓延機間隙中。在連接層之自由表面上，頂部塗層材料同時自 300 mm 寬的薄膜模具饋入第一壓延機間隙，作為直接擠壓的熔體。薄膜模具設置在 1 mm 的模具開口處，藉由在間隙中下拉及壓延，得到總體結構 0.75 mm 的最終片材厚度。表 6（在下文）列出直接擠壓實驗之擠壓機及壓延機設置。

【0137】 材料進料構思展示於圖 1 中。

表 6 提供直接擠壓加工條件。

表 6

擠壓機											壓延機										
溫度設置[°C]											擠壓條件						壓延機				
21	22	23	24	25	26	27	28	輪緣	適配器	模具	熔融溫度 (°C)	熔體壓力[bar]	螺桿速度 (rpm)	總產量[kg/h]	機器扭矩[%]	模具間隙 (mm)	牽弓[m/min]	第 1 輥溫度[°C]	第 2 輥溫度[°C]	第 3 輥溫度[°C]	複合物厚度[μm]
40	180	210	210	210	210	210	210	210	210	210	228	120	250	14	84	1	2	50	50	20	750

【0138】 具有結果的試驗計劃列於下表 7 至表 9 中。表 7 展示了使用 INFUSE 9010/ENGAGE 8480 之 50/50 摻合物作為塗層的塗佈膜與 PP 織物之間的剝離力。無連接層之比較例 1 具有相對低的剝離力。使用 CBC1/ENGAGE 8100 (80/20) 作為連接層，本發明實例 1 展現出顯著增加的剝離強度。連接層對塗層及 PP 織物都具有良好的黏合性，此改善了膜與 PP 織物之間的黏合性。使用 CBC2 作為連接層的本發明實例 2 展現出甚至更高的剝離強度。此可歸因於與 CBC1 相比較低的 CBC2 熔化溫度。

表 7

實例	PP 織物塗層在壓延中之 INTUNE		
	比較例 1	發明例 1	發明例 2
塗層	INFUSE 9010 / ENGAGE 8480 (50/50)		
連接層膜	無連接層	CBC1 / ENGAGE 8100 (80/20)	CBC2
PP 織物	GALE PACIFIC PP 織物		
剝離力 btw 膜及織物*			
峰值負荷，N/15mm	16.2	21.3	27.2
標準偏差，N/15mm	1.5	0.6	1.4

*根據 ISO 11339 (使用 15 mm 寬的條帶)

【0139】 表 8 (在下文) 展示了使用 100% INFUSE 9010 作為塗層的塗佈膜與 PP 織物之間的剝離力。與表 6 一致，使用 CBC1/ENGAGE 8100 摻合物作為連接層 (發明例 3)，使用 CBC2 作為連接層 (發明例 4)，且使用 CBC1 作

為連接層（發明例 3），相比於無連接層之比較樣品 2，所有都展現出更高的剝離力。與比較樣品 2 相比，本發明實例 3 至 5 亦展示出更高的密封強度。本發明實例 3 至 5 中之連接層對塗層及 PP 織物都具有良好的黏合性，此改善了膜與 PP 織物之間的黏合性。結果，其亦改善了熱密封強度。

表 8

實例	發明例 3	發明例 4	發明例 5	比較例 2
塗層	INFUSE 9010			
連接層膜	CBC1 / ENGAGE 8100 (80/20)	CBC2	CBC1	無連接層
PP 織物	GALE PACIFIC PP 織物			
剝離力 btw 膜及織物*				
峰值負荷, N/15mm	25.9	27.4	29.0	21.0
標準偏差, N/15mm	0.8	1.1	1.5	0.5
熱密封強度 (熱密封條件: 150°C, 4 秒)				
熱密封峰值負荷 (N/15mm)	207.2	195.9	224.6	110.6
標準偏差峰值負荷 (N/15mm)	4.6	8.0	6.9	9.8

*根據 ASTM F904 (使用 25.4 mm 寬的條帶)

【0140】表 9 (在下文) 展示使用 100% ENGAGE 8480 作為塗層的塗佈膜與 PP 織物之間的剝離力。將表 9 中之比較樣品 3 與表 8 中之比較樣品 2 進行比較表明 ENGAGE 8480 與 PP 織物 (11.1 N/15mm) 之間的剝離力本質上低於 INFUSE 9010 與 PP 織物之間的剝離力 (21.0 N/15mm)。然而，使用 CBC1/ENGAGE 8100 摻合物作為連接層 (發明例 6)，使用 CBC2 作為連接層 (發明 7 例)，且使用 CBC1 作為連接層 (發明例 8)，與比較樣品 3 相比，所有都提供更高的剝離力。其中，作為連接層之 CBC2 提供最高的剝離力，此又歸因於 CBC2 之較低熔融溫度。本發明實例 6 至 8 中之連接層亦改善了熱密封強度。

表 9

實例	發明例 6	發明例 7	發明例 8	比較例 3
塗層	ENGAGE 8480			
連接層膜	CBC1 / ENGAGE 8100 (80/20)	CBC2	CBC1	無連接層

PP 織物	GALE PACIFIC PP 織物			
剝離力 btw 膜及織物*				
峰值負荷，N/15mm	21.8	31.3	21.8	11.1
標準偏差，N/15mm	1.0	5.7	4.8	2.2
熱密封強度（熱密封條件：150°C，4 秒）				
熱密封峰值負荷（N/15mm）	131.8	144.1	129.3	104.8
標準偏差峰值負荷（N/15mm）	8.4	18.9	8.9	5.5

*根據 ASTM F904（使用 25.4 mm 寬的條帶）

【0141】特別期望的係，本揭示案不限於本文中所含有之實施例及說明，但包含彼等實施例之修改形式，所述修改形式包含在以下申請專利範圍之範疇內的實施例之部分及不同實施例之要素的組合。

【符號說明】

無



202010899

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 聚丙烯層壓片材**【英文發明名稱】** POLYPROPYLENE LAMINATE SHEET**【中文】**

本揭示案提供一種織物層壓材料。在一實施例中，所述織物層壓材料包含一織物片材、一塗層及一連接層。所述織物片材由丙烯基聚合物纖維組成。所述塗層由一或多種乙烯基聚合物組成。所述連接層位於所述織物片材與所述塗層之間。所述連接層由至少 50 wt% 之結晶嵌段複合物 (CBC) 及視情況選用之摻合物組分組成。所述 CBC 包含 (i) 等規結晶丙烯均聚物 (iPP)；(ii) 乙烯/丙烯共聚物；(iii) 具有式 (EP) - (iPP) 之二嵌段。所述 CBC 之嵌段複合物指數 (CBCI) 為 0.1 至 1.0。所述織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

【英文】

The present disclosure provides a fabric laminate. In an embodiment, the fabric laminate includes a fabric sheet, a coating layer, and a tie layer. The fabric sheet is composed of propylene-based polymer fibers. The coating layer is composed of one or more ethylene-based polymers. The tie layer is located between the fabric sheet and the coating layer. The tie layer is composed of at least 50 wt% of a crystalline block composite (CBC) and an optional blend component. The CBC includes (i) an isotactic crystalline propylene homopolymer (iPP); (ii) an ethylene/propylene copolymer; and (iii) a diblock with the formula (EP)-(iPP). The CBC has a block composite index

(CBCI) from 0.1 to 1.0. The fabric laminate has a peel force from 20 N/15mm to 40 N/15mm.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種織物層壓材料，其包括：

一織物片材，由丙烯酸聚合物纖維組成；

一塗層，由一或多種乙烯基聚合物組成；

一連接層，位於所述織物片材與所述塗層之間，所述連接層由以下組成

至少 50 wt%之結晶嵌段複合物（CBC）及視情況選用之摻合物組分，所述

CBC 包括

(i) 等規結晶丙烯均聚物（iPP）；

(ii) 乙烯/丙烯共聚物；及

(iii) 具有式（EP）-（iPP）之二嵌段；

所述 CBC 之嵌段複合物指數（CBCI）為 0.1 至 1.0，

其中所述織物層壓材料之剝離力為 20N/15mm 至 40N/15mm。

【第2項】一種多層片材，其中連接層與織物片材直接接觸，且連接層與塗層直接接觸。

【第3項】如申請專利範圍第 2 項所述的織物層壓材料，其中

所述塗層由乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物及乙烯/ α -烯烴共聚物之摻合物組成；

所述連接層由所述 CBC 組成；且

所述織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

【第4項】如申請專利範圍第 2 項所述的織物層壓材料，其中所述塗層係由乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物及乙烯/ α -烯烴共聚物之摻合物組成；

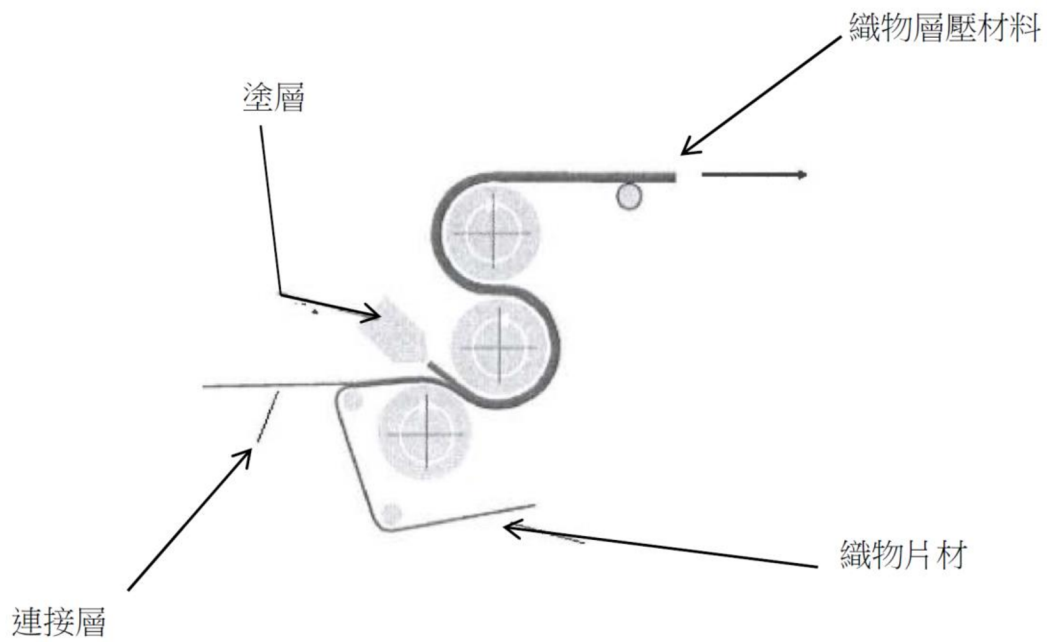
連接層包括 70 wt%至 90 wt%之所述 CBC 及 30 wt%至 10 wt%之摻合物組分，所述摻合物組分為乙烯/ α -烯烴共聚物；且

所述織物層壓材料之剝離力大於 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

【第5項】如申請專利範圍第2項所述的織物層壓材料，其中
所述塗層由乙烯/ α -烯烴嵌段共聚物組成；
所述連接層由所述 CBC 組成；且
所述織物層壓材料之剝離力為 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

【第6項】如申請專利範圍第2項所述的織物層壓材料，其中
所述塗層由乙烯/ α -烯烴多嵌段共聚物組成；
連接層包括 70 wt%至 90 wt%之所述 CBC 及 30 wt%至 10 wt%之摻合物組
分，所述摻合物組分為乙烯/ α -烯烴共聚物；且
所述織物層壓材料之剝離力大於 20 N/15mm 至 40 N/15mm。

【發明圖式】



【圖1】