I475066

(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 I475066 B**

**(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日**

(21)申請案號：099106902 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl.： *C08L53/00 (2006.01)* *C08L23/16 (2006.01)*
*C08F297/08 (2006.01)* *C08F8/04 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/11 美國 12/381,382

(71)申請人：魯瑪斯諾弗蘭科技股份有限公司 (德國) LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH (DE)
德國

(72)發明人：佩祖提 喬斯 PEZZUTTI, JOSE (AR)；班尼圖 艾柏托 BENITO, ALBERTO (AR)；卡珊諾 古樂莫 CASSANO, GUILLERMO (AR)；魯斯 藍卓 ROTH, LEANDRO (AR)；史考尼 華納 SCHOENE, WERNER (DE)；賽柏特 哈姆特 SIEBERT, HARTMUT (DE)；溫特 安卓斯 WINTER, ANDREAS (DE)；迪麥斯卡 艾尼塔 DIMESKA, ANITA (US)；嘉萊沙托斯 維席羅斯 GALIATSATOS, VASSILIOS (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：
CN 1689801A

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

超透明高衝擊強度無規嵌段共聚物

SUPERTRANSPARENT HIGH IMPACT STRENGTH RANDOM BLOCK COPOLYMER

(57)摘要

一種高衝擊強度無規嵌段共聚物，包括(a)約 65-97wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 0.5wt.%至約 6wt.%來自乙烯之物及從約 94wt.%至約 99.5wt.%來自丙烯之物，及(b)約 3-35wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，含有從約 8wt.%至約 40wt.%來自乙烯之物及從約 60wt.%至約 92wt.%來自丙烯之物。無規嵌段共聚物的晶質對非晶質比例 Lc/La 的範圍從約 1.00 至約 2.25。無規嵌段共聚物的特徵為同時具有高韌度及低霾度。

A high impact strength random block copolymer including (a) about 65- 97 wt.% of a crystalline propylene/ethylene copolymer A containing from about 0.5 wt.% to about 6 wt.% derived from ethylene and from about 94 wt.% to about 99.5 wt.% derived from propylene, and (b) about 3 - 35 wt.% of a propylene/ethylene copolymer B containing from about 8 wt.% to about 40 wt % derived from ethylene and from about 60 wt% to about 92 wt.% derived from propylene. The crystalline to amorphous ratio Lc/La of the random block copolymer ranges from about 1.00 to about 2.25. The random block copolymer is characterized by both high toughness and low haze.

I475066

公告本

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：99106902 C08L 53/00 (2006.01)

※申請日：99.3.10 ※IPC 分類：C08L 23/16 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

## 一、發明名稱：（中文/英文）

超透明高衝擊強度無規嵌段共聚物 / SUPERTRANSPARENT HIGH IMPACT STRENGTH RANDOM BLOCK COPOLYMER

C08F 8/04 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

一種高衝擊強度無規嵌段共聚物，包括(a)約65– 97wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物A，其含有從約0.5wt.%至約6wt.%來自乙烯之物及從約94wt.%至約99.5wt.%來自丙烯之物，及(b)約3–35wt.%的丙烯/乙烯共聚物B，含有從約8wt.%至約40wt.%來自乙烯之物及從約60wt.%至約92wt.%來自丙烯之物。無規嵌段共聚物的晶質對非晶質比例Lc/La的範圍從約1.00至約2.25。無規嵌段共聚物的特徵為同時具有高韌度及低霾度。

## 三、英文發明摘要：

A high impact strength random block copolymer including (a) about 65– 97 wt.% of a crystalline propylene/ethylene copolymer A containing from about 0.5 wt.% to about 6 wt.% derived from ethylene and from about 94 wt.% to about 99.5 wt.% derived from propylene, and (b) about 3 – 35 wt.% of a propylene/ethylene copolymer B containing from about 8 wt.% to about 40 wt % derived from ethylene and from about 60 wt% to about 92 wt.% derived from propylene. The crystalline to amorphous ratio Lc/La of the random block copolymer ranges from about 1.00 to about 2.25. The random block copolymer is characterized by both high toughness and low haze.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明關於用於模製及饋出物件的透明高衝擊無規嵌段共聚物組成物。

### 【先前技術】

技藝背景

各種透明熱塑性組成物已經被研發出來，其中的一些已經於專利文獻揭露及/或被引入市場中。這些組成物的每一個都具有特別程度的透明度，常常以"霾度"代表此種特性，霾度係根據認可的測試程序而決定。這些組成物的缺點包括不令人滿意的高霾度值(低透明度)，不良加工性及不良機械性質(包括不當的硬度、低撓性等等)。例如，先前提出的具透明度及撓性的熱塑性彈性體組成物，諸如基於苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯衝擊共聚物的化合物、熱塑性硫化摻合物(TPV)或熱塑性烯烴(TPO)摻合物的透明度及軟度在一些應用中仍然未表現出令人滿意的程度。

EP 1,428,853 揭露一種包括無規丙烯-α-烯烴共聚物的聚丙烯聚合物組成物，該 α-烯烴為乙烯及一或多個 $C_4$-$C_{10}$ α-烯烴。聚合物包括含有 2-12 莫耳%乙烯的基質相及含有 25-65 莫耳%乙烯的橡膠相。

EP 1,354,901 揭露一種 MFR 大於 100g/10 min 的異相(heterophasic)聚丙烯組成物。

WO 03/106,553 揭露一種具有呈現分離相之基質及橡

膠的高衝擊聚丙烯共聚物。

WO 03/046,021 揭露一種具有從 3 至 30 g/10 min MFR 的聚丙烯聚合物組成物。該聚合物包括 50-90 %之不可溶二甲苯部分不少於 85%的一或多個丙烯共聚物以及含有 8%-40%乙烯與任意地 1-10w-% $C_4$-$C_8$ α-烯烴之 10-50%的丙烯共聚物。

其他無規嵌段共聚物組成物揭露於 EP 1,206,499、EP 373,660、EP 814,127、EP 860,457 及 EP 1,162,213。

其他人意圖製造透明組成物，但是許多此種組成物係具有問題的，特別是當想要製造具備所欲性質(諸如軟度、撓性及強度)組合同時也具有優良加工性的模製組成物時。例如，其他人在加工性領域中已經碰到缺點，特別是對於模製或饋出組成物。在模製或饋出組成物中材料容易快速結晶具有無數的優點。但是，具有優良機械性質的許多材料缺少優良的結晶性質。當組成物用於模製時，所欲的是它較容易流動，因此很快、容易並完全地填充模具的所有區域。雖然具有較高 MFR 的材料通常上對應著優良的可流動性，但是不幸地，較高的 MFR 也常常伴隨著機械性質的降低；因為此緣故，所以較高的 MFR 並不必然是所欲的。更且，許多組成物在性質上必須歷經取捨，例如優良機械性質可能會被不良撓性(例如不當剛度或硬度)抵銷。據此，需要一種具有所欲性質組合的材料。

典型上，在以前人們必須在低霾度或優良衝擊性質之間選擇。習知技藝並未提供同時具有低霾度及優良衝擊性

質的材料。

## 【發明內容】

發明概要

於此提供一種超透明高衝擊強度無規嵌段共聚物，其包括下列的組合：

(a) 65–97 wt.，較佳地 75–97wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 0.5wt.%至約 6wt.%來自乙烯之物及從約 94wt.%至約 99.5wt.%來自丙烯之物，且熔點為 120–159°C；及

(b)3–35wt.%，較佳地 3–25wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其含有從約 8wt.%至約 40wt.%來自乙烯之物及從約 60wt.%至約 92wt.%來自丙烯之物。

該無規嵌段共聚物於至少兩階段反應器接續流程中產生，其中共聚物 A 產生於第一聚合反應反應器及共聚物 B 產生於第二聚合反應反應器。

該無規嵌段共聚物的特徵為高衝擊強度及低霾度的傑出組合。

## 【實施方式】

詳細說明

除了在操作實例中之外或是另有其他指示，所有說明書中表示材料數量、反應條件、時間間隔、材料定量性質等等的數目，在所有情況下應該被理解為被術語"約"所修飾。

也該明瞭的是，此處所載的任何數目範圍也會包括在

此範圍內的所有次範圍。

將可以進一步了解者為，明白或暗示地揭露於說明書及/或記載於申請專利範圍中的化合物、材料或物質，當歸屬於一群結構上、組成上及/或功能上相關的化合物、材料或物質時，包括該群的個別代表以及其等的所有組合。

本發明藉由小心地對於分子參數為特別設計而提供一種低霾度(超透明)無規嵌段共聚物以用於諸如注射模製、薄片、薄膜、熱形成、吹出模製及注射拉長吹出模製(ISBM)的應用中。

此種參數可包括：

1)第一聚合反應反應器所生產物(共聚物 A)及第二聚合反應反應器所生產物(共聚物 B)之間的適當熔化流動速率差異(δ MFR)，

2)第一反應器所生之共聚物 A 的適當乙烯含量，

3)第二反應器所生之共聚物 B 的適當乙烯含量，

4)共聚物 A 及 B 乙烯含量的平衡，

5)無規嵌段共聚物晶質結構內之長間隔的平衡，

6)無規嵌段共聚物的二甲苯可溶物(XS)含量，及

7)任意地，添加正確數量的澄清劑至無規嵌段共聚物中。

小心控制及平衡一或多個這些參數可導致某種大小及類型之晶質區域的成長，形成未曾預期之低霾度的無規嵌段共聚物，這種無規嵌段共聚物係所欲的，但卻是以前認為對於衝擊共聚物係不可能的。

雖然不想被任何理論束縛，但低霾度據信是由比那些於典型衝擊共聚物中發現者還小尺寸及類型的晶質領域所適當形成的。此行為據信可歸因於基質聚合物鏈內之橡膠聚合物鏈的共結晶化。低霾度也可歸因於兩相之間折射率的最佳化。具不規則邊界的較小、更開放的球晶結合上非常小的橡膠顆粒(直徑少於約0.5微米)據信可提供一種用以得到本發明無規嵌段共聚物之結合有低霾度及優良衝擊性質的機制。再者，低分子量(LMW)可相容橡膠易於移動至基質領域，藉此使非晶質薄層(La)變厚並使晶質薄層(Lc)變薄。

更詳細地，於本發明一實施例中，此處提供一種無規嵌段共聚物，其包括下述的組合：

(a)含有從約 0.5wt.%至約 6wt.%來自乙烯之物及從約 94wt.%至約 99.5wt.%來自丙烯之物的 65–97wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其熔點(根據標準 ISO 3146 以 DSC 測量)為 120–159°C；及

(b)含有從約 8wt.%至約 40wt.%來自乙烯之物及從約 60wt.%至約 92wt.%來自丙烯之物的 3–35wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其中該無規嵌段共聚物具有下列性質：

(i)丙烯/乙烯共聚物 B 分散於晶質丙烯/乙烯共聚物 A 中；於本發明第一實施例中，兩共聚物 A 及 B 係相分離的，而於本發明第二實施例中，共聚物 A 及 B 形成無相分離的連續相無規嵌段共聚物，

(ii)在此案例中，兩共聚物 A 及 B 形成顯示相分離的無

規嵌段共聚物，分散聚合物 B 的顆粒大小<1.5μm，較佳地<1.0μm，更佳地<0.5μm，

(iii)根據標準 ASTM D 1003 測量的霾度，就本發明無規嵌段共聚物而言為<12%，較佳地<10%，更佳地<7%，

(iv)根據 ISO 標準 16152 (聚丙烯中之二甲苯可溶物物質的塑膠決定(Plastics-Determination))測量的二甲苯可溶物部分(XS)在 23°C 下為 11%至約 25 %，較佳地 12%至約 22%，特別地 15%至約 20 %，

(v)根據 ISO 標準 1133 測量的 MFR 在 230°C、2.16kg 負載下為 0.1 至約 150dg/min，較佳地 0.5 至約 100dg/min，更佳地 1 至約 80dg/min，

(vi)粉末-$MFR_{無規嵌段共聚物}$ 對粉末-$MFR_{共聚物A}$的比例係根據等式得到

$$MFR_{無規嵌段共聚物} = K(MFR_{共聚物A})$$

其中 K = 1.0 至約 1.5，較佳地 1.0 至約 1.3，更佳地 1.0 至約 1.25，

(vii)小角度 X-ray 散射(SAXS)決定的晶質/非晶質比例 Lc/La 的範圍從約 1.00 至約 2.25，較佳地 1.25 至約 2.00，更佳地 1.40 至約 1.70，

(viii)材料任意地含有成核及/或澄清劑範圍，其等範圍從約 50ppm 至約 5,000ppm，較佳地從約 100 至約 4,500ppm，更佳地從約 120 至約 4,000ppm。

較佳地，於另一實施例中，本發明無規嵌段共聚物包括下述的組合：

(a)含有從約 1.0wt.%至約 5wt.%，較佳地 1.5 至約 4.5wt.%，來自乙烯之物及從約 95wt.%至約 99wt.%，較佳地 95.5 至約 98.5wt.%，來自丙烯之物的 75 - 95wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其熔點為 135–150°C，較佳地 139–146°C；及

(b)含有從約 10wt.%至約 30wt.%，較佳地 12 至約 25wt.%，來自乙烯之物及從約 70wt.%至約 90wt.%，較佳地 75 至約 88wt.%，來自丙烯之物的 5–25wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，

其中無規嵌段共聚物具有上述性質(i)– (viii)。

更佳地，於再另一實施例中，本發明無規嵌段共聚物包括下述組合：

(a)含有從約 1.5wt.%至約 4.5wt.%，較佳地 2.0 至約 4.0wt.%，來自乙烯之物及從約 95.5wt.%至約 98.5wt.%，較佳地 96 至約 98wt.%，來自丙烯之物的 80–92wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其熔點為 135–150°C，較佳地 139–146°C；及

(b)含有從約 10wt.%至約 30wt.%，較佳地 12 至約 25wt.%，來自乙烯之物及從約 70wt.%至約 90wt.%，較佳地 75wt.%至約 88wt.%，來自丙烯之物的 8–20wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，

其中無規嵌段共聚物具有上述性質(i)– (viii)。

最佳地，於再另一實施例中，本發明無規嵌段共聚物包括下述組合：

(a)含有從約 2.0 至約 4.0wt.%來自乙烯之物及從約 96 至約 98wt.%來自丙烯之物的 88–92wt.%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其熔點為 139–146°C；及

(b)含有從約 12 至約 17wt.%來自乙烯之物及從約 83 至約 88wt.%來自丙烯之物的 8–12wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，

其中無規嵌段共聚物具有上述性質(i)– (viii)。

本發明聚合物可使用任何類如單一位置催化劑或戚格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑的配位催化劑而產生，戚格勒-納他催化劑係較佳的。

本發明的方法包括以接續聚合反應製備無規嵌段共聚物。乙烯及丙烯在第一反應區共聚化以提供本發明衝擊共聚物的丙烯-乙烯共聚物組份 A。組份 A 然後被送至第二反應區，乙烯及丙烯於該處共聚化以提供併入成為聚合物的組份 B。組份 A 的乙烯含量的範圍可從約 0.5wt.%至約 6wt.%及丙烯含量的範圍可為 94wt.%至約 99.5wt.%。衝擊共聚物的組份 B 含有從約 8wt%至約 40wt.%的乙烯及從 60wt.%至約 92wt.%的丙烯。

本發明無規嵌段共聚物可產生於在鈍性碳氫溶劑進行之漿狀聚合反應製程，在液化丙烯進行的大量聚合反應製程，氣相聚合反應製程或上述製程組合的製程中。作為實例，於第一步驟中，共聚物 A 可產生於大量製程中，而共聚物 B 可產生於氣相製程中。含有流體化或攪動床的氣相製程係較佳的，尤其是其中共聚物 A 於第一反應器製造而共聚物 B 於第二反應器製造的兩反應器系統。此種製程提

供兩共聚物組份 A 及 B 的原位摻合以形成嵌段共聚物，當與不產生本發明衝擊共聚物的共聚物組份 A 及 B 的物理性摻合相較，此種製程係必要的。

用於此種系統的催化劑包括戚格勒-納他催化劑及單一位置催化劑。

包括鈦為主催化劑的戚格勒-納他催化劑被描述於美國專利第 4,376,062，4,379,758 及 5,066,737 號。戚格勒-納他催化劑典型上為鎂/鈦/電子供給者的錯合物，其任意地被支撐於合適的支撐體(類如矽石)上，戚格勒-納他催化劑與有機鋁共催化劑及外部選擇性控制劑(諸如芳香族羧酸酯或烷氧基矽烷化合物)一起使用。

單一位置催化劑，例如金屬芳香類催化劑，包括一或多個配位基與金屬原子結合的有機金屬配位錯合物，其被描述於例如美國專利第 7,169,864 號。

根據製程，催化劑組份的各自部分以有效催化數量與丙烯及乙烯單體一起被連續加入反應器中，同時在連續製程期間聚合物產物被連續移除。對此目的有用的聚合反應技術被描述於例如聚丙烯操作手冊，第 2 版，第 361 頁以下(Hanser Publishers，Munich 2005)。

聚合反應通常於溫度 20 至 150°C 及壓力 1 至 100 巴下進行，其平均滯留時間為 0.5 至 5 小時，較佳地在溫度 60 至 90°C 及壓力 10 至 50 巴下進行，其平均滯留時間為 0.5 至 3 小時。聚合反應可以批次方式或較佳地連續方式進行。

例如，丙烯及乙烯混合物與氫、催化劑、有機鋁共催

化劑及外部選擇性控制劑一起被引入第一反應器中。如果使用戚格勒-納他催化劑的話，氫對結合的丙烯及乙烯單體的數量範圍為約 10 至約 200 g 氫/公噸(mt)單體，較佳地約 20 至約 100g 氫/mt 單體，最佳地約 30 至約 60g 氫/mt 單體，或者如果使用金屬芳香類催化劑的話，氫對結合的丙烯及乙烯單體的數量範圍為約 0.05 至約 20g 氫/mt 單體，較佳地約 0.1 至約 10g 氫/mt 單體。

共聚物 A 與埋在聚合物基質之活性催化劑的混合物產生於第一反應器中。第一反應器的此混合物被轉送至第二反應器，第二反應器中不需要加入額外的固體催化劑。額外共催化劑及/或外部選擇性控制劑任意地被加入第二反應器中。於第二反應器，丙烯及乙烯以約約 0.10 至約 0.50 莫耳乙烯/每莫耳丙烯的莫耳比例範圍維持於氣相組成物狀態，較佳地約 0.12 至約 0.30 莫耳乙烯/每莫耳丙烯。為了調整共聚物 B 的分子量，氫($H_2$)以 100-500g/mt 丙烯的數量被引入第二反應器中，較佳地 200-400g/mt 丙烯，最佳地 250-350g/mt 丙烯。此種製程產生含有共聚物 A 及共聚物 B 的本發明無規嵌段共聚物。

本發明的無規嵌段共聚物較佳地含有數量範圍從約 50ppm 至約 5,000ppm 的澄清劑，較佳地從約 100 至約 4,500ppm，更佳地從約 120 至約 4,000ppm。

於此種澄清劑中，二亞苄基山梨糖醇類的澄清劑係較佳的，其包括但不限於，在芳香環之一者或兩者上具有烷基、烷氧基或鹵素取代基的二亞苄基山梨糖醇澄清劑，其

中烷基取代基可為 $C_1$ 至 $C_{20}$，且可以為分支、線性或環烷基，以及此種山梨糖醇衍生物的組合。一些二亞苄基山梨糖醇類的特別實例為雙(3,5-二甲基亞苄基)山梨糖醇、雙(p-乙基亞苄基)山梨糖醇、雙(p-甲基亞苄基)山梨糖醇及其等的組合。此種澄清劑可從下列公司購得：Milliken 化學公司(Spartanburg，S.C.)的 MILLAD 3940 及 3988；Mitsui Toatsu 化學公司(Tokyo，Japan)的 NC-4；Unitex 化學公司(Greensboro，N.C.)的 Uniplex CX 45-56；以及 New Japan 化學公司(Tokyo，Japan)的 Geniset MD 購得。

其他可能的澄清劑為 Millad NX 8000(Milliken 公司)；Irgaclear XT 386(Ciba 特用化學品公司，Basel，Switzerland)；Ricaclear PC 1( Rika 國際公司，Manchester，UK)；ADK-STAB NA-21 及 ADK-STAB NA- 71(Asahi Denka，Tokyo，Japan)。

本發明組成物也可含有添加劑，諸如熱穩定劑、抗氧化劑、潤滑劑、酸清除劑、效果加乘劑、抗靜電劑、成核添加劑及對抗輻射的穩定添加劑，諸如紫外線(UV)穩定劑與那些提供對抗 $\gamma$ 輻射者。

抗氧化劑包括第一級及第二級抗氧化劑的次類別；第一級抗氧化劑的實例包括酚類添加劑，典型為 IRGANOX 1010、IRGANOX 3114(Ciba) 或 ETHANOX 330(Albemarle)。它們的主要功能為提供諸如製造物件通常所需的長期熱穩定性。

第二級抗氧化劑的類別包括含有以有機亞磷酸鹽或是

有機亞磷酸酯(phosphonite)構型之磷的添加劑。此種亞磷酸鹽實例包括 IRGAFOS 168 或 IRGAFOS 12(Ciba)、ULTRANOX 626、ULTRANOX 627A、ULTRANOX 641(Chemtura)、DOVERPHOS S-9228(Dover 化學公司)。

有機亞磷酸酯第二級抗氧化劑的典型為 IRGAFOS P-EPQ(Ciba)。其他第二級抗氧化劑的實例為較低分子量的酚類型諸如 BHT 或 IRGANOX 1076，或高分子量的羥基胺諸如 IRGASTAB FS 042(Ciba)。第二級抗氧化劑的功能主要為在熔化流動中提供穩定及塑膠材料熔化加工期間提供顏色。另一類別的第二級抗氧化劑包括苯并呋喃酮(內酯)衍生物，如以 IRGANOX HP-136(Ciba)為代表者。

潤滑劑或模釋放劑的典型為脂肪酸醯胺，實例包括油酸醯胺、芥酸醯胺或乙烯雙-(硬脂酸醯胺)。

酸清除劑可被分類為脂肪酸鹽，例如硬脂酸或乳酸鹽及相關衍生物、似水滑石化合物及某些金屬氧化物。各類的實例依序包括硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、乳酸鈣、DHT-4A(Kyowa 化學公司，Tokyo，Japan)及鋅或鎂氧化物。效果加乘劑增強第一級抗氧化劑的表現。實例包括脂肪酸的硫酯，其典型為硫二丙酸二(十八基)酯(DSTDP)、硫二丙酸二月桂酯(DLTDP)及硫二丙酸肉豆蔻基酯(DMTDP)。

抗靜電劑增強模製部件上的靜電電荷衰減。關鍵實例包括甘油單硬脂酸酯及甘油二硬脂酸酯以及其等的混合物。

成核添加劑典型上為苯甲酸鹽(諸如苯甲酸鈉、苯甲酸

鋰或苯甲酸鋁)、礦物質(諸如微米化滑石)及有機磷酸鹽(諸如 ADK-STAB NA-11 或 ADK-STAB NA-25 (Asahi Denka))。

紫外線穩定化由吸光劑(諸如 TINUVIN 327(Ciba))提供或由受阻胺類穩定劑(諸如 CYASORB 3346(Cytec 工業公司)，TINUVIN 622、TINUVIN 770 DF 或 CHIMASSORB 944(Ciba))提供。

對抗γ輻射由添加劑(諸如含磷的第二級抗氧化劑及受阻胺類)的組合提供。此外，Milliken 的 RS 200 添加劑係有用的，其他流動化添加劑，諸如礦物油(美國專利第 4,110,185 及 4,274,932 號引註)也是有用的。

較佳抗氧化劑包括 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-三級-丁基-4-羥基-苄基)苯(A)；十八基 3-(3',5'-二-三級-丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯(B)；四[亞甲基(3,5-二-三級-丁基-4-羥基氫化桂皮酸酯)]甲烷(C)；三[3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)三聚異氰酸酯(D)；3,5-二-三級-丁基-4-羥基氫桂皮酸三酯及 1,3,5-三(2-羥基乙基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(E)；1,3,5-三-(4-三級-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(F)；雙-[3,3-雙(4-羥基-3-三級-丁基-苯基)-丁酸]-乙二醇酸酯 (G)；2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-三級-丁基酚)-對酞酸酯(H)；及 2,2 雙[4-(2-(3,5-二-三級-丁基-4-羥基氫桂皮醯基氧))乙氧基-苯基]丙烷(I)；雙[單乙基(3,5-二-三級-丁基-4-羥基苄基)磷酸]鈣(J)；1,2-雙(3,5-二-三級-丁基-4-羥基氫桂皮醯基)肼(K)；及 2,2-乙二醯胺基雙[乙基 3-(3,5-二-三級-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯](L)。

另外的添加劑可分離使用或是與上列抗氧化劑摻雜使用。此適用於所有上述的添加劑類型，且更包括類如以下的填充劑：滑石、碳酸鈣、硫酸鋇、黏土、矽酸鹽、色料(諸如二氧化鈦、氧化鋅、鉻酸鉛、硫化鎘 、硒化鎘、硫化鋅、白鉛的鹼性碳酸鹽)；阻燃劑，諸如氧化銻；紫外線穩定劑、滑動劑、抗衝擊劑及其他添加後可強化無規嵌段共聚物性質及加工性的添加劑。

雖然上述的列舉想要提供不同添加劑類型的關鍵性實例，然而這些實例不應該被視為本發明範圍的限制。某些的上述添加劑係多功能的也已經被認可，例如酸接受劑(諸如硬脂酸鈣)也可提供模釋放的功能，而甘油單硬脂酸酯可能也是如此。再者，所給予之添加劑的任一或所有類型的組合，或者給定類別內之添加劑的任一或所有類型的組合，均被認為係在本發明的範圍內。

依據習於此藝者所熟知的製程，本發明的無規嵌段共聚物可進行化學降解處理(減黏裂煉或修剪)，以增進可流動性並獲得所需的 MFR 值(依據 ISO 標準 1133 測量)。共聚物的化學降解在自由基起始劑(諸如有機過氧化物)存在下進行。得為此目的而使用之自由基起始劑的實例例如為二-t-丁基-過氧化物、(2,5-二甲基-2,5-二三級-丁基過氧基)-己烷或 3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧壬烷。

本發明的無規嵌段共聚物可用於任何標準模製產物中，類似的聚烯烴樹脂及傳統的聚丙烯衝擊共聚物也用於這些標準模製產物。然而，優良剛度及高韌度的額外優點

結合上傑出的澄清性比標準的衝擊共聚物更加擴大了使用的範圍，如此本發明的無規嵌段共聚物可被用於需要澄清度的食品及非食品容器、飲用杯、水壺、飲料瓶蓋、醫用裝置及玩具。若非如此，這些物件會被限制僅能使用天生上較低韌度的無規丙烯-乙烯共聚物或是其他雖然韌性良好但卻貴好幾倍的聚合物(諸如聚碳酸酯)。本發明的材料以較低的價格就可以滿足在冰櫃溫度下具有良好韌度，以及具有良好剛度及澄清度的需求。

依據本發明，可以產生具有低熱己烷可溶物含量(根據FDA 177.1520決定)的無規嵌段共聚物，使得它們可以被用於烹飪應用。此外，依據本發明，所產生的無規嵌段共聚物經由蒸氣高壓滅菌或γ輻射殺菌後可用於醫療用品。此外，此種等級可用於微波加熱及烹飪。

方法

以下測試方法被用於下述的實例中。

依據ISO 16152在23°C 下決定XS( 二甲苯可溶物部分)。二甲苯可溶物界定為在聚合物樣品溶解於熱二甲苯並接著將溶液冷卻至23°C之後留存於溶液中的重量百分比。在聚合反應第二階段及聚合反應第一階段之後的二甲苯可溶物的差異與本發明無規嵌段共聚物的橡膠含量具有密切的關聯。

MFR(熔化流動速率)在 230°C、負載 2.16kg 下根據 ISO 1133 決定。依據此測量，MFR 意指在帶有標準活塞及 2.16kg 負載之實驗室裝置中於標準溫度 230°C 下通過標準圓柱型

模具饋出之聚合物的重量。MFR 係聚合物熔化黏度的測量，因而也是聚合物莫耳質量的測量。

使用 6 x 6 cm 大小及 1 mm 厚度的測試樣品根據 ASTM D 1003 決定霾度。這些盤狀物在 210°C 的模製溫度及 40°C 的工具表面溫度下噴射模製。工具必須被小心拋光以保證所產生之測試盤表面具有光澤而沒有刮痕。在室溫下儲存超過 48 小時以確定聚合物最大可能的結晶化之後，使用 Gretag Macbeth Color-Eye 7000A 分光光度計於 23°C 下進行測量。測試樣品在盤中心測量。霾度的測量為與入射光束方向呈超過 2.5 度散射之傳輸光線的百分比。報導的霾度值為在三個不同盤狀物上測定之個別霾度值的平均結果。霾度%數目越低，測試樣品透明度越高。霾度值大於 30%的材料被認為是擴散的。

根據 ASTM D 4065–06 藉著在壓縮模製的長方形棒上進行扭矩動力學機械分析(DMA)以決定玻璃轉換溫度(Tg)。使用流變動力學分析儀 RDA II 為溫度及頻率依賴性測試。於 200°C 及 20MPa 的實驗室熱壓 7 分鐘，接著冷卻(在壓榨機內部)11 min；冷卻水溫為 15°C，各個材料的粒狀樣品被熔化及模製成為一致厚度(1 mm)的薄片。

壓縮模製薄片以下述尺寸被剪成測試樣品：長度 30mm，寬度 10mm，厚度 1mm。然後它們在進行測量之前被保持在 23°C 及 50 % r.h.下最少達 88 小時(ISO 291)之久。

樣品接著接受 1 rad/s 固定頻率之 0.3%正弦應變的作用(以確保黏彈性行為)。在氮大氣存在下以平均加熱速率 3℃

/min 從–150 °C 升至 80°C 測量動力機械喪失正切的溫度依賴性，tan *。最終，各個樣品的玻璃轉換溫度被界定為作為溫度函數之 tan *曲線的峰值(tan *被界定為喪失模數 E" 對儲存模數 E'的比例)。

根據 ISO 標準 3146 以 DSC 決定熔點(Tm)，其使用 5 mg 聚合物樣品及以加熱速率 20°C/min 施用第一加熱步驟直至 230°C 並保持在 230°C 達 10 min，接著以冷卻速率 20°C/min 從 200°C 至-20°C 進行結晶化步驟並保持在-20°C 達 10 min，接著以加熱速率 20°C/min 進行第二加熱步驟直至 230°C。報告的熔點為顯示出第二加熱循環之焓達到最大時的溫度。於上揭測量條件下，使用經鋦校正之購自 Perkin Elmer 的儀器 (DSC 7)及 TA 儀器(Q 1000 DSC)。

根據 FDA 177.1520，使用 2 g 由聚合物製成之 2 mil 厚度的個別薄膜決定己烷可溶物含量(HS)。薄膜在 50°C 萃取 2 小時。於萃取後，己烷萃取物被分離於燒瓶中，在減壓去除己烷之後，萃取聚合物的含量以重量分析決定。

共聚物的乙烯含量以 FT-IR(傅立葉變換紅外線光譜法)決定。測試方法適合於丙烯-乙烯共聚物中乙烯含量的定量決定。該方法係利用含有合適範圍之乙烯數量的參考樣品套組而進行校正。這些參考樣品的乙烯含量以 $^{13}C$ NMR 決定。

少數量的樹脂被放在夾於聚酯薄膜之間的間隔架中，並於 210°C 及 200 巴 10 min 下被模製成為 200+/-10 微米厚度的薄膜，然後在壓力下冷卻至<40°C。

測試樣品然後暴露於 FT-IR 光譜儀探測器下，並於相關的波數範圍內紀錄光譜圖(衝擊共聚物中乙烯的吸收帶：720–730 $cm^{-1}$)。

光譜圖以化學計量套裝軟體轉換成為適於分析的格式。FT-IR 數據的化學計量分析得出樣品中乙烯含量的百分比。

依據 ISO 179-1(塑膠–沙丕(Charpy)衝擊性質決定第 1 部：儀器的衝擊測試)在噴射模製樣品上為缺口或無缺口沙丕測試來測量衝擊強度。

於噴射-模製板上實行小角度 X-Ray 散射(SAXS)以決定測試共聚物中的長間隔(Lp)晶質間隔(Lc)及非晶質間隔(La)的量。藉由將 SAXS 數據中的峰值與偏離值被改良的偽維特(pseudo-Voigt)函數為輪廓吻合(Jade 第 7 版，材料數據公司，Livermore，CA)而獲得間隔。藉由高及低角度線性散射限制決定兩直線，經由該兩直線決定背景。數據被收集於線來源系統(Rigaku Ultima 3)上。該系統被構形為具有多層鏡、0.03 微米的第一縫隙及 1mm 的第二縫隙組以降低來自鏡子及界定縫隙之光束的寄生散射。系統的繞射光側由真空路徑、0.2 mm 散射縫隙與 0.01 mm 偵測器縫隙組成。於 6 秒/步驟以及 0.005 度/步驟下收集數據。

對實例 1、比較實例 A、B 及 C 與商業購得之此處所述的澄清無規共聚物實行上述的測試。

實例

本發明的各種特性以下述實例 1 說明。測試的比較實

例與商業產物不代表本發明，卻是為比較目的而呈現。

第 1 表中所提之所有產物藉由攪動氣相製程產生，該製程 發生於由兩個具有螺旋攪拌器之 25 $m^3$氣相反應器組成的反應器連續流程中。

實例 1 以及比較實例 A 、B 及 C 為無規嵌段共聚物，該等無規嵌段共聚物由產生於連續流程之第一攪動氣相反應器的晶質丙烯/乙烯共聚物 A 與產生於連續流程之第二攪動氣相反應器的丙烯/乙烯共聚物 B 組成。

於第一反應器中，丙烯及乙烯混合物與氫、ZN-催化劑、有機鋁共催化劑及外部供應者(矽烷)一起引入。

溫度、壓力及乙烯與氫相對於加入之丙烯的加入比例表示於第 1 表。於 60 分鐘的平均滯留時間之後，共聚物 A 與埋在聚合物基質中之活性催化劑的混合物被轉送至第二反應器而沒有額外添加催化劑。於第二反應器中，在減少的壓力及溫度下(見第 1 表)發生共聚物 B 的聚合反應，再次地於 60 分鐘的滯留時間下。

藉由摻合來自第二反應器的聚合物粉末(粉末 MFR's 介於 1.7 及 2.5 之間，如第 1 表所示)與 Irgafos 168(第二級抗氧化劑)、Irganox 1010(第一級抗氧化劑)、硬脂酸鈣(酸去除劑)、甘油單硬脂酸(GMS)(抗靜電劑)及 Millad 3988(澄清劑)的組合，產物被穩定化/ 添加活化(additivated)。

它們接著以2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷減黏裂煉至MFR's介於12及15之間(見第1表)並在Werner & Pfleiderer同向雙螺槳饋出機上小顆粒化。

第 1 表

(實例 1，比較實例 A、B 及 C 與商業比較實例 3240 NC 及 3348 SC )

聚合反應參數

| 第一反應器 | | 實例 1 | 比較實例 A | 比較實例 B | 比較實例 C | 3240NC | 3348SC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 壓力 | 巴 g | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 溫度 | °C | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| C2 饋入比例 | Kg C2/tnC3 | 38 | 28 | 28 | 26 | 28 | 38 |
| H2 饋入比例 | g H2/tnC3 | 44 | 40 | 40 | 32 | 38 | 46 |
| 粉末 C2 含量 | wt-% | 3 | 2.2 | 2.2 | 1.8 | 2.2 | 3 |
| 粉末 MFR | g/10 min | 1.4 | 1.95 | 1.95 | 1.3 | 1.8 | 1.5 |
| XS | % | 8.5 | 6.5 | 6.5 | 6.0 | 6.5 | 8.5 |
| 第二反應器 | | | | | | | |
| 壓力 | 巴 g | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | - | - |
| 溫度 | °C | 69 | 69 | 69 | 69 | - | - |
| C2 饋入比例 | Kg C2/tnC3 | 50 | 50 | 50 | 80 | - | - |
| C3 饋入 | Ton C3/h | 0.3 | 0.3 | 0 | 0 | - | - |
| H2 饋入比例 | g H2/tnC3 | 295 | 160 | 160 | 530 | - | - |
| 粉末 MFR | g/10 min | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 2.5 | - | - |
| $K(MFR_{2ndR}/MFR_{1stR})$ | g/10 min | 1.21 | 0.92 | 0.92 | 1.92 | - | - |
| 最終產物 | | | | | | | |
| 最終 MFR 顆粒 | g/10 min | 12 | 15 | 15 | 15 | 12 | 25 |
| 最終 XS | % | 17.2 | 15.5 | 16.2 | 20.6 | - | - |
| 1st/2nd 反應器比例 | wt：wt | 91：9 | 91：9 | 90：10 | 85：15 | - | - |
| 最終產物性質 | | | | | | | |
| 霾度 | % | 5.8 | 15 | 20 | 15 | 11 | 11 |
| Tg | °C | -9 | -6 | -6 | -6/-50 | -5 | -5 |
| Tm | °C | 142 | 147 | 146 | 151 | 150 | 145 |
| 己烷可溶物 | (%) | 4.2 | 4.2 | 3.8 | - | 2.2 | 3.2 |
| IS 沙丕缺口 @ 23 EC | ($KJ/m^2$) | 29 | 11 | 11 | 40 | 6 | 6.3 |
| IS 沙丕缺口 @ 0 EC | ($KJ/m^2$) | 5 | 6 | 6 | 8 | 2 | 3.5 |
| IS 沙丕缺口 @ -20 EC | ($KJ/m^2$) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| IS 沙丕@ 23 EC | ($KJ/m^2$) | NB | NB | NB | NB | 200 | NB |
| IS 沙丕@ 0 EC | ($KJ/m^2$) | NB | NB | NB | NB | 100 | 180 |
| IS 沙丕@ -20 EC | ($KJ/m^2$) | NB | NB | NB | NB | 17 | 50 |
| 抗彎模數 | MPa | 590 | 700 | 710 | 770 | 1050 | 740 |

NB：沒有破裂

實例 1

實例 1 於兩步驟製程產生。於第一階段，含 3 wt-%乙烯含量的丙烯/乙烯無規共聚物於氣相中聚合。於第二階段，富含丙烯的低分子量丙烯/乙烯橡膠聚合。

為了獲得低分子量橡膠，適當數量的氫被加至第二反應器中。因此，可以達到 1.21 的 K-值(第二反應器粉末 MFR 對於第一反應器粉末 MFR 的比例)。

為了具有富含丙烯的橡膠相，於第二階段聚合反應中，額外數量的丙烯被注射。

最終產物中丙烯/乙烯無規共聚物及丙烯/乙烯橡膠的比例為 91：9(以重量計)。

聚合反應所得的聚合物粉末與饋出步驟中的標準添加混合物相混合。聚合物於雙螺槳饋出機 250°C 下拌合。所得的聚合物組成物含有 0.1%重量的 Irgafos 168(來自 Ciba SC)，0.05%重量的 Irganox 1010(來自 Ciba SC)，0.11%重量的硬脂酸鈣(來自 Baerlocher)，0.06%重量的 Atmer 122(來自 Ciba SC)及 0.2%重量的 Millad 3988(來自 Milliken Chemical)。

為了從 1.7 g/10 min 的粉末熔化流動速率減黏裂煉至約 12 g/10min 的最終顆粒熔化流動速率，使用 2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷 。

其他操作條件及所得聚合物的一般性質顯示於上述的第 1 表中。

比較實例

比較實例 A

比較實例 A 於兩步驟製程中產生。於第一階段，含 2.2 wt-%乙烯的丙烯/乙烯無規共聚物在氣相中聚合。類似實例 1 的丙烯/乙烯橡膠組成物在第二階段聚合。於此比較實例中，較低數量的氫被注射，以得到較高分子量的橡膠相。結果是，達到較 1 低的 K 值(第二反應器粉末 MFR 對第一反應器粉末 MFR 的比例)。

丙烯/乙烯無規共聚物及丙烯/乙烯橡膠的比例為 91：9(以重量計)。

聚合反應得到的聚合物粉末與饋出步驟中的標準添加物混合物相混。聚合物於 250°C 雙螺槳饋出機中拌合。得到的聚合物組成物含有 0.1%重量的 Irgafos 168(來自 Ciba SC)，0.05%重量的 Irganox 1010(來自 Ciba SC)，0.11%重量的硬脂酸鈣(來自 Baerlocher)，0.06%重量的 Atmer 122(來自 Ciba SC)及 0.2%重量的 Millad 3988(來自 Milliken Chemical)。

為了從粉末熔化流動速率 1.8 g/10 min 減黏裂煉至最終熔化流動速率 15 g/10 min，使用 2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷 。

於比較實例 A 中，由於第一階段組成物(無規共聚物)含較低數量的乙烯及第二階段聚合反應(橡膠相)具較高分子量，所得的霾度相較於實例 1 獲得者顯得較高。

所產生之聚合物的其他操作條件顯示於第 1 表。

比較實例 B

比較實例 B 於兩步驟製程中產生。於第一階段，含 2.2 w-%乙烯的丙烯/乙烯無規共聚物於氣相中聚合。於此比較實例中，與比較實例 A 相同數量的氫被注射，以得到類似分子量的橡膠相(較實例 1 為高)。結果是，達到小於 1 的 K-值。

於第二反應器中並未噴射丙烯而產生比較實例 B，以獲得橡膠相中不同的組成物。

丙烯/乙烯無規共聚物及丙烯/乙烯橡膠的比例為 90：10(以重量計)。

聚合反應中得到的聚合物粉末與饋出步驟中的標準添加物混合物相混。聚合物在 250°C 雙螺槳饋出機中拌合。得到的聚合物組成物含有 0.1%重量的 Irgafos 168(來自 Ciba SC)，0.05%重量的 Irganox 1010(來自 Ciba SC)，0.11%重量的硬脂酸鈣(來自 Baerlocher)，0.06%重量的 Atmer 122(來自 Ciba SC)及 0.2%重量的 Millad 3988(來自 Milliken Chemical)。

為了從粉末熔化流動速率 1.8 g/10 min 減黏裂煉至最終熔化流動速率 15 g/10min，使用 2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷。

於比較實例 B 中，由於第一階段組成物(無規共聚物)中含較低數量的乙烯，第二階段聚合反應(橡膠相)具較高分子量，以及由於它的化學組成物之故，更多不相容的橡膠相，所以所得霾度較比較實例 A 所達到者更高 。

所生產之聚合物的其他操作條件顯示於第 1 表中。

比較實例 C

比較實例 C 產生於兩步驟加工攪動氣相製程中。於第一階段，乙烯含量 1.8 wt-%的丙烯/乙烯無規共聚物於氣相中聚合。比較實例 C 未經丙烯噴射而產生，但第二反應器中具有較高數量的氫。結果是，達到 1.92 的 K-值(第二反應器粉末 MFR 對第一反應器粉末 MFR 的比例)，這比實例 1 還高。

丙烯/乙烯無規共聚物及丙烯/乙烯橡膠的比例為 85：15(以重量計)。

聚合反應中得到的聚合物粉末與饋出步驟的標準添加物混合物相混。聚合物於 250°C 雙螺槳饋出機中拌合。得到的聚合物組成物含有 0.1%重量的 Irgafos 168(來自 Ciba SC)，0.05%重量的 Irganox 1010(來自 Ciba SC)，0.11%重量的硬脂酸鈣(來自 Baerlocher)，0.06%重量的 Atmer 122(來自 Ciba SC)及 0.2%重量的 Millad 3988(來自 Milliken Chemical)。

為了從粉末熔化流動速率 2.5 g/10 min 減黏裂煉最終熔化流動速率 15 g/10min，使用 2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷 。

儘管具有正值的 $\Delta MFR_{R2-R1}$(非常低分子量的橡膠相)，但是比較實例 C 產物所得的霾度較實例 1 達到者為高，這是由於第一階段無規共聚物含較低數量的乙烯，第二階段聚合反應中含更多不相容橡膠相。

所產生之聚合物的其他操作條件顯示於第 1 表中。

商業比較實例

3240NC 及 3348SC 係由 Novolen 技術公司購得之無規共聚物的名稱。

3240NC 及 3348SC 兩者都是從單一氣相反應器中產生。3240NC 為含 2.2 wt-%乙烯的丙烯/乙烯無規共聚物。3348 SC 為含 3 wt-%乙烯的丙烯/乙烯無規共聚物。

聚合反應中得到的聚合物粉末與饋出步驟中的標準添加物混合物相混。聚合物於 250°C 雙螺槳饋出機中拌合。3240 NC 的聚合物組成物含有 0.1%重量的 Irgafos 168(來自 Ciba SC)，0.05%重量的 Irganox 1010(來自 Ciba SC)，0.11%重量的硬脂酸鈣(來自 Baerlocher)，0.06%重量的 Atmer 122(來自 Ciba SC)及作為澄清劑之 0.2%重量的 Millad 3988(來自 Milliken Chemical)。3348 SC 含有額外的 0.2% Atmer 122 以作為抗靜電劑。

為了從粉末熔化流動速率減黏裂煉最終熔化流動速率約 12 g/10min(3240NC)及 25 g/10min(3348SC)，使用 2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧化物)己烷。

第 1 表中所出現的實例清楚顯示，只有藉著小心地對分子參數(諸如基質乙烯含量，橡膠組成物及橡膠分子量)為特別設計才可以經由將橡膠相加至無規共聚物基質中而得到非常低的霾度值。

這些參數的小心控制及平衡導致某種大小及類型之晶質區域的成長，而獲得具備未嘗預期之低霾度的無規嵌段

共聚物，這是想要但先前卻認為對於衝擊共聚物是不可能的。

第 2 表顯示這個事實，其中與傳統預期相反的，增加的橡膠含量(如增加的 XS 值所顯示者)會導致較低的霾度值。

從霾度值約 11 %的無規共聚物開始，併入適當設計的橡膠相造成透明度的持續改善，同時此種橡膠相的數量(以 Xs 含量測定者)也增加。以此種方式並遵照已經顯示於實例 1(第 1 表)的聚合反應參數，可以達到約起始值一半的最終霾度。產物熔點沒有顯著改變，因為無規共聚物基質具有相同的乙烯含量。

第 2 表

藉橡膠併入無規共聚物基質中所達到的霾度降低

| | XS(%) | 霾度(%) | Tm(°C) |
|---|---|---|---|
| 開始的無規 | 8.5 | 11.0 | 143 |
| | 12.6 | 10.0 | 143 |
| | 12.8 | 9.2 | 143 |
| | 14.4 | 8.3 | 142 |
| | 15.3 | 6.0 | 142 |
| | 16.9 | 5.8 | 142 |
| 實例 1 | 17.2 | 5.8 | 142 |

雖然不想被任何理論所限制，低霾度據信係適當形成之較小尺寸及類型的晶質領域的結果，此較小尺寸及類型

的晶質領域比那些在典型無規共聚物中所發現者還小。這個行為據信可歸因於基質鏈中橡膠鏈的共結晶化。更小、更開放之具不規則邊界的球晶結合上非常小的橡膠顆粒(<0.4μm)據信於本發明的無規嵌段共聚物中提供得到低霾度及優良衝擊性兩者獨特平衡的機制。而且，低分子量(LMW)可相容橡膠容易遷移至基質領域，因而增厚非晶質薄層(La)及減薄晶質薄層(Lc)。此種效果顯示於第 3 表。

第 3 表

| | 霾　度 (%) | 晶質對非晶質間隔比例(Lc/La) | 長間隔 Lp(Δ) |
|---|---|---|---|
| 實例 1 | 5.8 | 1.5 | 129 |
| 3240NC | 11 | 2.3 | 139 |

本發明(實例 1)的無規嵌段共聚物具有較小的長間隔(Lp)及較低的晶質對非晶質間隔比例(Lc/La)，這些都與霾度的減少有關。這些結果暗示本發明共聚物 A 的結構及共聚物 B 的存在藉著經由共結晶化破壞它們的結構容易減少微晶的大小。

雖然上面的說明含有許多特別條件，但這些特別條件不應該被解釋為本發明的限制，而應該被認為僅是本發明較佳實施例的例示而已。習於此藝者當可以設想落入申請專利範圍所界定之本發明範疇及精神內的許多其他實施例。

## 【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

103年8月1日修正替換頁(本)



## 七、申請專利範圍：

1. 一種無規嵌段共聚物，包括：

a)約 65wt%至約 97wt%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 0.5wt.%至約 6wt.%來自乙烯的單元及從約 94wt.%至約 99.5wt.%來自丙烯的單元，且其熔點為 120 °C 至約 159°C；並與其等共聚化，

b)約 3 wt %至約 35wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其含有從約 8wt.%至約 40wt.%來自乙烯的單元及從約 60wt.%至約 92wt.%來自丙烯的單元，其中粉末 $MFR_{無規嵌段共聚物}$ 對粉末 $MFR_{共聚物A}$ 的比例係依照下述等式：

$$MFR_{無規嵌段共聚物} = K(MFR_{共聚物A})$$

其中 K = 1.0 至約 1.5，及

其中該無規嵌段共聚物之晶質對非晶質間隔比例 Lc/La 的範圍係從約 1.00 至約 2.25。

2. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，其中 K=1.0 至約 1.3。

3. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，其中 K=1.0 至約 1.25。

4. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，包括：

a)約 75wt%至約 95wt% 的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 1wt%至約 5wt%來自乙烯的單元及從約 95wt%至約 99wt%來自丙烯的單元；並與其等共聚化，

b)約 5 wt %至約 25wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其含有從約 10wt.%至約 30wt.%來自乙烯的單元及從約

70wt.%至約 90wt.%來自丙烯的單元。

5. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，包括：

a)約 80wt%至約 92wt% 的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 1.5wt%至約 4.5wt%來自乙烯的單元及從約 95.5wt%至約 98.5wt%來自丙烯的單元；並與其等共聚化，

b)約 8 wt %至約 20wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其含有從約 10wt.%至約 30wt.%來自乙烯的單元及從約 70wt%至約 90wt%來自丙烯的單元。

6. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，包括：

a)約 88wt%至約 92wt%的晶質丙烯/乙烯共聚物 A，其含有從約 2wt%至約 4wt%來自乙烯的單元及從約 96wt%至約 98wt%來自丙烯的單元；並與其等共聚化，

b)約 8 wt %至約 12wt.%的丙烯/乙烯共聚物 B，其含有從約 12wt.%至約 17wt.%來自乙烯的單元及從約 83wt.%至約 88wt.%來自丙烯的單元。

7. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，其中該無規嵌段共聚物之晶質對非晶質間隔比例 Lc/La 的範圍係從約 1.25 至約 2.00。

8. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，其中該無規嵌段共聚物之晶質對非晶質間隔比例 Lc/La 的範圍係從約 1.40 至約 1.70。

9. 如申請專利範圍第 1 項的無規嵌段共聚物，更包括 50ppm 至 5,000ppm 的澄清劑。

10. 如申請專利範圍第 9 項的無規嵌段共聚物，其中該澄清劑選自由下列組成的群組：在芳香環之一者或兩者上具烷基、烷氧基或鹵素取代基的二亞苄基山梨糖醇衍生物與該等山梨糖醇衍生物的組合，其中該烷基取代基可為 $C_1$ 至 $C_{20}$，且可為分支、線性或環烷基。

11. 如申請專利範圍第 9 項的無規嵌段共聚物，當以 ASTM D 1003 測量，其霾度值在 23°C 為從約 5 %至約 10 %，及當根據 ISO 179-2 以沙丕缺口(Charpy notched)衝擊強度測試，其衝擊強度在 23°C 為從約 10 $kJ/m^2$ 至約 50 $kJ/m^2$。

12. 一種製造無規嵌段共聚物的方法，包括：

a)於第一反應區中引入一聚合反應催化劑及一第一饋入物，該第一饋入物含有從約 0.5 重量份至約 6 重量份的乙烯及從約 94 重量份至約 99.5 重量份的丙烯；

b)於第一聚合反應條件下共聚化該乙烯及丙烯以提供活性催化劑埋於其中的共聚物 A；

c)將該共聚物 A 引入第二反應區；

d)於該第二反應區中引入一第二饋入物，其含有從約 8 重量份至約 40 重量份的乙烯及從約 60 重量份至約 92 重量份的丙烯；

e)共聚化該第二饋入物的乙烯及丙烯以提供共聚物 B，其中該共聚物 B 與該共聚物 A 於第二聚合反應條件下共聚化，而且該共聚物 B 與該共聚物 A 的比例得以提供含有從約 75wt%至約 95wt%之共聚物 A 嵌段及約

5wt%至約 25wt%之共聚物 B 嵌段的無規嵌段共聚物。

13. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中：

該第一饋入物含有從約 1 重量份至約 5 重量份的乙烯及從約 95 重量份至約 99 重量份的丙烯，

該第二饋入物含有從約 10 重量份至約 30 重量份的乙烯及從約 70 重量份至約 90 重量份的丙烯，及

該無規嵌段共聚物含有從約 75wt%至約 95wt%的共聚物 A 嵌段及約 5wt%至約 25wt%的共聚物 B 嵌段。

14. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中：

該第一饋入物含有從約 1.5 重量份至約 4.5 重量份的乙烯及從約 95.5 重量份至約 98.5 重量份的丙烯，該第二饋入物含有從約 10 重量份至約 30 重量份的乙烯及從約 70 重量份至約 90 重量份的丙烯，及

該無規嵌段共聚物含有從約 80wt%至約 92wt%的共聚物 A 嵌段及約 8wt%至約 20wt%的共聚物 B 嵌段。

15. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中

該第一饋入物含有從約 2 重量份至約 4 重量份的乙烯及從約 96 重量份至約 98 重量份的丙烯，

該第二饋入物含有從約 12 重量份至約 17 重量份的乙烯及從約 83 重量份至約 88 重量份的丙烯，及

該無規嵌段共聚物含有從約 88wt%至約 92wt%的共聚物 A 嵌段及約 8wt%至約 12wt%的共聚物 B 嵌段。

16. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該催化劑為戚格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑或金屬芳香類(metallocene)

催化劑。

17. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該第一聚合反應及該第二聚合反應兩者均在攪動床氣相製程中進行。

18. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該第一聚合反應為在液化丙烯中執行的大量聚合反應製程。

19. 如申請專利範圍第 18 項的方法，其中該第二聚合反應為氣相製程及該第二反應區包括流體化床或攪動的床。

20. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該第一及第二聚合反應條件之至少一者包括 20 至 150°C 的溫度，1 至 100 巴的壓力，及 0.5 至 5 小時的平均滯留時間。

21. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該第一及第二聚合反應條件之至少一者包括 60 至 90°C 的溫度，10 至 50 巴的壓力，及 0.5 至 3 小時的平均滯留時間。

22. 如申請專利範圍第 13 項的方法，更包括將氫引入該第一及/或第二聚合反應區中。

23.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中該聚合催化劑包括戚格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑。

24.一種製造無規嵌段共聚物的方法，包括：

a)於第一反應區中引入一聚合反應催化劑及一第一饋入物，該第一饋入物含有從約 0.5 重量份至約 6 重量份的乙烯及從約 94 重量份至約 99.5 重量份的丙烯；

b)於第一聚合反應條件下共聚化該乙烯及丙烯以提供活性催化劑埋於其中的共聚物 A；

c)將該共聚物 A 引入第二反應區；

d)於該第二反應區中引入一第二饋入物，其含有從約 8 重量份至約 40 重量份的乙烯及從約 60 重量份至約 92 重量份的丙烯；

e)共聚化該第二饋入物的乙烯及丙烯以提供共聚物 B，其中該共聚物 B 與該共聚物 A 於第二聚合反應條件下共聚化，而且該共聚物 B 與該共聚物 A 的比例得以提供含有從約 65wt%至約 97wt%之共聚物 A 嵌段及約 3wt%至約 35wt%之共聚物 B 嵌段的無規嵌段共聚物，

其中該聚合反應催化劑包含戚格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑。