

公 告 本

申請日期	83.11.27
案 號	83103803
類 別	

A4
C4

459014

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	接枝改質之大體上呈線性之乙烯聚合物與其他熱塑性聚合物所成之摻合物
	英 文	BLENDS OF GRAFT-MODIFIED SUBSTANTIALLY LINEAR ETHYLENE POLYMERS AND OTHER THERMOPLASTIC POLYMERS
二、發明人	姓 名	(1)摩爾根M. 漢克斯 (2)基利G. 克蒙爾 (3)史帝芬R. 貝壽 (4)麥克E. 勞倫德 (5)摩瑞斯S. 艾德蒙德森
	國 籍	美 國
	住、居所	(1)美國德州安格爾頓梅爾頓708號 (2)美國德州傑克森湖梅樹園226號 (3)瑞士CH-8810后郡貝格史確斯14號 (4)美國德州傑克森湖黛芬迪爾402號 (5)美國德州愛文130摩和克道7路
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號
	代 表 人 姓 名	理查G. 華特曼

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1993.4.28案號：08/054,376 ☐有 ☐無主張優先權

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

五、發明說明()

本發明係有關彈性，大體上呈線性之乙烯聚合物。本發明一方面係有關這種接枝不飽和有機化合物（例如：馬來酸酐）之聚合物，另一方面，本發明係有關這種接枝聚合物與一種或多種其他熱塑性聚合物（例如：聚酯或聚醯胺）之摻合物。另一方面，本發明尚有關這種摻合物與填料之組合。尚有一方面，本發明係有關這種另包含一種或多種其他烯烴聚合物（不論接枝或未接枝）之摻合物。

相關技藝上極思改善各種熱塑性樹脂之韌度（亦稱為延性），例如：聚酯，聚醯胺。熱塑性樹脂之韌度或延性主要利用凹口 IZOD 撞擊試驗 (ASTM D-256) 測定。然而，相關技藝主要討論到室溫下之熱塑性韌度，很少顧及到許多應用上在低溫下（低於 0℃）亦需要熱塑性韌度。此外，不僅大多數市售熱塑性樹脂商品在低溫下具有較不理想之耐撞性，而且大多數亦具有較差之光學性質與其他物理性質。

相關技藝上亦習知以各種不飽和單體為聚烯烴（如：聚乙烯與聚丙烯）進行接枝改質。這種改質法可使基本上非極性之材料可與極性材料至少達某一限定程度之相容性。這點進而影響聚烯烴某些性質，例如：其附著或層壓在固體上之能力。例如：USP 4,198,327 說明一種改質之結晶聚烯烴組合物，其對極性固體材料具有改良之膠粘性。USP 4,397,916 與 5,055,526 亦說明改質之聚烯烴之膠粘性樹脂組合物與由這種聚烯烴製成之層壓片。

如同這些文獻所建議，目前大多數相關技藝主要係有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

關這種聚烯烴之改質，以發展具有專一膠粘性質或改良膠粘性質之組合物。然而，不僅這些文獻稍微或完全未提及這類接枝改質樹脂對這類組合物可能具有之有利影響，而且有些文獻尚認為這類樹脂實際上對聚烯烴與／或組合物之一種或多種性質具有不利的影響。例如：USP4,134,927；3,884,882及5,140,074均報導指出改質之材料因交鏈作用以致流變性質出現不期望之變化。這些變化最後將影響材料之可加工性，及因此影響其商業用途。

本發明之主題係有關熱塑性組合物，其特徵為由至少一種熱塑性聚合物與至少一種大體上呈線性且接枝至少0.01重量%（以接枝之乙烯聚合物重量為基準計）不飽和有機化合物之乙烯聚合物形成之大體上均相混合物，該不飽和有機化合物包含至少一個烯系不飽和位置及至少一個羧基，該乙烯聚合物之特性為具有

(i) 熔融流動比例， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ；

(ii) 分子量分佈， M_w/M_n ，如下列公式定義：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63；$$

(iii) 密度大於0.850克／公分³；及

(iv) 表面開始熔融斷裂時之臨界切變速率比具有相同

I_2 與 M_w/M_n 之線性烯烴聚合物表面開始熔融斷裂時之臨界切變速率至少超過50%。

本發明組合物相較於已知聚合物，在室溫及低溫下展現所期望之耐撞性，及所需之光學性質與小粒子規格。本發明熱塑性組合物可填充或未填充。本發明一項具體實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

例中，此等組合物尚可包含一種或多種其他聚烯烴，不論接枝或未接枝。

第1圖指出PBT及PBT分別與MAH-g-ITP，接枝馬來酸酐之乙烯-丙烯橡膠(MAH-g-EPR)及接枝馬來酸酐之乙烯-丙烯-二烯單體(MAH-g-EPDM)之各種摻合物於室溫下之凹口IZOD撞擊能量數據之比較。

第2圖指出PBT與第3圖所示相同摻合物於-20°F (-28.8°C)下Dynatup撞擊能量數據之比較。

第3圖指出聚(丁烯對酞酸酯)(PBT)及PBT與接枝馬來酸酐之大體上線性乙烯聚合物(MAH-g-ITP)及接枝馬來酸酐之Tafmer™樹脂(MAH-g-Tafmer)之各種摻合物於室溫下凹口IZOD撞擊能量數據之比較。

本發明操作上使用之大體上呈線性乙烯聚合物係已知者，且此等聚合物及其製法已詳細說明於USP 5,272,236及USP 5,278,272。本文所採用“大體上呈線性”一詞係指聚合物主幹經0.01個長鏈分枝/1000個碳至3個長鏈分枝/1000個碳取代，以0.01個長鏈分枝/1000個碳至1個長鏈分枝/1000個碳較佳，以0.05個長鏈分枝/1000個碳至1個長鏈分枝/1000個碳更佳。本文中，長鏈分枝定義為鏈長至少約6個碳原子，超過此長度之鏈長無法由¹³C核磁共振光譜辨別。然而，長鏈分枝之長度可如同聚合物主幹之長度。

這類獨特之聚合物(下文中稱為“CGC聚合物”)係利用限定幾何性觸媒(CGC)製備，且其特徵為分子量分佈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

狹窄，且若為內聚物時，具有狹窄之共單體分佈。本文所採用之“內聚物”一詞係指二種或多種共單體之內聚物，例如：共聚物，三元共聚物，等等，或換言之，由聚合化乙烯與至少一種其他共單體製成之聚合物。此等CGC聚合物之其他基本特性包括：低殘留量（意即，CGC聚合物中，製備聚合物時所採用之觸媒，未反應之共單體，及聚合作用期間製成之低分子量寡聚物等之濃度低），及在控制下之分子結構，即使分子量分佈比習知之烯烴聚合物狹窄時，仍可提供良好之可加工性。

雖然本發明操作用所使用之CGC聚合物包括彈性，大體上呈線性之乙烯均聚物，但本發明操作使用之CGC聚合物最好包含95至50重量% (wt%) 乙烯，及5至50wt%至少一種 α -烯烴共單體，含10至25重量%至少一種 α -烯烴共單體更佳。典型地，CGC聚合物為乙烯與3至20個碳原子，以3至10個碳原子較佳之 α -烯烴（例如：丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-庚烯，1-辛烯，苯乙烯，等等）之共聚物。更佳者，此等聚合物為乙烯與1-辛烯之共聚物。此等CGC聚合物之密度典型地為每立方公分0.850至0.935克(克/公分³)，以0.870至0.910克/公分³較佳。以 I_{10}/I_2 (ASTM D-1238)測定之熔融流動比例大於或等於5.63，且以6.5至15較佳，以7至10更佳。由凝膠滲透層析法(GPC)測得之分子量分佈(M_w/M_n)如下列公式之定義：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

且以1.8至2.5較佳。對大體上呈線性之乙烯聚合物而言， $I_{1.0}/I_2$ 比例表示長鏈分枝程度，意即 $I_{1.0}/I_2$ 比例愈大，聚合物中長鏈分枝愈多。

根據拉馬母奇(Ramamurthy)於 Journal of Rheology , 30(2), 337-357, 1986年中之說明，超過某個臨界流動速率時，可能發生表面熔融斷裂，結果將造成鏡面光澤喪失至更嚴重之“鯊魚皮”形式等程度不等之傷害。本文所採用之表面開始熔融斷裂一詞係指其特徵為開始喪失擠出物光澤，此時擠出物之表面粗糙度僅可放大40倍來檢測。大體上呈線性之乙烯聚合物之其他特徵為表面開始熔融斷裂時之臨界切變速度比具有約相同 I_2 及 M_w/M_n 之線性烯烴聚合物之表面開始熔融斷裂時之臨界切變速率至少超過50%。

均相分枝，大體上呈線性之乙烯聚合物之獨特特徵為意外地具有高度流動性質，其中聚合物之 $I_{1.0}/I_2$ 值基本上與聚合物之聚合度分佈性指數（即 M_w/M_n ）無關。此點與習知之線性均相分枝及線性異相分枝聚乙烯樹脂不同，後二者之流變性質使得若要提高 $I_{1.0}/I_2$ 值時，亦必須提高聚合度分佈性指數。

較佳之熔融指數係以 I_2 測定（ASTM D-1238，條件190/2.16（舊條件E）），為0.5克/10分鐘至200克/10分鐘，以1至20克/10分鐘更佳。典型地，本發明之操作中所使用之較佳CGC聚合物為均相分枝且未含有任何可測得之高密度部份，意即依USP 5,089,321所述之升溫溶離分離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

訂

線

五、發明說明()

法測得之短鏈分枝分佈。換句話說，此等聚合物最好不含任何分枝程度小於或等於2個甲基/1000個碳之聚合物部份。這些較佳之CGC聚合物通常亦具有單一差示掃描量熱分析(DSC) 熔融高峰。

本發明操作上可使用含有至少一個烯系不飽和位置(例如：至少一個雙鍵)，至少一個羧基(-COOH)，且可依上述接枝CGC聚合物之任何不飽和有機化合物。本文所使用“羧基”一詞包括羧基本身及羧基之衍生物，如：酸酐，酯及鹽(金屬與非金屬)。較佳者，有機化合物含有一個與羧基共軛之烯系不飽和位置。代表性化合物包括：馬來酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸， α -甲基巴豆酸，及肉桂酸及其酸酐，酯與鹽衍生物，及富馬酸與其酯及鹽衍生物。馬來酸酐為含有至少一個烯系不飽和及至少一個羧基之不飽和有機化合物較佳。

接枝CGC聚合物之不飽和有機化合物含量佔聚合物與有機化合物總重量至少0.01wt%較佳，且以至少0.05wt%更佳。不飽和有機化合物最高含量可隨需要改變，但典型地不超過接枝CGC聚合物之10wt%，以不超過5wt%較佳，且以不超過2wt%更佳。

不飽和有機化合物可依任何已知技術接枝CGC聚合物，如：彼等述於USP 3,236,917與USP 5,194,509之技術。例如：'917專利案中，添加聚合物至雙滾軸混合機中，於60℃下混合。隨後添加不飽和有機化合物與游離自由基引發劑，如，例如：苯甲醯基過氧化物，成份於30℃下混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

，直到接枝作用完成為止。'509專利案中，其製程類似，但反應溫度較高，例如：210至300℃，且不使用游離自由基引發劑或僅使用低濃度。

另一種替代且較佳之接枝方法述於USP 4,950,541，係採用雙螺桿脫揮發份擠壓機作為混合設備。使CGC聚合物與不飽和有機化合物混合，在擠壓機中，於反應物熔融之溫度下，在游離自由基引發劑之存在下反應。較佳者，不飽和有機化合物注入擠壓機中保持壓力下之區域中。

一項具體實施例中，接枝改質之CGC聚合物具有作為本發明填充組合物之相容劑之作用。許多模鑄與擠壓產物含有填料，例如：氧化矽，滑石，玻璃，粘土，碳黑，等等，以便賦予強度與／或一些其他所需性質。通常此等填料在所加入之樹脂母質中僅可有限地相容，因此母質中之填料添加量，意即承載量則受到限制。相容劑係用來塗佈或處理填料，使之更能與母質相容，因此可達到更高之承載量。本發明所採用接枝改質之大體上呈線性之乙烯聚合物為特別需要之相容劑，因為可達到較高之承載量，意即以相容劑之含量為基準計，特定之樹脂母質中可添加更多填料，或就同量填料而言，相容劑之需要量較少。此外，本發明之相容劑為已成型及成型前之組合物賦與所需性質。已成型時，其強度與撞擊性質（在室溫及低溫下）均比不含接枝之大體上呈線性乙烯聚合物之已成型組合物更加強。成型前型式中，組合物之可加工性比不含接枝之大體上呈線性之乙烯聚合物更加強。

可有效作為相容劑之接枝改質大體上呈線性之乙烯聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

合物需要量當然將隨樹脂母質之性質，填料性質與用量，及大體上呈線性之乙烯聚合物與含羧基之不飽和有機化合物之化學與物理特性（及接枝程度）而變化。典型地，接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物與填料之重量比為 1 : 50至 50 : 1，以 1 : 40至 20 : 1 較佳。

接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物係與其他熱塑性聚合物乾燥摻合或熔融摻合，製成本發明大體上均相之組合物，這些組合物隨後模鑄或擠壓形成成型之物品。本文所採用“大體上均相”一詞係指組合物之成份互相充份混合，因此組合物中某一部份之組成大體上與該組合物中任何其他部份之組成均相同。這類其他熱塑性聚合物包括任何可與接枝之大體上呈線性乙烯聚合物相容之聚合物且包括烯烴與非烯烴聚合物，接枝與未接枝者。接枝之大體上呈線性乙烯聚合物亦可與另一種大體上呈線性之乙烯聚合物，習用之異相分枝或均相分枝線性乙烯聚合物，非烯烴聚合物（可接枝或不接枝），或這類聚合物之任何組合等摻合。這類聚合物實例包括高密度聚乙烯(HDPE)，低密度聚乙烯(LDPE)，線性低密度聚乙烯(LLDPE)，超低密度聚乙烯(ULDPE)，聚丙烯，乙烯-丙烯共聚物，乙烯-苯乙烯共聚物，聚異丁烯，乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)，聚苯乙烯，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)，乙烯-丙烯酸(EAA)，乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)，乙烯/乙烯醇(EVOH)，乙烯與一氧化碳之聚合物(ECO，包括彼等述於USP 4,916,208 中者)，或乙烯，丙烯與一氧化碳(EPCO)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

聚合物，或乙烯，一氧化碳與丙烯酸(ECOAA)聚合物，等等。非烯烴聚合物之代表為聚酯，聚乙烯氯(PVC)，環氧化物，聚尿烷，聚碳酸酯，聚醯胺，等等。此等摻合聚合物之特徵在於可與接枝之大體上呈線性乙烯聚合物相容，因此在經過均勻摻合及接續之摻合物加工期間，熔融摻合物不會出現整體之相分離，意即裸眼可見到摻合物各成份分離，若一種以上此等聚合物與一種或多種接枝之大體上呈線性乙烯聚合物摻合時，經常可互相一對一或至少與一種或多種其他聚合物充份相容，因此聚合物成份不會出現整體之相分離，否則可能造成擠壓加工困難，如：擠出物出現湧浪(surgings)，及膜條帶效應(Lilm band-effect)。

與一種或多種其他聚合物摻合之接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物用量依許多因素而定，包括其他聚合物之性質，摻合物之計畫最終用途，及是否含有添加物與添加物性質等等而定。製造模鑄物品時，尤指工程材料（例如：管子，覆環(shroud)，等等），接枝之大體上呈線性乙烯聚合物係與工程用塑膠例如：聚醯胺或聚酯摻合，因此使摻合之組合物典型地包含佔總重量2至70wt%，以5至30wt%較佳之接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物。使用接枝之大體上呈線性乙烯聚合物與其他聚烯烴聚合物，例如：非接枝之大體上呈線性乙烯聚合物或習用之聚烯烴聚合物(LLDPE, HDPE, PP, 等等)摻合之用途中，摻合物中典型地包含2至70wt%，以5至30wt%接枝改質之大體上呈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

線性乙烯聚合物。這種聚合物混合物之最終用途為細線(wire)與粗索(cable)。這類混合物中含有接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物時，不論係工程用材料或細線或粗索，均可為組合物提供改良之撞擊與／或強度性質。

其他具體實施例中，接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物含量佔終產品相當少量(例如：10wt%)至相當大量例如：90wt%。對視終產品之可印刷性質為重要因素之用途而言，含有30至70wt%接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物將賦與原本無法印刷之模鑄物品，例如：由聚烯烴如：聚乙烯與聚丙烯製成之物品所需之可印刷性質。

另一種用途中，接枝之大體上呈線性乙烯聚合物製成包含至高100wt%接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物之膜層，這種膜層具有所需之膠粘性質，因此適用為各種包裝用途上之接合層，例如：接合另一層聚烯烴與聚丙烯，聚酯，聚醯胺，EVOH，紙板，箔紙，等等。這類層壓或共同擠壓之結構物可用為加蓋底座(lidding stock)，液體食品之盛裝袋子，袋子與盒子等包裝結構，及密封包裝膜。

如上所述，包含接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物之聚合物混合物中可包含其他添加物，如：填料，著色劑，抗氧化物，抗靜電劑，滑動劑，膠粘劑，及香料。這些添加物係依已知方法及已知用量添加。

本發明另一項具體實施例中，接枝之大體上呈線性乙烯聚合物係先以未改質之大體上呈線性乙烯聚烯烴或另一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

種接枝之大體上呈線性乙烯聚合物稀釋(或“let-down”)後，再與摻合聚合物混合。例如：依USP 4,950,541所述製備接枝之大體上呈線性乙烯聚合物後，於擠壓機中再與未改質之大體上呈線性乙烯聚合物摻合，形成預定之稀釋液。稀釋(或“let-down”)比例將隨接枝之大體上呈線性乙烯聚合物之最終用途而異，但典型重量比為1:10至10:1。

本發明操作中使用之接枝之大體上呈線性乙烯聚合物，及含此等聚合物之組合物已於下列實施中更詳細說明。除非另外說明，否則實例中所採用之大體上呈線性乙烯係根據USP 5,272,236所示之技術，利用 $\{[(CH_3)_4C_6]\} - (CH_3)_3Si-N-(t-C_4H_9)] Ti(CH_3)_3$ 有機金屬觸媒經參(全氟苯基)硼烷活化，進行溶液聚合法製成。除非另外說明，否則所有份量數與百分比均以總重量為基準計算。除非另外說明，否則採用下列試驗過程。

- | | |
|----------------------------|---|
| 1. 凹口 IZOD 撞擊試驗
(呎-磅/吋) | ASTM D-256 (於 23℃, 0℃
, -18℃, -29℃ 與 -40℃) |
| 2. 張力 (psi) | ASTM D-638 |
| 3. 屈服應力 (psi) | ASTM D-638 |
| 4. 延長性 (%) | ASTM D-638 |
| 5. 白色指數 (WI) | ASTM E-313 |
| 6. 黃色指數 (YI) | ASTM E-313 |
| 7. 粒子大小 (微米) | 模鑄試驗樣本切片之電子
顯微照相 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

8. Dynatup

ASTM D-3763-86

(於 -29℃)

明確具體實施例樣本製備

所有樣本之製法均使表 1 所示之聚合物送入在表 2 所示之條件下操作之 Werner-Pfleiderer ZSK-53/5L 共同旋轉式雙螺桿擠壓機中。待聚合物送入擠壓機中後，利用定量幫浦，經由噴嘴送入馬來酸酐(MAH)/甲基乙基酮(MEK)/LUPERSOL 130 (引發劑) (重量比 1:1:0.032)之混合物至擠壓機第 1 區末端。LUPERSOL 130 為由 Atochem 公司製造且出售之 2,5-二(三級丁基過氧)己炔-3。擠壓機保持真空度大於或等於 26 吋汞柱(88kPa)，有助於溶劑，未反應之 MAH 與其他污染物之脫揮發作用。各聚合物中之 MAH 含量百分比亦示於表 1 中。實例 C1 為由 Dow 化學公司製造，以 ATTANE 之商品名出售之超低密度乙烯/1-辛烯樹脂。實例 C2 為 Dowlex® 2517 樹脂，係 Dow 化學公司製造及出售之 LLDPE 乙烯/1-辛烯樹脂。實例 C3 為 Tafmer® P-0180 樹脂，係由 Mitsui Petrochemical 公司製造及出售之乙烯/丙烯共聚物樹脂。實例 C1，C2 與 C3 為對照實例。實例 1-4 所採用之實例為乙烯與 1-辛烯之大體上呈線性乙烯聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

第1表 添加馬來酸酐至習用及大體上呈線性之乙烯聚合物中

實例	熔融指數* (I ₂)	密度* (克/公分 ³)	熔融流動比例* I ₁₀ /I ₂	含量%
C1	3.4	0.906	7.65	40.2
C2	25.0	0.917	-	25.3
C3	5.0	0.870	5.91	48.9
1	7.0	0.903	7.57	68.9
2	5.0	0.871	7.66	57.3
3	0.75	0.870	7.58	62.3
4	25.0	0.870	-	30.6

* 未接枝聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 2
擠壓機操作條件

槽溫 (C)	C1	C2	C3	1	2	3	4
第 1 區	164	156	177	142	140	150	162
第 2 區	191	193	200	176	186	195	154
第 3 區	201	198	202	195	206	198	203
第 4 區	236	206	200	180	192	221	207
聚合物熔 融溫度 (C)	177	162	162	173	162	163	N/A*
旋轉速率 (rpm)	300	300	320	320	255	300	320
聚合物進 料速率 (每 小時磅數 (每 小時公斤數	150/ 68.2	150/ 68.2	135/ 61.4	150/ 68.2	130/ 59.1	135/ 61.4	135/ 61.4
引發劑添 加速率 (每 小時磅數 (每 小時公斤數	6.45 / 2.93	5.92 / 2.69	5.96 / 2.71	5.57 / 2.53	5.90 / 2.68	5.84 / 2.65	5.46 / 2.48

*N/A= 未取得數據

表 1 數據顯示大體上呈線性之乙烯聚合物之接枝效果
比具有類似熔融指數，密度，及熔融流動比例等物理性質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

之非大體上呈線性之乙烯聚合物之接枝效果更有效。實例 1 聚合物為大體上呈線性之乙烯聚合物，其熔融指數為 7.0 克 / 10 分鐘及密度 0.903 克 / 公分³，MAH 含量 68.9%。相對地，對照實例 1 聚合物為非大體上呈線性之乙烯聚合物 (ULLDPE)，熔融指數為 3.4 克 / 10 分鐘，密度 0.906 克 / 公分³，在類似條件下僅包含 40.2% MAH。在類似條件下，大體上呈線性之乙烯聚合物之 MAH 含量比對照組非大體上呈線性之乙烯聚合物高 70%，這些結果表示，製備本發明之接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物時，材料損失較少（即為了得到與非大體上呈線性之乙烯聚合物呈相同接枝程度時所需 MAH 用量較少），且由於揮發性物質用量較少，因此發散量較低。

膠粘性質

利用熱封合層壓法測定對照實例 1 與實例 1 接枝聚合物樣本之膠粘性質。將接枝改質之聚合物製成吹鑄膜，厚度 0.003 吋（0.008 公分）。自吹鑄膜上切下寬一吋（2.5 公分）之膜試驗樣本，並在選定之溫度下，與聚丙烯 (PF-101，來自 Pacur 公司)，聚醯胺 (Nylon 6，來自 Capron-Allied 公司)，乙烯 / 乙烯醇 (Soranol™ D，來自 Nippon 化學公司)，聚碳酸酯 (Lexan™，來自通用電子塑膠公司 (General Electric Plastics) 及聚醚亞胺 (Altem™，來自通用電子塑膠公司) 等膜層熱封合。熱封合條件為利用設定在所需溫度之熱封合棒施加 40 磅 / 吋² (280 kPa) 壓力 0.5 秒。熱封合強度則於 Instron 張力計上，使用以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

2吋／分鐘（5公分／分鐘）之交叉頭速率180度拉伸測定熱封合強度。此等試驗之數據示於表3。

表3

熱封合之比較

基 質	溫 度 (C)	C1膜熱封合強 度(每吋磅數/ 每公分公斤數)	實例1膜熱封合 強度(每吋磅數/ 每公分公斤數)
聚 丙 烯	130	0	0
	140	0	0
	150	0.1/0.1	0.4/0.3
	160	0.3/0.3	1.1/0.95
	170	1.8/1.6	2.6/2.3
	180	2.0/1.7	2.82/4
聚 醯 胺	130	0.6/0.5	1.0/0.87
	140	0.6/0.5	1.0/0.87
	150	1.0/0.87	1.5/1.3
	160	1.5/1.3	1.5/1.3
	170	2.0/4.3	2.14.5
	180	2.2/4.8	鑄膜失敗
乙 烯 / 乙 烯 醇	130	1.3/2.8	1.0/0.87
	140	1.3/2.8	1.0/0.87
	150	1.3/2.8	1.2/2.6
	160	1.6/3.5	1.5/2.6
	170	2.0/4.3	2.0/4.3
	180	2.5/4.8	2.3/5.0
聚 碳 酸 酯	230	0.2/0.4	1.5/2.6
聚 醚 亞 胺	230	1.0/0.87	0.8/1.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

實例 1 之膜試驗樣本相對於對照實例 1 之膜試驗樣本，已改良對聚丙烯，聚醯胺及聚碳酸酯等基質之膠粘性，且對 EVOH 及聚醚亞胺具有類似膠粘性。接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物之膠粘性質之其他改良可由樹脂密度與製造加工技術上了解，例如：擠壓層壓洗或多層擠壓法。這摻合物之膠粘性質亦可利用接枝之大體上呈線性乙烯聚合物與未接枝之大體上呈線性乙烯聚合物回摻合或稀釋 (let-down) 來改良。

撞擊性質

接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物於改良各種聚合物摻合物之撞擊性質上之用途係由聚醯胺樹脂 (CAPRON 8207, 由 Allied-Signal 公司製造與出售) 中聚合物含量來評估。於噴射模鑄機上模鑄前，先於擠壓機上製備 0, 10 與 25wt% 接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物與聚醯胺之熔融摻合物。評估注射模鑄試驗樣本 (IZOD 試樣) 於室溫下之凹口 IZOD 撞擊表現。其組成與結果示於表 4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 4 IZOD撞擊試驗比較

摻合物組成		
聚醯胺 (WT%)	改良劑 (WT%)	IZOD撞擊 (每吋呎-磅數/每公分焦耳數)
聚醯胺 (100%)	無	1.3/0.69
聚醯胺 (90%)	C1 (10%)	2.7/1.4
聚醯胺 (75%)	C1 (25%)	15.4/8.22
聚醯胺 (90%)	Ex.1 (10%)	4.0/2.1
聚醯胺 (75%)	Ex.1 (25%)	16.1/8.59

由表中可見，含接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物之聚醯胺摻合物相較於含類似接枝改質ULDPE之摻合物，即對照實例1，具有更高之IZOD撞擊表現。其他改良可見於聚合物密度下降。

可相容性質

此等性質係由實例1接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物與含未改質之大體上呈線性乙烯聚合物（1克/10分鐘MI，0.902克/公分³密度），無機填料（每100份樹脂（phr）使用240份乙烯基矽烷處理之鋁三水合物），過氧化物（5phr Vulcup 40KE，來自Herculus公司），共試劑（0.8phr TAC- 氰尿酸三烯丙酯，來自Union Carbide公司），及一種煙油（80 phr Sunpar 2280，來自Sun Oil公司）之基本組合物形成摻合物測定。在小型Banbury內混合機中製備含0，5及10份接枝改質之大體上呈線性乙烯聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

合物 phr 及 100, 95 與 90 份未改質之基本樹脂之熔融摻合物。摻合物樣本經過壓縮模鑄，並於硬化之前與之後評估抗張強度性質。硬化條件為 400°F (204°C) 下 1 分鐘。此等摻合物之抗張性質示於表 5。

表 5
抗張強度性質

樣本	未接枝之基本樹脂 (phr)	實例 1 含量 (phr)	抗張強度	
			未硬化 (psi/kPa)	硬化 (psi/kPa)
A	100	0	709/4890	1243/8570
B	95	5	109777564	1486/10250
C	90	10	1223/8432	1421/9797

由此表之數據可見，此等組合物中含有接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物可使無機填料與樹脂母質相容，造成較高之抗張強度性質。此外，在硬化之前與之後均得到較高之抗張強度。

可加工性

接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物相較於接枝改質之非大體上呈線性乙烯聚合物之可加工性係由 190°C 下進行毛細管流變分析法得到相對切變速率之對比熔融粘度數據決定。為了取得這些數據，根據 ASTM D-3835 方法得到表現熔融粘度 (泊) 相對於表現切變速率 (1/秒) 之數據，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

對比熔融粘度數據之計算為由各切變速率下得到之熔融粘度(n)除以在最低切變速率下所測得之熔融粘度(n^*)。對此等測定所採用之條件而言,最低切變速率相當於 2.96秒^{-1} 。此等對比熔融粘度計算法實例說明如下:

毛細管流變數據

2.96秒^{-1} 時之表現熔融粘度 = $74,800$ 泊 (7480pa.s) (n^*)

7.40秒^{-1} 時之表現熔融粘度 = $46,400$ 泊 (4640pa.s) (n)

2.96秒^{-1} 時之對比熔融粘度 = $1.000 (n^*/n^*)$

7.40秒^{-1} 時之對比熔融粘度 = $0.620 (n/n^*)$

此等對比熔融粘度數據係由毛細管流變分析法得到之最低(2.96秒^{-1})至最高切變速率(2960秒^{-1})計算而來。對照實例 1 與 3 及實例 1 與 2 之對比熔融粘度示於表 6。

表 6

對比熔融粘度數據

表觀切變 速率 (秒^{-1})	對比熔融粘度 ($\times 10^3$)			
	C1	C3	1	2
2.96	1000	1000	1000	1000
7.40	620	610	600	600
14.80	450	450	430	420
29.60	330	330	300	295
74.00	220	220	190	185
148.00	150	150	130	125
296.00	110	90	90	85
740.00	60	58	51	48
1480.00	37	N/A	31	29
2960.00	22	N/A	19	18

N/A = 未取得數據

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 6 中之數據說明對照實例 1 相對實例 1 及對照實例 3 相對實例 2 之切變速率對熔融粘度 (即對比) 之影響。此等數據顯示本發明之組合物相較於非本發明組合物在許多不同切變速率下具有顯著較低之熔融粘度。

於各相應切變速率下，計算實例 1 與對照實例 1 之間對比熔融粘度數據差異百分比。此數據示於表 7。

表 7

對比熔融粘度差異百分比計算值

(實例 1 相對對照組 1)

表觀切變速率 (秒 ⁻¹)	對比熔融粘度差異百分比 *
2.96	0.0
7.40	3.3
14.80	4.7
29.60	10.0
74.00	15.8
148.00	15.4
296.00	22.0
740.00	17.6
1480.00	19.4
2960.00	15.8

*差異百分比計算法 (於 7.40 秒⁻¹下)

(620-600)

————— × 100 = 3.3%

600

五、發明說明()

表7中差異百分比數據顯示本發明接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物，比接枝改質之非大體上呈線性乙烯聚合物提供較有利之可加工性優點（在指定切變速率下，熔融粘度愈低，通常聚合物之可加工性愈好）。此外，這些差異程度隨切變速率提高。熔融粘度較低之優點為改良擠壓加工性，意即擠出物能量消耗較低，無湧浪現象，及擠出物較平滑。

某些含接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物之摻合物之擠壓性質

本試驗採用下列材料：

ADMER OF 500A，係接枝1.5wt% MAH之聚丙烯，由Mitsui Petrochemical公司製造及出售；該接枝聚合物於230℃之熔融指數為3.0克／10分鐘，密度0.900克／公分³。

Primacor® 3460，係乙烯與丙烯酸之共聚物，由Dow化學公司製造及出售；此材料包含9.7wt% 丙烯酸單體，且熔融指數為20克／10分鐘。

接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物；ENGAGE™ EG 8200聚烯烴彈料，由Dow化學公司製造，接枝1.3wt% 馬來酸酐。該接枝改質材料之熔融指數為0.25克／10分鐘，密度為0.870克／公分³。

Profax® 6524，係聚丙烯，由Himont公司製造及出售；230℃下熔融指數為4克／10分鐘，密度0.9克／公分³。

根據USP 4,950,541 所述之製程，製備接枝改質之大

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

體上呈線性乙烯聚合物（下文中稱為 Insite™ 技術聚合物或 ITP）。依指定重量比（示於表 8）乾燥混合聚合物成份，然後加至在約 210℃ 下操作之 Werner-Pfleiderer ZSK-30 雙螺桿擠壓機中。在一次擠壓過程中完成摻合物。

表 8

試驗樣本之組成

樣本	接枝改質聚丙烯 (Admer® OF 500A)	聚丙烯 (Profax® 6524)	接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物 (ITP)	EAA (Primacor®)
C4	100	---	---	---
C5	50	---	---	50
5	--	---	50	50
6	50	---	50	---
7	50	---	20	30
8	---	50	20	30

採用 50 英噸（45 公噸）Negri-Bossi 噴射模鑄機，以槽溫 200 至 250℃ 之間，槽壓 40 巴（4MPa），冷卻鑄模溫度 85°F（29℃）及冷卻鑄模中滯留時間約 12 秒進行操作，製備噴射模鑄樣本。樣本形成 2.5"×6.5"×0.075"（5 公分×17 公分×0.19 公分）平板。

每一個樣本所測之撓性模數及 IZOD 撞擊性質（於室溫及 -30℃ 下）示於表 8。此等性質對許多用途很重要，例

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

如：汽車零件。分別根據ASTM D-790與D-256 測定此性質，結果示於表9。樣本6與7展現極佳之低溫撞擊性質，係因含有接枝改質之大體上呈線性乙烯聚合物之結果。

表 9

撞擊性質與撓性模數

樣本	撓性模數 (kpsi/Pa)	室溫下 IZOD(每 吋之呎-磅數/ 每公分焦耳數)	-30°F下 IZOD(每 吋之呎-磅數/ 每公分焦耳數)
C4	135/9.31x10 ⁸	8.3/4.4	0.55/0.29
C5	---	2.76/1.47	0.52/0.28
5	8/5.5x10 ⁸	3.51/1.87	1.07/0.57
6	39/2.7x10 ⁸	6.2/3.3	12.1/6.46
7	56/3.9x10 ⁸	6.55/3.49	5.82/3.11
8	70/4.8x10 ⁸	9.09/4.85	0.84/0.45

由聚酯與接枝改質大體上呈線性乙烯聚合物之混合物進行
噴射模鑄製成之樣本之撞擊與其他性質之比較

使含20wt%大體上呈線性乙烯/1-辛烯聚合物(ITP)(
接枝約1%馬來酸酐)與80wt%聚丁烯對酞酸酯(PBT)之
混合物於Welding Engineers 逆轉式雙螺桿擠壓機上，於
200rpm下，依表10所示之溫度型態進行反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 10

區	槽溫 (C)
1(進料)	240
2	250
3	250
4	260
5	260
6	260
7	260
塑模	250

根據 USP 5,272,236 與 USP 5,278,272 所示之方法製備 ITP，並依上述樣本製法所述接枝馬來酸酐。此等聚合物之一些物理性質示於下表 11。PBT 為由 Hoechst Celanese 公司製造及出售之 Celenex® 2002。此聚酯之密度為 1.31 克/公分³，熔融流動 10 克/10 分鐘 (250℃，2160 克)。Tafmer 樹脂與上述實例 C3 所使用者相同，且係依 ITP 之相同方式，接枝馬來酸酐。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 11

ITP與MAH-g-ITP樹脂之說明

性質	ITP	MAH-g-ITP
熔融流動(克/10分鐘, I_2 @190C)	1.0	0.45
熔融流動(克/10分鐘, I_1 @190C)	7.42	5.22
I_1/I_2 比例	7.42	11.6
密度(克/公分 ³)	0.87	0.87
M_w/M_n	1.86	2.32
馬來酸酐(wt%)	----	0.95

所得之摻合物股線利用水浴冷卻，並利用切碎機切成顆粒。顆粒真空乾燥，於Boy 30英噸（27公噸）噴射模鑄機中，在表12所示條件下噴射鑄成試驗樣本。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 12

Boy噴射模鑄機	操作條件
第 1 區	250C
第 2 區	260C
第 3 區	260C
噴嘴	260C
噴射壓力	35-50巴 (3.5-5MPa)
鑄模溫度	70C
循環時間	20秒

採用ASTM製程測試模鑄機產生之抗張試驗與撞擊試驗樣本。為了比較，亦由PBT，及未接枝之ITP/PBT 20/80摻合物製備樣本。各種不同物理性質分析結果示於表13。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 13

性質	PBT	PBT/ITP	PBT/MAH-g-ITP
重量% ITP	0	20	20
屈服張力 (psi/kPa)	8100/ 55850	4800/ 33090	5200/ 35850
破裂張力 (psi/kPa)	5800/ 39990	3300/ 22750	1800/ 12410
延長性(%)	123	15	25
凹口 Izod(每吋 之呎-磅數/每 公分焦耳數)	1.2/ 0.64	1.5/ 0.80	12.1/ 6.46
-30C Dynatup (ft-lb/J)	29.1/ 39.5	1.0/ 1.4	62.2/ 84.3

由表中所示撞擊數據可見，含MAH-g-ITP之摻合物在室溫及-30℃下展現改良之撞擊性質。

根據ASTM D-256，為PBT，20/80wt%，ITP/PBT摻合物，20/80wt% MAH-g-EPR/PBT摻合物，20/80wt% MAH-g-EPDM/PBT摻合物，20/80wt% MAH-g-ITP/PBT摻合物，10/10/80wt% ITP/MAH-g-ITP/PBT摻合物，及20/80wt% MAH-g-Tafmer/PBT摻合物測定凹口IZOD撞擊能量。其係於室溫下測定，且結果示於圖1。MAH-g-EPDM, MAH-g-EPR與MAH-g-Tafmer及其凹口IZOD撞擊能量示於表14。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 14

對照樹脂之說明

性質	MAH-g-EPDM ¹	MAH-g-EPR ²	MAH-g-Tafmer ³
熔融流動(克/10分鐘)(I ₂ @190C)	0.04	0.08	0.34
熔融流動(克/10分鐘)(I ₁₀ @190C)	0.71	1.64	4.71
I ₁₀ /I ₂ 比例	17.7	20.5	13.8
密度(克/公分 ³)	0.87	0.87	0.87
馬來酸酐(wt%)	0.50	0.70	1.1
凹口 IZOD(J/cm)	0.75	1.1	1.5

¹ 具馬來酸酐官能之乙烯-丙烯二烯彈料，由Uniroyal 化學公司出售（產品名-ROYALTUF 465A）。

² 具馬來酸酐官能之乙烯-丙烯彈料，由Exxon化學公司出售（產品名-Exxelor VA 1801）。

³ 如上述接枝馬來酸酐改質之乙烯-丙烯彈料(Tafmer P-0180，來自Mitsui公司）。

由表13與14之結果可見，本發明PBT 摻合物含有20wt % MAH 接枝之 ITP 之凹口 IZOD撞擊能量顯著高於對照組樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

第1圖指出數種PBT中彈料含量各異之組合物在室溫下之凹口IZOD撞擊能量。由圖可見，含MAH-g-ITP之組合物在一系列濃度下均展現較大之撞擊能量，且當彈料濃度超過組合物之15wt%時，展現決定性之較大撞擊能量。

第2圖指出類似第1圖之狀態，但撞擊能量改在-20°F (-29℃)下，使用ASTM D-3763-86測定。在此低溫下，含MAH-g-ITP之組合物對所有指示之濃度範圍均具有顯著之改良抗撞擊性。

第3圖指出PBT中不同含量MAH-g-ITP與MAH-g-Tafmer之影響，且由此結果可見，二者之濃度超過15wt%以後均提高摻合物之凹口IZOD撞擊能量，二種摻合物中，以含MAH-g-ITP之摻合物展現較佳之撞擊能量。

聚醯胺-聚烯烴組合物

採用表15所示之聚烯烴及表16所示之聚醯胺製備大體上均相之聚醯胺-聚烯烴組合物。聚醯胺於70℃之烘箱中預先乾燥24小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 15

聚烯烴樹脂

說明 / 等級	熔融流動 I _a @190C	密度(克 /公分 ³)	MAH (wt%)
1. MAH-g-EPDM為乙烯/丙烯 /二烯彈料具馬來酸酐官能 ，由Uniroyal化學公司出售 (ROYALTUF 465A)。	0.04	0.87	0.5
2. MAH-g-EPR為經馬來酸酐 改質之乙烯/丙烯彈料。由 Exxon化學公司出售 (Exxelor VA 1801)。	0.08	0.87	0.7
3. MAH-g-ITP(1)為經馬來酸 酐接枝改質之大體上呈線性 之均相乙烯/1-辛烯聚合物	0.45	0.87	0.95
4. MAH-g-ITP(2)為經馬來酸 酐接枝改質之大體上呈線性 均相乙烯/1-辛烯聚合物。	0.46	0.91	1.3
5. ITP(A)為大體上呈線性均 相乙烯/1-辛烯聚合物。	5.0	0.87	N/A
6. ITP(B)為大體上呈線性均 相乙烯/1-辛烯聚合物。	1.0	0.87	N/A

MAH-馬來酸酐

N/A-未採用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

表 16

聚醯胺樹脂之典型性質

(模鑄後乾燥)

說明／等級	張力 (PSI /kPa)	屈服應力 (PSI/kPa)	延長性 (%)	凹口 IZOD RT (每吋之呎-磅數/每公分之焦耳數)
Nylon 1000-1為低Mw之尼龍6.6 來自Hoechst-Celanese公司， 供用於噴射模鑄	12,000/ 83,000	12,000/ 83,000	40-80	1.0/0.53
Nylon 1200-1為高Mw之尼龍6.6 來自Hoechst-Celanese公司， 供用於擠壓	12,400/ 85,000	---	75	1.3/0.69

RT-室溫

表17所示之摻合組合物係依所指定之比例，稱取定量之乾燥聚醯胺與聚烯烴樹脂製備。此等乾燥摻合物隨後分別於30毫米Werner-Pfleiderer雙螺桿擠壓機上熔融摻合。擠壓機熔融溫度為260至270℃之間。各熔融摻合樣本製成顆粒後，於70℃之真空烘箱中烘乾24小時後，再進行噴射模鑄。

乾燥之熔融摻合樣本於55英噸(50公噸) Neggi Bossi噴射模鑄機上進行噴射模鑄。採用ASTM鑄模，得到噴射模

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

鑄試驗樣本（即張力與 IZOD 桿）。噴射模鑄溫度為 240 與 260℃ 之間。ASTM 鑄模溫度定在 70℃。鑄成之試驗樣本於 50% 相對濕度下平衡後，才進行測試。

表 17

摻合組合物

摻合物 #	Nylon 6.6% (重量比) 與等級	聚烯烴 % (重量比) 與等級
對照組 1	80% 1000-1 (低 Mw)	20% MAH-g-EPR
對照組 2	80% 1000-1 (低 Mw)	20% MAH-g-EPDM
對照組 3	80% 1200-1 (高 Mw)	20% MAH-g-EPR
對照組 4	80% 1200-1 (高 Mw)	20% MAH-g-EPDM
實例 1	80% 1000-1 (低 Mw)	20% MAH-g-ITP (1)
實例 2	80% 1000-1 (低 Mw)	20% MAH-g-ITP (2)
實例 3	80% 1200-1 (高 Mw)	20% MAH-g-ITP (1)
實例 4	80% 1200-1 (高 Mw)	20% MAH-g-ITP (2)
實例 5	80% 1000-1 (低 Mw)	10% MAH-g-ITP (1) 加 10% ITP (A)
實例 6	80% 1000-1 (低 Mw)	10% MAH-g-ITP (1) 加 10% ITP (B)
實例 7	65% 1000-1 (低 Mw)	35% MAH-g-ITP (1)
實例 8	65% 1000-1 (低 Mw)	35% MAH-g-ITP (2)

由低分子量聚醯胺（即 Nylon 1000-1）及高分子量聚醯胺（即 Nylon 1200-1）樹脂製成噴射模鑄摻合物樣本得到之試驗數據分別示於表 18 與 19。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

表 18
低 M_w 聚合物之試驗數據
凹口 IZOD (每吋之呎-磅數/每公分焦耳數)

樣合物 #	23C	0 C	-18C	-29C	-40C	張力 (psi /kPa)	屈服應力 (psi/kPa)	延長性 (%)	YI	YI
組合物 1	17.7/ 9.44	5.6/ 2.99	3.4/ 1.8	2.3/ 1.2	2.6/ 11.4	6230/ 42950	6420/ 44260	66.5	24.6	14.9
組合物 2	14.1/ 7.53	5.2/ 2.8	3.1/ 1.7	2.6/ 1.4	2.4/ 1.3	6070/ 41850	6580/ 45370	57.6	<1.0	27.2
實例 1	26.7/ 14.2	19.9 /10.6	6.8/ 3.6	4.7/ 2.5	3.8/ 2.0	7180/ 49500	6980/ 48130	117.1	19.0	12.7
實例 2	23.6/ 12.6	8.5/ 4.5	3.1/ 1.6	2.7/ 1.4	2.4/ 11.3	7210/ 49710	7390/ 50950	98.9	36.8	7.2
實例 5	19.5/ 10.4	15.7/ 8.38	3.5/ 1.9	3.4/ 1.8	2.6/ 1.4	6370/ 43920	6750/ 46540	53.4	30.1	13.6
實例 6	20.1/ 10.7	16.5/ 8.81	4.3/ 2.3	3.6/ 1.9	3.0/ 1.6	6490/ 44800	6790/ 46820	64.0	34.6	12.0
實例 7	18.3/ 9.77	19.0/ 10.1	19.3/ 10.3	6.6/ 3.5	4.7/ 2.5	6370/ 44750	6753/ 46560	53.4	--	--
實例 8	22.1/ 11.8	20.0/ 10.7	7.7/ 4.1	4.5/ 2.4	3.7/ 2.0	6500/ 44820	6792/ 46830	64.0	--	--
Nylon 1000-1 (對照組)	17.7/ 9.44	5.6/ 2.99	3.4/ 1.8	2.3/ 1.2	2.6/ 11.4	6230/ 42950	6420/ 44260	66.5	24.6	14.9

五、發明說明 ()

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

表 19

高MW聚酰胺混合物之試驗數據

凹口 IZOD (每吋之呎-磅數/每公分焦耳數)

混合物 #	23C	0 C	-18C	-29C	-40C	張力 (psi /kPa)	屈服應力 (psi/kPa)	延長性 (%)
組合物 3	21.7/ 11.6	17.8/ 9.50	5.2/ 2.8	3.1/ 1.7	2.8/ 1.5	7070/ 48750	7160/ 49370	95.7
組合物 4	18.9/ 10.0	16.5/ 8.81	4.9/ 2.6	3.3/ 1.8	2.7/ 1.4	6560/ 45230	7030/ 48470	59.6
實例 3	22.2/ 11.8	20.0/ 10.9	15.4/ 8.22	4.6/ 2.5	3.1/ 1.7	7720/ 53230	7280/ 50190	124.1
實例 4	20.9/ 11.2	15.3/ 8.17	4.3/ 2.3	2.8/ 1.5	2.5/ 1.3	8570/ 59090	7670/ 52880	174.2
Nylon 1000-1 (對照組)	1.3/ 0.69	1.1/ 0.58	1.2/ 0.64	1.3/ 0.69	0.9/ 0.48	12400/ 85490	---	75.0

五、發明說明 ()

五、發明說明 ()

此等 IZOD 撞擊數據可以溫度為函數作圖。由此等圖中，可計算各組合物之延性-脆性轉換溫度 (DBTT) 值，例如：出現由延性轉變為脆裂現象時之溫度。此等 DBTT 值之比較示於表 20 與 21 中。

表 20

低 M_w 尼龍摻合物之延性-脆性轉換溫度值

摻合物 #	DBTT (C)	分散顆粒大小 (微米)		
		最小	最大	平均
對照組 1	8	0.10	2.5	0.5
對照組 2	5	0.17	10.0	1.0
實例 1	-12	0.05	1.3	0.3
實例 2	3	--	--	--
實例 5	-9	--	--	--
實例 6	-9	--	--	--
實例 7	-27	--	--	--
實例 8	-13	--	--	--

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

表 21

高Mw尼龍接合物之延性-脆性轉換溫度值

摻合物 #	DBTT(C)	分散顆粒大小(微米)		
		最小	最大	平均
對照組 3	-11	--	--	--
對照組 4	-10	--	--	--
實例 3	-26	0.05	1.0	0.1
實例 4	-10	--	--	--

延性-脆性轉換溫度清楚地顯示，含有馬來酸酐接枝改質之大體上呈線性乙烯/辛烯聚合物相較於其他分析之組合物具有優異之低溫韌度。此等意料之外之結果尤其顯見於具低比重（即0.870克/公分³）之馬來酸酐接枝改質大體上呈線性乙烯/辛烯聚合物。具有低溫韌度之組合物比其他組合物更具有商業優點，尤其用於戶外用途時。

此外，對照組聚烯烴必定具有一定之定伸強度值，若用量少，例如：少於約25wt%時，沒有效果。IZOD撞擊數據清楚地顯示，馬來酸酐接枝改質之大體上呈線性乙烯/辛烯聚合物可在減低濃度或低濃度下有效影響改質之聚醯胺-聚烯烴樹脂組合物。在此等減低濃度下，此等新穎之聚醯胺-聚烯烴樹脂組合物具有過去未曾有過之優異低溫韌度。此等改良之性質表示組合物具有優異之熱老化性及耐天候性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

雖然本發明已利用前述實例進一步詳細說明，但此等詳細說明僅供說明用，且未構成本發明之限制。根據上述實例，可在不偏離下列申請專利範圍所述之本發明內涵與範圍內進行許多變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

修正 87 年 11 月 27 日
補正

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：

接枝改質之大體上呈線性之乙烯聚合物
與其他熱塑性聚合物所成之混合物

本發明係有關含大體上呈線性之乙烯聚合物（例如：由限定幾何性之觸媒製成之聚乙烯），其接枝一種或多種烯烴系不飽和有機化合物，例如：馬來酸酐，及另一種熱塑性聚合物，例如：在室溫與低溫（例如：-30℃）下展現所需撞擊性質之聚酯或聚酰胺之混合物。

英文發明摘要（發明之名稱：

Blends of Graft-Modified Substantially Linear Ethylene Polymers
and Other Thermoplastic Polymers

Blends of substantially linear ethylene polymers, for example, polyethylenes prepared by constrained geometry catalysis, which are grafted with one or more olefinically unsaturated organic compounds, for example, maleic anhydride, and another thermoplastic polymer, for example, a polyester or a polyamide demonstrate desirable impact properties at both ambient and low temperatures (for example, -30 C).

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第83103803號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日

修正日期：87年11月7日
補充

1. 一種具有改良膠粘性質並具備改良接枝效率特性的組合物，其包含0至90重量百分比(以該組合物的總重量為基準計)之至少一種聚合物，該聚合物係選自由以下基群所組成者：含有極性基團之聚烯烴、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、環氧化物、聚醯胺、大體上呈線性乙烯聚合物、均相分枝線性乙烯聚合物、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、聚異丁烯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、乙烯-丙烯酸(EAA)、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯醇(EVOH)、乙烯與一氧化碳之聚合物(ECO)、乙烯/丙烯與一氧化碳之聚合物(EPCO)、乙烯/一氧化碳與丙烯酸之聚合物(ECOAA)和聚乙烯氯(PVC)，與10至100重量百分比(以該組合物的總重量為基準計)之至少一種大體上呈線性的乙烯聚合物，該大體上呈線性之乙烯聚合物接枝至少0.01重量%(以接枝之乙烯聚合物的重量為基準計)含有至少一個烯系不飽和位置及至少一個羧基之不飽和有機化合物，該乙烯聚合物之特徵在於具有：

(i) 熔融流動比例， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

組

六、申請專利範圍

(ii) 分子量分佈， M_w/M_n ，如下公式定義：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63;$$

(iii) 密度大於0.850克/公分³；及

(iv) 表面開始熔融斷裂時之臨界切變速率比具有相同 I_2 及 M_w/M_n 之線性烯烴聚合物表面開始熔融斷裂時之臨界切變速率至少超過50%。

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物包含95至50wt% 聚合化乙烯單體及5至50wt% 至少一種3至20個碳原子之聚合化 α -烯烴共單體。
3. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物之密度為0.860至0.935克/公分³之間。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物之熔融流動比例為6.5至15。
5. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物之熔融指數為0.5至200克/10分鐘。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物經凝膠滲透層析法測得之分子量分佈為1.8至2.5之間。
7. 根據申請專利範圍第6項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物為乙烯與至少一種選自：丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯及1-辛烯中之共單體之內聚物。
8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中大體上呈線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

組

六、申請專利範圍

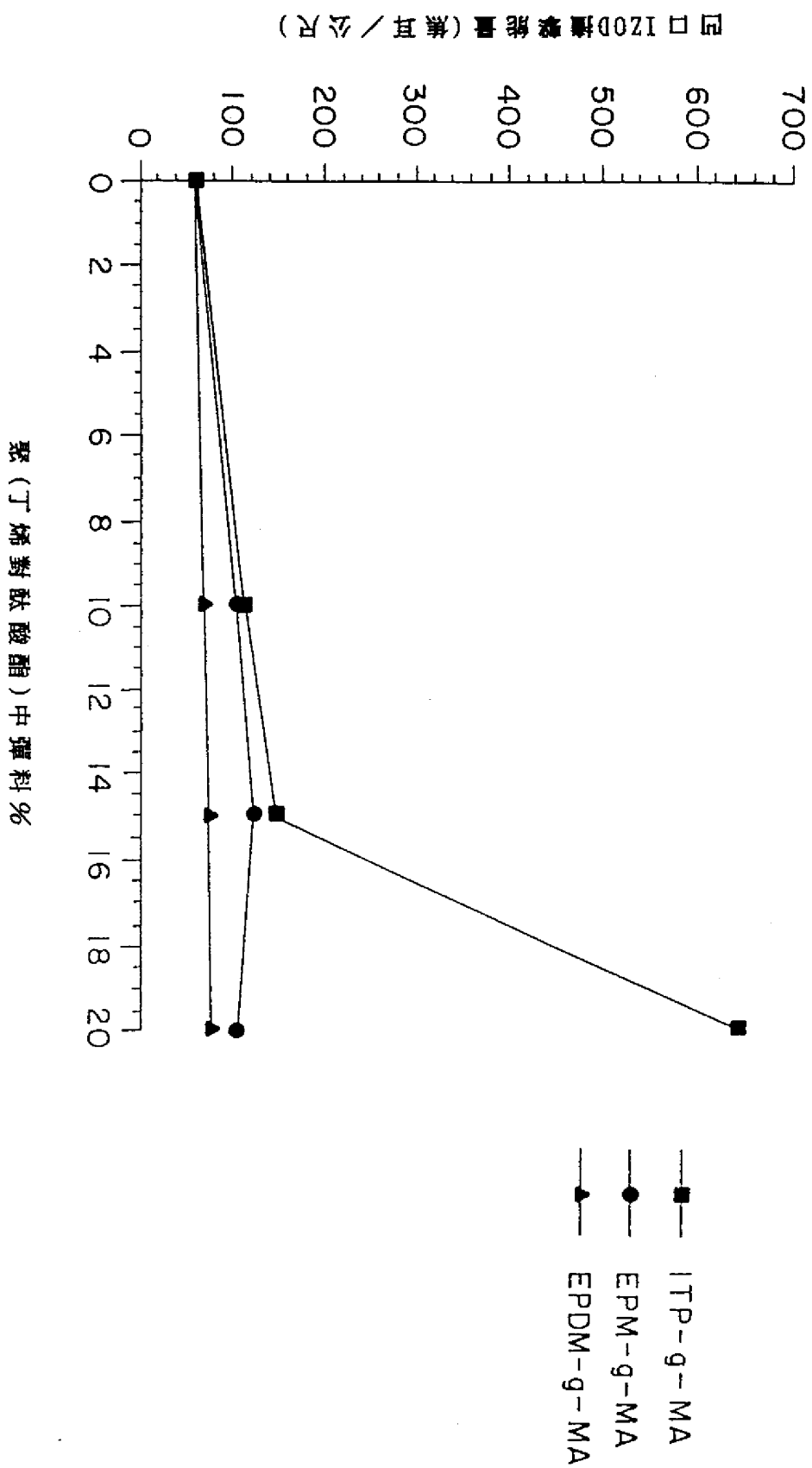
- 性乙烯聚合物為乙烯與1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯或1-辛烯之共聚物。
9. 根據申請專利範圍第6項之組合物，其中大體上呈線性乙烯聚合物為乙烯與1-辛烯之共聚物。
10. 根據申請專利範圍第6項之組合物，其中不飽和有機化合物係選自：馬來酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸， α -甲基巴豆酸及肉桂酸，其酸酐，酯與金屬鹽，及富馬酸與其酯與金屬鹽中。
11. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中不飽和有機化合物為馬來酸酐。
12. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中接枝之不飽和有機化合物佔接枝聚合物重量0.05至10%之間。
13. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其還包含未接枝之大體上呈線性乙烯聚合物。
14. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該所選的聚合物係為聚酯。
15. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該所選的聚合物係為聚醯胺。
16. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其還包含填料。
17. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中該填料為至少一種之氧化矽，滑石，玻璃，粘土，及碳黑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

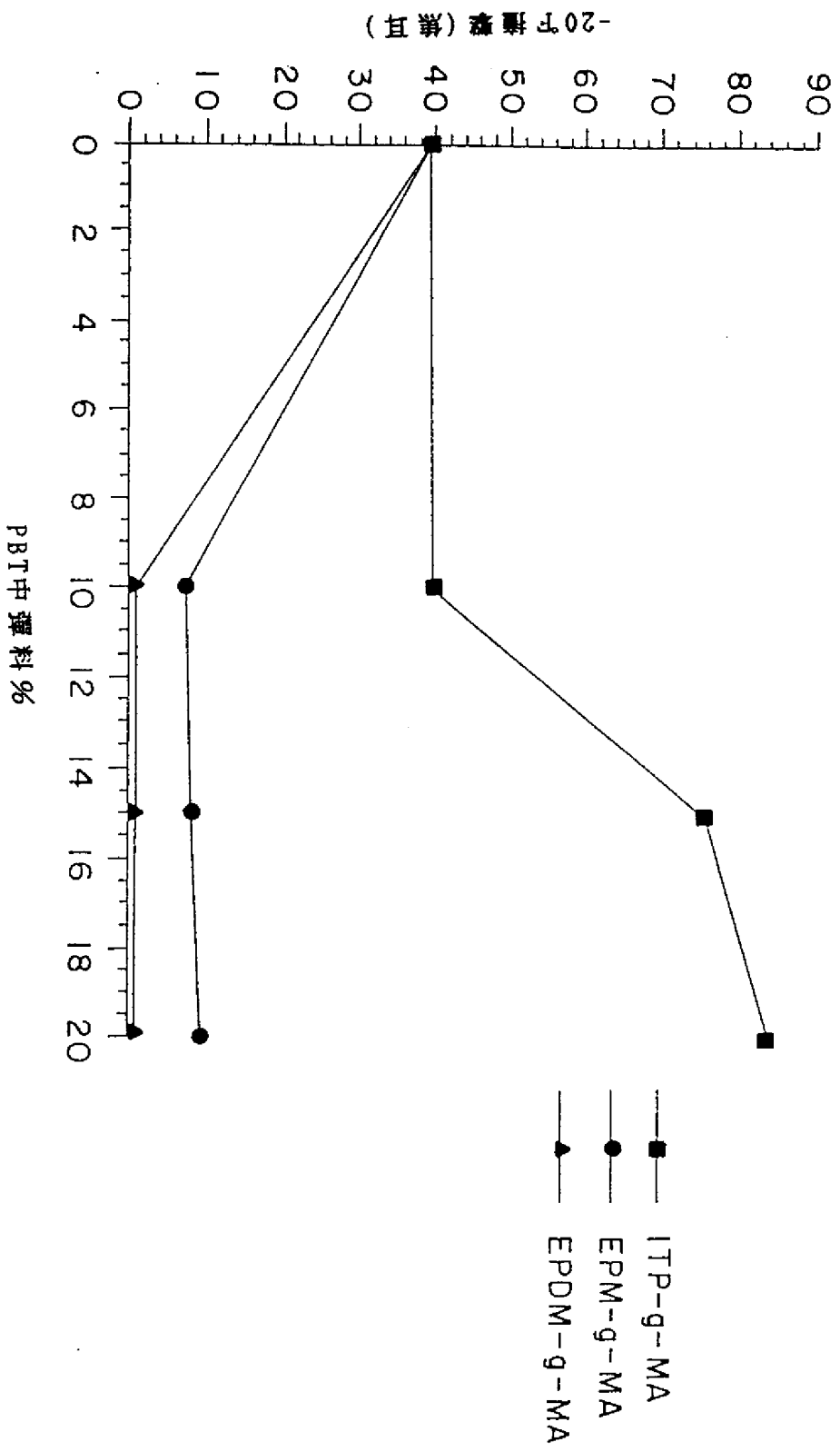
訂
線

中譯圖

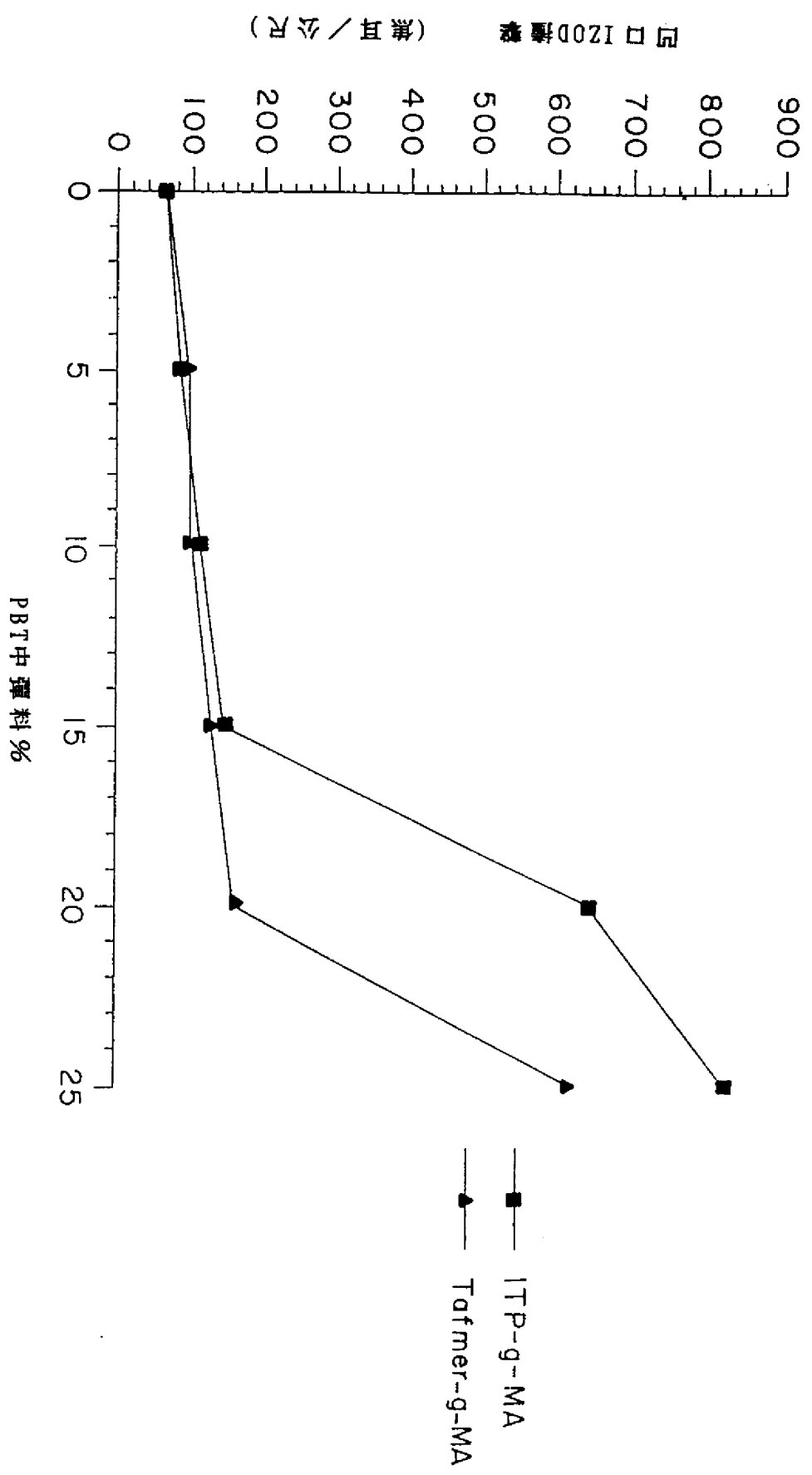
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



修正 87 年 11 月 27 日
補正

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：

接枝改質之大體上呈線性之乙烯聚合物
與其他熱塑性聚合物所成之混合物

本發明係有關含大體上呈線性之乙烯聚合物（例如：由限定幾何性之觸媒製成之聚乙烯），其接枝一種或多種烯烴系不飽和有機化合物，例如：馬來酸酐，及另一種熱塑性聚合物，例如：在室溫與低溫（例如：-30℃）下展現所需撞擊性質之聚酯或聚酰胺之混合物。

英文發明摘要（發明之名稱：

Blends of Graft-Modified Substantially Linear Ethylene Polymers
and Other Thermoplastic Polymers

Blends of substantially linear ethylene polymers, for example, polyethylenes prepared by constrained geometry catalysis, which are grafted with one or more olefinically unsaturated organic compounds, for example, maleic anhydride, and another thermoplastic polymer, for example, a polyester or a polyamide demonstrate desirable impact properties at both ambient and low temperatures (for example, -30 C).

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第83103803號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日

修正日期：87年11月7日
補充

1. 一種具有改良膠粘性質並具備改良接枝效率特性的組合物，其包含0至90重量百分比(以該組合物的總重量為基準計)之至少一種聚合物，該聚合物係選自由以下基群所組成者：含有極性基團之聚烯烴、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、環氧化物、聚醯胺、大體上呈線性乙烯聚合物、均相分枝線性乙烯聚合物、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、聚異丁烯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、乙烯-丙烯酸(EAA)、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯醇(EVOH)、乙烯與一氧化碳之聚合物(ECO)、乙烯/丙烯與一氧化碳之聚合物(EPCO)、乙烯/一氧化碳與丙烯酸之聚合物(ECOAA)和聚乙烯氯(PVC)，與10至100重量百分比(以該組合物的總重量為基準計)之至少一種大體上呈線性的乙烯聚合物，該大體上呈線性之乙烯聚合物接枝至少0.01重量%(以接枝之乙烯聚合物的重量為基準計)含有至少一個烯系不飽和位置及至少一個羧基之不飽和有機化合物，該乙烯聚合物之特徵在於具有：

(i) 熔融流動比例， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

組