

公 告 本

申請日期	87.4.18
案 號	87105953
類 別	C02L23/50

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

464674

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具備優良黏著／耐久均衡之熱塑性烯烴組合物
	英 文	THERMOPLASTIC OLEFIN COMPOSITION WITH A GOOD ADHESION/DURABILITY BALANCE
二、發明 人	姓 名	多明尼克 A. 伯塔
	國 籍	美國
	住、居所	美國德拉瓦州紐渥克市東卡保費爾德路210號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商蒙泰公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓市郵政信箱15439號中央路2801號
	代 表 人 姓 名	凱文·伊·瓦曲

裝

訂

線

464674

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

美國

1997年4月29日 08/841,018 ☒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(1)

本發明係關於熱塑性烯烴組合物。

熱塑性烯烴(TPOs)係烯烴聚合物(通常為結晶聚乙烯或聚丙烯)與烯烴共聚物橡膠或彈性體(例如烯烴之共聚物,如乙烯及丙烯或丁烯)之未交聯摻合物。其可在內部混合器中以物理摻合製成,或藉由在反應器中製成。此等物質具有可使其應用於如汽車用保險桿或其他自動或工業產物之應用之耐衝擊性質。在許多情況下於由此等TPOs製成之零件上漆係需要。此等物質非為可上漆或可塗裝,因為漆料或塗料包含對非極性物質(如聚烯烴)具極差接著之極性物質(如脲烷,丙烯酸系,環氧或三聚氰胺)組成。可使用各種方法以提升TPOs之可上漆性,如火焰處理,表面氧化,及電漿處理,且在許多例中,使用接著促進劑當作TPO基材及漆料塗層間之固著層。此接著促進劑通常含有氟化之聚烯烴及醇酸樹脂。

熱塑性烯烴之橡膠含量及形態對於得到良好之接著係重要。大部份情況中,零件係射出模製,且因此進行破壞彈性體粒子之各種剪力。遭遇之二個問題為:(1)漆料接著在接近高剪切區經常不良,如接近零件之澆口截面區,及(2)漆料具不良耐久性之調配,即漆料由於在使用過程中對上漆零件之刮擦或剪切力而移除,或因石塊或其他碎片之刻痕而移除。因此,需要不具有此等缺點之熱塑性烯烴物質。

本發明之此等組合物包括:

- (1) 熱塑性烯烴,包括(重量)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

(a) 約20%至約70%之等規指數大於90之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及／或C₄₋₈ α -烯烴之結晶丙烯共聚物；

(b) 與20%至約75%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含約1%至約10%二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含約30%至約70% 乙烯；及

(c) 約2%至約30%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物之乙烯之半結晶共聚物，其在室溫下不溶於二甲苯，且含大於90%之 乙烯。

(2) 每一百份之熱塑性烯烴(1)至少15至約50份之丙烯聚合物物質，包括：

(a) 約10%至約50%之等規指數約80至約99之結晶丙烯均聚物，或具有等規指數大於85之選自包含(i) 丙烯及 乙烯，(ii) 丙烯， 乙烯及CH₂=CHR α -烯烴，其中R為C₂₋₈直鏈或支鏈烷基，及(iii) 丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴之結晶共聚物，此共聚物含約85%至約99%之丙烯，且等規指數大於80至約98；

(b) 約3%至約20%之以微分掃描卡計(DSC)測得之結晶度約20%至約60%之半結晶，基本上為直線之共聚物，其中之共聚物係選自包含(i) 含超過50%乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

烯之乙烯及丙烯；(ii)含約1%至約10%之 α -烯烴及超過50%達98%之乙烯及 α -烯烴二者之乙烯，丙烯及如上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴；及(iii)含超過50%達98% α -烯烴之乙烯及如上(a)(ii)中定義之 α -烯烴，此共聚物在常溫下不溶於二甲苯中；及(c)約40%至約80%之選自包含下列之共聚物之共聚物，(i)乙烯及丙烯，其中之共聚物含20%至低於40%之乙烯，(ii)乙烯，丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴，其中 α -烯烴之含量約1%至約10%，且乙烯與 α -烯烴之含量為20%至低於45%；及(iii)含20%至低於45% α -烯烴，且視情況含約0.5%至約10%二烯之乙烯及上(a)(ii)定義之 α -烯烴，此共聚物(c)在常溫下溶於二甲苯中，且特性黏度約1.7至約3.9 dl/g。

其中(2)(b)及(2)(c)之總量以總丙烯聚合物為準約為65%至約80%，(2)(b)/(2)(c)之重量比低於0.4，且(2)(b)+(2)(c)中乙烯或 C_{4-8} α -烯烴或其結合物之總含量低於50%，及

(3) 選自包含下列之乙烯聚合物物質：

(a) 每一百份之熱塑性烯烴約2.5份至約20份之酸數等於或大於15毫克KOH/克，分子量 M_n 約1000至約100000，且熔點約92°C至約140°C之氧化聚乙烯蠟，

(b) 每一百份熱塑性烯烴約8份至約18份之分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（4）

M_n 大於 125000，且熔融指數 (ASTM D-1238，190°C 下 2.16 公斤) 為 0.5 至約 125 克 / 10 分鐘之乙烯均聚物或乙烯與至少一種 α -烯烴之共聚物或三聚物，及

(c)(a)+(b) 之混合物，其中 (a) 對 (b) 之比為 0.1 至 0.9。

其中每一百份之熱塑性烯烴之 (2)+(3) 至少為 22.5 份。

另一具體例中，成份 (1) 包括包括下列 (重量) 之熱塑性烯烴：

(a) 約 60% 至約 90% 之等規指數大於 90 之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於 85%，且等規指數大於 85 之與乙烯及 / 或 C_{4-8} α -烯烴之結晶丙烯共聚物；及 (b) 與 10% 至約 40% 之選自包含 (i) 乙烯 / 丙烯，(ii) 乙烯 / 丁烯-1，(iii) 乙烯 / 辛烯-1，及 (iv) 其混合物，及可視情形含約 1% 至約 10% 二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含約 30% 至約 70% 乙烯。

由此等組合物製成之射出模製物件一般係以連續熱塑性基質相及彈性分散相之不連續粒子 (含有在距離物件表面 10μ 或更低之距離處具有約 2 至約 4 之目標比，且在進行大於 100 sec^{-1} 之剪切力後，距物件表面大於 10μ 處之粒徑約 0.2 至約 0.5μ 之成份 (3) 之乙烯聚合物物質。

丙烯聚合物物質及乙烯聚合物物質加於熱塑性烯烴中，在由組合物模製之上漆零件上產生顯著之漆料接著及顯著

五、發明說明(5)

之耐久性。

本發明組合物之獨特形態係參照附圖說明。此樣品係經由射出模製零件之厚度顯微平行於流動方向。

圖1為由本發明之組合物射出模製成之零件表面之2000倍顯微照片。

圖2為由本發明之組合物射出模製成之零件芯之2000倍顯微照片。

圖3為由一般之TPO射出模製之零件表面之2000倍顯微照片。

圖4為由一般之TPO射出模製之零件芯之2000倍顯微照片。

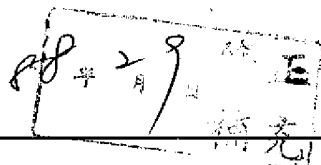
其一具體例中，本發明組合物之成份(1)為包括下列(重量)之熱塑性烯烴：

(a) 約20%至約70%較好約50%至約70%之等規指數大於90較好在95至98之間之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及／或C₄₋₈ α -烯烴之結晶丙烯共聚物；

(b) 約20%至約75%較好約30至約50%，最好約30%至約35%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含約1%至約10%較好約1%至約4%之二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含約30%至約70%較好約40%至約60%之乙烯：及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明(6)

(c) 約2%至約30%較好約2%至約10%，最好約2%至約5%之選自包含(i)乙烯／丙烯，(ii)乙烯／丁烯-1，(iii)乙烯／辛烯-1，及(iv)其混合物之乙烯之半結晶共聚物，其在室溫下不溶於二甲苯，且含大於90%之乙烯。

乙烯含量約1%至約5%，較好約2%至約3%之無規丙烯／乙烯共聚物對於成份(1)(a)較好。

無塑性烯烴製備中所用之 C_{4-8} α -烯烴包含例如丁烯-1；戊烯-1；己烯-1；4-甲基戊烯-1，及辛烯-1。

二烯(存在時)一般為丁二烯，1,4-己二烯，1,5-己二烯，或亞乙烯原冰片烯。

較好(1)(a)，(b)及(c)係依至少二階段在反應器中或串聯反應器中形成，首先使丙烯聚合物形成(a)，接著使乙烯及丙烯，丁烯-1、或辛烯-1或其混合物，在(a)及觸媒之存在下，於第一階段中聚合形成(b)及(c)。聚合可在液相或氣相或液-氣相中進行。另外，(a)，(b)及(c)可各別分開製備，再以熔融捏合或熔融摻合混合。

成份(1)(a)可使用Ziegler-Natta觸媒或Ziegler-Natta及芳環金屬衍生物觸媒之混合物製備。成份(1)(b)及(1)(c)可使用Ziegler-Natta或芳環金屬衍生物觸媒或其二之結合物製備，當TPO以連續聚合製備時，其一類觸媒用於一階段中，另一類觸媒則用於次一階段中。

熱塑性烯烴之製備更詳述於U.S. 5,302,454號中，此製備在此提出供參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

另一具體例中，成份(1)包括包括下列之熱塑性烯烴：

(a) 約60%至約90%較好約65%至約80%之等規指數大於90之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及／或 C_{4-8} α -烯烴之結晶丙烯共聚物：及

(b) 約10%至約40%較好約15%至約30%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含約1%至約10%二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下可溶於二甲苯，且含約30%至約70% 乙烯。

此具體例中，成份(1)較好藉由分開製造各成份，再以熔融捏合或熔融摻合混合製備。相對地，成份(1)亦可藉由上述之連續聚合法製備。

本發明組合物之成份(2)為包括下列之丙烯聚合物：

(a) 約10%至約50%之等規指數約80至約99之結晶丙烯均聚物，或具有等規指數大於85之選自包含(i) 丙烯及乙烯，(ii) 丙烯， 乙烯及 $CH_2=CHR$ α -烯烴，其中R為 C_{2-8} 直鏈或支鏈烷基，及(iii) 丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴之結晶共聚物，此共聚物含約85%至約99%之丙烯，且等規指數大於80至約98：

(b) 約3%至約20%之以微分掃描卡計(DSC)測得之結晶度約20%至約60%之半結晶，基本上為直線之共聚物，其中之共聚物係選自包含(i) 含超過50%乙

五、發明說明(8)

烯之乙烯及丙烯：(ii)含約1%至約10%之 α -烯烴及超過50%達98%之乙烯及 α -烯烴二者之乙烯，丙烯及如上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴；及(iii)含超過50%達98% α -烯烴之乙烯及如上(a)(ii)中定義之 α -烯烴，此共聚物在常溫下不溶於二甲苯中；及(c)約40%至約80%之選自包含下列之共聚物之共聚物，(i)乙烯及丙烯，其中之共聚物含20%至低於40%之乙烯，(ii)乙烯，丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴，其中 α -烯烴之含量約1%至約10%，且乙烯與 α -烯烴之含量為20%至低於45%；及(iii)含20%至低於45% α -烯烴，且視情況含約0.5%至約10%二烯之乙烯及上(a)(ii)定義之 α -烯烴，此共聚物(c)在常溫下溶於二甲苯中，且特性黏度約1.7至約3.9 dl/g。

其中(2)(b)及(2)(c)之總量以總丙烯聚合物為準約為50%至約80%，(b)/(c)之重量比低於0.4，且(2)(b)+(2)(c)中乙烯或 C_{4-8} α -烯烴或其結合物之總含量低於50%，及

聚合物(2)(a)之存量較好約10%至約40%，最好約20%至約35%。當(a)為丙烯均聚物時，等規指數較好約85至約98。當(a)為共聚物時，共聚物中丙烯之量較好約90%至約99%。

聚合物(2)(b)之存量較好為7%至約15%。一般之結晶以DSC測量約為20%至約60%。通常，乙烯或 α -烯烴含量

五、發明說明(9)

或乙烯及 α -烯烴(當二者均用時)之結合超過50%達98%，且較好為80%至約95%。

聚合物(2)(c)之存量較好約50%至約70%。(c)之乙烯或 α -烯烴含量或乙烯及 α -烯烴之含量較好約20%至約38%，最好約25%至約38%。

丙烯聚合物物質以DSC測定，在溫度高於120°C處存在至少一熔融高峰，且相對於玻璃轉移，在溫度自-10°C至-35°C處存在至少一高峰。另外，此等物質具有低於150 MPa之撓曲模數，且一般為20至100 MPa；降伏值之伸張強度為10至20 MPa；破裂之伸長率超過400%；75%應變下之張力為20%至50%；Shore D硬度為20至35；霧濁值低於40%，較好低於35%，且當在-50°C下進行Izod衝擊試驗時，不會破裂(沒有脆化衝擊破壞)。

聚合物(2)(a)較好為無規丙烯／乙烯共聚物。

式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 之適當 α -烯烴包含例如丁烯-1；戊烯-1；4-甲基戊烯-1；己烯-1，及辛烯-1。

當含有二烯時，具一般為丁二烯；1,4-己二烯；1,5-己二烯或亞乙烯原冰片烯。

丙烯聚合物物質較好係以包括至少二階段之聚合法製備，在第一階段中，丙烯，或丙烯及乙烯或 α -烯烴，或丙烯，乙烯及 α -烯烴均經聚合以形成(a)，且在次一階段中，乙烯及丙烯或 α -烯烴，或丙烯，乙烯及 α -烯烴，及視情況之二烯之混合物均經聚合形成(b)及(c)。

聚合可在液相，氣相或使用不同反應器之液-氣相中進

五、發明說明(10)

行，所有均可以批式或連續進行。例如，可能使用液態丙烯當作稀釋劑進行(a)之聚合，及在氣相中進行(b)及(c)之聚合，而不需中間階段，除非丙烯之部份除氣。丙烯聚合物物質之製備更詳述於U.S. 5,212,246號中，其均在此提出供參考。

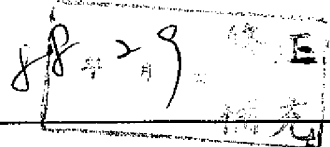
另外，(2)(a)，(b)及(c)各可分開製備，再以熔融捏合或熔融摻合混合。

每一百份熱塑性烯烴之成份(2)之存量至少約15份至約50份，較好約20份至約30份，且最好約20份至約25份。

成份(3)為選自包含(a)氧化之聚乙烯蠟，(b)高分子量乙烯聚合物及(c)(a)+(b)之混合物之乙烯聚合物物質。

成份(3)(a)為酸數等於或大於15毫克KOH/克，且分子量 M_n 約1000至約100000，較好約1000至約50000，且熔點為92°C至140°C，較好94°C至136°C之氧化聚乙烯蠟。氧化聚乙烯蠟之含量為每一百份之熱塑性烯烴為約2.5份至約20份，較好約5份至約15份，且最好約8份至約12份。

成份(3)(b)為乙烯之均聚物或乙烯及至少一種 α -烯烴之共聚物或三聚物，其分子量 M_n 大於125000，且熔融指數(ASTM D-1238，190°C下2.16公斤)為0.5至約125克/10分鐘，較好約1至約10克/10分鐘。當聚合物以Ziegler-Natta觸媒製成時，輔單體之含量為11%或更低，且密度為0.915-0.965克/立方公分，較好為0.92-0.96克/立方公分。當聚合物以芳環烯金屬衍生物觸媒製成時，輔單體之含量為為12%至約28%，且密度為0.86-0.91克/立方公



五、發明說明(11)

分，較好為0.87-0.90克／立方公分。

每一百份熱塑性烯烴之乙烯聚合物之存量約8份至約18份，較好約10份至約15份。

成份(1)及成份(3)(b)可於反應器中一起製成，或成份(3)(b)可當作分離成份添加。

當(3)(a)及(3)(b)二者均存在時，(a)對(b)之比為0.1至0.9。

本發明之組合物中，成份(2)+(3)之量，每一百份之熱塑性烯烴至少為22.5份。

組合物成份之化合或熔融摻合可於內混合器(Banbury或Haake混合器)中，或單螺旋或雙螺旋指出機中，於單口滾筒上進行。

本發明之組合物亦可含其他一般之添加劑，例如，抗氧化劑，安定劑，稀釋油如鏈烷或石油腦油，填料如 CaCO_3 ，滑石，及氧化鋅，及火焰延遲劑。

為了呈現漆料塗覆之漆料接著及耐久性間之良好均衡，製成零件之物質應適當地具有高的表面積，以提供良好漆料接著及對耐久性有益之所有方向之高強度。當零件以射出模製製成時，此等性質尤其重要，此物質於此進行高剪切應力，及剪切速率大於 100 sec^{-1} 。

一般之TPOs在接近表面處呈現高的細紋型態(圖3)，其具有交互之基質相及分散之彈性體相。分散彈性物質之粒子(黑色垂直線)係高度伸長，提供漆料可附著之大表面積。然而，當施加應力時(如耐久性試驗中)，層可被剝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

離。此類之形態已知如"各向異性行為"，意指物理性質依不同方向而不同。芯之彈性體粒子(圖4)為大黑色粒子。相反地，本發明之組合物呈現獨特之型態(圖1及圖2)，其中接近表面之分散相及芯中之粒子遠比一般之TPOs中者小(圖3及圖4)。分散相之粒子亦具有良好漆料接著之大表面積，但不同於一般之TPOs，此物質呈現各向同性行為，即物理性質在所有方向均相同。漆料塗佈因此在應力下更耐久。

本發明組合物之一具體例中，連續基質相包括結晶丙烯均聚物或成份(1)(a)及(2)(a)之共聚物，且分散相包括成份(1)(b)，(1)(c)，(2)(b)及(2)(c)加成份(3)之半結晶或無定型共聚物。第二具體例中，連續基質相包括(1)(a)及(2)(a)，且分散相包括(1)(b)，(2)(b)，及(2)(c)加成份(3)。

雖不希望受理論限制，但相信氧化之聚乙烯蠟及／或成份(3)之高分子量聚乙烯均會移行至分散相中，當物質進行高剪切，如射出模製時，會造成彈性物質之線股破裂成小粒子。此類之應力係存在於零件以壓縮模製法模製時，欲模製之物質於其中經簡單之壓縮且未進行剪切。

照相圖為以Hitachi S-800掃描電子顯微鏡之2000倍放大圖。此樣品係cryo-microtomed平行於流經射出模製零件厚度之方向。

在由本發明組成物製成之射出模製零件之頂部 10μ 中分散相之目標比(即粒子長度對粒徑之比)一般約2至約4，且

五、發明說明(13)

零件之芯中分散相之一般粒徑在剪切速率大於 100 sec^{-1} 下約0.2至約 0.5μ 在一般之TPO中，例如CA053或CA186(二者均購自Montell USA Inc)，在相同條件下模製成之射出模製零件之頂部 10μ 中之目標比一般為10至50，且粒子之芯中之分散相粒徑一般為1.0至 2.0μ 。

下列實例及比較例中，所有試驗用樣品係藉由在塑膠袋中以手或以31b Henschel研磨機，以滾動摻合預摻合聚合物粉末或粒子製備。片粒射出模製成直徑4英吋且厚度125密耳之盤，其以接著促進劑塗裝約0.3密耳厚，且上塗約1.5密耳厚上漆。接著促進劑為Morton HP 21054-4B1塗料物質，購自Morton Automotive Coatings，且含有氯化之聚烯烴及醇酸樹脂。上塗為PPG HAP-9440塗料物質，購自PPG工業股份有限公司，且含60重量%之聚酯-丙烯酸系-三聚氰胺樹脂。此塗料在 250°F 下硬化30分鐘。

各正方形約1/4英吋大小之正方形之晶格圖案劃在接近間區及與盤之間區反向端點處之漆盤上。膠帶(3M, 898)壓在漆料上，且拉開以試驗移除之漆料之量及漆料接著。記錄失敗之%，當作一次撕離後遭膠帶移除之正方形。耐久性係藉由使用具有C型磨頭組件及一磅負荷之Taber磨擦機測定。上漆盤置於 80°C 烘箱下1小時，移出且置於磨擦機平台上。磨頭與上漆表面接觸放置，且盤以特定轉速轉動。記錄遭磨頭自四周移除之漆量當作%失敗。

可接受之漆料接著之標準組在間區低於10%(以膠帶移除之漆)，且第一次拉開後，在與間區反向區中低於2%，且

五、發明說明(14)

第五次撕開後在開區低於20%，且在開之反向低於8%。耐久性之標準為在80°C下100次迴轉後以Taber磨擦機移除30%或更少之漆。

此說明中所有份及百分比均為重量，除非另有說明。

實例1及比較例1至3

此實例比較本發明之組合物與不含丙烯聚合物物質(PPM)及氧化聚乙烯蠟，或只含其一之組合物之漆料接著及耐久性。

表1中，熱塑性烯烴(TPO)含68%之乙烯含量為2.6%之無規乙烯/丙烯共聚物，2%之在室溫下不溶於二甲苯之半結晶乙烯/丙烯共聚物，及30%之在室溫下溶於二甲苯之無定型乙烯/丙烯共聚物。

PPM含(a)30%之乙烯含量3.3%之丙烯/乙烯無規共聚物，(b)6.8%之在室溫下不溶於二甲苯中之半結晶乙烯/丙烯共聚物，(c)63.2%之在室溫下溶於二甲苯之無定型乙烯/丙烯共聚物。

B-225為Irganox B-225安定劑，1份Irganox 1010，肆[亞甲基(3,5-二特丁基-4-羥基羥肉桂酸酯)甲烷安定劑及1份Irgafos 168叁(2,4-二特丁基苯基)亞磷酸鹽之摻合物，購自Ciba-Geigy公司。

AC316氧化之聚乙烯蠟係購自Allied Signal。蠟之比率列於表5中。括弧中之數目為估計值。

符號"g"及"op"分別代表盤之開區中之漆料失敗(高剪切)及與開區相反區中之漆料失敗(中度剪切)。

五、發明說明 (15)

表1				
	實例1	比較例1	比較例2	比較例3
TPO	100	100	100	100
PPM	20	--	20	--
AC 316	10	--	--	10
B225	0.2	0.2	0.2	0.2
漆料接著(%失敗, g/op)				
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0
3 rd 撕起	0/0	20/0	2/0	0/0
5 th 撕起	2/0	42/0	12/0	0/0
耐久性(%失敗)				
25迴轉	2	28	30	20
100迴轉	3	55	56	39

表1中所列實例1及比較例之數據顯示當本發明之組合物包括TPO及PPM與氧化聚乙烯蠟二者時，對漆料接著及耐久性會有顯著之改善，其係與不含PPM及氧化聚乙烯蠟或只含其一之組合物比較。

實例2-6及比較例4-6

此等實例及比較例顯示當蠟之酸數或PPM之量太低時，雖然漆料接著良好，但耐久性無法接受。結果列於表2中。

表2中，熱塑性彈性體及丙烯聚合物物質均與實例1相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

同。氧化聚乙烯蠟之性質列於表5中。所有此等蠟均購自 Allied Signal。

表2								
	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	比較例4	比較例5	比較例6
TPO	100	100	100	100	100	100	100	100
PPM	15	20	20	30	20	10	15	20
AC 316	10	2.5	5	5	--	10	5	--
AC325	--	--	--	--	10	--	--	--
AC307	--	--	--	--	--	--	--	10
B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Acid No. of Wax	16	16	16	16	25	16	16	5-9
漆料接著(%失敗 , g/op)								
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3 rd 撕起	0/0.5	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/2
5 th 撕起	0/1	0/0.5	0/0	1/0	0/0	0/0	0/0	0/8
耐久性(%失敗)								
25迴轉	25	30	1	8	25	35	40	45
100迴轉	30	30	3	10	25	35	40	45

實例7-11及比較例7

此等實例及對照例7顯示當蠟之酸數太低時，雖然漆料接著良好，但耐久性無法接受。結果列於表3中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

表3中，TPO及PPM均與實例1同。Petrolite氧化聚乙烯蠟之性質列於表5中。所有蠟均購自Petrolite公司。

表3						
	比較例7	實例7	實例8	實例9	實例10	實例11
TPO	100	100	100	100	100	100
PPM	20	20	20	20	20	20
Petr. C-8500	10	--	--	--	--	--
Petr. C-7500	--	10	--	--	--	--
Petr. C-3500	--	--	10	--	--	--
Petr. C-9500	--	--	--	10	--	--
Petr. E-2020	--	--	--	--	10	--
Petr. E-1040	--	--	--	--	--	10
B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Acid No. of Wax	9	15	24	31	22	40
漆料接著(%失敗 , g/op)						
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3 rd 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5 th 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
耐久性(%失敗)						
25迴轉	38	3	0	7	0	0
100迴轉	66	30	0	12	5	0.5

比較例 8-13

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

此等比較例顯示添加各類之氧化聚乙烯蠟於熱塑性彈性體中而不同PPM將無法得到可接受之耐久性，雖然漆料接著極佳。結果列於表4中。

表4中，TPO及PPM均與實例1所用者同。Petrolite氧化聚乙烯蠟之性質列於表5中。所有蠟均購自Petrolite公司。

表4						
	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
TPO	100	100	100	100	100	100
PPM	--	--	--	--	--	--
Petr. C-8500	10	--	--	--	--	--
Petr. C-7500	--	10	--	--	--	--
Petr. C-3500	--	--	10	--	--	--
Petr. C-9500	--	--	--	10	--	--
Petr. E-2020	--	--	--	--	10	--
Petr. E-1040	--	--	--	--	--	10
B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
漆料接著(%失敗，g/op)						
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3 rd 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5 th 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
耐久性(%失敗)						
25迴轉	66	50	48	25	66	64
100迴轉	75	70	54	52	78	84

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

表5						
	酸數	Mn	黏度 cP@149°C	密度 g/cc	熔融指數 g/10分	熔點 °C
AC 307	5-9	50,000	85,000	0.98	>1,000	140
AC 316	16	10,000	8,500	0.98	>3,000	140
AC 325	25	6,000	4,400	0.99	>2,000	136
Petr. C-8500	9	(8,000)	(6,000)	--	>2,000	95
Petr. C-7500	15	(6,000)	(4,000)	--	>3,000	97
Petr. C-3500	24	1,500	30	--	>5,000	96
Petr. C-9500	31	(1,000)	(20)	--	>5,000	94
Petr. E-2020	22	2,500	75	--	>5,000	116
Petr. E-1040	40	(1,500)	25	--	>5,000	106

實例12-16

此等實例顯示當TPO中加入各種乙烯聚合物及PPM時可得到良好之接著及耐久性。結果列於表6中。

表6中，TPO及PPM同實例1中所用者。

HDPE為熔融指數為4克／10分鐘(ASTM D-1238，2.16公斤，190°C)且密度為0.952克／立方公分(燒結過)之HDPE 4352N高密度聚乙烯，購自Dow化學公司。

Engage EG 8100 乙烯／辛烯共聚物含24%辛烯，且熔融指數為1.0克／分鐘，密度為0.87克／立方公分，購自DuPont Dow Elastomers。

Exact 4033 乙烯／1-丁烯共聚物含22%辛烯，且熔融指數為0.8克／10分鐘，密度為0.88克／立方公分，購自Exxon化學公司。

五、發明說明(20)

LLDPE(1)為密度為0.916克/毫升，且熔融指數為1.0克/10分鐘之含9%丁烯及2%丙烯之乙烯/1-丁烯/丙烯三聚物。

LLDPE(2)為Dowlex 2049A，其係密度為0.93克/立方公分，且熔融指數為1.0克/10分鐘之已含8%辛烯之乙烯/辛烯共聚物，購自Dow化學公司。

表6

	實例12	實例13	實例14	實例15	實例16
TPO	100	100	100	100	100
PPM	20	20	20	20	20
HDPE	10	--	--	--	--
Engage EG8100	--	10	--	--	--
Exact 4033	--	--	10	--	--
LLDPE(1)	--	--	--	10	--
LLDPE(2)	--	--	--	--	10
B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
漆料接著(%失敗, g/op)					
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
3 rd 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
5 th 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
耐久性(%失敗)					
25迴轉	3	0	2.5	4	18
100迴轉	6	0	3	4	24

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

比較例14-18

此實例比較本發明之組合物及含乙烯聚合物但不含PPM，或含太多乙烯聚合物之組合物之漆料接著及耐久性。

表7中，TPO及PPM同實例1中所用者。

表7					
	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
TPO	100	100	100	100	100
PPM	--	--	--	--	20
HDPE	10	--	--	--	20
Engage EG8100	--	10	--	--	--
Exact 4033	--	--	10	--	--
LLDPE(1)	--	--	--	10	--
B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
漆料接著(%失敗, g/op)					
1 st 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	15/0
3 rd 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	23/18
5 th 撕起	0/0	0/0	0/0	0/0	70/76
耐久性(%失敗)					
25迴轉	28	28	36	46	5
100迴轉	35	40	52	58	5

表7中所列比較例14-17之數據顯示TPO中添加乙烯聚合物但不含PPM可產生極佳之漆料接著，但耐久性不良。比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

較例18顯示使用太多之乙烯聚合物得到可接受之耐久性，但漆料接著不良。

另一方面，此處揭示之本發明之優點及具體例對熟習本技藝者於研讀之前之揭示後會變得顯而易見。依此，雖然本發明之具體例已相當詳細地敘述，但此等具體例之改變及改質均不脫離如敘述及申請專利範圍之本發明之精神及範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 具備優良黏著/耐久均衡之熱塑性烯烴組合物)

本發明係關於製造模製零件之具有良好漆料接著/耐久均衡之聚合物組合物, 包含(1)熱塑性烯烴, (2)丙烯聚合物物質, 及(3)具有酸數 ≥ 15 毫克KOH/克, 高分子量乙烯聚合物, 或其混合物之氧化聚乙烯蠟, 其中(2)+(3)等於至少22.5份(每百份之熱塑性烯烴)。由此組合物製成之射出模製零件藉由具有在接近零件表面處之特殊目標比率及零件芯處之特定粒徑之連續基質相及分散相之不連續粒子特性化之獨特形態。

英文發明摘要(發明之名稱: THERMOPLASTIC OLEFIN COMPOSITION WITH A GOOD ADHESION/DURABILITY BALANCE)

A polymer composition for making molded parts including (1) a thermoplastic olefin, (2) a propylene polymer material, and (3) an oxidized polyethylene wax having an acid number of ≥ 15 mg KOH/g, a high molecular weight ethylene polymer, or mixtures thereof, wherein (2) + (3) equals at least 22.5 parts per hundred parts of the thermoplastic olefin, has a good paint adhesion/durability balance. Injection molded parts made from this composition have a unique morphology characterized by a continuous matrix phase and discrete particles of a dispersed phase having a specific aspect ratio near the surface of the part and a specific particle size in the core of the part.

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種熱塑性烯烴組合物，包括(重量)

(1) 熱塑性烯烴，包括

(a) 20%至70%之等規指數大於90之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及／或 C_{4-8} α -烯烴之結晶丙烯共聚物；

(b) 20%至75%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含1%至10%二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含30%至70%乙烯；及

(c) 2%至30%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物之乙烯之半結晶共聚物，其在室溫下不溶於二甲苯，且含大於90%之乙烯；

(2) 每一百份之熱塑性烯烴(1)至少15至50份之丙烯聚合物物質，包括：

(a) 10%至50%之等規指數80至99之結晶丙烯均聚物，或具有等規指數大於85之選自包含(i) 丙烯及乙烯，(ii) 丙烯，乙烯及 $CH_2=CHR$ α -烯烴，其中R為 C_{2-8} 直鏈或支鏈烷基，及(iii) 丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴之結晶共聚物，此共聚物含85%至99%之丙烯，且等規指數大於80至98；

(b) 3%至20%之以微分掃描卡計(DSC)測得之結晶度20%至60%之半結晶，基本上為直線之共聚物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

其中之共聚物係選自包含(i)含超過50%乙烯之乙烯及丙烯；(ii)含1%至10%之 α -烯烴及超過50%達98%之乙烯及 α -烯烴二者之乙烯，丙烯及如上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴；及(iii)含超過50%達98% α -烯烴之乙烯及如上(a)(ii)中定義之 α -烯烴，此共聚物在常溫下不溶於二甲苯中；及

(c)40%至80%之選自包含下列之共聚物之共聚物，(i)乙烯及丙烯，其中之共聚物含20%至低於40%之乙烯，(ii)乙烯，丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴，其中 α -烯烴之含量1%至10%，且乙烯與 α -烯烴之含量為20%至低於45%；及(iii)含20%至低於45% α -烯烴，且視情況含0.5%至10%二烯之乙烯及上(a)(ii)定義之 α -烯烴，此共聚物(c)在常溫下溶於二甲苯中，且特性黏度1.7至3.9 dl/g，

其中(2)(b)及(2)(c)之總量以總丙烯聚合物為準為65%至80%，(2)(b)/(2)(c)之重量比低於0.4，且(2)(b)+(2)(c)中乙烯或 C_{4-8} α -烯烴或其結合物之總含量低於50%，及

(3)選自包含下列之乙烯聚合物物質：

(a)每一百份之熱塑性烯烴2.5份至20份之酸數等於或大於15毫克KOH/克，分子量 M_n 1000至100000，且熔點92°C至140°C之氧化聚乙烯蠟，

(b)每一百份熱塑性烯烴8份至18份之分子量 M_n 大於125000，且熔融指數(ASTM D-1238，190°C下2.16

六、申請專利範圍

公斤)為0.5至125克/10分鐘之乙烯均聚物或乙烯與至少一種 α -烯烴之共聚物或三聚物，及(c)(a)+(b)之混合物，其中(a)對(b)之比為0.1至0.9，

其中每一百份之熱塑性烯烴之(2)+(3)至少為22.5份。

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中成份(1)(a)為乙烯含量1%至5%之無規丙烯/乙烯共聚物。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中成份(2)(a)為無規丙烯/乙烯共聚物。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係用以製備模製物件。
5. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其係用以製備模製物件。
6. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其係用以製備模製物件。
7. 一種組合物包括(重量)：

(1) 熱塑性烯烴，包括(重量)

(a) 60%至90%之等規指數大於90之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及/或 C_{4-8} α -烯烴之結晶丙烯共聚物；

(b) 10%至40%之選自包含(i) 乙烯/丙烯，(ii) 乙烯/丁烯-1，(iii) 乙烯/辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含1%至10%二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含30%至70%乙

六、申請專利範圍

烯；及

(2) 每一百份之熱塑性烯烴(1)至少15至50份之丙烯聚合物物質，包括：

(a) 10%至50%之等規指數80至99之結晶丙烯均聚物，或具有等規指數大於85之選自包含(i)丙烯及乙烯，(ii)丙烯，乙烯及 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烴，其中R為 C_{2-8} 直鏈或支鏈烷基，及(iii)丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴之結晶共聚物，此共聚物含85%至99%之丙烯，且等規指數大於80至98；

(b) 3%至20%之以微分掃描卡計(DSC)測得之結晶度20%至60%之半結晶，基本上為直線之共聚物，其中之共聚物係選自包含(i)含超過50%乙烯之乙烯及丙烯；(ii)含1%至10%之 α -烯烴及超過50%達98%之乙烯及 α -烯烴二者之乙烯，丙烯及如上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴；及(iii)含超過50%達98% α -烯烴之乙烯及如上(a)(ii)中定義之 α -烯烴，此共聚物在常溫下不溶於二甲苯中；及

(c) 40%至80%之選自包含下列之共聚物之共聚物，(i)乙烯及丙烯，其中之共聚物含20%至低於40%之乙烯，(ii)乙烯，丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴，其中 α -烯烴之含量1%至10%，且乙烯與 α -烯烴之含量為20%至低於45%；及(iii)含20%至低於45% α -烯烴，且視情況含0.5%至10%二烯之乙烯及上(a)(ii)定義之 α -烯烴，此共聚物(c)在常溫下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

溶於二甲苯中，且特性黏度1.7至3.9 dl/g，

其中(2)(b)及(2)(c)之總量以總丙烯聚合物為準為65%至80%，(2)(b)/(2)(c)之重量比低於0.4，且(2)(b)+(2)(c)中乙烯或C₄₋₈ α -烯烴或其結合物之總含量低於50%，及

(3) 選自包含下列之乙烯聚合物物質：

(a) 每一百份之熱塑性烯烴2.5份至20份之酸數等於或大於15毫克KOH/克，分子量M_n1000至100000，且熔點92℃至140℃之氧化聚乙烯蠟，

(b) 每一百份熱塑性烯烴8份至18份之分子量M_n大於125000，且熔融指數(ASTM D-1238，190℃下2.16公斤)為0.5至125克/10分鐘之乙烯均聚物或乙烯與至少一種 α -烯烴之共聚物或三聚物，及

(c) (a)+(b)之混合物，其中(a)對(b)之比為0.1至0.9，

其中每一百份之熱塑性烯烴之(2)+(3)至少為22.5份。

8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其係用以製備模製物件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

3

464674

本 告 公

圖 1



圖 2

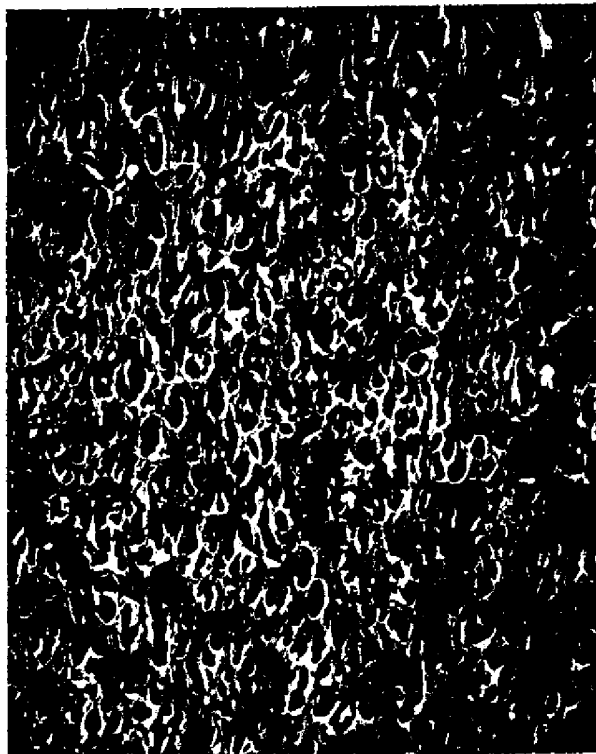
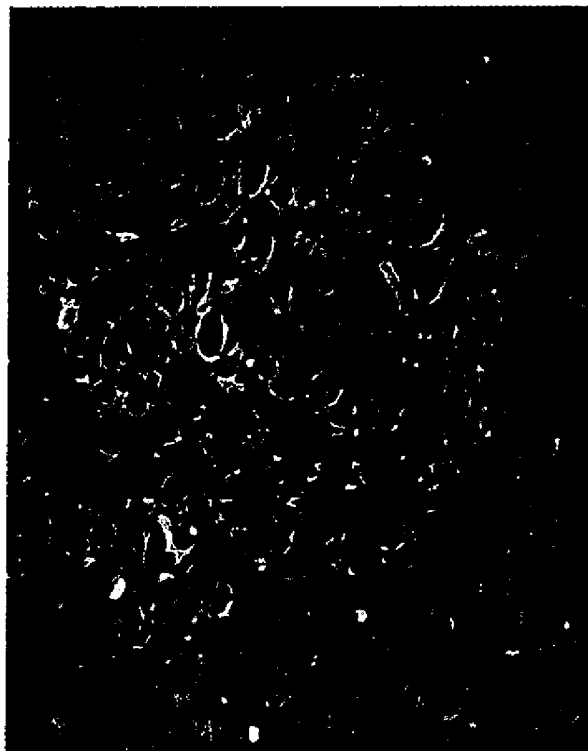
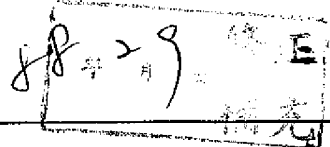


圖 3



圖 4





(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(11)

分，較好為0.87-0.90克／立方公分。

每一百份熱塑性烯烴之乙烯聚合物之存量約8份至約18份，較好約10份至約15份。

成份(1)及成份(3)(b)可於反應器中一起製成，或成份(3)(b)可當作分離成份添加。

當(3)(a)及(3)(b)二者均存在時，(a)對(b)之比為0.1至0.9。

本發明之組合物中，成份(2)+(3)之量，每一百份之熱塑性烯烴至少為22.5份。

組合物成份之化合或熔融摻合可於內混合器(Banbury或Haake混合器)中，或單螺旋或雙螺旋指出機中，於單口滾筒上進行。

本發明之組合物亦可含其他一般之添加劑，例如，抗氧化劑，安定劑，稀釋油如鏈烷或石油腦油，填料如 CaCO_3 ，滑石，及氧化鋅，及火焰延遲劑。

為了呈現漆料塗覆之漆料接著及耐久性間之良好均衡，製成零件之物質應適當地具有高的表面積，以提供良好漆料接著及對耐久性有益之所有方向之高強度。當零件以射出模製製成時，此等性質尤其重要，此物質於此進行高剪切應力，及剪切速率大於 100 sec^{-1} 。

一般之TPOs在接近表面處呈現高的細紋型態(圖3)，其具有交互之基質相及分散之彈性體相。分散彈性物質之粒子(黑色垂直線)係高度伸長，提供漆料可附著之大表面積。然而，當施加應力時(如耐久性試驗中)，層可被剝

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種熱塑性烯烴組合物，包括(重量)

(1) 熱塑性烯烴，包括

(a) 20%至70%之等規指數大於90之結晶丙烯均聚物，或丙烯含量大於85%，且等規指數大於85之與乙烯及／或C₄₋₈ α -烯烴之結晶丙烯共聚物；

(b) 20%至75%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物，及可視情形含1%至10%二烯之乙烯之無定型共聚物，其在室溫下為二甲苯可溶，且含30%至70%乙烯；及

(c) 2%至30%之選自包含(i) 乙烯／丙烯，(ii) 乙烯／丁烯-1，(iii) 乙烯／辛烯-1，及(iv) 其混合物之乙烯之半結晶共聚物，其在室溫下不溶於二甲苯，且含大於90%之乙烯；

(2) 每一百份之熱塑性烯烴(1)至少15至50份之丙烯聚合物物質，包括：

(a) 10%至50%之等規指數80至99之結晶丙烯均聚物，或具有等規指數大於85之選自包含(i) 丙烯及乙烯，(ii) 丙烯，乙烯及CH₂=CHR α -烯烴，其中R為C₂₋₈直鏈或支鏈烷基，及(iii) 丙烯及上面(a)(ii)中定義之 α -烯烴之結晶共聚物，此共聚物含85%至99%之丙烯，且等規指數大於80至98；

(b) 3%至20%之以微分掃描卡計(DSC)測得之結晶度20%至60%之半結晶，基本上為直線之共聚物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂