

c/o MITSUI CHEMICALS INC., 3, Chigusakaigan, Ichihara-shi, Chiba, Japan

(4)日本國東京都港區東新橋一丁目5番2號 三井化学株式会社內

c/o MITSUI CHEMICALS INC., 5-2, Higashi-Shimbashi, 1-chome, Minato-ku,
Tokyo, Japan

國籍：(中文)日本 (英文)Japanese

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003/01/27；2003-016820

2. 日本；2003/01/27；2003-016819

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

c/o MITSUI CHEMICALS INC., 3, Chigusakaigan, Ichihara-shi, Chiba, Japan

(4)日本國東京都港區東新橋一丁目5番2號 三井化学株式会社內

c/o MITSUI CHEMICALS INC., 5-2, Higashi-Shimbashi, 1-chome, Minato-ku,
Tokyo, Japan

國籍：(中文)日本 (英文)Japanese

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003/01/27；2003-016820

2. 日本；2003/01/27；2003-016819

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於丙烯系聚合體組成物，詳言之，乃關於具優越透明性、柔軟性、耐磨傷性、耐熱性、橡膠彈性等優越特性的丙烯系聚合體組成物。此外，本發明係關於採用上述丙烯系聚合體組成物之適用於搬送著如血液、輸液等在醫療領域中所處置液體的軟質醫療用管。

【先前技術】

在聚丙烯方面有：等規聚丙烯 (isotactic polypropylene)、間規聚丙烯 (syndiotactic polypropylene) 等，其中由等規聚丙烯所構成的薄膜，因為價廉且在透明性、剛性、耐濕性、及耐熱性等方面均優越，因此廣泛地使用於各種包裝材料。此等規聚丙烯薄膜中，雖特別以乙烯-丙烯無規共聚合體薄膜的透明性為優越，但是因為隨薄膜厚度的增加，透明性與柔軟性均將降低，所以譬如當預獲得不損及內容物外觀之充分透明性包裝材料的情況時，薄膜厚度便存在 $60 \mu\text{m}$ 程度的極限。因而在製造透明性與柔軟性均較高之聚丙烯較厚薄膜方面頗為困難。

此外，間規聚丙烯已知有在由鈮化合物、醚及有機鋁所構成觸媒存在下，利用低溫聚合而獲得。但是，依此方法所獲得聚合物的間規性偏低，難謂表現出原本の間規性質。

相對於此，J. A. Ewen 等首次發現在由具非對稱配位子的過渡金屬觸媒與鋁氧烷所構成觸媒存在下，獲得間規五連子分率 (syndiotactic pentad fraction) 超過 0.7 之等規

性較高的聚丙烯(參照 J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。

利用上述 J. A. Ewen 等之方法所獲得聚合物，雖間規性較高，且較等規聚丙烯更具有彈性的性質，但是當將其使用為軟質成型材料(譬如採用於使用軟質氯乙烯或加硫橡膠等的領域中)之情況時，其柔軟性、橡膠彈性、機械強度並非足夠。

一般而言，雖有企圖藉由在聚丙烯中調配乙烯-丙烯共聚體橡膠等方式，嘗試改良其柔軟性與耐衝擊性，但是由依此方法所獲得樹脂組成物構成的成型物，柔軟性與耐衝擊性雖具某種程度的良好狀態，但是橡膠彈性與機械強度則仍嫌不足。

在醫療用管方面，有如：供將物質導入體內或從體內導出而所採用的管，以及在插入於體內，俾施行檢查、治療之目的下所採用的導管等。醫療用管之具體例有如：如導尿管、胃導管、吸引導管等導管類；輸液用管、腸道營養用管、腹膜透析用管、輸血用管、供連接於導尿管並將尿導出於蓄尿袋中所用的管等管類；使用於血液透析用血液循環、人工心肺用血液循環、血漿交換用血液循環等方面的循環用管類；此外尚有供在醫療領域中移送物質而所採用的管類等等。供在醫療領域中移送物質而所採用的管類，譬如安裝於多聯式血袋上的管、使用於連結吸引器與導管的管等。習知多數的醫療用管乃利用屬低價位，並具優越耐紐結性與某種程度柔軟性(柔軟且具彈性)的聚氯乙烯所

製得。但是，在環保的顧慮等因素下，將被要求轉換為其他材料。

替代材料已有探討著：使用苯乙烯系彈性體的組成物（日本專利特開 2000-63577 號公報、特開 2001-252348 號公報、特開 2001-1432 號公報）、由熱可塑性聚胺酯所構成組成物（日本專利特開平 5-84293 號公報）、採用間規 1,2 聚丁二烯的組成物（日本專利特開 2000-334038 號公報、特開 2001-104473 號公報）等。但是，現況乃該等組成物的柔軟性尚嫌不足、樹脂價格偏高等，缺乏通用性/實用性。

在為實現通用性與實用性方面，雖有探討著乙烯與碳數 3 以上之 α 烯烴共聚合體，或乙烯與醋酸乙烯等酸共聚物，但是，尚無滿足柔軟性、耐熱性、耐紐結性等要求性能者。

此外，在聚丙烯方面有如：等規聚丙烯、間規聚丙烯等，其中，等規聚丙烯乃因為價廉且具優越透明性與耐熱性，因而廣泛地使用為各種包裝材料與工業材料，但是柔軟性尚不足。為此雖有探討著將 PP 中的乙烯系彈性體等柔軟材料摻合於 PP 中的組成物，但是尚非屬滿足要求者。

【發明內容】

本發明乃為解決隨如上述習知技術所衍生出的問題點，其目的在於提供一種在透明性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面均衡性佳的優越丙烯系聚合體組成物。

再者，本發明為解決習知問題，便針對能獲得耐熱性、柔軟性、耐磨傷性均優越之醫療用管方面進行探討，結果

發現藉由使用特定的丙烯系聚合體組成物，便可完成物性均衡佳的醫療用管。

本發明的丙烯系聚合體組成物之特徵在於滿足下述(A)、(B)、(C)、(D)。

(A)在扭轉模式的動黏彈性測量(10rad/s)中，於-20°C~25°C範圍內具有損失正切($\tan \delta$)尖峰，且其值在0.5以上；

(B)由上述動黏彈性測量所獲得貯藏彈性率 G' ，在20°C中為 $1.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍；

(C)依據JIS K7196所測得針插入溫度(°C)為60°C~160°C；

(D)依夾盤間30mm、拉伸速度30mm/min之條件，賦予100%應變，經保持10分鐘之後，去除荷重10分鐘後的殘留應變在30%以下。

再者，本發明的丙烯系聚合體組成物的特徵在於：含有：

(i)間規聚丙烯1~40重量份；以及

(ii)含有屬於間規構造之丙烯成分99~55莫耳%量、與含有乙烯成分1~45莫耳%量所構成之間規構造丙烯-乙烯共聚合體60~99重量份(其中，(i)間規聚丙烯與(ii)間規構造丙烯-乙烯共聚合體的總計量為100重量份)；

依據JIS 6301所測得拉伸彈性率(YM)係在100MPa以下。

再者，本發明的醫療用管係由上述丙烯系聚合體組成物所構成。

在本發明較佳態樣中，最好上述(i)間規聚丙烯之

^{13}C -NMR 所測得間規五連子分率 (rrrr) 在 0.5 以上，熔體流動指數 (MFI) 為 0.1~50g/10 分，上述共聚合體 (ii) 係在 135°C 之十氫化萘 (decalin) 中所測得極限黏度 $[\eta]$ 在 0.01~10dl/g 範圍內，利用 GPC 所求得分子量分布在 4 以下，且玻璃轉移溫度 T_g 在 -10°C 以下。

本發明的上述丙烯系聚合體組成物係透明性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面的均衡性極佳。

本發明的上述丙烯系聚合體組成物、與採用丙烯系聚合體組成物的醫療用管，透明性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面的均衡性佳，且對習知造成問題的耐紐結性亦極優越。

【實施方式】

以下，針對本發明的丙烯系聚合體組成物進行具體說明。

丙烯系聚合體組成物

本發明的丙烯系聚合體組成物係滿足下述 (A)、(B)、(C)、(D)。

(A) 在扭轉模式的動黏彈性測量 (10rad/s) 中，於 -20°C ~ 25°C 範圍內具有損失正切 ($\tan \delta$) 尖峰，且其值在 0.5 以上；

(B) 由上述動黏彈性測量所獲得貯藏彈性率 G' ，在 20°C 中為 $1.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍；

(C) 依據 JIS K7196 所測得針插入溫度 ($^\circ\text{C}$) 為 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ ；

(D)依夾盤間 30mm、拉伸速度 30mm/min 之條件，賦予 100%應變，經保持 10 分鐘之後，去除荷重 10 分鐘後的殘留應變在 30%以下。

在上述(A)項中，於 $-20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 範圍內，損失正切 $\tan \delta$ 為 0.5 以上，最好在 0.5~2.5 範圍，尤以 0.6~2 範圍內為佳。當 $-20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 範圍內的損失正切 $\tan \delta$ 低於 0.5 以下之情況時，將有無法充分地突顯出柔軟性的傾向，此外，即使具有柔軟性卻仍有耐磨傷性差劣的傾向。

在上述(B)項中，貯藏彈性率 G' 係在 20°C 中為 $1.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍內，最好在 $3.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍內，尤以在 $5.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍內為佳。

若貯藏彈性率 G' 在 20°C 中低於 1.0×10^7 的話，表面上將發生黏搭感等，有操作性惡化的傾向。反之，若貯藏彈性率 G' 超過 4.9×10^8 的話，當產品厚度較厚之情況時，柔軟性將嫌不足，且有彎曲後的應變復原性降低之傾向。

在上述(C)項中，依據 JIS K7196 所測得針插入溫度($^{\circ}\text{C}$) 為 $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，最好為 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，尤以在 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 範圍內為佳。若針插入溫度低於 60°C 的話，將無法使用於要求加熱處理、殺菌處理等的用途方面。

在上述(D)項中，針對長度 50mm，標線間具有長度 15mm、寬度 5mm 形狀之厚度 1mm 的啞鈴片，依夾盤間 30mm、拉伸速度 30mm/min 之條件，賦予 100%應變，經保持 10 分鐘之後，去除荷重 10 分鐘後的殘留應變在 30%以下，最好在 25%

以下，尤以在 20% 以下為佳。若殘留應變超過 30% 的話，將有橡膠彈性降低的傾向，將無法使用於要求伸縮性與復原性的用途方面。

此外，本發明的丙烯系聚合體組成物均未含有乙烯· α -烯烴嵌段共聚合體(a)與芳香族碳氫系嵌段共聚合體(b)之任一者。

乙烯· α -烯烴嵌段共聚合體(a)

所謂本發明之丙烯系聚合體組成物中未含的乙烯· α -烯烴嵌段共聚合體(a)，係指由低結晶性共聚合體部(乃由含碳原子數 3~10 烯烴所衍生出構造單位 5~40 莫耳%，與由乙烯所衍生出構成單位 60~95 莫耳%所構成結晶性聚乙烯部所構成)、以及非晶性共聚合體部所構成。

再者，上述乙烯· α -烯烴嵌段共聚合體係滿足下述 1~3 點：

1. 在由 DSC 吸熱曲線所獲得融點(T_m)、與從固定方法之 NMR 所測得乙烯含量(C_2)之間，符合 $T_m(^{\circ}C) = 3.9 \times C_2(\text{mol}\%) - 230$ 之關係；
2. 利用 GPC 所測得分子量分布為 1~1.5；
3. 室溫中的正癸烷可溶成份量為 0~20 wt%。

乙烯· α -烯烴嵌段共聚合體的 23 $^{\circ}C$ 正癸烷可溶成份量，乃依如下述進行測量。換句話說，在具攪拌裝置的 1 升燒瓶中，放入聚合體試料 3g、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚 20mg、正癸烷 500ml，然後於 145 $^{\circ}C$ 油浴上施行加熱溶解。在聚合體試料溶解之後，再經過約 8 小時而冷卻至

室溫，接著在 23°C 水浴中保持 8 小時。將所析出的聚合體、與含溶解聚合物的正癸烷溶液，利用 G-4(或 G-2)玻璃過濾器進行過濾分離。將依此方式所獲得溶液，依 10mmHg、150°C 條件進行加熱，並乾燥至溶解於正癸烷溶液中的聚合物變為定量為止，將此重量設為 23°C 正癸烷可溶成份量，乙烯· α -烯烴系嵌段共聚合體之 23°C 正癸烷可溶成份量，乃以相對於聚合體試料重量的百分率之方式計算出。

其中，碳原子數 3~20 的烯烴，具體可舉例如：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯、1-十二烷烯、1-十四烷烯、1-十六烷烯、1-十八烷烯、1-廿烷烯、環戊烯、環庚烯、甲萜烯、5-乙基-2-甲萜烯、四環十二烷烯、2-乙基-1,4,5,8-二甲醇-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫化萘等。

由上述碳原子數 3~20 烯烴或乙烯所衍生出的構成單位，亦可含有 2 種以上。

再者，本發明的乙烯· α -烯烴系嵌段共聚合體，亦可含有由碳原子數 4~20 之二烯化合物所衍生構造單位在 5 莫耳%以下的量。

此種二烯化合物具體可舉例如：1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、6-甲基-1,6-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、6-乙基-1,6-辛二烯、6-丙基-1,6-辛二烯、6-丁基-1,6-辛二烯、6-甲基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,6-壬二烯、6-乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-1,6-

壬二烯、6-甲基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,6-癸二烯、6-甲基-1,6-十一烷二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、異戊二烯、丁二烯、亞乙基甲萜烯、乙烯基甲萜烯、二環戊二烯等。

乙烯· α -烯烴系嵌段共聚合體(a)之製造，譬如日本專利特開平05-043770號公報中所述。

芳香族碳氫系嵌段共聚合物(b)

所謂本發明之丙烯系聚合體組成物中未含的芳香族碳氫系嵌段共聚合物(b)，係指芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體(b1)(乃由從芳香族乙烯基所導出的嵌段聚合單位(X)、與從共軛二烯所導出的嵌段聚合單位(Y)所構成)、與其氫化物(b2)。

此種構造的芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體(b1)之形態，係依如 $X(YX)_n$ 或 $(XY)_n$ [n指1以上整數]表示。

在此種苯乙烯系嵌段共聚合體中，屬於硬鏈段(hard segment)的芳香族乙烯基嵌段聚合單位(X)乃以共軛二烯嵌段聚合單位(Y)的橋接點方式存在並形成物理交聯(區域結構)。在此芳香族乙烯基嵌段聚合單位(X)之間所存在的共軛二烯嵌段聚合單位(Y)係屬於軟鏈段且具有橡膠彈性。

形成如上述嵌段聚合單位(X)的芳香族乙烯基，具體而言，除苯乙烯之外，尚可舉例如： α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-十二烷烯基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苄基丁基)苯乙烯等苯乙烯衍生物。此外，形成嵌段聚合單位(Y)的共軛二烯可舉例如：丁二烯、異戊二烯、戊二烯、2,3-

二甲基丁二烯、及該等組合。當此共軛二烯嵌段聚合單位(Y)從丁二烯與異戊二烯導出的情況時，便含有從異戊二烯、丁二烯所導出單位40莫耳%以上的量。此外，共軛二烯嵌段聚合單位(Y)亦可為無規共聚合單位、嵌段共聚合單位、或遞變共聚合(tapered copolymer)單位之任一種。芳香族乙烯基聚合單位的含量可利用紅外線分光法、NMR分光法等普通方法進行測量。另外，芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體的氫化物(b2)係對如上述芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體(b1)，利用週知方法進行氫化便可獲得。芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體的氫化物(b2)，普通氫化率在90%以上。此氫化率係當將共軛二烯嵌段聚合單位(Y)中的碳-碳雙鍵總量設為100%時的值。

此種芳香族乙烯基·共軛二烯嵌段共聚合體的氫化物(b2)，具體可舉例如：苯乙烯·異戊二烯嵌段共聚合體之氫化物(SEP)、苯乙烯·異戊二烯·苯乙烯嵌段共聚合體之氫化物(SEPS；聚苯乙烯·聚乙烯/丙烯·聚苯乙烯嵌段共聚合體)、苯乙烯·丁二烯嵌段共聚合體之氫化物(SEBS；聚苯乙烯·聚乙烯/丁烯·聚苯乙烯嵌段共聚合體)等，更具體而言，可舉例如：HYBRAR[克拉雷(股)製]、克雷依東(商品名)[殼化學(股)製]、克理福雷克斯 TR(商品名)[殼化學(股)製]、蘇爾布廉(商品名)[飛利浦斯貝德洛理雅姆公司製]、由洛布廉 SOLT(商品名)[亞尼吉公司製]、達福布廉(商品名)[旭化成工業(股)製]、蘇爾布廉-T(商品名)[日本彈性體公司製]、JSR-TR(商品名)[日本合成橡膠(股)製]、

電化 STR(商品名)[電氣化學工業(股)製]、克因達克(商品名)[日本瑞王(股)製]、克雷依頓 G(商品名)[殼化學(股)製]、達福德克(商品名)[旭化學工業(股)製](以上均為商品名)等。

具上述(A)~(D)特性的丙烯系聚合體組成物，最好含有丙烯系聚合體(i)與間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)。此時丙烯系聚合體(i)乃屬於等規聚丙烯或間規聚丙烯，但是尤以間規聚丙烯為佳。丙烯系聚合體組成物中含有丙烯系聚合體(i)1~40重量份(最好為5~30重量份)。此外，丙烯系聚合體組成物中所含間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)為60~99重量份，最好為70~95重量份。間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)之丙烯含量為99莫耳%~55莫耳%，最好為95~60莫耳%，尤以90~70莫耳%範圍內為佳。 α 烯烴部的立體規則性雖可為無規、等規、間規中之任一種並無任何限制，但是最好屬於間規。 α 烯烴含量及立體規則性可依尋常的NMR進行測量。本發明的丙烯系聚合體組成物之較佳例子乃如下示間規丙烯系聚合體組成物。

間規丙烯系聚合體組成物

本發明的丙烯系聚合體組成物，最好含有：

(i)間規聚丙烯 1~40 重量份；以及

(ii)含有屬於間規構造之丙烯成分 99~55 莫耳%量、與含有乙烯成分 1~45 莫耳%量所構成之間規構造丙烯-乙烯共聚合體 60~99 重量份(其中，(i)間規聚丙烯與(ii)間規構造丙烯-乙烯共聚合體的總計量為 100 重量份)；

且依據 JIS 6301 所測得拉伸彈性率 (YM) 係在 100MPa 以下。

本發明的丙烯系聚合體組成物亦可更加成的含有 (iii) 重量平均分子量 $M_w 500 \sim 10000$ 之萜烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物。本發明的丙烯系聚合體組成物在當含有上述萜烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物之情況時，其組成乃如下：

(i) 間規聚丙烯 1~40 重量份；以及

(ii) 含有屬於間規構造之丙烯成分 99~55 莫耳%量、與含有乙烯成分 1~45 莫耳%量所構成之間規構造丙烯-乙烯共聚合體 59~98 重量份；

(iii) 含重量平均分子量 $M_w 500 \sim 10000$ 之萜烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物 1~30 重量份；

且依據 JIS 6301 所測得拉伸彈性率 (YM) 係在 100MPa 以下。

以下，首先針對此丙烯系聚合體組成物中所含各成分 (i)、(ii) 進行說明。

(i) 間規聚丙烯

間規聚丙烯 (i) 係亦可依少量 (譬如 20 重量%以下，最好 15 重量%以下之量)，由乙烯、碳數 4 以上的 α -烯烴等進行共聚合。

在此種間規聚丙烯的製造之際，觸媒可例示如日本專利特開平 2-41303 號公報中所記載的貳環戊二烯金屬錯合物 (metallocene) 系觸媒。

其中，間規五連子分率（rrrr，五連子間規性）0.5 以上，最好在 0.6 以上，尤以 0.7 以上為佳，更以 0.80 以上為特佳，屬於 0.5 以上者在耐熱性、成型性均優越，且結晶性聚丙烯的特性較佳。

再者，此間規五連子分率（rrrr）乃依下述進行測量。rrrr 分率係從 ^{13}C -NMR 質譜的 Prrrr（源自丙烯單位為 5 單位連續且間規鍵結部位中之第 3 單位的甲基的吸收強度）、以及 Pw（源自丙烯單位之所有甲基的吸收強度）之吸收強度，依照下式（1）進行求取。

$$\text{rrrr 分率} = \text{Prrrr} / \text{Pw} \quad (1)$$

NMR 測量係譬如依下述方式實施。即，使試料 0.35g 加熱溶解於六氯丁二烯 2.0ml 中。在利用玻璃過濾器（G2）過濾此溶液之後，添加重氫化苯 0.5ml，並裝填入內徑 10mm 之 NMR 管中。然後，採用日本電子製 GX-500 型 NMR 測量裝置，在 120°C 中施行 ^{13}C -NMR 測量。積分次數設定在 10,000 次以上。

此外，間規聚丙烯的熔體流動指數（MFI、 190°C 、2.16kg 荷重）為 0.1~50g/10 分，最好為 0.1~30g/10 分，尤以 0.1~20g/10 分為佳。若 MFI 在此重範圍內的話，便將顯示出良好地流動性，有可將此間規聚丙烯輕易地與其他成分進行調配，而且可從所獲得組成物中獲得機械強度優越之成型品的傾向。

再者，密度係 $0.86\sim 0.91\text{g}/\text{cm}^3$ ，最好為 $0.865\sim 0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。若採用此種密度的話，成型加工性將變佳，有可

獲得具充分柔軟性成型品的傾向。

(ii) 間規構造丙烯-乙烯共聚合體

間規構造丙烯-乙烯共聚合體係含有間規構造的丙烯成分 99~55 莫耳%量(最好 95~60 莫耳%量, 尤以 90~65 莫耳%量為佳), 含有乙烯成分 1~45 莫耳%量(最好 5~40 莫耳%量, 尤以 10~35 莫耳%量為佳)。依此種量含有乙烯成分、丙烯成分的間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii), 將與間規聚丙烯間具良好相溶性, 所獲得丙烯系聚合體組成物具有發揮充分地透明性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性的傾向。

此種間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)在 135°C 十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$, 通常為 0.01~10dl/g, 最好在 0.05~10dl/g 範圍內。若該間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)之極限黏度 $[\eta]$ 在上述範圍內的話, 便將形成在耐候性、耐臭氣性、耐熱老化性、耐溫特性、耐動疲乏性等特性方面均優越的間規構造丙烯-乙烯共聚合體。

此間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)最好具有單一玻璃轉移溫度, 且經示差掃描熱量計(DSC)所測得玻璃轉移溫度 T_g , 通常在 -10°C 以下, 最好在 -15°C 以下的範圍。該間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)的玻璃轉移溫度 T_g 若在上述範圍內的話, 耐寒性、低溫特性將優越。

再者, 利用 GPC 所測得分子量分布(M_w/M_n 、聚苯乙烯換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :數平均分子量)最好在 4.0 以下。

其中, 在間規丙烯-乙烯共聚合體中, 依 1,2,4-三氯化

苯溶液所測得 ^{13}C -NMR，且在約 20.2 ppm 附近所觀察到的尖峰強度，將為歸屬於丙烯單位所有甲基之尖峰強度的 0.3 以上，最好為 0.5 以上，尤以 0.6 以上，因為若在 0.3 以上範圍內的話，將可獲得良好的透明性、耐磨傷性、耐衝擊性良好，因而屬較佳狀況。

再者，此間規構造乃依下述進行測量。換句話說，使試料 0.35g 加熱溶解於六氯丁二烯 2.0ml 中。在利用玻璃過濾器 (G2) 過濾此溶液之後，添加重氫化苯 0.5ml，並裝填入內徑 10mm 之 NMR 管中。然後，採用日本電子製 GX-500 型 NMR 測量裝置，在 120°C 中施行 ^{13}C -NMR 測量。積分次數設定在 10,000 次以上。

間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)之製造

本發明的間規構造丙烯-乙烯共聚合體(ii)係採用上述(i)間規聚丙烯製造用貳環戊二烯金屬錯合物觸媒，同樣地進行製造，此外亦可採用日本專利特願 2002-332243 號公報中所記載觸媒進行製造，惟並不僅限制於此。

萘烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物(iii)

萘烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物(iii)係重量平均分子量 500~10000，最好為 500~7000，尤以 500~5000 為佳，利用示差掃描熱量計(DSC)之吸熱曲線所求得玻璃轉移溫度(Tg)係在 30~100°C 範圍，最好在 40~100°C 範圍內，尤以在 50~100°C 範圍內為佳。

具此種特性的萘烯樹脂、或石油樹脂、或該等的加氫衍生物乃具有優越的耐熱性與耐變色性，藉由其之添加，將

可獲得透明性、耐磨傷性、及應力緩和性均優越的材料。

由本發明之丙烯系聚合體組成物所構成組成物，依據ASTMD1003所測得濁度(Haze)在25%以下，最好在20%以下。

由此種丙烯系聚合體組成物所構成成型物，依據JIS6301所測得拉伸彈性率(YM)係在100MPa以下，最好在80MPa以下。

再者，本發明之丙烯系聚合體組成物的熔體流動速率(ASTMD1238、230℃、荷重2.16kg)，通常在0.0001~1000g/10分範圍內，最好在0.0001~900g/10分範圍內，尤以在0.0001~800g/10分範圍內為佳；在135℃的十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$ ，通常為0.01~10dl/g，最好為0.05~10dl/g，尤以0.1~10dl/g為佳。

再者，本發明之丙烯系聚合體組成物的熔融張力(MT)，通常為0.5~10g，最好為1~10g，在薄膜、管成型性等的成型性方面均優越。另外，此熔融張力(MT)係利用熔融張力機[(股)東洋精機製作所製]，在測量溫度200℃、擠製速度15mm/分之條件下，求取將所擠製的絲股依一定速度(10m/分)進行拉取之際，附加於單絲上的張力。

丙烯系聚合體組成物之製造

如上述的丙烯系聚合體組成物，針對各成分在上述範圍內，採用各種週知方法(利用如：韓蘇攪拌機(Henschel mixer)、V-摻合機、帶狀摻合機(ribbon blender)、滾筒摻合機(tumbler blender)等進行混合的方法)，或者在混合後，利用單軸擠製機、雙軸擠製機、捏和機、班布瑞混

合機 (Banbury mixer) 等施行熔融混練之後，在進行造粒或粉碎的方法，便可進行製造。

在本發明的丙烯系聚合體組成物中，於不損及本發明目的之範圍下，配合需要亦可添加耐候性安定劑、耐熱安定劑、抗靜電劑、防滑劑、防黏劑、防霧劑、滑劑、顏料、染料、可塑劑、抗老化劑、鹽酸吸收劑、抗氧化劑等添加劑。此外，在不脫逸本發明主旨之前提下，亦可將下述「其他共聚合體」(彈性體)等在不損及本發明目的之範圍下進行調配。

其他共聚合體

在本發明的丙烯系聚合體組成物中，配合需要亦可含有「其他共聚合體」(彈性體、彈性體用樹脂)。

此種「其他共聚合體」可舉例如：乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)、乙烯·二烯共聚合體(E)、及乙烯·三烯共聚合體(F)等。該等共聚合體可單獨採用1種或組合2種以上使用。

該等「其他共聚合體」在相對於本發明的間規聚丙烯系聚合體100重量份之下，通常亦可含有0~30重量份之量。若其他共聚合體採用如上述量的話，便可獲得能製造柔軟性、透明性、低溫耐衝擊性等均衡之優越成型體的組成物。

乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)

本發明所採用的乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)，最好為密度在 0.860g/cm^3 以上且低於 0.895g/cm^3 ，最好為 $0.860\sim 0.890\text{g/cm}^3$ ，而熔體流動速率(MFR; ASTM D 1238、 190°C 、荷重 2.16kg)則為 $0.5\sim 30\text{g}/10$ 分，最好為 $1\sim 20\text{g}/10$

分的軟質乙烯· α -烯烴共聚合體。

與乙烯產生共聚合的 α -烯烴係碳原子數 3~20 的 α -烯烴，具體而言，可舉例如：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烷烯、1-十二烷烯、1-十六烷烯、1-十八烷烯、1-十九烷烯、1-廿烷烯、4-甲基-1-戊烯等。即使該等之中，仍是以碳原子數 3~10 的 α -烯烴為較佳。該等 α -烯烴可單獨使用，或組合使用 2 種以上。

乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)最好含有從乙烯所導出單位 60~90 莫耳%量，而從碳原子數 3~20 之 α -烯烴所導出單位 10~40 莫耳%量。

再者，乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)乃除該等單位之外，在不損及本發明目的之範圍下，亦可含有從其他聚合性單體所導出的單位。

此種其他聚合性單體可舉例如：苯乙烯、乙烯基環戊烯、乙烯基環己烷、乙烯基甲苳烷等乙烯基化合物類；醋酸乙酯等乙烯基酯類；順丁烯二酸酐等不飽和有機酸或其衍生物；丁二烯、異戊二烯、戊二烯、2,3-二甲基丁二烯等共軛二烯類；1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、二環戊二烯、環己二烯、二環辛二烯、亞甲基甲苳烯、5-乙烯基甲苳烯、5-亞乙基-2-甲苳烯、5-亞甲基-2-甲苳烯、5-異亞丙基-2-甲苳烯、6-氯化甲基-5-異丙基-2-甲苳烯、2,3-二異亞丙基-5-甲苳烯、2-亞乙基-3-異亞丙基-5-甲苳

烯、2-丙烯基-2,2-甲氧二烯等非共軛聚烯類等。

乙烯· α -烯烴共聚合體(A)係含有從此種其他聚合性單體所導出的單位在10莫耳%以下，最好在5莫耳%以下，尤以在3莫耳%以下為佳。

乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)具體而言，可舉例如：乙烯·丙烯無規共聚合體、乙烯·1-丁烯無規共聚合體、乙烯·丙烯·1-丁烯無規共聚合體、乙烯·丙烯·亞乙基甲氧烯共聚合體、乙烯·1-己烯無規共聚合體、乙烯·1-辛烯共聚合體等。該等之中，特別以採用乙烯·丙烯無規共聚合體、乙烯·1-丁烯無規共聚合體、乙烯·1-己烯無規共聚合體、乙烯·1-辛烯無規共聚合體等為佳。該等共聚合體亦可合併採用2種以上。

再者，本發明所採用的乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)，利用X線繞射法進行測得的結晶化度通常在40%以下，最好為0~39%，尤以0~35%為佳。

如上述的乙烯· α -烯烴無規共聚合體可藉由採用鈮系觸媒、鈦系觸媒、或貳環戊二烯金屬錯合物系觸媒等的習知週知方法進行製造。

乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)在丙烯系聚合體組成物中，通常含有0~40重量%，最好含有0~35重量%之量。若依如上述量含有乙烯· α -烯烴無規共聚合體(A)的話，便可獲得能調製出剛性、硬度、透明性、耐衝擊性等均衡之優越成型體的組成物。

乙烯·二烯共聚合體(E)

本發明中使用為彈性體的乙烯·二烯共聚合體(E)，乃為乙烯與二烯之無規共聚合體。

能與乙烯產生共聚合的二烯，具體而言可舉例如：二環戊二烯、1,4-己二烯、環辛二烯、亞甲基甲苈烯、亞乙基甲苈烯等非共軛二烯；丁二烯、異戊二烯等共軛二烯等等。該等之中，最好為丁二烯、異戊二烯。該等二烯可單獨使用，或者組合採用2種以上。

本發明所採用的乙烯·二烯共聚合體(E)中，從二烯所導出構成單位的含有比率，通常為0.1~30莫耳%，最好為0.1~20莫耳%，尤以0.5~15莫耳%範圍內為佳。碘價通常在1~150，最好為1~100，尤以1~50為佳。此外，乙烯·二烯共聚合體(E)在135°C十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$ 為0.01~10dl/g，最好為0.05~10dl/g，尤以0.1~10dl/g範圍內為佳。此種乙烯·二烯共聚合體(E)可利用習知的週知方法進行調製。

乙烯·二烯共聚合體(E)在丙烯系聚合體組成物中，通常含有0~40重量%，最好含有0~35重量%之量。若依如上述量含有乙烯·二烯共聚合體(E)的話，便可獲得能調製出剛性、硬度、透明性、耐衝擊性等均衡之優越成型體的組成物。

乙烯·三烯共聚合體(F)

本發明中使用為彈性體的乙烯·三烯共聚合體(F)，乃為乙烯與三烯之無規共聚合體。

能與乙烯產生共聚合的三烯，具體而言可舉例如：6,10-

二甲基-1,5,9-十一烷三烯、4,8-二甲基-1,4,8-癸三烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯、6,9-二甲基-1,5,8-癸三烯、6,8,9-三甲基-1,5,8-癸三烯、6-乙基-10-甲基-1,5,9-十一烷三烯、4-亞乙基-1,6-辛二烯、7-甲基-4-亞乙基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-8-甲基-1,7-壬二烯(EMND)、7-甲基-4-亞乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-4-亞乙基-1,6-壬二烯、7-二甲基-4-亞乙基-1,6-辛二烯、6,7-二甲基-4-亞乙基-1,6-壬二烯、4-亞乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-4-亞乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-6-丙基-4-亞乙基-1,6-辛二烯、4-亞乙基-1,7-壬二烯、8-甲基-4-亞乙基-1,7-壬二烯、4-亞乙基-1,7-十一烷二烯等非共軛三烯；1,3,5-己三烯等共軛三烯等等。該等三烯可單獨使用，或者組合採用2種以上。

上述之三烯，例如可以藉由 EP0691354A1 公報，W096/20150 號公報中所記載之向來公知之方法來調製。

本發明所採用的乙烯·三烯共聚合體(F)中，從三烯所導出構成單位的含有比率，通常為 0.1~30 莫耳%，最好為 0.1~20 莫耳%，尤以 0.5~15 莫耳%範圍內為佳。碘價通常在 1~200，最好為 1~100，尤以 1~50 為佳。

此外，乙烯·三烯共聚合體(F)在 135℃ 十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$ 為 0.01~10dl/g，最好為 0.05~10dl/g，尤以 0.1~10dl/g 範圍內為佳。

此種乙烯·三烯共聚合體(F)可利用習知的週知方法進行調製。乙烯·三烯共聚合體(F)在丙烯系聚合體組成物中，

通常含有 0~40 重量%，最好含有 0~35 重量%之量。若依如上述使用 乙烯·三烯 共聚合體 (F) 的話，便可獲得能調製出剛性、硬度、透明性、耐衝擊性等均衡之優越成型體的組成物。

成型體

如上述的本發明 丙烯系 聚合體 組成物，可廣泛地使用於習知週知 聚烯烴 用途，特別係可將 聚烯烴 組成物使用於形成如 薄片、未延伸或延伸 薄膜、長絲、及其他各種形狀之成型體 方面。

成型體 具體而言，可舉例如利用 擠製成型、射出成型、充氣成型、吹氣成型、擠製吹氣成型、射出吹氣成型、衝壓成型、真空成型、壓延成型、發泡成型等週知熱成型方法而所獲得成型體。舉下述數例說明成型體。

當本發明的成型體屬於如擠製成型體之情況時，其形狀與製品種類並無特別限制，可舉例如：薄片、薄膜（未延伸）、管、軟管、電線包皮、抽製管等，特別以薄片（表皮材）、薄膜、抽製管為佳。

當對 丙烯系 聚合體 組成物施行擠製成型之際，可採用習知週知的擠製裝置與成型條件，採用如單螺桿擠製機、混練擠製機、衝擊機 (ram extruder)、聯動擠製機等，藉由將熔融 丙烯系 聚合體 組成物從特定模具等施行擠製，便可形成所需形狀。

射出成型體可使用習知週知射出成型裝置並採用週知條件，將 丙烯系 聚合體 組成物射出成型為各種形狀並進行

製造。由本發明的丙烯系聚合體組成物所構成射出成型體較不易帶靜電，且透明性、柔軟性、耐熱性、耐衝擊性、表面光澤、耐藥物性、耐磨損性等方面均優越，可廣泛地使用於汽車內飾用裝飾材料、汽車用外裝飾材料、容器等方面。

吹氣成型體可使用習知週知吹氣成型裝置並採用週知條件，對丙烯系聚合體組成物施行吹氣成型便可進行製造。譬如在擠製吹氣成型方面，將上述丙烯系聚合體組成物在樹脂溫度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的熔融狀態下，利用模具進行擠製而形成管狀型坯 (parison)，其次於將型坯保持於所需形狀的模具中之後便吹入空氣，於樹脂溫度 $130^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 中安裝於模具上，便可製造中空成型體。延伸(吹氣)倍率最好橫向 1.5~5 倍程度。

再者，射出吹氣成型係將上述丙烯系聚合體組成物在樹脂溫度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 中射出於型坯模具中而形成型坯，接著於將型坯保持於所需形狀的模具中之後便吹入空氣，於樹脂溫度 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 中安裝於模具上，便可製造中空成型體。延伸(吹氣)倍率最好縱向 1.1~1.8 倍，橫向 1.3~2.5 倍。本發明由丙烯系聚合體組成物所構成吹氣成型體，不僅透明性、柔軟性、耐熱性、及耐衝擊性均優越，而且防濕性亦優越。

衝壓成型體有如模具衝壓成型體 (mould stamping)，譬如同時衝壓形成基材與表皮材，並可由本發明的丙烯系聚合體組成物形成將二者複合一體化成型(模具衝壓成型)時

的基材。

此種模具衝壓成型體具體而言，可舉例如：門內裝飾板 (door trim)、皮套裝飾 (rear package trim)、椅背裝飾 (seat back garnish)、儀表板 (instrument panel) 等汽車用內飾材料。

採用本發明之丙烯系聚合體組成物的醫療用管，可採用習知週知的擠製裝置與成型條件，譬如採用單螺桿擠製機、混練擠製機、衝壓機、聯動擠製機等，將已熔融的丙烯系聚合體組成物從圓形模具中擠製，經冷卻之後便可成型。

醫療用管乃配合對內面的防止藥劑吸附、賦予耐熱性等因素，在不損及醫療用管性能之範圍下，亦可多層成型。

依照本發明的話，將可獲得能形成柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等均衡性非常優越之成型物的丙烯系聚合體組成物。

依照本發明的話，採用特定丙烯系聚合體組成物的醫療用管，在透明性、耐紐結性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面的物性均衡極佳，充分滿足當作醫療用管所要求的性能。

(實施例)

以下，針對本發明根據實施例，進行更具體的說明，惟本發明並不受該等實施例的任何限制。

以下，描述物性試驗條件等。

[紐結性評估] 評估夾具係採用具有直徑 $10\text{mm}\phi$ × 高度

[濁度(%)]:

採用厚度 1mm 試驗片，利用日本電色工業(股)製數位濁度計「NDH-20D」進行測量。

[耐磨損性試驗]

採用東洋精機製、學振磨損試驗機，並使用厚度 2mm 試驗片，在 45R、SUS 製磨損壓頭 470g 前端覆蓋著棉帆布 #10，將其在 23℃、往返次數 100 次、往返速度 33 次/min、行程 100mm，對試料進行磨損，並依下述求取前後的光澤變化率 $\Delta Gloss$ 。

$$\Delta Gloss = (\text{磨損前的光澤} - \text{磨損後的光澤}) / \text{磨損前的光澤} \times 100$$

[融點(Tm)及玻璃轉移溫度(Tg)]

求取 DSC 吸熱曲線，將最大尖峰位置的溫度設定為 Tm。測量係將試料裝填於鋁盤中，依 100℃/分昇溫至 200℃，並於 200℃ 保持 10 分鐘之後，再依 100℃/分依 10℃/min 降溫至 -150℃，接著再依 10℃/分進行昇溫，求取此時的吸熱曲線。

[極限黏度 η]

在 135℃、十氫化萘中進行測量。

[Mw/Mn]

採用 GPC(凝膠滲透層析儀)，利用鄰二氯化苯溶劑，在 140℃ 中進行測量。

(合成例 1)

(間規聚丙烯之合成)(i-1)

依照日本專利特開平 2-274763 號公報中所述方法，採用由二苯亞甲基（環戊二烯基）苄基二氯化鋇、及甲基鋁氧烷所構成觸媒，在氫存在下，利用丙烯的塊狀聚合法所獲得間規聚丙烯之熔體流動指數為 4.4g/10min，依 GPC 所測得分子量分布為 2.3，依 ^{13}C -NMR 所測得間規五連子分率 (r.r.r.r.) 為 0.823，依示差掃描熱量分析所測得 T_m 為 127 $^{\circ}\text{C}$ ， T_c 為 57 $^{\circ}\text{C}$ 。

(合成例 2)

(間規丙烯·乙烯共聚合體之合成)(ii-1)

在減壓乾燥與經氮取代的 1.5 公升之高壓釜中，於常溫中添加戊烷 750ml，接著將三異丁基鋁（以下簡稱「TIB」）之 1.0 毫莫耳/ml 甲苯溶液，依換算為鋁原子的量為 0.3 毫莫耳之方式添加 0.3ml，在攪拌下插入丙烯 50.7 公升（25 $^{\circ}\text{C}$ 、1 氣壓），然後開始昇溫並到達 30 $^{\circ}\text{C}$ 。然後，依系統內形成 5.5kg/cm²G 之方式進行加壓，並添加依週知方法所合成的二苯亞甲基（環戊二烯基）苄基二氯化鋇之戊烷溶液（0.0002mM/ml）3.75ml，以及添加（三苯基碳鎗四（五氟苯基）硼鹽）之甲苯溶液（0.002mM/ml）2.0ml，使丙烯與乙烯開始進行共聚合。此時的觸媒濃度相對於整體系統，二苯亞甲基（環戊二烯基）苄基二氯化鋇為 0.001 毫莫耳/公升，三苯基碳鎗四（五氟苯基）硼鹽為 0.004 毫莫耳/公升。

在聚合中，藉由連續地供應乙烯，便可將內壓維持於 5.5kg/cm²G。開始聚合之後經 30 分鐘，藉由添加甲醇而停止聚合反應。經脫壓後，取出聚合物溶液，採用相對於此

聚合物溶液，「在水 1 公升中添加濃鹽酸 5ml 的水溶液」為 1:1 比率，洗淨此聚合物溶液，俾使觸媒殘渣移往水相。靜置此觸媒混合溶液之後，分離去除水相，更利用蒸餾水洗淨 2 次，俾油水分離聚合液相。其次，使經油水分離的聚合液相與 3 倍量丙酮在強烈攪拌下相接觸，在析出聚合體之後，利用丙酮充分洗淨，並利用過濾而採取固體部（共聚合體）。在氮氣流通下，於 130°C、350mmHg 下，施行乾燥 12 小時。如上述所獲得丙烯·乙烯共聚合體的產量為 50g，在 135°C 十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$ 為 2.4dl/g，玻璃轉移溫度 T_g 為 -28°C，乙烯含量 24.0 莫耳%，利用 GPC 所測得分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.9。此外，在上述 DSC 測量條件中，實質上並未觀測到融解尖峰。

(合成例 3)

(間規丙烯·乙烯共聚合體之合成)(ii-2)

在經氮氣充分取代過之 2000ml 聚合裝置中，於常溫中裝填入 833ml 乾燥己烷與三異丁基鋁 (1.0mmol) 之後，將聚合裝置內溫昇溫至 90°C，並利用丙烯將系統內的壓力加壓至成 0.66MPa 為止，然後利用乙烯將系統內壓力調整為 0.69MPa。其次，將使二苯亞甲基(環戊二烯基)(八甲基二氫化苯甲醯基苄基)二氯化鋇 0.001mmol、與鋁換算為 0.3mmol 甲基鋁氧烷(東蘇精細克姆公司製)進行接觸的甲苯溶液添加於聚合器內，於內溫 90°C、系統內壓力利用乙烯保持於 0.69MPa 的情況下，施行 20 分鐘的聚合，藉由添加 20ml 甲醇而停止聚合反應。經脫壓後，在 2L 甲醇中從

聚合溶液中析出聚合物，在真空下，於 130°C 中乾燥 12 小時。所獲得聚合物為 46.4g，極限黏度 $[\eta]$ 為 2.31dl/g，玻璃轉移溫度 T_g 為 -24°C，乙烯含量 19.0 莫耳%，利用 GPC 所測得分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.3。此外，在上述 DSC 測量條件中，實質上並未觀測到融解尖峰。

[實施例 1]

將依上述合成例 1 所獲得間規均質聚丙烯 (i-1)10 重量份、與依合成例 2 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體 (ii-1)90 重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。結果如表 1~2 所示。

[實施例 2]

除將依上述實施例 1 的間規丙烯·乙烯共聚合體 (ii-1)，改變為依合成例 3 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體 (ii-2) 之外，其餘均如同實施例 1 般的實施。結果如表 1~2 所示。

[實施例 3]

將依上述合成例 1 所獲得間規均質聚丙烯 (i-1)9 重量份、依合成例 2 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體 (ii-1)81 重量份、氯化萸烯樹脂 (耶絲哈拉化學(股)製、P125、 $T_g=68$ °C、平均分子量 1100)(iii-1)10 重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。結果如表 1~2 所示。

[實施例 4]

除將依上述實施例 3 的間規均質聚丙烯 (i-1)，改變為三井·住友聚烯烴(股)公司製丙烯系無規共聚合體(聚丙

烯；F337D)之外，其餘均如同實施例3般的實施。結果如表1~2所示。

[比較例1]

將依上述合成例1所獲得間規均質聚丙烯(i-1)9重量份、三井化學(股)公司製乙烯·丁烯共聚合體(達夫馬A4085(商品名))81重量份、及氫化萸烯樹脂(耶絲哈拉化學(股)製、P125、 $T_g=68^\circ\text{C}$ 、平均分子量1100)(iii-1)10重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。結果如表1~2所示。

表 1

項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1
間規丙烯(i-1) MFR(g/10min)=4.4 r. r. r. r=0.823 T _m :127°C T _c =57°C M _w /M _n =2.3	10	10	9		9
等規丙烯·乙烯無規共聚合體(F337D) MFR(g/10min)=7 T _m :131°C				9	
間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-1) C ₂ =24mol% [η]=2.4dl/g T _m :未觀測到 T _g =-28°C M _w /M _n =2.9	90		81	81	
間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-2) C ₂ =19mol% [η]=2.3dl/g T _m :未觀測到 T _g =-24°C M _w /M _n =2.3		90			
乙烯·丁烯無規共聚合體(A4085) MFR(g/10min)=7 密度=0.885g/cm ³					81
氫化萸烯樹脂(P125) T _g =68°C			10	10	10

表 2

項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1
動黏彈性					
(A)損失正切 $\tan\delta$ 尖峰 (值、溫度 $^{\circ}\text{C}$)	1.0、 -12°C	1.0、 -9°C	1.2、 -7°C	1.5、 -10°C	0.3、 -25°C
(B)貯藏彈性率 $G' \times 10^7$ (dyn/cm ² 、 20°C)	9.2	9.7	7	3.1	4.3
(C)針進入溫度($^{\circ}\text{C}$)	91	98	83	71	40
(D)殘留應變(%)	6	6	7	15	40
拉伸彈性率(YM)(Mpa)	18	18	15	9	22
透明性(Haze)(%)	5	5	5	17	15
耐磨損性(Δ Gloss)(%)	20	18	25	37	90

[實施例 1b]

將依上述合成例 1 所獲得間規均質聚丙烯(i-1)10 重量份、與依合成例 2 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-1)90 重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。對此組成物採用在 40mm ϕ 之單軸擠製機上安裝著管用模具的管成型機(布拉技研公司製)，依下述條件進行成型。

•擠製機溫度設定：C1/C2/C3/C4/H/D1/D2=190/200/200/200/200/200/200/200($^{\circ}\text{C}$)

•成型速度：10m/分

•管型形狀：內徑 2.1mm、外形：3.0mm

測定結果如表 1b 所示。

[實施例 2b]

除將依上述實施例 1b 的間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-1)，改變為依合成例 3 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-2)之外，其餘均如同實施例 1b 般的實施。結果如表 1b 所示。

[實施例 3b]

將依上述合成例 1 所獲得間規均質聚丙烯(i-1)9 重量份、依合成例 2 所獲得間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-1)81 重量份、及氫化萆烯樹脂(耶絲哈拉化學(股)製、P125、 $T_g=68^{\circ}\text{C}$ 、平均分子量 1100)(iii-1)10 重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。管成型乃依如同實施例 1b 相同的條件實施。結果如表 1b 所示。

[實施例 4b]

除將依上述實施例 3b 的間規均質聚丙烯(i-1)，改變為三井·住友聚烯烴(股)公司製丙烯系無規共聚合體(聚丙烯；F337D)之外，其餘均如同實施例 3b 般的實施。結果如表 1b 所示。

[比較例 1b]

將依上述合成例 1 所獲得間規均質聚丙烯(i-1)9 重量份、三井化學(股)公司製乙烯·丁烯共聚合體(達夫馬 A4085(商品名))81 重量份、及氫化萆烯樹脂(耶絲哈拉化學(股)製、P125、 $T_g=68^{\circ}\text{C}$ 、平均分子量 1100)(iii-1)10 重量份施行混練，而獲得丙烯系聚合體組成物。管成型乃依如同實施例 1b 相同的條件實施。結果如表 1b 所示。

表 1b

項目	實施例 1b	實施例 2b	實施例 3b	實施例 4b	比較例 1b
間規丙烯(i-1)	10	10	9		9
等規丙烯·乙烯無規共聚合體 (F337D)				9	
間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-1)	90		81	81	
間規丙烯·乙烯共聚合體(ii-2)		90			
乙烯·丁烯無規共聚合體(A4085)					81
氫化萘烯樹脂(P125)			10	10	10
測量項目					
動黏彈性					
(A)損失正切 $\tan\delta$ 尖峰(值、溫度 $^{\circ}\text{C}$)	1.0、-12 $^{\circ}\text{C}$	1.0、-9 $^{\circ}\text{C}$	1.2、-7 $^{\circ}\text{C}$	1.5、-10 $^{\circ}\text{C}$	0.3、-25 $^{\circ}\text{C}$
(B)貯藏彈性率 $G' \times 10^7$ (dyn/cm ² 、20 $^{\circ}\text{C}$)	9.2	9.7	7	3.1	4.3
(C)針進入溫度($^{\circ}\text{C}$)	9.1	98	83	71	40
(D)殘留應變(%)	6	6	7	15	40
拉伸彈性率(YM)(Mpa)	18	18	15	9	22
透明性(Haze)(%)	5	5	5	17	15
耐紐結性	22	20	23	32	50

(產業上之可利用性)

依照本發明的話，便可獲得能形成透明性、耐衝擊性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面均衡佳之優越成型物的丙烯系聚合體組成物。

依照本發明的話，使用特定丙烯系聚合體組成物的醫療用管，在透明性、耐紐結性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面物性均衡佳，且充分滿足醫療用管所要求的性能。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明所採用的評估夾具。本發明中所採用的評估夾具係採用具直徑 10mm ϕ × 高度 5mm 中空孔的中空圓筒(1)。在此夾具中插入切斷為內徑 2.1mm、20cm 長度的管(2)二端而形成環，並緩慢地將管之二端下拉。以該環在紐結

之時點所擁有的環總長度(H)為耐紐結特性指標。此環長度越短者，耐紐結特性越優越。

(元件符號說明)

1 中空圓筒

2 管

拾壹、圖式：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1 中空圓筒

2 管

H 環總長度

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93101540

※申請日期：93/01/20

※IPC 分類：C08L 23/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 丙烯系聚合體組成物

(英文) PROPYLENE POLYMER COMPOSITION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 三井化學股份有限公司

(英文) MITSUI CHEMICALS INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

中西宏幸 / Hiroyuki NAKANISHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文) 日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

(英文) 5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, 105-7117 Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

(1) 森亮二 / Mori Ryoji

(2) 中川貴 / Nakagawa Takashi

(3) 加加美守 / Kagami Mamoru (加々美守)

(4) 藤堂昭 / Todo Akira

住居所地址：(中文/英文)

(1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社內

c/o MITSUI CHEMICALS INC., 580-32, Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

(2) 同(1) / (2) ditto (1)

(3) 日本國千葉縣市原市千種海岸 3 三井化学株式会社內

5mm 之中空孔的中空圓筒(1)。在此夾具中插入切斷為內徑 2.1mm、20cm 長度的管(2)二端而形成環，並緩慢地將管之二端下拉。以該環在紐結之時點所擁有的環總長度(H)為耐紐結特性指標。此環長度越短者，耐紐結特性越優越。(參照圖 1)

[動黏彈性測量]

採用雷歐梅德立克公司製 RDS-II，在寬度 10mm、長度 38mm 之間的扭轉模式(扭轉)下，依昇溫速度 2°C/min 利用 10rad/s 在 -100°C ~ 100°C 進行測量，而獲得各溫度下的損失正切 $\tan \delta$ 與貯藏彈性率 G' 值。

[拉伸試驗]

1. 殘留應變：

將具有長度 50mm(L0)、標線間長度 15mm、寬度 5mm 形狀之厚度 1mm 的啞鈴片，於夾盤間 30mm、拉伸速度 30mm/min，賦予 100%(直到夾盤間為 60mm 為止)應變，經保持 10 分鐘後，測量去除荷重後 10 分鐘的長度(L)。殘留應變(%) = $[(L-L_0)/L_0] \times 100$

2. 拉伸彈性率：

根據 JIS K6301，採用 JIS3 號啞鈴，依跨距間：30mm、拉伸速度：30mm/min，在 23°C 下進行測量。

[耐熱性]：針侵入溫度(°C)

根據 JIS K7196，採用厚度 1mm 試驗片，依昇溫速度 5°C/min，對 1.8mm ϕ 之平面壓頭施加 2Kg/cm² 壓力，並利用 TMA 曲線，求取針進入溫度(°C)。

伍、中文發明摘要：

本發明係提供透明性、柔軟性、耐熱性、耐磨傷性、橡膠彈性等方面均平衡佳之優越丙烯系聚合體組成物、及由丙烯系聚合體組成物所構成醫療用管。

本發明的丙烯系聚合體組成物之特徵在於滿足下述(A)、(B)、(C)、(D)。

(A)在扭轉模式的動黏彈性測量(10rad/s)中，於-20°C~25°C範圍內具有損失正切($\tan \delta$)尖峰，且其值在0.5以上；

(B)由上述動黏彈性測量所獲得貯藏彈性率 G' ，在20°C中為 $1.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 範圍；

(C)依據 JIS K7196 所測得針插入溫度(°C)為60°C~160°C；

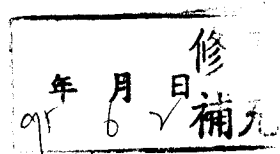
(D)依夾盤間30mm、拉伸速度30mm/min之條件，賦予100%應變，經保持10分鐘之後，去除荷重10分鐘後的殘留應變在30%以下。

本發明的醫療用管之特徵在於由上述丙烯系聚合體組成物所構成。

陸、英文發明摘要：

The invention provides a propylene polymer composition which is excellent in transparency, flexibility, heat resistance, scratch resistance, and rubber elasticity and is well balanced among them, and medical tubes made from the composition. The propylene polymer composition is characterized by satisfying the following requirements (A), (B), (C), and (D): (A) in dynamic viscoelasticity measurement (10 rad/s) in torsion mode, the loss tangent ($\tan \delta$) has a peak within the range of -20 to 25°C and the value of the peak is 0.5 or above, (B) the storage modulus (G') as determined at 20°C by the above viscoelasticity measurement ranges from 1.0×10^7 to $4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$, (C) the needle penetration temperature (°C) as determined according to JIS K7196 is 60 to 160°C, and (D) the residual strain is 30% or below as determined by imparting a strain of 100% to a specimen with a chuck-chuck distance of 30mm at a rate of pulling of 30mm/min, keeping the specimen in the strained state for 10 minutes, and then measuring the residual strain 10 minutes after the unloading. The medical tubes are characterized by being made from the propylene polymer composition.

拾、申請專利範圍：



替換本

1. 一種丙烯系聚合體組成物，其特徵在於含有：

(i) 由等規聚丙烯或間規聚丙烯所選出之丙烯系聚合體 1~40 重量份；及

(ii) 僅由丙烯與乙烯所構成，且含有丙烯成分 99~55 莫耳%、乙烯成分 1~45 莫耳%之間規構造丙烯-乙烯共聚合體 60~99 重量份；

依據 JIS 6301 所測得之拉伸彈性率 (YM) 係在 100MPa 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯系聚合體組成物，其中，係包含：

(i) 丙烯系聚合體 5~30 重量份；及

(ii) 間規構造丙烯-乙烯共聚合體 95~70 重量份。

3. 如申請專利範圍第 2 項之丙烯系聚合體組成物，其中，上述 (i) 間規聚丙烯之 ^{13}C -NMR 所測得間規五連子分率 (rrrrr) 在 0.5 以上，熔融流動指數 (MFI) 為 0.1~50g/10 分；上述共聚合體 (ii) 係在 135°C 之十氫化萘中所測得極限黏度 $[\eta]$ 在 0.01~10dl/g 範圍內，利用 GPC (Gel permeation chromatography, 凝膠滲透層析術) 所求得分子量分布在 4 以下，且玻璃轉移溫度 T_g 在 -10°C 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之丙烯系聚合體組成物，其中，

係滿足下述 (A)、(B)、(C)、(D)：

(A) 在扭轉模式的動黏彈性測量 (10rad/s) 中，於 -20°C

~25°C 範圍內具有損失正切 ($\tan \delta$) 尖峰，且其值在 0.5 以上；

(B) 由上述動黏彈性測量所獲得之貯藏彈性率 G' ，在 20°C 下為 $1.0 \times 10^7 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 之範圍；

(C) 當上述丙烯系聚合體 (i) 為等規聚丙烯時，該丙烯系聚合體組成物之依據 JIS K7196 所測得之針插入溫度 (°C) 為 60°C ~ 160°C，當上述丙烯系聚合體 (i) 為間規聚丙烯時，該丙烯系聚合體組成物之針插入溫度 (°C) 為 80°C ~ 160°C；

(D) 依夾盤間 30mm、拉伸速度 30mm/min 之條件，賦予 100% 應變，經保持 10 分鐘之後，去除荷重 10 分鐘後的殘留應變在 30% 以下。

5. 如申請專利範圍第 4 項之丙烯系聚合體組成物，其中，上述丙烯系聚合體 (i) 為等規聚丙烯，該丙烯系聚合體組成物之依據 JIS K7196 所測得之針插入溫度 (°C) 為 80°C ~ 160°C。

6. 如申請專利範圍第 4 項之丙烯系聚合體組成物，其中，殘留應變 (D) 在 20% 以下。

7. 如申請專利範圍第 5 項之丙烯系聚合體組成物，其中，殘留應變 (D) 在 20% 以下。