

發明專利說明書 200424249

(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： 92/3/048

※ 申請日期： 92/11/6

※IPC 分類： C08K 3/34

C01B 33/44

壹、發明名稱：(中文/英文)

製備聚烯烴奈米複合材料的方法

Process for the preparation of polyolefin nanocomposites

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

澳大利亞聚合物有限公司 / POLYMERS AUSTRALIA PTY. LIMITED

代表人：(中文/英文)

伊恩 戴格利 / DAGLEY, IAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3168 納汀市 商業園路 32 號

32 Business Park Drive, Notting Hill, Victoria 3168, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

參、發明人：(共 8 人)

發明人 1

姓 名：(中文/英文)

葛米 摩德 / MOAD, GRAEME

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3787 薩沙弗拉市 克拉蒙路 9 號

9 Clarkmont Road, Sassafras, Victoria 3787, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

喬治 菲利浦 賽門 / SIMON, GEORGE PHILIP

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3163 克倫杭特市 克倫杭特路 1275 號
1275 Glenhuntly Road, Glenhuntly, Victoria 3163, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

凱薩琳 梅芮 汀恩 / DEAN, KATHERINE MAREE

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3066 寇琳木市 喬斯敦街 96 號
96 Johnston Street, Collingwood, Victoria 3066, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

李高新 / LI, GUOXIN

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3170 摩奎市 盧波路 17 號
17 Rupert Drive, Mulgrave, Victoria 3170, Australia

國 籍：(中文/英文)

中國大陸 / China

發明人 5

姓 名：(中文/英文)

盧珊 泰芮 安東 瑪亞唐恩 / MAYADUNNE, ROSHAN TYRREL ANTON

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3150 威勒市 伊桐利路 16 號

16 Entally Drive, Wheelers Hill, Victoria 3150, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

發明人 6

姓 名：(中文/英文)

魯道夫 丕夫安德勒 / PFAENDNER, RUDOLF

住居所地址：(中文/英文)

德國 64668 雷巴哈城 薩克路 3 號

Sackgasse 3, 64668 Rimbach, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 7

姓 名：(中文/英文)

漢卓克 沃姆德 / WERMTER, HENDRIK

住居所地址：(中文/英文)

德國 64625 巴巽城 費哈摩街 8 號

Fehlheimerstrasse 8, 64625 Bensheim, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 8

姓 名：(中文/英文)

阿爾銘 史庫寧德 / SCHNEIDER, ARMIN

住居所地址：(中文/英文)

德國 79106 弗芮柏城 賴亨諾街 59 號

Lehenerstrasse 59, 79106 Freiburg, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

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. 歐洲專利；2002.11.08；02405964.4

2.

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】

本發明關於一種新穎製備聚烯烴奈米複合材料的方法，包括熔融混合一含有一聚烯烴，一填充劑和一非離子界面活性劑的混合物。本發明的另一具體實例是一非離子界面活性劑添入及剝除一填充劑，和分散該填充劑於一聚烯烴母料，以形成一奈米複合材料的應用。本發明的另一具體實例是一奈米複合材料，包括 a)一聚烯烴，其對於氧化，熱或光導致降解是敏感的，b)一填充劑，c)一非離子界面活性劑，和 d)一選自酚抗氧化劑，光一穩定劑，加工穩定劑，顏料，染料，增塑劑，相容劑，增韌劑，搖變劑，均染輔助劑，酸清除劑和金屬鈍化劑及或其混合物的添加劑。

【先前技術】

最近有文獻敘述有關以黏土或層狀矽酸鹽為基礎的有機一無機奈米複合材料，像蒙脫石和合成聚合物。聚烯烴奈米複合材料可由有機改質黏土製備而得。所使用的黏土一般是以長鏈烷基或二烷基銨離子或胺類改質，或在少數情況下，以其它鎘離子，像例如磷改質。銨離子/胺添加劑一般是以不同的步驟加入至黏土結構中。

當這些傳統有機改質的黏土使用於製備聚烯烴奈米複合材料時有許多缺點。銨鹽在聚烯烴加工溫度下是熱不安定的，或在加工條件下是活潑的。這些黏土不能直接分散至商品化聚烯烴中形成安定的奈米複合材料。雖然，有少

數報導宣稱這些有機改質黏土可由密集的混合步驟而直接分散於聚烯烴中而形成奈米複合材料。然而，以此方式形成的剝除結構(exfoliated structures)一般是不安定的，在接下來的熔融加工操作中會再凝結，像射出模製。

因此，熔融加工形成聚烯烴奈米複合材料必須使用其它添加劑，這些大部份是聚丙烯—接枝—順丁烯二酸酐，其在實際例子中為最終產物的一個主要成份。

A. Okada 等人之 *Macromolecules* 1997, 30, 6333–6338 或 U.S. 5, 973, 053 揭示一預先以十八碳烷基銨鹽改質的黏土，在含有極性官能基的聚烯烴寡聚物存在下，例如聚丙烯—接枝—順丁烯二酸酐，可和聚丙烯化合製得一聚丙烯奈米複合材料。

U.S. 5, 939, 184 揭示以烷基銨改質的黏土及一極性接枝聚烯烴或一烯烴共聚物形成聚丙烯奈米複合材料，其中聚烯烴或一烯烴共聚物的使用量基本上超過黏土。

WO-A-99/07790 揭示一種奈米複合材料物質，其是由一具有層狀結構和從 30 至 250 毫當量/每 100 克陽離子交換容量的黏土，一聚合物基質和一嵌段共聚物或一接枝共聚物製得，此嵌段共聚物或接枝共聚物包括一種或多種第一結構單元(A)(其和黏土是共容的)，和一種或多種第二結構單元(B)(其和聚合物基質是共容的)。此嵌段共聚物的特殊例子是以下組成的嵌段共聚物：一個聚氧化乙烯嵌段(PEO)和一個聚苯乙烯嵌段(PS)；一個聚-4-乙烯吡啶嵌段(P4VP)和一個聚苯乙烯嵌段(PS)；一個樹枝狀聚乙撐亞胺嵌段(樹

枝狀 - P₈ PEI)和一個聚苯乙烯嵌段(PS)；或一由下組成的多嵌段共聚物：一個樹枝狀聚乙烯亞胺核嵌段(樹枝狀₁₆)，具 16 個十八碳烷基官能基(嵌段 B，PE- 共容的)。

WO-A-00/34393 揭示一種聚合物-黏土奈米複合材料，包括(i)-可熔融加工的基質聚合物，(ii)-層狀黏土物質，和(iii)-聚合物基質-共容的官能基化寡聚物或聚合物。其中特別提及成份(iii)的例子是一銨官能基的聚己內酯。

WO-A-01/48080 揭示一種使用陽離子交換黏土和一高分子量聚丙烯接枝順丁烯二酸酯為基礎之聚烯烴奈米複合材料。

WO-A-01/85831 揭示一種使用陽離子交換黏土和一聚烯烴接枝有機陽離子，像例如一銨離子為基礎之聚烯烴奈米複合材料。

使用一聚(氧化乙烯)-嵌段-聚乙烯製備低密度聚乙烯奈米複合材料揭示於 B. Liao 等人之 Polymer 42, 10007-10011 (2001)。這些作者沒有提及使用這些嵌段物於一單一步驟之奈米複合材料的形成。

WO-A-02/00776 關於一種多孔性模具，用於加壓澆濤程序，此模具是由一形成基質的聚合物質，在其中加入一黏土和一嵌段共聚物或接枝共聚物而製成，其中該嵌段共聚物或接枝共聚物包括一個或多個和黏土共容的第一結構單元(A)，和一個或多個和聚合物基質共容的第二結構單元(B)，用以製造多孔填充物質。其中揭示關於此嵌段共聚物

的特殊例子是一包含下列組成的嵌段共聚物：一個聚乙炔氧化物嵌段(PEO)和一個聚(甲基甲丙烯酸酯)嵌段(PMMA)。

這些使用有機(銨或胺)改質黏土製造聚烯烴奈米複合材料的習知技藝不能在每一方面都滿足要求，尤其是對氧化，熱或光一導致降解是敏感的聚烯烴模製物。其它有利的性質包括改善熱變形溫度，改良阻燃性，改良氣蔽性，提昇硬度，改善外觀和尺寸安定性。

因此，仍然需要尋找一種有效製備具有有利性質聚烯烴奈米複合材料的方法，且此方法不會有前述缺點，及可使用應用前未經改質的天然填充劑。

【發明內容】

因此，本發明關於一種製備一聚烯烴奈米複合材料的方法，包括熔融混合一含有 a)一聚烯烴，b)一填充劑和 c)一非離子界面活性劑的混合物。

加入時可在任何裝置有一攪拌器的可加熱容器中進行，例如於一密閉裝置中，像壓延器，混合器或攪拌容器。加入時較佳的是在一擠出器或在一壓延器中進行。加入時是在惰性氣體中或在氧氣存在下是不重要的。

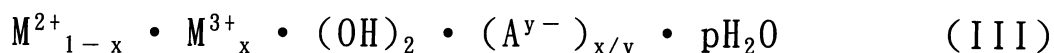
成份(a)，(b)和(c)的加入可以所有傳統混合機械進行，在其中，是先熔融聚合物及和添加劑混合。適合的機械在此技術領域內是熟知的。這些主要是混合器，壓延器和混合器。此方法較佳地是在一擠出器中，於加入程序時將添加劑導入而進行。特別佳的加工機械是單一輥擠出器，反向旋轉和同向旋轉雙一輥擠出器，行星一齒輪式擠出器，

環型擠出器或共同壓延器。也可能使用裝置有至少一個氣體移除室的加工機械，如此可施與真空。適合的擠出器和壓延器為描述於，例如，Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1, Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN: 3-446-14339-4; 和 Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7。例如，螺槓長度為螺槓直徑的 1 - 60 倍，較佳地 35 - 48 倍。螺槓的旋轉速度較佳是 10 至 600 轉/分鐘(rpm)，例如 25-300rpm。最大的產出是依據螺槓直徑，旋轉速度和驅動力而定。本發明的方法也能經調整前述參數，或使用輸送劑量的取量器，在低於最大產出的水平操作。假使加入許多成份，其能夠事先混合，或各別加入。

製備聚烯烴奈米複合材料的有利方法為，其中該填充劑是一天然或合成頁矽酸鹽或頁矽酸鹽的混合物，或層狀羥基碳酸酯。較佳地，此填充劑是一層狀矽酸鹽黏土或層狀羥基碳酸酯。特別有利的是關於一種製備聚烯烴奈米複合材料的方法，其中該填充劑是蒙脫石，膨潤土，貝石 (beidellites)，雲母 (mica)，黑可石 (hectorites)，皂石 (saponite)，綠脫石 (nontronite)，鉍蒙脫石 (sauconite)，蛭石 (vermiculite)，伊利石 (ledikite)，碼伽石 (magadite)，肯亞石 (kenyaite)，史蒂文石 (stevensites)，鉻嶺石 (volkonskoite)，氫化滑石或其混合物。

層狀羥基碳酸酯系列的化合物，像氫化滑石，能以式 III

描述，



其中

M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Zn, Sn 及 / 或 Ni ,

M^{3+} = Al, B 或 Bi ,

A^{y-} 是一具有價數 y 的陰離子，

y 一從 1 至 4 的數，

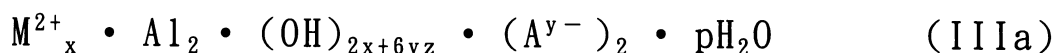
x 一從 0 至 0.5 的數，及

p 是一從 0 至 20 的數。

其它例子可見於例如 DE-A-4 106 403。

A^{y-} 較佳地是 OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(-OOC-COO^-)$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(CHOH)_4CH_2OHCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ 或 HPO_4^{2-} 。

其它可使用的較佳氫化滑石為具有下式化學式 IIIa 的化合物，



其中 M^{2+} 是至少一個選自 Mg 和 Zn 的金屬，較佳地是 Mg， A^{y-} 是一陰離子，例如 CO_3^{2-} ，

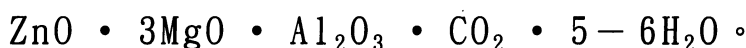
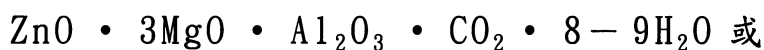
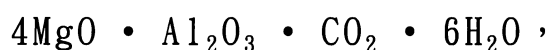
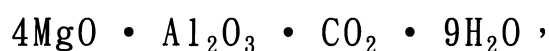
$(-OOC-COO^-)$ ， OH^- 和 S^{2-} 系列的陰離中，其中 y 是陰離子的價數， p 是一正數，較佳地從 0.5 至 15，和 x 和 z 是一正數， x 較佳地是從 2 至 6，和 z 較佳地是低於 2。

較佳的是式 III 氫化滑石系列的化合物，



其中 M^{2+} 是 Mg 或一 Mg 和 Zn 的固態溶液， A^{y-} 是 CO_3^{2-} ， x 是一從 0 至 0.5 的數，和 p 是一從 0 至 20 的數。

特別佳的氫化滑石是下式的化合物



製備聚烯烴奈米複合材料的有利方法為，其中該非離子界面活性劑是一直鏈非離子界面活性劑。

同樣有利的製備聚烯烴奈米複合材料的方法為，其中該非離子界面活性劑是一嵌段或接枝共聚物，含有一不包含銻官能基的親水性或“親土性”和疏水性鏈段。

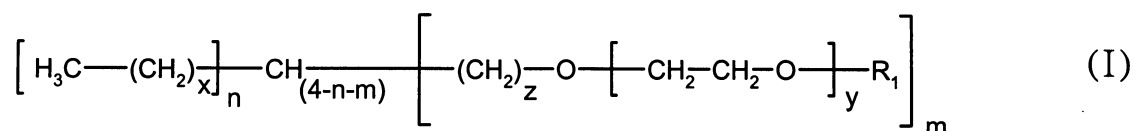
較佳地，親水性或“親土性”鏈段包含多個極性基，像醚 $[-O-]$ ，醯胺 $[-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N\diagup]$ ，硫醯胺 $[-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-N\diagup]$ ，適當極性的氮川和羥基。這些嵌段接枝的例子是聚(氧化乙烯)，聚(乙烯吡咯烷酮)，聚丙烯醯胺，聚丙烯腈或聚(乙醇醇)。

較佳地，疏水性鏈段是“親聚烯烴的”，特徵是和聚烯烴母體相層是可混合或可共溶的，像和烴鏈段。另一方面，此疏水性鏈段是和聚烯烴不共溶的，且包括一非凝結性物質，像碳化氟，矽氧烷鏈段或低分子量甲丙烯酸酯。

特別有利之製備聚烯烴奈米複合材料的方法為，其中該非離子界面活性劑是嵌段或接枝共聚物，含有不含鎔官能基的親水性及疏水性鏈段，且該親水性鏈段是一聚(氧化乙烯)嵌段，和該疏水性鏈段是一含支鏈或不含支鏈的聚烯烴，碳化氟，矽氧烷或低分子量的甲丙烯酸酯。

也是有利的製備聚烯烴奈米複合材料的方法是其中該非離子界面活性劑是一嵌段或接枝共聚物，含有一不含鎔官能基的親水性及疏水性鏈段，且該親水性鏈段是一聚(氧化乙烯)嵌段，和該疏水性鏈段是一含支鏈或不含支鏈的聚烯烴。

同樣特別有利之製備聚烯烴奈米複合材料的方法為其中該非離子界面活性劑是一山梨糖酯，二甲基矽氧烷－氧化乙烯－嵌段共聚物，聚(甲基甲丙烯酸酯)－嵌段－聚(氧化乙烯)共聚物或一式 I 的化合物



其中

m 是 1 或 2，

n 是 1 或 2，

x 是大於或等於 1，

y 是大於或等於 1，

z 是大於或等於 0，和

R_1 是氫或 C_1-C_{25} 烷基。

式 I 化合物是對稱或不對稱的，這意指假使 n 是 2，則 "x" 可是相同或不同於另一殘基上的 "x"。

具有高至 25 個碳原子之烷基是一含支鏈或不含支鏈的基團，例如甲基，乙基，丙基，異丙基， n -丁基，第二-丁基，異丁基，第三-丁基，2-乙基丁基， n -戊基，異戊基，1-甲基戊基，1,3-二甲基丁基， n -己基，1-甲基己基， n -庚基，異庚基，1,1,3,3-四甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基， n -辛基，2-乙基己基，1,1,3,3-四甲基己基，1,1,3,3-四甲基戊基，壬基，癸基，十一碳烷基，1-甲基十一碳烷基，十二碳烷基，1,1,3,3,5,5-六甲基己基，十三碳烷基，十四碳烷基，十五碳烷基，十六碳烷基，十七碳烷基或十八碳烷基。

較佳的式 I 化合物是式 I 直鏈的聚乙烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，其中

m 是 1，

n 是 1，

x 是 8 至 50，

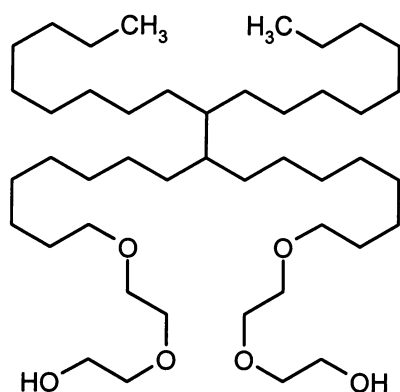
y 是 1 至 32，

z 是 0，和

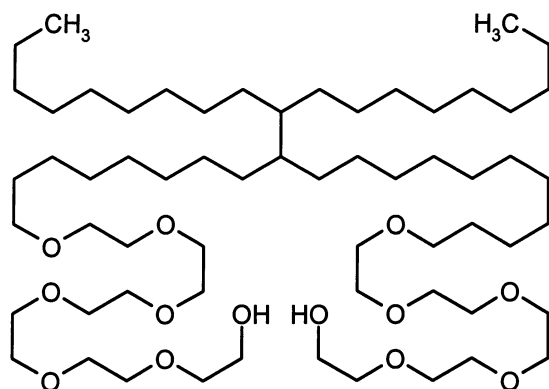
R_1 是氫。

許多這些較佳直鏈聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)是商品化產品，像例如 Aldrich 的聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔) MW 1400 (平均 x 是 50；平均 y 是 15)；Aldrich 的聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔) MW 875 (平均 x 是 50；平均 y 是 4)；Aldrich 的聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔) MW 920 (平均 x 是 32；平均 y 是 10)；Aldrich 的聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔) MW 575 (平均 x 是 33；平均 y 是 2 - 3)；Nafol 1822 + 2EO (平均 x 是 20；平均 y 是 2)。

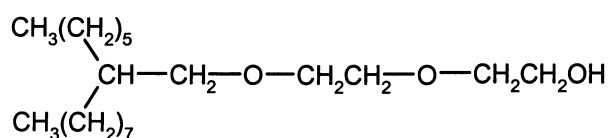
特別佳的式 I 化合物是式 I 的聚乙烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，像例如式 Ia, Ib, Ic, Id 或 Ie 化合物，其可得自習知文獻的方法，例如 DAB25, DAB50, Aduxol GA7-02, Aduxol GA8-03 和 Aduxol GA10-03。



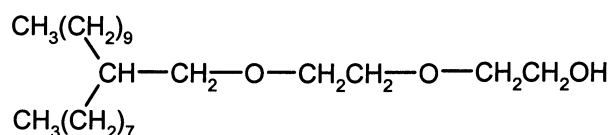
(Ia) [DAB25]



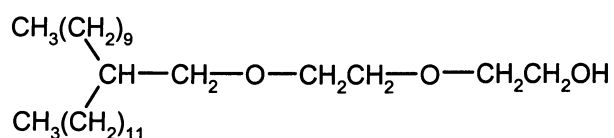
(Ib) [DAB50]



(Ic) [Aduxol GA7-02]



(Id) [Aduxol GA8-03]



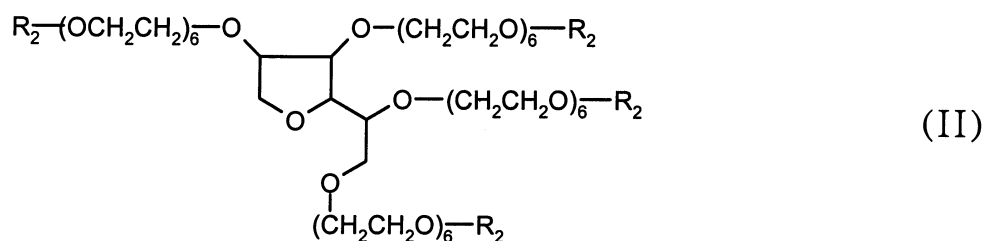
(Ie) [Aduxol GA10-03]

較佳山梨糖酯是山梨糖醇的酯或一以 $\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$ 羧酸乙氧基化山梨糖的酯。

$\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$ 羧酸的例子是月桂酸，油酸，棕櫚酸或硬脂酸。這些羧酸及山梨糖醇的酯類是已商品化的產物，如得自 Fluka (Switzerland) 的 Span 20 (RTM) [山梨糖單月桂酸酯]，Span 40 (RTM) [山梨糖單棕櫚酸酯]，Span 60 (RTM) [山梨糖單硬脂酸酯]，Span 65 (RTM) [山梨糖三硬脂酸酯]，Span 80 (RTM) [山梨糖單油酸酯] 或 Span 85 (RTM) [山梨糖三油酸酯]。

較佳以 $\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$ 羧酸乙氧基化山梨糖的酯類為例如式 II

化合物



其中 R_2 是 $C_{12}-C_{25}$ 烷鹽基或 $C_{12}-C_{25}$ 烯鹽基。

具有 12 至 25 個碳原子烷醯基是一含支鏈或不含支鏈的基團，例如，十二碳醯基，十三醯基，十四碳醯基，十五碳醯基，十六碳醯基，十七碳醯基，十八碳醯基，廿碳醯基或廿二碳醯基，較佳的是具有 14 至 18 個碳原子之烷醯基。尤其佳的是十八碳醯基（硬脂醯基）。

具有 12 至 25 個碳原子的烯醯基是一含支鏈或不含支鏈的基團，包括一個或多個碳—碳雙鍵，例如，十二碳烯醯基，十三碳烯醯基，十四碳烯醯基，十五碳烯醯基，十六碳烯醯基，十七碳烯醯基或十八碳烯醯基，較佳的是具有從 14 至 18 個碳原子之烯醯基，尤其佳的是十八碳烯基（油烯基）。

特別有利氟碳化物為例如半氟化界面活性劑，像例如 Du Pont Zonyl (RTM) 氟化界面活性劑。這些化合物的例子是 Zonyl FSA (RTM) $[R_FCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li]$; Zonyl FSN (RTM) $[R_FCH_2CH_2O(CH_2CH_2)_xH]$; 或 Zonyl TBS (RTM) $[R_FCH_2CH_2SO_3Y]$ ，其中 R_F 是 $F(CF_2CF_2)_{3-8}$ ，和 Y 是氫。

特別有利矽氧烷為例如聚矽氧烷，像例如那些揭示於

表 A 者：

表 A：聚矽氧烷的例子

代碼	結構
DBE-224	PDMS-PEO 嵌段(75/25)
DBE-712	PDMS-PEO 嵌段(25/75)
DBE-814	PDMS-PEO 嵌段(20/80)
DBE-821	PDMS-PEO 嵌段(15/85)
DBP-732	PDMS-(PPO/60-PEO/40) 嵌段(30/70)
DMS-E12	EPCH ₂ O(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ OCH ₂ EP (環氧基丙氧基丙基終端的聚二甲基矽氧烷)
DMS-E21	EPCH ₂ O(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ OCH ₂ EP
DMS-A12	H ₂ N(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ NH ₂
DMS-A21	H ₂ N(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ NH ₂

PDMS 是聚二甲基矽氧烷。

PEO 是聚乙烯氧化物。

EPCH₂O 是環氧丙氧基。

PPO 是聚丙烯氧化物。

聚烯烴的說明例子為：

1. 單烯烴和二烯烴的聚合物，例如，聚丙烯，聚異丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴的聚合物，例如環戊烯或原冰片烯（norbornene），聚乙烯（其可是選擇性交聯的），例如高密度聚乙烯（HDPE），高密度和高分子量聚乙烯（HDPE-HMW），高密度和超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW），中密度聚乙烯（MDPE），低密度聚乙烯（LDPE），線性低密度聚乙烯（LLDPE），（VLDPE）和（ULDPE）。

聚烯烴，亦即，單烯烴的聚合物，像前述一段中所舉

例之單烯烴聚合物，較佳地是聚乙烯和聚丙烯能由不同的方法製備而得，特別是下述的方法：

a) 游離反應基聚合化（通常是在高壓和高溫下）。

b) 使用一觸媒之觸媒聚合反應，此觸媒通常包含一種或超過一種週期表上 I V b , V b , V I b 或 V I I I 族的金屬，這些金屬通常具有一種或多種型式，典型的為氧化物，鹵化物，醇酯，酯，醚，胺，烷基化物，烯基化物及／或芳基化物，其可是 π - 或 σ - 共價的。這些金屬複合物可是游離狀態或固定在基質上，典型上是在活化氯化鎂，氯化鈦（ I I I ）, 鋁或矽氧化物。這些觸媒可溶於或不溶於聚合界質中，且這些觸媒可其自己在聚合反應中使用，或可使用活化劑，典型的為金屬烷基化物，金屬氮化物，金屬烷基鹵化物，金屬烷基氧化物或金屬烷基噁烷，該金屬可是週期表之 I a , I I a , 和／或 I I I A 族的元素，活化劑可進一步用酯，醚，胺或矽烷基醚方便的改質，這些觸媒系統通常稱作 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (- Natta) , TNZ (DuPont) , metallocene 或單邊觸媒 (S S C) 。

2 . 在 1) 中所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯和聚異丁烯的混合物，聚丙烯和聚乙烯的混合物（例如，P P / H D P E , P P / L D P P E ）, 和不同型式聚乙烯混合物（例如 L D P E / H D P E ）。

3 . 單烯烴和二烯烴彼此間的共聚物，或其他乙烯

單體之共聚物，例如，乙烯／丙烯共聚物，線性低密度聚乙烯（LLDPE）和其混合物及低強度聚乙烯（LDPE），丙烯／丁－1－烯共聚物，丙烯／異丁烯共聚物，乙烯／丁－1－烯共聚物，乙烯／己烯共聚物，乙烯／甲基戊烯共聚物，乙烯／庚烯共聚物，乙烯／辛烯共聚物，丙烯／丁二烯共聚物，異丁烯／異戊間二烯共聚物，乙烯／烷基丙烯酸酯共聚物，及其和碳單氧化物形成的共聚物，或乙烯／丙烯酸共聚物，及其鹽類（離子化物）及乙烯和丙烯和一二烯所形成的三聚物，像己二烯，二環戊二烯或乙二烯－原冰片烯；及該共聚物間的混合物及上述1）所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯／乙烯／丙烯共聚物，LDPE／乙烯－乙酸酯共聚物（EVA），LDPE／乙烯－丙烯酸共聚物（EAA），LLDPE／EVA，LLDPE／EAA及具有一交錯或散亂結構之聚烷撐－一氧化碳共聚物，及和其它聚合物之混合物，例如聚醯胺。

較佳地，聚烯烴是聚乙烯或聚丙烯或其共聚物。

有利的是一種製備聚烯烴奈米複合材料的方法，其中該填充劑的存在量是從1至15%，較佳地1至10%（依據聚烯烴的重量計算）。

也是有利的是一種製備一聚烯烴奈米複合材料的方法，其中該非離子界面活性劑的存在量是從0.1至7.5%，較佳地0.1至5%（依據聚烯烴的重量計算）。

同樣有利的是一種製備一聚烯烴奈米複合材料的方

法，其中各個成份（聚烯烴，填充劑和非離子界面活性劑）的熔融混合是在溫度 120 和 290°C 間，較佳地在 140 和 250°C 間，例如在 170 和 230°C 間。

本發明的方法除了成份(a)，(b)和(c)外，另外包括其它添加劑。

例如，本發明的方法也可選擇性的包含從 0.01 至 10%，較佳地從 0.025 至 5%，和特別是從 0.1 至 3%重量的各種傳統穩定劑之共同添加劑，像以下所列的物質，或其混合物。

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化的單酚，例如 2，6-二-第三-丁基-4-甲基酚，2-丁基-4，6-二甲基酚，2，6-二-第三-丁基-4-乙基酚，2，6-二-第三-丁基-4-n-丁基酚，2，6-二-第三-丁基-4-異丁基酚，2，6-二環戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基環己基)-4，6-二甲基酚，2，6-二十八碳烷基-4-甲基酚，2，4，6-三環己基酚，2，6-二-第三-丁基-4-甲氧基甲基酚，直鏈壬基酚或壬基酚（其在側邊具分枝的），如 2，6-二壬基-4-甲基酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十一碳-1'-基)-酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十七碳-1'-基)-酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十三碳-1'-基)-酚和其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚，例如 2，4-二辛基硫代甲基-6-第三-丁基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2，6-二-十二碳烷基硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 氫醌和烷基化的氫醌，例如 2，6-二-第三-丁基-4-甲氧基酚，2，5-二-第三-丁基氫醌，2，5-二-第三-戊基氫醌，2，6-二苯基-4-十八碳烷氧基酚，2，6-二-第三-丁基氫醌，2，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚，例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和其混合物（維生素 E）。

1.5. 羥基化的硫代二苯基 酚類，例如 2，2'-硫代雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-硫代雙(4-辛基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)，4，4'-硫代雙(3，6-二-第二-戊基酚)，4，4'-雙(2，6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 烷叉雙酚，例如 2，2'-甲撐雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(6-第三-丁基-4-乙基酚)，2，2'-甲撐雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]，2，2'-甲撐雙(4-甲基-6-環己基酚)，2，2'-甲撐雙(6-壬基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(6-第三-丁基-4-異丁基酚)，2，2'-甲撐雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2，2'-甲撐雙[6-(α ， α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4，4'-甲撐雙

(2, 6-二-第三-丁基酚), 4, 4'-甲撐雙(6-第三-丁基-2-甲基酚), 1, 1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷, 2, 6-雙(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-4-甲基酚, 1, 1, 3-三(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷, 1, 1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-n-十二碳烷基巰基丁烷, 乙二醇雙[3, 3-雙(3'-第三-丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯], 雙(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)二環戊二烯, 雙[2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-6-第三-丁基-4-甲基苯基]對酞酸酯, 1, 1-雙(3, 5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷, 2, 2-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷, 2, 2-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-n-十二碳烷基巰基丁烷, 1, 1, 5, 5-四-(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7. 0-, N-和 S-苯甲基化合物, 例如 3, 5, 3', 5'-四-第三-丁基-4, 4'-二羥基二苯甲基 醚, 十八碳烷基-4-羥基-3, 5-二甲基苯基巰基乙酸酯, 十三碳烷基-4-羥基-3, 5-二-第三-丁基苯基巰基乙酸酯, 三(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)胺, 雙(4-第三-丁基-3-羥基-2, 6-二甲基苯基)二硫代對酞酸酯, 雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)硫化物, 異辛基-3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基巰基乙酸酯。

1.8. 羥基苯甲基化的丙二酸酯類，例如二—十八碳烷基 2，2—雙(3，5—二—第三—丁基—2—羥基苯甲基)丙二酸酯，二—十八碳烷基 2—(3—第三—丁基—4—羥基—5—甲基苯甲基)丙二酸酯，二—十二碳烷基巰基乙基 2，2—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)丙二酸酯，二—[4—(1，1，3，3—四—甲基丁基)苯基] 2，2—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9. 芳香系羥基苯甲基化合物，例如 1，3，5—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)—2，4，6—三甲基苯，1，4—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)—2，3，5，6—四—甲基苯，2，4，6—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)酚。

1.10. 三嗪化合物，例如 2，4—雙(辛基巰基)—6—(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯胺基)—1，3，5—三嗪，2—辛基巰基—4，6—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯胺基)—1，3，5—三嗪，2—辛基巰基—4，6—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯氧基)—1，3，5—三嗪，2，4，6—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯氧基)—1，2，3—三嗪，1，3，5—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)異氰尿酸酯，1，3，5—三(4—第三—丁基—3—羥基—2，6—二甲基苯甲基)異氰尿酸酯，2，4，6—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯基乙基)—1，3，5—三嗪，1，3，5—三(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯基丙基)六氫—1，3，5—三嗪，1，3，5—三(3，5—二環己基—4

— 羥基苯甲基) 異氰尿酸酯。

1.11. 苯甲基膦酸酯，例如 二甲基—2, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二乙基—3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二—十八碳烷基 3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二—十八碳烷基—5—第三—丁基—4—羥基—3—甲基苯甲基膦酸酯，3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基膦酸單乙基酯的鈣鹽。

1.12. 鹽基胺基酚，例如 4—羥基月桂酸鹽替苯胺，4—羥基硬脂鹽替苯胺，N—(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯基) 氨基甲酸辛基酯。

1.13. β —(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯基) 丙酸和單—或多—氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，n—辛醇，異辛醇，十八碳醇，1, 6—己烷二醇，1, 9—壬烷二醇，乙二醇，1, 2—丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基) 異氰尿酸酯，N, N'—雙(羥基乙基) 乙二酸二鹽胺，3—噻十一碳醇，3—噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4—羥基甲基—1—磷—2, 6, 7—三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14. β —(5—第三—丁基—4—羥基—3—甲基苯基) 丙酸和單—或多—氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，n—辛醇，異辛醇，十八碳醇，1, 6—己烷二醇，1, 9—壬烷二醇，乙二醇，1, 2—丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基) 異氰尿酸酯，N, N'—雙(羥基乙基) 乙二酸二鹽胺，3—噻十一碳醇，

3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3,9-雙[2-{3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四-氧雜螺[5.5]十一碳烷。

1.15. β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二酸二醯胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙酸和單-或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二酸二醯胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺，例如 N,N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六甲撐二醯胺，N,N'-雙(3,5-二-第三

—丁基—4—羥基苯基丙醯基)三甲撐二醯胺，N，N'—雙(3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯基丙醯基)醯肼)，N，N'—雙[2—(3—[3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯基]—丙醯氧基)乙基]乙二醯二胺 (Naugard®XL-1，得自 Uniroyal)。

1.18. 抗壞血酸 (維生素 C)。

1.19. 胺抗氧化劑，例如 N，N'—二—異丙基—p—苯撐二胺，N，N'—二—第二—丁基—p—苯撐二胺，N，N'—雙(1，4—二甲基戊基)—p—苯撐二胺，N，N'—雙(1—乙基—3—甲基戊基)—p—苯撐二胺，N，N'—雙(1—甲基庚基)—p—苯撐二胺，N，N'—二環己基—p—苯撐二胺，N，N'—二苯基—p—苯撐二胺，N，N'—雙(2—萘基)—p—苯撐二胺，N—異丙基—N'—苯基—p—苯撐二胺，N—(1，3—二甲基丁基)—N'—苯基—p—苯撐二胺，N—(1—甲基庚基)—N'—苯基—p—苯撐二胺，N—環己基—N'—苯基—p—苯撐二胺，4—(p—甲苯氫磺醯)二苯基胺，N，N'—二甲基—N，N'—二—第二—丁基—p—苯撐二胺，二苯基胺，N—烯丙基二苯基胺，4—異丙氧基二苯基胺，N—苯基—1—萘基胺，N—(4—第三—辛基苯基)—1—萘基胺，N—苯基—2—萘基胺，辛基化的二苯基胺，例如 p，p'—二—第三—辛基二苯基胺，4—n—丁基胺基酚，4—丁醯胺基酚，4—壬醯胺基酚，4—十二碳醯胺基酚，4—十八碳醯胺基酚，雙(4—m 乙氧基苯基)胺，2，6—二—第三—丁基—4—二甲基胺基甲基酚，2，4'—二胺基二苯基甲烷，4，4'—二胺基二苯基甲烷，N，N，N'，N'—四甲基—4，4'—二胺基二

苯基甲烷，1，2-雙[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1，2-雙(苯基胺基)丙烷，(o-甲苯基)雙胍，雙[4-(1', 3'-二甲基丁基)苯基]胺，第三-辛基化的 N-苯基-1-萘基胺，單一及二烷基化的第三-丁基/第三-辛基二苯基胺的混合物，單一及二烷基化的壬基二苯基胺的混合物，單一及二烷基化的十二碳基二苯基胺的混合物，單一及二烷基化的異丙基/異己基二苯基胺的混合物，單一及二烷基化的第三-丁基二苯基胺的混合物，2，3-二氫-3，3-二甲基-4H-1，4-苯噻嗪，吩噁嗪，單一及二烷基化的第三-丁基/第三-辛基吩噻嗪的混合物，單一及二烷基化的第三-辛基吩噻嗪的混合物，N-烯丙基吩噻嗪，N，N，N'，N'-四苯基-1，4-二胺基丁-2-烯，N，N-雙(2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基-六甲撐二胺，雙(2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，2，2，6，6-四甲基哌啶-4-酮，2，2，6，6-四甲基哌啶-4-醇。

2. UV 吸收劑和光穩定劑

2.1. 2-(2'-羥基苯基)苯並三唑，例如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3'，5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(2'-羥基-5'-(1，1，3，3-四甲基丁基)苯基)苯並三唑，2-(3'，5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第二-丁基-5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並

三唑，2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯並三唑，2-(3', 5'-二-第三-戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3', 5'-雙(alpha, alpha-二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-十二碳烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2, 2'-甲撐雙[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯並三唑-2-基酚]；2-[3'-第三-丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-2H-苯並三唑和聚乙二醇 300 的酯化產物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ ，其中 $R = 3'-第三-丁基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基$ ，2-[2'-羥基-3'-(α, α -二甲基苯甲基)-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基]苯並三唑；2-[2'-羥基-3'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-5'-(α, α -二甲基苯甲基)苯基]苯並三唑。

2.2. 2-羥基苯並苯酮，例如 4-羥基，4-甲氧基，4

—辛氧基，4—癸氧基，4—十二碳烷氧基，4—苯甲氧基，4，2'，4'—三羥基和2'—羥基—4，4'—二甲氧基衍生物。

2.3. 經取代的和未經取代的苯甲酸的酯，例如4—第三—丁基—苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯基間苯二酚，雙(4—第三—丁基苯甲醯基)間苯二酚，苯甲醯基間苯二酚，2，4—二—第三—丁基苯基3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲酸酯，十六碳烷基3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲酸酯，十八碳烷基3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲酸酯，2—甲基—4，6—二—第三—丁基苯基3，5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲酸酯。

2.4. 丙烯酸酯類，例如 α —氰基— β ， β —二苯基丙烯酸乙酯或 α —氰基— β ， β —二苯基丙烯酸異辛酯， α —甲氧基羧基肉桂酸甲酯， α —氰基— β —甲基—p—甲氧基肉桂酸甲酯或 α —氰基— β —甲基—p—甲氧基肉桂酸丁酯， α —甲氧基羧基—p—甲氧基肉桂酸甲酯，N—(β —羧甲氧基— β —氰基乙烯基)—2—甲基—吡啶。

2.5. 鎳化合物，例如2，2'—硫代—雙[4—(1，1，3，3—四—甲基丁基)酚]的鎳複合物，像1:1或1:2複合物，具有或不具有其它配位基，像n—丁基胺，三乙醇胺或N—環己基二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸乙鎳，單烷基酯的鎳鹽，如4—羥基—3，5—二—第三—丁基苯甲基膦酸單烷基酯的甲基或乙基酯，酮肟的鎳複合物，像2—羥基—4—甲基苯基十一碳烷基酮肟的鎳複合物，1—苯基—4—月

桂鹽-5-羥基吡啶的鎳複合物，選擇性的具有其它配位基。

2.6. 立體位阻胺，例如雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丁二酸酯，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基) n-丁基-3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基丙二酸酯，1-(2-羥基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶和丁二酸的凝縮產物，N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-第三-辛基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的直鏈或環型凝縮產物，三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)氮川三乙酸酯，四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷-四羧酸酯，1, 1'-(1, 2-乙二基)-雙(3, 3, 5, 5-四甲基哌嗪酮)，4-苯甲鹽-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-硬脂氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-2-n-丁基-2-(2-羥基-3, 5-二-第三-丁基苯甲基)丙二酸酯，3-n-辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三吡螺 [4.5]癸-2, 4-二酮，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)丁二酸酯，N, N'-雙-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-嗎啉-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的直鏈或環型凝縮產物，2-氯-4, 6-雙(4-n-

丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪
 和 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的凝縮產物, 2-氯-4,
 6-二-(4-n-丁基胺基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-
 1, 3, 5-三嗪和 1, 2-雙-(3-胺基丙基胺基)乙烷的
 凝縮產物, 8-乙醯基-3-十二碳烷基-7, 7, 9, 9-四
 甲基-1, 3, 8-三吡螺 [4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十
 二碳烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷
 -2, 5-二酮, 3-十二碳烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五
 甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 5-(2-乙基己醯)
 -氧基甲基-3, 3, 5-三甲基-2-嗎啉酮, 1-(2-羥基
 -2-甲基丙氧基)-4-十八碳醯氧基-2, 2, 6, 6-四甲
 基哌啶, 1, 3, 5-三(N-環己基-N-(2, 2, 6, 6-四甲
 基哌嗪-3-酮-4-基)胺基)-s-三嗪, 1, 3, 5-三(N
 -環己基-N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌嗪-3-酮-4-
 基)胺基)-s-三嗪, 2, 4-雙[(1-環己氧基-2, 2, 6,
 6-哌啶-4-基)丁基胺基]-6-氯-s-三嗪和 N, N'-雙
 (3-胺基丙基)乙二胺)的反應產物, 4-十六碳氧基-和 4
 -硬脂醯氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物, N, N'
 -雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-
 環己基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的凝縮產物, 1,
 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5
 -三嗪以及 4-丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的凝縮
 產物 (CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1, 6-己烷二胺
 和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪以及 N, N-二丁基胺和

4-丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶的凝縮產物(CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, 2-十一碳烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧雜-3,8-二吡-4-氧-螺[4,5]癸烷; 5-(2-乙基己醯)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-嗎啉酮; 7,7,9,9-四甲基-2-環十一碳烷基-1-氧雜-3,8-二吡-4-氧-螺[4,5]癸烷及表氯醇的反應產物, 1,1-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N,N'-雙-甲醯-N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺, 4-甲氧基-甲撐-丙二酸和 1,2,2,6,6-五甲基-4-羥基哌啶的二酯, 聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷, 順丁烯二酸酐- α -烯烴-共聚物和 2,2,6,6-四甲基-4-胺基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-胺基哌啶的反應產物。

2.7. 乙二酸二醯胺, 例如 4,4'-二辛氧基草醯替苯胺, 2,2'-二乙氧基草醯替苯胺, 2,2'-二辛氧基-5,5'-二-第三-丁醯替苯胺, 2,2'-二-十二碳烷氧基-5,5'-二-第三-丁醯替苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺, N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)乙二醯胺, 2-乙氧基-5-第三-丁基-2'-乙醯替苯胺和其和 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-第三-丁醯替苯胺的混合物, 及 o-和 p-甲氧基-二取代的草醯替苯胺的混合物, 及 o

— 和 p-乙氧基—二—取代的草醯替苯胺的混合物。

2.8.2—(2-羥基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 例如 2, 4, 6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2, 4-二羥基苯基)—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2, 4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)—6-(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)—4, 6-雙(4-甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-十二碳烷氧基苯基)—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-十三碳烷氧基苯基)—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基丙氧基)苯基]—4, 6-雙(2, 4-二甲基)—1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基丙氧基)苯基]—4, 6-雙(2, 4-二甲基)—1, 3, 5-三嗪, 2-[4-(十二碳烷氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥基苯基]—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二碳烷氧基丙氧基)苯基]—4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-己氧基)苯基—4, 6-二苯基—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)—4, 6-二苯基—1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]—1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基苯基)—4-(4-甲氧基苯基)—6-苯基 1, 3, 5-三嗪, 2-{2-羥基-4-[3-

(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

3. 金屬去活性劑，例如 N, N'-二苯基乙二酸二鹽胺，N-水楊醛-N'-水楊鹽肼，N, N'-雙(水楊鹽)肼，N, N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙鹽基)肼，3-水楊鹽胺基-1,2,4-三唑，雙(苯甲叉)乙二酸二鹽肼，草鹽替苯胺，異酞酸二鹽肼，癸二酸雙-苯基鹽肼，N, N'-二乙鹽基己二酸二鹽肼，N, N'-雙-(水楊鹽)乙二鹽二鹽肼，N, N'-雙-(水楊鹽)硫代丙酸二鹽肼。

4. 亞磷酸酯和亞膦酸酯，例如 三苯基亞磷酸酯，二苯基烷基亞磷酸酯，苯基二烷基亞磷酸酯，三(壬基苯基)亞磷酸酯，三-月桂基亞磷酸酯，三-十八碳烷基亞磷酸酯，二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯，三(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯，二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二-第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二-枯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，二異癸氧基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4,6-三(第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，三-硬脂基山梨糖醇三-亞磷酸酯，四(2,4-二-第三-丁基苯基)4,4'-雙苯撐二亞膦酸酯，6-異辛氧基-2,4,8,10-四-第三-丁基-12H-二苯並[d,g]-1,3,2-二氧雜磷辛(dioxaphosphocin)，雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基

苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，6-氟-2，4，8，10-四-第三-丁基-12-甲基-二苯並[d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛，2，2'，2''-氮川[三-乙基三(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-雙苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-雙苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2，4，6-三-第三-丁基苯氧基)-1，3，2-二氧雜磷烷(dioxaphosphirane)。

5. 羥基胺，例如 N，N-二苯甲基羥基胺，N，N-二乙基羥基胺，N，N-二辛基羥基胺，N，N-二月桂基羥基胺，N，N-二-十四碳烷基羥基胺，N，N-二-十六碳烷基羥基胺，N，N-二-十八碳烷基羥基胺，N-十六碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，N-十七碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，由氫化動脂肪胺製得的 N，N-二烷基羥基胺。

6. 硝酮，例如 N-苯甲基- α -苯基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一碳烷基硝酮，N-十四碳烷基- α -十三碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十七碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十六碳烷基硝酮，由氫化動物脂肪胺製得的 N，N-二烷基羥基胺衍生而得的硝酮。

7. 硫代協乘劑，例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

8. 過氧化物－清潔劑，例如 β －硫代－二丙酸的酯類，例如月桂基，硬脂基，十四碳烷基或十三碳烷基酯，巰基苯咪唑，2-巰基苯咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代氨基甲酸乙鋅，二-十八碳烷基二硫化物，季戊四醇 四-(β -十二碳烷基巰基)丙酸酯。

9. 聚醯胺穩定劑，例如銅鹽和碘化物及／或磷化合物的組合物，和二價錳鹽。

10. 鹼性共－穩定劑，例如蜜胺，聚乙炔基吡咯烷酮，二氫二醯胺，三烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚氨基甲酸乙酯類，較高碳數脂肪酸的鹼金屬和鹼土族金屬鹽，例如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，廿二酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉，棕櫚酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

11. 核晶劑，例如無機物質，如滑石，金屬氧化物，像二氧化鈦或氧化鎂，磷酸鹽，碳酸酯，或較佳地鹼土族金屬的硫酸鹽；有機化合物，像單一或聚-羧酸和其鹽，如 4-第三-丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉或苯甲酸鈉；聚合化合物，例如離子共聚物("離子體 (ionomers)")。特別佳的是 1, 3: 2, 4-雙(3', 4'-二甲基苯甲叉)山梨糖醇，1, 3: 2, 4-二(對甲基二苯甲叉)山梨糖醇和 1, 3: 2, 4-二(苯甲叉)山梨糖醇。

12. 其它添加劑，例如增塑劑，潤滑劑，乳化劑，顏

料，流變添加劑，催化劑，流動改善劑，光學增亮劑，防火劑，抗靜電劑，發泡劑(blowing agents)。

13. 苯並呋喃酮和吡喃酮，例如描述於 U.S. 4325863；U.S. 4338244；U.S. 5175312，U.S. 5216052；U.S. 5252643；DE-A-4316611；DE-A-4316622；DE-A-4316876；EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 的化合物，或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，5,7-二-第三-丁基-3-[4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]苯並呋喃-2-酮，3,3'-雙[5,7-二-第三-丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)-苯並呋喃-2-酮]，5,7-二-第三-丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯並呋喃-2-酮，3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(3,5-二甲基-4-三甲基乙醯氧基-苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮。

特別有利之製備聚烯烴奈米複合材料的方法為其包括當作其它添加劑之酚抗氧化劑，光-穩定劑，加工穩定劑，顏料，染料，增塑劑，相容劑，增韌劑，搖變劑，均染輔助劑，酸清除劑及/或金屬鈍化劑。較佳地，其它添加劑是酚抗氧化劑，光-穩定劑和加工穩定劑。

成份(a)(b)和(c)和其它選擇性添加劑的混合是以一般常用的技藝進行，像滾動研磨，於一 Banbury 型式混合

器中混合，或在一擠出桶中混合，或類似的方法。

X 輻射繞射分析顯示非離子界面活性劑和填充劑產生交互作用，例如層狀矽酸鹽土。當此非離子界面活性劑於聚烯烴熔融物中加入至黏土中時，可插入或部份剝落黏土結構。最重要的，不需要以添加劑預先插入黏土中。

本發明方法所得的聚烯烴奈米複合材料具有聚烯烴奈米複合材料相關的性質和應用，這些性質包括改善的熱扭曲溫度，改善的阻燃性，改善的氣屏性，提昇的剛性和尺寸安定性，及改善的機械性質，像例如較高張力模數和張力強度，這些是類似或高於單獨的聚烯烴母體。本發明方法所得的聚烯烴奈米複合材料也具有改善的均一性及/或透明性，和改善的可溼潤性，這可改善聚烯烴的可染色及印刷性。

本發明方法所得的聚烯烴奈米複合材料具有上述的物理性質和改善的長期熱安定性，及在斷裂時具有較高的延展性(和傳統奈米複合材料比較，例如鉍改質的黏土)。

有利地，製備聚烯烴奈米複合材料的方法包括熔融混合一含聚烯烴，填充劑和一非離子界面活性劑的混合物，其中該填充劑是一未經改質的填充劑。

填充劑和非離子界面活性劑，和適當其它添加劑的混合物也可以含有一定濃度混合物之母體物質加入至聚烯烴中，例如，從 2.5 至 40%重量。然後此母體物質和一聚烯烴加熱，形成一聚烯烴奈米複合材料。

因此，本發明的一個較佳具體實例也是關於一種製備

聚烯烴奈米複合材料的方法，包括熔融混合一含 a)一聚烯烴， b) 一填充劑和 c)一非離子界面活性劑的混合物，其中該填充劑和非離子界面活性劑，和其它適當添加劑的混合物是以含有從 2.5%至 40%重量濃度混合物之母體物質加入至聚烯烴中。

較佳地，此填充劑和非離子界面活性劑，和其它適當的添加劑可在和聚烯烴熔融混合前預先化合。

本發明也關於一種得自熔融混合一含聚烯烴，填充劑和非離子界面活性劑混合物之聚烯烴奈米複合材料。

本發明的其它較佳具體實例是一種奈米複合材料，包括

a)一對於氧化，熱或光導致降解是敏感之聚烯烴，

b)一填充劑，

c)一非離子界面活性劑，及

d)一選自酚抗氧化劑，光一穩定劑，加工穩定劑，顏料，染料，增塑性，共容劑，增韌劑，搖變劑，均染輔助劑，酸清除劑和金屬鈍化劑或其混合物的添加劑。

較佳地，成份(d)是一酚抗氧化劑，光一穩定劑，加工穩定劑和金屬鈍化劑或其混合物。

較佳的非離子界面活性劑，填充劑和聚烯烴是相同於那些描述於製備聚烯烴奈米複合材料中所提及者。

本發明的聚烯烴奈米複合材料之應用範圍很廣，可以各種型式應用，如薄膜，纖維，帶狀物，模製化合物或輪廓物，或當作表面塗覆物的黏合劑，尤其是粉體塗覆物，

黏著劑或水泥。

本發明的聚烯烴奈米複合材料同樣可以各種型式應用，尤其是長期和萃取界質接觸的厚層聚烯烴模製物品，像，例如，液體或氣體用的管子或，薄膜，纖維，地表膜，帶狀物，輪廓物或容器。

本發明的聚烯烴奈米複合材料有利地可用於製備各種成型物品，例子為：

I-1) 漂浮裝置，船的應用，浮橋，浮筒，甲板，碼頭，船，皮船，槳，和海灘補強物用的塑膠板。

I-2) 汽車應用，特別是保險桿，儀表板，電池，前後內裝，引擎蓋底下的模製元件，置帽櫃，行李箱內裡，內部裝潢，安全氣囊覆蓋物，用於固定電器(燈光)的模具，儀表板玻璃，頭燈玻璃，儀器顯示板，外部裝潢，地氈，汽車燈光，頭燈，駐車燈，後燈，停車燈，內部和外部飾板；門板；汽油桶；鑲玻璃前側邊；後窗；椅背，外部飾板，電線絕緣物，密封，封裝用的輪廓擠出物，頭枕覆蓋物，底盤部件，廢氣系統，燃料過濾器/填充劑，燃料泵，燃料箱，車身側邊模製物，可折疊式車頂，外部後視鏡，外部飾條，固著/固定裝置，前端模組，玻璃，絞鏈，鎖系統，行李/車頂支架，衝壓/模壓部件，密封物，側邊撞擊保護，消音材料/阻隔器和天窗。

I-3) 道路交通裝置，特別是標示板，道路標示板，汽車輔助設施，警告三角架，急救箱，安全帽，輪胎。

I-4) 用於飛機，鐵路，機動車輛(汽車，機車)的裝

置，包括內裝。

I-5) 太空應用的裝置，特別是火箭和衛星，如重回大氣層保護蓋。

I-6) 用於建築及設計的裝置，礦場應用，靜音系統，街道避難所，和庇護所。

II-1) 應用物品，箱子和一般覆蓋物和電氣/電子裝置（個人電腦，電話，攜帶式印表機，電視機，影音裝置），花瓶，衛星 TV 碟線，和平板裝置。

II-2) 其它物質的保護物，像鋼材或織物。

II-3) 用於電子工業的裝置，特別是接頭的絕緣器，尤其是電腦接頭，電氣和電子部件的機殼，印刷板，和用於電子資料貯存的物質，像晶片，檢查卡或信用卡。

II-4) 電氣應用，特別是洗衣機，滾筒洗衣機，烤箱（微波爐），洗碗機，混合器，和熨斗。

II-5) 燈光覆蓋物（如街燈，燈罩）。

II-6) 電線和電纜的應用（半導體，絕緣體和電纜保護物）。

II-7) 用於冷凝器，冰箱，加熱裝置，空調的箔片，電子元件及半導體，咖啡機，和真空吸塵器的包覆物。

III-1) 技術物品，像木齒鐵輪（齒輪），滑動固定物，間隔器，螺絲，螺帽，握把，和把手。

III-2) 馬達葉片，通風機和風車翼板，太陽能裝置，游泳池，游泳池覆蓋物，池內裡，池塘襯裡，衣櫃，衣櫥，分隔牆，金屬牆，折疊式隔牆，屋頂，百葉窗（如滾動式百

葉窗)，固定物，管子間的連結裝置，套管，和輸送帶。

III-3) 衛生物品，特別是淋浴間，馬桶座墊，馬桶蓋，和洗臉盆。

III-4) 衛生物品，特別是尿布(嬰兒，成人尿失禁)，女性衛生物品，淋浴簾布，刷子，墊子，水管，移動廁所，牙刷，和便盆。

III-5) 水，廢水和化學物的輸送管(斷面連結或沒有)，電線和電纜保護的管子，氣體，油，和污水的輸送管，排水溝，下水管，和排水系統。

III-6) 任何幾何形狀的輪廓物(玻璃板)和側板。

III-7) 玻璃取代物，特別是突出玻璃板，用於建築物(單層，雙層或多層牆)，航空器，學校的表面亮釉物，擠出層板，用於建築亮釉物，火車，運輸，衛生物品，和溫室的窗戶膜。

III-8) 板狀物(外牆，切割板)，擠出塗覆物(相紙，樂利包及吸管的保覆物)，筒倉，木材取代物，塑膠板，木材複合物，牆，表面，家具，裝飾箔片，地板覆蓋物(內部和外部應用)，地板，甲板，和瓷磚。

III-9) 輸入和排出歧管。

III-10) 水泥—，混凝土—，複合物—應用和覆蓋物，外牆和封裝，扶手，欄桿，廚房器具，屋頂，屋頂層板，磁磚，和帆布。

IV-1) 層板(牆和切割板)，盤子，人工草皮，奧斯卓托夫(astroturf)，運動場的人工覆蓋物(運動)，運動場的

人工地板(運動)，和帶狀物。

IV-2)連續編織物和棉狀纖維，纖維(地毯/衛生物品/地表織物/單絲；過濾器；抹布/窗簾(遮蔭)/醫療應用)，膨鬆纖維(像罩衫/保護衣的應用)，網狀物，繩索，纜繩，細繩，繩索，線，座椅安全帶，衣物，內衣，手套；長統靴；橡膠鞋，貼身內衣，外套，游泳衣，運動衣，雨傘(陽傘，海灘傘)，降落傘，滑翔傘，風帆，“氣球網”，露營物品，帳篷，空氣床，日光浴用床，散裝袋，和袋子。

IV-3)用於屋頂，隧道，垃圾場，池塘的薄膜，絕緣物，覆蓋物和密封物，垃圾場，外牆屋頂防水膜，地表膜，游泳池，窗簾(遮蔭板)/遮陽板，布篷，雨篷，壁紙，食物包裝和包紮(可撓性和固態)，醫療包裝(可撓性及固體)，安全氣囊/安全帶，肘一和頭枕，地氈，中控檯，儀表板，駕駛艙，門，上懸式控制模組(overhead console module)，門飾板，車頭標誌，內部燈光，內部後視鏡，包裹架，後行李箱覆蓋物，座椅，轉向機柱，方向盤，織物，和行李箱飾板。

V)薄膜(包裝，垃圾，積層，農業和園藝，溫室，樹根護蓋物，隧道，秣草)，捆包帶，游泳池，廢物袋，壁紙，拉伸膜，酒椰纖維(raffia)，除鹽膜，電池，和連結器。

VI-1)食物包裝和包紮(可撓性和固態)，BOPP，BOPET，瓶子。

VI-2)貯存系統，像箱子(板條箱)，行李箱，匣，家用箱子，平板架，架子，導軌，螺絲箱，包裝物，和罐。

VI-3) 捲筒，注射器，醫療應用產品，任何輸送物的容器，廢物簍和垃圾箱，廢物袋，貯藏桶，廢土箱，貯藏桶標誌，轉動貯藏桶，一般容器，貯存使用過的水/化學物/氣體/油/汽油/柴油的容器；容器內裡，箱子，板條箱，電池外殼，飼料槽，醫療裝置，像活塞，眼科應用，診斷裝置，和用於藥物顆粒的包裝。

VII-1) 擠出塗覆物(相紙，樂利包，管子塗覆物)，任何類型的家用物品(如應用物品，熱水瓶/衣架)，固定系統，像栓塞，電線和電纜夾，拉鍊，閉鎖，鎖，和鎖扣。

VII-2) 支持裝置，休閒時用的物品，像運動和健身裝置，體育用墊，滑雪靴，直排式滑輪，雪屐，大腳(big foot)，運動場表面(如網球場)；螺旋蓋，蓋子和瓶子和罐子的止滑器。

VII-3) 一般家具，發泡物品(緩衝物，撞擊吸收物)，發泡體，海棉，擦碗盤布，墊子，花園用座椅，體育館座椅，桌子，沙發，玩具，建築套件(板/幾何形狀物/球)，遊戲物，溜滑梯，和玩具車。

VII-4) 光學和磁性資料貯存物質。

VII-5) 廚房用具(吃，喝，煮，貯存)。

VII-6) CD，錄音帶和錄影帶的包裝盒；DVD 電子物品，任何型式的辦公室用品(原子筆，戳記和印台，滑鼠，書架，導軌)，任何體積和內容物的瓶子(飲料，清潔劑，化妝品，包括香水)，和膠帶。

VII-7) 鞋襪(鞋子/履帶板)，鞋內軟墊，鞋套，黏著

劑，結構黏著劑，食物保存盒(水果，蔬菜，肉品，魚類)，合成紙，瓶子的標籤，長沙發，人工關節(人類)，印刷板(橡膠板)，印刷電路板，和顯示器材。

VII-8)填充聚合物(滑石，白堊，磁土(高嶺土)，矽灰石，顏料，碳黑， TiO_2 ，雲母，奈米複合物，白雲石，矽酸鹽，玻璃，石棉)的裝置。

因此，本發明的另一具體實例係關於一種物品，特別是薄膜，管狀物，帶狀物，輪廓物，瓶子，桶子或容器，纖維，模製化合物，表面塗覆物的黏合劑，尤其是含有上述聚烯烴奈米複合材料的粉體塗覆物，黏著劑或水泥。

作為屏蔽物質的薄膜是較佳的。此薄膜可以薄膜吹氣澆濤薄膜或經由擠出塗覆法製得。

本發明的其它較佳具體實例係關於一種包含上述聚烯烴奈米複合材料的模製物品。此模製特別是以射出，吹模，壓縮，旋轉模製或冷凝模製或擠出模製而得。

本發明的另一較佳具體實例同樣是關於使用一非離子界面活性劑插入或剝除一填充劑，及分散該填充劑於一聚烯烴母料，形成奈米複合材料。

較佳的非離子界面活性劑，填充劑和聚烯烴是相同於前述有關製備聚烯烴奈米複合材料方法中所述者。

【實施方式】

以下實例進一步說明本發明，其中份數或百分比是以重量計算。

實例 1：於一批次混合器中製備聚丙烯奈米複合材料。

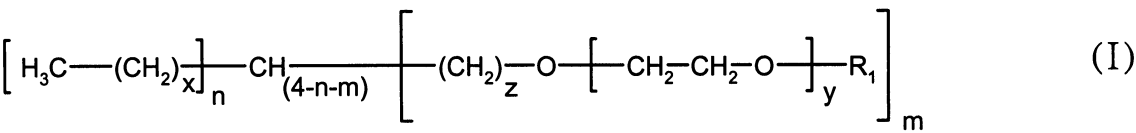
50 克的聚丙烯 [Basell KY 6100 (RTM)] 和 0.25 % 的 Irganox 1010 (RTM) (季戊四醇四 [3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]) 及 0.25 % 的 Irgafos 168 (RTM) (三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯), 5 % 的蒙脫石黏土 [Cloisite (Na⁺) (RTM), 得自 Southern Clay Industries] 和 2.5 % 的非離子界面活性劑 (根據表 1), 於一塑膠杯中混合, 然後加至一批次混合器中, 及以轉速 25 rpm 和 180°C 的條件操作, 然後以轉速 50 rpm 操作 10 分鐘。使用一 CS-183MMX Minimax 模製器進行小規模射出模製, 其中混合室預先加熱至 230°C 和在一烤箱中加熱模具至 120°C 持續 1 小時, 接著射出模製。大約 5 克的物質放入混合室, 接著加熱 4 至 5 分鐘。在模具就定位前先由 CS-183 MMX Minimax 模製器中少量射出。每一個 5 克物質可生產出 6bars 張力, 尺寸 18 mm x 5 mm x 0.85 mm 的產品。

張力測試是依據 ASTM D 638, 以 Rheometrics mini 物質張力測試器 [Minimat 2000 (RTM)] 進行, 其裝置有一 1000 N 負載碼 (40 mm/分鐘), 結果列於表 1。

表1：

實例	非離子界面活性劑	d-001/ Å ^{c)}	彈性 ^{e)} 的規 度化模數
1a ^{a)}	沒有	10	1.12
1b ^{b)}	Nafol 1822 + 2EO ^{d)}	13	1.16
1c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 920) ^{f)}	17	1.25
1d ^{b)}	PE-b-PEO (MW 1400) ^{g)}	14	1.20
1e ^{b)}	Aduxol GA8-03 ^{h)}	13.4	1.16
1f ^{b)}	Aduxol GA10-03 ⁱ⁾	13.3	1.20
1g ^{b)}	Aduxol GA7-02 ^{j)}	13.7	1.11
1h ^{b)}	DAB25 ^{k)}	13.6	1.16
1i ^{b)}	DAB50 ^{l)}	14.7	1.20

- a) 比較實例。
- b) 本發明的實例。
- c) 層與層間的距離(由 X-射線繞射測定)。
- d) Nafol 1822 + 2EO 是一式 I 的線性聚乙烯-嵌段-聚(氧化乙烯)



其中 m 是 1，n 是 1，平均值 x 是 20，平均值 y 是 2，

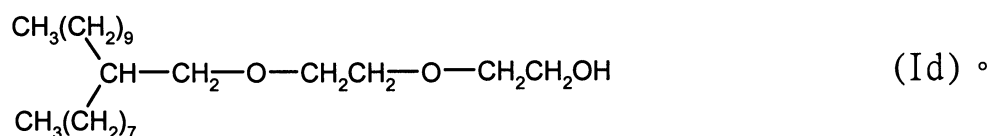
z 是 0，和 R_1 是氫。

e) 聚丙烯的彈性規度化模數(以類似的條件加工(=1.0))。

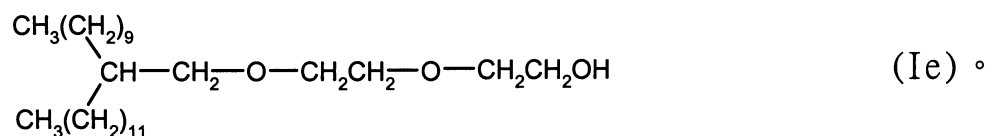
f) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) 是一式 I 線性聚乙烷-嵌段-聚(氧化乙烷)，其中 m 是 1，n 是 1，平均值 x 是 32，平均值 y 是 10，z 是 0，和 R_1 是氫。

g) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) 是一式 I 線性聚乙烷-嵌段-聚(氧化乙烷)，其中 m 是 1，n 是 1，平均值 x 是 50，平均值 y 是 15，z 是 0，和 R_1 是氫。

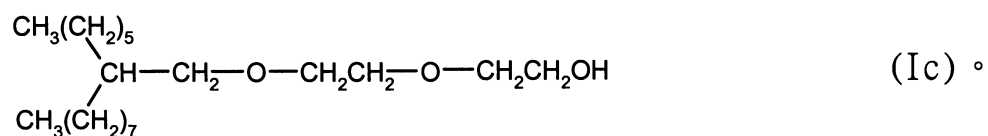
h) Aduxol GA8-03 (RTM) 是一式 Id 化合物



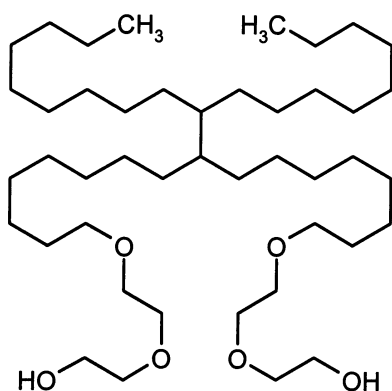
i) Aduxol GA10-03 (RTM) 是一式 Ie 化合物



j) Aduxol GA7-02 (RTM) 是一式 Ic 化合物

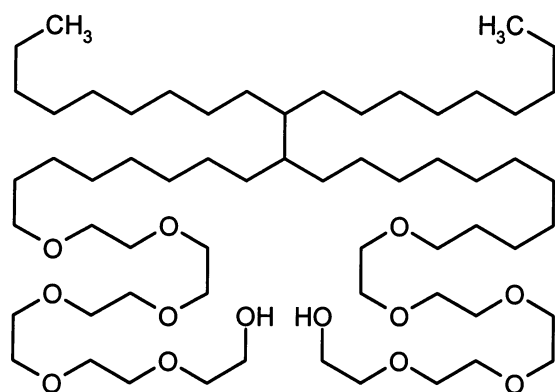


k) DAB25 (RTM) 是一式 Ia 化合物



(Ia)。

1) DAB50 (RTM) 是一式 Ib 化合物



(Ib)。

X-射線繞射(XRD)光譜顯示所有表 1 所示的非離子界面活性劑在批次混合器的直接熔融混合試驗皆插入使用的黏土中。這可由 d-間距(黏土結構層間的距離)由 10 Å 增加至 13 - 17 Å 得到證明。樣品的彈性模數在聚丙烯中提高 4 - 25%。

實例 2：在批次混合器中製備聚丙烯奈米複合材料。

奈米複合材料是以如實例所述的方法製備，但使用 2.5% 表 2 的非離子界面活性劑。

表 2：

實例	非離子界面活性劑	d-001 /Å ^{c)}	彈性 ^{d)} 的規 度化模數
2a ^{a)}	沒有	10	1.12
2b ^{b)}	DBE 224 (RTM) ^{e)}	14	1.32
2c ^{b)}	DBE 821 (RTM) ^{f)}	17	1.32
2d ^{b)}	Tegomer ME 1010 (RTM) ^{g)}	17.3	1.36

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) 層與層間的距離(由 X-射線繞射測定)。

d) 聚丙烯的彈性規度化模數(以類似的條件加工(=1.0))。

e) DBE 224 (RTM)是二甲基矽氧烷－氧化乙烯－嵌段共聚物(25% 非矽氧烷，MW 10000)，得自 ABCR GmbH & Co KG (Karlsruhe, Germany)的商品。

f) DBE 821 (RTM)是二甲基矽氧烷－氧化乙烯－嵌段共聚物(85% 非矽氧烷，MW3600)，得自 ABCR GmbH & Co KG (Karlsruhe, Germany)的商品。

g) Tegomer ME 1010 (RTM)是聚甲基甲丙烯酸酯－嵌段－聚氧乙烯共聚物，得自 Goldschmidt AG (Essen, Germany)的商品。

X-射線繞射(XRD)光譜顯示所有表 2 所示的非離子界面活性劑在批次混合器的直接熔融混合試驗皆插入使用的黏土中。這可由 d-間距(黏土結構層間的距離)由 10 Å 增加至 14-17 Å 得到證明。樣品的彈性模數在聚丙烯中提高 32-36%。

實例 3：在批次混合器中製備聚丙烯奈米複合材料。

奈米複合材料以如實例 1 所述製備，但使用 2.5%表 3 的非離子界面活性劑。

表 3:

實例	非離子界面活性劑	d-001/Å ^{c)}	彈性 ^{d)} 的規 度化模數
3a ^{a)}	沒有	10	1.12
3b ^{b)}	單油酸山梨糖醇酯	13.7	1.32
3c ^{b)}	三油酸山梨糖醇酯	12	1.21
3d ^{b)}	單硬脂酸山梨糖醇酯	13.7	1.36
3e ^{b)}	乙氧基化的山梨糖醇酯 ^{e)}	12	1.16

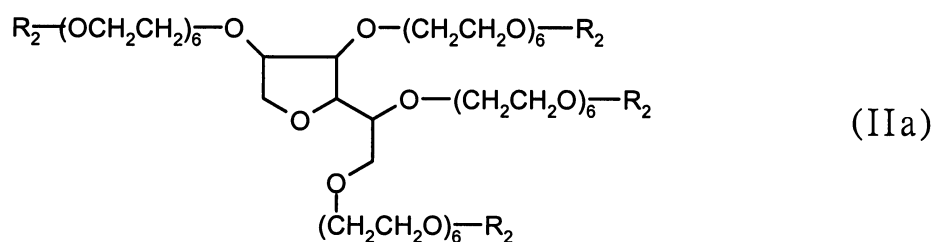
a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) 層與層間的距離(由 X-射線繞射測定)。

d) 聚丙烯的彈性規度化模數(以類似的條件加工
(=1.0))。

e) 乙氧基化的山梨糖醇酯是一式 IIa 的化合物



其中 R_2 是 C_{18} 烷酯基。

X-射線繞射(XRD)光譜顯示所有表 3 所示的非離子界面活性劑在批次混合器的直接熔融混合試驗皆插入使用的黏土中。這可由 d-間距(黏土結構層間的距離)由 10 Å 增

加至 12–14 Å 得到證明。樣品的彈性模數在聚丙烯中提高 16–36%。

實例 4：在一雙輥擠出器中製備聚丙烯奈米複合材料。

加工程序是以一 Japan Steel Works 30 mm 直徑的雙輥擠出器(L/D 比例 42 (JSW TEX 30))進行，其包括 10 個溫度控制桶區，每一個具有 L/D 值 3.5，3 個不加熱的樣品區(L/D 值 1.167)，和一個冷卻進料嵌段(L/D 3.5)。螺槓構型包括混合，捏合及輸送元件的組合，這些對於熟習此項技藝者都是習知的。原料是經由一 JSW TTF20 重力餵料機(餵料 1)和一 K-Tron KQX 重力餵料機(餵料 2)餵入擠出器。JSW TEX 30 是以反向旋轉模式(自我過篩擦拭)操作，產量為 10 公斤/小時，及螺槓轉轉速度為 200 rpm。最後桶區施與真空幫泵。擠出物於水中冷卻，及粒化。

在第一步驟中，製備 25 wt%的黏土母料。餵料 1 包含一乾燥聚丙烯[Basell HP400N (RTM)]和一由 0.25 wt%的 Irganox 1010 (RTM) (季戊四醇 四[3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯])和 0.25 wt%的 Irgafos 168 (RTM) (三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯)穩定劑組成的混合物。餵料 2 包含一黏土 [Cloisite (Na⁺) (RTM)，得自 Southern Clay Industries]和非離子界面活性劑的混合物，混合比例如表 4 中所示者。所有反應桶加熱至 170°C。

在第二步驟中，由混合母料(餵料 2)及其它聚丙烯加上穩定劑(餵料 2)使得母料下降至所需的黏土濃度(參考表 4)。第 1 桶區加熱至 180°C，剩餘的桶區加熱至 200°C。

射出模製擠出樣品是以一 Cincinnati Milacron VS55 28 mm 直徑射出模製機進行，其包含四個溫度控制區(L/D，23/1)。此機器是在一 50 頓夾持力及最大射出壓力 2005bar 的情況下操作。

張力測試是依據 ISO 521，使用一 Instron 5500R 材料張力測試器進行。測定奈米複合材料(非離子界面活性劑：黏土=1：2)規度化的張力性質(對應聚丙烯 = 1.0)。結果列於表 4。

表 4：

實例	Cloisite 的量	非離子界面活性劑	張力強度 ^{c)}	彈性 ^{d)} 的規度化模數
4a ^{a)}	1%	沒有	1.07	1.08
4b ^{b)}	1%	0.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.09	1.14
4c ^{a)}	3%	沒有	1.07	1.13
4d ^{b)}	3%	1.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.08	1.19
4e ^{a)}	5%	沒有	1.09	1.25
4f ^{b)}	5%	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.10	1.28

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) 聚丙烯的規度化後張力強度(在類似條件下加工(= 1.0))。

d) 聚丙烯規度化後的彈性模數(在類似條件下加工(= 1.0))。

e) PE-b-PEO (MW 575)是一式 I 線性聚乙稀—嵌段—聚(氧化乙稀)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 33，平均 y 是 2-3，z 是 0，和 R₁ 是氫。

表 4 所有實例顯示使用本發明非離子界面活性劑奈米

複合材料可獲得機械性質的改善(和傳統奈米複合材料比較)。

實例 5：在一雙輥擠出器中製備聚丙烯奈米複合材料。

以下實例說明加入線性非離子界面活性添加劑達到張力性質的最佳鏈段長度。張力性質改善最多的是線性界面活性劑 [PE-b-PEO (MW 575)]，其具有非常短的 PEO 鏈段 (~2-3 EO 單位)和相對較短的氫鏈段(~ 30 個碳)。類似性質的改善可在天然 (Cloisite Na+)和合成黏土 (Somasif ME100)中發現。

加工條件類似於實例 4，但各個添加劑是在乾式混合法在室溫下和黏土混合，製得 10%黏土母料。結果列於表 5。

表 5：

實例	黏土	非離子界面活性劑	張力強度 ^{c)}	彈性 ^{d)} 的規度化模數
5a ^{a)}	5% Cloisite Na+	沒有	0.99	1.09
5b ^{b)}	5% Cloisite Na+	1% PE-b-PEO (MW 1400) ^{e)}	1.05	1.06
5c ^{b)}	5% Cloisite Na+	1% PE-b-PEO (MW 920) ^{f)}	1.04	1.05
5d ^{b)}	5% Cloisite Na+	1% PE-b-PEO (MW 875) ^{g)}	1.01	1.11
5e ^{b)}	5% Cloisite Na+	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.02	1.17
5f ^{b)}	5% Somasif ME100	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.04	1.17
5g ^{a)}	沒有	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.00	0.95

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) 聚丙烯規度化後的張力強度(在類似條件下加工(= 1.0))。

d) 聚丙烯規度化後的彈性模數(在類似條件下加工(= 1.0))。

e) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) 是一式 I 線性聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 50，平均 y 是 15，z 是 0，和 R_1 是氫。

f) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) 是一式 I 線性聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 32，平均 y 是 10，z 是 0，和 R_1 是氫。

g) PE-b-PEO (MW 875) (RTM) 是一式 I 線性聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 50，平均 y 是 4，z 是 0，和 R_1 是氫。

h) PE-b-PEO (MW 575) (RTM) 是一式 I 線性聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 33，平均 y 是 2-3，z 是 0，和 R_1 是氫。

實例 6：在一雙輥擠出器中製備聚丙炔奈米複合材料。

以下實例說明使用以聚(二甲基矽氧烷) (PDMS) 為基礎的非離子界面活性劑。聚丙炔加入 1% 具有短 PDMS 鏈段 (DBE-712) 的低分子量聚合物可觀察到最大的張力改善。具有 DBE-712 時，添加劑加入的濃度愈高，其性質降低。

樣品是使用類似實例 4 的加工條件製備，但添加劑預先在 80 °C 和黏土混合，且在步驟 1 中製備 10% 的黏土母料。結果列於表 6。

表 6：

實例	非離子界面活性劑	張力強度 ^{c)}	彈性 ^{d)} 的規度化模數 ^{d)}	斷裂點的延長 ^{e)}	張力衝擊強度 ^{f)}
6a ^{a)}	沒有	1.05	1.26	1.0	1.14
6b ^{b)}	1% DBE-712 ^{g)}	1.08	1.19	1.81	1.41
6c ^{b)}	2.5% DBE-712 ^{g)}	1.04	1.11	2.70	1.41

- a) 比較實例。
- b) 本發明的實例。
- c) 聚丙烯規度化後的張力強度(在類似條件下加工(=1.0))。
- d) 聚丙烯規度化後的彈性模數(在類似條件下加工(=1.0))。

5%黏土，沒有非離子界面活性劑(a) 奈米複合材料(=1.0)的斷裂規度延長(normalized elongation at break)。

f) 聚丙烯在以類似條件下加工(=1.0)的規度化張力衝擊強度。

g) DBE-712 是 PDMS-PEO 嵌段(25/75)。

實例 7：聚丙烯奈米複合材料在空氣及氮氣中的熱安定性。

以下資料說明以非離子界面活性劑添加劑[PE-b-PEO (MW 575)]製得的樣品比聚丙烯，或者聚丙烯加上未經改質的黏土，在空氣中具有極佳的熱安定性。在氮氣中，聚丙烯的熱安定性沒有減少。傳統以有機改質黏土和聚丙烯—接枝—順丁烯二酸酐為基質的奈米複合材料對於聚丙烯的熱安定性是大幅降低的一事是熟知的。

在一裝置有 T50 801 取樣機的 Mettler 加熱器 T6A/SDTA851 中，將樣品（約 10 毫克，冷卻粉體）在空氣中或在氮氣中由 50°C 加熱至 500°C，加熱速率為 10°C/分鐘。以正切法計算出起始和終了溫度，結果列於表 7。

表 7：

實例	物質	T _{起始} °C	T _{終了} °C	T _{最大} °C	殘留重量，%
7a ^{a)}	聚丙烯	280	390	380	0.6
7b ^{a)}	沒有非離子界面活性劑 ^{c)}	269	388	381	6.1
7c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 575) ^{d)}	275	409	402	6.2

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

如實例 5a 製得的樣品。

d) 如實例 5e 製得的樣品。

實例 8. 板和板間的振動流變學。

聚丙烯樣品的黏性稍微減少。傳統有機改質黏土和衍生的奈米複合材料會大幅增加黏性。本發明的奈米複合材料比傳統以有機改質黏土為基礎的奈米複合材料易於加工。

使用動態流變計 ARES(Advanced Rheometric Expansion Systems)研究混合物及各個成份(純)在低剪切率(頻率)範圍下的熔融行為。測量是在 1.5 至 2.0mm 隙縫板間距離下進行。測試樣品為直徑 25 mm 的碟片，由大約 2 mm 厚壓模製備而得的層板切出。頻率掃描試驗是在每一種物質上，以頻率範圍從 0.1 至 100 rad/s 間進行，數據的收集是每 10 個單位進行一次，計量單位為 5 點。實驗的溫度是設定在 200°C，相當於複合物製備的溫度。結果列於表 8。

表 8：

實例	經穩定的聚 丙烯	Cloisi te Na+	非離子 界面活性劑	複合黏度, Pa. s @ 200 °C 頻率 [rad/秒]			
				0.1	1.0	10	100
8a ^{a)}	100% 單獨	無	無	3060	2320	1145	385
8b ^{a)}	100% 單獨 (加工)	無	無	3160	2340	1170	395
8c ^{a)}	95%	5%	無	2985	1945	940	315
8d ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{c)}	2975	2150	1065	360
8e ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 875) ^{d)}	3060	2025	980	330
8f ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 920) ^{e)}	3065	2010	970	325
8g ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 1400) ^{f)}	3185	2100	1020	340

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) PE-b-PEO (MW 575) (RTM) 是一式 I 的線性聚乙
烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是
33，平均 y 是 2-3，z 是 0，和 R₁ 是氫。

d) PE-b-PEO (MW 875) (RTM) 是一式 I 的線性聚乙
烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是
50，平均 y 是 4，z 是 0，和 R₁ 是氫。

e) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) 是一式 I 的線性聚乙
烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是
32，平均 y 是 10，z 是 0，和 R₁ 是氫。

f) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) 是一式 I 的線性聚乙
烯-嵌段-聚(氧化乙烯)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是

50，平均 y 是 15， z 是 0，和 R_1 是氫。

實例 9：聚丙烯奈米複合材料的長期熱穩定性。

在第一步驟中，一 10 wt% 的黏土母料，包括 Profax®PH 350 (Basell 聚烯烴，Germany)，0.25 wt% 的 Irganox B225 (RTM) [Irganox 1010 (RTM) (3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸的季戊四醇酯)和 Irgafos 168 (RTM) (三(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯)的 1:1 混合物]，Cloisite (Na⁺) [(RTM)，得自 Southern Clay Industries] 和非離子界面活性劑，以表 9 所界定的比例在一 Werner & Pfleiderer 雙輥擠出器 (ZSK25) 中以最高溫度 200°C 反應製備。

在第二步驟中，混合母料(餵料 2)及其它聚丙烯加上穩定劑(餵料 1)使得母料下降至所需黏土濃度(表 9)。第一反應桶區在溫度 180°C 下加熱，其餘的反應桶區在溫度 200°C 加熱。

以 Arburg 320 S 在溫度 230°C 射出模製擠出樣品。

張力強度是依據 ISO 521，使用一 Instron 5500R 材料張力測試計測試。

測試板的烤箱老化試驗是在一 Memmert 對流烤箱中以溫度 135°C 進行。將測試板置於 135°C 下以風扇輔助烤箱進行人工老化試驗，直至變碎為止。各個樣品直至碎化所需的天數列於表 9。

表 9：

實例	% Cloisite	非離子界面活性劑	至碎化的天數 ^c [d]	張力模數 ^{d)}
9a ^{a)}	5	無	19	1.07
9b ^{b)}	5	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	>42	1.09
9c ^{b)}	5	2.5% Aduxol GA10-03 ^{f)}	>42	1.10

a) 比較實例。

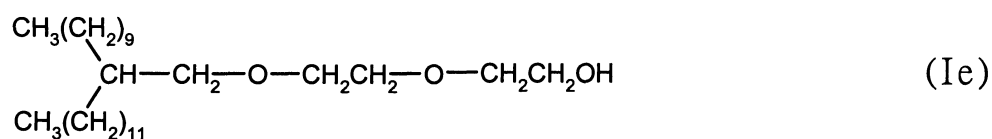
b) 本發明的實例。

c) 在 135°C 進行烤箱老化。

d) 聚丙烯在類似條件(=1.0)下加工後的規度化彈性模數。

e) PE-b-PEO (MW 575) (RTM)是式 I 的線性聚乙炔-嵌段-聚(氧化乙炔)，其中 m 是 1，n 是 1，平均 x 是 33，平均 y 是 2-3，z 是 0，和 R₁ 是氫。

f) Aduxol GA10-03 是式 Ie 化合物



非離子界面活性劑的存在改善了長期熱穩定性，由 19 天(不含非離子界面活性劑的奈米複合材料)至超過 42 天。

實例 10：以氫化滑石為基礎的聚丙烯奈米複合材料。

如實例 9 所述製備奈米複合材料，但以 5% 的 Hydrotalcite [Hycite 713 (RTM)]代替黏土[Cloisite (Na⁺)

(RTM)，得自 Southern Clay Industries]。

表 10：

實例	% Hycite 713	非離子界面活性劑	斷裂時的拉長 ^{c)}	張力模數 ^{d)}
10a ^{a)}	5	—	0, 88	1.07
10b ^{b)}	5	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	1, 09	1.30
10c ^{b)}	5	1% Nafol 1822C + 2EO ^{f)}	1, 02	1.33
10d ^{b)}	5	1% Tegomer1010 ^{g)}	1, 00	1.45

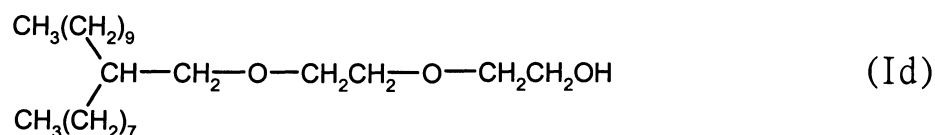
a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

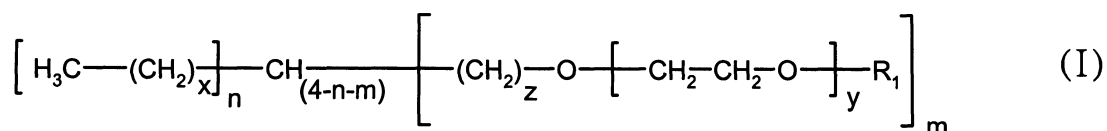
c) 在類似條件下 (=1.0) 加工製得聚丙稀的規度化張力強度。

d) 在類似條件下 (=1.0) 加工製得聚丙稀的規度化彈性模收。

e) Aduxol GA8-03 是一式 Id 化合物



f) Nafol 1822 + 2EO 是一式 I 線性聚乙稀—嵌段—聚(氧化乙稀)



其中 m 是 1, n 是 1, 平均 x 是 20, 平均 y 是 2, z 是 0, 和 R₁ 是氫。

g) Tegomer ME 1010 (RTM) 是聚甲基甲丙稀酸酯—嵌

段－聚氧乙烯共聚物，得自 Goldschmidt AG (Essen, Germany) 的商品。

此實例證明含有非離子界面活性劑氫化滑石聚丙烯奈米複合材料的性質改善。張力模數改善高達 45%，同時斷裂時的延長性維持在所使用聚丙烯的值。

實例 11：LDPE 奈米複合材料薄膜的物理性質。

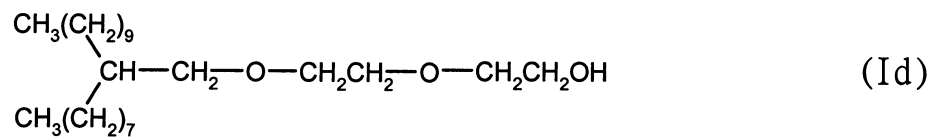
一 LDPE 奈米複合材料化合物在一 Haake TW100 擠出器中，以最高溫度 180°C 製得。此化合物包括 (Lupolen®2420F 350, Basell Polyolefins, Germany)，0.1 wt% 的 Irganox B921 (RTM) [Irganox 1076 (n－十八碳烷基 3－[3，5－二－第三－丁基－4－羥基苯基]丙酸酯) 和 Irgafos 168 (RTM) (三(2，4－二－第三－丁基苯基)亞磷酸酯) 的 1：2 混合物]，4% 的黏土 [Cloisite (20A) (RTM)，得自 Southern Clay Industries 或 Somasif ME100 (RTM)，得自 CO－OP Chemical Co.，LTD.) 和一非離子界面活性劑，比例為如表 11 所界定者。

LDPE 膜在一具有 25mm 染色環的 Haake TW100 中以溫度 200°C 吹製。可得 50－80 微米的 LDPE 膜。依據 DIN 53380，第三部份，在一 Modern Controls Inc. 測量氧的滲透性，結果列於表 11。

表 11：

實例	%黏土	非離子界面活性劑	厚度 ^{c)} [mm]	氧滲透性 ^{d)}
11a ^{a)}	沒有黏土		0,053	1
11b ^{b)}	4% Cloisite 20A	1% Aduxol GA8－03 ^{e)}	0,059	0,70
11c ^{b)}	4% Somasif ME100	1% Aduxol GA8－03 ^{e)}	0,061	0,63

- a) 比較實例。
- b) 本發明的實例。
- c) 所製得 LDPE 膜的厚度。
- d) 規度化的氧滲透性(相對於聚丙烯 = 1.0)。
- e) Aduxol GA8-03 是一式 Id 化合物



含有非離子界面活性劑 LDPE 奈米複合材料的氧滲透性和純 LDPE 膜比較起來減少約 37%。除此之外，LDPE 膜透明度的光學性質也由加入非離子界面活性劑而獲得改善。

伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種製備聚烯烴奈米複合材料的方法，包括熔融混合一聚烯烴，一填充劑和一非離子界面活性劑的混合物。

陸、英文發明摘要：

The instant invention discloses a process for the preparation a polyolefin nanocomposite which comprises melt mixing a mixture of a polyolefin, a filler and a non-ionic surfactant.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備聚烯烴奈米複合材料的方法，包括熔融混合一含 a) 聚烯烴，b) 一填充劑和 c) 非離子界面活性劑的混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該填充劑是一天然或合成頁矽酸鹽或該頁矽酸鹽或一層狀羥基碳酸鹽的混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該填充劑是一層狀矽酸鹽黏土或層狀羥基碳酸鹽。

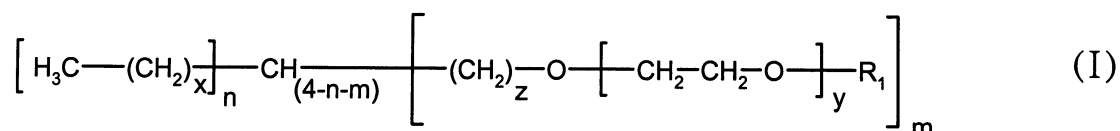
4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該填充劑是蒙脫石，膨潤土，貝石 (beidellites)，雲母 (mica)，黑可石 (hectorites)，皂石 (saponite)，綠脫石 (nontronite)，鉍蒙脫石 (sauconite)，蛭石 (vermiculite)，伊利石 (ledikite)，碼伽石 (magadite)，肯亞石 (kenyaite)，史帝文石 (stevensites)，鉻嶺石 (volkonskoite)，氫化滑石或其混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該非離子界面活性劑是一嵌段或接枝共聚物，含有一不含鎔官能基的親水性和一疏水性鏈段。

6. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其中該親水性鏈段是一聚(氧化乙烯) 嵌段，和該疏水性鏈段是含支鏈或不含支鏈的聚烯烴，氟碳化物，矽氧烷或低分子量的甲丙烯酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該非離子界面

活性劑是山梨糖醇酯，二甲基矽氧烷－氧化乙烯－嵌段共聚物，聚(甲基甲丙烯酸酯)－嵌段－聚(氧乙烯)共聚物或一式 I 化合物



其中

m 是 1 或 2，

n 是 1 或 2，

x 是大於或等於 1，

y 是大於或等於 1，

z 是大於或等於 0，和

R₁ 是氫或 C₁－C₂₅ 烷基。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該山梨糖醇酯是一山梨糖醇或乙氧基化的山梨糖醇和一 C₁₂－C₂₅ 羧酸的酯。

9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該聚烯烴是聚乙烯或聚丙烯或其共聚物。

10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該填充劑的量是從 1 至 15 % (依據聚烯烴的重量計算)。

11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該非離子界面活性劑的量是從 0.1 至 7.5 % (依據聚烯烴的重量計算)。

12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該熔融混合的

溫度是在 120 和 290°C 間。

13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，除了成份(a)，(b)和(c)外另外包括其它添加劑。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，包括酚抗氧化劑，光－穩定劑，加工穩定劑，顏料，染料，增塑劑，共容劑，增韌劑，搖變劑，均染輔助劑，酸清除劑及/或金屬鈍化劑的其它添加劑。

15. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該填充劑和非離子界面活性劑，及適當其它添加劑的混合物是以含有濃度從 2.5 至 40%重量百分比的母料混合物型式加至聚烯烴中。

16. 一種得自如申請專利範圍第 1 項方法之聚烯烴奈米複合材料。

17. 一種奈米複合材料，包括

a) 一對於氧化，熱或光導致降解是敏感的聚烯烴，

b) 一填充劑，

c) 一非離子界面活性劑，及

d) 一選自酚抗氧化劑，光－穩定劑，加工穩定劑，顏料，染料，增塑劑，共容劑，增韌劑，搖變劑，均染輔助劑，酸清除劑和金屬鈍化劑或其混合物的添加劑。

18. 一種由申請專利範圍第 1 項方法製得之聚烯烴奈米複合材料製備而得的物品。

19. 一種非離子界面活性劑插入或剝離一填充劑，及分離填充劑於一聚烯烴母體，形成一奈米複合材料的應用。

拾壹、圖式：

(無)

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：