



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I607047 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105131285

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. : *C08L23/14 (2006.01)* *C08L23/10 (2006.01)*
B29C47/00 (2006.01) *F16L59/02 (2006.01)*
B29K23/00 (2006.01) *B29L23/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/09/28 歐洲專利局 15 187 068.0

(71)申請人：柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)
奧地利(72)發明人：斯特班洛克 克爾特 STUBENRAUCH, KURT (AT)；布勞恩 赫爾曼 BRAUN,
HERMANN (AT)；波洛格諾 路卡 BORAGNO, LUCA (AT)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

WO 2014/001394A1

WO 2014/095946A1

WO 2014/173530A1

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

具有改良之耐壓的聚丙烯管

POLYPROPYLENE PIPES WITH IMPROVED PRESSURE RESISTANCE

(57)摘要

本發明係關於一種適用於壓力管應用之聚丙烯組成物，其包含為丙烯共聚物之組分 A、為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之組分 B。

The invention relates to a polypropylene composition comprising a component A being a propylene copolymer, a component B being a long-chain branched propylene homopolymer or copolymer suitable for pressure pipe applications.

選自乙烯或線性 C₄-C₁₀ α 烯烴，更佳選自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯及 1-癸烯，其中乙烯、1-丁烯及 1-己烯較佳。尤其較佳地，丙烯共聚物由衍生自丙烯及乙烯之單元組成。

【0012】 表述「丙烯共聚物-1 (PC-1)」係關於如上文所描述之丙烯共聚物。

【0013】 根據本發明之丙烯共聚物-1(PC-1)之衍生自乙烯及/或 C₄-C₂₀ α -烯烴之單元的量可在 5.0 至 8.0 mol%範圍內，較佳在 5.0 至 7.5 mol%範圍內，更佳在 5.0 至 7.0 mol%範圍內。適合之下限為 5.0 mol%。適合之上限為 8.0 mol%，較佳 7.5 mol%，更佳 7.0 mol%。包括範圍之下限及上限指示值。倘若使用多於一種類型之共聚單體，則上文指示之量係關於所使用之所有共聚單體之總和。

【0014】 一般而言，丙烯共聚物-1 (PC-1) 之熔體流動速率 (MFR₂) 在 0.05 與 0.5 g/10 min 之間。丙烯共聚物-1 (PC-1) 之 MFR₂根據 ISO 1133 在 230°C 溫度下且在 2.16 kg 負載下測定。無關於丙烯共聚物-1 (PC-1) 之準確性質，較佳地 MFR₂在 0.08 與 0.4 g/10 min 之間，更佳地 MFR₂在 0.12 與 0.3 g/10 min 之間。適合之下限為 0.05 g/10 min，較佳 0.08 g/10 min，更佳 0.12 g/10 min。適合之上限為 0.50 g/10 min，較佳 0.40 g/10 min，更佳 0.30 g/10 min。包括範圍之下限及上限指示值。

【0015】 丙烯共聚物-1 (PC-1) 可為包含至少兩個部分之丙烯無規共聚物：

a) 高分子量部分 (HMWF)

及

b) 低分子量部分 (LMWF)

【0016】 眾所周知，倘若高分子量部分或低分子量部分中之一者之 MFR₂ 不能經量測，則其可使用下式 (1) 計算：

$$\ln(\text{丙烯無規共聚物之 MFR}_2) = x (\ln(\text{高分子量部分之 MFR}_2)) + (1-x) (\ln(\text{低分子量部分之 MFR}_2)) \quad \text{式 (1)},$$

其中丙烯無規共聚物之 MFR₂ 根據 ISO 1133 量測；x = 按高分子量部分及低分子量部分之組合重量 (=1) 計，高分子量部分之重量比。

【0017】 一般而言，丙烯無規共聚物中所包含之高分子量部分 (HMWF) 之熔體流動速率 (MFR₂) 在 0.005 與 0.15 g/10 min 之間，較佳地 MFR₂ 在 0.007 與 0.12 g/10 min 之間，更佳地 MFR₂ 在 0.01 與 0.1 g/10 min 之間。適合之下限為 0.005 g/10 min，較佳 0.007 g/10 min，更佳 0.01 g/10 min。適合之上限為 0.15 g/10 min，較佳 0.12 g/10 min，更佳 0.1 g/10 min。包括範圍之下限及上限指示值。

【0018】 丙烯無規共聚物中所包含之高分子量部分 (HMWF) 中，衍生自乙烯及/或 C₄-C₂₀ α-烯烴之單元的量一般在 4.0 至 7.5 mol% 範圍內，較佳在 5.0 至 7.5 mol% 範圍內，更佳在 5.5 至 7.0 mol% 範圍內。適合之下限為 4.0 mol%，較佳 5.0 mol%，更佳 5.50 mol%。適合之上限為 7.5 mol%，較佳 7.0 mol%。包括範圍之下限及上限指示值。倘若使用多於一種類型之共聚單體，則上文指示之量係關於所使用之所有共聚單體之總和。

【0019】 一般而言，丙烯無規共聚物中所包含之低分子量部分 (LMWF) 之熔體流動速率 (MFR₂) 在 0.006 與 5.0 g/10 min 之間，較佳地 MFR₂ 在 0.4 與 3.5 g/10 min 之間，更佳地 MFR₂ 在 0.16 與 3.0 g/10 min 之間。

適合之下限為 0.006 g/10 min，較佳 0.04 g/10 min，更佳 0.16 g/10 min。適合之上限為 5.0 g/10 min，較佳 3.5 g/10 min，更佳 3.0 g/10 min。包括範圍之下限及上限指示值。

【0020】 丙烯無規共聚物中所包含之低分子量部分 (LMWF) 中，衍生自乙烯及/或 C_4 - C_{20} α -烯烴之單元的量在 0 至 10.0 mol% 範圍內，較佳在 1.0 至 8.0 mol% 範圍內，更佳在 3.0 至 7.0 mol% 範圍內。適合之下限為 0 mol%，較佳 1.0 mol%，更佳 3.0 mol%。適合之上限為 10.0 mol%，較佳 8.0 mol%，更佳 7.0 mol%。包括範圍之下限及上限指示值。倘若使用多於一種類型之共聚單體，則上文指示之量係關於所使用之所有共聚單體之總和。

【0021】 一般而言，丙烯無規共聚物中所包含之高分子量部分 (HMWF) 與低分子量部分 (LMWF) 之間的重量比為 65/35 至 35/65。

【0022】 一般而言，如使用式 (2) 所計算，丙烯共聚物-1 (PC-1) 之分子量分佈 (MWD) 在 6.0 至 15.0 範圍內。

【0023】 較佳地，如使用式 (2) 所計算，丙烯共聚物-1 (PC-1) 之分子量分佈 (MWD) 在 7.0 至 14.0 範圍內，更佳在 8.0 至 14.0 範圍內。

$$MWD = M_w/M_n \quad \text{式 (2),}$$

其中：

M_w 為丙烯共聚物-1 (PC-1) 之重量平均分子量，且 M_n 為丙烯共聚物-1 (PC-1) 之數目平均分子量。

【0024】 用於製備根據本發明之聚丙烯組成物之丙烯共聚物-1 (PC-1) 一般在聚合方法中且在為熟習製備聚丙烯聚合物之技術者所熟知的條件下產生。丙烯共聚物-1 (PC-1) 一般藉由使丙烯與共聚單體以先前所

描述之量共聚和來產生。

【0025】 一般而言，聚合催化劑將存在於聚合方法中。聚合催化劑典型地包含過渡金屬化合物及活化劑。此項技術中已知之適合之聚合催化劑一般為齊格勒-納塔催化劑（Ziegler-Natta catalyst）。

【0026】 典型地用於丙烯聚合及/或共聚合之齊格勒-納塔型催化劑為包含 Mg、Ti 及 Cl 作為主要組分之立體特異性、固體、高產率齊格勒-納塔催化劑組分。除固體催化劑組分以外，共催化劑以及外部供體一般用於聚合方法。

【0027】 催化劑之組分可受載於顆粒載體上，諸如無機氧化物，如二氧化矽或氧化鋁，或通常鎂鹵化物可形成固體載體。亦有可能催化劑組分不受載於外部載體上，但催化劑藉由乳化-固化方法或藉由沈澱方法製備，如熟習催化劑製備之技術者所熟知。

【0028】 固體催化劑通常亦包含至少一種電子供體（內部電子供體）及視情況鋁。

【0029】 用於聚合之適合外部電子供體在此項技術中熟知且包括醚、酮、胺、醇、酚、膦及矽烷。

【0030】 適合之齊格勒-納塔催化劑及催化劑中之組分的實例尤其描述於 WO87/07620、WO92/21705、WO93/11165、WO93/11166、WO93/19100、WO97/36939、WO98/12234、WO99/33842、WO03/000756、WO03/000757、WO03/000754、WO03/000755、WO2004/029112、EP2610271、WO2012/007430、WO92/19659、WO92/19653、WO92/19658、US4382019、US4435550、US4465782、US4473660、US4560671、US5539067、US5618771、EP45975、EP45976、EP45977、

WO95/32994、US4107414、US4186107、US4226963、US4347160、US4472524、US4522930、US4530912、US4532313、US4657882、US4581342、US4657882 中。

【0031】 用於聚合丙烯或將丙烯與先前所描述之共聚單體共聚和之方法在現有技術水平中已知。此類聚合方法一般包含至少一個聚合階段，然而聚合方法亦可包含額外聚合階段。各階段下之聚合一般在溶液相、漿料相、塊體相或氣相中進行。在一個特定具體實例中，方法含有至少一個塊體反應器階段及至少一個氣相反應器階段，各階段包含至少一個反應器且所有反應器均以級聯方式配置。在一個尤其較佳具體實例中，聚合方法包含以該順序配置之至少一個塊體反應器及至少一個氣相反應器。在一些較佳方法中，方法包含一個塊體反應器及至少兩個氣相反應器，例如兩個或三個氣相反應器。方法可進一步包含前反應器及後反應器。前反應器典型地包含預聚合反應器。在此類方法中，一般按順序使用高聚合溫度，以實現聚合物之特定特性。所有方法中之典型溫度為 70°C 或高於 70°C，較佳 80°C 或高於 80°C，更佳 85°C 或高於 85°C。一般在反應器級聯之一些或所有反應器中施加如上文所提及之高聚合溫度。

【0032】 如上文所提及，根據本發明之聚丙烯組成物亦包含為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之組分（B）。

【0033】 除非以下明確相反陳述，否則術語「丙烯共聚物（propylene copolymer）」表示先前已定義之聚合物材料。

【0034】 除非以下明確相反陳述，否則術語「丙烯均聚物（propylene homopolymer）」表示先前已定義之聚合物材料。

【0035】 根據本發明之長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之熔體流動速率 (MFR₂) 一般在 0.5 至 10.0 g/10 min 範圍內。較佳地，該長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之 MFR₂ 在 1.0 及 8.0 g/10 min 範圍內，更佳在 1.0 至 5.0 g/10 min 範圍內。長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之 MFR₂ 根據 ISO 標準 1133 在 230 °C 溫度下且在 2.16 kg 負載下測定。適合之下限為 0.50 g/10 min，較佳 1.0 g/10 min。適合之上限為 10.0 g/10 min，較佳 8.0 g/10 min，更佳 5.0 g/10 min。包括 MFR₂ 範圍之下限及上限指示值。

【0036】 長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之 F30 熔融強度根據 ISO 16790:2005 量測且在 18.0 至 50.0 cN 範圍內，較佳在 20.0 至 45.0 cN 範圍內，更佳在 21.0 至 40.0 cN 範圍內。適合之下限為 18.0 cN，較佳 20.0 cN，更佳 21.0 cN。適合之上限為 50.0 cN，較佳 45.0 cN，更佳 40.0 cN。包括 F30 熔融強度範圍之下限及上限指示值。

【0037】 根據本發明之長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之根據 ISO 16790:2005 量測的 v30 熔融延展性可在 200 至 275 mm/s 範圍內，較佳在 225 至 265 mm/s 範圍內，更佳在 230 至 260 mm/s 範圍內。適合之下限為 200 mm/s，較佳 225 mm/s，更佳 230 mm/s。適合之上限為 275 mm/s，較佳 265 mm/s，更佳 260 mm/s。包括 v30 熔融延展性範圍之下限及上限指示值。

【0038】 根據本發明之長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物一般例如使用如此項技術中已知之任何適合方法產生，該任何適合方法例如藉由使丙烯聚合物與熱分解自由基形成劑反應及/或藉由用電離輻射處理丙烯聚合物，其中兩種情況可視情況伴隨有或跟隨有與官能性不飽和化合物之反應。

【0039】 術語「丙烯聚合物 (propylene polymer)」係關於丙烯均聚物

或如先前所描述之丙烯共聚物。術語「丙烯聚合物」亦可係關於上文所描述之丙烯均聚物與丙烯共聚物之混合物。丙烯聚合物可較佳為如上文所描述之所謂的丙烯無規共聚物。

【0040】 與術語丙烯聚合物相關之丙烯均聚物及丙烯共聚物一般在聚合方法中且在如先前所描述之條件下產生。

【0041】 在丙烯共聚物中，丙烯聚合物之衍生自乙烯及/或 C_4-C_{20} α -烯烴之單元的量可在 3.7 至 7.3 mol%範圍內，較佳在 4.0 至 7.0 mol%範圍內，更佳在 4.5 至 6.5 mol%範圍內。適合之下限為 3.7 mol%，較佳 4.0 mol%，更佳 4.5 mol%。適合之上限為 7.3 mol%，較佳 7.0 mol%，更佳 6.5 mol%。包括範圍之下限及上限指示值。倘若使用多於一種類型之共聚單體，則上文指示之量係關於所使用之所有共聚單體之總和。

【0042】 其他方法可適用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物，其限制條件為所得長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物符合視需要關於根據本發明之 F30 熔融強度及 v30 熔融延展性值之特徵。

【0043】 用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程為使丙烯聚合物與熱分解自由基形成劑及視情況與選自以下之官能性不飽和化合物反應之此類製程：

a) 至少一種雙官能性不飽和單體及/或聚合物

或

b) 至少一種多官能性不飽和單體及/或聚合物

或

c) (a) 與 (b) 之混合物。

【0044】 一般而言，過氧化物用作熱分解自由基形成劑。較佳地，熱分解自由基形成劑選自包含以下各者之群：醯基過氧化物、烷基過氧化物、氫過氧化物、過酸酯、過氧碳酸酯及其中之任一者之混合物。以下列舉之過氧化物尤其較佳：

a) 醯基過氧化物 (ACPER)：苯甲醯基過氧化物、4-氯苯甲醯基過氧化物、3-甲氧基苯甲醯基過氧化物及/或甲基苯甲醯基過氧化物。

b) 烷基過氧化物 (ALPER)：烯丙基第三丁基過氧化物、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、二異丙基胺基甲基-第三戊基過氧化物、二甲胺基甲基-第三戊基過氧化物、二乙胺基甲基-第三丁基過氧化物、二甲胺基甲基-第三丁基過氧化物、1,1-二(第三戊基過氧基)環己烷、第三戊基過氧化物、第三丁基異丙苯基過氧化物、第三丁基過氧化物及/或 1-經丁基正丁基過氧化物。

c) 過酸酯及過氧化碳酸酯 (PER)：過乙酸丁酯、過乙酸異丙苯酯、過丙酸異丙苯酯、過乙酸環己酯、過己二酸二第三丁酯、過壬二酸二第三丁酯、過戊二酸二第三丁酯、過二甲酸二第三丁酯、過癸二酸二第三丁酯、過丙酸 4-硝基異丙苯酯、過苯甲酸 1-苯基乙酯、硝基-過苯甲酸苯基乙酯、第三丁基雙環-(2,2,1)庚烷過甲酸酯、第三丁基-4-甲氧羰基過丁酸酯、第三丁基環丁烷過甲酸酯、過氧甲酸第三丁基環己酯、過甲酸第三丁基環戊酯、第三丁基環丙烷過甲酸酯、過肉桂酸第三丁基二甲酯、過苯甲酸第三丁基-2-(2,2-二苯基乙烯基)酯、第三丁基-4-甲氧基過苯甲酸酯、過苯甲酸第三丁酯、第三丁基羧基環己烷、過苯甲酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、

過甲苯甲酸第三丁酯、過甲酸第三丁基-1-苯基環丙酯、第三丁基-2-丙基過戊烯-2-酸酯、過甲酸第三丁基-1-甲基環丙酯、過乙酸第三丁基-4-硝基苯酯、過氧胺基甲酸第三丁基硝基苯酯、第三丁基-N-丁二醯亞胺醯基過甲酸酯、過巴豆酸第三丁酯、第三丁基過順丁烯二酸、過甲基丙烯酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過異丁酸第三丁酯、過丙烯酸第三丁酯及/或過丙酸第三丁酯。

【0045】 亦涵蓋此等上文所列之熱分解自由基形成劑之混合物。因此例如以下組合為可能的：

- i) ACPER 及 ALPER
- ii) ACPER 及 PER
- iii) ALPER 及 PER
- iv) ACPER 及 ALPER 及 PER

【0046】 熟習此項技術者知道如何選擇將在用於產生根據本發明之長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程期間熱分解的合適熱分解自由基形成劑。舉例而言，關於用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程中所使用之溫度，熟習此項技術者將考慮熱分解自由基形成劑之分解溫度。

【0047】 在用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程中，丙烯聚合物一般每 100 重量份丙烯聚合物與 0.25 至 1.00 重量份 (ppw) 熱分解自由基形成劑混合。

【0048】 如上文使用之「雙官能性不飽和或多官能性不飽和」意謂分別存在兩個或多於兩個非芳族雙鍵。一般而言，僅使用彼等可藉助於自由

基經聚合之雙官能性或多官能性不飽和化合物。較佳地，雙官能性不飽和單體選自：

- 二乙烯基化合物，諸如二乙烯基苯胺、間二乙烯基苯、對二乙烯基苯、二乙烯基戊烷及二乙烯基丙烷；
- 烯丙基化合物，諸如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸烯丙酯甲酯及烯丙基乙基醚；
- 二烯，諸如 1,3-丁二烯、氯丁二烯、環己二烯、環戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、異戊二烯及 1,4-戊二烯；
- 芳族及/或脂族雙(順丁烯二醯亞胺)雙(檸康醯亞胺)；
- 及此等不飽和單體中任一者之混合物。

【0049】 尤其較佳之雙官能性不飽和單體為 1,3-丁二烯、異戊二烯、二甲基丁二烯及二乙烯基苯。雙官能性不飽和聚合物較佳為包含上述雙官能性不飽和單體中之至少一者之聚合物。多官能性不飽和聚合物含有多於一種如上文所描述之不飽和單體。此類聚合物（包括寡聚物）之實例為

- 聚丁二烯，尤其其中聚合物鏈中之不同微觀結構，亦即 1,4-順式、1,4-反式及 1,2-(乙烯基)主要呈 1,2-(乙烯基)組態，
- 在聚合物鏈中具有 1,2-(乙烯基)組態之丁二烯與苯乙烯之共聚物。

【0050】 較佳聚合物為聚丁二烯，尤其具有大於 50.0 wt%之呈 1,2-(乙烯基)組態之丁二烯的聚丁二烯。藉由 ^1H 及 ^{13}C NMR 光譜學測定 1,2-(乙烯基)組態。

【0051】 在用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程中，緊接於熱分解自由基形成劑使用視情況至少一種官能性不飽和化合物。通常

使用不超過三種之不同官能性不飽和化合物；較佳使用一種官能性不飽和化合物。

【0052】 在用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之較佳製程中，可以 0.4 至 2.5 重量份 (ppw) 視情況至少一種官能性不飽和化合物/100 重量份丙烯聚合物之濃度，來使用視情況至少一種官能性不飽和化合物。

【0053】 用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之更佳製程為包含以下步驟之此類製程：在 20 至 100°C 溫度下，使丙烯聚合物與熱分解自由基形成劑及視情況與至少一種官能性不飽和化合物混合至少 2 分鐘，以形成預混合物質，且在熔融混合裝置中在 180 至 300°C 範圍內之筒管溫度下熔融混合預混合物質。

【0054】 應理解，當使用至少一種熱分解自由基形成劑及視情況至少一種官能性不飽和化合物時，可以熟習此項技術者已知之各種方式實現至少一種熱分解自由基形成劑及視情況至少一種官能性不飽和化合物的添加，該各種方式例如：在混合步驟中同時添加或分成兩次添加：在混合步驟中第一次添加且在熔融混合步驟中第二次添加。在混合步驟中完成至少一種熱分解自由基形成劑及視情況至少一種官能性不飽和化合物之添加為較佳的。

【0055】 在用於產生長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之製程期間，一般將視情況至少一種官能性不飽和化合物以母膠組成物形式添加至丙烯聚合物及至少一種熱分解自由基形成劑中，且與丙烯聚合物及至少一種熱分解自由基形成劑混合。

【0056】 丙烯聚合物與至少一種熱分解自由基形成劑及視情況與至

少一種官能性不飽和化合物之混合步驟（以形成預混合物質）一般在粉末混合裝置如具有槳式攪拌器之水平混合器中進行。混合步驟一般在 20 至 100 °C 之溫度範圍下、較佳在 30 至 90°C 之溫度範圍下、更佳在 40 至 80°C 之溫度範圍下進行。丙烯聚合物在混合步驟中之滯留時間通常為至少 2 分鐘，較佳在 5 至 30 分鐘範圍內，更佳在 8 至 20 分鐘範圍內。在混合步驟之後，預混合物質隨後在 180°C 至 300°C 範圍內之筒管溫度下熔融混合，該溫度在完整熔融混合步驟中不必恆定。筒管溫度較佳在 200°C 至 280°C 範圍內。預混合物質較佳在連續熔融混合裝置，如例如單螺桿擠壓機、同向旋轉雙螺桿擠壓機或同向旋轉捏合機中熔融混合。熔融混合裝置較佳包括進料區、捏合區及模具區。更佳地，沿著在進料區中具有初始溫度 T1、在捏合區中具有最大溫度 T2 及在模具區中具有最終溫度 T3 之熔融混合裝置之螺桿維持特定溫度特徵，所有溫度定義為筒管溫度。筒管溫度 T1（在進料區中）較佳在 180°C 至 260°C 範圍內。筒管溫度 T2（在捏合區中）較佳在 260°C 至 300°C 範圍內。筒管溫度 T3（在模具區中）較佳在 220°C 至 280°C 範圍內。熔融混合裝置之螺桿速度可視材料特徵而調節。熟習此項技術者充分熟悉此且可容易地確定合適螺桿速度。一般而言，螺桿速度調節至在 100 至 750 轉/分鐘（rpm）範圍內，較佳調節至 150 至 650 轉/分鐘（rpm）範圍內。在熔融混合步驟之後，所得長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物熔體一般例如在水下粒化機中或在水浴中固化一或多種股線之後在股線粒化機中粒化。

【0057】 根據本發明之聚丙烯組成物可進一步包含添加劑。此類添加劑為用於管應用之一般習知添加劑，包括不限於澄清劑、增亮劑、除酸劑、抗氧化劑、助滑劑、無機填充劑、加工助劑、抗靜電劑、防黏劑及增強劑。

必須理解，由於根據本發明之聚丙烯組成物不經 β -成核，因此自添加劑清單排除任何 β -成核劑。

【0058】 按根據本發明之聚丙烯組成物之總重量計，存在於根據本發明之聚丙烯組成物中之添加劑的總量一般不超過 10.0 wt%，較佳以不超過 5.0 wt%之量，更佳以不超過 3.0 wt%之量，甚至更佳以不超過 1.5 wt%之量。

【0059】 上述添加劑一般以與用作載體聚合物之聚合物組分混合的母膠形式添加。因而，不為組分 A 或組分 B 之聚合物組分可存在於根據本發明之聚丙烯組成物中。較佳地，根據本發明之聚丙烯組成物由作為聚合物組分之組分 A 及組分 B 組成。本文中術語「聚合物組分 (polymer components)」不包括添加劑產品之任何載體聚合物，例如在添加劑以母膠形式存在於本發明組成物中之情況下，呈熟知母膠形式之添加劑之載體聚合物。此類視情況選用之載體聚合物的量計算為以本發明之組成物之量 (100%) 計對應的添加劑之量。

【0060】 術語「 β -成核劑 (β -nucleating agent)」在聚丙烯領域中具有熟知之含義，且不同於如此項技術中熟知之引起聚合物之 α -改質的所謂 α -成核劑。自根據本發明之聚合物組成物排除之已知 β -成核劑的實例包含：

a) 二羧酸衍生物型二醯胺化合物，其來自 C_5 - C_8 環烷基單胺或 C_6 - C_{12} -芳族單胺及 C_5 - C_8 -脂族、 C_5 - C_8 -環脂族或 C_6 - C_{12} -芳族二甲酸，例如

- N,N' -二 C_5 - C_8 -環烷基-2,6-萘二甲醯胺化合物，諸如 N,N' -二環己基-2,6-萘二甲醯胺及 N,N' -二環辛基-2,6-萘二甲醯胺，

- N,N' -二 C_5 - C_8 -環烷基-4,4'-聯二苯二甲醯胺化合物，諸如 N,N' -二環己

基-4,4-聯二苯二甲醯胺及 N,N'-二環戊基-4,4-聯二苯-二甲醯胺，

- N,N'-二 C₅-C₈-環烷基-對苯二甲醯胺化合物，諸如 N,N'-二環己基-對苯二甲醯胺及 N,N'-二環戊基對苯二甲醯胺，

- N,N'-二 C₅-C₈-環烷基-1,4-環己烷二甲醯胺化合物，N,N'-二環-己基-1,4-環己烷二甲醯胺及 N,N'-二環己基-1,4-環-戊烷二甲醯胺，

b) 二胺衍生物型二醯胺化合物，其來自 C₅-C₈-環烷基單羧酸或 C₆-C₁₂-芳族單羧酸及 C₅-C₈-環脂族或 C₆-C₁₂-芳族二胺，例如

- N,N'-C₆-C₁₂-伸芳基-雙-苯甲醯胺化合物，諸如 N,N'-對伸苯基-雙-苯甲醯胺及 N,N'-1,5-萘-雙-苯甲醯胺，

- N,N'-C₅-C₈-環烷基-雙-苯甲醯胺化合物，諸如 N,N'-1,4-環戊烷-雙苯甲醯胺及 N,N'-1,4-環己烷-雙-苯甲醯胺，

- N,N'-對 C₆-C₁₂-伸芳基-雙-C₅-C₈-環烷基甲醯胺化合物，諸如 N,N'-1,5-萘-雙-環己烷甲醯胺及 N,N'-1,4-伸苯基-雙-環己烷-甲醯胺，及

- N,N'-C₅-C₈-環烷基-雙-環己烷甲醯胺化合物，諸如 N,N'-1,4-環戊烷-雙-環己烷甲醯胺及 N,N'-1,4-環己烷-雙-環-己烷甲醯胺，

c) 胺基酸衍生物型二醯胺化合物，其來自 C₅-C₈-烷基、C₅-C₈-環烷基-或 C₆-C₁₂-芳胺基酸、C₅-C₈-烷基-、C₅-C₈-環烷基-或 C₆-C₁₂-芳族單羧酸氯化物及 C₅-C₈-烷基-、C₅-C₈-環烷基-或 C₆-C₁₂-芳族單胺之醯胺化反應，該等單胺例如

- N-苯基-5-(N-苯甲醯胺基)戊烷醯胺及 N-環己基-4-(N-環己基-羰胺基)苯甲醯胺

d) 喹吡啶酮型化合物，例如喹吡啶酮、二甲基喹吡啶酮及二甲氧基喹

吡啶酮，

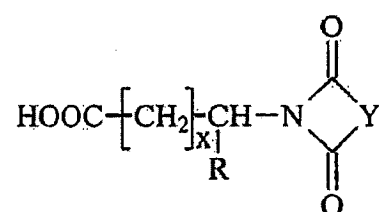
e) 喹吡啶酮醌型化合物，例如喹吡啶酮醌、5,12-二氫(2,3b)吡啶-7,14-二酮與喹啉并(2,3b)吡啶-6,7,13,14-(5H,12H)-四酮及二甲氧基喹吡啶酮醌之混合晶體

f) 二氫喹吡啶酮型化合物，例如二氫喹吡啶酮、二甲氧基-二氫喹吡啶酮及二苯并二氫喹吡啶酮，

g) 來自週期系之 IIa 族之金屬的二羧酸鹽，例如庚二酸鈣鹽及辛二酸鈣鹽，

h) 來自週期系之 IIa 族之金屬的二羧酸及鹽之混合物，

i) 來自週期系之 IIa 族之金屬及下式之亞胺基酸的鹽



其中 $x = 1$ 至 4 ；R 選自 H、-COOH、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_8$ -環烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -芳基，且 Y 選自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_8$ -環烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -芳基-取代之二價 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -芳族殘基，例如酞醯基甘胺酸、六氫酞醯基甘胺酸、N-酞醯基丙胺酸及/或 N-4-甲基酞醯基甘胺酸之鈣鹽。

【0061】 一般而言，根據本發明之聚丙烯組成物的根據 ISO 16790:2005 量測之 F30 熔融強度在 30 至 60 cN 範圍內，較佳在 30 至 50 cN 範圍內，更佳在 35 至 50 cN 範圍內。適合之下限為 30 cN，較佳 35 cN。適合之上限為 60 cN，較佳 50 cN。包括 F30 熔融強度範圍之下限及上限指示值。

【0062】 根據本發明之聚丙烯組成物的根據 ISO 16790:2005 量測之 v30 熔融延展性一般在 150 至 250 mm/s 範圍內，較佳在 160 至 240 mm/s 範圍內，更佳在 175 至 225 mm/s 範圍內。適合之下限為 150 mm/s，較佳 160 mm/s，更佳 175 mm/s。適合之上限為 250 mm/s，較佳 240 mm/s，更佳 225 mm/s。包括 v30 熔融延展性範圍之下限及上限指示值。

【0063】 根據本發明之聚丙烯組成物之熔體流動速率 (MFR₂) 一般在 0.05 至 0.50 g/10 min 範圍內。較佳地，該聚丙烯組成物之 MFR₂ 在 0.10 至 0.40 g/10 min 範圍內，更佳在 0.15 至 0.35 g/10 min 範圍內。聚丙烯組成物之 MFR₂ 根據 ISO 標準 1133 在 230°C 溫度下且在 2.16 kg 負載下測定。適合之下限為 0.05 g/10 min，較佳 0.10 g/10 min，更佳 0.15 g/10 min。適合之上限為 0.50 g/10 min，較佳 0.40 g/10 min，更佳 0.35 g/10 min。包括 MFR₂ 範圍之下限及上限指示值。

【0064】 根據本發明之聚丙烯組成物可包含：

a) 99.0 至 70.0 wt%、較佳 97.0 至 75.0 wt%、更佳 95.0 至 80.0 wt% 之組分 A。

b) 按組分 A 及組分 B 之組合量計 1.0 至 30.0 wt%、較佳 3.0 至 25.0、較佳 5.0 至 20.0 wt% 之組分 B。

【0065】 根據本發明之聚丙烯組成物一般使用熟習此項技術者已知之任何方法來製備。聚丙烯組成物製備之說明性實例為熔融混合製程，其涉及使用分批或連續熔融混合裝置使組分 A 與組分 B 以所需重量百分比混合。典型之分批熔融混合裝置之實例為班伯里密煉機 (Banbury) 及加熱輥磨機 (heated roll mill)。熔融混合製程一般在 180 至 300°C 範圍內之筒管溫度

下進行，該溫度在完整熔融混合製程中不必恆定。筒管溫度較佳在 200°C 至 280°C 範圍內。涉及使組分 A 與組分 B 混合以用於製備根據本發明之聚合物組成物的熔融混合製程較佳為在連續熔融混合裝置中進行，該裝置如例如單螺桿擠壓機、同向旋轉雙螺桿擠壓機或同向旋轉捏合機。更佳地，熔融混合裝置包括進料區、捏合區及模具區。甚至更佳地，沿著在進料區中具有初始溫度 T1、在捏合區中具有最大溫度 T2 及在模具區中具有最終溫度 T3 之熔融混合裝置之螺桿維持特定溫度特徵，所有溫度定義為筒管溫度。筒管溫度 T1（在進料區中）較佳在 180°C 至 240°C 範圍內。筒管溫度 T2（在捏合區中）較佳為在 240 至 300°C 範圍內。筒管溫度 T3（在模具區中）較佳在 240 至 280°C 範圍內。熔融混合裝置之螺桿速度可視材料特徵而調節。熟習此項技術者充分熟悉此且可容易地確定合適螺桿速度。一般而言，螺桿速度調節至在 100 至 750 轉/分鐘（rpm）範圍內，較佳調節至 150 至 650 轉/分鐘（rpm）範圍內。熔融混合製程後，所得聚丙烯組成物熔體一般例如在水下粒化機中或在水浴中固化一或多種股線之後在股線粒化機中粒化。

【0066】 本發明亦提供一種包含根據本發明之聚丙烯組成物之擠壓製品。

【0067】 包含根據本發明之聚丙烯組成物之適合製品為例如管子或模製品，如注射模製品或吹塑模製品。較佳之製品為管子或用於管子之配件。

【0068】 本發明進一步提供一種包含根據本發明之聚丙烯組成物之管子。

【0069】 包含根據本發明之聚丙烯組成物之管子一般具有如上文所

描述之良好機械特性且在下文在實驗部分中展示。因此，根據本發明之管子一般夠資格作為壓力管，較佳作為熱水及工業管。

【0070】 本發明亦提供一種包含根據本發明之聚丙烯組成物之管子，其特徵在於該管為單層管或多層管，其中多層管之至少一個層包含根據本發明之聚丙烯組成物。

【0071】 在單層管中，管層一般包含根據本發明之聚丙烯組成物，較佳地管層由根據本發明之聚丙烯組成物組成。

【0072】 在多層管中，多層管之至少一個層一般包含根據本發明之聚丙烯組成物，較佳地多層管之至少一個層由根據本發明之聚丙烯組成物組成。

【0073】 用於根據本發明之管子之配件一般包含根據本發明之聚丙烯組成物，較佳地用於管子之配件由根據本發明之聚丙烯組成物組成。

【0074】 本發明亦係關於根據本發明之管子，其特徵在於管子之在 5 MPa 應力水準下且在 95°C 溫度下根據 ISO 1167 量測之壓力測試效能為至少 350 h。

【0075】 較佳地，根據本發明之管子的壓力測試效能可在 5 MPa 應力水準下在 95°C 溫度下且根據 ISO 1167 量測在 350 至 600 h 範圍內，更佳在 380 至 820 h 範圍內。

【0076】 本發明進一步提供一種用於製備根據本發明之管子之方法，其包含以下步驟：

a) 使用機械混合手段混合包含組分 A、組分 B 及視情況選用之添加劑之聚丙烯組成物

及

b) 將該聚合物擠成管子形式。

【0077】 根據本發明之管子一般根據此項技術中已知之方法製備。因此，根據一種較佳方法，本發明聚丙烯組成物經由環形模具擠壓至所需內徑，其後使本發明聚丙烯組成物冷卻下來。

【0078】 擠壓機較佳在相對低的溫度下操作且因此應避免過多之熱量堆積。具有大於 15、較佳至少 20 且尤其至少 25 之高的長度比直徑比率之擠壓機為較佳的。現代擠壓機之 L/D 比典型地為約 30 至 35。

【0079】 聚合物熔體經由環形模具擠壓，該模具可以末端進料或側端進料組態配置。常常使側端進料模具之軸平行於擠壓機之軸來安放側端進料模具，在與擠壓機之連接中需要直角轉彎。側端進料模具之優勢為心軸可經由模具延長，且此允許例如容易地使冷卻水管道達至心軸。

【0080】 塑膠熔體離開模具後，其經校準至正確直徑。在一種方法中，將擠出物引入金屬管（校準套管）中。對擠出物外部施加真空壓力，使得塑膠抵著管壁按壓。

【0081】 根據另一方法，將離開模具之擠出物引入在中央具有多孔部分之管中。經由孔洞抽吸微小真空以抵著尺寸訂定腔室之壁容納管子。

【0082】 尺寸訂定後，典型地在長度約為 5 公尺或大於 5 公尺之水浴中冷卻管子。

【0083】 用於根據本發明之管子之配件一般使用此項技術中已知之方法及設備來製備。因此，根據一種較佳方法，根據本發明之聚丙烯組成物以習知方式使用習知模製設備模製、較佳注射模製或吹塑模製、更佳注

射模製成用於管子之配件的形狀。

【0084】 最後，本發明亦係針對根據本發明之聚丙烯組成物用於製造單層管或多層管之至少一個層的用途。

實施例

【0085】 除非另外定義，否則術語及測定方法之以下定義適用於本發明之以上一般描述以及以下實施例。

I-量測方法

a) 共聚單體含量

【0086】 定量核磁共振 (nuclear-magnetic resonance, NMR) 光譜法用以定量聚合物之共聚單體含量。

【0087】 以溶液狀態使用對於 ^1H 及 ^{13}C 分別在 400.15 及 100.62 MHz 下操作之 Bruker Advance III 400 NMR 光譜儀記錄定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 光譜。所有光譜均在 125°C 下使用氫氣(對於所有氣動裝置)使用 ^{13}C 最佳化之 10 mm 寬溫探頭記錄。大致 200 mg 材料連同乙醯基丙酮酸鉻(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 一起溶解於 3 ml 1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2) 中，產生鬆弛劑於溶劑中之 65 mM 溶液[1]。為確保均質溶液，在於加熱塊中製備初始樣品後，進一步在旋轉烘箱中加熱 NMR 管至少 1 小時。插入磁體中後，管在 10 Hz 下旋轉。此設置主要針對高解析度選擇且定量地為精確乙烯含量定量所需。採用標準單脈衝激發，無 NOE，使用最佳化之頂錐角、1 s 再循環延時及雙水準 WALTZ16 去耦流程[2,3]。每個光譜總共獲得 6144 (6k) 個瞬態。

【0088】 對定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 光譜處理、積分，且自積分測定相關定量特性。所有化學位移使用溶劑之化學位移在 30.00 ppm 下間接參照乙烯

嵌段 (EEE) 之中心亞甲基。甚至在此結構單元不存在時，此方法允許類似參照。

【0089】 觀測到對應於乙烯併入之特徵訊號{4}，且共聚單體分率就聚合物中之所有單體而言經計算為聚合物中之乙烯分率：

$$fE = (E / (P + E))$$

【0090】 使用 Wang 等人{5}之方法經由整合在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 光譜中跨越整個光譜區之多個訊號，來定量共聚單體分率。此方法出於其穩定性質及當需要時造成區位缺陷之存在的能力經選擇。略微調節積分區域以增加在遇到之共聚單體含量之整個範圍內的適用性。

【0091】 自莫耳分率計算共聚單體併入莫耳百分比：

$$E [\text{mol}\%] = 100 * fE$$

【0092】 自莫耳分率計算共聚單體併入重量百分比：

$$E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

【0093】 參考文獻：

- 1- Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475.
- 2- Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225.
- 3- Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128.
- 4- Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950.
- 5- Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157.

b) 耐壓

【0094】 根據 ISO 1167:2006 部分 1 及 2 量測耐壓。擠壓標稱尺寸為 $32 \times 3 \text{ mm}^2$ 之管子且將其剪成適用於測試之長度。

【0095】 將合適端蓋固定至管子且對管子內部施加靜水壓力，以便在管子上達成所需環應力水準。施加壓力後，量測標本損壞時之時間且視為管子之失效時間。根據 Iso 1167:2006 以水內部-水外部組態進行測試。

c) 丙烯共聚物-1 (PC-1) 之分子量分佈

【0096】 藉由凝膠滲透層析法 (GPC)，根據 ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003 及 ASTM D 6474-12，使用下式測定分子量平均值 (M_z 、 M_w 及 M_n)、由 $MWD = M_w/M_n$ (其中 M_n 為數目平均分子量且 M_w 為重量平均分子量) 描述之分子量分佈 (MWD)：

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (4)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (5)$$

【0097】 對於恆定洗提體積間隔 ΔV_i ，其中 A_i 及 M_i 分別為與洗提體積 V_i 相關之層析峰片面積及聚烯烴分子量 (M_w)，其中 N 等於積分限之間獲自層析圖之資料點數量。

【0098】 使用高溫 GPC 儀器，其配備有紅外 (IR) 偵測器 (來自 PolymerChar (Valencia, Spain) 之 IR4 或 IR5) 或來自 Agilent Technologies 之差示折射計 (RI)，配備有 3 $\times$ Agilent-PLgel Olexis 及 1 $\times$ Agilent-PLgel Olexis 保護管柱。作為溶劑及移動相，使用經 250 mg/L 2,6-二第三丁基-4-甲基-酚) 穩定之 1,2,4-三氯苯 (TCB)。在 160°C 下且在 1 mL/min 之恆定流動速率下操作層析系統。每次分析注射 200 μ L 樣品溶液。使用 Agilent Cirrus 軟體版本

3.3 或 PolymerChar GPC-IR 控制軟體進行資料收集。

【0099】 使用通用校準（根據 ISO 16014-2:2003），用在 0.5 kg/mol 至 11 500 kg/mol 範圍內之 19 窄 MWD 聚苯乙烯（PS）標準物校準管柱設置。在室溫下歷經數小時溶解 PS 標準物。藉由使用馬克霍溫克方程（Mark Houwink equation）及以下馬克霍溫克常數實現聚苯乙烯峰分子量至聚烯烴分子量之轉化：

$$K_{ps} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, a_{ps} = 0.655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, a_{PE} = 0.725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, a_{PP} = 0.725$$

【0100】 使用三階多項式擬合來擬合校準資料。

【0101】 以 0.5-1 mg/ml 之濃度範圍內製備所有樣品且針對 PP 在 160 °C 下在連續輕緩震盪下溶解 2.5 小時。

d) 熔體流動速率

【0102】 熔體流動速率（MFR）根據 ISO 1133 測定且以 g/10 min 為單位指示。

【0103】 MFR 為聚合物之流動性，且因此可加工性之指示。熔體流動速率越高，聚合物之黏度越低。在 230°C 溫度下且在 2.16 kg 負載下測定聚丙烯之 MFR₂。

e) F30 熔融強度及 V30 熔融延展性

【0104】 本文中所描述之測試遵循 ISO 16790:2005。使用根據 ISO 16790:2005 之圖 1 之設備。

【0105】 藉由文章「Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer

Melts」, M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, 第 36 卷, 第 925 頁至第 935 頁中所描述之方法測定應變硬化行為。該文獻之內容以引用的方式包括。藉由 Rheotens 設備 (Gottfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Germany 之產品) 分析聚合物之應變硬化行為, 其中藉由以既定加速度拉伸熔體股線而使其伸長。

【0106】 Rheotens 實驗模擬工業紡絲及擠壓方法。原則上, 將熔體壓製或擠壓貫穿圓模且將所得股線牽引出。記錄擠出物上之應力, 其隨熔融特性及量測參數 (尤其輸出及牽引速度之間的比, 其實際上為伸長率之量度) 而變。針對下文所呈現之結果, 用實驗室擠壓機 HAAKE Polylab 系統及具有圓柱形模具 ($L/D = 6.0/2.0$ mm) 之齒輪泵擠壓材料。為了量測 F30 熔融強度及 v30 熔融延展性, 藉由使擠壓聚合物之一部分旁通將在擠壓機離開 (=齒輪泵進入) 時的壓力設定成 30 巴。

【0107】 將齒輪泵預調節至 5 mm/s 之股線擠壓速率, 且熔融溫度設定成 200°C。模具與 Rheotens 輪之間的絲條長度為 80 mm。在實驗開始時, 將 Rheotens 輪之捲繞速度調節至擠壓聚合物股線 (張力為零) 之速度。隨後實驗藉由緩慢增加 Rheotens 輪之捲繞速度開始直至聚合物長絲斷裂。輪之加速度足夠小, 以使得在準穩定條件下量測張力。經下拉之熔融股線之加速度為 120 mm/sec^2 。Rheotens 與 PC 程式 EXTENS 組合操作。此為即時資料獲取程式, 其顯示且儲存張力及下拉速度之量測資料。其中聚合物股線破裂之 Rheotens 曲線 (力與滑輪旋轉速度) 之端點分別視為 F30 熔融強度及 v30 熔融延展性。

II-本發明及比較實施例

a) 本發明實施例

【0108】 在 Coperion ZSK 32MC 雙螺桿擠壓機中在 260°C 之熔融溫度下，使用 220 rpm 之螺桿速度及 75 kg/h 之擠壓機輸送量來製備本發明聚丙烯組成物 (IE1、IE2 及 IE3) 之組分 (A) 及組分 (B) 之所得混合物。如下設定溫度特徵：230-240-250-260°C。將組分 A (丙烯共聚物 (PC-1)) 饋入主要料斗中，且經由側進料器口饋入組分 B (長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物)。使用包含 3 個混合區之螺桿組態。隨後將獲自擠壓機之條帶冷卻下來且使用水下粒化機來粒化。

【0109】 組分 (A) 為由 Borealis 商品化且 MFR₂ 為 0.25 g/10 min 且密度為 905 kg/m³ 之丙烯無規共聚物級 RA130E。

【0110】 藉由以下方式製備組分 (B)：在熔融混合步驟之前，在具有槳式攪拌器之水平混合器中在 65°C 溫度下預混合 0.4 重量份 (ppw) 之第三丁基過氧基異丙基碳酸酯 (tert-butylperoxy isopropyl carbonate) (trigonox®BPIC-C75) /100 重量份丙烯無規共聚物級 RA130E 粉末，及 1.5 重量份 (ppw) 丁二烯 (BD) /100 重量份丙烯無規共聚物級 RA130E 粉末，維持 15 分鐘之平均滯留時間。在惰性氛圍下將預混合物轉移至具有 60 mm 之筒管直徑及 48 之 L/D 比、配備有高強度混合螺桿、具有三個捏合區及兩步脫氣設置之 Theyson TSK60 型同向旋轉雙螺桿擠壓機中。選擇在進料區中初始溫度 T1 = 240°C，在最後捏合區中最高溫度 T2 = 280°C 且在模具區中最終溫度 T3 = 230°C (所有溫度均定義為筒管溫度) 之熔融溫度特徵。在 225 kg/h 之輸送量下，將螺桿速度設定在 350 rpm 下。

【0111】 在熔融混合步驟之後，在水浴中在固化段線之後在水下粒化

機中在 40°C 之水溫下粒化所得聚合物熔體。

b) 比較實施例

【0112】 比較實施例 (CE1) 為由 Borealis 商品化之丙烯無規共聚物級 RA130E。

表 1：本發明聚丙烯組成物 (IE1、IE2 及 IE3) 及比較實施例 (CE1) 之特徵化

實施例	組分 A (wt%)	組分 B (wt%)	耐壓 (h), 95°C, 5MPa	F30 (cN)	v30 (mm/s)
CE1	100	0	264	58.4	167
IE1	95	5	828	39.5	202
IE2	90	10	476	42.8	215
IE3	80	20	396	49.4	225

【0113】 即使比較實施例 (CE1) 符合壓力管之要求，但自表 1 可得出與比較實施例相比，本發明聚丙烯組成物存在進一步改良之耐壓。亦可得出與比較實施例 CE1 相比，本發明實施例存在更高之 v30 熔融延展性。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：105131285

※ 申請日：105/09/29

※IPC 分類：

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

F16L 59/02 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

B29L 23/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有改良之耐壓的聚丙烯管

POLYPROPYLENE PIPES WITH IMPROVED PRESSURE RESISTANCE

【中文】

本發明係關於一種適用於壓力管應用之聚丙烯組成物，其包含為丙烯共聚物之組分 A、為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之組分 B。

【英文】

The invention relates to a polypropylene composition comprising a component A being a propylene copolymer, a component B being a long-chain branched propylene homopolymer or copolymer suitable for pressure pipe applications.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【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，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有改良之耐壓的聚丙烯管

POLYPROPYLENE PIPES WITH IMPROVED PRESSURE RESISTANCE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚丙烯組成物，其包含為丙烯共聚物之組分 A 及為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物之組分 B。本發明亦係關於聚丙烯組成物用於製造管子之用途以及包含此類聚丙烯組成物之管子。

【先前技術】

【0002】 聚合物材料通常用於管子應用目的，諸如流體輸送，例如水或天然。經輸送流體之溫度一般在約 0°C 至約 70°C 範圍內。由聚合物材料組成之管子一般由聚烯烴、通常聚乙烯或聚丙烯組成。在如例如熱水輸送之高溫應用中，由聚烯烴組成之管子必須能夠經受高的溫度及壓力以便確保長的壽命期。與其他聚烯烴相比，聚丙烯具有良好之耐熱特性，此使得其成為用於熱水、壓力及工業管應用之適合材料。對於進行中之聚丙烯管市場成長，在此類型應用中連續改良聚丙烯為必不可少的條件。針對壓力管應用而擴展聚丙烯之機械特性，諸如耐溫及耐壓效能，為此成長之關鍵元素。聚丙烯中之其他機械特性，諸如硬度、韌性及抗壓強度一般藉由使聚丙烯與具有應變硬化行為之丙烯聚合物摻合來改良。具有應變硬化行為之丙烯聚合物一般與具有存在於其聚合物主鏈中之長鏈分枝相關。

【0003】 EP1382638 (以 BOREALIS 股份有限公司之名義申請) 描述一種具有改良之硬度與韌性之比的聚丙烯組成物，其包含包括丙烯均聚物

或共聚物之組分 A、包含具有應變硬化行為之丙烯聚合物之組分 B，及包含 β -成核劑之組分 C。組分 B 中所包含之具有應變硬化行為之丙烯聚合物在其聚合物主鏈中呈現長鏈分枝。然而，EP1382638 在包含此類組成物之管子中不涉及耐壓效能之改良。另外，在聚丙烯組成物中使用 β -成核劑使得聚丙烯組成物、其可加工性及其應用更複雜且具有更高的成本。

【0004】 EP1301343（以 BOREALIS 股份有限公司名義之申請）描述具有改良之抗壓強度之單層及多層發泡管。此類發泡管包含聚丙烯摻合物，該聚丙烯摻合物包含選自在其聚合物主鏈中具有長鏈分枝之經改質丙烯聚合物之組分 A、選自丙烯均聚物及共聚物之化合物 B 及視情況成核劑。雖然 EP1301343 描述了包含在其聚合物主鏈中具有長鏈分枝之經改質丙烯聚合物的聚合物摻合物，但未提到改良包含此類聚丙烯摻合物之管子之耐壓。EP1301343 中所描述之聚丙烯摻合物之主要限制為此類摻合物之應用僅針對發泡管而描述。

【0005】 因而，仍然需要一種聚丙烯組成物，其具有耐熱及耐壓，因此適用於製品在高的溫度及壓力下使用之應用。

【發明內容】

【0006】 上述缺點現已藉由提供一種聚丙烯組成物而得到解決，該聚丙烯組成物包含：

a) 組分 A，其為丙烯共聚物-1（PC-1），如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C 下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂ 在 0.05 至 0.5 g/10 min 範圍內，

及

b) 組分 B，其為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物，如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C 下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂ 在 0.5 至 10 g/10 min 範圍內，

其特徵在於此類組成物具有

c) 在 150 至 250 cN 範圍內之 v30 熔融延展性，其中 v30 熔融延展性根據 ISO 16790:2005 量測，

d) 當根據 ISO 1167 自由此類組成物組成且其中此類組成物不經 β -成核之管子樣品量測時，5 MPa 應力水準下 95°C 下至少 350 h 之耐壓。

【0007】 根據本發明之聚丙烯組成物藉由保持其他特性(諸如對變形之耐性及高水準上之衝擊強度)來改良管子之耐壓特性。

【0008】 根據本發明之聚丙烯組成物之額外優勢為在此類本發明組成物中缺乏 β -成核劑。一般而言， β -成核劑昂貴且其中一些傾向於將某一顏色添加至添加其之聚丙烯組成物中。因此具有非 β -成核之聚丙烯組成物允許節省成本且防止由 β -成核劑造成之非所要著色。另外，由於本發明聚丙烯組成物變得對製程參數變化形式不太敏感，因此 β -成核劑在本發明聚丙烯組成物中之缺乏增加了在製備製品(例如管子)期間此類本發明組成物之加工範圍。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 本發明提供一種聚丙烯組成物，其包含：

a) 組分 A，其為丙烯共聚物-1 (PC-1)，如根據 ISO 1133 所量測，如在

230°C下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂在 0.05 到 0.5 g/10 min 範圍內，

及

b) 組分 B，其為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物，如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂在 0.5 至 10 g/10 min 範圍內，

其特徵在於此類組成物具有

c) 在 150 至 250 cN 範圍內之 v30 熔融延展性，其中 v30 熔融延展性根據 ISO 16790:2005 量測，

d) 當根據 ISO 1167 自由此類組成物組成之管子樣品量測時，5 MPa 應力水準下 95°C下至少 350 h 之耐壓

且其中此類組成物不經 β -成核。

【0010】 根據本發明，表述「丙烯均聚物」係關於實質上由亦即至少 99.0 wt%、更佳至少 99.5 wt%、再更佳至少 99.8 wt%如至少 99.9 wt%之丙烯單元組成之聚丙烯。在另一具體實例中，僅丙烯單元可偵測，亦即僅丙烯已經聚合。

【0011】 根據本發明，表述「丙烯共聚物」係關於包含衍生自丙烯及至少一種選自乙烯及 C₄-C₂₀ α 烯烴、較佳乙烯或至少一種 C₄-C₁₂ α 烯烴之共聚單體之單元的共聚物。因此，丙烯共聚物包含衍生自丙烯及至少一種選自由以下組成之群的線性或分枝共聚單體之單元：乙烯、C₄ α -烯烴、C₅ α -烯烴、C₆ α -烯烴、C₇ α -烯烴、C₈ α -烯烴、C₉ α -烯烴及 C₁₀ α -烯烴。更佳地，丙烯共聚物包含衍生自丙烯及至少一種共聚單體之單元，該共聚單體

申請專利範圍

1. 一種聚丙烯組成物，其包含：
 - a) 組分 A，其為丙烯共聚物-1 (PC-1)，如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C 下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂ 在 0.05 至 0.5 g/10 min 範圍內，
及
 - b) 組分 B，其為長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物，如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C 下在 2.16 kg 負載下所量測，熔體流動速率 MFR₂ 在 0.5 至 10 g/10 min 範圍內，
其特徵在於該組成物具有
 - c) 在 150 至 250 mm/s 範圍內之 v30 熔融延展性，其中該 v30 熔融延展性根據 ISO 16790:2005 進行量測，
 - d) 當根據 ISO 1167 自由該組成物組成之管子樣品量測時，5 MPa 應力水準下 95°C 下至少 350 h 之耐壓
且其中該組成物不經 β -成核。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚丙烯組成物，其特徵在於該組成物之 F30 熔融強度在 30 至 60 cN 範圍內，其中該 F30 熔融強度根據 ISO 16790:2005 進行量測。
3. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於
 - a) 該丙烯共聚物-1 (PC-1) 具有選自乙烯或 C₄-C₂₀ α -烯烴及其任何組合之共聚單體

及/或

b) 用於製備該長鏈分枝丙烯共聚物之丙烯聚合物在該共聚物中具有選自乙烯或 C_4 - C_{20} α -烯烴及其任何組合之共聚單體。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於

a) 該丙烯共聚物-1 (PC-1) 之共聚單體含量在 5.0 至 8.0 mol% 範圍內

及/或

b) 用於製備該長鏈分枝丙烯共聚物之該丙烯聚合物在該共聚物中之共聚單體含量在 3.7 至 7.3 mol% 範圍內。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於

a) 為丙烯無規共聚物之該丙烯共聚物-1 (PC-1) 包含至少兩個部分：

i. 高分子量部分 (HMWF)，其熔體流動速率 MFR_2 (230°C) 在 0.005 至 0.15 g/10 min 範圍內

及

ii. 低分子量部分 (LMWF)，其熔體流動速率 MFR_2 (230°C) 在 0.006 至 5.0 g/10 min 範圍內

及/或

b) 該長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物具有

i. 200 至 275 mm/s 範圍內之 v_{30} 熔融延展性，其中該 v_{30} 熔融延展性根據 ISO 16790:2005 進行量測

及

- ii. 18 至 50 cN 範圍內之 F30 熔融強度，其中該 F30 熔融強度根據 ISO 16790:2005 進行量測。
- 6. 如申請專利範圍第 5 項之聚丙烯組成物，其特徵在於為丙烯無規共聚物之該丙烯共聚物-1 (PC-1) 具有：
 - a) 在該高分子量部分 (HMWF) 中 4.0 至 7.5 mol% 範圍內之共聚單體含量
及
 - b) 在該低分子量部分 (LMWF) 中 0 至 10.0 mol% 範圍內之共聚單體含量。
- 7. 如申請專利範圍第 6 項之聚丙烯組成物，其特徵在於該高分子量部分 (HMWF) 與該低分子量部分 (LMWF) 之間的重量比為 65/35 至 35/65。
- 8. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於該丙烯共聚物-1 (PC-1) 之分子量分佈在 6.0 至 15.0 範圍內。
- 9. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於該聚丙烯組成物包含：
 - a) 99.0 至 70.0 wt% 之組分 A 及
 - b) 1.0 至 30.0 wt% 之組分 B，以上者按組分 A 與組分 B 之組含量計。
- 10. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在於如根據 ISO 1133 所量測，如在 230°C 下在 2.16kg 負載下所量測，該聚丙烯組成物之熔體流動速率 MFR₂ 在 0.05 至 0.5 g/10 min 範圍內。
- 11. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之聚丙烯組成物，其特徵在

於該長鏈分枝丙烯均聚物或共聚物可藉由以下方式獲得：在 20 至 100 °C 溫度下使該丙烯聚合物與熱分解自由基形成劑及視情況與至少一種官能性不飽和化合物混合至少 2 分鐘，以形成預混合物質，且在熔融混合裝置中在 180 至 300°C 範圍內之筒管溫度下熔融混合該預混合物質。

12. 一種擠壓製品，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之聚丙烯組成物。
13. 一種管子，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之聚丙烯組成物。
14. 如申請專利範圍第 13 項之管子，其特徵在於該管為單層管或多層管，其中該多層管之至少一個層包含如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之聚丙烯組成物。
15. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之管子，其特徵在於該管在 5 MPa 應力水準下且在 95°C 溫度下根據 ISO 1167 量測之壓力測試效能為至少 350 h。
16. 一種用於製備根據申請專利範圍第 13 項至第 15 項中任一項之管子的方法，其包含以下步驟：
 - a) 使用機械混合手段混合包含組分 A、組分 B 及視情況選用之添加劑之聚丙烯組成物
 - 及
 - b) 將該聚合物擠成管子形式。
17. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之聚丙烯組成物之用

途，其用於製造單層管或多層管之至少一個層。