

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：93124531

※ 申請日期：93/08/16

※IPC 分類：C08L23/10

一、發明名稱：(中文/英文)

丙烯系聚合物及其用途

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司

MITSUI CHEMICALS INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

中西宏幸 / NAKANISHI Hiroyuki

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi, 1-Chome, Minato-ku, Tokyo 105-7117 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

木村孝志 / KIMURA Takashi

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003/08/22；2003-298417

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於丙烯系聚合物及含有該聚合物之樹脂組合物，以及由該等所形成之片材及熱成形體。

【先前技術】

聚丙烯片材係因具有高剛性、高耐熱性及回收性等特性，因此廣泛用於以食品容器為首之產業材料、醫藥品等之各種包裝材料。

近年，片材製品係之現狀係隨著對環境保護、輕量化及降低成本等方面開始，薄化、降低填充量、或發泡化等各種檢討之發展，因而要求其材料性可更進一步高剛性化。

改進片材剛性之方法，已知有使用提高整規中間五價元素（isotacticmesopentad）分率之聚丙烯樹脂之方法及使用添加了造核劑之聚丙烯樹脂組合物之方法等（例如，參照日本專利特開平 7-33920 號、特開 2001-089122 號）。

然而，上述方法係間接使熔點增高，結果使得熱成形中，片材之預熱時間延長，而給予生產性不良之影響。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種具有優良剛性及耐熱性，並具有優良熱成形性之聚丙烯樹脂，以及由該樹脂所形成之片材及熱成形體。

本發明人等為解決上述問題而進行深入研究關於聚丙烯樹脂，結果發現，整合特定範圍之共聚單體含量、特定範圍之熔體流動速率、特定之分子量分佈以及特定之立體

規則性之丙烯系聚合物所構成之片材，以及含有特定量之該丙烯系聚合物及聚乙烯之聚丙烯樹脂組合物，具有極好之剛性及耐熱性，而熱成形性亦佳，且由該片材所製得之熱成形體之剛性及耐熱性均較習知之熱成形體有著極大之改善，從而完成本發明。

亦即，本發明係關於下述丙烯系聚合物(A)、(A')及(A'')，含有上述聚合物之樹脂組合物(B)[以下之說明中，(A)、(A')、(A'')、(B)統稱為聚丙烯樹脂]、以及由該等所形成之片材及熱成形體(C1)及(C2)。

(A)為丙烯、與乙烯或碳數4~20之 α -烯烴之丙烯共聚物，係同時滿足下述條件[1]~[4]。

[1]由乙烯或碳數4~20之 α -烯烴所衍生之構成單元之含量在0.1~2.0mol%之範圍內；

[2]熔體流動速率(230℃，負重2.16kg)為0.1~5.0g/10分鐘；

[3]用GPC法所測量之 M_w/M_n 為5.0~20；

[4]由 ^{13}C -NMR光譜中 P_{mmmm} 及 P_w 之吸收強度，利用下式(Eq-1)求得立體規則性指標 $[M_s]$ 之值為0.960~0.990之範圍，

$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w]} \quad \dots \dots (\text{Eq-1})$$

(式中， $[P_{mmmm}]$ 表示來自5個連續丙烯單元所整規(isotactic)鍵結部位中，第3個單元之甲基之吸收強度， $[P_w]$ 表示來自丙烯單元之甲基之吸收強度。)

(A') 為上述丙烯系聚合物(A)，係由 DSC 所測得之熔點為 150.0~163.0℃，230℃ 之熔融張力為 80~180mN 之丙烯系聚合物。[以下之說明中，此二條件分別稱為條件[5]及條件[6]。]

(A'') 為上述丙烯系聚合物(A')，係按照 ASTM-D-882 之標準，所測量厚度為 0.6mm 之片材的拉伸彈性率為 1500~1900MPa 之丙烯系聚合物。[以下之說明中，此條件稱為條件[7]。]

(B) 為由 70~98 重量%之上述丙烯系聚合物(A)、(A') 及 (A'')，以及 2~30 重量%之不同於該丙烯系聚合物之聚合物(Q)所構成之聚丙烯樹脂組合物。

(C1) 為由上述聚丙烯樹脂(A)、(A') 及 (A'') 所形成之聚丙烯片材，或由該片材熱成形所得到之成形體。

(C2) 為由上述聚丙烯樹脂組合物(B)所形成之聚丙烯片材，或由該片材熱成形得到之成形體。

由本發明之丙烯系聚合物或樹脂組合物所形成之片材，具有優良之剛性、耐熱性及熱成形性，適合使用作為熱成形製品之材料。

【實施方式】

本發明之聚丙烯樹脂係丙烯系聚合物(A)以至含有該丙烯系聚合物(A)之樹脂組合物(B)。

本發明之丙烯系聚合物(A)為含有以丙烯為構成單元之聚合物，係丙烯、與乙烯或碳數 4~20 之 α -烯烴之共聚物。此處之碳數 4~20 之 α -烯烴，可舉出有 1-丁烯、1-戊烯、

1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。其中，較佳為乙烯或碳數 4~10 之 α -烯烴。聚丙烯樹脂中，該等 α -烯烴所衍生之構成單元之含量，為 0.1~2.0mol%，較佳為 0.2~0.8mol%。

本發明之丙烯系聚合物之熔體流動速率 (MFR) 係 0.1~5.0g/10 分鐘，較佳為 0.3~1.0g/10 分鐘。因 MFR 在此範圍內，故片材成形時之擠出性佳。

接著，本發明之丙烯系聚合物 (A) 之由 GPC 法所測量之 M_w/M_n 為 5.0~20，較佳為 7.0~14。 M_w/M_n 為表示分子量分佈之指標，當該值在上述範圍內時，聚合物具有較廣泛之分子量分佈，因而熔融張力高，熱成形時之下引性 (drawdown) 良好。

由本發明之丙烯系聚合物 (A) 之 ^{13}C -NMR 光譜中之 Pmmmm 及 Pw 吸收強度，利用下述式 (Eq-1) 所求得之立體規則性指標 $[M_s]$ 之值為 0.960~0.990，較佳為 0.970~0.990。在該範圍內即可獲得高剛性、高耐熱性之片材及熱成形體。

$$[M_s] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots \dots (\text{Eq-1})$$

且在上述式 (Eq-1) 中，[Pmmmm] 表示來自 5 個連續丙烯單元所整規 (isotactic) 鍵結部位中，第 3 個單元之甲基之吸收強度，[Pw] 表示來自丙烯單元之甲基之吸收強度。

本發明之丙烯系聚合物 (A) 之較佳態樣，係由 DSC 所測得之熔點 (T_m) 為 150~163℃，較佳為 157~162℃ (條件

[5])。因習知所用之聚丙烯片材之 T_m 為 163°C 左右，所以熱成形時，片材預熱時間不會長於習知技術。

又，本發明之丙烯系聚合物(A)之另一較佳態樣，係 230°C 時之熔融張力為 $80\sim 180\text{mN}$ ，較佳為 $90\sim 180\text{mN}$ (條件[6])。當熔融張力在該範圍內時，熱成形時之片材下引小，且深拉延性(deep drawability)良好。

本發明之丙烯系聚合物(A)除上述熔點及熔融張力之條件[5]及[6]外，還具有根據 ASTM-D-882 之標準(拉伸速度為 10mm/min)所測得之厚度為 0.6mm 之片材之拉伸彈性率為 $1500\sim 1900\text{MPa}$ ，較佳為 $1600\sim 1900\text{MPa}$ 之特性(條件[7])。當在該範圍時，可有效地得到高剛性、高耐熱性之片材及熱成形體。

上述滿足乙烯或碳數 $4\sim 20$ 之 α -烯烴之含量、MFR、 M_w/M_n 、 $[M_5]$ 、 T_m 等條件之丙烯系聚合物，係可使用載體型鈦系觸媒，例如鎂載體型鈦系觸媒，使丙烯與上述單體之共聚合以兩階段以上之多段聚合方式進行而製得。

鎂載體型鈦系觸媒可舉出有包括例如含有鎂、鈦、鹵素及電子供應體(donor)之固體狀鈦系觸媒成分、與含有有機金屬化合物與電子供應體之觸媒等。

丙烯系聚合物之立體規則性受到電子供應體種類之影響很大，可得到高立體規則性之電子供應體係以有機矽化合物為佳，控制聚合時之立體障礙化之單體插入方向，以提高立體規則性。

本發明所用之有機矽化合物，係如下述一般式(I)所示。



在上述一般式(I)中，n 為 1、2 或 3，當 n 為 1 時， R^a 為二級或三級之烴基；當 n 為 2 或 3 時，至少 1 個 R^a 為二級或三級之烴基； R^a 既可相同，亦可相異； R^b 為碳數 1~4 之烴基；4-n 為 2 或 3 時， R^b 可相同，亦可相異。

當 n 為 1 時，上述一般式(I)所示之有機矽化合物可例舉有：環戊基三甲氧基矽烷、2-甲基環戊基三甲氧基矽烷、2,3-二甲基環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、2-降冰片烷基三甲氧基矽烷、2-降冰片烷基三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷類。

當上述一般式(I)中之 n 為 2 時，可例舉有：二環戊基二乙氧基矽烷、第三丁基甲基二甲氧基矽烷、第三丁基甲基二乙氧基矽烷、第三戊基甲基二乙氧基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、環己基甲基二乙氧基矽烷、2-降冰片烷基甲基二甲氧基矽烷等二烷氧基矽烷類。

當上述一般式(I)中之 n 為 3 時，可列舉有：三環戊基甲氧基矽烷、三環戊基乙氧基矽烷、二環戊基甲基甲氧基矽烷、二環戊基乙基甲氧基矽烷、二環戊基甲基乙氧基矽烷、環戊基二甲基甲氧基矽烷、環戊基二乙基甲氧基矽烷、環戊基二甲基乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷等單烷氧基矽烷類等。

其中，較佳為二甲氧基矽烷類，具體言之，較佳為二環

戊基二甲氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽烷、二(2-甲基環戊基)二甲氧基矽烷、二(3-甲基環戊基)二甲氧基矽烷、二第三戊基甲氧基矽烷。

多段聚合係指例如在前段聚合中，製造相對較高分子量之聚丙烯，而在後段聚合中，製造相對較低分子量之聚丙烯，以擴展分子量分佈之聚合方法。

具體而言，當採用兩段聚合時，在第一階段中，使極限黏度 $[\eta_{1st}]$ 為 $3.0\sim 4.5\text{dl/g}$ ，較佳為 $3.5\sim 4.5\text{dl/g}$ 之聚丙烯，在最終所得聚丙烯中之含量達到 $10\sim 60$ 重量%之量來製造，然後，在第二階段中，使極限黏度 $[\eta_{2nd}]$ 為 $0.1\sim 5\text{dl/g}$ ，較佳為 $0.3\sim 3\text{dl/g}$ 之聚丙烯，在最終所得聚丙烯中之含量達到 $90\sim 40$ 重量%之量來製造。在此情況下，在全段或任一段中進行共聚合。

如上所述，當前段聚合而得之聚丙烯之極限黏度 $[\eta_{1st}]$ 為上述範圍內時，可抑制白點(丙烯塊狀物等)之發生量，而能得到外觀良好之片材或熱成形體。

本發明中，還可將上述丙烯系聚合物(A)~(A'')與不同於該聚合物之其他聚合物(Q)組合。亦即，既可單獨使用上述之丙烯系聚合物(A)~(A'')，也可在混合有聚合物(Q)之樹脂組合物之態樣下使用[以下稱此類樹脂組合物為聚丙烯樹脂組合物(B)]。

本發明之聚丙烯樹脂組合物(B)係上述丙烯系聚合物(A)~(A'')與聚合物(Q)之樹脂組合物，其構成比例係該聚丙烯系聚合物為 $70\sim 98$ 重量%，較佳為 $80\sim 90$ 重量%，聚合

物(Q)為 2~30 重量%，較佳為 10~20 重量%。由於處於該混合比率範圍之樹脂組合物，在熱成形性中之下引性可進一步提高，其結果係可擴展片材之寬度等，在提高生產性之同時也提高了耐衝擊性，因此較佳。

聚合物(Q)可舉出有：聚乙烯；聚-1-丁烯、聚異丁烯、聚-1-戊烯、聚甲基-1-戊烯等聚 α -烯烴；丙烯含量小於75重量%之乙烯·丙烯共聚物、乙烯·1-丁烯共聚物、丙烯含量小於75重量%之丙烯·1-丁烯共聚物等乙烯或 α -烯烴· α -烯烴共聚物；丙烯含量小於75重量%之乙烯·丙烯·5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物等乙烯或 α -烯烴· α -烯烴·二烯單體之共聚物；苯乙烯·丁二烯無規共聚物等乙烯單體·二烯單體之無規共聚物；苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物等乙烯單體·二烯單體·乙烯單體之嵌段共聚物；氫化(苯乙烯·丁二烯無規共聚物)等氫化(乙烯單體·二烯單體無規共聚物)；氫化(苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物)等氫化(乙烯單體·二烯單體·乙烯單體嵌段共聚物)等。

在該等聚合物(Q)中，較佳為聚乙烯。可用之聚乙烯為MFR(190℃，負重 2.16kg)為 0.1~10g/10分鐘，較佳為 0.1~5g/10分鐘之聚乙烯。具體而言，可適合使用高壓法所製造之具有長鏈分支之低密度聚乙烯、具有直鏈狀分子構造之低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、或該等兩種以上之混合物。

當聚合物(Q)使用除聚乙烯之外之樹脂或橡膠時，其添加量係隨所添加樹脂之種類及橡膠之種類而異，在無損於

上述本發明之目的之範圍內，通常在上述丙烯系聚合物(A)~(A'')中之含量約在10重量%以下。

又，在以本發明之聚丙烯樹脂為原料加工成形為片材(C1)或(C2)時，在不超出本發明之目的之範圍內，還可添加填充材料。填充材料可例舉有：滑石、碳酸鈣、黏土、雲母、玻璃纖維、玻璃片、玻璃珠、矽酸鈣、二氧化矽、矽藻土、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、浮石粉、浮石球、氫氧化鋁、氫氧化鎂、鹼性碳酸鎂、白雲石、硫酸鈣、鈦酸鉀、硫酸鋇、亞硫酸鈣、蒙脫石、膨潤土、石墨、鋁粉、硫化鋁、硼纖維、碳化矽纖維、聚酯纖維及聚醯胺纖維等。

填充材料之添加量隨所添加之填充材料之種類而不同，在無損於上述本發明之目的之範圍內，通常在丙烯系聚合物或樹脂組合物中之含量約在30重量%以下。

而且，在以本發明之丙烯系聚合物或其樹脂組合物為原料加工成形為片材(C1)或(C2)時，在不超出本發明之目的之範圍內，還可添加抗氧化劑、紫外線吸收劑、金屬皂類、鹽酸吸收劑等穩定劑、滑劑、難燃劑、抗靜電劑、發泡劑等添加劑。

添加劑之添加量隨添加劑之種類而不同，在無損於上述本發明之目的之範圍內，通常在丙烯系聚合物(A)~(A'')或樹脂組合物(B)中之含量約在3重量%以下。

由具有上述物性及組成之丙烯系聚合物或樹脂組合物所形成之片材，係剛性，耐熱性提升之同時，熱成形性也變佳。通常供給於擠出機之丙烯系聚合物及樹脂組合物，

係將樹脂溫度調整到 170~280℃ (較佳為 200~250℃)，由裝配在擠出機前端之 T 形模具擠出，一邊利用溫度調整到 30℃ 以上 (較佳為 60~90℃) 之冷卻輥冷卻，一邊拉伸。拉伸速度為 0.2~10m/分，通過冷卻輥之片材厚度以達到 0.1~10mm 為佳。另外，本發明還包括以上述丙烯系聚合物及上述聚丙烯樹脂組合物之混合物為原料之丙烯片材。

上述聚丙烯片材係包括未延伸片材、多層片材、單軸及雙軸延伸片材。進行拉伸之方法可舉出有拉幅式逐步雙軸延伸法及藉由管式之同步雙軸延伸法。

當上述聚丙烯片材為多層片材時，對各層構造並無限定，即使僅含有一層本發明之丙烯系聚合物及樹脂組合物所形成之層，熱成形性即可變佳。多層片材可例舉有：於芯 (core) 層使用本發明之聚丙烯樹脂及樹脂組合物，於皮 (skin) 層使用低熔點之無規 PP，使熱密封性得到改善者、或於最內層使用乙烯·乙烯醇樹脂等阻氣性樹脂之高性能片材等。

由於上述聚丙烯片材在真空成形及壓空成形等熱成形中，下引小且加熱時間短，因此生產性良好。所得到之熱成形體可廣泛用於以食品容器為首之產業材料、醫藥品等之各種包裝材料。

接著根據實施例詳細說明本發明，但本發明不受限於該等實施例。實施例中之物性測量方法如下所述。

1) 熔體流動速率 (MFR)

按照 ASTM-D1238 之標準，在 230℃、負重 2.16kg 下進

行測量。

2) 熔融張力

使用東洋精機公司製 CAPILOGRAPH 1C，將在 230℃、15mm/分條件下擠出之線料以 15m/分之速度拉伸時之張力作爲熔融張力測量之。

毛細管形狀：L=8mm，D=2.095mm

3) M_w 及 M_n

利用 GPC 法在下述條件下進行測量。

裝置：Waters 公司製 150Cvtype；樣品濃度：7.5mg/4ml；

管柱：昭和電工(股)製 Shodex AD-806ms；

測量溫度：135℃；溶劑：鄰二氯苯，按聚苯乙烯換算。

4) 極限黏度 $[\eta]$

在 135℃ 之四氫化萘溶劑中測量。

5) 整規中間五價元素分率 ($[M_5]$)

由 ^{13}C -NMR 光譜中 Pmmmm 及 Pw 之吸收強度，利用上述式(Eq-1)決定。但是，峰歸屬係按照 Polymer, 1993, Vol134, No14, 3129-3131 進行。

6) 熔點

以使用 DSC 在 10℃/分鐘之升溫速度下的熔融熱量之峰爲熔點。

7) 拉伸彈性率

按照 ASTM-D-882 之標準，在如下條件下測量。

試片形狀：1 號型(厚度 0.6mm)，鏈距：100mm，拉伸速度：10mm/分鐘。

8) 杜邦衝擊強度

片材厚度：0.6mm，落錘尖端徑：1/2 英吋 ϕ ，承擊口徑：
1/2 英吋 ϕ ，溫度：23℃

9) 負重-變形溫度

按照 ASTM-D-648 之標準測量。負重：0.45Mpa。

10) 熱成形性(回縮時間及 30mm 拉伸時間)

由片材成形機成形之片材，在熱成形之預熱步驟中，如圖 1 所示地發生變化。首先，將兩端固定之片材，因上下加熱器之加熱發生熱膨脹，形成不定形之褶皺(步驟 1)。進而因軟化及熱膨脹發生下垂(步驟 2)，當片材整體達到熔點附近時，因殘餘應力而收縮，產生暫時回縮(步驟 3)。再加熱後，片材完全熔融，因自身重量發生下引(步驟 4)。通常在步驟 3~4 之間，將片材送至模具上，利用真空吸收等予以成形。在本發明中，步驟 3 之回縮時間越短、越難以發生下引之片材之熱成形性越好。

使用淺野製作所製造之真空壓空成形機，在下述條件下測量至該回縮發生之時間與回縮後下垂達 30mm 之時間。

上下加熱器溫度：350℃；上下加熱器間距：200mm；片材尺寸：350×350mm；片材厚度：0.6mm。

(實施例 1)

作為丙烯系聚合物，係利用以二環戊基二甲氧基矽烷為電子供應體之載體型鈦系觸媒(高立體規則性觸媒)，將乙烯構成單元之含量為 0.6mol% 之無規共聚合，藉由兩段聚合調製成極限黏度 $[\eta]$ 為 4.3dl/g 之高分子量體為 52 重量

%、極限黏度 $[\eta]$ 為 2.1dl/g 之低分子量體為48重量%之量，使用將分子量分佈擴大之丙烯·乙烯共聚物，相對於該共聚物100重量%，配合0.1重量份之為酚系抗氧化劑的四[亞甲基-3(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]甲烷(齊巴思潘夏利提化學(股)製)、0.1重量份之為磷系抗氧化劑的2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸鹽(旭電化工業(股)製)、0.02重量份之為內酯系抗氧化劑的3-羥基-5,7-第三丁基-呋喃-2-酮與鄰二甲苯之反應生成物(齊巴思潘夏利提化學(股)製)、以及0.1重量份之為中和劑的硬脂酸鈣(日本油脂(股)製)，再使用單軸擠出機，在樹脂溫度 230°C 下進行熔融混練並製造成顆粒。所得顆粒之所測量之物性示於表1。

將上述所得顆粒供給於片材成形機，將樹脂溫度調至 270°C ，由T形模具擠出，使用溫度保持為 80°C 之冷卻輥，以 1.2m/分鐘 之拉伸速度加工成形厚度 0.6mm 之片材。對所得片材之機械物性及熱成形性進行評估，結果示於表1。
(實施例2)

除使用以二環戊基二甲氧基矽烷為電子供應體之載體型鈦系觸媒，將乙烯構成單元之含量為 $0.4\text{mol}\%$ 之無規共聚合，藉由兩段聚合調製成極限黏度 $[\eta]$ 為 4.3dl/g 之高分子量體為51重量%、極限黏度 $[\eta]$ 為 2.2dl/g 之低分子量體為49重量%之量，將分子量分佈擴大之丙烯·乙烯共聚物取代實施例1所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例1一樣。結果一併示於表1。

(實施例 3)

除使用以二環戊基二甲氧基矽烷為電子供應體之載體型鈦系觸媒，將乙烯構成單元之含量為 0.8mol% 之無規共聚合，藉由兩段聚合調製成極限黏度 $[\eta]$ 為 4.2dl/g 之高分子量體為 51 重量%、極限黏度 $[\eta]$ 為 2.2dl/g 之低分子量體為 49 重量%之量，將分子量分佈擴大之丙烯·乙烯共聚物代替實施例 1 所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。結果一併示於表 1。

(實施例 4)

除使用由與實施例 1 相同之丙烯系聚合物 80 重量%、在 190℃、2.16kg 負重下測得之 MFR 為 0.35g/10 分鐘之高壓法低密度聚乙烯(三井化學(股)製 MIRASON 102)15 重量%、及在同樣條件下測得之 MFR 為 0.32g/10 分鐘之高密度聚乙烯(三井化學(股)製 HI-ZEX 5202B)5 重量%所構成之樹脂組合物代替實施例 1 所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。結果一併示於表 1。

(實施例 5)

除使用由與實施例 1 相同之丙烯系聚合物 85 重量%、與實施例 4 相同之高密度聚乙烯 15 重量%所構成之樹脂組合物代替實施例 1 所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。結果一併示於表 1。

(比較例 1)

除使用以環己基甲基二甲氧基矽烷為電子供應體之載體型鈦系觸媒(中立體規則性觸媒)，藉由兩段聚合調製成

極限黏度 $[\eta]$ 為 3.7dl/g 之高分子量體為 50 重量%、極限黏度 $[\eta]$ 為 2.6dl/g 之低分子量體為 50 重量%之量，將分子量分佈擴大之丙烯單獨聚合物代替實施例 1 所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。該聚合物相當於習知使用之材料。結果一併示於表 1。

(比較例 2)

除使用以二環戊基二甲氧基矽烷為電子供應體之載體型鈦系觸媒，藉由兩段聚合調製成極限黏度 $[\eta]$ 為 4.3dl/g 之高分子量體為 52 重量%、極限黏度 $[\eta]$ 為 1.9dl/g 之低分子量體為 48 重量%之量，將分子量分佈擴大之丙烯單獨聚合物代替實施例 1 所用之丙烯系聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。結果一併示於表 1。

(比較例 3)

除使用由與比較例 1 相同之丙烯單獨聚合物 80 重量%、與實施例 4 相同之高壓法低密度聚乙烯 15 重量%、及與實施例 4 相同之高密度聚乙烯 5 重量%所構成之樹脂組合物代替比較例 1 所用之丙烯單獨聚合物之外，其他與實施例 1 一樣。結果一併示於表 1。

[表 1]

組成(重量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
共聚物 A	100	—	—	80	85	—	—	—
共聚物 B	—	100	—	—	—	—	—	—
共聚物 C	—	—	100	—	—	—	—	—
單聚物 D	—	—	—	—	—	100	—	85
單聚物 E	—	—	—	—	—	—	100	—
低密度聚乙烯	—	—	—	15	—	—	—	15
高密度聚乙烯	—	—	—	5	15	—	—	5
樹脂特性								
乙烯含量 (mol%)	0.6	0.4	0.8	—	—	—	—	—
MFR (g/10min)	0.31	0.30	0.33	0.36	0.34	0.28	0.40	0.33
Mw/Mn	8.1	8.1	8.3	7.5	7.7	7.3	9.3	7.1
[M _s](—)	0.97	0.97	0.96	—	—	0.94	0.98	—
熔點 (°C)	160.2	161.3	159.0	159.8	160.0	161.3	163.6	161.0
熔融張力 (mN)	119	122	110	140	132	109	92	120
片材物性(t=0.6mm)								
拉伸彈性率(MPa)	1630	1650	1600	1420	1560	1470	1690	1290
杜邦衝擊強度 (J)	0.6	0.5	0.6	0.8	0.7	0.7	0.5	1.0
負重-變形溫度 (0.45MPa , °C)	115	116	112	—	—	110	118	—
熱成形性(t=0.6mm)								
回縮時間(s)	36	37	35	35	36	38	40	37
30mm 拉伸時間(s)	32	33	30	62	57	28	27	58
備註						習知材料		

(產業上可利用性)

由本發明丙烯樹脂或樹脂組合物得到之片材，具有優良之剛性、耐熱性及熱成形性，可適合使用作為熱成形製品之材料。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示真空成形時之加熱步驟中，成形片材之變化步驟之圖。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種由丙烯、與乙烯或碳數 4~20 之 α -烯烴之丙烯系聚合物，其特徵為，[1]由乙烯或碳數 4~20 之 α -烯烴所衍生之構成單元之含量在 0.1~2.0mol%之範圍內，[2]熔體流動速率(230℃，負重 2.16kg)為 0.1~5.0g/10 分鐘，[3]用 GPC 法所測量之 M_w/M_n 為 5.0~20，[4]含有由 ^{13}C -NMR 光譜中 Pmmmm 及 Pw 之吸收強度，利用下式(Eq-1)求得立體規則性指標 $[M_5]$ 之值為 0.960~0.990 之範圍內；及關於含有該聚合物之樹脂組合物所得到之片材，其剛性、耐熱性及熱成形性均優異，可適合使用作為熱成形製品之材料。

$$[M_5] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots (Eq-1)$$

(式中，[Pmmmm]表示來自 5 個連續丙烯單元所整規(isotactic)鍵結部位中，第 3 個單元之甲基之吸收強度，[Pw]表示來自丙烯單元之甲基之吸收強度。)

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種丙烯系聚合物(A)，係丙烯、與乙烯或碳數 4~20 之 α -烯烴之丙烯系聚合物，其特徵為，

[1]由乙烯或碳數 4~20 之 α -烯烴所衍生之構成單元之含量在 0.1~2.0mol%之範圍內；

[2]熔體流動速率(230℃，負重 2.16kg)為 0.1~5.0g/10 分鐘；

[3]用 GPC 法所測量之 M_w/M_n 為 5.0~20；

[4]由 ^{13}C -NMR 光譜中 Pmmmm 及 Pw 之吸收強度，利用下式(Eq-1)求得立體規則性指標 $[M_s]$ 之值為 0.960~0.990 之範圍，

[數 1]

$$[M_s] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots \dots (\text{Eq-1})$$

(式中，[Pmmmm]表示來自 5 個連續丙烯單元所整規(isotactic)鍵結部位中，第 3 個單元之甲基之吸收強度，[Pw]表示來自丙烯單元之甲基之吸收強度)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯系聚合物，其中，由 DSC 所測得之熔點為 150.0~163.0℃，230℃之熔融張力為 80~180mN。

3. 如申請專利範圍第 2 項之丙烯系聚合物，其中，按照 ASTM-D-882 之標準(拉伸速度 10mm/min)，測量厚度為 0.6mm 之片材之拉伸彈性率為 1500~1900MPa。

4. 一種聚丙烯樹脂組合物(B)，其特徵為，由 70~98 重

十一、圖式：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

量%之申請專利範圍第1至3項中任一項之丙烯系聚合物及2~30重量%之不同於該丙烯系聚合物之聚合物(Q)所構成。

5. 如申請專利範圍第4項之聚丙烯樹脂組合物，其中，聚合物(Q)為聚乙烯。

6. 一種聚丙烯片材，其特徵為，由申請專利範圍第1至3項中任一項之丙烯系聚合物所形成。

7. 一種成形體，其特徵為，由申請專利範圍第6項之聚丙烯片材熱成形而得到。

8. 一種聚丙烯片材，其特徵為，由申請專利範圍第4或5項之聚丙烯樹脂組合物所形成。

9. 一種成形體，其特徵為，由申請專利範圍第8項之聚丙烯片材熱成形而得到。