

203076 公告本

申請日期	81.10.2
案 號	811-7832
類 別	108L > 3/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書 新 型		
一、發明 創作 名稱	中 文	聚體摻合物
	英 文	POLYMER BLENDS
二、發明人 創作	姓 名	(1) 雷蒙·傑哈·漢米頓 (2) 馬克·湯姆斯·麥克卡提
	籍 貫 (國籍)	(1) 愛爾蘭 (2) 美 國
	住、居所	(1) 美國賓州賓沙倫市馬克路5916 號 (2) 美國賓州賓沙倫市伯曼路2422 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城
	代 表 人 姓 名	威 廉 丹 波

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

五、發明說明(1)

本發明係關於一種段間共聚物與具有高度抗下垂性而不增加熔融黏度之聚烯烴之新穎摻合物，及其製造方法。

更詳細而言，本發明係關於利用共價鍵合法將重量平均分子量(Mw)至少為1,000，最好介於30,000至150,000之聚合化乙烯單體鏈接枝於一聚合化烯烴之上。

其中一種製法係將欲接枝於聚烯烴之諸如苯乙烯，甲基苯乙烯，月桂基甲基丙烯酸酯，N-乙烯基吡咯烷酮，及其與甲基丙烯酸甲酯及／或丙烯酸丁酯之混合物等之乙烯基芳族單體添加於非極性聚烯烴，最好為聚丙烯或聚乙烯。最好使用引發劑摻入單體中。該引發劑應在110至138℃之溫度下具有一小時之半衰期。乙烯基單體將作為使聚烯烴充脹之溶劑。加熱此混合物將致使聚烯烴完全充脹。進一步加熱則使接枝反應開始。放熱反應將會出現。然後接枝共聚物將與一或多種諸如聚丙烯或聚乙烯等適當之聚烯烴摻合，並擠製成預期之形狀。

非極性聚烯烴，特別係具有不同之低密度，高密度及線性低密度形態之聚丙烯及聚乙烯及混合物，為業界所廣泛應用。然而，市場上仍未提供一種盡如人意之產物。所存在之問題包括在熔融或半熔融狀態下（大致在其熔點以上），特別係未充填之聚烯烴之熱成形及處理上之困難；聚合物本身因具備較低之撓度而易在自重下產生下垂，於熱成形過程中易產生不均勻之厚度。為解決此問題而增加分子量則對不包含低分子量聚合物之高分子量聚合物之處理上之困難。

五、發明說明(2)

本發明之一目的係提供一種在冷卻過程中之熔融狀態及在固體狀態下呈現改良之物理特性之段間共聚物與聚烯烴基質之摻合物。

本發明之其他目的及效益可藉以下說明而愈趨明晰。

為達至上述目的，將與聚烯烴之重量比率為1:20至4:1之聚合化乙烯單體之至少一種鍵共聚合化於一非極性聚烯烴中。段間共聚物係衍生自佔總單體量大約20%之乙烯基芳族單體，及高達80%以下，最好60%之一或多種可與諸如甲基苯乙烯，取代及未取代丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，丙烯酸，甲基丙烯酸及酐，例如順丁烯二酸酐，等之苯乙烯為共聚合性之單體。“段間”一詞係指接枝共聚物或嵌段共聚物之共聚物，或接枝共聚物及嵌段共聚物之組合。於其中一種製法中，若段間共聚物係製備自溶液中之聚烯烴（例如溶於第三丁基苯），乙烯基單體係連同一在溶液溫度下產生固定低自由基濃度或自由基“通量”之引發劑一起加入聚烯烴中。該自由基引發單體之聚合作用，並與聚烯烴形成共價鍵。

所形成之段間共聚物（包括均聚物）可以其製作之方式或製作後之方式與聚烯烴摻合。它可能直接被擠製成預期之形狀，或經過壓丸後再被擠製。於兩者之場合，所形成之摻合物與相似之未接枝聚合物比較下，呈現高度之抗下垂性而不致增加熔融黏度，即聚烯烴上未形成高分子量鍵共價鍵合於其上。

段間共聚物可與聚烯烴以外之其他聚合物摻合，特別

五、發明說明(3)

係與兩種以上彼此之相容性很差，同時可能不包含聚烯烴之聚合物摻合，藉以改良所形成混合物之相容性。

製備本發明之摻合物之一種方法涉及使聚烯烴在乙烯基芳族單體及引發劑中充脹，並加熱使聚烯烴完全充脹後，再加熱至 100°C 以上但不超過聚烯烴之軟化溫度（於聚丙烯之場合最好為 140°C 以上）使引發劑分解及開始接枝反應。自由基引發單體之聚合作用及於聚烯烴上形成共價鍵。所生成之產物包含有鏈接枝於其上之聚烯烴，未反應之聚合物及未接枝之聚乙烯單體。生成物可直接與聚烯烴摻合（因充脹過程直接產生丸體）。

溶液反應之產物可被壓丸後與另一種聚烯烴摻合及擠製成預期形狀。另一方面，反應混合物可利用脫揮發性擠製器直接擠製使殘餘單體揮發，然後與一聚烯烴摻合並予以擠製成諸如片狀，管狀等之形狀。

就一般論，本發明之聚體摻合物包含：

a) 一聚烯烴及

b) 約 $0.1\sim 50$ 重量%，最好 $0.1\sim 10$ 重量%之段間共聚物；此段間共聚物為非極性聚烯烴[例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚(4-甲基戊烯)等之聚合物或共聚物]藉共價鍵結合於由全體單體之 $20\sim 100$ 重量%，最好 $40\sim 100$ 重量%之諸如苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、二氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯等乙烯基芳族單體及全體單體之 $0\sim 80$ 重量%，最好 $0\sim 60$ 重量%之一種或多種與上述乙烯基芳族單體可共聚化之單體衍生之聚合物者；而上述可共聚化之單體為

五、發明說明(4)

例如上述所界定之乙烯基芳族單體以外之他種乙烯基芳族單體及4-甲基苯乙烯、取代及未取代之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及順丁烯二酸酐等酐類，亦可為諸如二乙烯基苯乙二醇二甲基丙烯酸酯等至少含有二個乙烯基之交聯劑。

下文中，"LDPE"係指密度約為0.91至0.94g/cc之通常為支鏈之低密度聚乙烯；"HDPE"係密度為0.95g/cc以上之高密度聚乙烯；"LLDPE"係密度約為0.91至0.95g/cc之線性低密度聚乙烯；"EPDM"包括諸如1,4-己二烯或乙叉原冰片烯等之乙烯，丙烯，及非共軛二烯系單體之橡膠三聚物。

本文之"極性"及"非極性"聚合物均為相對於聚烯烴者。一般上"非極性"係指主要由單或雙烯烴之單體單元所構成之聚合物。"極性"則習知為含有氧，氮，或硫官能基之單體或聚合物。然而，與聚烯烴比較下，諸如聚苯乙烯等其他物質亦屬"極性"。甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈，及乙烯基苯基醚係"極性"單體，而聚丙烯係"非極性"聚合物。

添加於聚烯烴以形成本發明之摻合物之段間共聚物係嵌段共聚物或接枝共聚物，或嵌段及接枝共聚物之混合物。欲於接枝程序中進行改良之聚合物包括非極性烯烴聚合物及共聚物。所包括者係佔乙烯及丙烯之所有比率之聚丙烯，聚乙烯(HDPE, LDPE及LLDPE)，聚丁烯，乙烯-丙烯共聚物，佔乙烯及丙烯之所有比率且二烯系單體含量佔10%之EPDM三聚物，聚(1-丁烯)，聚甲基戊烯，醋酸乙酯含量高達25%之乙烯-醋酸乙酯共聚物，乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，及乙烯-丙烯酸乙

五、發明說明 (5)

酯共聚物。同時亦包括佔所有比率之上述聚合物之混合物。

分子量介於 200,000 至 800,000 Mw 之聚烯烴較可取，而分子量為 50,000 至 200,000 之聚烯烴則具有某些效益。一般上，接枝共聚物對高分子量聚烯烴可發揮顯著之熔融流變性改良。

熔融流率 (mfr) 與重量平均分子量有相互關係。用以製備本發明之接枝共聚物之聚烯烴之較可取 mfr 值範圍係依 ASTM 標準法 D-1238 (條件 230/2.16) 所測出之每 10 分鐘約 20 至 0.6 g。

可用以製備乙烯基聚合物之乙烯基芳族單體宜採用諸如苯乙烯，甲基苯乙烯，二甲基苯乙烯，乙基苯乙烯， α -甲基苯乙烯及 α -乙基苯乙烯等之苯乙烯系單體。其中以苯乙烯為最可取者。

乙烯基聚合物 (即聚苯乙烯均聚物或共聚物) 之分子量至少為 1,000，一般介於 30,000 至 150,000 之範圍，以介於 40,000 至 60,000 之範圍為最佳。

於充脹程序中使用之引發劑最好於 110 至 138℃ 之溫度範圍內具有一小時之半衰期，該引發劑包括 2,5-二甲基-2,5-二苄基過氧己烷 (138℃)，第三丁基過氧苯甲酸酯 (125℃)，二第三丁基二過氧鄰苯二酸酯 (123℃)，甲基乙基酮過氧化物 (133℃)，二枯基過氧化物 (135℃)，第三丁基過氧巴豆酸酯 (118℃)；2,2-雙第三丁基 (過氧丁烷) (119℃)；第三丁基過氧異丙基碳酸酯 (119℃)；2,5-二甲基-2,5-雙 (苯醌化過氧)-己烷 (118℃)；第三丁基過乙酸酯 (120℃)；

五、發明說明(6)

二-第三丁基二過氧-鄰苯二酸酯(123℃)。括號中之值為一小時半衰期溫度。

其他引發劑亦可使用，例如2,4-戊二酮過氧化物(167℃)，二第三丁基過氧化物(149℃)，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)-己炔(149℃)，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)-己烷(138℃)等。

系統中於聚合作用前之熱塑性聚合物粒，乙烯基芳族單體及聚合作用引發劑之化合物係：

(a) 50-99.9 重量份，最好係50-90 重量份之熱塑性聚合物粒，

(b) 50-0.1 重量份，最好係50-10 重量份之乙烯基單體，及

(c) 每100 重量份之乙烯基單體0.05-20 重量份，最好係0.1-10 重量份之聚合作用引發劑。

熱塑性聚合物粒含量低於指定範圍(乙烯基單體含量超過範圍)將會使聚合物粒於反應期間產生附聚現象。含量超過指定範圍(乙烯基單體含量少於指定範圍)則會形成不當之改良產物。聚合作用引發劑含量低於該範圍無法完全聚合該乙烯基單體，而過高之含量將會致成諸如聚合物之劣化作用或膠凝作用等聚合作用以外之其他反應。

使熱塑性聚合物粒浸漬乙烯基單體之一般方式為將熱塑性聚合物粒與含有聚合作用引發劑(及其他添加劑)之乙烯基單體混合。另一種方法係使熱塑性聚合物粒混合於聚合作用引發劑後加入乙烯基單體。由於浸漬作用必須於

五、發明說明(7)

聚合作用引發劑未分解之條件下以加熱方式有效地進行，溫度一般為低於 100°C ，最好在 40 至 90°C 之間。

使用大量之乙烯基芳族單體會產生未浸漬之單體，但於該場合，未浸漬單體可予以去除及持續反應。

浸漬時間通常為 $1/2$ 至 8 小時。以乙烯基單體（及聚合作用引發劑）浸漬熱塑性聚合物粒時，諸如塑化劑，潤滑劑，交聯劑等輔劑將同時被浸漬（該輔劑可能已添加於熱塑性聚合物粒中或於聚合作用進行化合者）。

為控制乙烯基單體聚合作用所產生之聚合物之分子量，可添加諸如正丁基硫醇，正十二烷硫醇或特十二烷硫醇等鏈轉化劑。

以上述方式取得之浸漬熱塑性聚合物粒被加熱至聚合作用引發劑以適當速率分解之溫度時，浸漬乙烯基單體將被聚合形成改良之熱塑聚合物粒。

由於涉及自由基聚合作用，加熱程序應於大致無氧之圍氛下及於聚合作用時之適當混合條件下進行。因熱塑性聚合物粒須於不溶解或熔融狀態下進行聚合作用，聚合溫度應介於 60 至 150°C 之範圍。溫度若超過 150°C 不僅產生膠凝現象，且亦會使粒子熔化及聚結。

聚合時間通常為 0.5 至 10 小時，聚合壓力則為 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 。浸漬及聚合作用係利用一設有加熱及混合設備而不需藉助攪拌片之單一裝置在無水之條件下實施。為使浸漬作用及熱分配均勻，系統之成份宜在浸漬及聚合程序中持續被混合。利用攪拌葉片進行混合時熱塑性聚合物粒常會受損

五、發明說明 (8)

或破碎，故較不可取。混合作用宜藉助自動式裝置完成而不仰賴自旋式，振動式或自旋及振動式等之葉片裝置。裝置內亦可設置隔板以增加彼此間之混合度，裝置對自軸旋轉自如者為較可取，特別係轉軸對水平軸為80度以下者。任何裝置具有通用之旋轉水平軸者均屬較可取。利用諸如蒸氣，熱水或油等適當介質之循環之加熱方式或裝置以提供系統內之熱量者均可採用。經過聚合作用後，即使需要簡單之乾燥或脫臭，亦不需藉助其他裝置而可完成諸如通氣及分解等之後處理程序。

引發劑可連同乙烯基單體一起於聚合作用期間加入，使聚合作用之大部份時間保持大致平均之自由基流量。此舉係為達至正確之高分子量，高接枝效率，預期之分子量分配及自凝膠之自由度。

自由基流量係指自由基形成速率之計算值，以每公升每分鐘之自由基當量。由於無法以試驗方式計出，自由基流量必須從任何時間所存在之自由基引發劑之分解率及其瞬間濃度計算。引發劑之分解率可以習知方式測出，而濃度在引發劑連續饋流之場合為一習知常數，或從已知之分解率常數及饋料起計之經歷時間中計算（單一引發劑饋流之場合）。

若保持於一平均之自由基流量時可達至良好之效果，經過計算自由基流量係介於每公升每分鐘0.00001至0.0005當量之範圍。較可取之範圍係每公升每分鐘0.00002至0.0002當量之自由基。自由基流量係取決於所使用之特定

五、發明說明 (9)

引發劑，其濃度及分解率，及所選定之反應溫度。分解率可參考諸如1975年紐約Wiley & Sons, Brandrup & Immergut出版之“聚合物手冊 (The Polymer Handbook)”第二版中之表列值。即使在某溫度下之確實速率常數未知，引發能量通常係由可計算出之速率供應。自由基流量 = $2(K_d)(60)(I)$ ，其中 K_d 係特定引發劑之分解率常數，單位為秒倒數，而 I 係引發劑之濃度 (mol/liter)。於一批次反應中， I 由最初饋量 I_0 穩定地減少，自由基流量不定。當引發劑持續被饋入，以計算方式測定引發劑之瞬間濃度，但該值較之批次反應時更穩定，尤其在謹慎控制引發劑饋流時此效果更顯著。

反應程序可為一次過或以半連續或連續方式在溶液中進行。乙烯基單體及引發劑可以類似於上述之方式添加。若接枝共聚物係與基體聚合物摻合，亦可使用添加劑。該添加劑包括耐光及耐熱之安定劑，諸如苯並三唑，受阻胺，諸如二烴基二硫化物等之烷基聚硫化物，潤滑劑，或塑化劑；阻燃劑等。

反應生成物係以絞合，冷卻，切碎，乾燥，及裝填，或其他習知之收集方法予以隔離。於較可取之充脹法（即一次過法）中，生成物係製成丸體而僅需予以收集。

聚烯烴及接枝共聚物之摻合可利用乾饋料之混合後直接擠製成薄膜，薄片等，或收集摻合物後再加工成預定形狀，或將聚烯烴添加於脫揮發份作用之過程中。

聚烯烴通常係用一或多種安定劑製作，藉以防止製程

五、發明說明 (10.)

中及／或使用時聚合物形狀或物理特性之劣化。該種安定劑包括諸如金屬硬脂酸鹽等作為酸接受劑之金屬鹽，受阻酚或亞磷酸鹽等作為抗氧化劑者，及添加作為熱安定劑之含硫有機酯或衍生物。該添加劑之例子，通常為供應商所專售者，包括金屬硬脂酸鹽，2,6-二甲基苯酚化合物，Irgafos 168 及長鏈醇之硫代二酯。聚烯烴亦包含諸如受阻胺，苯並三唑等之輕型安定劑。本實施例所用之所有聚烯烴均被視為含有少量之上述專用安定劑。

界定摻合物之其中一種方法係總組份（聚烯烴加段間共聚物）之至少 0.2% 應為分子量界限內之化學段間聚合物或共聚物。以成本及摻合物之大部份特性之最適性而言，最高值以 10% 接枝聚合物為佳，高達 5% 之段間聚合物為較可取。

另一方面，濃縮物及聚烯烴之摻合物可添加填充劑（無機或有機），纖維，衝擊改良劑，著色劑，安定劑，阻燃劑及／或發泡劑以進一步予以改良。

發泡劑可用諸如氮或二氧化碳等氣體與在擠製機內熔化之聚合物混合，並於擠製過程中膨脹。一般上，發泡劑係在特定熔化溫度下產生諸如氮氣等氣體之固體，通常係混合於熔融物中或摻合自分散於聚合物基體之發泡劑之預化合物混合物。聚烯烴之熔化溫度一般係介於 200 至 230℃ 之範圍，取決於特定之發泡劑。固體發泡劑之例子包括諸如偶氮碳酸鹽胺，偶氮異丁腈等之偶氮化合物，氫化偶氮化合物，或含亞硝基之化合物。

五、發明說明 (11.)

段間共聚物與聚烯烴之摻合物可應用於熱成型，製膜（特別係吹製及擠製），吹製成型，纖維紡絲，酸性及鹼性染色，發泡，擠製（薄片，管及外型），共擠製（使用連結層之多層膜，薄片，預成型體，及型坯），熱熔融黏著劑，壓延，及擠製塗料（用於製備聚合物／織物，地毯，箔片，及其他多層膜構造物）。該接枝共聚物，特別係具有少量之共聚合酸官能基者，與聚烯烴摻合時可改良印刷性。接枝共聚物本身可用作其他非相容性聚合物之連結層。

於擠製過程中，共聚物連同LLDPE在減少熔融破碎方面特別有效，而不會影響熔融流率。

使用本發明之共聚物進行改良之聚丙烯可應用於多種用途，諸如作為包裝食物，水性溶液，蕃茄醬等熱填物等之擠製或射出吹製瓶體，或作成夾子，刮具，窗及門框等之成型擠製物件。發泡物可用以取代成型用之木料，包裝材料，絕緣體或隔音材料，食物容器，及其他剛固之物品。薄膜可用於諸如食物包裝，消費物品之發泡包裝等之多種防護或包裝用途。

本發明之共聚物可用以製備聚烯烴纖維，特別係聚丙烯纖維；若接枝共聚物係由一聚丙烯形成時特別有效。聚丙烯較易加工形成具有高強度及韌度之纖維。

聚丙烯纖維具有數項缺點，包括不易染色及長期尺寸安定性不良等。可接受染料之含有官能位址之接枝共聚物能夠利用本發明之方法併加少量之諸如甲基丙烯酸，二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，N-乙基基吡啶等之染料接受性

五、發明說明 (12)

單體而製成。本發明之段間聚合物在聚丙烯基體中之改良抗下垂性係對應於纖維之抗蠕變性之改良。

將聚丙烯作成纖維之方法包括將擠製薄膜之帶狀體切斷成纖度(denier)較大之粗纖維，將單絲擠製成具有控制斷面大小之纖度較大之纖維，或利用噴絲板擠製複絲形成束狀之纖度較小之纖維。所有場合中之纖維均可能經過拉伸變形者。

聚丙烯纖維可應用於捆帶，編網(包括漁網)，切帶，繩索，麻繩，包裝袋，地毯襯底，泡沫帶，褥墊，地毯，池底襯布，帆布，游泳池覆蓋布，油布，家具用織帶，遮篷，刷毛，縫線，香煙濾嘴，不織布，諸如茶袋，床褥，繃帶，亞麻花緞襯布等，及應用於洋娃娃頭髮，服裝等。

本發明之共聚物亦可用以改良所摻合之相容性差之聚合物之相容性。段間共聚物摻入該摻合物中之量宜介於約0.2至10%，最好為0.5至5%，以0.8至2.5%最佳，俾達至預期之相容性改良。可使用較高量之段間共聚物，但超過可取量者之相容性改良效果不彰。

如前所述，相容性並不易預測。一般認為非極性聚合物與極性聚合物之相容性較差，但實驗顯示極性與極性或非極性與非極性摻合物亦有相容性不佳之例子。非極性聚合物之例子包括諸如高密度及低密度聚乙烯及線性低密度聚乙烯等之烯烴聚合物，聚丙烯包括無規聚丙烯，聚-1-丁烯，聚-異-丁烯，乙烯-丙烯橡膠，乙烯-丙烯酸共聚物，乙烯-丙烯-二烯系三聚物橡膠，乙烯-醋酸乙酯共聚物，

五、發明說明 (13.)

聚(乙烯-丙烯)，聚甲基戊烯，及諸如乙烯與金屬-鹽-中和丙烯酸之聚合物等之離子絡接聚體。

較偏極性聚合物，以下稱為“極性聚合物”，包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物，縮醛聚合物，聚芳基化物，丙烯-苯乙烯共聚物，丙烯腈-苯乙烯-丙烯聚合物，以乙烯-丙烯橡膠改良之丙烯腈-苯乙烯聚合物，纖維質，聚酯-聚醚嵌段共聚物，諸如聚丁烯對苯二酸酯及聚乙烯對苯二酸酯等之聚酯，及包括液晶聚酯，聚醚醯胺，聚乙醚酮醚，聚乙醚亞醯胺，聚乙醚醚，乙烯-乙醇共聚物，聚氯乙烯，氯化聚氯乙烯，聚乙烯叉氯及氟，諸如聚苯乙烯等之苯乙烯聚合物，高衝擊度聚苯乙烯，苯乙烯-丙烯腈共聚物，苯乙烯-丁二烯共聚物，苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物，烷基取代苯乙烯與苯乙烯單獨共聚合化或與下列附加單體共聚合化者，包括苯乙烯，聚苯撐乙醚，聚苯撐硫化物，聚醚，聚氨基甲酸乙酯，聚醯胺，即諸如耐隆6，耐隆6.6，耐隆6.9，耐隆6.10，耐隆6.12，耐隆11，耐隆12，非晶形耐隆等之耐隆，聚醯胺亞醯胺，聚己內酯，聚戊二亞醯胺，聚(甲基丙烯酸甲酯)，及其他C¹至C⁸聚(烷基(甲基)丙烯酸酯)及聚碳酸酯。上述之丙烯酸聚合物係指含有至少50重量%，最好80重量%以上之丙烯酸及/或甲基丙烯酸(統稱(甲基)丙烯酸)或其酯之鏈節，最好係其烷基酯或烷基含有一至八個，最好一至四個碳原子之烷基酯。其餘之鏈節係一或多個與(甲基)丙烯酸或酯經過自由基聚合作用被共聚合化之單體，最好係乙烯基芳族單體，乙烯基酯

五、發明說明 (14.)

或乙烯基腈，以苯乙烯或丙烯腈之鏈節為最佳。

下列之實施例係用以下所述之標準方法對聚合物濃縮物及聚合物摻合物進行測試。

聚丙烯濃縮物及任何添加劑係以熔融狀態在一7.6cm乘17.8cm之電動磨機中摻合，其最小間隙在190℃之溫度下為3.8mm。當材料熔化後，再持續混合三分鐘。對高黏度材料則使用較高之溫度（例如mfr=0.5-2之材料即施以195-210℃之溫度）。材料仍在高溫時被壓縮成型或被切割成小塊狀（約1-2cm之直徑）俾供作成粒體（5mm篩）。本發明之添加劑最好能促使材料容易從諸如棍筒，Haake Rheocord 轉筒等中脫釋者。

聚烯烴摻合物係在一電氣加熱之Carver 15×15cm軋機或Farrel 30.5×30.5cm軋機中進行軋壓成型。試樣係在不銹鋼之間成型，提供適當之隔板以產生所需之0.25-3.8mm厚度。其中一種方法中，熱熔融體係直接從磨機中取出及置於二不銹鋼片之間。然後置於一溫度設於190℃之軋機中，在高壓（Farrel軋機為68-91公噸，Carver軋機則為6820公斤）下壓縮。經過三分鐘後將模具置於一高壓下之未加熱軋機中持續三分鐘進行加壓。另一項方法係將從擠製機，Haake或研磨手段所取得之粒狀材料或錠片進行乾燥後壓縮成型。其步驟與熔融物之成型步驟相同，唯在保持軋機之少許壓力時採取5分鐘之預熱。緊接著在熱及冷軋機上進行高壓成型。對mfr=4之聚丙烯而言，190℃之熱軋通常已足夠，但較高黏度之聚丙烯除非採取較高之成

五、發明說明 (15.)

型溫度(195-210℃),否則於下垂試驗中會分裂。

下垂試驗於以一 $10 \times 10 \times 0.15\text{cm}$ 之加壓成型薄片進行。此薄片係被夾於一具有7.6平方公分之開口之構架上。構架之前側及後側附設有金屬量尺以測量下垂度。構架及薄片係置於一熱鼓風爐(通常為190℃)內。薄片中央之下垂度以時間之函數記錄。一般上,下垂度最初係以2.5cm記錄,但對較低下垂度之材料記錄為16mm。記錄數據直至到達10.2cm之下垂度或達30分鐘止,以最先發生者為準。

“斜率”一詞係指以公分為單位之下垂度之自然對數與時間之關係繪出之直線圖形之斜率。高斜率指材料會快速下垂,低斜率則下垂緩慢。以此方式比較斜率之優點在於可免除試樣在爐中冷卻之任何差異。

實施例係用以說明本發明,不擬作為本發明申請專利範圍之限制。除非另有註明,否則所有百分率係以重量計,所有反應劑均為優良品質者。

實施例

下列步驟及裝置係用以製備段間共聚物者。

裝置及一般步驟

具有四頸頂部之二份一公升裝樹脂燒瓶裝配有一鐵弗隆(Teflon)槳式攪拌器,設有溫控單元之熱偶器,一加熱罩及一Allihn冷凝器。(所有接頭應為磨口玻璃。)反應器之頂部與底部間之介面必須設置鐵弗隆墊圈。攪拌器適配裝置應用於反應器皿時必須保持真空。

反應器應能保持30吋水銀柱至少15mm之真空。

五、發明說明 (16.)

將聚丙烯加入反應器中。排除反應器內之空氣，並以五次用氮氣予以取代。在最後之排氣過程中，使氮氣緩慢自由流通反應器。混合苯乙烯-引發劑溶液，以氮氣排氣約20分鐘。將溶液泵送入反應器內。在受推薦之溫度下開始充脹相。充脹結束後，設定溫控器至115℃。反應將會開始。所導致之放熱作用將會使溫度到達140℃左右。溫度下降時使其維持在140℃。收集生成物及置於80℃之真空爐內進行乾燥。

實施例 1 - 98% 聚丙烯與2% 段間共聚物之摻合物

步驟 A - 段間共聚物

將聚丙烯(125g)顆粒添加於一公升裝燒瓶式反應器中，系統經過抽空及回填以氮氣。含有第三丁基過氧基苯甲酸酯引發劑(200mg)之苯乙烯單體(30ml)係以氮氣吹泡約20分鐘而予以脫氣。然後將單體-引發劑溶液快速泵送入聚丙烯(5m)中。攪拌聚丙烯及苯乙烯時，溫度升高至90℃(充脹溫度)。此溫度維持約一小時(充脹時間)。然後使溫度升至140℃約二小時。停止加熱後，自由流動之丸體被置於60℃之真空爐中進行徹夜之乾燥作用，取得146克之段間共聚物混合物。

步驟 B - 98% 聚丙烯與2% 步驟A之段間共聚物之摻合物

此物質以2%之量摻入聚丙烯時，經上述方式測出之下垂斜率為0.039。摻合物之mfr為4.18 (ASTM D-1238之條件L)。(聚丙烯之MFR為3至5 - 條件L)

該物質以醋酸乙酯進行16小時之連續萃取以去除聚苯

五、發明說明 (17.)

乙烯均聚物。聚苯乙烯均聚物之分子量經測出為 $M_w 57,000$ 及 $M_n 17,000$ 。

實施例 2 - 摻合物步驟 A - 段間共聚物

重覆實施例 1 之步驟，以測出充脹過程中之復驗性。
取得 145g 之生成物。

步驟 B - 98% 聚丙烯及 2% 之步驟 A 之共聚物之摻合物

測出下垂斜率為 0.046 (2% 摻入聚丙烯中) 及分子量為 $M_w 41,800$ 及 $M_n 12,600$ 。

實施例 3 - 摻合物步驟 A - 段間共聚物

重覆實施例 1 之步驟，唯作下列改變。聚丙烯之用量增加至 175g 及引發劑用量 (第三丁基過氧基苯甲酸酯) 增加至 500mg。取得 200g 之生成物。充脹溫度為 85°C 及充脹時間為 0.5 小時。

步驟 B - 摻合物

摻合物以 1% 之量摻入聚丙烯時其下垂斜率為 0.021。
以醋酸乙酯連續萃取後取得聚苯乙烯均聚物，其分子量為 $M_w 8240$ 及 $M_n 4570$ 。

實施例 4 - 摻合物步驟 A - 段間共聚物

重覆實施例 1 之步驟，唯作下列改變。聚丙烯用量減至 85g，而引發劑用量 (第三丁基過氧基苯甲酸酯) 減至 100mg。充脹溫度增至 95°C ，而充脹時間增至 2 小時。產量 101g。

五、發明說明 (18.)

步驟 B - 98% PP與 2% 之摻合物

98% 之聚丙稀與 2% 之步驟 A 之接枝共聚物之摻合物以 2% 之量摻入聚丙稀時，其下垂斜率為 0.105。

實施例 5 - 摻合物

步驟 A - 段間共聚物

將 MFR4 之聚丙稀 (100g) 置於 1L 反應燒瓶中，並加入第三丁基苯 (400ml)。使反應器及其內容物脫氣，在氮氣圍氛下加熱至 160℃ 以溶解聚丙稀，然後將溶液冷卻至 140℃。

利用氮氣充泡約 30 分鐘使單體及引發劑溶液 (150ml 之苯乙烯及 357mg 之第三丁基過氧基苯甲酸酯) 脫氧。然後將單體及引發劑以每分鐘 2.5ml 之速率泵送入聚丙稀溶液中，同時保持溫度於 140℃。

持續另一小時保持溫度於 140℃，再使反應溶液冷卻至室溫。

於一真空爐之 60℃ 溫度下進行徹夜之加熱以去除溶劑，產生 146g 之段間共聚物。

步驟 B - 摻合物

步驟 A 之段間共聚物以 4% 之量磨成聚丙稀 (MFR4) 及製成瓷花金屬板。此金屬板之下垂斜率為 0.021。

此溶液過程之一改良係以苯乙烯 (142.5ml) 及甲基丙烯酸 (7.5ml) 之混合物取代上述之單體苯乙烯。由此產物 (2% 摻合入 MFR4 之聚丙稀) 製成之瓷花金屬板具有 0.136 之下垂斜率。

實施例 6 - 96% PP與 4% 共聚物之摻合物

五、發明說明 (19.)

重覆實施例 1 之步驟，但以苯乙烯 (27ml) 與甲基丙烯酸甲酯 (3ml) 取代原來之苯乙烯 (30ml)。此摻合物以 4% 磨入聚丙烯時之下垂斜率為 0.02。

實施例 7 - 96% PP 與 4% 共聚物之摻合物

重覆實施例 1 之步驟，但增加聚丙烯之量為 150g，並以苯乙烯 (32.4ml) 與順丁烯二酸酐 (3.3g) 取代原來之苯乙烯 (30ml)。此摻合物以 4% 磨入聚丙烯時其下垂斜率為 0.035。摻合物以醋酸乙酯萃取，紅外線光譜之尖峰出現於 1857cm^{-1} 顯示產物中含有酐，出現於 700cm^{-1} 顯示含有聚合化苯乙烯。

實施例 8 - 96% 聚乙烯與 4% 共聚物

重覆實施例 1 之步驟，但以聚乙烯 (150g) 取代原來之聚丙烯 (125g)，並增加苯乙烯 (30ml) 至苯乙烯 (36ml) 及引發劑至 240mg。此摻合物以 4% 磨入聚丙烯時其下垂斜率為 0.036。

實施例 9 - 96% PP 與 4% 共聚物之摻合物

重覆實施例 1 之步驟，但以苯乙烯 (27ml) 與丙烯酸丁酯 (3ml) 取代原來之苯乙烯 (30ml)，增加聚丙烯之量為 150g 及引發劑之量為 240mg。該產物以 4% 之量磨入聚丙烯時其下垂斜率為 0.026，其 (以醋酸乙酯) 全部萃取摻合物之紅外線光譜之峰值為 1730cm^{-1} (聚合化丙烯酸丁酯) 及 700cm^{-1} (聚丙烯)。

實施例 10 - 96% PP 與 4% 共聚物之摻合物

重覆實施例 1 之步驟，但以月桂基甲基丙烯酸酯 (29ml)

五、發明說明 (20.)

及甲基丙烯酸甲酯(7ml)之混合物取代原來之苯乙烯(30ml)，增加聚丙烯之量為150g及引發劑之量為240mg。此產物以4%之量磨入聚丙烯時其下垂斜率為0.086，(以醋酸乙酯)完全萃取之材料之紅外線光譜峰值為 1733cm^{-1} 及 700cm^{-1} 。

實施例 11 - 96% PP與4%共聚物之摻合物

重覆實施例1之步驟，但以苯乙烯(21.6ml)，甲基丙烯酸甲酯(7.2ml)及N-乙烯-2-吡咯烷酮(7.2ml)取代原來之苯乙烯(30ml)，並增加聚丙烯之量為150g及引發劑之量為240mg。此摻合物以4%摻入聚丙烯時其下垂斜率為0.031，(以醋酸乙酯)完全萃取之摻合物之紅外線光譜之峰值為 1728cm^{-1} (聚甲基丙烯酸甲酯)， 1685cm^{-1} (聚合化N-乙烯-2-吡咯烷酮)及 700cm^{-1} (聚苯乙烯)。

實施例 12 - 96% PP與4%共聚物之摻合物

重覆實施例1之步驟，但以苯乙烯(22ml)，甲基丙烯酸甲酯(7.0ml)及甲基丙烯酸甘油酯(7.0ml)之混合物取代原來之苯乙烯(30ml)，並增加聚丙烯之量為105g及引發劑之量為240mg。此摻合物以4%摻入時其下垂斜率為0.036。(以醋酸乙酯)完全萃取之摻合物之紅外線光譜之峰值為 1729cm^{-1} (聚合化甲基丙烯酸酯)及 700cm^{-1} (聚苯乙烯)。

實施例 13 - 96% PP與4%共聚物之摻合物

重覆實施例1之步驟，但以苯乙烯(21.6ml)，甲基丙烯酸甲酯(10.8ml)及順丁烯二酸酐(3.3g)之混合物取代原

五、發明說明 (21.)

來之苯乙烯 (30ml), 並增加聚丙烯之量為 150g 及引發劑之量為 240mg。96% 之聚丙烯及 4% 之共聚物 (苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯及順丁烯二酸酐) 之摻合物之下垂斜率為 0.042。(以醋酸乙酯) 完全萃取之摻合物之紅外線光譜之峰值為 1720cm^{-1} (甲基丙烯酸甲酯) 及 1780cm^{-1} 與 1856cm^{-1} (聚合化順丁烯二酸酐) 及 700cm^{-1} (聚合化苯乙烯)。

實施例 14

於一 1L 壓力反應器內加入聚丙烯 (Himont(6523), 50g), 苯乙烯 (50g), 引發劑 (第三丁基過氧化苯甲酸酯, 200mg) 及脫離子水 (343g)。系統在氮氣圍氛及 44psi 之壓力下加熱至 140°C 。保持此溫度達 1 小時。僅發現少量之聚合物附聚於反應器內。使反應冷卻, 以過濾法收集共聚物及於一真空爐內乾燥, 取得 97.7g 之產物。此產物與 4% 之聚丙烯之摻合物之下垂斜率為 0.03。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：聚體摻合物)

一接枝共聚物與具有高度抗下垂性之聚烯烴之聚體摻合物，及其製造方法。

英文發明摘要(發明之名稱：POLYMER BLENDS)

Polymer blends of a graft copolymer and a polyolefin having high sag resistance, and a method of making the same.

附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期：1991/8/20 案號：747.555

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

82-2030-10

A8
B8
C8
D8

第 81107834 號 專利 申請 案

修正 申請 專利 範圍

1. 一種 聚合物 摻 合物，係 由：

(a) 聚 烯 烴；及

(b) 0.1至 50重量 % 之 非極 性 聚 烯 烴 及 衍 生 自 20
~ 100重量 % 之 選 自 苯 乙 烯、甲 基 苯 乙 烯、二 甲 基 苯 乙 烯、
乙 基 苯 乙 烯、異 丙 基 苯 乙 烯、二 氯 苯 乙 烯、 α -甲 基 苯 乙
烯、 α -乙 基 苯 乙 烯 或 二 乙 烯 基 苯 之 一 種 乙 烯 基 芳 族 單 體
及 0~80重量 % 之 一 或 多 種 與 該 乙 烯 基 芳 族 單 體 可 共 聚 化
之 單 體 之 聚 合 物 之 段 間 共 聚 物 組 成；其 中 該 可 共 聚 化 之 單
體 係 選 自 上 述 所 界 定 之 乙 烯 基 芳 族 單 體 以 外 之 他 種 乙 烯 基
芳 族 單 體 及 4-甲 基 苯 乙 烯、取 代 及 未 取 代 之 丙 烯 酸 酯 及 甲
基 丙 烯 酸 酯、丙 烯 酸、甲 基 丙 烯 酸 及 例 如 順 丁 烯 二 酸 酐 等
酐；亦 可 選 自 二 乙 烯 基 苯 乙 二 醇 二 甲 基 丙 烯 酸 酯 等 含 有 二
個 以 上 乙 烯 基 之 一 種 交 聯 劑。

2. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 所 述 之 摻 合 物，其 中 該 聚
合 物 係 衍 生 自 40~100重量 % 之 乙 烯 基 芳 族 聚 合 物 及 0~60
重 量 % 之 一 或 多 種 與 乙 烯 基 芳 族 單 體 可 共 聚 化 之 單 體 者。

3. 如 申 請 專 利 範 圍 第 2 項 所 述 之 摻 合 物，其 中 該 段
間 共 聚 物 之 含 量 為 0.2 至 10%。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

5. 如申請專利範圍第1項所述之摻合物，其中該乙烯基芳族聚合物之 M_w 為1,000~150,000。

6. 如申請專利範圍第5項所述之摻合物，其中該乙烯基芳族聚合物之 M_w 係介於30,000至150,000之範圍。

7. 如申請專利範圍第4項所述之摻合物，其中該聚烯烴係聚丙烯。

8. 一種由申請專利範圍第1項所述之聚合物摻合物製成之物品。

9. 如申請專利範圍第8項所述之物品，它係經擠製、壓延、熱成型或模製者。

10. 如申請專利範圍第9項所述之物品，它係纖維、薄片、薄膜或中空容器。

11. 一種製備段間共聚物之方法，其步驟包括：

(a) 在溫度110至138℃及半衰期為一小時之引發劑之存在下，將非極性聚烯烴與乙烯基芳族單體混合；

(b) 將該混合物加熱至100℃以下使聚烯烴完全充脹；及

(c) 繼續加熱至100~150℃，但必須在聚合物之軟化

溫度以下，直至接枝現象出現為止。

12. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中步驟
(b)之溫度為40~90℃。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

第 81107834 號專利申請案

修正申請專利範圍

1. 一種聚合物摻合物，係由：

(a) 聚烯烴；及

(b) 0.1至50重量%之非極性聚烯烴及衍生自20~100重量%之選自苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、二氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯或二乙烯基苯之一種乙烯基芳族單體及0~80重量%之一或多種與該乙烯基芳族單體可共聚化之單體之聚合物之段間共聚物組成；其中該可共聚化之單體係選自上述所界定之乙烯基芳族單體以外之他種乙烯基芳族單體及4-甲基苯乙烯、取代及未取代之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸及例如順丁烯二酸酐等酐；亦可選自二乙烯基苯乙二醇二甲基丙烯酸酯等含有二個以上乙烯基之一種交聯劑。

2. 如申請專利範圍第1項所述之摻合物，其中該聚合物係衍生自40~100重量%之乙烯基芳族聚合物及0~60重量%之一或多種與乙烯基芳族單體可共聚化之單體者。

3. 如申請專利範圍第2項所述之摻合物，其中該段間共聚物之含量為0.2至10%。

4. 如申請專利範圍第1項所述之摻合物，其中該非極性聚烯烴係選自聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚(4-甲基戊烯)，其共聚物或聚烯烴與其他可共聚化單體之共聚物。

5. 如申請專利範圍第1項所述之摻合物，其中該乙烯基芳族聚合物之Mw為1,000~150,000。

6. 如申請專利範圍第5項所述之摻合物，其中該乙烯基芳族聚合物之Mw係介於30,000至150,000之範圍。

7. 如申請專利範圍第4項所述之摻合物，其中該聚烯烴係聚丙烯。

8. 一種由申請專利範圍第1項所述之聚合物摻合物製成之物品。

9. 如申請專利範圍第8項所述之物品，它係經擠製、壓延、熱成型或模製者。

10. 如申請專利範圍第9項所述之物品，它係纖維、薄片、薄膜或中空容器。

11. 一種製備段間共聚物之方法，其步驟包括：

(a) 在溫度110至138℃及半衰期為一小時之引發劑之

存在下，將非極性聚烯烴與乙烯基芳族單體混合；

(b) 將該混合物加熱至 100°C 以下使聚烯烴完全充脹；及

(c) 繼續加熱至 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，但必須在聚合物之軟化溫度以下，直至接枝現象出現為止。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中步驟 (b) 之溫度為 $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂