

公告本

發明專利說明書

100年5月5日修正管換頁

(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：95108759

※申請日期：95.3.15

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

官能化的乙烯/ α -烯烴異種共聚物組成物FUNCTIONALIZED ETHYLENE/ α -OLEFIN INTERPOLYMER COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技有限責任公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U. S. A.

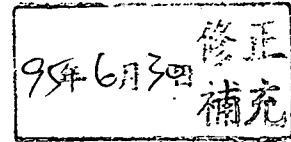
國籍：(中文/英文)

美國 / U. S. A.

三、發明人：(共 12 人)

姓名：(中文/英文)

1. 哈里斯 威廉 J. / HARRIS, WILLIAM J.
2. 魏弗 約翰 D. / WEAVER, JOHN D.
3. 華瑟 布莱恩 W. / WALTHER, BRIAN W.
4. 哈亨 史蒂芬 F. / HAHN, STEPHEN F.
5. 張潤華 / CHEUNG, YUNWA WILSON
6. 蓋普塔 潘卡傑 P. / GUPTA, PANKAJ P.
7. 何邵一 / HO, THOI H.
8. 瑞齊克 肯尼斯 N. / REICHEK, KENNETH N.



9. 耶瓦 希林 / YALVAC, SELIM
10. 卡賈拉 德瑞沙 P. / KARJALA, TERESA P.
11. 羅倫伯拉特 班傑明 R. / ROZENBLAT, BENJAMIN ROMAN
12. 瑞奇 塞斯亞 L. / RICKEY, CYNTHIA L.

國 籍：(中文/英文)

- 1.-5. 7.-12 美國 / U. S. A.
6. 印度 / INDIA

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：。

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. PCT、 2005/03/17、 PCT/US05/08917
2. 美國、 2005/09/16、 60/718,184

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。

五、中文發明摘要：

本發明係有關自官能化的異種共聚物，其係衍生自藉由聚合一或多種單體或單體混合物(諸如，乙烯及一或多種共單體)而製備之基本烯烴異種共聚物，形成具獨特物理性質之異種共聚物產物。官能化的烯烴異種共聚物含有二或更多之不同區域或區段(嵌段)，形成獨特之加工處理及物理性質。

六、英文發明摘要：

The invention relates to functionalized interpolymers derived from base olefin interpolymers, which are prepared by polymerizing one or more monomers or mixtures of monomers, such as ethylene and one or more comonomers, to form an interpolymer products having unique physical properties. The functionalized olefin interpolymers contain two or more differing regions or segments (blocks), resulting in unique processing and physical properties.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(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)

九、發明說明：

相關申請案之對照參考資料

本申請案請求PCT申請案第PCT/US2005/008917號案(Dow 63558D)，2005年3月17日申請，之優先權，而其係請求美國臨時
5 申請案第60/553,906號案，2004年3月17日申請。本申請案進一步
請求美國臨時申請案序號第60/718,184號案，2005年9月16日申請
(Dow 64397)及第60/718,000號案，2005年9月16日申請，之優先
權。為了美國專利實務，臨時申請案及PCT申請案之內容在
此被全部併入以供參考之用。

10 【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關官能化的乙烯/ α -烯烴異種共聚物組成
物。

【先前技術】

15 發明背景

基本之異種共聚物已藉由聚合一或多種之單體或單體
混合物(諸如，乙烯及一或多種之共單體)製備形成具有獨特
物理性質(諸如，二或更多不同之區域或區段(嵌段)，其提
供獨特物理性質)之異種共聚物產物，。此等烯烴異種共聚
20 物係描述於PCT申請案第2005/08917號案，2005年3月17日
申請，其在此被全部併入以供參考之用。

雖然發現如上探討之多嵌段異種共聚物，仍需要發展
充分適於作為用於使不可相容之聚合物摻合物可相容之相
容劑之烯烴異種共聚物，其因而可被用以發展新穎之聚合

物摻合物。亦需發展用於發展具目標區別性質之產物之烯烴異種共聚物。例如，需發展用於化合或聚合物改質之組成物之烯烴異種共聚物，每一者係用以改良形成之聚合物組成物之加工處理性及性能，及/或改良最終聚合物產物之性質及/或改良製造最終聚合物之成本效率。需要用於改質工程用熱塑料及聚烯烴之改良聚合物，而造成具有下列性質之一或多者之改良之新穎樹脂：黏度、耐熱性、耐衝擊性、韌性、可撓性、抗張強度、壓縮變定、應力鬆弛、耐蠕變、撕裂強度、耐粘連性、固化溫度、耐磨性、回縮力、油保留性、顏料保留性，及填料容量。若於固化前或固化期間，此等烯烴異種共聚物能摻合於熱固性系統(諸如，環氧化物、不飽和聚酯等)內時亦有用，以改良固化熱固性料於，例如，耐衝擊性、韌性及可撓性之性質的性能。

此外，需發展用於塗料、黏著劑及連接層應用之烯烴異種共聚物，其間，此等聚烯烴提供與極性及/或非極性基材之強烈黏著，改良上漆性及/或印刷性，提供良好可撓性，及於廣伺服溫度範圍提供結構及化學安定性。基材可不受限地包含其它聚烯烴、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、其它工程用熱塑料、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯基醇、纖維素、玻璃，及金屬。前述需要之至少一些可藉由下列之本發明所滿足。

【發明內容】

本發明提供如此間所述之區段化或多嵌段異種共聚物之官能化衍生物，且提供包含此衍生物之組成物。本發明

之官能化異種共聚物一般展現較低黏度，以供各種加工處理應用中之較佳熔融物流動及較低操作溫度。本發明亦係有關於使用此等官能化異種共聚物於需要獨特之加工處理元素組合及於最終產物中之獨特物理性質之應用的方法。

- 5 於另一方面，本發明係有關於自此等官能化異種共聚物製得之物件。此等官能化多嵌段異種共聚物及含有此共聚物之聚合物摻合物可用於製備固體物件，諸如，模製物、膜、片材，及發泡物件。此等物件可藉由模製、擠塑，或其它方法製備。官能化之異種共聚物係用於黏著劑、接合層、
- 10 層合物、聚合物摻合物，及其它最終使用。形成之產物可用於製造用於汽車之組件，諸如，型材、保險桿及修整零件，或可用於製造包裝材料、電纜絕緣、塗料及其它應用。

於一方面，本發明提供一種組成物，包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自一具有至少一熔點(T_m , °C)，及一密度(d^* , 克/立方公分)之烯烴異種共聚物形成，且其中，此等變數之數值係

15 對應於如下關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2, \text{ 且}$$

其中，異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

- 20 於另一方面，本發明提供一種組成物，其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自一具有下述之烯烴異種共聚物形成：

a) 1.7至3.5之 M_w/M_n ，

b) 大於以方程式： $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 定義之 y^* 量

之 Δ 量(最高DSC峰減最高CRYSTAF峰); 及

c)最高達130 J/g之熔融熱, 且

其中, CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定, 且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF, 則
5 CRYSTAF溫度係30°C, 且其中, ΔH 係熔融熱之數值, J/g。

於另一方面, 本發明提供一種組成物, 其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物, 且其中, 此官能化的烯烴異種共聚物係自具有大於48°C之 Δ 量(最高DSC峰(自基線測量)減最高CRYSTAF峰), 及大於或等於130 J/g之熔融熱之一烯
10 烴異種共聚物形成, 且其中, CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定, 且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF, 則CRYSTAF溫度係30°C。

於另一方面, 本發明提供一種組成物, 其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物, 且其中, 此官能化的烯烴異種
15 共聚物係自具有於40°C與130°C間之TREF分餾物之至少一共聚單體之莫耳百分率之一烯烴異種共聚物, 其係依據下列方程式決定:

$y \geq \{-0.2013(\text{TREF洗提溫度}) + 21.07\}$, 其中, “y”係於40°C與130°C間之TREF分餾物之共聚單體之莫耳百分率。

20 於另一方面, 本發明提供一種組成物, 其包含至少一官能化的多嵌段異種共聚物, 且其中, 此官能化的多嵌段異種共聚物係自包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合共聚單體之一多嵌段異種共聚物製造, 且其中, 該多嵌段異種共聚物包含於共聚單體含量、結晶、密度、熔點或玻

璃轉移溫度係不同之二或更多區段，或嵌段，且其中，多嵌段異種共聚物係以至少一選自含有至少一雜原子之不飽和化合物所組成族群之化合物官能化。

5 於另一方面，本發明提供一種製造本發明官能化的多嵌段異種共聚物之方法，該方法包含使多嵌段異種共聚物與至少一化合物及至少一起始劑反應，且其中，此至少一起始劑係每100克多嵌段異種共聚物產生0.01毫莫耳至10毫莫耳之基，且其中，此至少一化合物係以每100克多嵌段異種共聚物為0.05至10份之量存在。

10 於另一方面，本發明提供一種組成物，其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合共單體之一烯烴異種共聚物形成，且其中，該烯烴異種共聚物包含多個具二或更多聚合化單體單元之嵌段或區段，
15 該等嵌段或區段於化學或物理性質係不同(嵌段異種共聚物)，且其中，烯烴異種共聚物具有使用TREF增量分級時於40°C及130°C間洗提之分子分餾物，且其中，該分餾物具有高於在相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分餾物者更高之莫耳共單體含量，且其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，且具有嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計，且其中，此烯烴異種共聚物係
20 以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物官能化。

於另一方面，本發明提供一種組成物，其包含至少一

官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自包含呈聚合化之乙烯及一或多種可共聚合共單體之一烯烴異種共聚物形成，且其中，此烯烴異種共聚物包含數個具二或更多聚合化單體單元之嵌段或區段，該等嵌段或區段於化學或物理性質係不同(嵌段異種共聚物)，且其中，烯烴異種共聚物具有於40°C及130°C間洗提(但未收集及/或隔離個別分餾物)之一峰(但非僅係一分子分餾物)，且其中，該峰具有當使用全寬度/半最大值(FWHM)面積計算展開時藉由紅外線光譜術決定之平均共單體含量，其係比於相同洗提溫度及使用全寬度/半最大值(FWHM)面積計算展開時之可相比擬無規乙烯異種共聚物峰者更高，且其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，且具有嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)，且其中，此烯烴異種共聚物係以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物官能化。

於另一方面，本發明提供一種組成物，其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合共單體之一烯烴異種共聚物形成，且其中，此烯烴異種共聚物包含數個具二或更多聚合化單體單元之嵌段或區段，該等嵌段或區段於化學或物理性質係不同(嵌段異種共聚物)，且其中，烯烴異種共聚物具有當使用TREF增量分級時於40°C及130°C間洗提之一分子分餾物，且其中，具有至少

約6莫耳%之共單體含量之分餾物具有大於約100°C之熔點，且其中，具有約3莫耳%至約6莫耳%之共單體含量之分餾物具有約110°C或更高之DSC熔點，且其中，烯烴異種共聚物係以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物官能化。

於另一方面，本發明提供一種組成物，其包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，此官能化的烯烴異種共聚物係自包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合共單體之一烯烴異種共聚物形成，且其中，此烯烴異種共聚物包含數個具二或更多聚合化單體單元之嵌段或區段，該等嵌段或區段於化學或物理性質係不同(嵌段異種共聚物)，且其中，烯烴異種共聚物具有當使用TREF增量分級時於40°C及130°C間洗提之一分子分餾物，且其中，具有大於，或等於，約76°C之ATREF洗提溫度之每一分餾物具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：熔融熱(J/gm) \leq (3.1718)(ATREF洗提溫度，°C) - 136.58，且其中，具有40°C與少於約76°C間之ATREF洗提溫度之每一分餾物具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：熔融熱(J/gm) \leq (1.1312)(ATREF洗提溫度，°C) + 22.97，且其中，烯烴異種共聚物係以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物官能化。

本發明亦提供前述烯烴異種共聚物之交聯衍生物。本發明亦提供所有於此間描述之上述組成物、官能化的異種共聚物，及方法之額外實施例，及二或更多之此等實施例

之組合。本發明進一步提供物件，每一者係包含至少一組份，其係包含或自此間所述組成物形成，且提供其製造方法。

圖式簡單說明

5 第1圖顯示本發明聚合物(以菱形表示)與傳統無規共聚物(以圓形表示)及齊格勒-那塔共聚物(以三角形表示)之熔點/密度關係。

第2圖顯示各種聚合物之為DSC熔融焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。菱形表示無規乙烯/辛烯共聚物；
10 矩形表示聚合物實施例1-4；三角形表示聚合物實施例5-9；且圓形表示聚合物實施例10-19。符號"X"表示聚合物實施例A*-F*。

第3圖顯示密度對自本發明異種共聚物(以矩形及圓形表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係Dow AFFINITY®
15 聚合物)製得之非取向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚物。

第4圖係實施例5(以圓形表示)及比較聚合物E及F(以符號"X"表示)之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之
20 辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳統無規乙烯/辛烯共聚物。

第5圖係聚合物5(曲線1)及比較例F(曲線2)之聚合物之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示比較例F*，且三

角形表示實施例5。

第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及乙烯/丙烯-共聚物(曲線3)及以不同量之鏈往復劑製得之本發明之聚乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模量之自然對數之作圖。

第7圖顯示某些本發明聚合物(以菱形表示)與某些已知聚合物比較時之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表示Dow VERSIFY®聚合物；圓形表示無規乙烯/苯乙烯共聚物；且矩形表示Dow AFFINITY®聚合物。

第8圖係以0.77重量%之馬來酸酐接枝之多嵌段R22之FTIR光譜。光譜之長方形區域指示光譜之羰基區域(2000-1500 公分⁻¹)。

第9圖表示以0.77%之MAH接枝之多嵌段R22；以0.76%之MAH接枝之多嵌段R21；以0.58%之MAH接枝之EO870；及未經官能化之EO870之FTIR光區之羰基區域重疊(從上至下)。

第10圖係以3.50重量%之乙烯基三乙氧基矽烷(VTES)接枝之多嵌段R22之FTIR光譜。光譜之長方形部份指示光譜之Si-O-C區域(1400-900公分⁻¹)。

第11圖係以3.5%之VTES接枝之多嵌段R22；以3.53%之VTES接枝之多嵌段R21；以3.59%之VTES接枝之EO870；及未經官能化之EO870之FTIR光區之Si-O-C吸收區域重疊(從上至下)。

第12圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、

si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之熱性質比較之圖。

第13圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之機械性質比較之圖。

第14圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之貯存模量G'比較之圖。

第15圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之 $\tan \delta$ 比較之圖。

第16圖係顯示以不同含量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融強度改質之圖。

第17圖係顯示以各種量之(雙)磺醯基疊氮化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融強度改質之圖。

第18圖係顯示以各種量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融剪切流變性(黏度對頻率)之圖。

第19圖係顯示以各種(雙)磺醯基疊氮化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融剪切流變性(黏度對頻率)之圖。

第20圖係顯示以各種量之(雙)磺醯基疊氮化物官能化之異種共聚物之70 °C壓縮變定及以各種量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之70 °C壓縮變定之圖。

【實施方式】

發明詳細說明

一般定義

“聚合物”意指藉由使單體(相同或不同型式)聚合製得之聚合化合物。一般之“聚合物”用辭包含“同聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”與“異種共聚物”等用辭。

5 “異種共聚物”意指藉由聚合至少二種不同單體而製造之聚合物。“異種共聚物”一般用辭包含“共聚物”一辭(其一般係用以指自二種不同單體製造之聚合物)與“三元共聚物”一辭(其一般係用以指自三種不同單體製造之聚合物)。其亦包含藉由聚合四或更多種單體而製造之聚合物。

10 “乙烯/ α -烯烴異種共聚物”一辭一般係指包含乙烯及具有3或更多個碳原子之 α -烯烴之聚合物。較佳地，乙烯包含整個聚合物之主要莫耳分率，即，乙烯包含整個聚合物之至少約50莫耳%。更佳地，乙烯包含至少約60莫耳%，至少約70莫耳%，或至少約80莫耳%，且整個聚合物之實質上剩餘者包含至少一其它共單體，其較佳係具有3或更多個

15 碳原子之 α -烯烴。對於許多乙烯/辛烯共聚物，較佳之組成物包含大於整個聚合物之約80莫耳%之乙烯含量，及整個聚合物之約10至約15(較佳係約15至約20)莫耳%之辛烯含量。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物不包含以低產量或以微量或以化學方法之副產物製造者。雖然乙烯/ α -

20 烯烴異種共聚物可與一或多種聚合物摻合，如此製造之乙烯/ α -烯烴異種共聚物係實質上純的，且一般係包含聚合反應方法之反應產物之主要組份。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含呈聚合型式之乙烯及一或多種可共聚合之 α -烯烴共單體，特徵在於數個於化學或

物理性質係不同之二或更多種聚合化單體單元之嵌段或區段。即，乙烯/ α -烯烴異種共聚物係嵌段異種共聚物，較佳係多嵌段之異種共聚物或共聚物。”異種共聚物”及”共聚物”等用辭在此可交換使用。於某些實施例，多嵌段共聚物

5 可以下列化學式表示：



其中， n 係至少為1，較佳係大於1之整數，諸如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。”A”表示一硬嵌段或區段，且”B”表示一軟嵌段或區段。

10 較佳地，A及B係以實質上線性方式連接，其係與實質上分枝或實質上星狀之方式相反。於其它實施例，A嵌段及B嵌段係沿聚合物鏈無規地分佈。換言之，嵌段共聚物一般不具有如下之結構。



15 於其它實施例，嵌段共聚物一般不具有包含不同共單體之第三種嵌段。於其它實施例，A嵌段及B嵌段之每一者具有於嵌段內實質上無規地分佈之單體或共單體。換言之，A嵌段或B嵌段皆不包含二或更多之不同組成之次區段(或次嵌段)，諸如，尖部區段，其具有與嵌段剩餘者實質上

20 不同之組成。

多嵌段聚合物典型上包含各種含量之”硬”及”軟”區段。”硬”區段係指其間乙烯係以大於約95重量%且較佳係大於約98重量%(其係以聚合物重量為基準計)之量存在之聚合化單元之嵌段。換言之，硬區段之共單體含量(非乙烯之

單體的含量)係少於約5重量%，且較佳係少於約2重量%(其係以聚合物重量為基準計)。於某些實施例，硬區段包含所有或實質上所有乙烯。另一方面，”軟”區段係指其間共單體含量(非乙烯之單體的含量)係大於約5重量%，較佳係大於約8重量%，大於約10重量%，或大於約15重量%(其係以聚合物重量為基準計)之聚合化單元之嵌段。於某些實施例，軟區段之共單體含量可大於約20重量%，大於約25重量%，大於約30重量%，大於約35重量%，大於約40重量%，大於約45重量%，大於約50重量%，或大於約60重量%。

10 軟區段一般可以嵌段異種共聚物總重量之約1重量%至約99重量%存在於嵌段異種共聚物，較佳係嵌段異種共聚物總重量之約5重量%至約95重量%，約10重量%至約90重量%，約15重量%至約85重量%，約20重量%至約80重量%，約25重量%至約75重量%，約30重量%至約70重量%，

15 約35重量%至約65重量%，約40重量%至約60重量%，或約45重量%至約55重量%。相反地，硬區段可以相似範圍存在。軟區段之重量百分率及硬區段之重量百分率可以自DSC或NMR獲得之數據為基礎計算。此等方法及計算係揭示於同時申請之美國專利申請案序號____(知道時補入)，代理人檔案編號385063-999558，發明名稱”乙烯/ α -烯烴嵌段異種共聚物”，2006年3月15日申請，以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人之名，且讓渡給Dow Global Technologies Inc.，其揭示內容在此被全部併入以供參考之用。

20

“結晶”一辭被使用時係指擁有第一級轉移或結晶熔融

(Tm)(其係藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定)之聚合物。此用辭可與”半結晶”交換使用。”非結晶性”一辭係指缺乏藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定之結晶熔融之聚合物。

- 5 “多嵌段共聚物”或”區段共聚物”等辭係指含有二或更多種較佳係以線性方式連接之化學上不同之區域或區段(稱為”嵌段”)之聚合物，即，包含化學上不同之單元且對於聚合化乙烯官能性係以尾對尾連接(而非側向或接枝方式)之聚合物。於一較佳實施例，嵌段係於併納於內之共單體
- 10 之量或型式、密度、結晶量、由此組成物之聚合物引起之結晶尺寸、立構規整度(全同立構或間同立構)之型式或程度、區域規則性或區域不規則性、分枝量(包含長鏈分枝或超分枝)、均質性，或任何其它化學或物理性質上不同。多嵌段共聚物特徵在於由於製造共聚物之獨特方法造成之二
- 15 多分散安定性指數(PDI或Mw/Mn)之獨特分佈、嵌段長度分佈，及/或嵌段數分佈。更特別地，當以連續方法製造時，聚合物所欲地係擁有1.7至2.9之PDI，較佳係1.8至2.5，更佳係1.8至2.2，且最佳係1.8至2.1。當以批式或半批式方法製造時，聚合物擁有1.0至2.9之PDI，較佳係1.3至2.5，更佳係
- 20 1.4至2.0，且最佳係1.4至1.8。

於下列描述，無論”約”或”大約”等字是否與其一起使用，此間揭露之所有數值係大約值。此可以1%、2%、5%，或有時，10至20%變化。當具下限 R^L 及上限 R^U 之數值範圍被揭示時，落於此範圍內之任何數值被揭別揭露。特別地，

於此範圍之下列數值被特別揭露： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中，
 k係1%至100%範圍之變數，且以1%為增量，即，k係1%、
 2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、
 98%、99%，或100%。再者，以如上定義之二R值界定之任
 5 何數值範圍亦被特別揭露。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物

用於本發明實施例之乙烯/ α -烯烴異種共聚物(亦稱
 為"本發明異種共聚物"或"本發明聚合物")包含呈聚合化型
 式之乙烯及一或多種可共聚合之 α -烯烴共單體，特徵在於
 10 於化學或物理性質係不同之數個具二或更多種聚合化單體
 單元之嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，較佳係多嵌段共聚
 物。乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於一或多種之如下所述
 之方面。

於一方面，於本發明實施例中使用之乙烯/ α -烯烴異種
 15 共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，及至少一熔融(T_m ， $^{\circ}C$)
 及密度(d ，克/立方公分)，其中，此等變數之數值係對應於
 下列關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 且較佳係}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2, \text{ 且更佳係}$$

$$20 \quad T_m \geq -858.91 + 1825.3(d) - 1112.8(d)^2.$$

此等熔點/密度之關係係例示於第1圖。不同於傳統之
 乙烯/ α -烯烴之無規共聚物(其熔點係隨減少之密度而減
 少)，本發明異種共聚物(以菱形表示)展現實質上與密度無
 關之熔點，特別是當密度係於約0.87 g/cc至約0.95 g/cc之

間。例如，當密度範圍為0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等聚合物之熔點係於約110°C至約130°C之範圍。於某些實施例，當密度範圍係0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等聚合物之熔點係約115°C至約125°C之範圍。

- 5 於另一方面，乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含含聚合化型式之乙烯及一或多種之 α -烯烴，且特徵在於以最高差式掃瞄量熱術(“DSC”)峰之溫度減去最高結晶化分析分級(“CRYSTAF”)峰之溫度而定義之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ ，及熔融熱，J/g， ΔH ，且 ΔT 及 ΔH 滿足下列關係式：

- 10 對於 ΔH 最高達130 J/g時，

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81, \text{ 且較佳係}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38, \text{ 且更佳係}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95.$$

再者，對於 ΔH 大於130 J/g時 ΔT 係等於或大於48°C。

- 15 CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定(即，峰需表示至少5%之累積聚合物)，且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融熱之數值，J/g。更佳地，最高之CRYSTAF峰含有至少10%之累積聚合物。第2圖顯示本發明聚合物及比較例之圖式數據。積分峰面積及峰溫度係以儀器製造商提供之電腦化繪圖程式計算。對於無規乙烯辛烯比較聚合物而顯示之斜線係相對應於方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。
- 20

於另一方面，當使用溫度上升洗提分級(“TREF”)分級時，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之

分子分餾物，特徵在於該分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分餾物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10%，之莫耳共單體含量，其中，可相比擬之無規乙烯異種共聚物含有相同共單體，且具有

5 於嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之Mw/Mn亦係於嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

10 於另一方面，乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於對乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(Re, %)，且具有一密度(d, 克/立方公分)，其中，當乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時，Re及d之數值滿足下列關係式：

- 15 $Re > 1481 - 1629(d)$ ；且較佳係
 $Re \geq 1491 - 1629(d)$ ；且更佳係
 $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ；且更佳係
 $Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

20 第3圖顯示密度對自某些本發明異種共聚物及傳統無規共聚物製得之非取向膜之彈性回復之作用。對於相同密度，本發明異種共聚物具有實質上較高之彈性回復。

於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有高於10 MPa之抗張強度，較佳係 ≥ 11 MPa之抗張強度，更佳係 ≥ 13 MPa之抗張強度，及/或於11公分/分鐘之十字頭分離速率

時係至少600%之斷裂延伸率，更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%。

於其它實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有(1)1至50之貯存模量比例， $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ，較佳係1至20，更佳係1至10；及/或(2)少於80%之70°C壓縮變定，較佳係少於70%，特別是少於60%，少於50%，或少於40%，至降至0%之壓縮變定。

於另外實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於80%，少於70%，少於60%，或少於50%之70°C壓縮變定。較佳地，異種共聚物之70°C壓縮變定係少於40%，少於30%，少於20%，且可下降至約0%。

於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於85 J/g之熔融熱，及/或等於或少於100磅/英呎²(4800 Pa)之丸粒粘連強度，較佳係等於或少於50磅/英呎²(2400 Pa)，特別是等於或少於5磅/英呎²(240 Pa)，及低至0磅/英呎²(0 Pa)。

於其它實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含呈聚合化型式之至少50莫耳%之乙烯，且具有少於80%(較佳係少於70%或少於60%，最佳係少於40%至50%，及降至接近0%)之70°C壓縮變定。

於某些實施例，多嵌段共聚物擁有擬合Schultz-Flory分佈(而非Poisson分佈)之PDI。共聚物進一步特徵在於具有多分散嵌段分佈及多分散之嵌段尺寸分佈，且擁有最可能之嵌段長度分佈。較佳之多嵌段共聚物係含有4或更多之嵌段或區段(包含終端嵌段)者。更佳地，共聚物包含至少5、

10或20之嵌段或區段(包含終端嵌段)。

共單體含量可使用任何適合技術測量，且以核磁共振
("NMR")光譜術為主之技術係較佳。再者，對於具有相對
較寬TREF曲線之聚合物或聚合物摻合物，聚合物所欲地係
5 先使用TREF分級成數個分餾物，每一者具有10°C或更少之
洗提溫度範圍。即，每一洗提分餾物具有10°C或更少之收
集溫度窗。使用此技術，該嵌段異種共聚物具有至少一具
有比可相比擬異種共聚物之相對應分餾物更高莫耳共單體
含量之此分餾物。

10 於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，
較佳係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共
單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化
單體單元之多嵌段(即，至少二嵌段)或區段(嵌段異種共聚
物)，最佳係多嵌段共聚物，該嵌段異種共聚物具有於40°C
15 與130°C間洗提之峰(但非僅一分子分餾物)(但未收集及/或
隔離個別分餾物)，特徵在於該峰具有當使用全寬度/半最大
值(FWHM)面積計算展開時藉由紅外線光譜術估算之共單
體含量，具有比於相同洗提溫度及使用全寬度/半最大值
(FWHM)面積計算展開時之可相比擬無規乙烯異種共聚物
20 峰者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10%，之平均
莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚
物具有相同共單體，且具有嵌段異種共聚物者之10%內之
熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準
計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之Mw/Mn亦係嵌段異

種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10%內之總共單體含量。全寬度/半最大值(FWHM)計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲撐基回應面積[CH₃/CH₂]之比例為基礎，其中，最高峰係自基線

5 鑑別，然後，FWHM面積被決定。由使用ATREF峰測得之分佈，FWHM面積被定義為T₁及T₂間之曲線下之面積，其中，T₁及T₂係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交而決定之點。共單體含量之校正曲線係使用無規乙烯/ α -烯烴

10 共聚物，由NMR對TREF峰之FWHM面積比例計算共單體含量而為之。對於此紅外線方法，計算曲線係對感興趣之相同共單體型式產生。本發明聚合物之TREF峰之共單體含量可藉由參考校正曲線使用TREF峰之其FWHM甲基：甲撐基面積比例[CH₃:CH₂]而決定。

15 共單體含量可使用任何適合技術測量，且以核磁共振(NMR)光譜術為主之技術係較佳。使用此技術，該嵌段異種共聚物具有比相對應可比擬異種共聚物更高之莫耳共單體含量。

較佳地，對於乙烯及1-辛烯之異種共聚物，嵌段異種

20 共聚物具有之於40與130°C間洗提之TREF分餾物之共單體含量係大於或等於(-0.2013)T+20.07量，更佳係大於或等於(-0.2013)T+21.07量，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰洗提溫度，以°C測量。

第4圖係以圖說明乙烯及1-辛烯之嵌段異種共聚物之

- 實施例，其中，數種相比擬之乙烯/1-辛烯異種共聚物(無規共聚物)之共單體含量對TREF洗提溫度之作圖被與代表 $(-0.2013)T+20.07$ 之線(實線)擬合。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 之線係以虛線描述。亦描述本發明之數種嵌段乙烯/1-辛烯
- 5 異種共聚物(多嵌段共聚物)之分餾物之共單體含量。所有嵌段異種共聚物分餾物具有比於相等洗提溫度之任一線明顯更高之1-辛烯含量。此結果係本發明異種共聚物之特徵，且被認為係由於聚合物鏈內不同嵌段存在之結果，其具有結晶及非結晶性質。
- 10 第5圖係圖示如下探討之實施例5及比較例F之聚合物分餾物之TREF曲線及共單體含量。二聚合物之40至130°C(較佳係60至95°C)洗提之峰被分級成三部份，每一部份係於少於10°C之溫度範圍洗提。實施例5之實際數據係以三角形表示。熟習此項技藝者會瞭解適合之校正曲線可對含有不
- 15 同共單體之異種共聚物建構，且作比較之線與自相同單體使用茂金屬或其它均質催化劑組成物製得之比較異種共聚物(較佳係無規共聚物)獲得之TREF值擬合。本發明之異種共聚物特徵在於比自校正曲線於相同TREF洗提溫度決定之值更大之莫耳共單體含量，較佳係大至少5%，更佳係大
- 20 至少10%。

除此間所述之如上各方面及性質外，本發明聚合物特徵可在於一或多種額外特性。於一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質

不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分餾物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10、15、20或25%，之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，較佳地，其係相同共單體，及嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬異種共聚物之 M_w/M_n 亦係嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

較佳地，上述異種共聚物係乙烯及至少一 α -烯烴之異種共聚物，特別是具有約0.855至約0.935克/公分³之整體聚合物密度之異種共聚物，且更特別是具有多於約1莫耳%共單體之聚合物，嵌段異種共聚物具有之於40及130°C間洗提之TREF分餾物之共單體含量係大於或等於 $(-0.1356)T+13.89$ 量，更佳係大於或等於 $(-0.1356)T+14.93$ 量，且最佳係大於或等於 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰ATREF洗提溫度數值，以°C測量。

較佳地，對於上述之乙烯及至少一 α -烯烴之異種共聚物，特別是具有約0.855至約0.935克/公分³之整體聚合物密度之異種共聚物，且更特別係具有多於約1莫耳%共單體之

聚合物，嵌段異種共聚物具有之於40及130°C間洗提之TREF分餾物之共單體含量係大於或等於 $(-0.2013)T+20.07$ 量，更佳係大於或等於 $(-0.2013)T+21.07$ ，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰ATREF洗提溫度數值，以°C測量。

- 5 於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於每一分餾物具有至少約6莫耳%之共單體含量，具有大於約100°C之熔點。對於具有約3莫耳%至約6莫耳%之共單體含量之此等分餾物，每一分餾物具有約110°C或更高之DSC熔點。更佳地，具有至少1莫耳%共單體之該等聚合物分餾物具有相對應於如下方程式之DSC熔點：

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{分餾物內之莫耳\%共單體}) + 135.90。$$

- 於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於每一分餾物具有大於或等於約76°C之ATREF洗提溫度，具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：

熔融熱(J/gm) \leq (3.1718)(ATREF洗提溫度, °C) - 136.58。

本發明嵌段異種共聚物具有當使用TREF增量分餾時於40°C及130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於具有於40°C且少於約76°C間之ATREFT洗提溫度之每一分餾物具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：

熔融熱(J/gm) \leq (1.1312)(ATREF洗提溫度, °C) + 22.97。

藉由紅外線檢測器測量ATREF峰共單體組成

TREF峰之共單體組成可使用可得自Polymer Char, Valencia, Span(<http://www.polymerchar.com/>)之IR4紅外線檢測器測量。

檢測器之”組成模式”係裝設測量感應器(CH₂)及組成感應器(CH₃)，其等係2800-3000公分⁻¹區域之固定式窄譜帶紅外線過濾器。測量感應器檢測聚合物上甲撐基之碳(其與溶液內之聚合物濃度直接相關)，而組成檢測器檢測聚合物之甲基(CH₃)。組成訊號(CH₃)除以測量訊號(CH₂)之數學比例係對溶液內測量之聚合物之共單體含量具敏感性，且其回應係以已知乙烯 α -烯烴共聚物標準物校正。

檢測器當與ATREF儀器使用時提供TREF方法期間洗提聚合物之濃度(CH₂)及組成(CH₃)訊號回應。聚合物特定校正可藉由具已知共單體含量之聚合物之CH₃對CH₂之面積比例而產生(較佳係以NMR測量)。聚合物之ATREF峰之共單體含量可藉由應用個別CH₃及CH₂回應之面積比例之參考校正而估算(即，CH₃/CH₂面積比例對共單體含量)。

峰之面積可於應用適當基線後使用全寬度/半最大值

(FWHM)計算積分TREF色譜之個別訊號回應而計算。全寬度/半最大値之計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲撐基回應面積比例[CH₃/CH₂]為基礎，其中，最高峰係自基線鑑別，然後，FWHM面積被決定。對於使用ATREF峰測量之分佈，FWHM面積係定義為T1與T2間曲線下之面積，其中，T1及T2係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交而決定之點。

於此ATREF紅外線方法中應用紅外線光譜術測量聚合物之共單體含量原則上係相似於下列參考文獻中所述之GPC/FTIR系統者：Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley;”用於描述以乙烯為主之聚烯烴共聚物之凝膠滲透色譜術-傅立葉轉換紅外線光譜術之發展”，Polymer Materials Science and Engineering (1991)，65，98-100；及 Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.;”使用尺寸排除色譜術及傅立葉轉換紅外線光譜術(SEC-FTIR)量化乙烯-1-烯烴共聚物內之短鏈分枝微結構”，Polymer (2002)，43，59-170，二者在此皆被全部併入以供參考之用。

於其它實施例，本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於大於0且最高達1.0之平均嵌段指數(ABI)，及大於約1.3之分子量分佈(Mw/Mn)。平均嵌段指數(ABI)係於20°C及110°C (5°C增量)之製備TREF獲得之每一聚合物分餾物嵌段指數(“BI”)之重量平均：

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

其中， BI_i 係於製備TREE獲得之本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之第*i*分餾物之嵌段指數。

對於每一聚合物分餾物， BI 係以下列二方程式(二者皆產生相同 BI 值)之一定義：

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{或} \quad BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

5

其中， T_X 係第*i*分餾物之製備ATREF洗提溫度(較佳係以 $^{\circ}K$ (Kelvin)表示)， P_X 係第*i*分餾物之乙烯莫耳分率，其可藉由如上所述之NMR或IR測量。 P_{AB} 係整個乙烯/ α -烯烴異種共聚物(分級前)之乙烯莫耳分率，其亦可藉由NMR或
10 IR測量。 T_A 及 P_A 係純”硬區段”(其係指異種共聚物之結晶區段)之ATREF洗提溫度及乙烯莫耳分率。以第一級近似法，若”硬區段”之實際值不可獲得時， T_A 及 P_A 值設定為高密度聚乙烯同聚物者。對於此間實施之計算， T_A 係 $372^{\circ}K$ ， P_A 係1。

15 T_{AB} 係相同組成且具有 P_{AB} 乙烯莫耳分率之無規共聚物之ATREF溫度。 T_{AB} 可自下列方程式計算：

$$\ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

其中， α 及 β 係可藉由使用數種已知無規乙烯共聚物校正而決定。需注意 α 及 β 可隨儀器而改變。再者，需以
20 感興趣之聚合物組成且亦因分餾物以相似分子量範圍產生其本身之校正曲線。具有些微分子量作用。若校正曲線係自相似分子量範圍獲得，此作用基本上被忽略。於某些實施例，無規乙烯共聚物滿足下列關係式：

$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

T_{X0} 係相同組成且具有 P_X 乙烯莫耳分率之無規共聚物之ATREF溫度。 T_{X0} 可自 $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 計算。相反地， P_{X0} 係相同組成且具有 T_X 之ATREF溫度之無規共聚物之乙烯莫耳分率，其可自 $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 計算。

一旦每一製備TREF分餾物之嵌段指數(BI)被獲得，整個聚合物之重量平均嵌段指數(ABI)可被計算。於某些實施例，ABI係大於0但少於約0.3，或約0.1至約0.3。於其它實施例，ABI係大於約0.3且最高達約1.0。較佳地，ABI需於約0.4至約0.7，約0.5至約0.7，或約0.6至約0.9，之範圍。於某些實施例，ABI係於約0.3至約0.9，約0.3至約0.8，或約0.3至約0.7，約0.3至約0.6，約0.3至約0.5，或約0.3至約0.4，之範圍。於其它實施例，ABI係約0.4至約1.0，約0.5至約1.0，或約0.6至1.0，約0.7至約1.0，約0.8至約1.0，或約0.9至約1.0，之範圍。

本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之另一特徵係本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含至少一可藉由製備TREF獲得之聚合物分餾物，其中，此分餾物具有大於約0.1且最高達約1.0之嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈(Mw/Mn)。於某些實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.6且最高達約1.0，大於約0.7且最高達約1.0，大於約0.8且最高達約1.0，或大於約0.9且最高達約1.0，之嵌段指數。於其它實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.1且最高達約1.0，大於約0.2且最高達約1.0，大於約0.3且最高達約1.0，大於約0.4且最

高達約1.0，或大於約0.4且最高達約1.0，之嵌段指數。於
其它實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.1且最高達約
0.5，大於約0.2且最高達約0.5，大於約0.3且最高達約0.5，
或大於約0.4且最高達約0.5，之嵌段指數。於其它實施例，
5 此聚合物分餾物具有大於約0.2且最高達約0.9，大於約0.3
且最高達約0.8，大於約0.4且最高達約0.7，或大於約0.5且
最高達約0.6，嵌段指數。

對於乙烯及 α -烯烴之共聚物，本發明聚合物較佳地擁
有(1)至少1.3(更佳係至少1.5，至少1.7，或至少2.0，且最佳
10 係至少2.6)，最高達5.0之最大值(更佳係最高達3.5之最大
值，特別是最高達2.7之最大值)之PDI；(2)80 J/g或更少之
熔融熱；(3)至少50重量%之乙烯含量；(4)少於 -25°C (更佳
係少於 -30°C)之玻璃轉移溫度(T_g)；及/或(5)僅一 T_m 。

再者，本發明聚合物可，單獨或與此間所揭露之任何
15 其它性質結合地，具有於 100°C 之貯存模量(G')係使 $\log(G')$
大於或等於400 kPa，較佳係大於或等於1.0 MPa。再者，本
發明聚合物擁有於0至 100°C 範圍為溫度之函數之相對較平
直之貯存模量(於第6圖例示)，此係嵌段共聚物之特徵，且
係烯烴共聚物(特別是乙烯及一或多種C3-8脂族 α -烯烴之
20 共聚物)所未知。(此內容中之"相對較平直"一辭係意指於50
與 100°C 間(較佳係0與 100°C 間) $\log G'$ (巴斯卡)係以少於一級
之量減少。

本發明異種共聚物進一步特徵在於於至少 90°C 之溫度
時之1mm熱機械分析透入深度，及3 kpsi(20 MPa)至13

kpsi(90 MPa)之撓曲模量。另外，本發明異種共聚物可具有於至少104°C之溫度時之1mm熱機械分析透入深度，及至少3 kpsi(20 MPa)之撓曲模量。其等之特徵可在於具有少於90 mm³之耐磨性。第7圖顯示本發明聚合物與其它已知聚合物相比較之TMA(1 mm)對撓曲模量。本發明聚合物具有比其它聚合物顯著較佳之可撓性-耐熱性平衡。

另外，乙烯/ α -烯烴異種共聚物可具有0.01至2000克/10分鐘，較佳係0.01至1000克/10分鐘，更佳係0.01至500克/10分鐘，且特別是0.01至100克/10分鐘，之熔融指數(I₂)。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有0.01至10克/10分鐘，0.5至10克/10分鐘，1至30克/10分鐘，1至6克/10分鐘，或0.3至10克/10分鐘，之熔融指數(I₂)。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物之熔融指數係1克/10分鐘，3克/10分鐘，或5克/10分鐘。

聚合物可具有1,000克/莫耳至5,000,000克/莫耳，較佳係1000克/莫耳至1,000,000克/莫耳，更佳係10,000克/莫耳至500,000克/莫耳，且特別是10,000克/莫耳至300,000克/莫耳，之分子量(Mw)。本發明聚合物之密度可為0.80至0.99克/公分³，且對於含乙烯之聚合物較佳係0.85克/公分³至0.97克/公分³。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴聚合物之密度範圍係0.860至0.925克/公分³，或0.867至0.910克/公分³。

製造此等聚合物之方法已描述於下列專利申請案：美國臨時申請案第60/553,906號案，2004年3月17日申請；美國臨時申請案第60/662,937號案，2005年3月17日申請；美

國臨時申請案第60/662,939號案，2005年3月17日申請；美國臨時申請案第60,566,293號案，2005年3月17日申請；PCT日請案第PCT/US2005/008916號案，2005年3月17日申請；PCT申請案第PCT/US2005/008915號案，2005年3月17日申請；及PCT申請案第PCT/US2005/008917號案，2005年3月17日申請，此等全部在此被完全併入以供參考之用。例如，一此種方法包含使乙烯及選擇性之一或多種非乙烯之可加成聚合之單體於加成聚合反應條件下與包含下述之催化劑組成物接觸：

10 自混合下述而形成之混合物或反應產物：

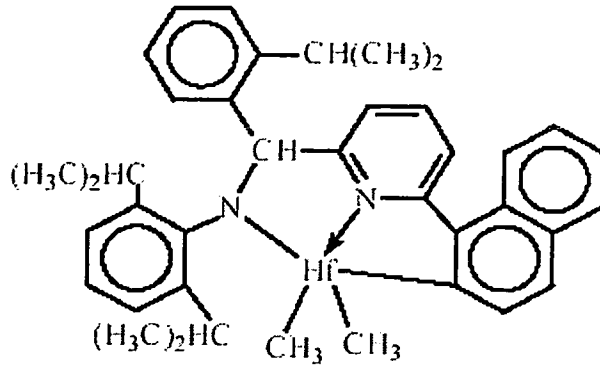
(A)具有高共單體併納指數之第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)具有催化劑(A)之共單體併納指數之少於90%，較佳係少於50%，最佳係少於5%之共單體併納指數之第二烯烴
15 聚合反應催化劑，及

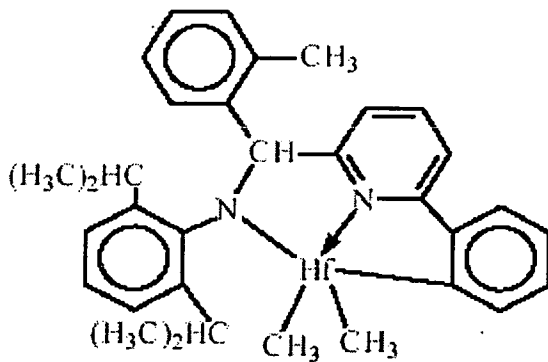
(C)鏈往復劑。

代表性之催化劑及往復劑係如下。

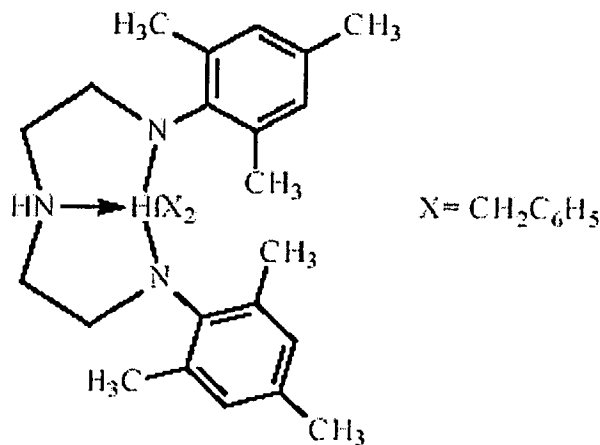
催化劑(A1)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鉛二甲基，其係依據WO 03/40195、2003US0204017、USSN
20 10/429,024(2003年5月2日申請)及WO 04/24740之教示製造。



催化劑(A2)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-甲基苯基)(1,2-苯撐基-(6-吡啶-2-二基)甲基)鈦二甲基，其係依據 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日申請)及 WO 04/24740之教示製造。



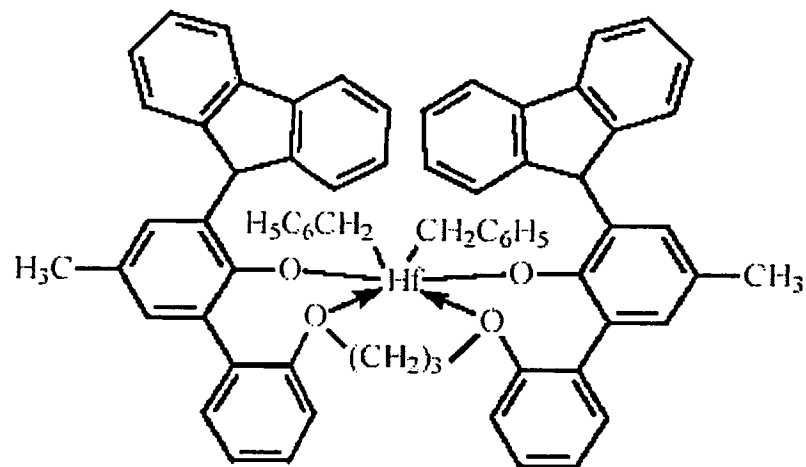
催化劑(A3)係雙[N,N''-(2,4,6-三(甲基苯基)醯胺基)苯二胺]鈦二苯甲基。



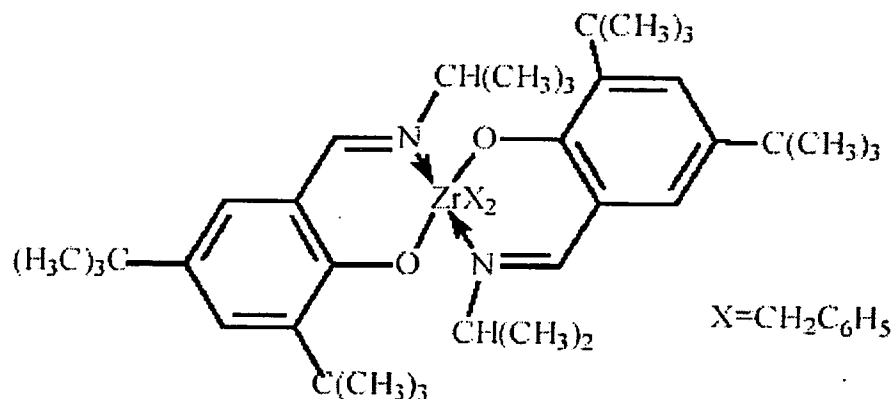
10

催化劑(A4)係雙(2-醯氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-

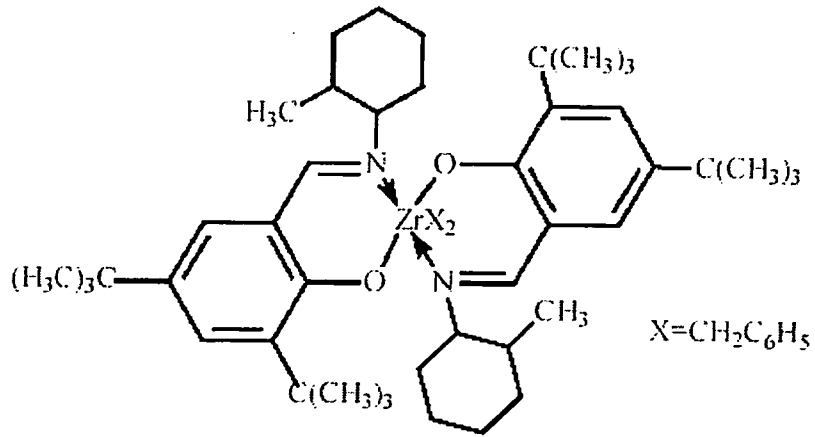
基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)環己烷-1,2-二基鋇(IV)二
 苯甲基，其實質上係依據US-A-2004/0010103之教示製備。



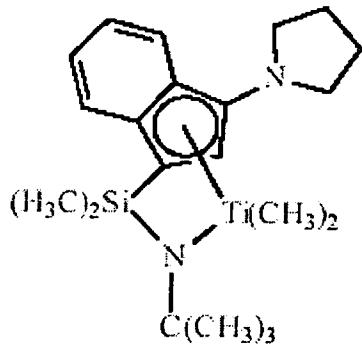
催化劑 (B1) 係 1,2-雙-(3,5-二-第三丁基苯撐
 5 基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基



催化劑 (B2) 係 1,2-雙-(3,5-二-第三丁基苯撐
 基)(1-(N-(2-甲基環己基)-亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲
 基

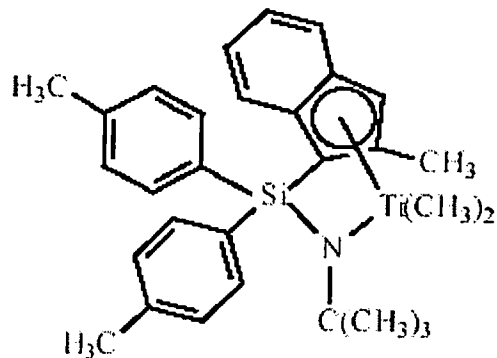


催化劑(C1)係(第三丁基醯胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)矽烷鈦二甲基，其實質上依據USP 6,268,444號案之教示製造。



5

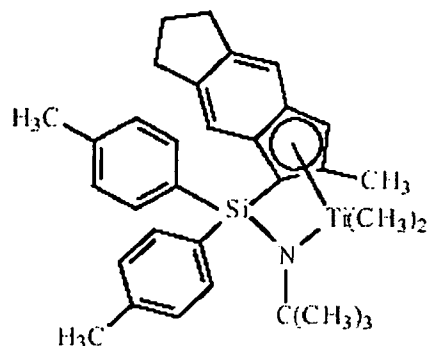
催化劑(C2)係(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上依據US-A-2003/004286之教示製造。



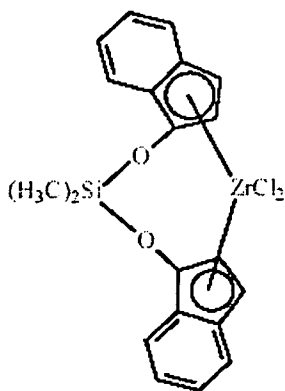
10

催化劑(C3)係(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲

基-1,2,3,3a,8a- η -s-蒽基-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上
依據US-A-2003/004286之教示製造。



催化劑(D1)係雙(二甲基二矽氧烷)(蒽-1-基)鋯二氯化
5 物，可得自 Sigma-Aldrich：



往復劑 使用之往復劑包含二乙基鋅、二(異丁基)鋅、
二(正己基)鋅、三乙基鋁、三辛基鋁、三乙基鎂、異-丁基
鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽
10 烷基)醯胺)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)、雙(正十八烷
基)異丁基鋁、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)、正辛基鋁雙
(2,6-二-第三丁基苯氧化物、正-辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯
胺)、乙基鋁雙(第三丁基二甲基矽氧化物)、乙基鋁二(雙(三
15 甲基矽烷基)醯胺)、乙基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷
醯胺)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環戊烷醯胺)、正

辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物、乙基鋅(2,6-二苯基苯氧化物)，及乙基鋅(第三丁氧化物)。

較佳地，前述方法係採用連續溶液方法，使用不能相互轉化之數種催化劑形成嵌段共聚物，特別是多嵌段共聚物，較佳係二或更多種單體(特別是乙烯及C₃₋₂₀烯烴或環烯烴，且最特別係乙烯及C₄₋₂₀ α -烯烴)之線性多嵌段共聚物。即，催化劑係於化學上不同。於連續溶液聚合反應條件下，此方法理想上係適於以高單體轉化率聚合單體混合物。於此等聚合反應條件下，與鏈生長相比，自鏈往復劑至催化劑之往復變有利，且多嵌段共聚物(特別是線性多嵌段共聚物)以高效率形成。

本發明異種共聚物可與經由依序之單體添加、流動性催化劑、陰離子性或陽離子性活聚合反應技術製造之傳統無規共聚物、聚合物之物理摻合物，及嵌段共聚物不同。特別地，與於相等結晶性或模量之相同單體及單體含量之無規共聚物相比，本發明異種共聚物具有較佳(較高)之耐熱性(以熔點測量)、較高TMA透入溫度、較高之高溫抗張強度，及/或較高之高溫扭矩貯存模量(藉由動態機械分析決定)。與含有相同單體及單體含量之無規共聚物相比，本發明異種共聚物具有較低之壓縮變定(特別是於高溫時)、較低之應力鬆弛、較高之耐蠕變性、較高之撕裂強度、較高之耐粘連性、由於較高結晶化(固化)溫度造成之較快變定、較高回復性(特別是於高溫時)、較佳之耐磨性、較高之回縮力，及較佳之油及填料接受性。

本發明異種共聚物亦展現獨特之結晶化及分枝分佈之關係。即，本發明異種共聚物於使用CRYSTAF及DSC測量之最高峰溫度(其係熔融熱之函數)間具有相對較大之差異，特別是與於相等整體密度之含有相同單體及單體含量之無規共聚物或聚合物之物理摻合物(諸如，高密度聚合物及較低密度共聚物之摻合物)相比時。認為本發明異種共聚物之獨特特徵係由於聚合物主幹內嵌段中之共單體之獨特分佈。特別地，本發明異種共聚物可包含交錯之具不同共單體含量之嵌段(包含同聚物嵌段)。本發明異種共聚物亦可包含具不同密度或共單體含量之聚合物嵌段之數量及/或嵌段尺寸之分佈，其係Schultz-Flory型分佈。此外，本發明異種共聚物亦具有獨特之峰熔點及結晶溫度分佈，其實質上係與聚合物密度、模量及形態無關。於一較佳實施例，聚合物之微結晶順序證明可與無規或嵌段共聚物可區別之特性球晶及薄片，即使於少於1.7或甚至少於1.5，降至少於1.3之PDI值時。

再者，本發明異種共聚物可使用影響嵌段程度或量之技術製造。即，每一聚合物嵌段或區段之共單體量及長度可藉由控制催化劑及往復劑之比例及型式與聚合反應溫度及其它聚合反應變數而改變。此現象之一驚人益處係發現當嵌段度增加時，形成聚合物之光學性質、撕裂強度，及高溫回復性質被改良。特別地，當聚合物之平均嵌段數增加時，濁度減少，而清淅度、撕裂強度及高溫回復性質增加。藉由選擇具有所欲鏈轉移能力(高往復速率具低鏈終結

度)之往復劑及催化劑之組合，其它型式之聚合物終結可有效地被抑制。因此，極少(若有的話)之 β -氫化物去除於依據本發明實施例之乙烯/ α -烯烴共單體混合物之聚合反應中觀察到，且形成之結晶嵌段係高度(或實質上完全)之線性，擁有極少或無長鏈分枝。

具高結晶鏈端部之聚合物可依據本發明實施例選擇性地製造。於彈性體之應用，降低以非結晶性嵌段終結之聚合物量會降低結晶區域上之分子間稀釋作用。此結果可藉由選擇對氫或其它鏈終結劑具適當回應之鏈往復劑及催化劑而獲得。特別地，若產生高結晶性聚合物之催化劑比造成產生較低結晶性聚合物區段(諸如，經由較高共單體併納，區域性錯誤，或無規立構聚合物之形成)之聚合物更易鏈終結(諸如，藉由使用氫)，高度結晶之聚合物區段會優先位於聚合物之終端部份。不僅形成之端基係結晶，而且於終結時，形成高結晶性聚合物之催化劑位置再次可用於重新起始聚合物形成。因此，起始形成之聚合物係另一高結晶性之聚合物區段。因此，形成之多嵌段共聚物之二端優先地係高結晶性。

用於本發明實施例之乙烯/ α -烯烴異種共聚物較佳係乙烯與至少一 C_3 - C_{20} α -烯烴之異種共聚物。乙烯與 C_3 - C_{20} α -烯烴之共聚物係特別佳。異種共聚物可進一步包含 C_4 - C_{18} 二烯烴及/或烯基苯。用於與乙烯進行聚合反應之適當不飽和共單體包含，例如，乙烯不飽和單體、共軛或非共軛之二烯、聚烯、烯基苯等。此等共單體之例子包含 C_3 - C_{20}

α -烯烴，諸如，丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。1-丁烯及1-辛烯係特別佳。其它適合之單體包含苯乙烯、以鹵基或烷基取代之苯乙烯、乙烯基苯并環丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯，及環烷(例如，環戊烯、環己烯，及環辛烯)。

雖然乙烯/ α -烯烴異種共聚物係較佳聚合物，但其它之乙烯/烯烴聚合物亦可被使用。此間使用之烯烴係指具有至少一碳-碳雙鍵之以不飽和烴為主之化合物家族。依催化劑選擇而定，任何烯烴可用於本發明實施例。較佳地，適當之烯烴係含有乙烯基不飽和之 C_3 - C_{20} 脂族及芳香族化合物，與環狀化合物，諸如，環丁烯、環戊烯、二環戊二烯，及降冰片烯，不受限地包含於5及6位置以 C_1 - C_{20} 烴基或環烴基取代之降冰片烯。亦包含者係此等烯烴之混合物，與此等烯烴與 C_4 - C_{20} 二烯烴化合物之混合物。

烯烴單體之例子不受限地包含丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，及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、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基環己烷、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、環戊烯、環己烯、二環戊二烯、環辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯，不受限地包含 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，其它 C_4 - C_{20} α -烯烴等。於某些實施例， α -烯烴係丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，或其等之混合物。雖然任何

含有乙烯基之烴可能可用於本發明實施例，但實際上之問題(諸如，單體可獲得性、成本，及使未反應單體輕易自形成聚合物移除之能力)於單體之分子量變太高時會變得更有問題。

- 5 此間所述之聚合反應方法係適於製造包含單偏乙烯基芳香族單體(包含苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯基、對-甲基苯乙烯基、第三丁基苯乙烯等)之烯烴聚合物。特別地，包含乙烯及苯乙烯之異種共聚物可依循此間之技術製造。選擇性地，具有改良性質之包含乙烯、苯乙烯及 C_3-C_{20} α 烯烴，選擇性地包含 C_4-C_{20} 二烯，之共聚物可被製造。

適合之非共軛二烯單體可為具有6至15個碳原子之直鏈、分枝或環狀之烴二烯。適合之非共軛二烯之例子不受限地包含直鏈非環狀二烯，諸如，1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，分枝鏈非環狀二烯，諸如，5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛二烯，及二氫楊梅烯及二氫萼烯之混合異構物，單環脂環二烯，諸如，1,3-環戊二烯；1,4-環己二烯；1,5-環辛二烯，及1,5-環十二碳二烯，多環脂環稠合及橋接之環二烯，諸如，四氫茛、甲基四氫茛、二環戊二烯、二環-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、烷叉基、環烯基及環烷叉基之降冰片烯，諸如，5-甲撐基-2-降冰片烯(MNB)；5-丙烯基-2-降冰片烯、5-異丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-環戊烯基)-2-降冰片烯、5-環己叉基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯，及降冰片二烯。典型上用以製造EPDM之二烯中，特別佳之二烯係1,4-

己二烯(HD)、5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)、5-偏乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-甲撐基-2-降冰片烯(MNB)，及二環戊二烯(DCPD)。特別佳之二烯係5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)，及1,4-己二烯(HD)。

- 5 一類可依據本發明實施例製造之所欲聚合物係乙烯、 C_3-C_{20} α -烯烴(特別是丙烯)及選擇性一或多種二烯單體之彈性體異種共聚物。用於本發明實施例之較佳 α -烯烴係以化學式 $CH_2=CHR^*$ 指示，其中， R^* 係1至12個碳原子之線性或分枝之烷基。適合之 α -烯烴之例子不受限地包含丙烯、
- 10 異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，及1-辛烯。特別較佳之 α -烯烴係丙烯。以丙烯為主之聚合物於此項技藝一般係稱為EP或EPDM聚合物。用於製造此等聚合物(特別是多嵌段EPDM型聚合物)之適合二烯包含含有4
- 15 至20個碳原子之共軛或非共軛之直鏈或分枝鏈狀、環狀，或多環狀之二烯。較佳之二烯包含1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、二環戊二烯、環己二烯，及5-丁叉基-2-降冰片烯。特別較佳之二烯係5-乙叉基-2-降冰片烯。

因為含有二烯之聚合物包含交替式之含有較大或較少量之二烯(包含無)及 α -烯烴(包含無)之區段或嵌段，二烯及

20 α -烯烴之總量可於未損失其後聚合物性質而被降低。即，因為二烯及 α -烯烴單體係優先被併納於聚合物之一型式嵌段內，而非均勻或隨機地併納於整個聚合物內，因此，可被更有效率地利用，且其後，聚合物之交聯密度可被較佳地控制。此等可交聯彈性體及固化產物具有有利性質，

包含較高之抗張強度及較佳之彈性回復。

於某些實施例，以二催化劑製造之併納不同共單體量之本發明異種共聚物具有95:5至5:95之藉此形成之嵌段重量比例。彈性體聚合物所欲地具有20至90%之乙烯含量，
5 0.1至10%之二烯含量，及10至80%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。進一步較佳地，多嵌段彈性體聚合物具有60至90%之乙烯含量，0.1至10%之二烯含量，及10至40%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。較佳之聚合物係高分子量聚合物；其具有10,000至約
10 2,500,000，較佳係20,000至500,000，更佳係20,000至350,000之重量平均分子量(Mw)，及少於3.5，更佳係少於3.0之多分散性，及1至250之幕尼(Mooney)黏度(ML (1+4) 125°C)。更佳地，此等聚合物具有65至75%之乙烯含量，0至6%之二烯含量，及20至35%之 α -烯烴含量。

15 乙烯/ α -烯烴異種共聚物可藉由於其聚合物結構內併納至少一官能基而官能化。例示之官能基可不受限地包含乙烯不飽和單及二官能性之羧酸、乙烯不飽和單及二官能性羧酸酐、其鹽及其酯。此等官能基可接枝至乙烯/ α -烯烴異種共聚物，或可與乙烯及選擇性之額外共單體共聚合形
20 成乙烯、官能性共單體及選擇性之其它共單體之異種共聚物。用於使官能基接枝至聚乙烯上之手段係描述於，例如，美國專利第4,762,890、4,927,888及4,950,541號案，此等專利案之揭示內容在此被全部併入以供參考之用。一特別有用之官能基係馬來酸酐。

存在於官能性異種共聚物內之官能基之量可改變。官能基典型上可以至少約1.0重量%，較佳係至少約5重量%，且更佳係至少約7重量%之量存在於共聚物型之官能化異種共聚物。官能基典型上係以少於約40重量%，較佳係少於約30重量%，且更佳係少於約25重量%之量存在於共聚物型式之官能化異種共聚物。

測試方法

於下列實施例，下列分析技術被使用：

用於樣品1-4及A-C之GPC方法

10 裝設設定為160°C之加熱針之自動化處理液體之機械臂被用以添加足夠之以300 ppm Ionol安定化之1,2,4-三氯苯至每一乾燥之聚合物樣品，產生30毫克/毫升之最後濃度。小的玻璃攪拌棒被置入每一管內，且樣品於以250 rpm旋轉之加熱軌道搖動器上加熱至160°C持續2小時。然後，
15 濃縮之聚合物溶液使用自動化處理液體之機械臂及設定為160°C之加熱針稀釋至1毫克/毫升。

Symyx Rapid GPC系統被用以決定每一樣品之分子量數據。設定為2.0毫升/分鐘流速之Gilson 350泵被用以經由呈串聯式置放且加熱至160°C之三個Plgel 10微米(μm)混合式B 300mm x 7.5mm管柱，泵取作為移動相之以300 ppm
20 Ionol安定化以氮吹掃之1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000檢測器與設定為250°C之蒸發器、設定為165°C之噴霧器，及於60-80 psi (400-600 kPa)壓力設定為1.8 SLM之氮流速使用。聚合物樣品加熱至160°C，且每一樣品使用處理液體

之機械臂及加熱針注射至250 μ l迴路內。使用二切換式迴路及重疊注射之一系列分析聚合物樣品被使用。樣品數據被收集且使用Symyx Epoch™軟體分析。峰以手工積分且分子量資訊係以對聚苯乙烯標準物校正曲線未經校正地報導。

標準CRYSTAF方法

分枝分佈係藉由結晶化分析分級(CRYSTAF)使用可購得PolymerChar, Valencia, Spain之CRYSTAF 200單元決定。樣品溶於160°C之1,2,4三氯苯(0.66毫克/毫升)持續1小時，且於95°C安定化45分鐘。以0.2°C/分鐘之冷卻速率，取樣溫度範圍係95至30°C。紅外線檢測器用於測量聚合物溶液濃度。累積之可溶性濃度係於溫度下降聚合物結晶時測量。累積分佈之分析衍化反映聚合物之短鏈分佈。

CRYSTAF峰溫度及面積係藉由包含於CRYSTAF軟體(2001.b.版, PolymerChar, Valencia, Spain)之峰分析模組鑑別。CRYSTAF峰發現慣例係以dW/dT曲線之最大值及衍化曲線之鑑別峰之任一側上之最大正彎曲間之面積而鑑別峰溫度。為計算CRYSTAF曲線，較佳之處理參數係以70°C之溫度極限及高於0.1溫度極限且低於0.3溫度極限之平滑參數。

DSC標準方法(排除樣品1-4及A-C)

差式掃描量熱術結果係使用裝設RCS冷卻附件及自動取樣器之TAI Q1000型DSC決定。50毫升/分鐘之氮吹掃氣體流被使用。樣品於壓製機內於約175°C壓成薄膜並熔融，然

後，以空氣冷卻至室溫(25°C)。然後，3-10毫克之材料切成6mm直徑之碟狀物，準確地稱重，置於輕鋁鍋內(約50毫克)，然後，卷曲關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究。樣品快速加熱至180°C，且維持等溫3分鐘以移除任何先前之熱歷史。然後，樣品以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-40°C，且於-40°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至150°C。冷卻及第二次加熱曲線被記錄。

DSC熔融峰係以相對於-30°C與熔融終結之間繪出之線性基線之熱流速(W/g)最大值測量。熔融熱係使用線性基線以-30°C及熔融終結間之熔融曲線下之面積測量。

GPC方法(排除樣品1-4及A-C)

凝膠滲透色譜系統係由Polymer Laboratories PL-210型或Polymer Laboratories PL-220型儀器之任一者所組成。管柱及旋轉格室於140°C操作。三個Polymer Laboratories 10-微米混合式-B管柱被使用。溶劑係1,2,4-三氯苯。樣品於50毫升之含有200ppm丁基化羥基甲苯(BHT)之溶劑內以0.1克聚合物之濃度製備。樣品藉由於160°C輕微攪拌2小時而製備。所用之注射體積係100微升，且流速係1.0毫升/分鐘。

GPC管柱組之校正係以21個窄分子量分佈之聚苯乙烯標準物(分子量範圍係580至8,400,000，且係以6個"雞尾酒式"混合物配置，且個別分子量間具有至少10個分隔)實施。標準物係購自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。聚苯乙烯標準物對於等於或大於1,000,000之分子量係於50毫升溶劑內以0.025克製備，且對於於1,000,000分子量係於

50毫升溶劑內以0.05克製備。聚苯乙烯標準物係於80°C溶解，並溫和攪拌30分鐘。窄標準物混合物先操作，且為了減少最高分子量組份以使降解達最小。聚苯乙烯標準物之峰分子量使用下列方程式(如 Williams及 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)所述)轉化成聚乙烯分子量：

$$M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$$

聚乙烯等化分子量計算係使用 Viscotek TriSEC 軟體3.0版實施。

壓縮變定

10 壓縮變定係依據 ASTM D 395 測量。樣品係藉由堆疊 3.2mm、2.0mm 及 0.25mm 厚之 25.4mm 直徑之圓碟形物至達成 12.7mm 總厚度為止而製備。碟形物自以於下列條件下以熱壓機模製之 12.7公分 x 12.7公分之壓模成型板材切割：於 190°C 以 0 壓力持續 3 分鐘，其後於 190°C 以 86 MPa 持續 2
15 分鐘，其後以 86 MPa 之冷流水冷卻壓製機內部。

密度

用於測量密度之樣品係依據 ASTM D 1928 製備。測量係使用 ASTM D792，方法 B 於 1 小時之樣品壓製內為之。

撓曲/割線模量/貯存模量

20 樣品使用 ASTM D 1928 壓模成型。撓曲及 2% 割線模量係依據 ASTM D-790 測量。貯存模量係依據 ASTM D 5026-01 或等化技術測量。

光學性質

0.4mm 厚之膜使用熱壓機 (Carver #4095-4PR1001R 型)

壓模成型。丸粒被置於聚四氟乙烯片材之間，於55 psi(380 kPa)於190°C加熱3分鐘，其後於1.3 MPa進行3分鐘，然後，於2.6MPa進行3分鐘。然後，膜於壓製機內以1.3 MPa之流動冷水冷卻1分鐘。經壓模成型之膜被用於光學測量、抗張行為、回復，及應力鬆弛。

透明度係使用 ASTM D 1746 指定之 BYK Gardner Haze-gard 測量。

45° 光澤係使用 ASTM D-2457 指定之 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° 測量。

10 內部濁度係使用以 ASTM D 1003 程序 A 為基礎之 BYK Gardner Haze-gard 測量。礦物油被施用於膜表面以移除表面刮痕。

機械性質-抗張，滯後現象，撕裂

單軸張力之應力-應變行為係使用 ASTM D 1708 微抗張樣本而測量。樣品係以 Instron 於 21°C 以 500%分⁻¹拉伸。抗張強度及斷裂延伸率係以 5 樣品之平均報導。

100%及300%之滯後現象係使用 ASTM D 1708 微抗張樣品以 Instron™ 儀器自周期性載荷至 100%及300%應變而決定。樣品係於 21°C 時以 267%分鐘⁻¹載荷及卸荷 3 周期。於 300%及 80°C 之周期性實驗使用環境室進行。於 80°C 實驗，於測試前，樣品於測試溫度平衡 45 分鐘。於 21°C，300%應變之周期性實驗，第一次卸荷周期之 150%應變之收縮應力被記錄。所有實驗之回復百分率自第一次卸荷周期使用載荷回至基線時之應變計算。回復百分率係定義為：

$$\text{回復}\% = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

其中， ε_f 係周期性載荷取得之應變，且 ε_s 係第一次卸荷周期期間載荷回至基線時之應變。

應力鬆弛係使用裝設環境室之Instron™儀器於50%應變及37°C測量12小時。計量幾何係76 mm x 25 mm x 0.4 mm。於環境室內於37°C平衡45分鐘後，樣品以333%分鐘⁻¹拉伸至50%應變。應力以時間之函數記錄12小時。12小時後之應力鬆弛百分率使用下列方程式計算：

$$\text{應力鬆弛}\% = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

其中， L_0 係時間為0時50%應變之載荷，且 L_{12} 係於12小時後50%應變之載荷。

抗張切口撕裂實驗係於具有0.88 g/cc或更少之密度之樣品上使用Instron™儀器進行。幾何係由76 mm x 13 mm x 0.4 mm之計量段組成，且於樣品長度一半處具有切入樣品內之2mm切口。樣品於21°C以508 mm分鐘⁻¹拉伸至斷裂。撕裂能量以應力-延伸曲線最高達最大載荷時之應變下之面積計算。至少3樣品之平均被報導。

TMA

熱機械分析(透入溫度)係於30mm直徑 x 3.3mm厚之壓模成型碟狀物(於180°C及10 MPa模製壓力進行5分鐘，然後以空氣驟冷而形成)上進行。所用儀器係TMA 7，其係Perkin-Elmer之TMA 7之品牌。於此測試，具1.5mm半徑尖

部之探針(P/N N519-0416)係以1N力量施用至樣品碟形物表面。溫度係以5°C/分鐘自25°C上升。探針透入距離係以溫度之函數測量。實驗於探針已透入樣品內1mm時結束。

DMA

- 5 動態機械分析(DMA)係於壓模成型之碟狀物(其係於熱壓製機內以180°C及10MPa壓力進行5分鐘，然後，於壓製機內以90°C/分鐘之水冷卻而形成)上測量。測試係使用裝設用於扭力測試之雙懸臂樑設備之ARES控制式應變流變計(TA Instruments)進行。
- 10 1.5mm之板材被壓製並切成32 x 12mm尺寸之條材。樣品二端部夾置於間隔10mm(夾持間隔 ΔL)之裝置間，且接受-100°C至200°C之連續溫度階段(每階段係5°C)。於每一溫度，扭力模量 G' 係以10拉德/秒(rad/s)之角度頻率測量，應變振幅維持於0.1%與4%之間，以確保扭矩係足夠且測量維持於線性系統。

10克之起始靜態力被維持(自動張力模式)以避免於熱膨脹發生時樣品內鬆弛。因此，夾持間隔 ΔL 隨溫度而增加，特別是高於聚合物樣品之熔點或軟化點時。測試於最大溫度時或當裝置間之間隙達65mm時停止。

20 熔融指數

熔融指數，或 I_2 ，係依據ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤測量。熔融指數，或 I_{10} ，亦依據ASTM D 1238，條件190°C/10公斤測量。

ATREF

分析溫度上升洗提分級(ATREF)分析係依據美國專利第4,798,081號案及Wilde, L.; Ryle, T.R.; 10 Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; 聚乙烯及乙烯共聚物內之分枝分佈之決定, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)(其等在此被全部併入以供參考之用)所述之方法進行。欲被分析之組成物溶於三氯苯，且於含有惰性撐體(不銹鋼丸粒)之管柱內藉由以0.1°C/分鐘之冷卻速率使溫度緩慢降至20°C而結晶。管柱係裝設紅外線檢測器。然後，ATREF色譜曲線藉由使洗提溶劑(三氯苯)之溫度以1.5°C/分鐘之速率從20°C緩慢增加至120°C使結晶之聚合物樣品自管柱洗提出而產生。

¹³C NMR分析

樣品係藉由使約3克之四氯乙烷-d²/鄰二氯苯之50/50混合物添加至於10mm NMR管件內之0.4克樣品而製備。樣品係藉由使管件及其內容物加熱至150°C而溶解及均質化。數據係使用JEOL Eclipse™ 400MHz光譜計或Varian Unity Plus™ 400MHz光譜計(相對應於100.5 MHz之¹³C共振頻率)收集。數據使用每一數據檔案4000個瞬變且具有6秒脈衝重複延遲而獲得。為達成用於量化分析之最小信噪比，數個數據檔案被一起添加。光譜寬度係25,000 Hz，且最小檔案尺寸係32 K數據點。樣品於130°C以10mm寬譜帶探針分析。共單體併納係使用Randall三單元組方法(Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. 30 Phys., C29, 201-317 (1989)，在此被全部併入以供參考之用)決定。

藉由TREF之聚合物分級

大尺度之TREE分級係藉由於160°C攪拌4小時使15-20克之聚合物溶於2公升1,2,4-三氯苯(TCB)而進行。聚合物溶液藉由15 psig(100 kPa)氮氣而迫使其至以30-40篩目(600-425 μ m)球狀技術品質之玻璃珠(可得自Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)及不銹鋼, 0.028”(0.7mm)直徑之切線丸粒(可得自Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)之60:40(v:v)混合物充填之3英吋x4英吋(7.6公分x12公分)鋼管柱。管柱浸漬於起始設定為160°C之熱控制油套管內。管柱先彈道式冷卻至125°C, 然後, 以0.04°C/分鐘緩慢冷卻至20°C, 且維持1小時。新的TCB係以約65毫升/分鐘引入, 同時溫度係以0.167°C/分鐘增加。

來自製備TREF管柱之約2000毫升之多份洗提物收集於16個站(熱分餾物收集器)內。聚合物於每一分餾物內使用旋轉式蒸發器濃縮至約50至100毫升之聚合物溶液留下為止。濃縮之溶液於添加過量甲醇、過濾及沖洗(約300-500毫升之甲醇, 包含最終沖洗)前靜置隔夜。過濾步驟係於3位置真空輔助過濾站使用5.0 μ m聚四氟乙烯塗覆之濾紙(可得自Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)而實施。經過濾之分餾物於60°C真空爐內乾燥隔夜, 且於進一步測試前於分析秤上稱重。

熔融強度

熔融強度(MS)藉由使用裝設具約45度入口角度之2.1mm直徑之20:1模具之毛細流變計測量。樣品於190°C平

衡10分鐘後，活塞以1英吋/分鐘(2.54公分/分鐘)之速度操作。標準測試溫度係190°C。樣品以2.4 mm/秒²之加速度單軸向地拉伸至位於模具下100mm之一組加速夾。所需之抗張力係以夾輓之導出速度之函數而記錄。測試期間達到之

5 最大抗張力係以熔融強度定義。於展現拉伸共振之聚合物熔融物之情況，拉伸共振開始前之抗張力被取得作為熔融強度。熔融強度係以厘牛頓(cN)記錄。

催化劑

“隔夜”一辭被使用時係指約16-18小時之時間，“室溫”

10 一辭係指20-25°C之溫度，且“混合烷”一辭係指可自ExxonMobil Chemical Company之商品名為Isopar E®者之可購得的C₆₋₉脂族烴之混合物。於此情況，此間之化合物名稱不與其結構代表式相合，結構代表式將控制。所有金屬錯合物之合成及所有篩選實驗之製備係於乾燥氮氛圍內使

15 用乾燥箱技術進行。使用之所有溶劑係HPLC等級，且於使用期乾燥。

MMAO係指經改質之甲基鋁噁烷，可購自Akzo-Noble Corporation之以三異丁基鋁改質之甲基鋁噁烷。

催化劑(B1)之製備係以如下進行。

20 a) 製備(1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三丁基)苯基)甲
基亞胺

3,5-二-第三丁基水楊醛(3.00克)添加至10毫升之異丙基胺。溶液快速變成亮黃色。於環境溫度攪拌3小時後，揮發性物質於真空下移除，產生亮黃色結晶固體(97%產率)。

b) 製備 1,2-雙(3,5-二-第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋳二苯甲基

於 5 毫升甲苯內之(1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(605 毫克, 2.2 毫莫耳)之溶液緩慢添加至於 50 毫升甲苯內之 $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 毫克, 1.1 毫莫耳) 之溶液。形成之暗黃色溶液攪拌 30 分鐘。溶液於減壓下移除, 產生呈微紅棕色固體之所欲產物。

催化劑(B2)之製備係以如下進行。

10 a) 製備(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺

2-甲基環己基胺(8.44 毫升, 64.0 毫莫耳)溶於甲醇(90 毫升), 且二-第三丁基水楊醛(10.00 克, 42.67 毫莫耳)被添加。反應混合物攪拌 3 小時, 然後, 冷卻至 $-25^\circ C$ 持續 12 小時。形成之黃色固體沈澱物藉由過濾收集, 且以冷甲醇(2 x 15 毫升)清洗, 然後, 於減壓下乾燥, 產量係 11.17 克之黃色固體。 1H NMR 與呈異構物混合物之所欲產物一致。

b) 製備雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鋳二苯甲基

20 於 200 毫升甲苯內之(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(7.63 克, 23.2 毫莫耳)之溶液緩慢添加至於 600 毫升甲苯內之 $Zr(CH_2Ph)_4$ (5.28 克, 11.6 毫莫耳) 之溶液。形成之暗黃色溶液於 $25^\circ C$ 攪拌 1 小時。溶液以 680 毫升甲苯進一步稀釋, 產生具有 0.00783M 濃度之溶液。

共催化劑 1 四(五氟苯基)硼酸鹽之甲基二(C_{14-18} 烷基)

銨鹽(其後稱為脂肪族伯胺硼酸鹽)之混合物，其係實質上如美國專利第5,919,9883號案之實施例2所揭示般，藉由長鏈三烷基胺(Armeen™M2HT，可得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl及Li[B(C₆F₅)₄]反應而製備。

- 5 共催化劑2 雙(三(五氟苯基)-鋁烷)-2-十一烷基咪唑烷之混合C₁₄₋₁₈烷基二甲基鋁鹽，依據美國專利第6,395,671號案之實施例16製備。

往復劑 所用之往復劑包含二乙基鋅(DEZ, SA1)、二(異丁基)鋅(SA2)、二(正己基)鋅(SA3)、三乙基鋁(TEA, SA4)、三辛基鋁(SA5)、三乙基鎂(SA6)、異丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)(SA7)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)(SA8)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、雙(正十八烷基)異丁基鋁(SA10)、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)(SA11)、正辛基鋁雙(2,6-二-第三丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯胺)(SA13)、乙基鋁雙(第三丁基二甲基矽氧化物)(SA14)、乙基鋁二(雙(三甲基矽烷基)醯胺)(SA15)、乙基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA16)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA17)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物)(SA18)、乙基鋁(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19)，及乙基鋁(第三丁基氧化物)(SA20)。

實施例1-4，比較例A-C

一般之高物料通過量之平行聚合反應條件

聚合反應係使用可得自Symyx technologies, Inc.之高

物料通過量之平行聚合反應反應器進行，且實質上依據美國專利第6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658，及6,316,663號案而操作。乙烯共聚合反應係於130°C且於200 psi(1.4 MPa)以依需要之乙烯且使用1.2當量之共催化劑1(以所用之總催化劑為基準計)(當MMAO存在時係1.1當量)進行。一系列之聚合反應於含有48個呈6 x 8陣列之個別反應器單元(其係裝設預先稱重之玻璃管)之平行壓力反應器(PPR)內進行。每一反應器單元內之操作體積係600 μ m。每一單元係控制溫度及壓力，且藉由個別攪拌槳提供攪拌。

5 單體氣體及驟滅氣體直接以管線送入PPR單元內，且藉由自動閥控制。液體試劑以機械臂藉由注射器添加至每一反應器單元，且貯存器溶劑係混合烷。添加順序係混合烷溶劑(4毫升)、乙烯、1-辛烯共單體(1毫升)、共催化劑1或共催化劑1/MMAO混合物、往復劑，及催化劑或催化劑混合物。

10 當共催化劑及MMAO之混合物或二催化劑之混合物被使用時，試劑係於添加至反應器前立即於小玻璃瓶內預混合。當試劑於實驗中省略時，上述添加順序其它係被維持。聚合反應進行約1-2分鐘，至預定之乙烯消耗達成為止。以CO驟滅後，反應器被冷卻，且玻璃管被拆卸。管件被轉移至

15 離心/真空乾燥單元，且於60°C乾燥12小時。含有乾燥聚合物之管件被稱重，且此重量與容器重量間之差產生聚合物淨產量。結果係包含於第1表。於第1表及此申請案之其它處，比較化合物係以星號(*)表示。

20

實施例1-4證明藉由本發明合成線性嵌段共聚物，其係

由形成極窄之MWD證實，當DEZ存在時基本上係單峰共聚物，且缺乏DEZ時係雙峰寬分子量分佈之產物(個別製備之聚合物之混合物)。由於催化劑(A1)已知併納比催化劑(B1)更多之辛烯，本發明之形成共聚物之不同嵌段或區段係可以分枝或密度為基礎而區別。

第1表

範例	催化劑(A1) (μmol)	催化劑(B1) (μmol)	共催化劑 (μmol)	MMAO (μmol)	往復劑 (μmol)	產量 (克)	Mn	Mw/Mn	hexyls ¹
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA(8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA(80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ 每1000個碳之C₆或更高鏈之含量

² 雙峰分子量分佈

10 發現相較於以缺乏往復劑而製得之聚合物，依據本發明製造之聚合物具有相對較窄之多分散性(Mw/Mn)，及較大之嵌段共聚物含量(三聚物、四聚物，或更大)。

第1表之聚合物之進一步特性數據係參考圖式決定。更特別地，DSC及ATREF結果顯示下述：

15 實施例1之聚合物之DSC曲線顯示115.7°C之熔點(T_m)，且具158 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於34.5°C顯示數高峰，且具有52.9%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係81.2°C。

20 實施例2之聚合物之DSC曲線顯示具109.7°C熔點(T_m)之峰，且具214 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於46.2°C顯示數高峰，且具有57.0%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係63.5°C。

實施例3之聚合物之DSC曲線顯示具120.7°C熔點(T_m)

之峰，且具160 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於66.1 °C顯示數高峰，且具有71.8%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf間之差係54.6°C。

實施例4之聚合物之DSC曲線顯示具104.5°C熔點(Tm)之峰，且具170.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於30°C顯示數高峰，且具有18.2%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf間之差係74.5°C。

比較例A之DSC曲線顯示90.0°C之熔點(Tm)，且具86.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於48.5°C顯示數高峰，且具有29.4%之峰面積。此等數值皆與低密度之樹脂一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係41.8°C。

比較例B之DSC曲線顯示129.8°C之熔點(Tm)，且具237.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於82.4°C顯示數高峰，且具有83.7%之峰面積。此等數值皆與高密度之樹脂一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係47.4°C。

比較例C之DSC曲線顯示125.3°C之熔點(Tm)，且具143.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於81.8°C顯示數高峰，且具有34.7%之峰面積，且於52.4°C具有較低結晶峰。此二峰間之間隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係43.5°C。

實施例5-19，比較例D-F，連續溶液聚合反應，催化劑A1/B2+DEZ

連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之電腦控制之高壓釜反應器進行。純化之混合烷溶液(Isopar™ E，可得自

ExxonMobil Chemical Company)、2.70磅/小時(1.22公斤/小時)之乙烯、1-辛烯及氫(若使用)供應至裝設用於溫度控制之套管及內部熱偶之3.8公升反應器。至反應器之溶劑供料藉由質流控制器測量。變速隔膜泵控制至反應器之溶劑流

5 速及壓力。於泵排放時，側流被取得以提供用於催化劑及共催化劑1注射管線及反應器攪拌器之閃式流動。此等流動係藉由Micro-Motion質流計測量，且藉由控制閥或藉由手工調整針閥而測量。剩餘溶劑與1-辛烯、乙烯，及氫(若被使用)混合，且供應至反應器。質流控制器被用使氫於需要時

10 遞送至反應器。於進入反應器前，溶劑/單體溶液之溫度藉由使用熱交換器控制。此液流進入反應器底部。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑閃式溶劑混合並引入反應器底部。反應器於500 psig(3.45 Mpa)以滿液體操作，並劇烈攪拌。產品經由反應器頂部之出口管線移除。

15 反應器之所有出口管線係以水蒸氣示蹤且被隔絕。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起添加少量的水至出口管線且使混合物通過靜式混合物而停止。然後，產物流於脫揮發前通過熱交換器而加熱。聚合物產物藉由使用脫揮發擠塑器及水冷式粒化器擠塑而回收。方法細節及結

20 果係包含於第2表。選擇之聚合物性質係於第3表提供。

第2表 用於製造例示聚合物之處理細節

範例	C ₆ H ₁₆ 公斤/小時	溶劑 公斤/小時	H ₂ scm ¹	T °C	催化劑 Al ² ppm	催化劑A1 流速 公斤/小時	催化劑B ² ppm	B2流速 公斤/小時	DEZ 濃度 %	DEZ流速 公斤/小時	共催化劑 濃度 ppm	共催化劑 流速 公斤/小時	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合物產 率 ⁵ 公斤/小時	轉化率 %	固體 %	EH ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	-	-	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	-	-	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

*比較例，非本發明實施例

¹標準，非本發明實施例

²[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)噁嗪基](2-異丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲(烷)鎂二甲基

³雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-噁嗪基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基鎂二苯甲基

⁴反應器內之其美達

⁵反應器內之其美達

⁶反應器內之其美達

⁷效率，公斤聚合物/克M，M=g Hf + g Zr

第3表 例示聚合物之性質

範例	密度 (克/公分 ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面積 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

形成之聚合物如先前實施例般以DSC及ATREF測試。

結果如下：

實施例5之聚合物之DSC曲線顯示具119.6°C熔點(T_m)之峰，且具60.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於47.6°C顯示數高峰，且具有59.5%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係72.0°C。

實施例6之聚合物之DSC曲線顯示具115.2°C熔點(T_m)之峰，且具60.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於44.2°C顯示數高峰，且具有62.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係71.0°C。

實施例7之聚合物之DSC曲線顯示具121.3°C熔點(T_m)之峰，且具69.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於49.2°C顯示數高峰，且具有29.4%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係72.1°C。

實施例8之聚合物之DSC曲線顯示具123.5°C熔點(T_m)之峰，且具67.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於80.1°C顯示數高峰，且具有12.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係43.4°C。

實施例9之聚合物之DSC曲線顯示具124.6°C熔點(T_m)之峰，且具73.5 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於80.8°C顯示數高峰，且具有16.0%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係43.8°C。

實施例10之聚合物之DSC曲線顯示具115.6°C熔點(T_m)之峰，且具60.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

40.9°C 顯示數高峰，且具有52.4%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係74.7°C。

實施例11之聚合物之DSC曲線顯示具113.6°C熔點(T_m)之峰，且具70.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
5 39.6°C 顯示數高峰，且具有25.2%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係74.1°C。

實施例12之聚合物之DSC曲線顯示具113.2°C熔點(T_m)之峰，且具48.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示無等於或高於30°C之峰。(用於進一步計算目的之T_{crystaf}
10 因此設定為30°C)。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係83.2°C。

實施例13之聚合物之DSC曲線顯示具114.4°C熔點(T_m)之峰，且具49.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於33.8°C 顯示數高峰，且具有7.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係84.4°C。

15 實施例14之聚合物之DSC曲線顯示具120.8°C熔點(T_m)之峰，且具127.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於72.9°C 顯示數高峰，且具有92.2%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係47.9°C。

實施例15之聚合物之DSC曲線顯示具114.3°C熔點(T_m)
20 之峰，且具36.2 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於32.3°C 顯示數高峰，且具有9.8%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係82.0°C。

實施例16之聚合物之DSC曲線顯示具116.6°C熔點(T_m)之峰，且具44.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

48.0°C 顯示數高峰，且具有65.0%之峰面積。DSC T_m與 T_{crystaf}間之差係68.6°C。

實施例17之聚合物之DSC曲線顯示具116.0°C 熔點(T_m)之峰，且具47.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
5 43.1°C 顯示數高峰，且具有56.8%之峰面積。DSC T_m與 T_{crystaf}間之差係72.9°C。

實施例18之聚合物之DSC曲線顯示具120.5°C 熔點(T_m)之峰，且具141.8 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
70.0°C 顯示數高峰，且具有94.0%之峰面積。DSC T_m與
10 T_{crystaf}間之差係50.5°C。

實施例19之聚合物之DSC曲線顯示具124.8°C 熔點(T_m)之峰，且具174.8 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
79.9°C 顯示數高峰，且具有87.9%之峰面積。DSC T_m與 T_{crystaf}間之差係45.0°C。

15 比較例D之聚合物之DSC曲線顯示具37.3°C 熔點(T_m)之峰，且具31.6 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示無等於或高於30°C之峰。此等數值皆係與低密度之樹脂一致。DSC T_m與 T_{crystaf}間之差係7.3°C。

比較例E之聚合物之DSC曲線顯示具124.0°C 熔點(T_m)
20 之峰，且具179.3 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於79.3°C 顯示數高峰，且具94.6%峰面積。此等數值皆係與高密度之樹脂一致。DSC T_m與 T_{crystaf}間之差係44.6°C。

比較例F之聚合物之DSC曲線顯示124.8°C 之熔點(T_m)，且具90.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

77.6°C 顯示數高峰，且具有 19.5% 之峰面積。此二峰間之間隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC T_m 與 T_{cryst} 間之差係 47.2°C。

物理性質測試

- 5 聚合物樣品被評估諸如耐高溫性質(以 TMA 溫度測試證實)、丸粒粘連強度、高溫回復性、高溫壓縮變定及貯存模量比例($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)之物理性質。數種可購得之產品被包含於此測試：比較例 G* 係實質上線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®，可得自陶氏化學公司)，比較例 H*
- 10 係彈性體之實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®EG8100，可得自陶氏化學公司)，比較例 I 係實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®PL1840，可得自陶氏化學公司)，比較例 J 係氫化之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯之三嵌段共聚物(KRATON™G1652，可得自 KRATON
- 15 Polymers)，比較例 K 係熱塑性硫化物(TPV，含有分散於其內之聚烯烴摻合物之交聯彈性體)。結果係呈現於第 4 表。

第4表 高溫機械性質

範例	TMA-1mm 透入(°C)	丸粒粘連強度 磅/英呎 ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300%應變回復 (80°C)(%)	壓縮變定 (70°C)(%)
D*	51	-	9	失敗	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失敗	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失敗	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463(22.2)	89	失敗	100
H*	70	213(10.2)	29	失敗	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失敗	100
K*	152	-	3	-	40

於第4表，比較例F(其係自使用催化劑A1及B1之同時聚合反應形成之二聚合物之物理摻合物)具有約70°C之1mm透入溫度，而實施例5-9具有100°C或更高之1mm透入溫度。再者，實施例10-19皆具有大於85°C之1mm透入溫度，且大部份具有大於90°C或甚至大於100°C之1mm TMA溫度。此顯示相較於物理摻合物，新穎聚合物具有於較高溫度時之較佳尺寸安定性。比較例J(商用SEBS)具有約107°C之良好1mm TMA溫度，但其具有約100%之極差(高溫70°C)壓縮變定，且於高溫(80°C)之300%應變回復亦無法回復。因此，此例示之聚合物具有即使於某些可購得之高性能熱塑性彈性體亦不可獲得之獨特的性質組合。

相似地，第4表對於本發明聚合物係顯示6或更少之低

(良好)的貯存模量比例， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，而物理摻合物(比較例F)具有9之貯存模量比例，相似密度之無規乙烯/辛烯共聚物(比較例G)具有大於(89)數值等級之貯存模量比例。所欲地，聚合物之貯存模量比例係儘可能接近。此等

5 聚合物係相對較不受溫度影響，且自此等聚合物製得之製造物件可於廣溫度範圍有用地使用。此低貯存模量比例及與溫度無關之特徵於彈性體應用係特別有用，諸如，於壓敏性黏著組成物。

第4表之數據亦證明本發明聚合物擁有改良之丸粒粘

10 連強度。特別地，實施例5具有0 Ma之丸粒粘連強度，意指與顯示相當大粘連之比較例F及G相比，其於測試條件下自由流動。粘連強度係重要的，因為具有大粘連強度之聚合物之大量運送可造成產品於貯存或運送時結塊或黏結在一起，造成差的處理性質。

15 本發明聚合物之高溫(70°C)壓縮變定一般係良好，意指一般係少於約80%，較佳係少於約70%，且特別是少於約60%。相反地，比較例F、G、H及J皆具有100%之 70°C 壓縮變定(最大可能值，表示無回復)。良好之高溫壓縮變定(低數值)對於諸如墊片、窗框、O-型環等之應用係特別需要。

第5表 環境溫度機械性質

範例	撓曲模量 (MPa)	抗張模量 (MPa)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	斷裂延伸率 (%)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	斷裂延伸率 (%)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	斷裂延伸率 (%)	磨耗損失 (mm ³)	抗張積 (mm ³)	抗張強度 (MPa)	切口強度 (mj)	21°C 之 100% 應變 回覆 (%)	21°C 之 300% 應變 回覆 (%)	21°C 之 150% 應變 之 回覆力 (kPa)	21°C 之 應變 縮減 (%)	21°C 之 壓 縮 變 定 (%)	50% 應 力 弛 弛
D*	12	5	-	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	91	83	760	-	-	-	
E*	895	589	-	-	-	31	-	-	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
F*	57	46	-	-	-	12	-	-	12	-	-	93	-	-	78	65	400	42	-	-	
5	30	24	14	951	-	16	1116	-	16	1116	-	48	-	-	87	74	790	14	33	-	
6	33	29	-	-	-	14	938	-	14	938	-	-	-	-	-	75	861	13	-	-	
7	44	37	15	846	-	14	854	-	14	854	-	39	-	-	82	73	810	20	-	-	
8	41	35	13	785	-	14	810	-	14	810	-	45	-	-	82	74	760	22	-	-	
9	43	38	-	-	-	12	823	-	12	823	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	23	23	-	-	-	14	902	-	14	902	-	-	-	-	86	75	860	12	-	-	
11	30	26	-	-	-	16	1090	-	16	1090	-	-	-	-	89	66	510	14	30	-	
12	20	17	12	961	-	13	931	-	13	931	-	-	-	-	91	75	700	17	-	-	
13	16	14	-	-	-	13	814	-	13	814	-	-	-	-	91	-	-	-	-	-	
14	212	160	-	-	-	29	857	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
15	18	14	12	1127	-	10	1573	-	10	1573	-	-	-	-	89	83	770	14	-	-	
16	23	20	-	-	-	12	968	-	12	968	-	-	-	-	88	83	1040	13	-	-	
17	20	18	-	-	-	13	1252	-	13	1252	-	-	-	-	13	83	920	4	-	-	
18	323	239	-	-	-	30	808	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
19	706	483	-	-	-	36	871	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
G*	15	15	-	-	-	17	1000	-	17	1000	-	-	-	-	86	53	110	27	-	50	
H*	16	15	-	-	-	15	829	-	15	829	-	-	-	-	87	60	380	23	-	-	
I*	210	147	-	-	-	29	697	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
J*	-	-	-	-	-	32	609	-	32	609	-	-	-	-	93	96	1900	25	-	-	
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

1 於51公分/分鐘時測試
2 於38°C測量12小時

第5表顯示新穎聚合物於各種比較聚合物於環境溫度時之機械性質結果。可看出本發明聚合物於依據ISO 4649測試時具有良好耐磨性，一般係顯示少於 90 mm^3 ，較佳係少於約 80 mm^3 ，且特別是少於約 50 mm^3 之體積損失。於此測試，較高數值表示較高體積損失，且因而係較低耐磨性。

本發明聚合物之藉由抗張切口撕裂強度測量之撕裂強度一般係 100 mJ 或更高，如第5表所示。本發明聚合物之撕裂強度可高達 3000 mJ ，或甚至高達 500 mJ 。比較聚合物一般具有不高於 750 mJ 之撕裂強度。

第5表亦顯示本發明聚合物具有比某些比較樣品更佳之於150%應變時之回縮應力(由更高之回縮應力值證明)。比較例F、G及H具有 400 kPa 或更少之於150%應變時之回縮應力值，而本發明聚合物具有 500 kPa (實施例11)至高達約 1100 kPa (實施例17)之於150%應變時之回縮應力值。具有高於150%回縮應力值之聚合物係相當有用於彈性應用，諸如，彈性纖維及織物，特別是非機織之織物。其它應用包含尿片、衛生用品及醫療用衣物之束腰帶應用，諸如，垂懸帶及彈性帶。

第5表亦顯示，例如，比較例G相比較，本發明聚合物之應力鬆弛(於50%應變)亦被改良(更少)。較低之應力鬆弛意指聚合物於體溫時長時間維持彈性係所欲之諸如尿片及其它衣物之應用較佳地維持其彈力。

光學測試

第6表 聚合物光學性質

範例	內部濁度(%)	清晰度(%)	45° 光澤(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

第6表中報導之光學性質係以實質缺乏定向之壓模成型膜為基礎。聚合物之光學性質由於自聚合反應中使用之鏈往復劑量變化而造成之結晶尺寸變化而可於廣範圍變化。

多嵌段共聚物之萃取

實施例5、7及比較例E之聚合物之萃取研究被進行。於實驗中，聚合物樣品被稱重於多孔玻璃萃取套管內，且裝配於Kumagawa型萃取器內。具樣品之萃取器以氮氣吹掃，且500毫圓底燒瓶被注以350毫升之二乙基醚。然後，燒瓶裝配至萃取器。醚於攪拌時加熱。時間於醚開始冷凝於套管內時被記錄，且萃取於氮氣下進行24小時。此時，停止

加熱，且使溶液冷卻。留於萃取器內之任何醚回到燒瓶。燒瓶內之醚於環境溫度時於真空下蒸發，且形成之固體以氮氣吹乾。任何殘質使用己烷連續清洗而轉移至經稱重之瓶內。然後，混合之己烷清洗物以另外之氮氣吹掃而蒸發，
5 且殘質於40°C之真空下乾燥隔夜。萃取器內之任何剩餘醚以氮氣吹乾。

然後，注以350毫升己烷之第二個乾淨圓底燒瓶與萃取器連接。己烷被加熱迴流並攪拌，且於己烷第一次被注意到冷凝至套管內後於迴流維持24小時。然後，停止加熱，
10 並使燒瓶冷卻。萃取器內剩餘之任何己烷轉移回到燒瓶。己烷藉由於環境溫度時於真空下蒸發而移除，且燒瓶內剩餘之任何殘質使用連續之己烷清洗而轉移至經稱重之瓶內。燒瓶內之己烷藉由氮氣吹掃而蒸發，且殘質於40°C時真空乾燥隔夜。

15 萃取後留於套管內之聚合物樣品自套管轉移至經稱重之瓶內，且於40°C真空乾燥隔夜。結果包含於第7表。

第7表

樣品	重量(克)	醚可溶物(克)	醚可溶物(%)	C ⁸ 莫耳% ¹	己烷可溶物(克)	己烷可溶物(%) ¹	C ₈ 莫耳% ¹	殘餘C ₈ 莫耳% ¹
比較例F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
實施例5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
實施例7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ 藉由¹³C NMR決定

20 另外之聚合物實施例19 A-F，連續溶液聚合反應，催化劑A1/B2+DEZ

對於實施例19A-J

連續溶液聚合反應係於電腦控制之充份混合反應器內

進行。純化之混合烷溶劑(Isopar^{TME}，可得自ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被混合且供應至27加侖之反應器。至反應器之供料藉由質流控制器測量。進入反應器前，供料流之溫度藉由使用以乙二醇冷卻之熱交換器控制。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量。反應器係於約550 psig壓力以滿液體進行。離開反應器時，水及添加劑注射至聚合物溶液內。水使催化劑水解，並終結聚合反應。然後，後反應器溶液於二階段脫揮發之製備中加熱。溶劑及未反應之單體於脫揮發處理期間移除。聚合物熔融物被泵取至用於水下丸粒切割之模具。

對於實施例19J

連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之電腦控制之高壓釜反應器內進行。純化之混合烷溶劑(Isopar^{TME}，可得自ExxonMobil Inc.)、2.70磅/小時(1.22公斤/小時)之乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被供應至裝設用於控制溫度之套管及內部熱偶之3.8公升的反應器。至反應器之溶劑供料藉由質流控制器測量。變速隔膜泵控制至反應器之溶劑流速及壓力。於泵排放時，側流被取得以提供用於催化劑及共催化劑注射管線及反應器攪拌器之閃式流動。此等流動係藉由Micro-Motion質流計測量，且藉由控制閥或藉由手工調整針閥而測量。剩餘溶劑與1-辛烯、乙烯，及氫(若被使用)混合，且供應至反應器。質流控制器被用使氫於需要時遞送至反應器。於進入反應器前，溶劑/單體溶液之溫度藉由使用熱交換器控制。此液流進入反應器底部。催化劑組份

溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑閃式溶劑混合並引入反應器底部。反應器於500 psig(3.45 Mpa)以滿液體操作，並劇烈攪拌。產品經由反應器頂部之出口管線移除。反應器之所有出口管線係以水蒸氣示蹤且被隔絕。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起添加小量的水至出口管線且使混合物通過靜式混合物而停止。然後，產物流於脫揮發前通過熱交換器而加熱。聚合物產物藉由使用脫揮發擠塑器及水冷式粒化器擠塑而回收。

處理細節及結果係包含於第8表。選定之聚合物性質係於第9A-C表中提供。

於第9B表，本發明實施例19F及19G於500%延伸率後顯示約65-70%應變之低的立即變定。

第8表 聚合反應條件

實施例	C ₂ H ₄ 磅/小時	C ₈ H ₁₆ 磅/小時	溶劑	H ₂ sccm ¹	T °C	催化劑 A1濃度 ppm	催化劑 A1流速 磅/小時	催化劑 B2濃度 ppm	催化劑 B2流速 磅/小時	DEZ濃 度 重量%	DEZ流 速 磅/小時	共催化 劑1濃度 ppm	共催化 劑1流速 磅/小時	共催化 劑2濃度 ppm	共催化 劑2流速 磅/小時	聚合物 內之 [Zn] ⁴ ppm	聚合物 速度 ⁵ 磅/小時	轉化率 ⁶ 重量%	聚合物 重量%	EE ⁷
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.77	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

標準 公分³/分鐘

1 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)羰胺基)(2-異丙基羰胺基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷]給二甲基

2 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-噁呋基-3,5-二(第三丁基)羰胺基)亞胺基)鎢二甲基

3 藉由質量平衡計算之最終產物內之ppm

4 聚合物生產速率

5 反應器內之乙烯轉化重量百分率

6 效率，公斤聚合物/克M·M=g Hf + g Z

第9A表 聚合物之物理性質

實施例	密度 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (克/莫耳)	Mn (克/莫耳)	Mw/Mn	熔融熱 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 峰面積(重量%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

第9B表 壓模成型膜之聚合物物理性質

實施例	密度 (克/公分 ³)	熔融指數 (克/10分鐘)	100%應變後之 立即變定 (%)	300%應變後之 立即變定 (%)	500%應變後之 立即變定 (%)	100%後之回 復 (%)	300%後之回 復 (%)	500%後之回 復 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

第9C表 例示聚合物之平均嵌段指數¹

實施例	Zn/C ₂	平均BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

¹ 有關計算各段指數之額外資訊係揭示於美國專利申請案序號第 [] 號案(知道時補入), 發明名稱"乙烯/ α -烯烴共聚物", 2006年3月15日申請, 以 Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt 等入之名, 讓渡給 Dow Global Technologies Inc., 其揭示內容在此被全部併入以供參考之用。

² $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 供料速率} * Zn \text{ 濃度} / 10000000) / Zn \text{ 之 } Mw / (總 \text{ 乙烯流率} * (1 - \text{分餾} \text{ 乙炔轉化率}) / \text{乙炔之 } Mw) * 1000$ 。請注意量。 $Zn/C_2 * 1000$ 中之 Zn 係指反應方法中使用之二乙基鋅 (DEZ) 中之鋅量, 且 C_2 係指反應中使用的乙炔量。

官能化的乙烯/ α -烯烴異種共聚物

如上揭露之多嵌段烯烴異種共聚物可藉由，例如，接枝、氫化、氮嵌入反應，或其它諸如熟習此項技藝者所知之官能化反應而改質。較佳之官能化反應係使用自由基機構之接枝反應。

各種之基可接枝物種可個別地，或以相對較短之接枝，附接至聚合物。此等物種包含每一者含有至少一雜原子之不飽和分子。此等物種不受限地包含馬來酸酐、馬來酸二丁酯、馬來酸二環己酯、馬來酸二異丁酯、馬來酸二(十八烷)酯、N-苯基馬來醯亞胺、檸康酸酐、四氫酞酸酐、溴馬來酸酐、氯馬來酸酐、納迪克酸酐、甲基納迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、馬來酸、福馬酸、福馬酸二乙酯、衣康酸、檸康酸、巴豆酸，及此等化合物之個別的酯、醯亞胺、鹽，及Diels-Alder加成物。此等物種亦包含矽烷化合物。

矽烷種類材料之基可接枝物種可個別地，或以相對較短之接枝，附接至聚合物。此等物種不受限地包含乙烯基烷氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷等。一般，此類材料不受限地包含附接至矽之可水解之基，諸如，烷氧基、醯氧基，或鹵化物基。此類材料亦包含附接至矽之不可水解之基，諸如，烷基及矽氧基。

其它之基可接枝物種可個別地，或以短至較長之接枝，附接至聚合物。此等物種不受限地包含甲基丙烯酸；丙烯酸；丙烯酸之Diels-Alder加成物；甲基丙烯酸酯，包

含甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、月桂基、硬脂基、羥基己基，及二甲基胺基乙基；丙烯酸酯，包含甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、月桂基、硬脂基，及羥基乙基；甲基丙烯酸縮水甘油酯；三烷氧基矽烷甲基丙烯酸酯，諸如，3-(甲基丙烯氧基)聚三甲氧基矽烷，及3-(甲基丙烯氧基)丙基-三乙氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三乙氧基矽烷；丙烯腈；2-異丙烯基-2-噁唑啉；苯乙烯； α -甲基苯乙烯；乙烯基甲苯；二氯苯乙烯；N-乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、甲基丙烯氧基丙基三烷氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三烷氧基矽烷，及氯乙烯。

包含至少一上述物種之基可接枝物種之混合物可被使用，且以苯乙烯/馬來酸酐及苯乙烯/丙烯腈作為例示之例子。

15 熱接枝方法係一種反應方法，但是，其它接枝方法可被使用，諸如，光起始，包含不同型式之輻射、電子束，或氧化還原基產生。

20 此間揭露之官能化的異種共聚物亦可藉由各種鏈延長或交聯方法改質，不受限地包含過氧化物、矽烷、硫、輻射，或疊氮化物為主之固化系統。各種交聯技術之完整描述係描述於美國專利第5,869,591及5,977,271號案，二者在此皆被全部併入以供參考之用。

適合之固化劑可包含過氧化物、酚、疊氮化物、醛-胺反應產物、經取代之尿素、經取代之胍；經取代之黃原酸

鹽；經取代之二硫氮甲酸鹽；含硫化合物，諸如，噻唑、咪唑、次磺酸胺、二硫化雙甲硫羰醯胺、對醌二肟、二苯并對醌二肟、硫；及其等之混合物。元素硫可作為含二烯之聚合物之交聯劑。

5 於某些系統，例如，於矽烷接枝系統，交聯可藉由交聯催化劑促進，且任何會提供此功能之催化劑可用於本發明。此等催化劑一般包含酸及鹼，特別是有機鹼、羧酸，及磺酸，及有機金屬化合物，包含有機鈦酸鹽、有機鋇酸鹽，及鉛、鈷、鐵、鎳、鋅及錫之錯合物或羧酸鹽。二月
10 桂酸二丁基錫、馬來酸二辛基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、乙酸亞錫、辛酸亞錫、環烷酸鉛、辛酸鋅、環烷酸鈷等係適合交聯催化劑之例子。

非使用化學交聯劑，交聯亦可藉由使用輻射或藉由使用電子束而產生。有用之輻射型式包含紫外線(UV)或可見
15 輻射、 β 射線、 γ 射線、X-射線，或中子射線。輻射被認為藉由產生可結合及交聯之聚合物基而產生交聯。

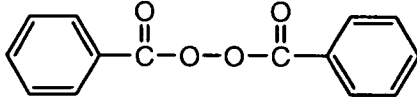
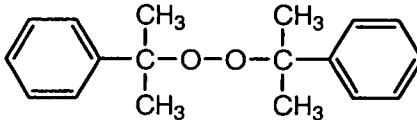
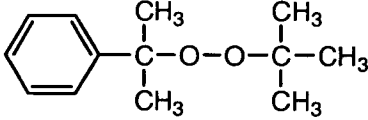
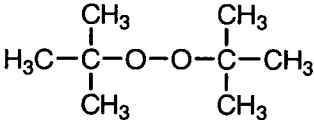
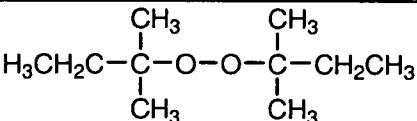
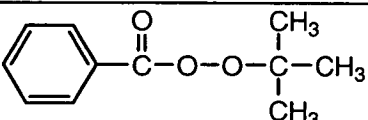
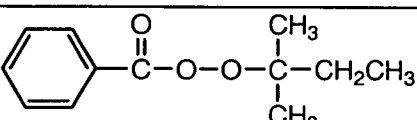
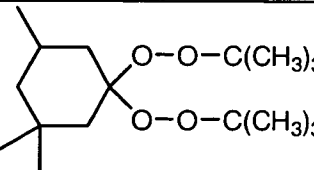
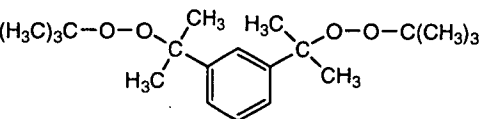
雙固化系統(其使用熱、濕氣固化及輻射步驟之組合)可被有效地使用。雙固化系統係揭示於美國專利第
20 5,911,940及6,124,370號案，其在此被全部併入以供參考之用。例如，所欲地可使用與矽烷交聯劑結合之過氧化物交聯劑；與輻射結合之過氧化物交聯劑；或與矽烷交聯劑結合之含硫交聯劑。

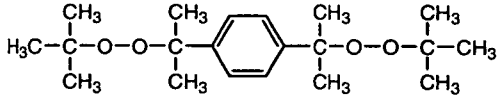
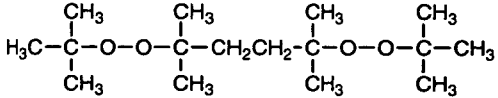
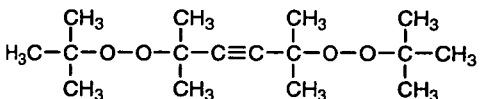
當此等基存在於聚合物內時，官能化亦可於終端不飽和基(例如，乙烯基)或內部不飽和基發生。此官能化不受限

地包含氫化、鹵化(諸如，氯化)、臭氧化、羥化、磺化、羧化、環氧化，及接枝反應。任何官能基(諸如，鹵素、胺、醯胺、酯、羧酸、醚、矽烷、矽烷等)，或官能性不飽和化合物(諸如，馬來酸酐)可經由已知化學添加於終端或內部之不飽和。其它之官能化方法包含於下列美國專利中所揭示者：5,849,828(發明名稱”聚合物及共聚物之金屬化及官能化”；5,814,708(發明名稱”含有烷基苯乙烯之聚合物之氧化官能化方法”；及5,717,039(發明名稱”以Koch化學為主之聚合物官能化及其衍生物”。此等專利案之每一者在此被全部併入以供參考之用。

用於起始接枝反應之自由基起始劑

具有數種可藉由分解形成自由基而起始接枝反應之化合物，包含含偶氮之化合物、羧酸過氧酸及過氧酯、烷基過氧化物，及二烷基及二醯基之過氧化物等。許多此等化合物及其性質已被描述(參考文獻：J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke編輯“聚合物手冊”，第4版，Wiley, New York, 1999, Section II, 1-76頁)。較佳係藉由使起始劑分解成以氧為主之自由基而形成之物種。更佳係選自羧酸過氧酯、過氧縮酮、二烷基過氧化物，及二醯基過氧化物之起始劑。某些此等更佳之起始劑(普遍用於改質聚合物結構)係於列示於下。於下亦顯示個別之化學結構及理論基產量。理論基產量係每分子起始劑產生之自由基理論數量。

起始劑名稱	起始劑結構	理論基產量
過氧化苯醌		2
過氧化月桂醌	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
二枯基過氧化物		2
第三丁基 α-枯基過氧化物		2
二第三丁基過氧化物		2
二第三戊基過氧化物		2
第三丁基過氧苯甲酸酯		2
第三戊基過氧苯甲酸酯		2
1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷		4
α,α'-雙(第三丁基過氧)-1,3-二異丙基苯		4

α, α' -雙(第三丁基過氧)-1,4-二異丙基苯		4
2,5-雙(第三丁基過氧)-2,5-二甲基己烷		4
2,5-雙(第三丁基過氧)-2,5-二甲基-3-己炔		4

馬來酸酐官能化的烯烴異種共聚物

如上揭露之多嵌段烯烴異種共聚物可藉由，例如，以馬來酸酐接枝改質。接枝之馬來酸酐烯烴異種共聚物可含有或不含有小量之水解產物及/或其它衍生物。於一實施例，接枝之馬來酸酐烯烴異種共聚物具有約1至7，較佳係1.5至6，且更佳係2至5，之分子量分佈。約1至7之所有個別之數值及次範圍在此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，接枝之馬來酸酐烯烴異種共聚物具有0.855 g/cc至0.955 g/cc，較佳係0.86 g/cc至0.90 g/cc，且更佳係0.865 g/cc至0.895 g/cc，之密度。0.84 g/cc至0.955 g/cc之所有個別之數值及次範圍在此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，用於接枝反應之馬來酸酐之量係少於或等於10 phr(每一百之份數，以烯烴異種共聚物重量為基準計)，較佳係少於5 phr，且更佳係0.5至10 phr，且更佳係0.5至5 phr。0.05 phr至10 phr之所有個別之數值及次範圍在

此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，用於接枝反應之起始劑之量係每100克烯烴異種共聚物為少於或等於10毫莫耳之基，較佳係每100克烯烴異種共聚物為少於或等於6毫莫耳之基，且更佳係每100克烯烴異種共聚物為少於或等於3毫莫耳之基。每100克烯烴異種共聚物為0.01毫莫耳至10莫耳之所有個別之數值及次範圍在此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，接枝於聚烯烴鏈上之馬來酸酐組份之量係大於0.05重量%(以烯烴異種共聚物重量為基準計)，其係藉由滴定分析、FTIR分析，或任何其它適當方法決定。於進一步之實施例，此量係大於0.25重量%，且於進一步之實施例，此量係大於0.5重量%。於一較佳實施例，0.5重量%至2.0重量%之馬來酸酐被接枝。大於0.05重量%之所有個別之數值及次範圍被認為係於本發明範圍內，且於此被揭露。

馬來酸酐與許多其它不飽和含雜原子之物種可藉由任何傳統方法，典型上係於自由基起始劑(例如，過氧化物及偶氮種類之化合物等)存在中，或藉由離子化輻射，接枝至聚合物。有機起始劑係較佳，諸如，過氧化物之任一者，諸如，二枯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、過苯甲酸第三丁酯、過氧化苯醯、枯烯過氧化氫、過辛酸第三丁酯、甲基乙基酮過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)-3-己炔、月桂基過氧化物，及過乙酸第三丁酯。適合之偶氮化合物係2,2'-偶氮

雙(異丁腈)。有機起始劑於不同溫度具有不同反應性，且可產生不同型式之用於接枝之自由基。熟習此項技藝者可依接枝條件所需要選擇適當之有機起始劑。

接枝方法中使用之起始劑之量及型式、馬來酸酐之量，反應條件(包含溫度、時間、剪切、環境、添加劑、稀釋劑等)會衝擊馬來酸酯化聚合物之最終結構。例如，接枝於接枝聚合物上之馬來酸酐/琥珀酸酐、其寡聚物，及其衍生物(包含水解產物)之程度會受前述考量影響。另外，分枝之程度及型式，及交聯量亦會受反應條件及濃度影響。一般，較佳係使馬來酸酯方法期間之交聯作用達最小。基本烯烴異種共聚物之組成於馬來酸酯化聚合物之最終結構中亦扮演要角。形成之結構因而會影響最終產物之性質及使用。典型上，所用之起始劑及馬來酸酐之量不超過用以提供所欲馬來酸酯化程度及所欲熔融流而決定者，每一者對於官能化的聚合物及其爾後使用係必要。

接枝反應需於使於聚合物主幹上之接枝達最大且使副反應(諸如，接枝劑之同聚合反應，其非接枝至烯烴異種共聚物)達最小之條件下實施。一些部份之馬來酸酐(及/或其衍生物)未接枝於烯烴異種共聚物上並非不尋常，且一般所欲地係使未反應之接枝劑達最小。接枝反應可於熔融物、溶液、固態、膨脹態等實施。馬來酸酯化可於廣泛之不同設備中實施，不受限地諸如，雙螺桿擠塑機、單螺桿擠塑機、Brabender、批式反應器等。

本發明之另外實施例提供以其它含羰基之化合物接枝

之烯烴異種共聚物。於一實施例，此等接枝之烯烴異種共聚物可具有與如上對於接枝之馬來酸酐烯烴異種共聚物所述者相同或相似之分子量分佈及/或密度。於另一實施例，此等接枝之烯烴異種共聚物係使用與如上所述之用於接枝之馬來酸酐烯烴異種共聚物者相同或相似之接枝化合物及起始劑之量而製備。於另一實施例，此等接枝之烯烴異種共聚物含有與如上所述之接枝馬來酸酐者相同或相似之接枝化合物量。

另外之含羰基之化合物不受限地包含馬來酸二丁酯、馬來酸二環己酯、馬來酸二異丁酯、馬來酸二(十八烷)酯、N-苯基馬來醯亞胺、檸康酸酐、四氫酞酸酐、溴馬來酸酐、氯馬來酸酐、奈迪克酸酐、甲基奈迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、馬來酸、福馬酸、福馬酸二乙酯、衣康酸、檸康酸、巴豆酸，其酯、其醯亞胺、其鹽，及其Diels-Alder加成物。

15 矽烷官能化的烯烴異種共聚物

如上揭露之多嵌段烯烴異種共聚物可藉由，例如，以至少一矽烷化合物接枝而改質。接枝之矽烷烯烴異種共聚物可含有或不含有小量之水解產物及/或其它衍生物。

於一實施例，以矽烷接枝之烯烴異種共聚物具有約1至7，較佳係1.5至6，且更佳係2至5之分子量分佈。約1至7之所有個別數值及次範圍於此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，以矽烷接枝之烯烴異種共聚物具有0.855 g/cc至0.955 g/cc，且較佳係0.86 g/cc至0.90 g/cc，且更佳係0.865 g/cc至0.895 g/cc之密度。0.84 g/cc至0.955 g/cc

之所有個別數值及次範圍於此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，用於接枝反應之矽烷量係大於或等於0.05 phr(以烯烴異種共聚物之量為基準計)，更佳係0.5 phr至6 phr，且更佳係0.5 phr至4 phr。0.05 phr至6 phr之所有個別數值及次範圍於此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，接枝反應使用之起始劑量係每100克烯烴異種共聚物為少於或等於4毫莫耳之基，較佳係每100克之烯烴異種共聚物為少於或等於2毫莫耳之基，且更佳係每100克之烯烴異種共聚物為少於或等於1毫莫耳之基。每100克烯之烴異種共聚物為0.01毫莫耳至4毫莫耳之所有個別數值及次範圍於此被包含且於此被揭露。

於另一實施例，接枝於聚烯烴鏈上之矽烷組份之量係大於或等於0.05重量%(以烯烴異種共聚物重量為基準計)，其係藉由FTIR分析或其它適當方法決定。於進一步之實施例，此量係大於或等於0.5重量%，且於進一步之實施例，此量係大於或等於1.2重量%。於一較佳實施例，接枝於烯烴異種共聚物上之矽烷組份之量係0.5重量%至4.0重量%。大於0.05重量%之所有個別數值及次範圍被認為係於本發明範圍內，且於此被揭露。

適合之矽烷不受限地包含具通式(I)者：



於此化學式，R係氫原子或甲基；x及y係0或1，但附帶條件係當x係1時，y係1；n係1至12(包含)之整數，較佳係1至4，且每一R'個別係有機基，不受限地包含具有1至12個

碳原子之烷氧基(例如，甲氧基、乙氧基、丁氧基)、芳氧基(例如，苯氧基)、芳烷氧基(例如，苯甲氧基)、脂族或芳香族之矽氧基、芳香族醯氧基、具有1至12個碳原子之脂族醯氧基(例如，甲醯基氧、乙醯基氧、丙醯基氧)、胺基或經取代之胺基(烷基胺基、芳基胺基)，或具有1至6個碳原子之較低烷基。

於一實施例，矽烷化合物係選自乙烯基三烷氧基矽烷、乙烯基二醯基氧矽烷或乙烯基三氯矽烷。此外，可有效接枝及/或交聯烯烴異種共聚物之任何矽烷，或矽烷混合物，可用於本發明之實施。適合之矽烷包含含有乙烯不飽和烴基(諸如，乙烯基、烯丙基、異丙烯基、丁烯基、環己烯基，或 γ -(甲基)丙烯基氧烯丙基)及可水解之基(諸如，烴基氧、烴醯基氧，或烴基胺基，或鹵化物)之不飽和矽烷。可水解基之例子包含甲氧基、乙氧基、甲醯基氧、乙醯基氧、丙醯基氧、氯，及烷基或芳基胺基。較佳之矽烷係可接枝於聚合物上之不飽和烷氧基矽烷。此等矽烷及其製備方法係更完整地描述於美國專利第5,266,627號案(Meverden等人)，其在此被全部併入以供參考之用。較佳之矽烷包含乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-(三甲氧基矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯(γ -(甲基)丙烯基氧丙基三甲氧基矽烷)，及其等之混合物。

矽烷可藉由任何傳統方法，典型上係於自由基起始劑(例如，過氧化物及偶氮化合物等)存在中，或藉由離子化輻射，接枝至聚合物。有機起始劑係較佳，諸如，過氧化物

之任一者，諸如，二枯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、過苯甲酸第三丁酯、過氧化苯醌、枯烯過氧化氫、過辛酸第三丁酯、甲基乙基酮過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、月桂基過氧化物，及過乙酸第三丁酯。適合之偶氮化合物係2,2'-偶氮雙(異丁腈)。

所用起始劑及矽烷之量會影響以矽烷接枝之聚合物之最終結構，諸如，接枝聚合物內接枝程度及固化聚合物之交聯程度。形成之結構因而影響最終產物之物理及機械性質。典型上，所用之起始劑及矽烷之量不超過用以提供所欲交聯度及聚合物之形成性質而決定者。

接枝反應需於使於聚合物主幹上之接枝達最大且使副反應(諸如，接枝劑之同聚合反應，其非接枝至聚合物)達最小之條件下實施。某些矽烷劑由於分子結構內之立體特徵、低反應性及/或其它理由而進行最小或無同聚合反應。

矽烷化接枝之固化(交聯)係以交聯催化劑而促進，且能有效促進特殊接枝矽烷之交聯作用之任何催化劑可被使用。此等催化劑一般包含酸及鹼，及有機金屬化合物，包含有機鈦酸鹽、有機鋇酸鹽，及鉛、鈷、鐵、鎳、鋅及錫之錯合物或羧酸鹽。

二月桂酸二丁基錫、馬來酸二辛基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、乙酸亞錫、辛酸亞錫、環烷酸鉛、辛酸鋅、環烷酸鈷等可被使用。催化劑之量係依據探討之特定系統而定。

於本發明之某些實施例，雙交聯系統(其使用輻射、

熱、濕氣及交聯步驟之組合)可被有效地使用。例如，所欲地可使用與矽烷交聯劑結合之過氧化物交聯劑；與輻射結合之過氧化物交聯劑；或與矽烷交聯劑結合之含硫交聯劑。雙交聯系統係係美國專利第5,911,940及6,124,370號案中揭示及請求，其等在此被全部併入以供參考之用。

本發明之以矽烷接枝之異種共聚物一般係用於黏著組成物。關於此，官能化的異種共聚物特徵可在於，例如，大於或等於110°F (43°C)之剝離黏著破壞溫度(PAFT)，大於或等於140°F (60°C)之剪切黏著破壞溫度(SAFT)；或二者，其中， PAFT及SAFT係如下般測量：

剪切黏著破壞溫度(SAFT)

每一樣品之剪切黏著破壞溫度(SAFT)係依據ASTM D 4498以500克重量以剪切模式測量。測試係於室溫(25°C/77°F)起始，且爐溫度以0.5°C/分鐘之平均速率上升。樣品破壞時之溫度被記錄。此測量作為組成物耐熱性之指示，其對於運送係重要的。

剝離黏著破壞溫度(PAFT)

剝離黏著破壞溫度(PAFT)係依據ASTM D 4498以100克重量以剝離模式測量。測試係於室溫(25°C/77°F)起台，且溫度係以0.5°C/分鐘之平均速率增加。

此外，若以矽烷接枝之異種共聚物被用於，例如，黏著組成物，一般較佳係以矽烷接枝之乙烯/ α -烯烴聚合物具有約1至約3.5之分子量分佈(Mw/Mn)，及/或5,000至25,000之數平均分子量。

疊氮化物改質

如上揭露之多嵌段烯烴異種共聚物可藉由，例如，疊氮化物改質而改質。具有至少二於反應條件下之能C--H嵌入之磺基疊氮化物基之化合物在此被稱為偶合劑。為了本發明之目的，聚(磺醯基疊氮化物)係具有至少二於反應條件下能與聚烯烴反應之磺醯基疊氮化物基之任何化合物。較佳地，聚(磺醯基疊氮化物)具有X--R--X結構，其中，每一X係SO₂N₃，且R表示未經取代或經惰性取代之烴基、烴基醚，或含矽之基，較佳係具有足夠之碳、氧，或矽(較佳係碳)原子以使磺醯基疊氮化物充份分離，以容與聚烯烴及磺醯基疊氮化物間之輕易反應，更佳地，官能基間係至少1(更佳係至少2，最佳係至少3)個碳、氧或矽(較佳係碳)原子。雖然對於R之長度無嚴格限制，但每一R有利地於X間具有至少一個碳或矽原子，且較佳地，具有少於約50(更佳係少於約30，最佳係少於約20)個碳、氧或矽原子。於此等限制內，較大者基於包含熱及衝擊安定性之原因而係較佳。當R係直鏈烷基烴時，較佳係於磺醯基疊氮化物基間具有少於4個碳原子，以降低氮烯彎折回去及本身反應之趨勢。含矽之基包含矽烷及矽氧烷，較佳係矽氧烷。惰性取代一辭係指以不會非所欲地干擾所欲反應或形成之偶合聚合物之所欲性質之原子或基取代。當多於二聚烯烴鏈被接合時，此等基包含氟、脂族或芳香族醚、矽氧烷，與磺醯基疊氮化物基。適合結構包含如上所述之芳基、烷基、芳基烷芳基、芳基烷基矽烷、矽氧烷或雜環基及其它呈惰性且分離磺醯基疊

氮化物基之其它基之R。更佳地，R包含至少一於磺醯基基
 間之芳基，最佳係至少二芳基(諸如，當R係4,4' 二苯基醚
 或4,4'-聯苯)。當R係一芳基時，較佳係此基具有多於一個
 環，如於萘雙(磺醯基疊氮化物)之情況。聚(磺醯基)疊氮化
 5 物包含諸如1,5-戊烷雙(磺醯基疊氮化物)、1,8-辛烷雙(磺醯
 基疊氮化物)、1,10-癸烷雙(磺醯基疊氮化物)、1,10-十八烷
 雙(磺醯基疊氮化物)、1-辛基-2,4,6-苯三(磺醯基疊氮化
 物)、4,4'-二苯基醚雙(磺醯基疊氮化物)、1,6-雙(4'-磺醯基
 基苯基)己烷、2,7-萘雙(磺醯基疊氮化物)，及混合磺醯基 疊
 10 氮化物，每分子含有平均1至8個氮原子及約2至5個磺醯基
 疊氮化物基之氯化脂族烴，及其等之混合物之化合物。較
 佳之聚(磺醯基 疊氮化物)包含氧-雙(4-磺醯基疊氮基苯)、
 2,7-萘雙(磺醯基疊氮基)、4,4'-雙(磺醯基疊氮基)聯苯、4,4'-
 二苯基醚雙(磺醯基疊氮化物)，及雙(4-磺醯基疊氮基苯基)
 15 甲烷，及其等之混合物。

磺醯基疊氮化物係藉由疊氮化鈉與相對應之磺醯基氮
 化物反應而方便地製備，即使磺醯基 肼與各種試劑(亞硝
 酸、四氧化二氮、亞硝鎊四氟硼酸鹽)之氧化反應亦可被使
 用。

20 能嵌入C-H鍵內之多官能性化合物亦包含形成碳烯之
 化合物，諸如，烷基及芳基胺及重氮化合物之鹽，及形成
 氮烯之化合物，諸如，烷基及芳基疊氮化物(R-N₃)、醯基
 疊氮化物(R-C(O)N₃)、疊氮基甲酸鹽(R-O-C(O)-N₃)、磺
 醯基疊氮化物(R-SO₂-N₃)、磷醯基疊氮化物((RO)₂

--(PO)--N₃)、次膦酸疊氮化物(R₂--P(O)--N₃)，及矽烷基疊氮化物(R₃--S₁--N₃)。本發明之一些偶合劑因其形成更豐富碳-氮嵌入產物之趨勢而係較佳。諸如脛之鹽、重氮化合物、疊氮基甲酸鹽、磺醯基疊氮化物、磷醯基疊氮化物，及矽烷基疊氮化物之化合物係較佳，因為其形成安定之單一態電子產物(碳烯及氮烯)，其可進行有效率之碳-氮嵌入反應，而非依序地1)經由諸如Curtius式重排之機構重排，如以醯基疊氮化物及次膦酸疊氮化物情況般，或2)快速地轉化成三重態電子結構，其優先地進行氮原子取去反應，其係以烷基及芳基疊氮化物之情況。再者，自較佳偶合劑之選擇因為使不同種類之偶合劑轉化成活性碳烯或氮烯產物之溫度不同而方便地係較佳。例如，熟習此項技藝者會瞭解碳烯係於少於100°C之溫度有效率地自重氮化合物形成，而脛之鹽、疊氮基甲酸鹽及磺醯基疊氮化物於高於100°C之溫度至最高達約200°C之溫度以方便速率反應。(方便速率係意指化合物係以快速地足以使商業加工處理變可能之速率反應，但係緩慢到足以能適當混合及化合而反應，造成具適當地被分散及實質上位於最終產物之所欲位置之偶合劑的最終產物。此等位置及分散可依最約產物之所欲性質而隨產物而不同。磷醯基疊氮化物可於超過180°C且最高達約300°C之溫度反應，而矽烷基疊氮化物優先地於約250°C.至400°C之溫反應。

為改良流變性，在此亦稱為“偶合”，聚(磺醯基疊氮化物)係以流變改質量(即，與起始材料聚合物相比，能有效增

加較佳係至少5%之聚合物低剪切黏度(於0.1拉德/秒)之量),但少於交聯量(即,足以造成藉由ASTM D2765-程序A測量之至少10重量%凝膠之量))而使用。雖然熟習此項技藝者會瞭解足以增加低剪切黏度且造成少於10重量%凝膠之

5 疊氮化物量會依所用疊氮化物及聚合物之分子量而定,當聚(磺醯基 疊氮化物)具有約200至約2000之分子量時,此含量較佳係少於約5%,更佳係少於約2%,最佳係少於約1重量%之聚(磺醯基疊氮化物),其係以聚合物總重量為基準計。為達成可測量之流變改質,聚(磺醯基疊氮化物)之量較

10 佳係至少約0.01重量%,更佳係至少約0.05重量%,最佳係至少約0.10重量%,其係以總聚合物為基準計。若交聯係所欲時,疊氮化物典型上可以交聯量使用。

為了流變改質及/或交聯,磺醯基疊氮化物與聚合物混合,並加熱達至少磺醯基疊氮化物之分解溫度。疊氮化物

15 之分解溫度係意指疊氮化物轉化成磺醯基氮烯(於此方法中除去氮及熱)之溫度,其係藉由差式掃描量熱術(DSC)決定。聚(磺醯基疊氮化物)於約130°C之溫度開始以動力重大速率(方便地用於實施本發明)反應,且以DSC(以10°C/分鐘審查)於約160°C時幾乎完全反應。加速量熱術(ARC)(以

20 2°C/小時審查)顯示分解開時係於約100°C。反應程度係時間及溫度之函數。於用於實施本發明之疊氮化物之低含量時,最佳性質至疊氮化物基本上完全反應時才達成。用於實施本發明之溫度亦藉聚合物起始材料之軟化或熔融溫度而決定。基於此等原因,溫度有利地係大於約90°C,較佳

係大於約120°C，更佳係大於約150°C，最佳係大於約180°C。

於所欲分解溫度時之較佳時間係足以造成偶合劑與聚合物反應且無聚合物基質之非所欲降解之時間。以偶合劑半衰期而言之較佳反應時間(即，約一半試劑於預選定溫度反應所需之時間，半衰期係藉由DSC決定)係偶合劑之約5
5 個半衰期。例如，於雙(磺醯基疊氮化物)之情況，反應於200°C時較佳係至少約4分鐘。

聚合物與偶合劑之混合係藉由熟習此項技藝者之任何手段完成。所欲分佈於許多情況係不同，其係依欲被改質
10 之流變性質而定。於同聚物，所欲地係具有儘可能均質之分佈，較佳係達成於聚合物熔融物內疊氮化物可溶解。於摻合物，所欲地係於一或多種聚合物基質內具有低可溶性，如此，疊氮化物於一或其它相內佔優勢，或主要係於二相間之界面區域。

較佳方法包含(a)使偶合劑與聚合物乾燥摻合，較佳地
15 形成一實質上均一之混合物，且於至少此偶合劑之分解溫度之溫度時，使此混合物添加至熔融加工處理設備(例如，熔融擠塑機)以達成偶合反應；(b)例如，藉由注射，使液體型式之偶合劑(例如，溶於溶劑，或於液體內之偶合劑淤漿)
20 引入含有聚合物(較佳係軟化、熔融之聚合物，但另外地，可為顆粒型式、溶液或分散液)之裝置(更佳係熔融加工處理裝置)內；(c)有利地係於少於偶合劑之約分解溫度之溫度時，較佳係藉由熔融摻合，而形成第一含量之第一聚合物及偶合劑之第一混合物，然後，形成第一混合物與第二含

量之第二聚合物之第二混合物(例如，與至少一聚合物及選擇性之其它添加劑混合之偶合劑之濃縮物被方便地混合於第二聚合物內或其選擇性地與其它添加劑之混合物內，以改質第二聚合物)；(d)使至少一偶合劑(較佳係固體型式，更佳係經細微粉碎，例如，粉末)直接供應至，例如，於熔融加工處理設備(例如，擠塑機)內之軟化或熔融之聚合物內，之至少一者；或其等之結合。於(a)至(d)之方法中，方法(b)及(c)係較佳，且(c)係最佳。例如，方法(c)被方便地用以製造具有具較低熔融溫度(有利地係低於偶合劑分解溫度之溫度)之第一聚合物組成物之濃縮物，且此濃縮物被熔融摻合於具有較高熔融溫度之第二聚合物摻合物內，以完成偶合反應。濃縮物於溫度足夠高以藉由蒸發或分解形成偶合劑消失且不會導致與聚合物反應時係較佳，或其它條件會產生此效果。另外，某些偶合作用於第一聚合物及偶合劑摻合期間發生，但一些偶合劑保持未反應至濃縮物被摻合於第二聚合物組成物內為止。每一聚合物或聚合物組成物包含至少一同聚物、共聚物、三元聚合物，或異種共聚物，且選擇性地包含熟習此項技藝者內之添加劑。當偶合劑以乾燥型式添加時，較佳係使此試劑及聚合物於低於偶合劑分解溫度以軟化或熔融態混合，然後，使形成之混合物加熱至至少等於偶合劑分解溫度之溫度。

“熔融加工處理”一辭係用以意指其間聚合物被軟化或熔融之任何方法，諸如，以聚合物熔融物型式擠塑、粒化、模製、熱成型、吹膜、化合，纖維紡絲等。

聚烯烴及偶合劑係以造成其所欲反應之任何方式適當地混合，較佳係藉由於能於反應前充分混合之條件下使偶合劑與聚烴物混合，以避免不均勻量之局部化反應，然後，使形成之混合物接受足以反應之熱。較佳地，偶合劑及聚合物之實質上均一之混合物係於曝置於發生鏈偶合反應之條件前形成。實質上均一之混合物係其間偶合劑於聚合物之分佈係足夠均質者，其係藉由於依據本發明實施之處理後具有(a)比未以偶合劑處理但接受相同之剪切及熱歷史之相同聚合物者於低角頻率時(例如，0.1拉德/秒)更高，或b)於較高角頻率(例如，100拉德/秒)時更低之之至少一者之熔融黏度之聚合物而證明。因此，較佳地，於實施本發明，偶合劑之分解係於充分混合形成偶合劑及聚合物之實質上均一混合物後發生。此混合較佳係與熔融態(即，於高於結晶熔融溫度)或溶解或細微分散條件(而非固體物料或顆粒型狀)之聚合物混合。熔融型式係更佳以確保均質性，而無表面上之局部化集中。

任何設備被適合地使用，較佳係於相同設備內提供充份混合及溫度控制之設備，但有利地，本發明之實施係發生於諸如，擠塑機或靜式聚合物混合裝置(諸如，Brabender 摻合機)之裝置。擠塑機一辭係以其最廣意義包含諸如擠塑丸粒之裝置或粒化機之裝置。方便地，當於製合物之製造及其使用之間具有熔融擠塑步驟時，本發明方法之至少一步驟係於熔融擠塑步驟發生。雖然反應於溶劑或其它介質內發生係於本發明範圍內，但較佳係使反應於本體相內，

以避免其後移除溶劑或其它介質之步驟。為了此目的，高於結晶熔融溫度之聚合物對於均勻混合及達成反應溫度(磺醯基疊氮化物之分解溫度)係有利的。

於一較佳實施例，本發明方法係於單一容器內發生，
5 即，偶合劑及聚合物之混合係於與加熱至偶合劑之分解溫度者相同之容器內發生。此容器較佳係雙螺桿擠塑機，但亦有地為單螺桿擠塑機、批式混合機，或用於在製造方法後端混合之靜式混合區域。反應容器更佳地係具有至少二反應混合物能進通過之具不同溫度之區域，第一區域有利
10 地係於至少聚合物之結晶熔融溫度或軟化溫度且較佳係少於偶合劑之分解溫度之溫度，且第二區域係於足以分解偶合劑之溫度。第一區域較佳係於高至足以軟化聚合物且使其與偶合劑經由分配混合成實質上均一之混合物而混合之溫度。

15 對於具有高於偶合劑分解溫度之軟化溫度(較佳係大於 200°C)之聚合物，且特別是當較低熔之聚合物之併納(諸如，濃縮物)係非所欲時，併納偶合劑之較佳實施例係使呈溶液或混合物之偶合劑溶液摻合於聚合物內，以使聚合物吸取(吸收或吸附至少一些偶合劑)，然後，使溶劑蒸發。蒸
20 發後，形成之混合物被擠塑。溶劑較佳係用於偶合劑之溶劑，且更佳係用於聚合物者(當聚合物係可溶時，諸如，於聚碳酸酯之情況)。此等溶劑包含極性溶劑，諸如，丙酮，THF(四氫呋喃)，及氯化烴(諸如，二氯甲烷)。另外，偶合劑於其間能充分溶混使偶合劑分散於聚合物之其它非極性

合低多分散性之聚合物而製備具有更寬多分散性(例如，大於約2.0之MWD)。

流變改質導致具有受控制之流變性質之聚合物，特別是改良之熔融強度(其係以增加之低剪切黏度證實)、較佳之持油能力、改良之耐刮性及耐擦傷性、改良之黏性、改良之生坯強度(熔融物)、高剪切及高拉伸方法(諸如，射出成型、膜擠塑(吹製及鑄製)、壓延、旋轉模製、纖維製造、型材擠塑、發泡體，及電線與電纜之絕緣)中之較高定向(以其後所述之 $\tan \delta$ 測量，個別於0.1拉德/秒及100拉德/秒之黏度彈性)。亦認為此方法可用於製造具有比未經改質之聚合物更高之低剪切黏度(藉由動態機械光譜術(DMS)測量)之改良性質之分散液。

流變改質之聚合物由於比未經改質聚合物更高之低剪切黏度及維持可用於加工處理之高剪切黏度(以高剪切黏度指示)而可用於大的吹模成型物件，由於安定之微孔結構(藉由低剪切黏度測量)而作為發泡體，由於較佳之氣泡安定性(藉由低剪切黏度測量)而作為吹製膜，由於較佳之紡絲性(藉由高剪切黏度測量)而作為纖維，由於避免電線上之聚合物凹陷或變形之生坯強度(藉由低剪切黏度測量)而作為纜線及電線之絕緣物，其等係本發明之各方面。

由於較佳地於低剪切速率(0.1拉德/秒)時至少約5%之黏度提高，足夠高之熔融強度而避免於熱加工處理期間變形(例如，避免於熱成型或型材擠塑期間凹陷)或於吹製成型期間達成氣泡強度，及足夠低之高剪切速率黏度以促進模

製及擠塑，依據本發明之實施而改質之聚物流變性對於此等應用係優於相對應之未經改質之聚合物起始材料。包含經流變改質之多嵌段共聚物之組成物較佳係具有大於5，較佳係大於10，且更佳係大於20，且最佳係大於30之黏度比(於0.1拉德/秒之剪切黏度對100拉德/秒時之剪切黏度之比例)。此等流變性質能比未經改質之起始材料於高速率時更快地填充注射模具，藉由形成較低密度之閉孔發泡體而指示之發泡體結構(安定微孔結構)，較佳係比使用以產生自由基之偶合劑之偶合或流變改質達成者更高之抗張強度、絕緣性質，及/或壓縮變定，其係因為高熔融黏度之故。有利地，起始材料之韌性及抗張強度被維持。另外，壓縮變定(特別是高溫，諸如，約70°C或更高)性質被改良。

自本發明之實施而形成之聚合物係不同於自如CA 797,917號案所示之習知技藝方法之實施而形成者。於熱成形及大零件吹製成型，本發明聚合物顯示改良之熔融彈性，即，比未經改質之聚合物及寬MWD(大於約3.0Mw/Mn)之對兆物更高之 $\tan\delta$ (藉由DMS測量)，更佳之拉伸性，即，更佳之熔融強度(藉由熔融張力測量)，更低之膨脹(藉由吹模成型模具膨脹測量)，及更少之收縮(藉由模具收縮測量)。

20 含有官能化的烯烴異種共聚物之組成物及摻合物

本發明之官能化的烯烴異種共聚物可與一或多種之其它聚合物摻合以改良形成摻合物之性能、加工處理性及/或成本。

用於與本發明之官能化的烯烴異種共聚物摻合之適合

聚合物包含未經官能化的多嵌段共聚物、其它官能化的多嵌段共聚物、熱塑性及非熱塑性之聚合物，包含天然及合成之聚合物。用於摻合之例示聚合物包含聚丙烯(衝擊改質之聚丙烯、全同立構之聚丙烯、無規立構之聚丙烯，及無規之乙烯/丙烯共聚物)、各種型式之聚乙烯(PE)，包含高壓自由基低密度聚乙烯(LDPE)、齊格勒-那塔線性低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金屬PE，包含數反應器PE(齊格勒-那塔PE及茂金屬PE之”反應器內”摻合物，諸如，於美國專利第6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575，及6,448,341號案揭示之產物)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、

10 乙烯/乙烯基醇共聚物、聚苯乙烯、經衝擊改質之聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物，及其等之氫化衍生物(SBS及SEBS)，及熱塑性聚胺甲酸酯。均質聚合物，諸如，烯烴塑性體及彈性體，以乙烯

15 及丙烯為主之共聚物(例如，可得自陶氏化學公司之商品名為VERSIFY™，及ExxonMobil之VISTAMAXX™之聚合物)亦可作為包含此官能化的異種共聚物之摻合物中之組份。

用於摻合之額外聚合物不受限地包含聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、其它工程用熱塑性物、聚乙烯基醇、聚偏氯乙

20 烯、聚氯乙烯，及天然產物，諸如，纖維素及羊毛纖維。適合之聚醯胺不受限地包含脂族聚醯胺，諸如，聚己內醯胺(耐綸 6)、聚(六甲撐基己二醯胺)(耐綸6,6)、聚(六甲撐基癸二醯胺)；及芳香族聚醯胺(或聚芳醯胺)。適合之聚酯不受限地包含聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)，及聚(對苯二甲酸

丁二酯)(PBT)。熱固性系統，諸如，環氧化物、不飽和聚酯等，可具有於固化前或於熱固性系統固化期間摻合於其內之官能化的多嵌段聚合物。

於一實施例，本發明提供熱塑性組成物，其包含熱塑性基質聚合物，特別是聚醯胺、聚酯或聚烯烴(諸如，聚丙烯)，及分散相(其含有芯殼或芯-多殼之形態)。殼包含依據本發明之官能化的多嵌段異種共聚物，且芯包含多嵌段未官能化的異種共聚物及/或其它型式之聚烯烴。

基本之多嵌段未官能化的異種共聚物亦可內芯-殼型顆粒，其具有呈”芯”型式之硬結晶或半結晶之嵌段，其係以硬或彈性體嵌段圍繞，而形成圍繞硬聚合物包藏區域之”殼”。此等顆粒可藉由於熔融合合或摻合期間 遭受之力量而形成及分散於基質聚合物內。

此所欲之芯-殼或芯-多殼形態可自基本異種共聚物及基質樹脂之官能化部份間之化學交互作用形成或促進。此等化學交互作用可形成共價鍵或非共價鍵。例如，馬來酸酐接枝可形成聚醯胺之具終端胺之醯胺鍵結，或形成聚酯之具終端羥基之酯鍵結。化學交互作用亦可自官能化的烯烴異種共聚物之官能基及基質聚合物內之化學部份間之促進締合而產生。

另外之摻合物包含熱塑性聚烯烴摻合物、熱塑性彈性體摻合物、熱塑性硫化物及苯乙烯聚合物摻合物。熱塑性聚烯烴 摻合物及熱塑性硫化可藉由使官能化的多嵌段聚合物(包含其不飽和衍生物)與選擇性之橡膠(包含傳統之嵌

段共聚物，特別是SBS嵌段共聚物)及選擇性之交聯劑或硫化劑(包含過氧化物及/或其它共同試劑)混合而製備。熱塑性聚烯烴摻合物一般係藉由使官能化的多嵌段共聚物與聚烯烴及選擇性之交聯或硫化劑摻合而製備。前述摻合物可用以形成模製物件，且選擇性地，使形成之模製物件交聯。使用不同組份之相似程序已於事先揭示於美國專利第6,797,779號案，在此被併入以供參考之用。適合之傳統嵌段 Suitable 共聚物所欲地係擁有 10 至 135 範圍之幕尼 (Mooney) 黏度 (ML_{1+4} @ $100^{\circ}C$)，更佳係 25 至 100，且最佳係 30 至 80。適合之聚烯烴包含線性或低密度之聚乙烯、聚丙烯(包含無規立構、全同立構、間同立構，及其衝擊改質之型式)，及聚(4-甲基-1-戊烯)。適合之苯乙烯系聚合物包含聚苯乙烯、橡膠改質之聚苯乙烯(HIP)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、橡膠改質之SAN(ABS或AES)，及苯乙烯馬來酸酐共聚物。

此間所述之摻合物可藉由於約一或二組份之熔點溫度或更高時使個別組份混合或捏合而製備。對於某些官能化的多嵌段共聚物，此溫度可為高於 $90^{\circ}C$ ，最普遍係高於 $100^{\circ}C$ ，且最佳係高於 $110^{\circ}C$ 。能達成所欲溫度且能使混合物熔融塑化之典型的聚合物混合或捏合設備可被使用。此等包含研磨機、捏合機、擠塑機(單螺桿及雙螺桿)、Banbury 混合機、壓延機等。混合順序及方法可依最終組成物而定。Banbury 批式混合機及連續混合機之結合亦可被使用，諸如，Banbury 混合機，其後以研磨機，其後以擠塑機。

- 摻合組成物可含有加工處理油、塑化劑，及加工處理助劑。橡膠加工處理油具有特定之ASTM標準，鏈烷烴、環烷烴或芳香族之處理油皆適用。一般，每100份總聚合物為0至150份(更佳係0至100份，且最佳係0至50份)之油被使用。更高量之油可能易損失某些物理性質而改良形成產物之加工處理。另外之加工處理助劑包含傳統之蠟、脂肪酸鹽(諸如，硬脂酸鈣或硬脂酸鋅)、(聚)醇(包含二醇)、(聚)醇醚(包含二醇醚)、(聚)酯(包含(聚)二醇酯)，及其金屬鹽(特別是1或2族金屬或鋅)之鹽衍物。
- 10 包含依據本發明之熱塑性摻合物之組成物亦可含有一般技術之橡膠化學家所知之抗臭氣劑或抗氧化劑。抗臭氣劑可為物理防護劑，諸如，蠟質材料，其加諸表面上且使零件對氧或臭氣產生防護，或可為化學防護劑，其與氧或臭氣反應。適合之化學防護劑包含苯乙烯化之酚、丁基化辛基化之酚、丁基化二(二甲基苯甲基)酚、對-苯二胺、對-甲酚及二環戊二烯((DCPD)之丁基化反應產物、聚酚醛抗氧化劑、氫醌衍生物、喹啉、二苯撐抗氧化劑、硫代酯抗氧化劑，及其等之摻合物。此等產物之某些代表性商品名係 Wingstay™ S 抗氧化劑、Polystay™ 100 抗氧化劑、15 Polystay™ 100 AZ 抗氧化劑、Polystay™ 200 抗氧化劑、Wingstay™ L 抗氧化劑、Wingstay™ LHLS 抗氧化劑、Wingstay™ K 抗氧化劑、Wingstay™ 29 抗氧化劑、Wingstay™ SN-1 抗氧化劑，及 Irganox™ 抗氧化劑。於某些應用，使用之抗氧化劑及抗臭氣劑較佳係未受污及非遷移

性。

為了提供對抗紫外線輻射之額外安定性，位阻胺光安定劑(HALS)及紫外線吸收劑亦可被使用。適合之例子包含 Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770，及 Tinuvin™ 780，其等可得自 Ciba Speciality Chemicals，及 Chemisorb™ T944，其可得自 Cytex Plastics, Houston TX, USA。路易士酸可與HALS化合物另外被包含，以達成較優異之表面品質，如美國專利第6,051,681號案所揭示。

10 對於某些組成物，額外之混合方法可用以使抗氧化劑、抗臭氧劑、碳黑、紫外線吸收劑，及/或光安定劑預分散形成母料，且其後其此形成聚合物摻合物。

用於此之適合交聯劑(亦稱為固化或硫化劑)包含以硫為主、以過氧化物為主，或以酚醛為主之化合物。前述材料之例子係於此項技藝中發現，包含美國專利第 15 3,758,643、3,806,558、5,051,478、4,104,210、4,130,535、4,202,801、4,271,049、4,340,684、4,250,273、4,927,882、4,311,628及5,248,729號案，所有在此皆被併入以供參考之用。

20 當以硫為主之固化劑被使用，加速劑及固化活化劑亦可被使用。加速劑被用以控制動態硫化作用所需之時間及/或溫度，及改良形成之交聯物件之性質。於一實施例，單一加速劑或主要加速劑被使用。主要加速劑可以總量範圍為約0.5至約4(較佳係約0.8至約1.5)phr而使用，其係以總組

成物重量為基準計。於另一實施例，主要及第二之加速劑之混合物可被使用，且第二之加速劑係以較小量使用，諸如，約0.05至約3 phr，以達成及改良固化物件之性質。加速劑之混合物一般產生具有比藉由單一加速劑製造者些微較佳之性質之物件。此外，延遲作用之加速劑可被使用，其未受一般加工處理溫度影響，於一般硫化溫度產生令人滿意之固化。硫化作用阻滯劑亦可被使用。

可用於本發明之適合型式之加速劑係胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋蘭姆、亞磺醯胺、二硫氮甲酸酯，及黃酸酯。較佳地，主要加速劑係亞磺醯胺。若第二加速劑被使用，第二加速劑較佳係胍、二硫氮甲酸酯，或秋蘭姆化合物。某些加工處理助劑及固化活化劑(諸如，硬脂酸及ZnO)亦可被使用。當以過氧化物為主之固化劑被使用時，共活化劑或共同試劑可與其混合使用。適合之共同試劑包含三甲基醇丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三甲基醇丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三烯丙基氰脲酸酯(TAC)、三烯丙基異氰脲酸酯(TAIC)等。使用過氧化物交聯劑及選擇性之共同試劑用於部份或完全之動態硫化作用係此項技藝已知，且係揭示於，例如，文獻“彈性體之過氧化物硫化作用”，第74冊，編號3，2001年七月-八月。

當含有官能化的多嵌段共聚物之組成物至少部份交聯時，交聯度可藉由使組成物溶於溶劑中特定化時間並計算凝膠或不可萃取出之組份之百分率而測量。凝膠百分率一般係隨交聯度增加而增加。對於依據本發明之固化物件，

凝膠百分率所欲地係於5至100%範圍。

與習知技藝組成物相比，本發明之官能化的多嵌段共聚物與其摻合物由於較低之熔融黏度而可擁有改良之加工處理性。因此，組成物或摻合物亦可形成改良之表面外觀，特別是當形成模製或擠塑之物件時。同時，本發明之組成物及其摻合物亦可擁有改良之熔融強度性質，藉此，能使本發明之官能化的多嵌段共聚物及其摻合物(特別是TPO摻合物)用於其間熔融強度現今係不適合之發泡體及熱成形應用。

10 每一者含有依據本發明之官能化的多嵌段共聚物之熱塑性組成物及熱固性組成物亦可含有有機或無機之填料或其它添加劑，諸如，澱粉、滑石、碳酸鈣、玻璃纖維、聚合物纖維(包含耐綸、人造纖維、棉、聚酯，及聚芳族醯胺)、金屬纖維、薄片或顆粒，可擴張之層狀矽酸鹽、磷酸鹽或
15 碳酸鹽，諸如，黏土、雲母、氧化鋁、鋁矽酸鹽或鋁磷酸鹽、碳鬚、碳纖維、奈米顆粒(包含奈米管)、矽灰石、石墨、沸石，及陶瓷，諸如，碳化矽、氮化矽或二氧化鈦。以矽烷為主之偶合劑或其它偶合劑亦可為了較佳填料摻合而使用。

20 本發明之熱塑性組成物(包含前述摻合物)可藉由傳統成型技術加工處理，諸如，射出成型、擠塑成型、熱成形、中空模製、包覆模製、嵌件模製、吹塑模製，及其它技術。膜(包含多層膜)可藉由鑄造或伸幅方法製造，包含吹膜方法。

本發明之實施例基本聚合物之馬來酸酯化基本聚合物

用於下列實施例之基本聚合物之說明係顯示於基本聚
 5 合物表中。每一基本聚合物之共單體係1-辛烯。於下列研
 究，接枝之EO885、接枝之EO870及接枝之EO875係作為比
 較例。接枝之多嵌段 R6、接枝之多嵌段 R9、接枝之多嵌
 段 R21及接枝之多嵌段 R22係本發明樹脂之例子。

多嵌段 R6及多嵌段 R9係相似於如上第2表中之實施
 10 例5之聚合物。

基本聚合物表

基本聚合物	密度(g/cc)	熔融指數(I ₂) 克/10 分鐘	共聚物型式	嵌段型 式
EO885	0.885	1.5	無規	NA
EO870	0.870	5.0	無規	NA
EO875	0.875	3.0	無規	NA
多嵌段 R6	0.879	1.09	嵌段	短
多嵌段 R9	0.883	0.87	嵌段	短
多嵌段 R21	0.877	4.7	嵌段	長
多嵌段 R22	0.877	4.6	嵌段	短

NA=不可應用

熔融指數(I₂): 190°C/2.168公斤

實施例 多嵌段 R21及多嵌段 R22連續溶液聚合反應催化

15 劑A1/B2 + DEZ

連續溶液聚合反應係於以電腦控制之充份混合反應器
 內進行。經純化之混合烷溶劑(Isopar™ E，可得自Exxon
 Mobil, Inc.)、乙烯、1-辛烯，及氫(若使用)被混合及供應至
 102公升反應器。至反應器之供料藉由質流控制器測量。於

進入反應器前，供料流之溫度藉由使用以二醇冷卻之熱交換器控制。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量。反應器以約550 psig壓力滿液體操作。離開反應器時，水及添加劑被注射至聚合物溶液。水使催化劑水解，且終結聚合反應。

- 5 然後，後反應器溶液於用於二階段脫揮發之製備中加熱。溶劑及未反應之單體於脫揮發處理期間被移除。聚合物熔融物被泵取至模具以供水下丸粒切割。處理條件係綜述於處理條件表中。

多嵌段 R21及多嵌段 R22之處理條件

	多嵌段 R21	多嵌段 R22
C ₂ H ₄ (磅/小時)*	55.53	54.83
C ₈ H ₁₆ (磅/小時)	30.97	30.58
Solvent (磅/小時)	324.37	326.33
H ₂ (sccm ¹)	550	60
T (°C)	120	120
催化劑 Al ² (ppm)	600	600
催化劑 Al 流速(磅/小時)	0.216	0.217
催化劑 B2 ³ (ppm)	200	200
催化劑 B2 流速(磅/小時)	0.609	0.632
DEZ 濃度, 重量%	3.0	3.0
DEZ 流速(磅/小時)	0.69	1.39
共催化劑 1 濃度(ppm)	4500	4500
共催化劑 1 流速(磅/小時)	0.61	0.66
共催化劑 2 濃度(ppm)	525	525
共催化劑 2 流速(磅/小時)	0.33	0.66
聚合物內之 [DEZ] ⁴ (ppm)	246	491
聚合反應速率 ⁵ (磅/小時)	84.13	82.56
轉化率 ⁶ (重量%)	88.9	88.1
聚合物 (重量%)	17.16	17.07
效率 ⁷	293	280

10

* 1磅/小時 = 0.45公斤/小時

¹ 標準 公分³/分鐘

² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α-萘

-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷]鉛二甲基
³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鋇二苯甲基

- ⁴ 於最終產物內之ppm，藉由質量平衡計算
⁵ 聚合物生產速率
⁶ 反應器內之乙烯轉化重量百分率
⁷ 效率，公斤聚合物/克M， $M = g_{Hf} + g_Z$

熔融馬來酸酯化方法

實施例：熔融馬來酸酯化- Haake 混合機

10 代表性程序

基本聚合物(45.0克)添加至 Haake Rheomix 600P 混合機(其係預加溫至170°C，且以10 RPM旋轉)。攪拌器之速度於2分鐘期間階段性地增至60 RPM。然後，馬來酸酐(MAH, 1.39克)添加至混合機，且形成之混合物混合3分鐘。

- 15 其次，於十二烷(0.0895克)內之2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷之10重量%溶液注射至混合機，且混合另外持續6.25分鐘。自混合機隔離出之接枝樹脂具有1.5之MFR(ASTM D-1238，於190°C/2.16公斤)。

- 20 隔離樹脂以2-5重量%濃度溶於熱二甲苯。然後，樹脂溶液於丙酮(5x 二甲苯溶液體積)沈澱，且沈澱物被收集，清洗，及浸漬於丙酮，然後，收集並乾燥至固定重量。

- 25 經乾燥之樹脂以0.02N KOH滴定以決定接枝馬來酸酐之量。經乾燥沈澱之聚合物藉由使0.3至0.5克之聚合物溶於約150毫升之迴流二甲苯而滴定。完全溶解時，去離子化之水(四滴)添加至溶液，且溶液被迴流1小時。其次，1%之百里酚藍(數滴)添加至溶液，且溶液以於乙醇內之0.02N KOH過度滴定，藉由形成紫色而指示。然後，溶液以於異丙醇內之0.05N HCl後滴定成黃色終點。

約1及5之熔融指數之基本異種共聚物之熔融馬來酸酯
化實驗之數據綜述係顯示於熔融馬來酸酯化數據表中。

熔融馬來酸酯化數據表

聚合物	過氧化物溶液 (基耳)	過氧化物濃度 克/100克 (半衰期)	MAH供料 重量%	MAH供料 (基耳)	扭矩 Nm (rpm)	最終產物之 MFR 克/10分鐘	樣品 MAH 之 重量%	d ₅₀	d ₉₀
EO885(以收到者)	-	-	-	-	-	1.48	-	85	59
EO885 (僅經熱處理)	-	-	-	-	36.5 (75)	0.54	-	-	-
EO885 (僅經熱處理)	-	-	-	-	13.2 (60)	0.79	-	-	-
EO885	0.0891 (0.292)	2.5 (10 半衰期)	3.0	1.39 (14.2)	24.6	0.00 (固化)	-	-	-
EO885	0.0876 (0.287)	2.5 (10 半衰期)	5.0	2.37 (24.2)	25.0	0.00 (固化)	-	-	-
EO885	0.0907 (0.0297)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	12.6	0.43	0.23	82	60
EO885	0.0892 (0.0292)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.2	0.35	0.29	83	59
多嵌段 R6 (以收到者)	-	-	-	-	-	1.09	-	119	93
多嵌段 R6 (熱處理-170°C/60 rpm)	-	-	-	-	13.0	0.547	-	-	-
多嵌段 R6	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.2	0.074	0.39	118	91
多嵌段 R6	0.0898 (0.0294)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.5	0.043	0.54	117	90
多嵌段 R9 (以收到者)	-	-	-	-	-	0.87	-	124	100
多嵌段 R9 (熱處理-170°C/60 rpm)	-	-	-	-	13.0	0.85	-	-	-
多嵌段 R9	0.0880 (0.0288)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.0	0.26	0.39	122	100
多嵌段 R9	0.0856 (0.0280)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.8	0.17	0.45	122	100

基之理論量，以收到且未稀釋之過氧化物; MFR: 190°C/2.16公斤; 11m = 熔點峰，第一加熱，10°C/分鐘； 1cr = 結晶化溫度，冷卻10°C/分鐘，自200°C

熔融馬來酸酯化數據表 續

基本聚合物	過氧化物溶液 克 (毫莫耳)	過氧化物基* 毫莫耳 R/100 克	MAH 供料 重量%	MAH 供料 克 (毫莫耳)	扭矩 Nm	最終產物之 MFR 克/10 分鐘	接枝 MAH 之重量%	T _m °C	T _g °C
EO870 (以收到者)	-	-	-	-	-	4.46	-	53	43
EO870 (熱處理-170°C@60 rpm)	-	-	-	-	5.2	4.10	-	-	-
EO870	0.1728 (0.0566)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	6.1	1.29	0.59	69	39
EO870	0.1625 (0.0533)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	6.8	0.477	0.58	68	40
EO870	0.1761 (0.0577)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	6.5	0.466	0.58	68	39
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	6.3	2.07	0.36	67	40
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	-	2.38	0.28	69	40
EO870	0.0895 (0.0293)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	5.7	2.35	0.21	69	39
EO870	0.0846 (0.0139)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.94	-	66	39
EO870	0.0869 (0.0142)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.69	-	-	41
EO870	0.0869 (0.0142)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.0	2.39	-	68	40

*基之理論量
以於十二烷內之 5.0 重量% 溶液添加之過氧化物
T_m = 熔點時，第一加熱，10°C/分鐘
T_{cr} = 結晶化溫度，冷卻 10°C/分鐘，自 200°C
MFR: 190°C/2.16 公斤

熔融馬來酸酯化數據表 續

基本聚合物	過氧化物溶液 克 (毫莫耳)	過氧化物基* 毫莫耳 R/100 克	MAH 供料 重量%	MAH 供料 克 (毫莫耳)	扭矩 Nm	最終產物 之 MFR 克/10 分鐘	接枝 MAH 之重量%	T _m °C	T _g °C
多嵌段 R21 (以收到者)	-	-	-	-	-	4.98	-	125	93
多嵌段 R21 (熱處理-170°C @ 60 rpm)	-	-	-	-	4.8	4.70	-	-	-
多嵌段 R21	0.1760 (0.0577)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.26	0.47	122	104
多嵌段 R21	0.1739 (0.0570)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	6.6	0.512	0.75	122	102
多嵌段 R21	0.1729 (0.0567)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.304	0.76	122	101
多嵌段 R21	0.0886 (0.0290)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.10	0.29	124	103
多嵌段 R21	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.2	1.46	0.53	123	103
多嵌段 R21	0.0908 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.07	0.57	123	102
多嵌段 R21	0.0858 (0.0141)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.1	4.23	-	125	103
多嵌段 R21	0.0870 (0.0143)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.52	-	-	104
多嵌段 R21	0.0872 (0.0143)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	4.9	1.90	0.33	123	103

* 基之理論量
 以於十二烷內之 5.0 重量% 溶液添加之過氧化物
 T_m = 熔點峰，第一加熱，10°C/分鐘
 T_{cr} = 結晶化溫度，冷卻 10°C/分鐘，自 200°C
 MFR: 190°C/2.16 公斤

熔融馬來酸酯化數據 續

基本聚合物	過氧化物溶液 克 (毫莫耳)	過氧化物基* 毫莫耳 R/100 克	MAH 供料 重量%	MAH 供料 克 (毫莫耳)	扭矩 Nm	最終產物 之 MFR 克/10 分鐘	接枝 MAH 之重量%	T _m °C	T _c °C
多嵌段 R22 (以收到者)	-	-	-	-	-	4.75	-	122	88
多嵌段 R22 (熱處理-170°C @ 60 rpm)	-	-	-	-	5.2	4.43	-	-	-
多嵌段 R22	0.1686 (0.0553)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.2	1.68	0.41	120	95
多嵌段 R22	0.1757 (0.0576)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	7.8	0.262	0.75	118	94
多嵌段 R22	0.1753 (0.0575)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.342	0.77	119	94
多嵌段 R22	0.0895 (0.0293)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.9	2.78	0.42	120	98
多嵌段 R22	0.0897 (0.0294)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.6	1.24	0.54	120	97
多嵌段 R22	0.0909 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.03	0.62	120	95
多嵌段 R22	0.0868 (0.0142)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.75	-	121	120
多嵌段 R22	0.0854 (0.0140)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.6	2.60	-	121	98
多嵌段 R22	0.0876 (0.0144)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.1	1.52	0.38	121	97

* 基之理論量
 以於十二烷內之 5.0 重量% 溶液添加之過氧化物
 T_m = 熔點峰，第一加熱，10°C/分鐘
 T_c = 結晶化溫度，冷卻 10°C/分鐘，自 200°C
 MFR: 190°C/2.16 公斤

實施例：熔融馬來酸酯化- 於雙螺桿擠塑機內使MAH接枝至烯烴異種共聚物

以MAH接枝之樹脂係使用雙螺桿擠塑機以連續反應擠塑方法製備。用於此方法之樹脂係EO870、EO875、多嵌段
5 R21，及多嵌段 R22。裝設備具35.67之長度/直徑比例之30-mm ZSK-30擠塑機。擠塑機內設定點之溫度係235°C。螺桿旋轉速率係300 RPM。樹脂丸粒係以10磅/小時之速率供應至擠塑機。過氧化物起始劑係2,5-雙(第三丁基過
10 量%MAH，及49.38重量%甲基乙基酮之溶液係以約6.17克/分鐘之速率供應至擠塑機內。此添加速率係相對應於添加4重量% MAH及1000 ppm過氧化物，其係以樹脂質量為基準計。真空口係裝設於擠塑機之端部，以移除甲基乙基酮及過量未接枝之MAH。接枝之樹脂離開擠塑機，並粒化及收
15 集。

約2.5克之每一接枝樹脂溶於100毫升之沸騰二甲苯，然後，藉由使溶液倒入5份體積之丙酮內而沈澱。固體被收集，乾燥，及滴定以決定接枝MAH之量。EO870樹脂含有1.85重量%之接枝MAH。EO875樹脂含有1.85重量%之接枝
20 MAH。多嵌段R21樹脂含有1.80重量%之接枝MAH。多嵌段R22樹脂含有1.49重量% MAH。接枝之樹脂以如下於標題為以MAH-接枝之樹脂/聚醯胺摻合物所探討般與聚醯胺摻合。

溶液馬來酸酯化方法

實施例：溶液馬來酸酯化-代表程序

聚烯烴(多嵌段樹脂，EO885或EO870)(10.0克)被注至250-毫升燒瓶。其次，馬來酸酐(0.5克)且無水二甲苯(100毫升)被添加。混合物被攪拌及迴流以溶解聚合物及馬來酸酐，然後，溶液之溫度減至120°C。其次，含有於二甲苯內之0.03克之過氧化苯醌(等於每100克聚合物為2.5毫莫耳之苯甲醌基氧基)之溶液添加至此溶液。混合物於120°C反應30分鐘(約10個半衰期)，然後，溫度增加而迴流。溶液迴流1小時以使過氧化物完全分解。接枝之產物藉由使反應混合物倒入500毫升丙酮內、藉由過濾收集固體及使固體乾燥而隔離。然後，固體溶於沸騰之二甲苯內，沈澱於5份體積之丙酮內，並乾燥。接枝之產物以如上所述般分析。數據之綜述係顯示於如下之溶液馬來酸酯化表中。

15 溶液馬來酸酯化數據表

	EO885 (以收到者)	EO885 (MAH 接枝)	多嵌段 R6 (以收到者)	多嵌段 R6 (MAH 接 枝)	多嵌段 R9 (以接到者)	多嵌段 R9 (MAH 接 枝)
樹脂之 MFR (克/10分 鐘)	1.48	0.26	1.09	0.12	0.87	0.21
接枝 MAH (重量%)	NA	0.45	NA	0.49	NA	0.35

NA = 不可應用
於190°C/2.16公斤測量之MFR

溶液馬來酸酯化數據表

	EO870 (以收到者)	EO870 (MAH 接枝)	多嵌段 R21 (以收到者)	多嵌段 R21 (MAH 接 枝)	多嵌段 R22 (以收到者)	多嵌段 R22 (MAH 接 枝)
樹脂之 MFR (克/10分 鐘)	4.46	2.57	4.98	2.26	4.75	1.99
接枝之 MAH (重量%)	NA	0.46	NA	0.37	NA	0.34

NA = 不可應用
於190°C/2.16公斤測量之MFR

藉由吸液方法之熔融馬來酸酯化

5 實施例：藉由吸液方法之熔融馬來酸酯化-代表程序

- 馬來酸酐(1.46克)及甲苯(7.7毫升)添加至250毫升一頸之圓底燒瓶。混合物被些微加溫以產生溶解。其次，於十二烷(0.0933克)內之2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷之10重量%溶液被注射至燒瓶內，且45.0克之聚烯烴(多嵌
- 10 段 R21、多嵌段 R22，或EO870)添加至燒瓶。然後，燒瓶於室溫旋轉隔夜，然後，其內容物以空氣乾燥。然後，以空氣乾燥之產物被轉移至Haake Rheomix 600P混合機(其係於170°C預加溫，且以10 RPM旋轉)。旋轉速度於2分鐘期間階段式地增至60 RPM。混合機之內容物混合9.25分鐘，然
- 15 後，以如上所述般分析。數據係綜述於吸液馬來酸酯化數據表。

吸液馬來酸酯化之數據表

樹脂	過氧化液 克(毫莫耳)	過氧化物 毫莫耳	過氧化物基* R/100	MAH 供料 重量%	MAH 供 料 克(毫莫耳)	扭矩 Nm	MFR 克/10 分鐘	重量 % MAH	T _m °C	T _{cr} °C
EO870	0.0933 (0.0306)	0.27		3.1	1.46 (14.9)	5.5	3.52		68	40
多嵌段 R21	0.0933 (0.0306)	0.27		3.1	1.46 (14.9)	5.3	4.10	--	121	105
多嵌段 R22	0.0933 (0.0306)	0.27		3.1	1.46 (14.9)	5.6	3.47	--	121	99
多嵌段 R21	0.1866 (0.0612)	0.54		3.1	1.46 (14.9)	5.8	1.46	0.51	123	101

* 基之理論量

T_m = 熔點峰，第一加熱，10°C/分鐘
 T_{cr} = 結晶化溫度，冷卻，10°C/分鐘，自 200°C
 於 190°C/2.16 測量之 MFR

固態馬來酸酯化

實施例：固態馬來酸酯化-多嵌段 R21

馬來酸酐(1.46克，14.9毫莫耳)及甲苯(7.7毫升)添加至
1-頸之250毫升圓底燒瓶，且燒瓶之內容物被些微加溫以產
5 生溶解。其次，含有於甲苯(1.91克，0.584毫莫耳)內之7.4
重量%過氧化苯醌之溶液被注射至燒瓶內，且多嵌段
R21(45.0克)添加至燒瓶。燒瓶之內容物於室溫旋轉隔夜，
並以空氣乾燥。經空氣乾燥之產物被再次裝入1-頸之250毫
10 升圓底燒瓶，並進行去氧化。產物保持於氮氣下，同時於
90°C加溫8小時。

3克之等分產物於~135毫升之沸騰二甲苯內沸騰，且可
溶性餾份物於~600毫升之攪拌丙酮內沈澱。沈澱產物藉由
過濾收集，清洗且於新的丙酮內浸漬，再次收集，並於約
55°C之真空爐內乾燥至固定重量。沈澱聚合物之壓製膜之
15 FTIR分析於~1711公分⁻¹、~1789公分⁻¹，及~1865公分⁻¹顯示
接枝馬來酸酐/琥珀酸酐(及水解型式)之特性羰基。藉由滴
定，接枝馬來酸酐之重量%係0.47%。產物具有122°C之熔
點(其係藉由DSC(10°C/分鐘之加熱速率決定)。產物具有
100°C之結晶溫度(其係藉由自200°C以10°C/分鐘之冷卻速
20 率之DSC決定)。

實施例，固態馬來酸酯化-多嵌段 R21

馬來酸酐(1.46克，14.9毫莫耳)及甲苯(7.7毫莫耳)添加
至1-頸之250毫升圓底燒瓶。內容物被些微加溫產生溶解。
含有於甲苯((0.38克，0.116毫莫耳)內之7.4重量t%過氧化苯

醃之溶液被注射於燒瓶內，且多嵌段 R21(45.0克)添加至燒瓶。燒瓶之內容物於室溫旋轉隔夜。薄片進行去氧化，保持於氮氣下，且攪拌內容物，同時於90°C加溫8小時。熔融流速(MFR)依據 ASTM D-1238於190°C及2.16公升時實施。隔離之粗製產物具有1.8克/10分鐘之MFR。

3克等分產物於約135毫升沸騰二甲苯內沸騰，然後於~600毫升攪拌之丙酮內沈澱。沈澱產物藉由過濾收集，清洗及浸漬於新的丙酮內，再次收集，並於約55°C之真空爐內乾燥至固定重量。沈澱聚合物壓製膜之FTIR於~1788公分⁻¹及~1865公分⁻¹顯示接枝馬來酸酐/琥珀酸酐(及水解型式)之特性羰基。藉由滴定，接枝馬來酸酐之重量%係0.21%。熔點= 124°C，以10°C/分鐘之加熱速率。結晶化溫度= 102°C，自200°C以10°C/分鐘之冷卻。

MAH-接枝之樹脂/聚醃胺摻合物

15 MAH-接枝之樹脂

MAH-接枝之樹脂之熔融指數數據係於下顯示於GPC及熔融指數數據表中。

GPC及熔融指數數據

樹脂	重量% 接枝 MAH	I ₂ 克/10 分鐘
1. MAH-g-EO870*	1.85	0.0912
2. MAH-g-EO875*	1.85	0.049
3. MAH-g-多嵌段 R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-多嵌段 R21	1.80	0.1482

20 * 比較樹脂
I₂: 190C/2.16公斤
摻合物-代表程序

約 454 克之馬來酸酐接枝樹脂 (MAH-g-EO870、MAH-g-875、MAH-g-多嵌段 R22 或 MAH-g-多嵌段 R21) 與 1816 克之聚醯胺 (Ultramide[®] B-3, 可得自 BASF) 藉由使二樹脂以 2724 克/小時之即時速率供應至 25mm Haake 雙螺桿擠塑機內而進行丸粒摻合。擠塑機溫度分佈係固定之 250°C。收集之樣品其後經射出成型產生 ASTM 測試棒以供 IZOD 及撓曲模量測試。機械測試數據係綜述於如下之機械數據表。

機械數據表

樹脂	平均撓曲強度 psi	平均撓曲模量 ksi	於 1% 之平均割線模量 ksi	於 B-3833 之平均懸樑臂-RT ft-lbs/in	平均懸樑臂 J/m	模製板材之顏色
1.MAH-g-E O870	5873	267	266	7.391	394.6	褐色
2.MAH-g-E O875	5799	265	265	10.08	537.9	褐色
3.MAH-g-多嵌段 R22	5864	264	264	8.624	460.4	褐色
4.MAH-g-多嵌段 R21	5463	246	246	7.346	392.2	褐色

10 與較高黏度之比較樹脂相比，較低黏度之多嵌段樹脂具有可相比擬或甚至更佳之機械性質。

樹脂被製成射出成型板材，且測試衝擊性質。結果係顯示於下表。

樹脂	平均撓曲模量 (ksi)	衝擊測試機 (30°C)	衝擊測試 機 (室溫)	平均懸臂 式衝擊 (J/m)
1. MAH-g-EO870	267, 具6之標準 偏差	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g-EO875	265, 具4之標準 偏差	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-多嵌段 R22	264, 具10之標準 偏差	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-多嵌段 R21	246, 具9之標準 偏差	63.92	66.25	392.2

注意：相對於比較樣品(操作#1及2)，本發明之聚合物(操作#3及4)具有顯著較高之於低溫時之耐衝擊性。樣品# 3具有高模量及高衝擊間之最佳平衡。此改良之衝擊於室溫及低溫度皆被證實。測試物件係射出成型之板材，且測試係使用ASTM D 3763(射出成型零件)所述之程序完成。撓曲模量係依據ASTM D-790為之，且懸臂樑係依據D-256為之。

接枝之以¹³C-標示之馬來酸酐

代表程序

10 50-毫升之3-頸燒瓶被注以2.0克之聚烯烴樹脂(EO870, 多嵌段R21或多嵌段R22)、0.1克之2,3-¹³C₂-馬來酸酐，及20毫升之無水二甲苯。此混合物被攪拌及加熱迴流而溶解聚合物及MAH，然後，溫度減至120°C。含有於二甲苯內之0.006克過氧化苯醌之溶液被添加；此係相等於每

15 100克聚合物為2.5毫莫耳之苯甲醌基氧基。使混合物於120°C反應30分鐘(約10個半衰期)後，溫度被增加而迴流1小時，以完全分解過氧化物。產物藉由使反應混合物倒入100毫升丙酮並過濾沈澱物而隔離。收集之固體溶於沸騰二

甲苯，於5份體積之丙酮內沈澱，並乾燥。產物及基本樹脂藉由 ^{13}C NMR光譜術分析。

NMR被用以決定基本樹脂之乙烯對辛烯(E/O)之莫耳比例。結果係如下：

- 5 EO870: $\text{E/O} = 87.5:12.5$;
 多嵌段 R21: $\text{E/O} = 88.1:11.9$;
 多嵌段 R22: $\text{E/O} = 88.2:11.8$ 。

每一基本樹脂之“ CH_2 基對CH基(或 CH_2/CH)”之比例係如下：

- 10 EO870: $\text{CH}_2/\text{CH} = 20.3$;
 多嵌段 R21: $\text{CH}_2/\text{CH} = 20.7$;
 多嵌段 R22: $\text{CH}_2/\text{CH} = 19.4$ 。

此比例係以樣品內之“CH”及“ CH_2 ”基之數量為基準(對於每一辛烯係1個CH基及6個 CH_2 基且對於每一乙烯係2

- 15 個 CH_2 基)。

NMR被用以決定以 ^{13}C -標示之MAH之接枝位置(無論於 CH_2 位置或CH位置)。結果係如下：

- EO870: $\text{CH}_2\text{-接枝}/\text{CH-接枝} = 4.4$;
 多嵌段 R21: $\text{CH}_2\text{-接枝}/\text{CH-接枝} = 6.2$;
 20 多嵌段 R22: $\text{CH}_2\text{-接枝}/\text{CH-接枝} = 4.9$ 。

因為接枝樹脂之 $\text{CH}_2\text{-接枝}/\text{CH-接枝}$ 之比例係相當地小於基本樹脂內之 CH_2/CH 位置之相對應比例，此指示，相較於每一可獲得位置之總數，於CH位置接枝係較佳。此係反映於相較於二級C-H鍵者之三級C-H鍵之較低解離能，及相

較於自二級CH₂之氫除去速率，自三級CH之更快速之氫除去。(見：G.-H. Hu, J.-J. Flat, M. Lambla, in S. Al-Malaika, ed., “聚合物之反應性改質劑”，Blackie Academic & Professional, London, 1997,11頁；K.E. Russell, Prog. Polym. Sci. 27 (2002), 1007)。

烯烴異種共聚物之矽烷化

基本聚合物之說明

基本異種共聚物係描述於如上之基本聚合物表。

乙烯基三乙氧基矽烷接枝於EO870與多嵌段 R21及多嵌段

10 R22

代表程序

玻璃瓶被裝填乙烯基三乙氧基矽烷(VTES，1.81克，9.51毫莫耳)，於VTES (0.18克，0.059毫莫耳)內之10重量% LUPEROX™101，及聚合物(EO870、多嵌段 R21，或多嵌段 R22)(50.00克)。玻璃瓶被密封，且於約40°C熱處理隔夜。吸液之聚合物添加至Haake Rheomix 600P(其於190°C預先加溫，且以10 RPM旋轉)。旋轉速度於2分鐘期間階段式增至60 RPM。混合持續2.7分鐘，然後，樣品(~7克)被移除以供紅外線分析及熔融流速測量。然後，添加二月桂酸二丁基錫(DBTDL，0.09克，0.14毫莫耳)，且混合另外持續5分鐘。然後，產物被移除並冷卻至室溫。

熔融速率(MFR)係依據ASTM D-1238於190°C及2.16公斤時實施。對於EO870接枝樣品，MFR係3.0克/10分鐘；對於多嵌段R21接枝樣品，MFR係3.9克/10分鐘；且對於多

嵌段R22接枝之樣品，MFR係3.1克/10分鐘。

決定接枝矽烷程度

小部份之每一不含二月桂酸二丁基錫之接枝產物於150°C壓縮成型成膜，且每一膜被置於65°C之真空爐內隔夜，以移除未被接枝之殘餘VTES。然後，每一者之紅外線光譜被收集(第10及11圖)。

FTIR光譜被用以決定每一樣品內之接枝VTES之量。使用已對中子活化分析作校正之方法，接枝VTES之重量%係如下所示般自1105 cm⁻¹(相對應於Si-O-C基之吸收)時之峰高度對於2017 cm⁻¹時之C-H峰高度之比例決定：

$$\text{重量\% VTES} = 0.1756 \left(\frac{1105 \text{ cm}^{-1} \text{ 之峰值}}{2017 \text{ cm}^{-1} \text{ 之峰值}} \right) + 0.0345$$

FTIR結果係如下所示：

FTIR結構：

基本樹脂	接枝 VTES 含量
EO870	3.59 重量%
多嵌段 R21	3.53 重量%
多嵌段 R22	3.50 重量%

交聯以矽烷接枝之樹脂

約6.5克之每一含有二月桂酸二丁基錫之接枝產物部份於150°C使用不銹鋼模具壓縮模製成尺寸約4" x 4" x 0.030"之板材。每一板材被浸漬於於密封玻璃瓶內之水中，且玻璃瓶被置於爐內於90°C平衡，且熱處理7天。其後，交聯之板材自水移除，以新的水沖洗，且於65°C之真空爐乾燥隔夜。

約2克之每一交聯產物被切成薄條材，且置於稱重過之

玻璃纖維萃取套管，且正確重量被決定。套管被夾緊閉合及釘封，且真正重量被再次決定。經密封之套管被置於 Soxhlet 萃取器，且樣品以沸騰之二甲苯(bp 138-141°C)萃取 24 小時。套管自萃取器移除，且於 65°C 之真空爐乾燥隔夜。

- 5 乾燥套管及樣品殘質之真正重量被決定，且凝膠分率(其係不可溶於二甲苯之重量分率)被計算。樣品之萃取結果顯示於下列之萃取數據表。如數據所示，接枝樹脂係實質上交聯。

萃取數據表

基本樹脂	EO870	多嵌段 R21	多嵌段 R22
萃取前之樣品	2.2170 克	2.1285 克	2.3494 克
萃取後之樣品殘質重量	1.8849 克	1.8232 克	2.0229 克
凝膠分率	85.0%	85.7%	86.1%

- 10 使用反應萃取之高熔融流聚烯烴進行矽烷接枝

基本之乙烯/ α -烯烴異種共聚物之製備

- 連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之以電腦控制之充分混合反應器進行。經純化之混合烷溶劑(ISOPAR™ E，可得自 ExxonMobil, Inc.)、5.96 磅/小時(2.7 公斤/小時)
- 15 之乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被供應至裝設用於溫度控制之套管及內部熱偶之 5.0 公升反應器。供應至反應器之溶劑藉由質流控制器測量。變速隔膜泵控制至反應器之溶劑流速及壓力。於泵之排放，側流被取得以提供催化劑及共
- 20 由 Micro-Motion 質流計測量，且藉由控制閥或藉由手工調整針閥而測量。剩餘溶劑與 1-辛烯、乙烯，及氫(若被使用)

混合，且供應至反應器。質流控制器被用使氫於需要時遞送至反應器。於進入反應器前，溶劑/單體溶液之溫度藉由使用熱交換器控制。此液流進入反應器底部。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑沖洗溶劑混合並引入反應器底部。反應器於406 psig(2.8 Mpa)以滿液體操作，並劇烈攪拌。產品經由反應器頂部之出口管線移除。反應器之所有出口管線係以水蒸氣示蹤且被隔絕。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起添加小量的水至出口管線且使混合物通過靜式混合物而停止。然後，產物流經由熱交換器加熱，且於以水冷卻前通過呈串聯式之脫揮發器。方法及產物之細節及結果係包含於下列表中。

其它性質之方法已於先前描述。熔融黏度係藉由ASTM D3236(其在此被併入以供參考之用)使用布魯克菲爾德實驗室(Brookfield Laboratories) DVII+黏度計裝設拋棄式鋁製樣品室之決定。一般，SC-31錠子被使用，其係適於測量30至100,000厘泊(cP)範圍之黏度。若黏度係於此範圍外，另一適於聚合物之黏度之錠子需被使用。切割刀刃被用以使樣品切成小到足以裝入1英吋寬，5英吋長之樣品室內之物件。拋棄式管件被注以8-9克之聚合物。樣品被置於樣品室內，其被嵌入Brookfield Thermosel且以彎曲尖嘴鉗固鎖定位。樣品室於底部具有凹木，其裝入Brookfield Thermosel底部以確保當錠子被嵌入及旋轉時樣品室不會轉動。樣品加熱至所欲溫度(177°C/350°F)。黏度計裝置被降低，且錠子浸入樣品室內。持續降低至黏度計上之托架於Thermosel

上對齊。黏度計被啟動，且設定為導致扭矩讀數為40至70%範圍之剪切速率。讀數係每分鐘為之且持續約15分鐘，或至數值達穩定為止，然後，最終讀數被記錄。布魯克菲爾德黏度測試結果係列示於下表。

5

表 多嵌段 500 之處理條件及結果。

樣品	C ₂ H ₄ 公斤/小時	C ₃ H ₆ 公斤/小時	溶劑 H ₂ 公斤/小時	溫度 °C	催化劑 Al ² ppm	催化劑 A1 公斤/小時	催化劑 B2 ³ ppm	催化劑 B2 公斤/小時	DEZ 公斤/小時	共催化劑 1 ppm	共催化劑 2 公斤/小時	共催化劑 Zn 公斤/小時	聚合速率 公斤/小時	轉化率 %	固體 %					
500 ¹	2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	750	4.0	90.0	16.0	232	
標準	公分 ³ /分鐘																			
2	[N-(2,6-二(1-甲基乙基)噁嗪基)(2-異丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷]給二甲基																			
3	雙(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-噁嗪基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎢二甲基																			
4	籍由平衡計算之最終產物內之 ppm																			
5	聚合速率																			
6	反應器內之乙烯轉化重量百分率																			
7	效率，公斤聚合物/克 M，M=g Hf + g Z																			
8	添加劑包裝：1200 ppm Irganox 1010.																			

表. 多嵌段 500 及 AFFINITY® GA 1950 之性質

樣品	密度 (克/公分 ³)	177°C 之布魯克 菲爾德黏度 (cP)	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	抗張強度 (MPa)	斷裂延伸率 (%)
多嵌段 500	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
AFFINITY® GA 1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262

Not Measured

NM: 未被測量
NA: 不可應用
1 AFFINITY® GA 1950 係得自 Dow Chemical Co., Midland, MI 之聚烯烴性質。
2 AFFINITY® GA 1900 係得自 Dow Chemical Co., Midland, MI 之聚烯烴性質。

對於中子活化測量，複製之樣品係藉由使約3.5克之聚合物轉移至預先清潔過之2-特拉姆之聚乙烯瓶內而製備。Si之複製樣品係自其於相似瓶內之標準溶液製備。標準物使用純水稀釋。然後，樣品及標準物依循對Si之標準NAA
 5 程序(ASIA-SOP-G.005)分析。注意樣品於實施 γ 光譜術前被轉移至未經照射之瓶子。然後，以ppm測量之Si被轉化成重量% Si，然後，以 $(\text{重量}\% \text{ Si}) \times 5.277 = \text{重量}\% \text{ VTMS}$ 獲得重量% VTMS。

以矽烷接枝高流速聚合物

10 具相似黏度及整體密度之AFFINITY® GA1950及本發明之聚合物，具如上探討性質之多嵌段 500依據下列代表程序以矽烷接枝。General Electric 之VTMS 矽烷 A-171以4重量%添加，且Akzo Noble 之Trigonox 101以950及1050
 15 ppm添加。樹脂及矽烷/過氧化物混合在一起，且液體母料被供應至擠塑機內之於熔融區段前之固體供料區域。於熔融區段前，二共聚物皆以可得自Ciba Specialty Chemicals 之Irganox™ 1010安定化。

20 共聚物原料及含有乙烯基三甲氧基矽烷(VTMS, 0.87磅(0.395公斤))及Trigonox®101(2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷, 4.1克)之液體矽烷/過氧化物母料混合物被同時添加至共同旋轉雙螺桿連續擠塑機(Werner & Pfleiderer-ZSK 30, 具十一個套筒段之擠塑機)之供料喉管。每一套筒段係90 mm長，且套筒段係以長度對長度方式堆疊。內部套筒段3-9之溫度係設定為220°C – 240°C。套

筒段1、2、10及11未被加熱，但套筒段10及11之溫度係經由熔融樹脂之熱轉移而增加。總物料通過量係10磅/小時(4.54公斤/小時)，且擠塑機係以300 RPM操作。樹脂於擠塑機之滯留時間係約1-4分鐘。混合物經由模板連續擠塑，於水下粒化器內驟冷，且切成丸粒。丸粒之水溫度維持低於23°C以能輕易粒化及避免丸粒聚結。擠塑期間，一部份之未反應矽烷經由位於套管段9(其係位向擠塑機端部)之設定為-25英吋Hg (-635 mm Hg)之真空出口自擠塑機移除。

擠塑物內之矽烷之重量百分率係樹脂之質流及矽烷/過氧化物母料之體積流速(其係以校正為基準轉化成質量流速)而決定。

提供較長滯時間及適當熔融溫度分佈特性之螺桿設計改良接枝效率。螺桿設計之長度及長度對直徑之比例(L/D)已顯示對接枝效率提供極少之作用。但是，螺桿設計對於處理方法之最佳接枝效率具效用。220 °C之熔融溫度對於添加相同VTMS 矽烷量係比240°C溫度者產生些微較高之矽烷接枝程度。再者，用於接枝之矽烷型式對於其它參數相同者對接枝效率係具有效用。例如，以VTMS之接枝效率於較高溫度時係較低，但以VTES時係較高。具有相同之整體長度及長度對直徑之比例(L/D)之二比較之螺桿(# Si-g-EO-4螺桿設計及# HMA Si-g-EO -1螺桿設計)產生不同程度之接枝聚合物。但是一螺桿設計(Si-g EO-4設計)具有比另一螺桿設計(HMA Si-g-EO -1設計)更長之熔融滯留時間。Si-g-EO-4螺桿設計具有以6 /L/D起始自螺桿供料端

部至擠塑機端部之熔融區域，而HMA Si-g-EO -1 螺桿設計具有相同，但另外於整個螺桿長度利用更大數量之捏合塊，且此等捏合塊被設計用於更密集之捏合且提供更長之滯留時間，特別是於混合及熔融區域。因此，材料於擠塑機內較早熔及更高之擠塑溫度峰且結合較長之材料滯留時間對於達成增加矽烷接枝程度係有利的。

下表提供添加至擠塑機之矽烷之重量百分率及擠塑機內之%VTMS之綜述。矽烷及過氧化物之重量每一者係以反應組成物總重量(基本樹脂(或樹脂組成物)加上矽烷加上過氧化物)為基準計。

由表中看出，擠塑物內之%VTMS對於自裝設HMA Si-g-EO -1螺桿設計之擠塑機製成之樣品係良好。對於相同添加量之過氧化物及矽烷，多嵌段 500嵌段產生比AFFINITY® GA1950無規乙烯/辛烯共聚物更高之接枝程度。

表：VTMS接枝結果係綜述

材料：	供料速率 磅/小時	螺桿速度 rpm	BARREL #6 MELT THERMOC OUPLE (°C)	添加至擠 塑機之過 氧化物 ppm	添加至 擠塑機 之矽烷， wt%	%VT MS 中子 活化*
AFFINITY ®GA 1950	10	300	237	1050	4	2.13
多嵌段 500	10	300	238	1050	4	2.53

*對九粒(未於真空爐 內乾燥)測量

固化以矽烷接枝之樹脂及形成之性質

先前描述之以矽烷接枝之AFFINITY® GA 1950及先前描述之以矽烷接枝之多嵌段 500係如下般以矽烷固化，形

成以矽烷接枝及固化之產物，si-AFFINITY® GA 1950及si-多嵌段500。Haake滾筒溫度設定為100°C。Rheomix 600(50克)滾筒預熱至100°C。轉子以30 rpm起始。含有以矽烷接枝之聚合物之密封箔袋被打開移除50克，其係立即被添加至滾筒。旋轉及熔融2分鐘後，柱塞被升高，且添加0.1克(2000 ppm)之ALDRICH 95% 二月桂酸二丁基錫。柱塞被降低而持續混合。摻合物另外混合6分鐘。然後，聚合物被移除且於Mylar室溫壓製而使樣品固化。然後，聚合物於層合壓製機上模製成1 - 80密耳 x 5" x 5"之板材。然後，板材被置於已置於加熱至45°C之爐內之水盤內114小時。板材被乾燥，然後測試。

結果包含密度，二甲苯可萃取物之凝膠%，中子活化之% VTMS(如前所述)，DSC之熱性質，抗長數據之機械性質，及固態動態機械數據(此等係如前述般測量，但係以15 拉德/秒)。此等程序已於先前報導；二甲苯可萃取物之凝膠%及機械性質測試係於此描述。

二甲苯可萃取物係12小時後可溶於迴流二甲苯內之聚合物部份。其係以樣品重量損失百分率測量。此測試係依據ASTM D2765進行。不可萃取部份被稱為凝膠含量，且係以%報導。此等性質係對基本聚合物及以矽烷接枝及固化之聚合物測量。機械性質係於Instron Model 5564測量。樣品係約1.85 mm厚，且以5"/分鐘拉伸。微抗張樣品係依循ASTM D-1708。

結果係於下表中報導。

表 AFFINITY® GA 1950及多嵌段500之性質與以矽烷接枝及固化之性質 (si-AFFINITY® GA 1950及si-多嵌段500)

	密度 (g/cc)	二甲苯 可萃取 物%	二甲苯 可萃取 物之凝 膠%	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	熔融 熱 (J/g)	以 292J/g 為基準 之結晶 %	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)	T _g (°C)
AFFINITY® GA 1950	0.8801			72	56	53	18	54		34	-52
多嵌段 500	0.8806			114	97	43	15	101	90	19	-61
si-AFFINITY® GA1950 ¹	0.8796	36	64	71		51	18	53			-51
si-多嵌 段500 ¹	0.8801	31	69	100		40	14	100	75		-56

¹以矽烷接枝及固化

	屈服應力 (Psi)	斷裂延伸%	楊氏模量 (Psi)	2% 割線模量 (Psi)	最大載荷能量 (in-lbf)	抗張強度 (Psi)
AFFINITY® GA 1950	293	123	1292	813	4	306
多嵌段 500	266	105	1219	156	3	279
si-AFFINITY ® GA1950 ¹	467	253	2028	1501	13	659
si-多嵌段 500 ¹	335	257	4222	3108	14	745

¹以矽烷接枝及固化

- 5 如上述及先前所示，AFFINITY® GA 1950及多嵌段500具有可相比擬之密度及布魯克菲爾德黏度。於相等之接枝處理條件，與AFFINITY® GA 1950 (2.13%)相比，多嵌段500顯示更有利之VTMS併納 (2.53%)，表示更有效率地併納矽烷造成更有利之處理經濟效益。相較於AFFINITY®
- 10 GA 1950(72°C 之 T_{m1}) 及 si-AFFINITY® GA 1950(71°C T_{m1})，較高之熔融溫度(T_{m1}及T_{m2}，T_{m1}代表主要熔融溫度，且T_{m2}代表第二之更微小之熔融溫度)於多嵌段 500 (114°C 之T_{m1})及si-多嵌段 500(100°C之 T_{m1})見到，，如所附之第

12圖所示。多嵌段 500亦顯示比AFFINITY® GA 1950更低之玻璃轉移溫度 (T_g)，表示較佳之低溫性質。與 si-AFFINITY® GA 1950相比，以矽烷接枝及固化之 si-多嵌段 500之機械性質顯示優異之延伸率、楊氏模量、2%割線模量，及抗張強度。前表中之機械性質係5個重複值之平均。代表性之比較係顯示於所附之第13圖。固態動態機械性質係顯示於所附之第14圖，且顯示對於 si-多嵌段 500，貯存模量於大於100°C之溫度顯示高且安定之數值，表示良好之耐高溫性。此係與 si-AFFINITY® GA1950相反，其間模量於高溫係低的，表示差的耐低溫性。高溫性質之戲劇性改變亦於比較多嵌段 500及 si-多嵌段 500時見到，顯示矽烷化及固化之作用。Tan δ ，或損失對貯存模量之比例 (G''/G')係顯示於所附之第15圖。再次，與AFFINITY® GA 1950及 si-AFFINITY® GA 1950相比，玻璃轉移溫度對於多嵌段 500及 si-多嵌段 500係較低。此由低溫時之峰推論。另外，於較高溫度， si-多嵌段 500之Tan δ 維持低，表示於高溫時之良好彈性。此等數據係綜述於附表。具有低黏度及良好高溫性質之多嵌段 500被預期顯示作為黏著劑之良好性質，特別是與稠化劑及油混合及固化時。

20

表. AFFINITY® GA-1950、多嵌段 500、si-AFFINITY®

GA-1950及si-多嵌段 500之固態動態機械G'及tan δ

溫度 (°C)	G' (Pa)	Tan δ	G' (Pa)	Tan δ	G' (Pa)	Tan δ	G' (Pa)	Tan δ
	AFFINITY® GA1950	AFFINITY® GA1950	多嵌段 500	多嵌段 500	si-AFFINITY® GA1950	si-AFFINITY® GA1950	si-多嵌段 500	si-多嵌段 500
-100	1.50E+09	-0.0043	1.70E+09	-0.0052	1.42E+09	0.0161	1.46E+09	0.0153
-95	1.49E+09	0.0024	1.64E+09	-0.0029	1.40E+09	0.0161	1.42E+09	0.0183
-90	1.43E+09	0.0074	1.58E+09	-0.0010	1.35E+09	0.0204	1.37E+09	0.0235
-85	1.38E+09	0.0147	1.52E+09	0.0027	1.30E+09	0.0261	1.31E+09	0.0318
-80	1.33E+09	0.0229	1.44E+09	0.0092	1.25E+09	0.0336	1.26E+09	0.0410
-75	1.27E+09	0.0319	1.35E+09	0.0265	1.19E+09	0.0419	1.20E+09	0.0508
-70	1.20E+09	0.0449	1.24E+09	0.0477	1.12E+09	0.0528	1.12E+09	0.0641
-65	1.10E+09	0.0641	1.13E+09	0.0795	1.04E+09	0.0715	1.02E+09	0.0866
-60	9.59E+08	0.0951	8.98E+08	0.1402	9.05E+08	0.1061	8.63E+08	0.1329
-55	7.41E+08	0.1483	5.84E+08	0.2149	7.03E+08	0.1674	6.30E+08	0.2120
-50	4.89E+08	0.2157	3.47E+08	0.2469	4.64E+08	0.2471	3.98E+08	0.2682
-45	2.95E+08	0.2522	2.14E+08	0.2191	2.65E+08	0.3079	2.43E+08	0.2697
-40	1.82E+08	0.2416	1.47E+08	0.1711	1.56E+08	0.2915	1.61E+08	0.2232
-35	1.18E+08	0.2166	1.09E+08	0.1401	9.97E+07	0.2460	1.19E+08	0.1713
-30	8.31E+07	0.1904	8.57E+07	0.1283	6.81E+07	0.1997	9.49E+07	0.1377
-25	5.96E+07	0.1768	6.89E+07	0.1240	5.07E+07	0.1635	7.95E+07	0.1125
-20	4.60E+07	0.1704	5.69E+07	0.1271	3.92E+07	0.1401	6.76E+07	0.1117
-15	3.72E+07	0.1564	4.81E+07	0.1177	3.20E+07	0.1245	5.87E+07	0.1063
-10	3.01E+07	0.1500	4.05E+07	0.1295	2.65E+07	0.1117	5.15E+07	0.1058
-5	2.49E+07	0.1326	3.46E+07	0.1268	2.26E+07	0.1042	4.47E+07	0.1222
0	2.13E+07	0.1237	2.96E+07	0.1288	1.95E+07	0.0925	3.94E+07	0.1268
5	1.81E+07	0.1141	2.50E+07	0.1501	1.69E+07	0.0869	3.47E+07	0.1344
10	1.56E+07	0.1091	2.11E+07	0.1537	1.46E+07	0.0860	2.95E+07	0.1589
15	1.31E+07	0.1054	1.77E+07	0.1715	1.23E+07	0.0810	2.56E+07	0.1678
20	1.12E+07	0.1023	1.50E+07	0.1746	1.04E+07	0.0772	2.20E+07	0.1807
26	7.45E+06	0.1214	1.16E+07	0.1850	7.17E+06	0.0877	1.59E+07	0.2036
30	6.68E+06	0.1244	1.02E+07	0.1888	6.47E+06	0.0892	1.40E+07	0.2276
35	5.33E+06	0.1357	8.30E+06	0.1955	5.13E+06	0.0958	1.25E+07	0.2291
40	3.58E+06	0.1564	6.44E+06	0.2094	3.63E+06	0.0991	1.12E+07	0.2323
45	2.55E+06	0.1660	4.99E+06	0.2149	2.83E+06	0.1012	1.00E+07	0.2355
50	1.85E+06	0.1799	3.70E+06	0.2306	2.37E+06	0.1113	8.72E+06	0.2478
55	1.35E+06	0.1928	2.80E+06	0.2264	2.01E+06	0.1230	7.89E+06	0.2433
60	9.32E+05	0.2132	2.00E+06	0.2241	1.63E+06	0.1425	7.04E+06	0.2389
65	5.25E+05	0.2383	1.35E+06	0.2131	1.14E+06	0.1861	5.90E+06	0.2383
70	2.13E+05	0.2900	9.15E+05	0.2038	5.82E+05	0.2297	4.38E+06	0.2372
75	48231	0.4426	5.63E+05	0.2002	2.11E+05	0.2435	3.41E+06	0.2284
80	4357.61	1.3004	3.10E+05	0.2016	75128.2	0.3468	2.73E+06	0.2155
85	249.978	8.8342	1.36E+05	0.2298	34498.2	0.5315	2.19E+06	0.2007
90	-337.85	0.6853	39387.1	0.3147	26323.3	0.5652	1.73E+06	0.1857
95	382.492	-1.3694	6014.76	0.8614	24373.6	0.5391	1.31E+06	0.1679
100			182.324	11.8690	24051.8	0.4831	9.54E+05	0.1478
105					26170.1	0.4101	6.63E+05	0.1190
110					30495.2	0.3244	4.42E+05	0.0848
115					36501.1	0.2637	3.01E+05	0.0452
120					43352.1	0.1913	2.66E+05	0.0323

溫度 (°C)	G' (Pa) AFFINIT Y@ GA1950	Tan δ AFFINI TY@ GA1950	G' (Pa) 多嵌段 500	Tan δ a 多嵌 段 500	G' (Pa) si-AFFINI TY@ GA1950	Tan δ si-AFFI NITY@ GA1950	G' (Pa) si-多嵌段 500	Tan δ si-多嵌 段 500
125					48313.8	0.1759	2.78E+05	0.0304
130					52862.6	0.1330	2.98E+05	0.0295
135					42034.9	0.1555	3.20E+05	0.0230
140					29167.4	0.2329	3.37E+05	0.0258
145					18065.4	0.3069	3.56E+05	0.0229
150					9804.16	0.6027	3.68E+05	0.0251
155					7524.3	0.7163	3.77E+05	0.0205
160					-1148.7	-4.7266	3.89E+05	0.0228
165					-7487.9	-0.7024	4.00E+05	0.0244
170					-20760	-0.1633	4.15E+05	0.0228
175							4.28E+05	0.0229
180							4.43E+05	0.0210
185							4.55E+05	0.0220
190							4.68E+05	0.0220
195							4.79E+05	0.0202
200							4.89E+05	0.0219

以BSA或過氧化物改質基本聚合物

一系列之聚合物樣品於雙螺桿擠塑機製備，其間，聚合物經由使用各種不同量之bis-磺醯基疊氮化物(BSA)(以25% 活性BSA濃縮)，過氧化物(Trigonox 101)，或過氧化物(Trigonox 101)及作為共同試劑之三烯丙基氰脲酸酯(TAC)之混合物改質。下述係描述2.5磅製得之摻合物之表。

摻合物	A 0.877 g/cc, 1 MI, % (本發明)	B 0.877 g/cc, 5 MI, % (本發明)	C ENGAGE® 8100 %	BSA ppm	PEROXIDE ppm	共同試劑 ppm
1	100			0	0	
2	100			100		
3	100			200		
4	100			400		
5	100			800		
6	100				100	
7	100				200	
8	100				400	
9	100				800	
10	100				800	800
11	70	30		0	0	
12	70	30		800		
13	70	30			800	
14	70	30			800	800
15			100	0	0	
16			100	800		
17			100		800	
18			100		800	800

於上表，樣品A及B係以相似於上述第2及8表所述之方式製得之乙烯/ α -烯烴多嵌段異種共聚物。樣品A具有0.877 g/cc之密度及1MI，且樣品B具有0.877 g/cc之密度及5MI。樣品C係可購得之比較例，稱為ENGAGE®8100，可得自陶氏化學公司，具有0.870 g/cc之密度及1MI。表中之BSA係指活性BSA，其係於濃縮物中25%之量。過氧化物係90%活性。BSA分子熔融物之物理性質係粉末，過氧化物係液體，且共同試劑係顆粒狀結晶。於BSA樣品之情況，矽酮油(Dow Corning 200 FLUID, a 20 CST聚二甲基矽氧烷)被作為表面活性劑以便以BAS粉末均勻地塗覆丸粒。此係藉由先使丸粒於塑膠袋內乾燥摻合而完成。然後，約2毫升之矽酮流體添加至丸粒，且於袋子內滾動以使油分散於丸粒表面。然後，經塗覆之丸粒移至新的乾淨袋子。然後，BSA分子熔融物灑於丸粒上，且於密封空氣填料袋內以手滾動以使分子熔融物分散於丸粒表面。第二個塑膠袋被用以使起始袋之以油塗覆之表面上分子熔融物損失達最小。以含過氧化物之摻合物，過氧化物被滴至袋子內之丸粒上。具丸粒之袋子以空氣填充並密封，然後，以手滾動至使過氧化物分散於整個丸粒混合物。若共同試劑被使用時，粉狀之TAC顆粒於過氧化物被分散後添加，袋子以空氣填充，密封，且滾動以使TAC均勻分散。

如上製得之樣品被供應至預熱之雙螺桿擠塑機。擠塑機係以Haake電腦系統控制之18mm共同旋轉之30 L/D Leistritz，且併納一系列之運送元件及捏合塊區域，以供剪

切加熱、混合及反應。聚合物自左流至右，且最後經模具通過尖端，形成帶材，其通過一系列之二水浴，經過空氣刀，且最後藉由帶材切割器粒化成丸粒，而被收集及貯存。

擠塑機係由六區域及一加熱模具組成。第一區域係以
5 循環水套管冷卻，以避免丸粒供料過早熔融及其後之供料區域橋接。五個剩餘區域以電加熱及空氣冷卻控制於120、150、190、190，及190°C。模具加熱至190°C。丸粒藉由K-TRON雙螺旋鑽丸粒供料器以2-3磅/小時之速率供應至
10 擠塑機。供料斗被密封且供應氮氣流以使擠塑機內之聚合物氧化作用達最小。丸粒供料器至擠塑機供料口之轉移以鋁箔密封亦使空氣侵入達最小。擠塑機之趨動單元以150 rpm轉動，造成188 rpm之螺旋速度。此能使擠塑機之滯留時間達約1.25 - 1.75分鐘。

下表顯示製得之各種摻合物之擠塑參數。自此反應擠
15 塑改質製得之收集丸粒其後接受分析。

BLEND	供料速率#/ 小時	熔融溫度°C	扭矩 m-g	模具壓力 PSI
1	3.0	197	6000	830
2	3.0	197	5700	870
3	2.9	197	5600	900
4	2.8	196	5700	945
5	2.9	198	6000	915
6	2.15	195	4700	675
7	2.0	195	4700	750
8	2.2	195	5000	720
9	2.2	195	5200	725
10	1.75	200	6500	1350
11	2.9	196	5200	740
12	2.9	196	5100	815
13	2.4	194	5300	700
14	2.0	196	5500	1200
15	3.0	196	5800	805
16	2.8	196	5500	875
17	2.2	195	5100	740
18	1.5	200	6900	1550

樹脂及摻合物之特性

密度

樣品之密度係使用溶劑置換方法(以阿幾米德原理為基礎)測量，其產生樣品之比重。測量前，已知體積之樣品於190°C壓模成型，然後，浸漬於2-丙醇。被置換之溶劑的體積觀察，且因而計算樣品之比重。測試係遵從ASTM D792，方法B。

熔融指數

I₂(以克/10分鐘測量)係依據ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤為之。I₁₀係依據ASTM D 1238，條件190°C/10公斤測量。

差式掃描量熱術 (DSC)

差式掃描量熱術係於裝設RCS冷卻附件及自動取樣器

之TAI Q1000型DSC實施。50毫升/分鐘之氮吹掃氣體流被使用。樣品於壓製機內於約190°C壓成薄膜並熔融，然後，以空氣冷卻至室溫(25°C)。然後，3-10毫克之材料切割，準確地稱重，並置於輕鋁鍋內(約50毫克)，然後，卷曲關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究：樣品快速加熱至230°C，且維持等溫3分鐘以移除任何先前之熱歷史。對於以丁烯為主之聚合物，樣品於其後以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-90°C，且於-90°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至230°C。對於以辛烯為主之聚合物，樣品於其後以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-40°C，且於-40°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至190°C。第一冷卻及第二加熱曲線被記錄。

熔融流變性

所有之動態機械測量(黏度對頻率及溫度，損失及貯存模量對溫度)係於TA instruments ARES測量。黏度對頻率之測量係使用平行板結構於190°C自0.1-100拉德/秒實施。

熱機械分析(TMA)

熱機械分析(TMA)(係於溫度自環境條件上升時，測量探針(約1.1 mm直徑)於小圓柱形樣品內之透入)被實施。樣品被壓模成型形成約3.3 mm厚及8 mm直徑之圓柱幾何形狀。溫度以5°C/分鐘從25°C升至190°C，且探針對樣品表面施加1000 mN之固定力量。

壓縮變定

壓縮變定係依據ASTM D 395於環境溫度及70°C測

量。樣品係藉由堆疊3.2mm、2.0mm及0.25mm厚之25.4mm直徑之圓碟形物至達成12.7mm總厚度為止而製備。碟形物自以於下列條件下以熱壓機模製之12.7公分 x 12.7公分之壓模成型板材切割：於190°C以0壓力持續3分鐘，其後於190
5 °C以86 MPa持續2分鐘，其後以86 MPa之冷流水冷卻壓製機內部。

熔融強度

基本聚合物及摻合物之熔融強度係於190°C於Gottfert Rheotester 2000及Gottfert Rheotens 71.97測量。流變計之套
10 筒長度係285 mm，且寬度約12mm。30/2模具與1000巴之轉換器一起用於擠塑聚乙烯。當操作熔融強度時，僅轉換器被用以避免流變計過度載荷，因而避免對流變計之任何損害。樣品於套筒內熔融10分鐘，其後以.27分鐘/秒之速率(約
15 38秒⁻¹之剪切速率)經由模具擠塑。當樣品自模具擠塑出時，通過Rheotens之滾輪，其係以向下轉動拉伸聚合物。當滾輪速度增加時，用以拉伸熔融擠塑物所需之力量被測量(cN)。

抗張性質及肖氏A硬度

約0.4mm厚之未定向之驟冷壓模成型膜及2mm厚之板
20 材於熱壓製機(Carver Model #4095-4PR1001R)上製備。預先稱重量之丸粒置於聚四氟乙烯片材之間，於190 °C及 55 psi (380 kPa)加熱3分鐘，其後於1.3 MPa持續3分鐘，然後，於2.6 MPa持續3分鐘。然後，膜及板材 於維持於室溫(約21 °C)之壓製機內之個別金屬板組內冷卻。單軸向張力之應力

-應變行為使用 ASTM D 1708 對膜測量。樣品係於 21°C 於 Instron™ 以 300 % 分鐘⁻¹ 拉伸。抗張強度、斷裂延伸，及 100% 應變時之割線模量係以 5 個樣品之平均值報導。板材被用於 Hardness Tester 28217-A (Shore Instrument & Manufacturing Company) 依據 ASTM-D676 進行肖氏 A 硬度測量。

數據表

聚合物 #	A 0.877 g/cc 5 MI (本發明)	B 0.877 g/cc 8100 0870 5 MI (本發明)	C Ergace 8100 0870 g/cc, 1 MI	活性 ESSA*, ppm	過氧化 物 ppm 10, 1 ppm	同位素 素, TAC ppm	C C-est, %	I10	I1002	Mw	Mn	Mw/Mn	熔點強 度, dN	拉伸性, mm/s	流變比例, Pa/100	肖氏A
1	100			0	0		41	105	74	125000	61000	20	3.1	2170	4	
2	100			100			44	092	67	128000	63000	20	3.2	1380	5	
3	100			200			42	079	60	133700	63600	21	4.7	1300	6	
4	100			400			36	059	51	139400	65200	21	6.6	1320	8	
5	100			800			33	028	31	162900	65100	25	9.8	600	23	
6	100				100		42	093	70	124600	61300	20	3.5	1700	5	
7	100				200		46	080	67	123700	56300	22	4.6	155	7	
8	100				400		47	056	57	127100	56000	23	6.3	1500	11	
9	100				800		50	029	40	138900	60000	23	7.9	125	23	
10	100				800	800	45	不可測量	-	227800	61500	37	40	34	54	
11	70	30		0	0		45	153	105	111100	54100	21	2	280	3	
12	70	30		800			45	047	57	144500	58600	25	7.6	84	17	
13	70	30			800		50	051	64	125300	49800	25	7.1	148	17	
14	70	30			800	800	44	004	1.1	191800	47500	40	34	35	43	
15			100	0	0		NM	1.0	808	110000	55500	20	3.7	159	5	
16			100	800			NM	0.33	41	139000	59400	23	9.5	100	19	
17			100		800		NM	0.15	2.8	146000	57300	25	10	121	36	
18			100		800	800	NM	不可測量	-	214400	55700	3.8	44	34	3740	
15% LDPE 662 w/ 1 MI 0.877 g/cc 樣品 A																
30% LDPE 662 w/ 1 MI 0.877 g/cc 樣品 A																
ENX89680 對照																
ENX892100 對照																
85																
88																
95																
34																

*使用切爾斯分析 BSA 分子溶解物
每一者 2 磅
RMS, 熔點強度, 底切點(硬度)及底切伸長度
B 及 I10, CFC, 這些樣品上之壓縮變
這些樣品上之 AO 分析

第16圖顯示具過氧化物之聚合物'A'之熔融強度改質。可看出相較於未經處理之聚合物'A'，熔融強度係隨過氧化物量增加而增加，例如，於800 ppm過氧化物時之熔融強度係約未經處理之聚合物'A'者之約2倍。再者，當共同試劑與過氧化物添加時，熔融強度之促進係未經處理之聚合物'A'者之約12-15倍。

第17圖顯示具BSA之聚合物'A'之熔融強度改質。可看出與未經處理之聚合物'A'之熔融強度相比，熔融強度係隨BSA量之增加而增加，例如，於800 ppm之BSA時之熔融強度係未經處理之聚合物'A'者之約3倍。於相同改質量時，過氧化物之處理僅約未經處理之聚合物'A'之熔融強度之約2倍之促進，表示於相同改質量時，BSA係比過氧化物更能有效地促進熔融強度。

第18圖顯示具過氧化物之聚合物'A'之熔融剪切流變性(黏度對頻率)改質。藉由增加過氧化物量，0剪切黏度及剪切稀化增加。流變比例(其係0.1拉德/秒之黏度對100拉德/秒者之比例)產生剪切稀化之評估。此數據係列示於先前提供之表中，其間，所有一般性質被列示。藉由添加過氧化物，流變比例於800 ppm之過氧化物改質時係從4(未經處理之聚合物'A')增至23。有趣地，當800 ppm之共同試劑與800 ppm過氧化物一起添加時，流變比例高達54。較高之流變比例或較高之剪切稀化意含於較高剪切速率之較高物料通過量。

第19圖顯示具BSA之聚合物'A'之熔融剪切流變(黏度

對頻率)改質。以增加之BSA量，0剪切黏度及剪切稀化增加。藉由添加BSA，於800 ppm之BSA改質時流變比例從4(未經處理之聚合物'A')增至23。

第20圖顯示以過氧化物及BSA改質之聚合物之70 °C壓縮變定，其係改質劑之ppm之函數。未經處理之聚合物'A'之壓縮變定(亦列示於表中，其間，所有一般性質被列示)係約41%。以過氧化物改質導致於壓縮變定穩定但不顯著之增加，例如，於800 ppm過氧化物時之壓縮變定係約50%。有趣地，以BSA之改質導致較低之壓縮變定，特別是於組成物內較高BSA含量時，例如，400及800 ppm，壓縮變定個別為，the 36 及33%。再者，可認為以BSA改質於降低未經處理之聚合物'A'之壓縮變定係比過氧化物更有效，特別是於組成物中等於或大於400 ppm之含量時。

雖然本發明已關於有限數量之實施例作說明，但一實施例之特別特徵不應被歸於本發明之其它實施例。單一實施例並非本發明所有方面之代表。於某些實施例，組成物及方法可包含此間未被述及之數種化合物或步驟。於其它實施例，組成物或方法並不包含，或實質上無，此間未列舉出之任何化合物或步驟。所欲實施例之變化及改良係存在。最後，無論"約"或"大約"等用辭是否被用以描述數值，此間揭露之任何數值需被闡釋為意指大約值。所附申請專利範圍欲涵蓋落於本發明範圍內之所有此等改良及變化。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示本發明聚合物(以菱形表示)與傳統無規共聚

物(以圓形表示)及齊格勒-那塔共聚物(以三角形表示)之熔點/密度關係。

第2圖顯示各種聚合物之為DSC熔融焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。菱形表示無規乙烯/辛烯共聚物；
5 矩形表示聚合物實施例1-4；三角形表示聚合物實施例5-9；且圓形表示聚合物實施例10-19。符號"X"表示聚合物實施例A*-F*。

第3圖顯示密度對自本發明異種共聚物(以矩形及圓形表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係Dow AFFINITY®
10 聚合物)製得之非取向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚物。

第4圖係實施例5(以圓形表示)及比較聚合物E及F(以符號"X"表示)之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之
15 辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳統無規乙烯/辛烯共聚物。

第5圖係聚合物5(曲線1)及比較例F(曲線2)之聚合物之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之辛烯含量對此
20 分餾物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示比較例F*，且三角形表示實施例5。

第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及乙烯/丙烯-共聚物(曲線3)及以不同量之鏈往復劑製得之本發明之二
25 乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模量之自然對數之作圖。

第7圖顯示某些本發明聚合物(以菱形表示)與某些已知聚合物比較時之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表示Dow VERSIFY®聚合物；圓形表示無規乙烯/苯乙烯共聚物；且矩形表示Dow AFFINITY®聚合物。

5 第8圖係以0.77重量%之馬來酸酐接枝之多嵌段R22之FTIR光譜。光譜之長方形區域指示光譜之羰基區域(2000-1500 公分⁻¹)。

第9圖表示以0.77%之MAH接枝之多嵌段R22；以0.76%之MAH接枝之多嵌段R21；以0.58%之MAH接枝之EO870；
10 及未經官能化之EO870之FTIR光區之羰基區域重疊(從上至下)。

第10圖係以3.50重量%之乙烯基三乙氧基矽烷(VTES)接枝之多嵌段R22之FTIR光譜。光譜之長方形部份指示光譜之Si-O-C區域(1400-900公分⁻¹)。

15 第11圖係以3.5%之VTES接枝之多嵌段R22；以3.53%之VTES接枝之多嵌段R21；以3.59%之VTES接枝之EO870；及未經官能化之EO870之FTIR光區之Si-O-C吸收區域重疊(從上至下)。

第12圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、
20 si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之熱性質比較之圖。

第13圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之機械性質比較之圖。

第14圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之貯存模量G'比較之圖。

5 第15圖係顯示AFFINITY® GA1950、多嵌段500、si-AFFINITY® GA 1950，及si-多嵌段500之 $\tan \delta$ 比較之圖。

第16圖係顯示以不同含量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融強度改質之圖。

第17圖係顯示以各種量之(雙)磺醯基疊氮化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融強度改質之圖。

10 第18圖係顯示以各種量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融剪切流變性(黏度對頻率)之圖。

第19圖係顯示以各種(雙)磺醯基疊氮化物官能化之多嵌段異種共聚物之熔融剪切流變性(黏度對頻率)之圖。

15 第20圖係顯示以各種量之(雙)磺醯基疊氮化物官能化之異種共聚物之70 °C壓縮變定及以各種量之過氧化物官能化之多嵌段異種共聚物之70 °C壓縮變定之圖。

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

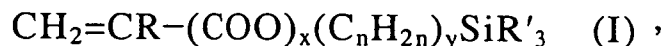
1. 一種組成物，包含至少一官能化的烯烴異種共聚物，且其中，該官能化的烯烴異種共聚物係自一具有至少一熔點(T_m , °C)，及一密度(d^* , 克/立方公分)之烯烴異種共聚物形成，且其中，該等變數之數值係對應於如下關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2, \text{ 且}$$

其中，該異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該烯烴異種共聚物係以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物官能化。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該烯烴異種共聚物係以至少一含羰基之化合物官能化。
4. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中，該至少一含羰基之化合物係選自馬來酸酐、馬來酸二丁酯、馬來酸二環己酯、馬來酸二異丁酯、馬來酸二(十八烷)酯、N-苯基馬來醯亞胺、檸康酸酐、四氫酞酸酐、溴馬來酸酐、氯馬來酸酐、納迪克酸酐、甲基納迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、馬來酸、福馬酸、福馬酸二乙酯、衣康酸、檸康酸、巴豆酸，其酯、其醯亞胺、其鹽，及其Diels-Alder加成物所組成之族群。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該烯烴異種共聚物係以至少一矽烷化合物官能化。
6. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中，該至少一矽烷

化合物係以化學式(I)表示:



其中，R係氫原子或甲基；x及y係0或1，但附帶條件係當x係1時，y係1；n係1至12之整數，且每一R'個別係具有1至12個碳原子之烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、芳香族醯氧基、芳香族或脂族之矽氧基、具有1至12個碳原子之脂族醯氧基、胺基或經取代之胺基，或具有1至6個碳原子之較低烷基。

- 5
7. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中，該至少一矽烷
- 10 化合物係選自乙烯基三烷氧基矽烷、乙烯基三醯基氧矽烷，及乙烯基三氯矽烷所組成之族群。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該烯烴異種共聚物係以至少一選自甲基丙烯酸；丙烯酸；丙烯酸之Diels-Alder加成物；甲基丙烯酸酯；丙烯酸酯；甲基丙烯酸縮水甘油酯；三烷氧基矽烷甲基丙烯酸酯；丙烯腈；2-異丙烯基-2-噁唑啉；苯乙烯； α -甲基苯乙烯；乙烯基甲苯；二氯苯乙烯；N-乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、甲基丙烯氧基丙基三烷氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三烷氧基矽烷，及氯乙烯之化合物官能化。
- 15
9. 一種組成物，包含至少一官能化的多嵌段異種共聚物，且其中，該異種共聚物係自一包含呈聚合化型式之乙烯及一或多可共聚合共單體之多嵌段異種共聚物製造，且其中，該多嵌段異種共聚物包含於共單體含量、結晶、密度、熔點或玻璃轉移溫度係不同之二或更多區
- 20

段，或嵌段，且

其中，該多嵌段異種共聚物係以至少一選自含有至少一雜原子之不飽和化合物所組成族群之化合物官能化。

- 5 10. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該異種共聚物係以至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物接枝，且其中，“該多嵌段異種共聚物之 CH_2/CH 基”對“該官能化的異種共聚物之 CH_2 -接枝/ CH -接枝基”之比例係大於或等於3。
- 10 11. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該該官能化的多嵌段異種共聚物係藉由使該多嵌段異種共聚物與至少一化合物及至少一起始劑反應而製備，且其中，該至少一起始劑係每100克該多嵌段異種共聚物產生0.01毫莫耳至10毫莫耳之基，且其中，該至少一化合物係以每100克該多嵌段異種共聚物為0.05至10份之量存在。
- 15 12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中，該至少一化合物係以每100克該多嵌段異種共聚物為0.05至5份之量存在。
- 20 13. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該至少一化合物係以大於或等於0.1重量%之量，其係以該多嵌段異種共聚物之重量為基準計，接枝於該多嵌段異種共聚物上。
14. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該至少一化合物係以大於或等於1.0重量%之量，其係以該多嵌段異種共聚物之重量為基準計，接枝於該多嵌段異種共聚物

上。

15. 一種組成物，包含至少一以矽烷接枝之乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物，且其中，該以矽烷接枝之乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係自一於350°F (177°C)時具有少於50,000 cP之
5 熔融黏度之烯烴異種共聚物形成。

16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該以矽烷接枝之乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係自一具有至少一熔點
(T_m , °C)，及一密度(d^* , 克/立方公分)之烯烴異種共聚物形成，且其中，該等變數之數值係對應於如下關係式：

$$10 \quad T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2, \text{ 且}$$

其中，該異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

17. 一種組成物，包含至少一官能化的乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物，且其中，該官能化的乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係
自一於350°F (177°C)時具有少於50,000 cP之熔融黏度
15 之烯烴多嵌段異種共聚物形成。

18. 如申請專利範圍第15或17項之組成物，其中，該至少一
以矽烷接枝或官能化的烯烴異種共聚物係自一具有約1
至約3.5之分子量分佈(M_w/M_n)之烯烴異種共聚物形成。

19. 如申請專利範圍第15或17項之組成物，其中，該至少一
20 以矽烷接枝之烯烴異種共聚物係自一具有5,000至
25,000之數平均分子量之烯烴異種共聚物形成。

20. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該至少一以矽
烷接枝之乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係以15至50重量%之
量存在，其係以該組成物總重量為基準計，且該組成物

進一步包含0至40重量%之至少一增稠劑，其係以該組成物總重量為基準計，及0至40重量%之至少一油，其係以該組成物總重量為基準計。

21. 如申請專利範圍第20項之組成物，其中，該以矽烷接枝之乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物進一步包含一固化催化劑。
22. 如申請專利範圍第21項之組成物，其中，該組成物已被固化。
23. 如申請專利範圍第22項之組成物，其中，該組成物之特徵在於：
- (a) 大於或等於 110°F (43°C) 之剝離黏著破壞溫度 (PAFT)，或
- (b) 大於或等於 140°F (60°C) 之剪切黏著破壞溫度 (SAFT)；或
- (c) (a)及(b)。
24. 如申請專利範圍第17項之組成物，其中，該至少一官能化的乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係以15至50重量%之量存在，其係以該組成物之總重量為基準計，且該組成物進一步包含0至40重量%之至少一增稠劑，其係以該組成物總重量為基準計，及0至40重量%之至少一油，其係以該組成物總重量為基準計。
25. 如申請專利範圍第17項之組成物，其中，該至少一以矽烷接枝或官能化的烯烴異種共聚物係自具有約0.855 g/cc至約0.93 g/cc之密度之烯烴多嵌段異種共聚物形成。
26. 一種組成物，包含自乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物與至少一

矽烷化合物之反應形成之反應產物。

27. 一種組成物，包含自乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物與至少一聚(磺醯基疊氮化物)或至少一過氧化物反應形成之反應產物。
- 5 28. 如申請專利範圍第27項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物與該反應產物間之黏度變化於0.1拉德/秒之剪切頻率時係大於5%。
29. 如申請專利範圍第27項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物係與至少400 ppm之該至少一聚(磺醯基疊氮化物)或至少一過氧化物反應。
- 10 30. 如申請專利範圍第29項之組成物，其中，該反應進一步包含共同試劑。
31. 如申請專利範圍第29項之組成物，其中，該共同試劑係氰脲酸酯。
- 15 32. 如申請專利範圍第27-31項中任一項之組成物，進一步包含聚丙烯。
33. 如申請專利範圍第27-31項中任一項之組成物，其中，該組成物具有大於5之黏度比例(於190°C測量之於0.1拉德/秒時之剪切黏度對於100拉德/秒時之剪切黏度之比例)。
- 20 34. 一種組成物，包含自乙烯/ α -烯烴多嵌段聚合物與至少一馬來酸酐反應而形成之反應產物。
35. 如申請專利範圍第34項之組成物，其中，該組成物具有大於相似密度之無規乙烯/ α -烯烴異種共聚物之平均懸臂樑式衝擊強度。

36. 一種官能化的乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，該官能化的乙烯/ α -烯烴異種共聚物係至少一含有至少一雜原子之不飽和化合物及乙烯/ α -烯烴異種共聚物之反應產物，特徵在於下列之一或多者：

5 (a)約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱， ΔH ，J/g，及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量， ΔT ， $^{\circ}C$ ，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

10 對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，

對於 ΔH 大於130 J/g時係 $\Delta T \geq 48^{\circ}C$ ，

其中，該CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之該聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則該CRYSTAF溫度係 $30^{\circ}C$ ；或

15 (b)以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復， Re ，%，且具有一密度， d ，克/立方公分，其中，當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時， Re 及 d 之數值滿足下列關係式：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；或

20 (c)於使用TREF分級時於 $40^{\circ}C$ 與 $130^{\circ}C$ 間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分餾物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有該乙烯/ α -烯烴異種共聚

物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以該整個聚合物為基準計)；或

(d)於使用TREF分級時具有於40°C與130°C間洗提之至少一分子分餾物，特徵在於該分餾物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數；或

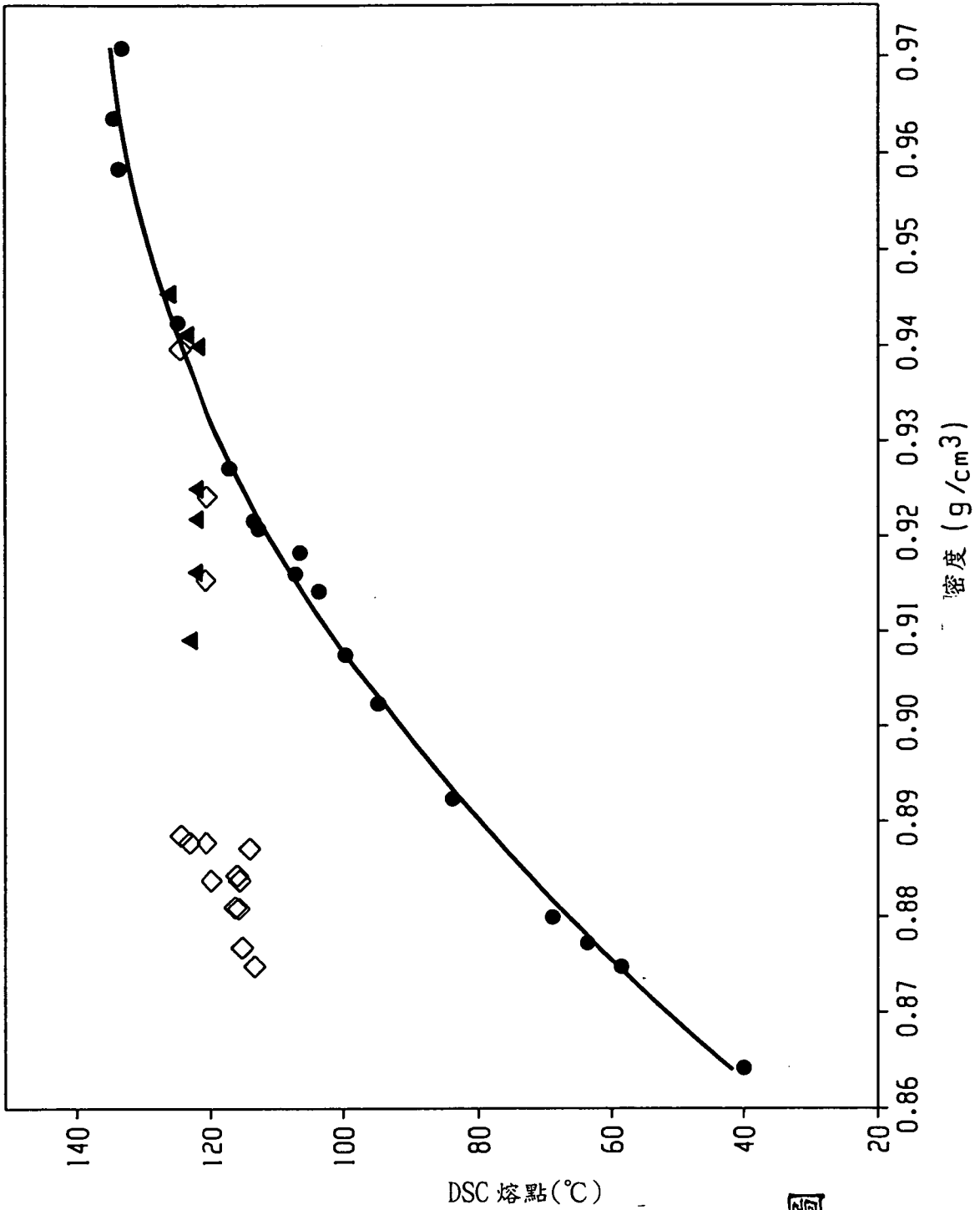
5

(e)具有大於0且最高達約1.0之平均嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈， M_w/M_n ；或

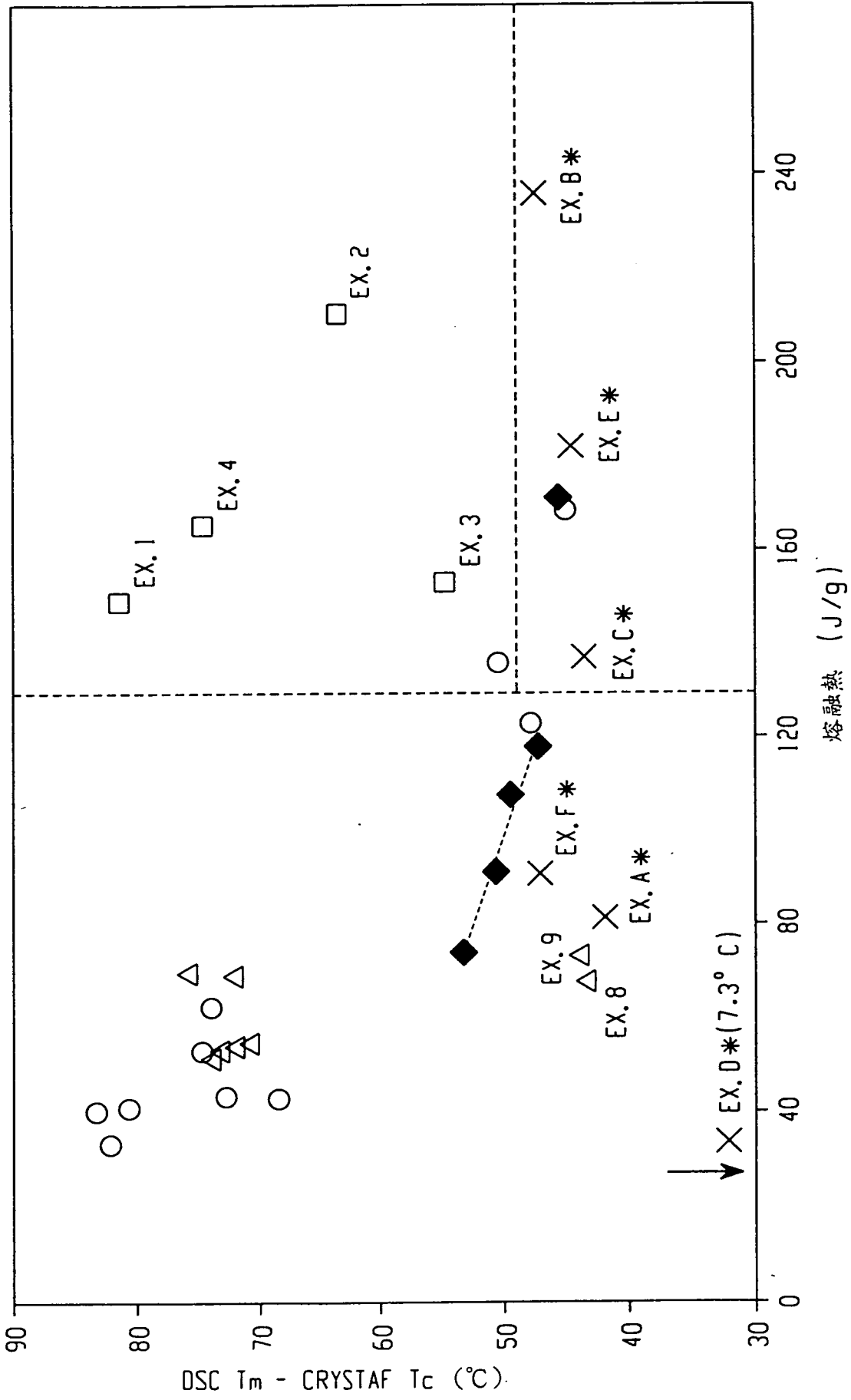
(f)具有於25°C時之貯存模量， $G'(25^\circ\text{C})$ ，及100°C時之貯存模量， $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(100^\circ\text{C})$ 之

10

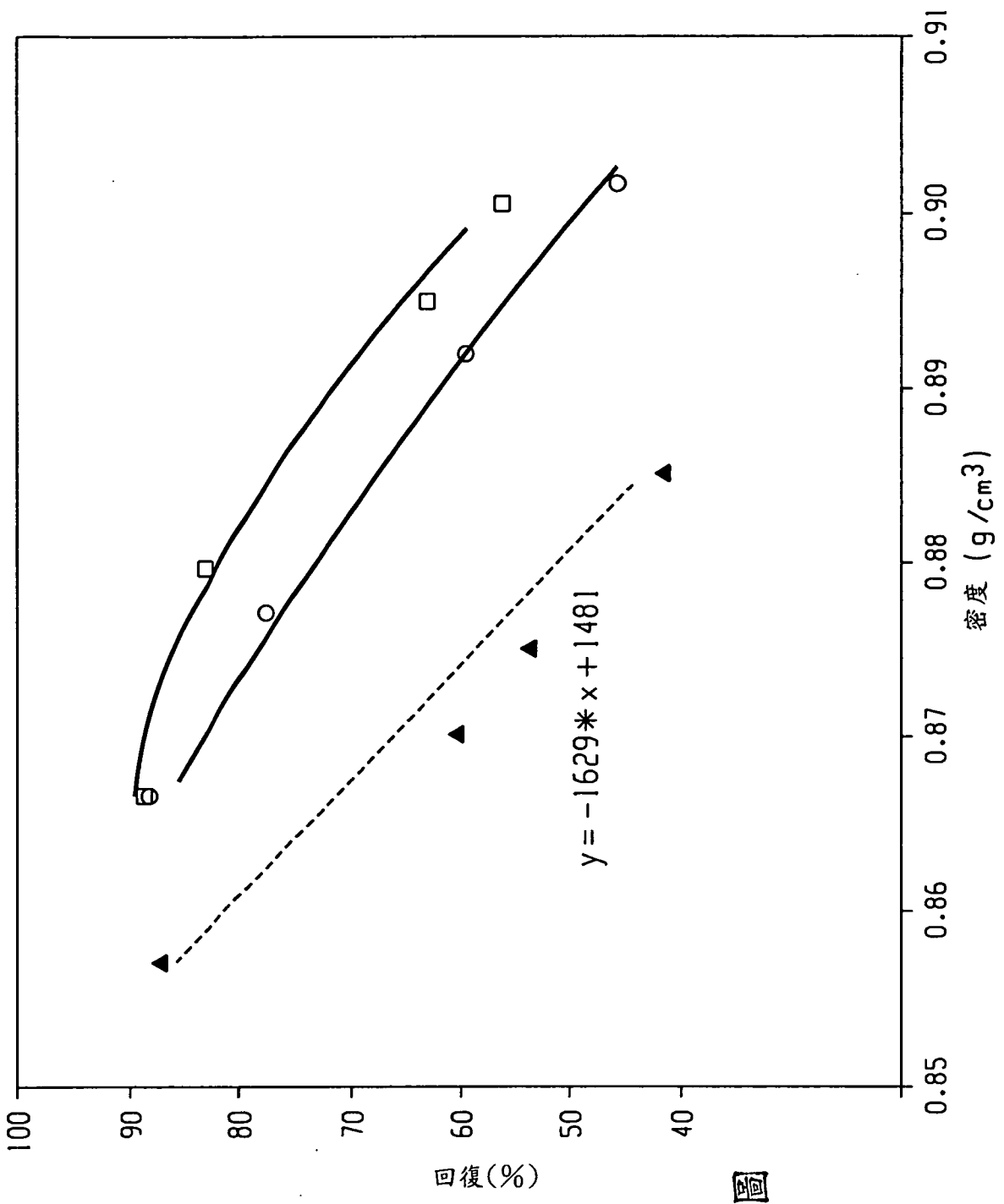
比例係約1:1至約9:1。



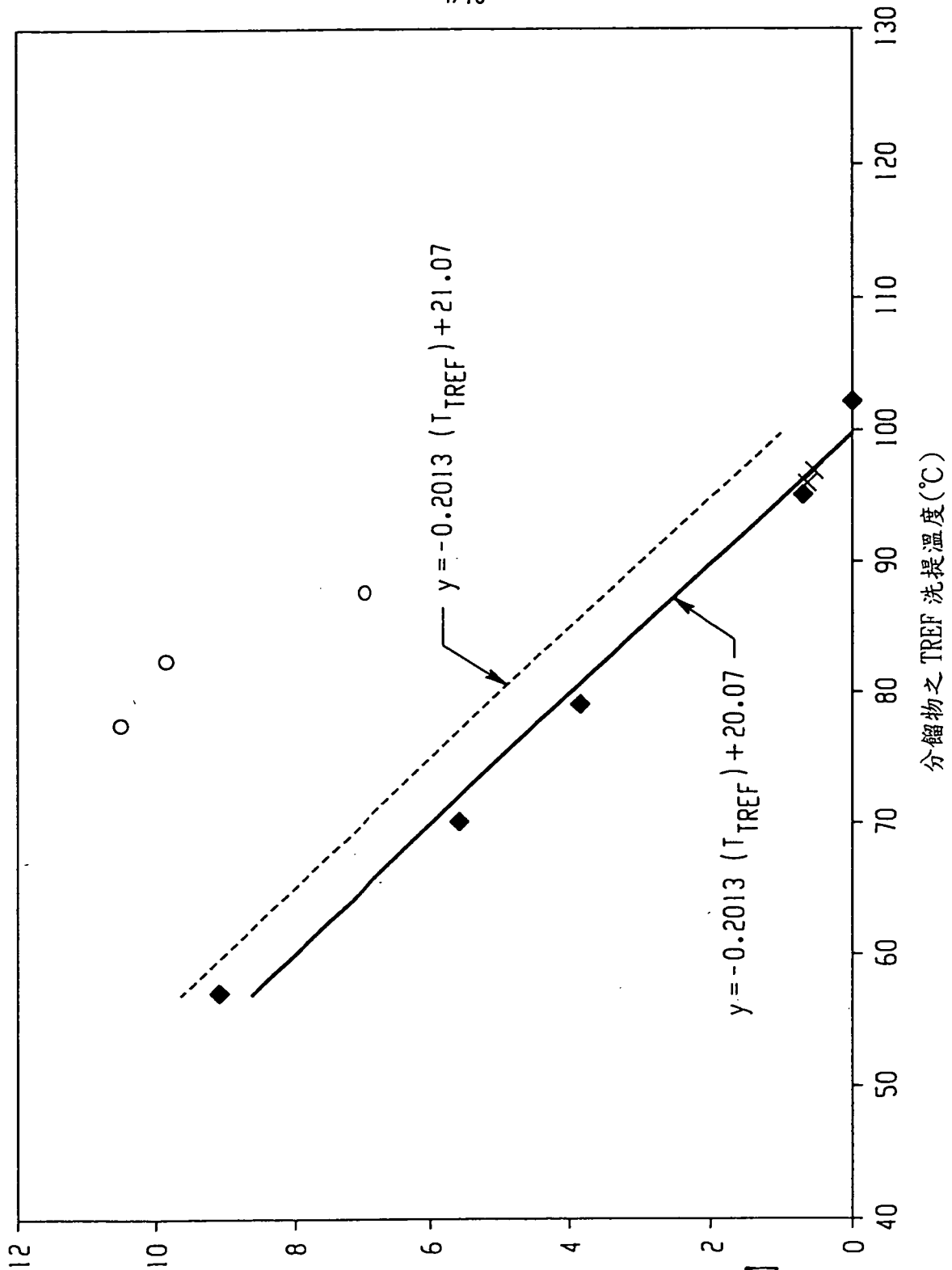
第 1 圖



第 2 圖

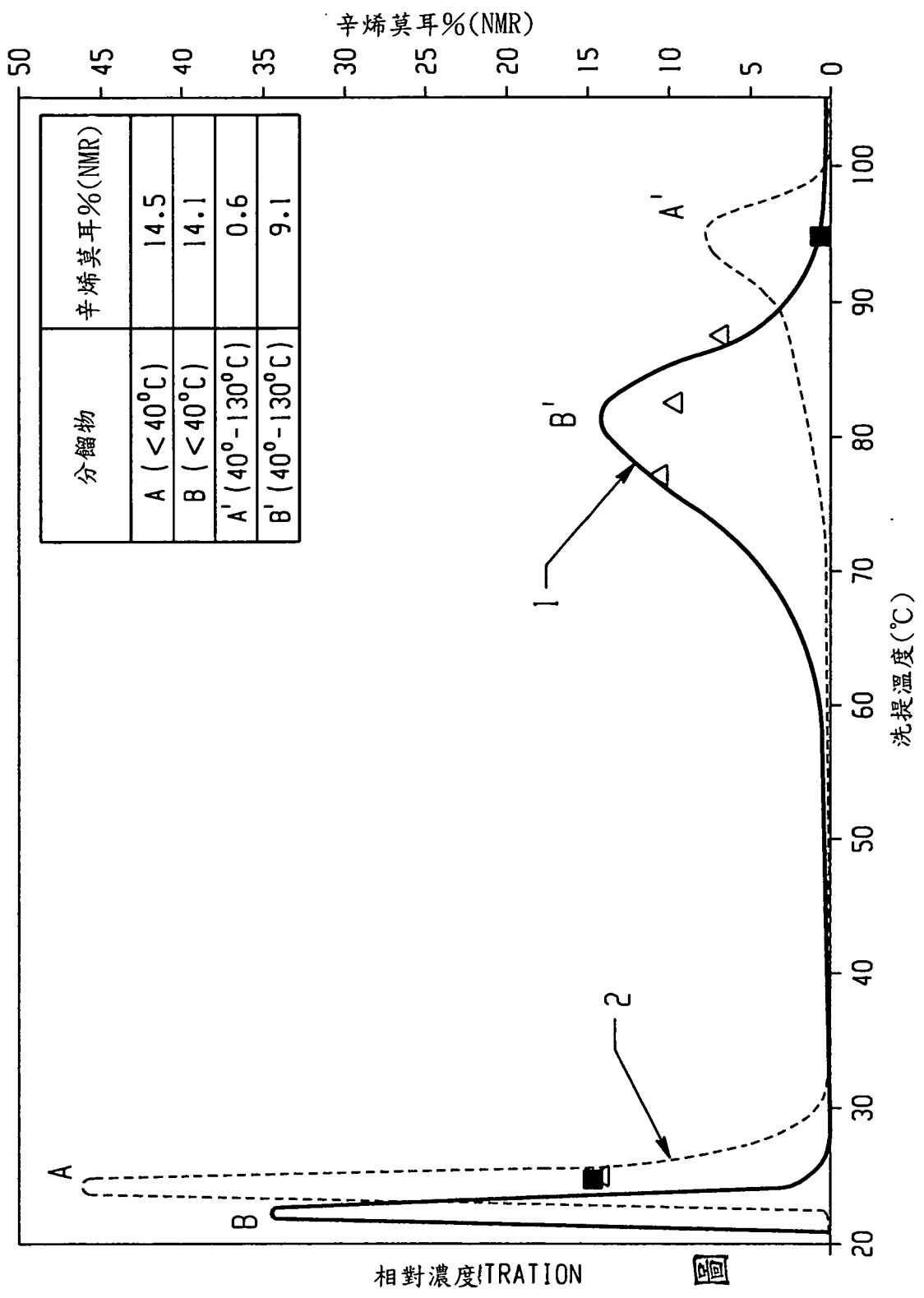


第 3 圖



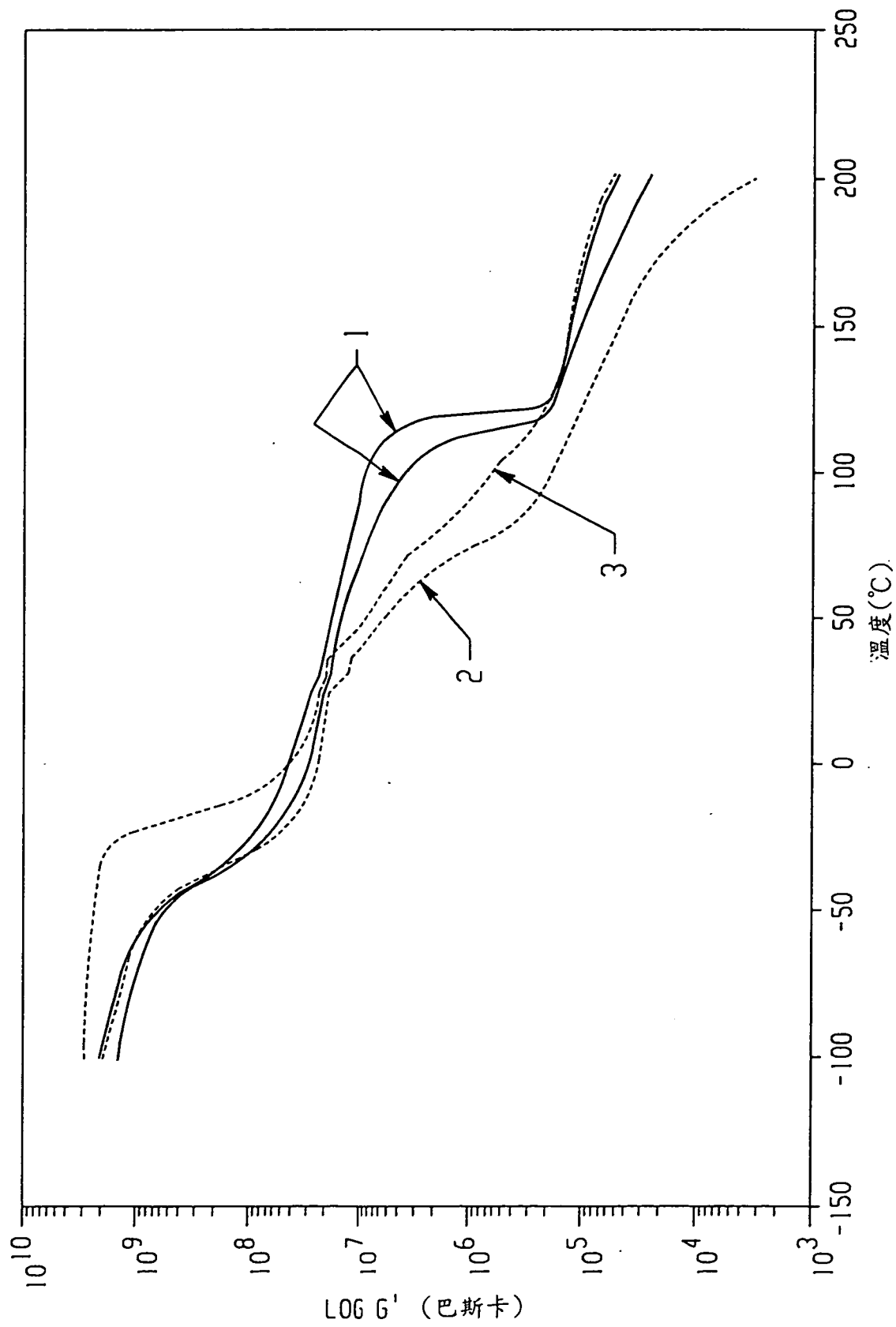
40 與 130°C 間之 TREF
分餾之辛烯莫耳%

第 4 圖

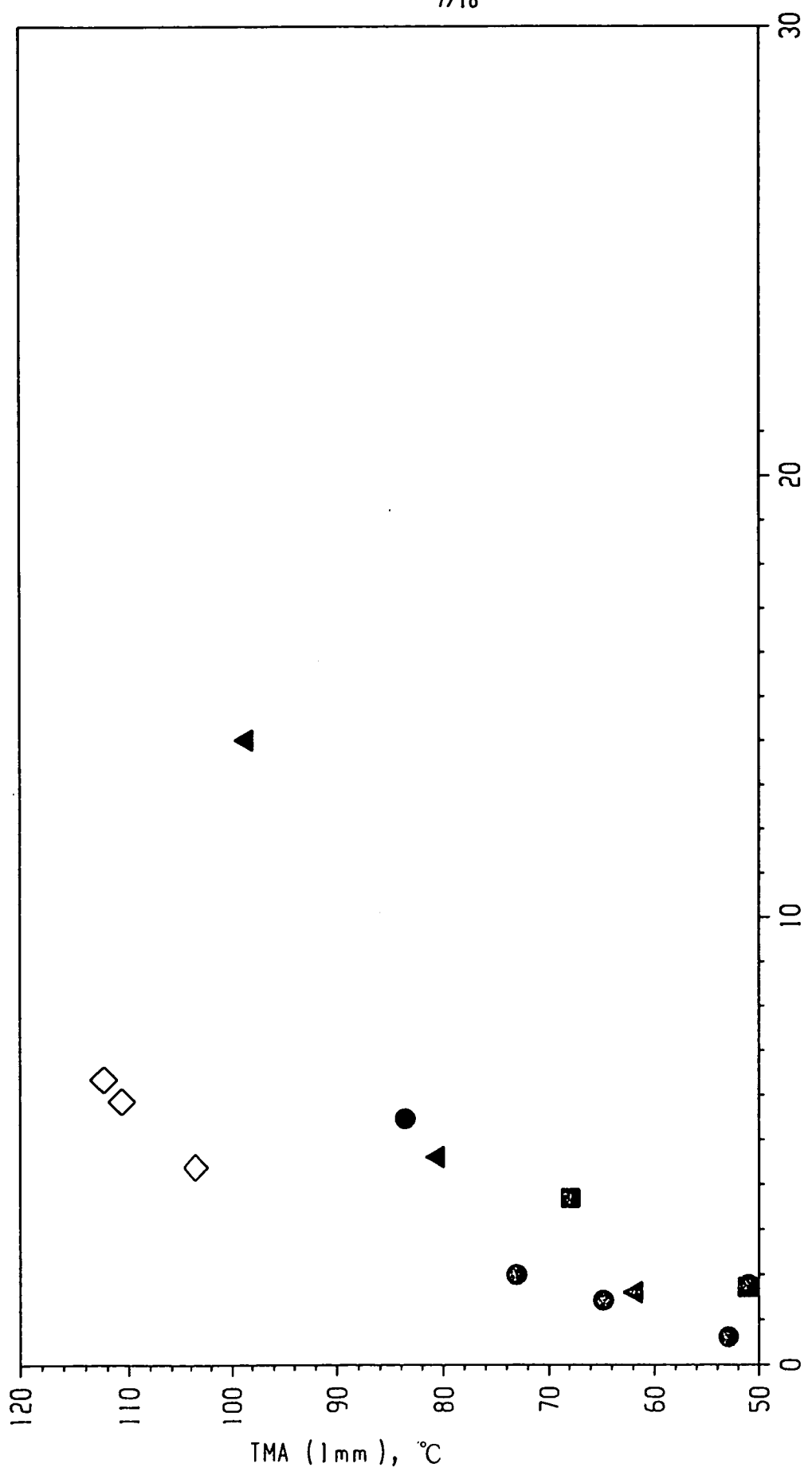


相對濃度(TRACTION)

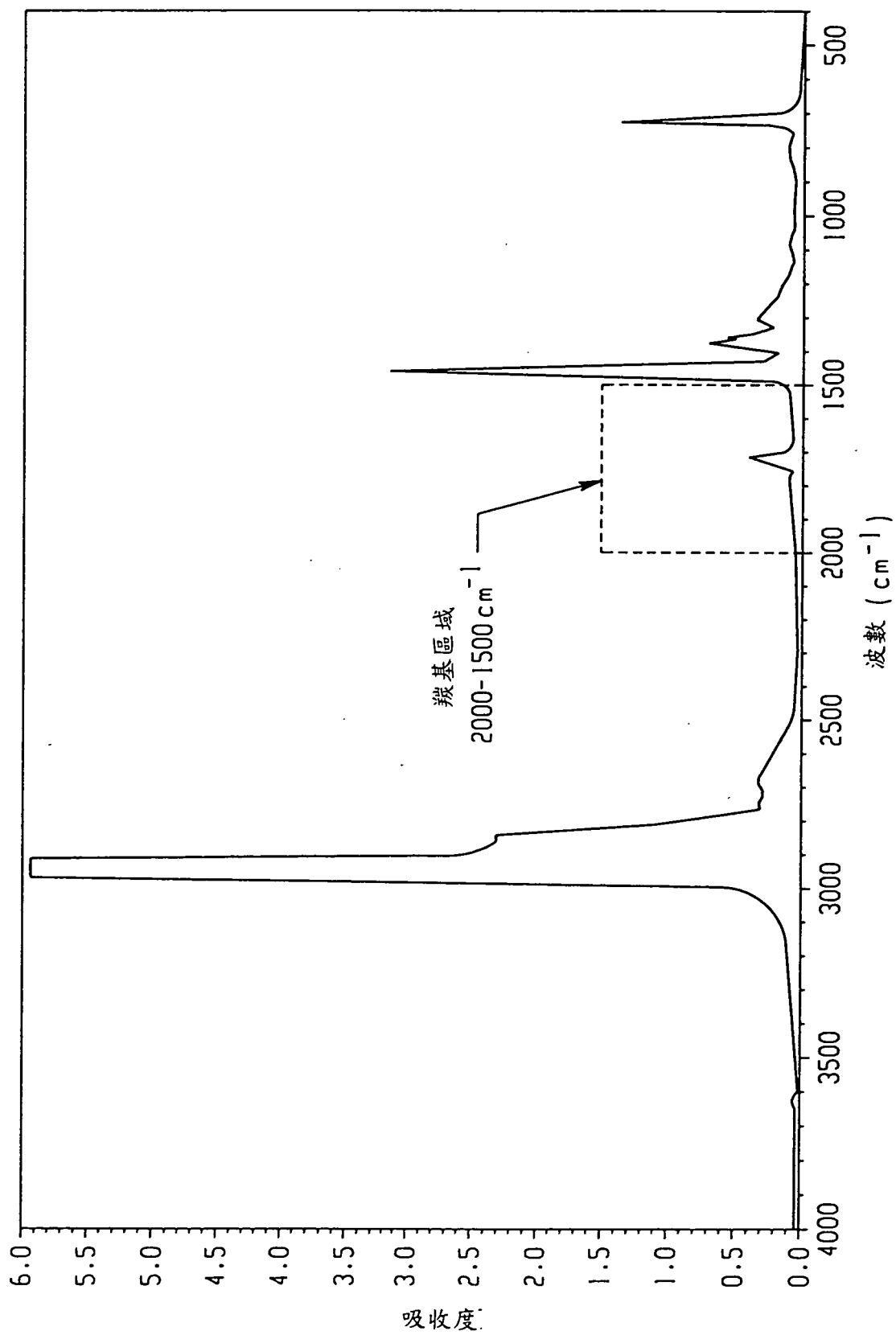
第 5 圖



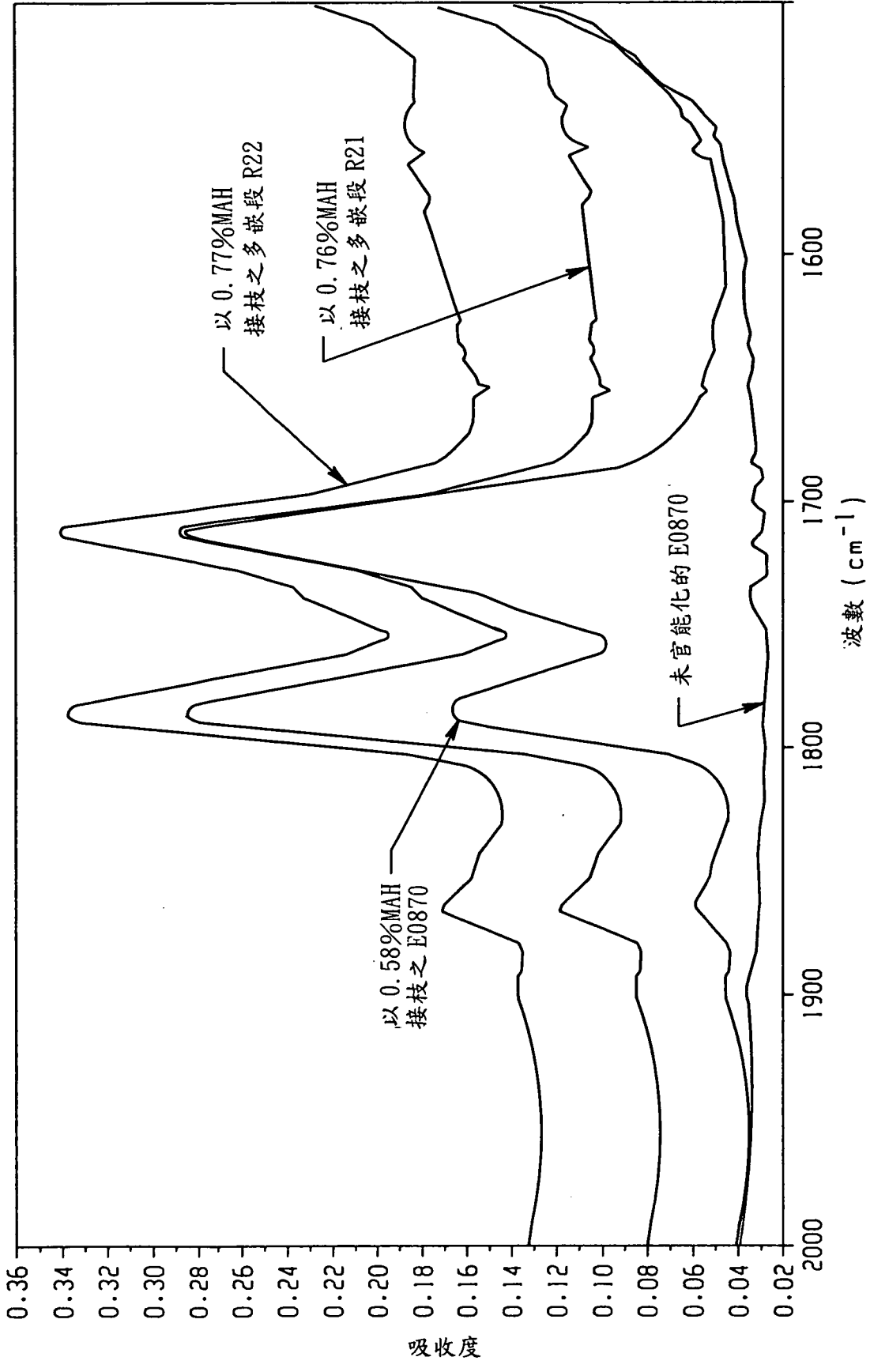
第 6 圖



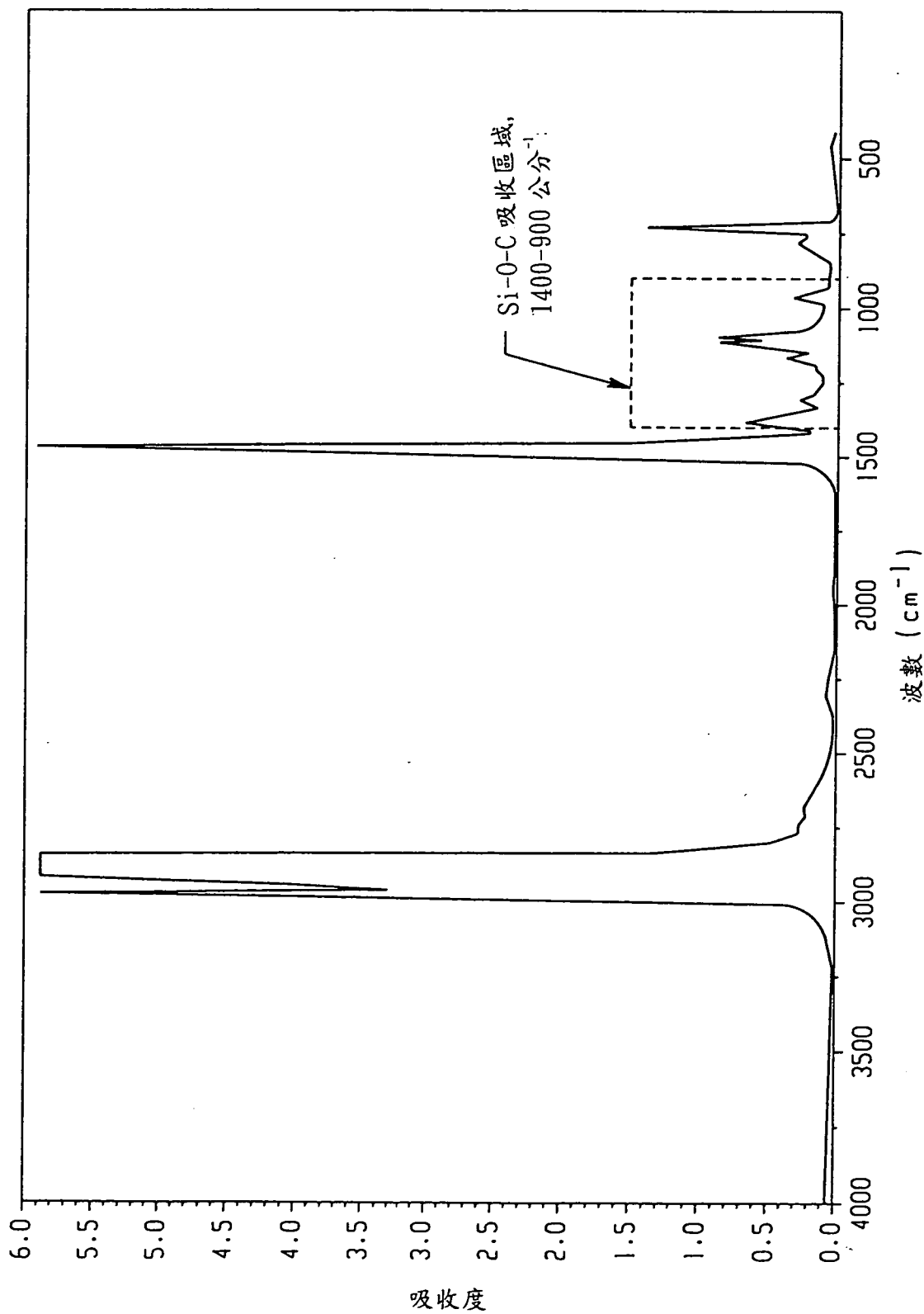
繞曲模量, KPSI
第 7 圖



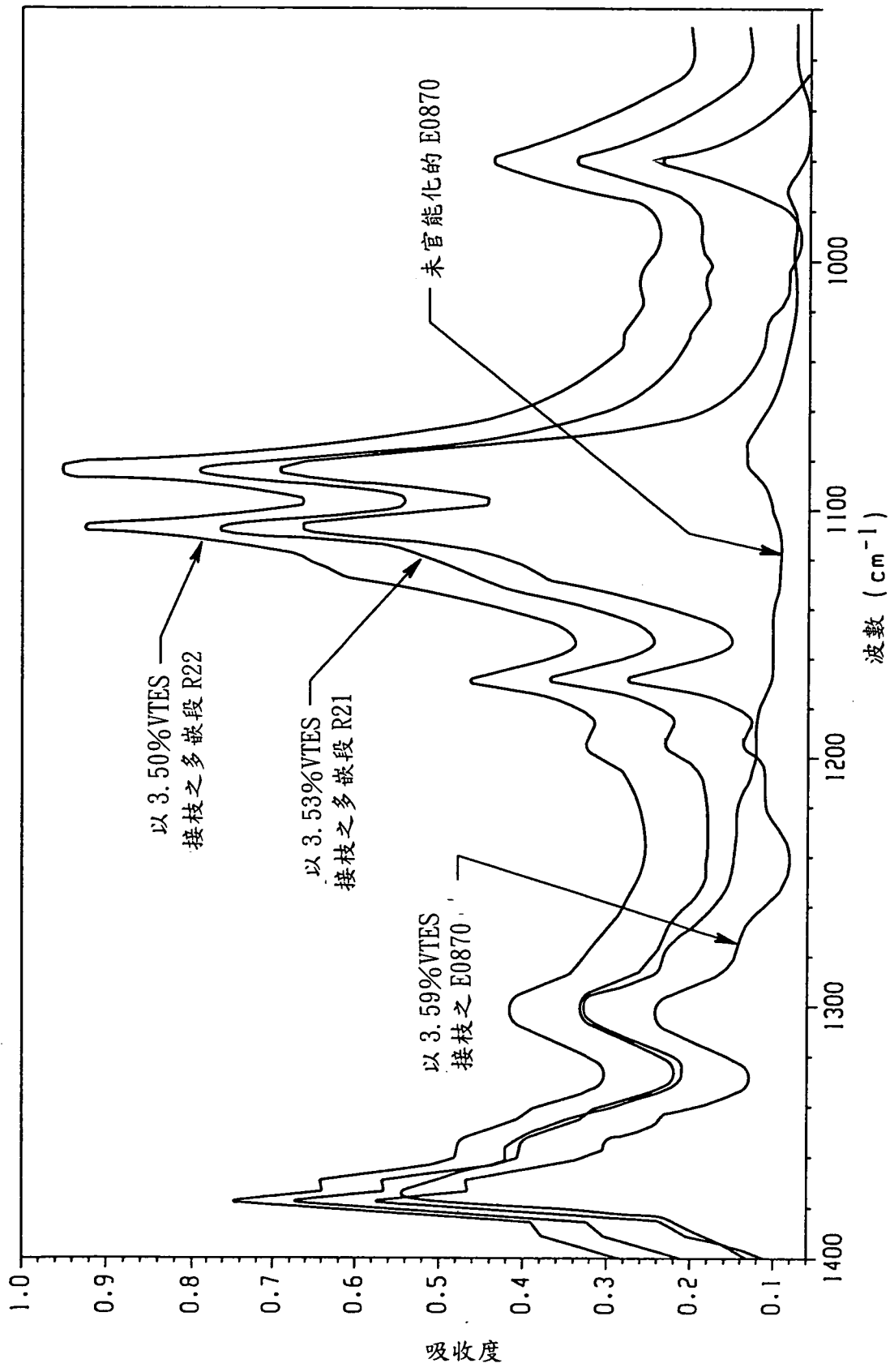
第 8 圖



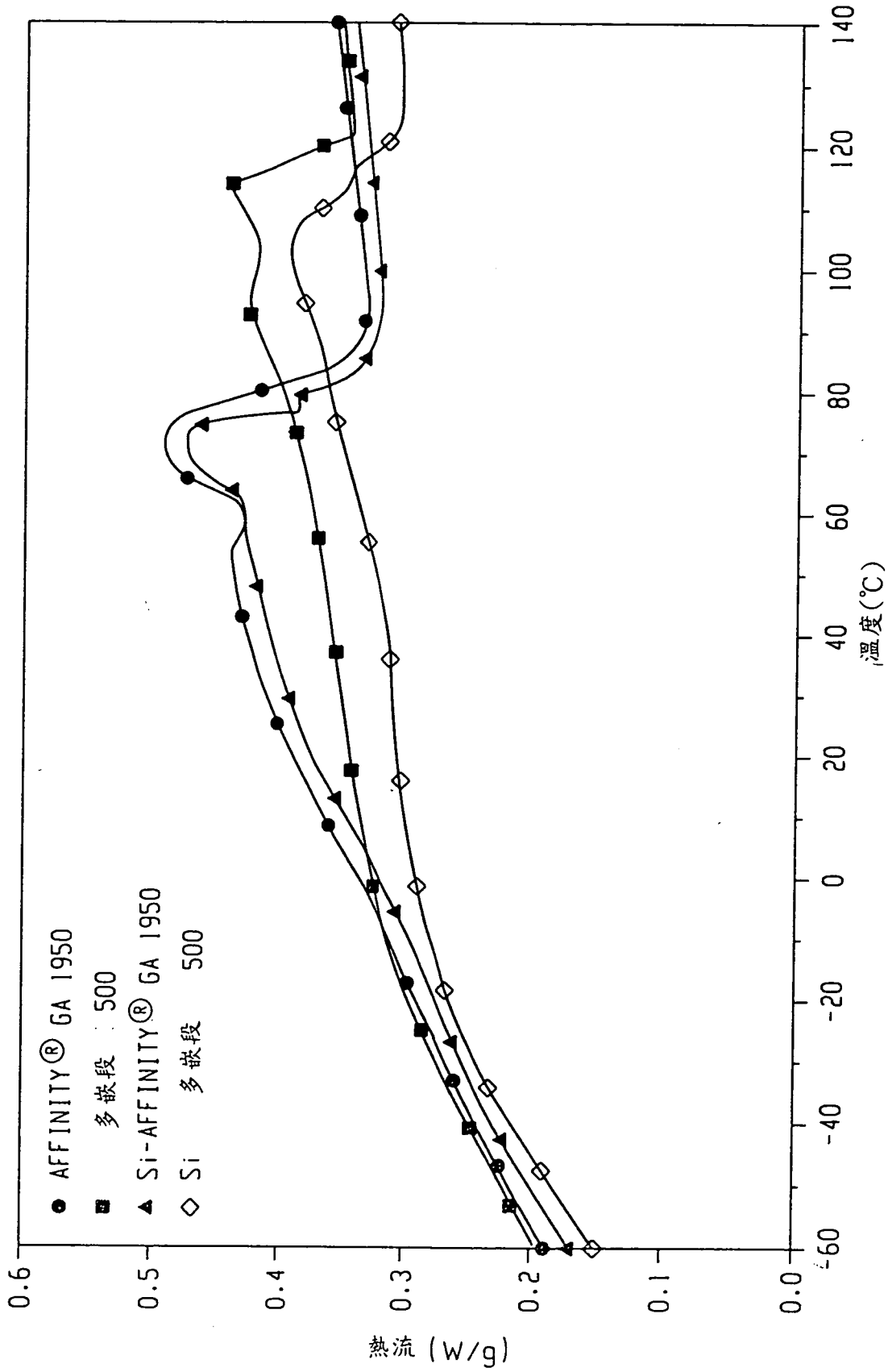
第 9 圖



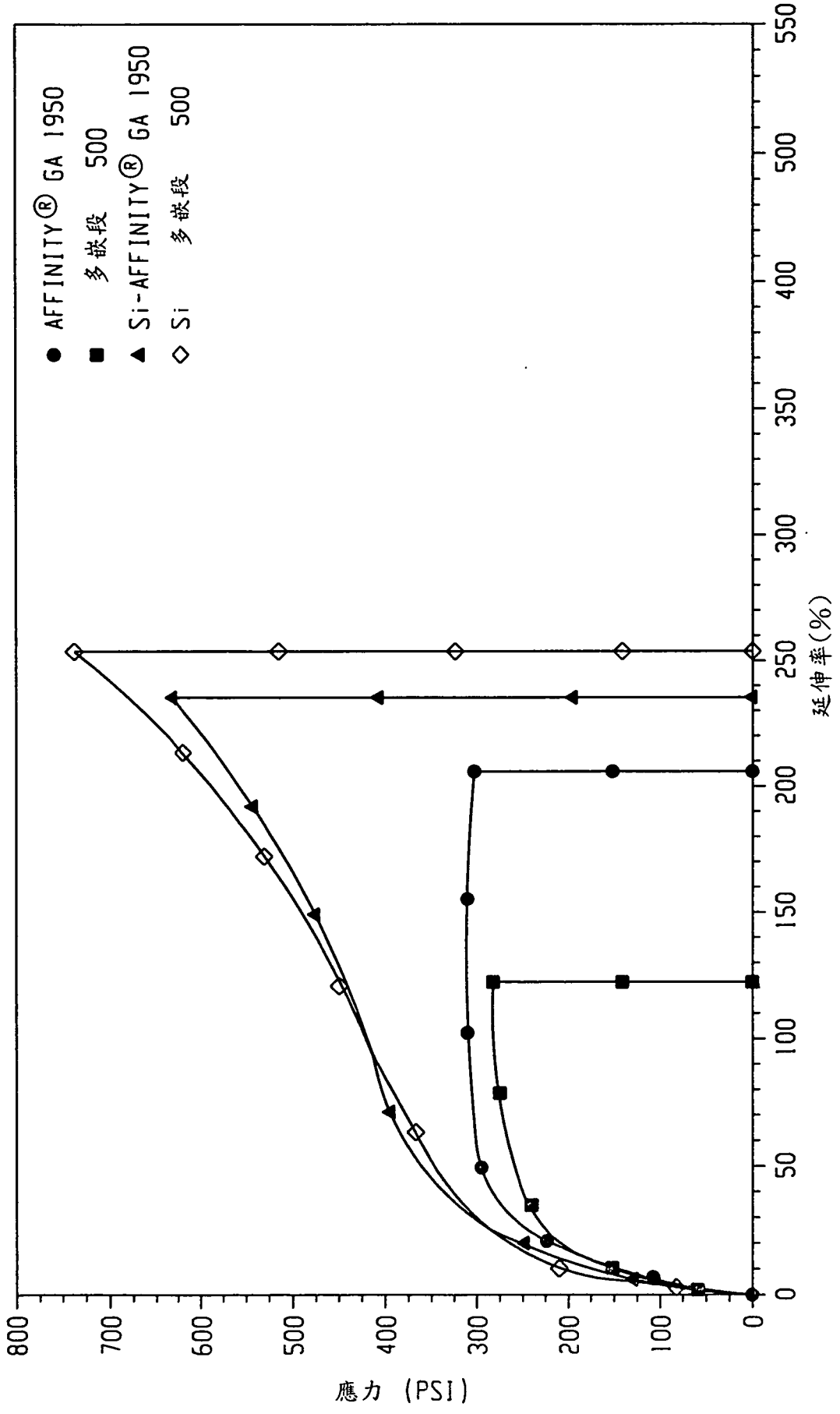
第 10 圖



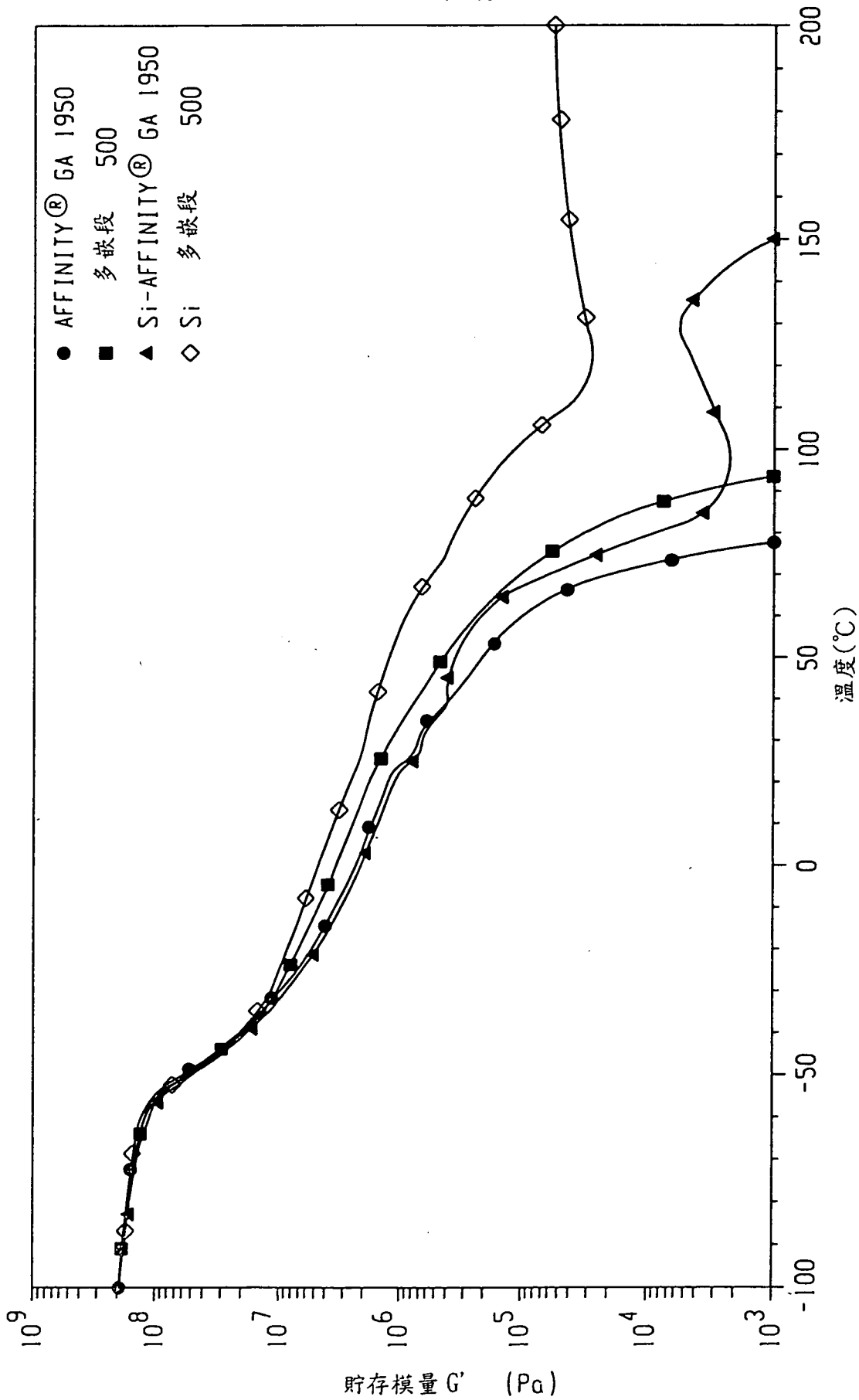
第 11 圖



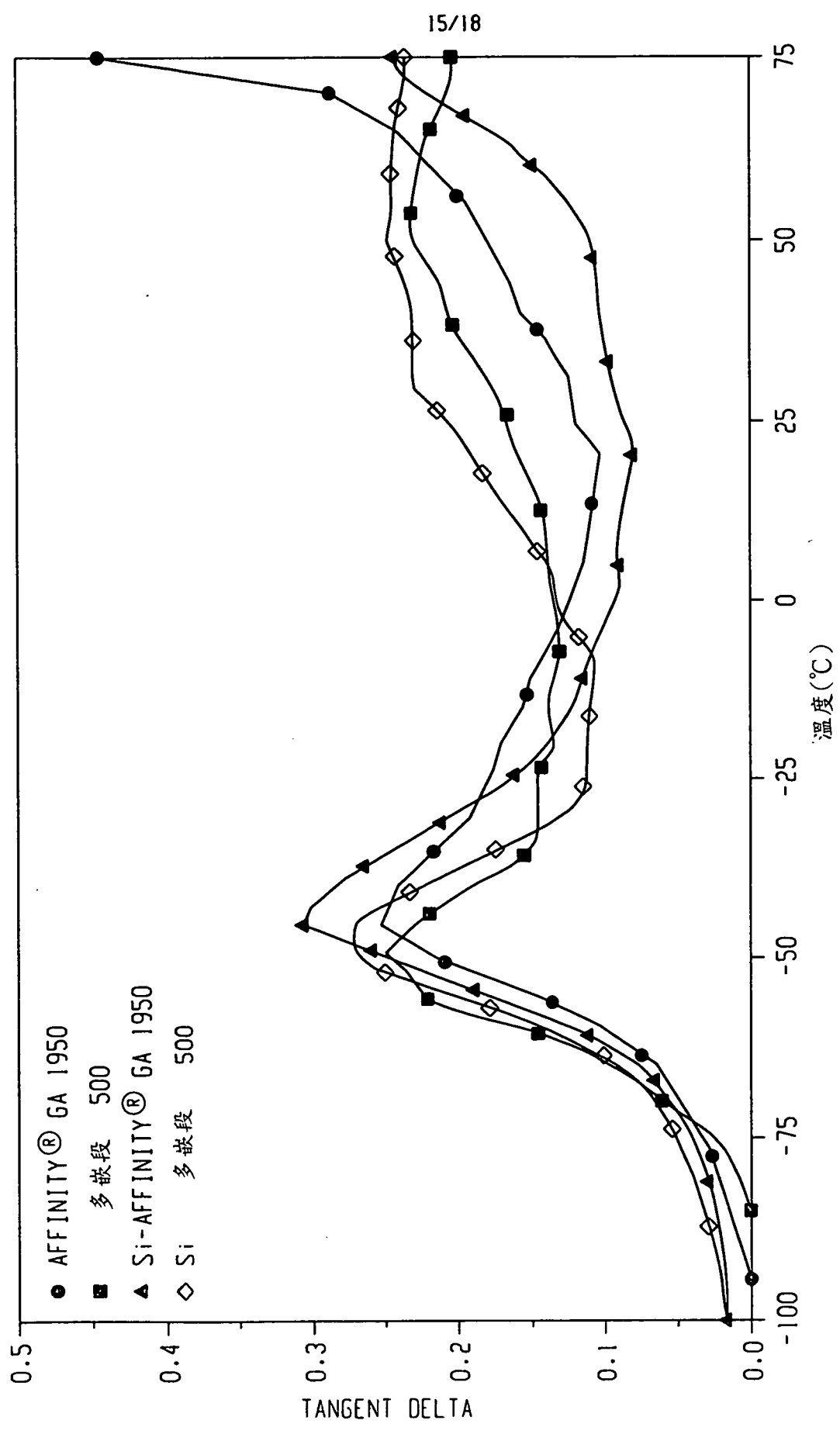
第 12 圖



第 13 圖

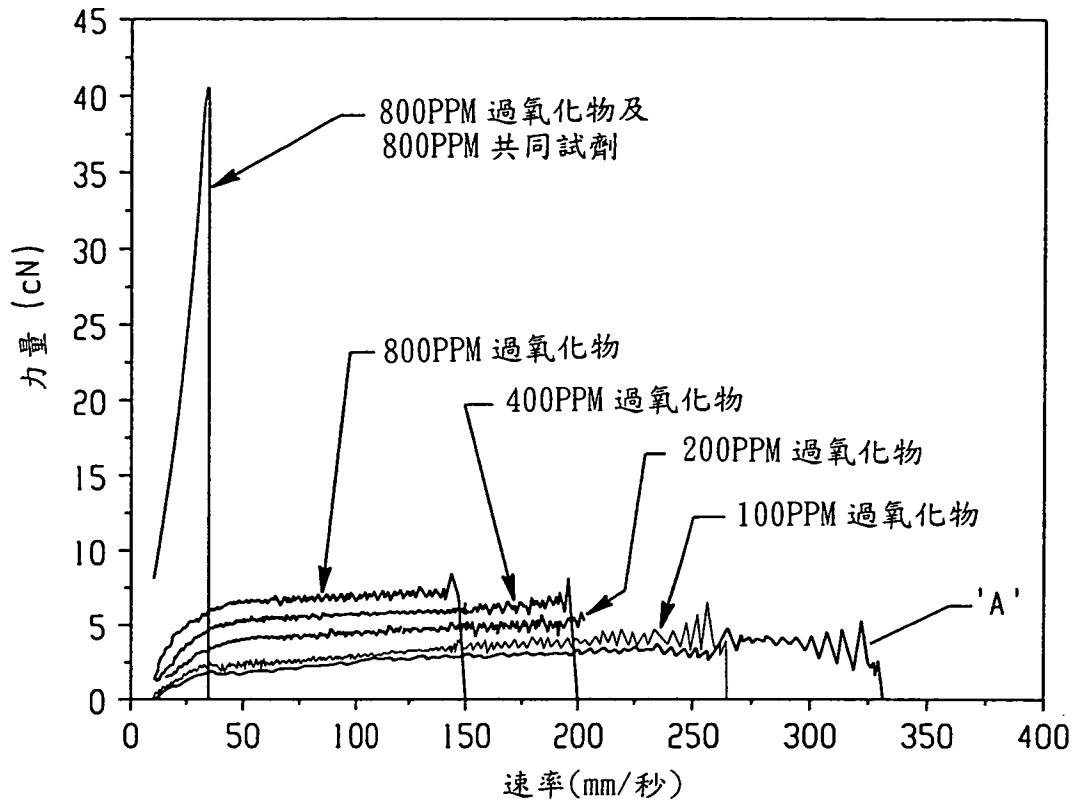


第 14 圖

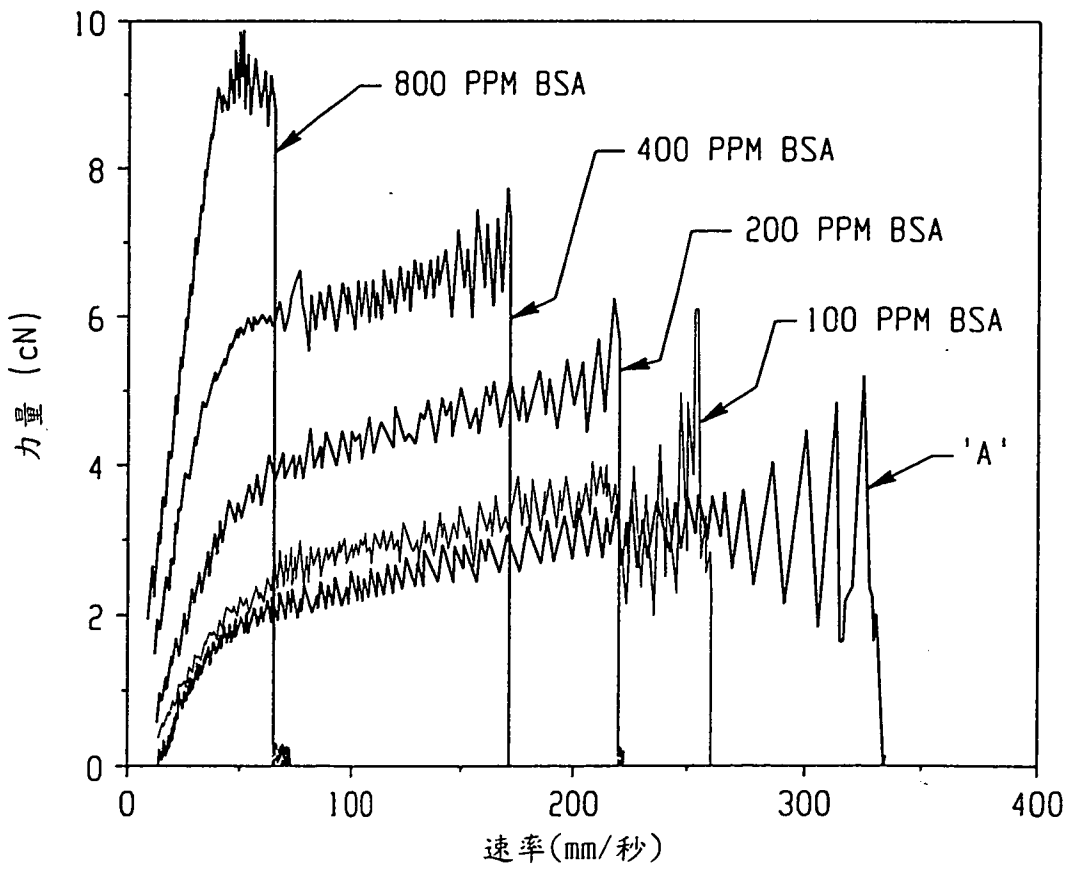


第 15 圖

16/18

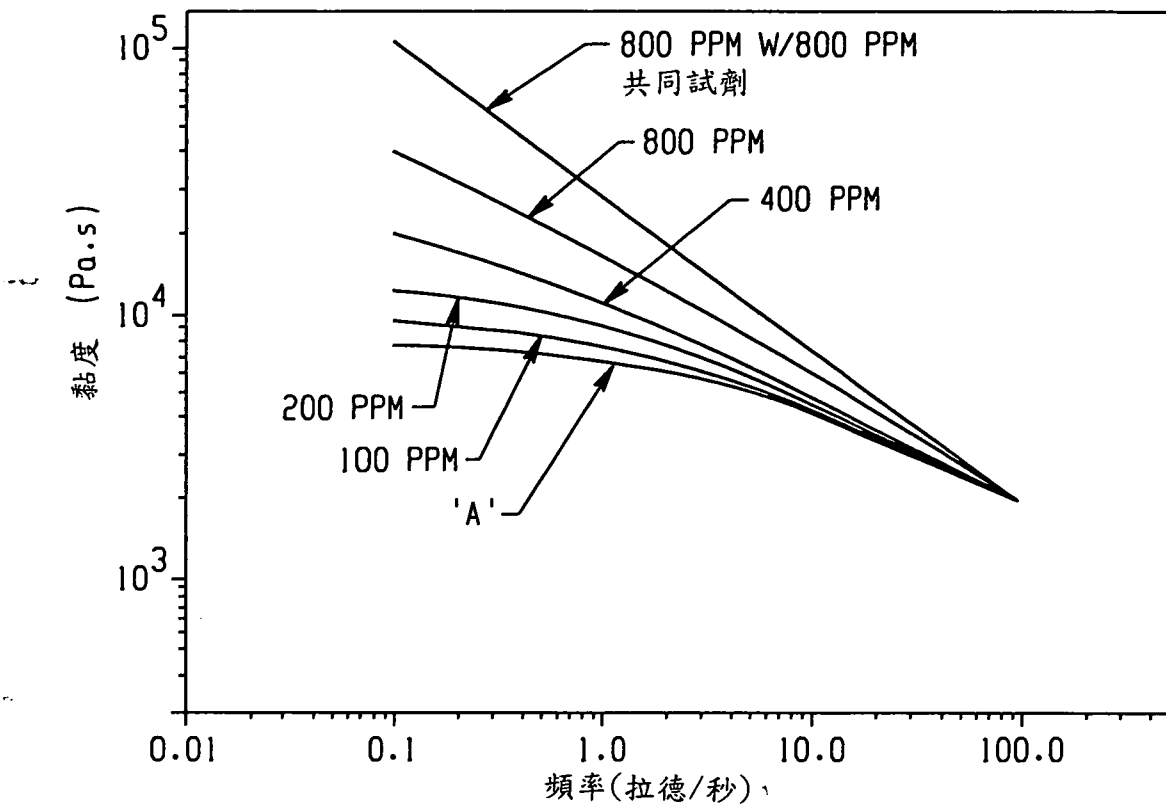


第 16 圖

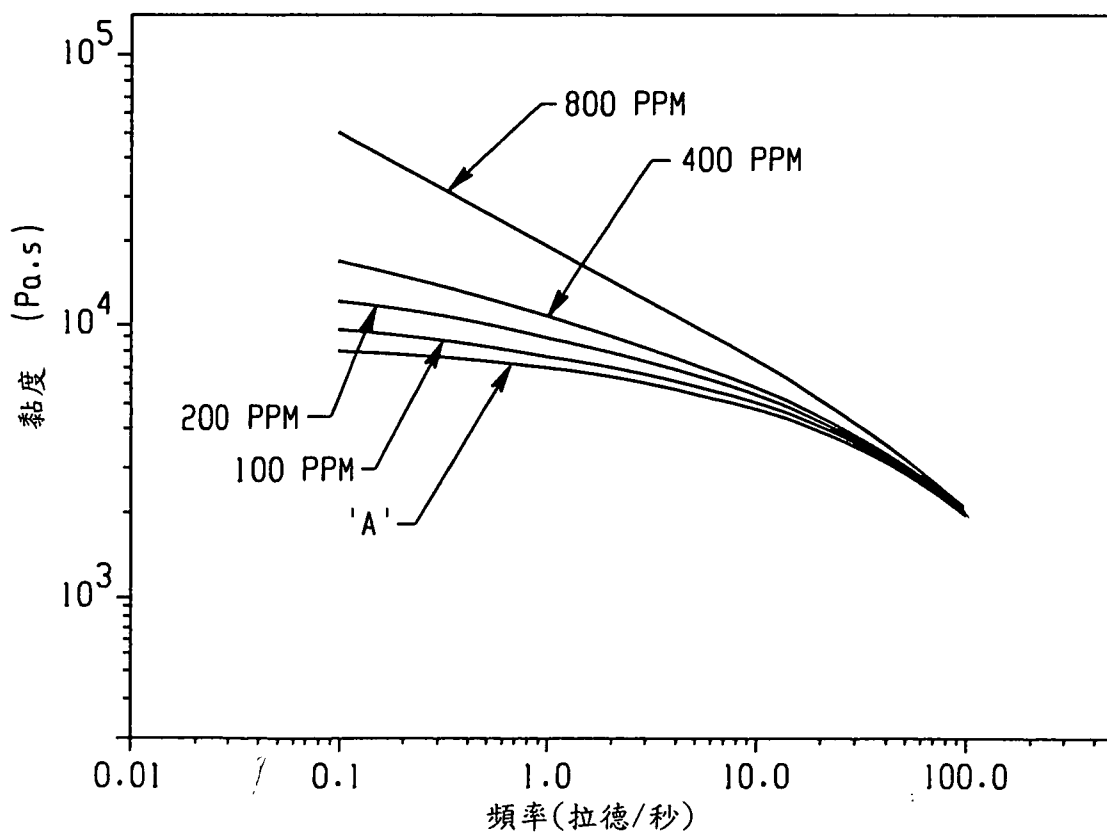


第 17 圖

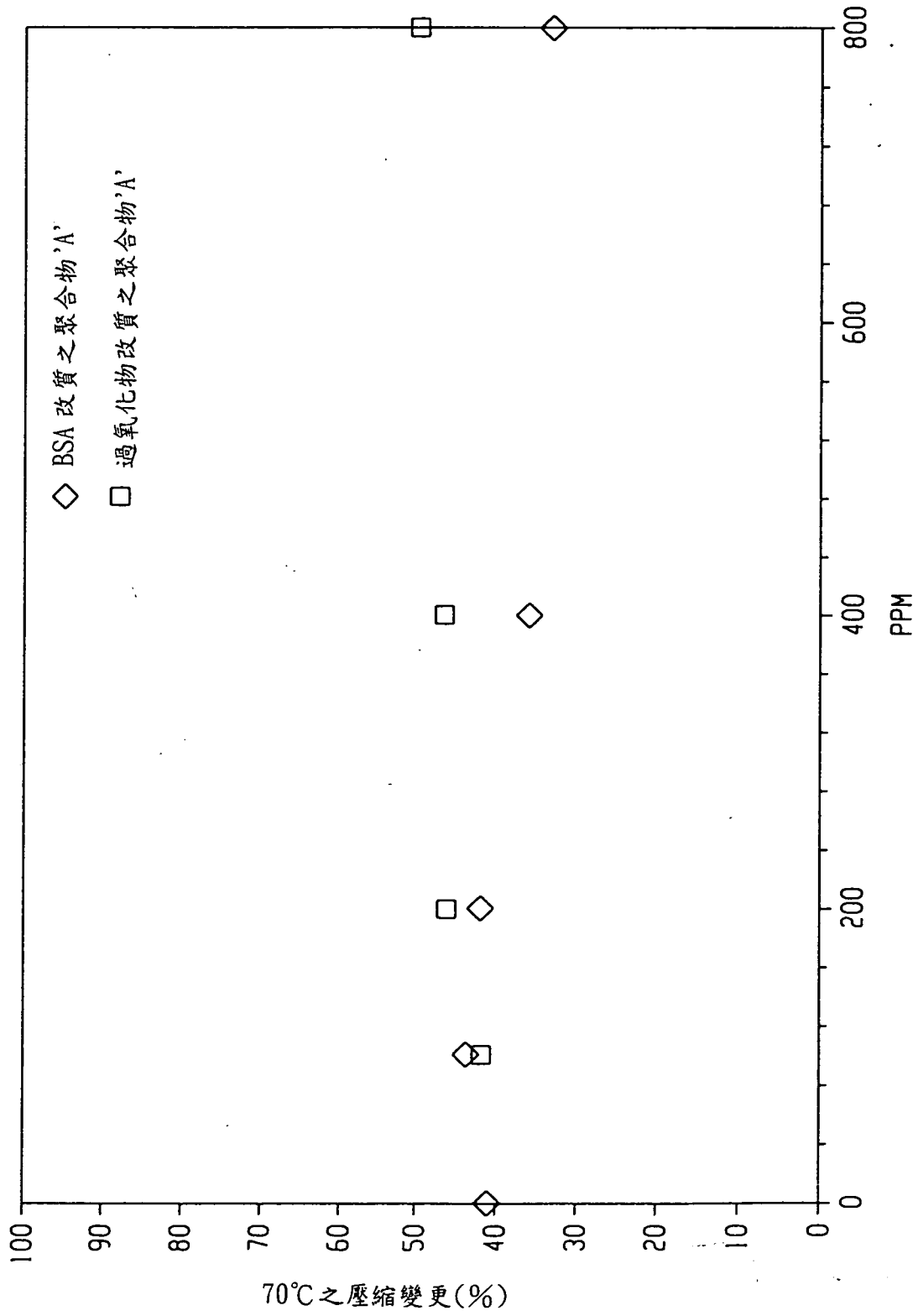
17/18



第 18 圖



第 19 圖



第 20 圖