

公告本

發明專利說明書

160年5月3日修正替換頁

(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：94108201

※申請日期：94.3.11

※IPC 分類：C08F 4/646, 297/08
297/00, 20/00
2/38

一、發明名稱：(中文/英文)

包含用於形成乙烯多嵌段共聚物之穿梭劑的催化劑組成物

CATALYST COMPOSITION COMPRISING SHUTTTLING AGENT FOR ETHYLENE MULTI-BLOCK COPOLYMER FORMATION

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 13 人)

姓名：(中文/英文)

1. 亞利歐拉 丹尼爾 J. /ARRIOLA, DANIEL J.
2. 卡納漢 愛德穆 M. /CARNAHAN, EDMUND M.
3. 張潤華 /CHEUNG, YUNWA W.
4. 戴佛利 大衛 D. /DEVORE, DAVID D.
5. 葛拉弗 大衛 D. /GRAF, DAVID D.
6. 賀斯塔 菲力普 D. /HUSTAD, PHILLIP D.
7. 庫爾曼 羅傑 L. /KUHLMAN, ROGER L.
8. 里皮杉 柯林 L. /LIPISHAN, COLIN L.
9. 波 班傑明 C. /POON, BENJAMIN C.
10. 羅夫 葛登 R. /ROOF, GORDON R.
11. 史蒂文斯 詹姆斯 C. /STEVENS, JAMES C.
12. 史崔 帕米拉 J. /STIRN, PAMELA J.
13. 溫茲爾 堤摩西 T. /WENZEL, TIMOTHY T.

國籍：(中文/英文)

- 1.-7. 9.-13. 美國 / U. S. A.
8. 加拿大 / CANADA

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、2004, 03, 17、60/553, 906

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：

一種用於形成多嵌段共聚物之組成物，該共聚物於其內含有二或更多之於化學或物理性質不同之區段或嵌段，使用此組成物之聚合反應方法，及形成之聚合物，其中，此組成物包含自混合下述而形成之混合物或反應產物：

(A)第一金屬錯合物烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二金屬錯合物烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由該催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑。

六、英文發明摘要：

A composition for use in forming a multi-block copolymer, said copolymer containing therein two or more segments or blocks differing in chemical or physical properties, a polymerization process using the same, and the resulting polymers, wherein the composition comprises the admixture or reaction product resulting from combining:

(A) a first metal complex olefin polymerization catalyst,

(B) a second metal complex olefin polymerization catalyst capable of preparing polymers differing in chemical or physical properties from the polymer prepared by catalyst (A) under equivalent polymerization conditions, and

(C) a chain shuttling agent.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- A,B.....催化劑
- 10.....活化催化劑位置A
- 12.....活性催化劑位置
- 13.....聚合物鏈
- 14.....聚合物鏈
- 18.....多嵌段共聚物
- 20.....活性催化劑位置B
- 22.....活性催化劑位置
- 23.....聚合物鏈
- 24.....聚合物鏈
- 28.....多嵌段共聚物
- C1.....鏈穿梭劑
- C2.....鏈穿梭劑

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：

對照參考資料陳述

本申請案請求美國臨時申請案60/553,906(2004年3月17日申請)之利益。為了美國專利之實施，此臨時申請案之內容在此被併入以供參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於使一或多種之單體或單體(諸如，乙烯)與一或多種共單體之混合物聚合形成具有獨特物理性質之異種共聚產物之組成物，製造此等異種共聚物之方法，及形成之聚合產物。於另一方面，本發明係有關於在需要獨特物理性質組合之應用使用此等聚合物之方法。於另一方面，本發明係有關於自此等聚合物製得之物件。本發明之聚合物包含二或更多種之造成聚合物擁有獨特物理性質之不同區域或區段(嵌段)。此等多嵌段共聚物及包含此共聚物之聚合摻合物係用於藉由模製、擠塑或其它加工處理方式製造諸如模製物件、膜材、片材及發泡物件之固體物件，且可作為黏著劑、層合物、聚合摻合物及其它最終使用之組份或成份。形成之產物被用於製造汽車之組件，諸如，輪廓、保險桿及修整零件；填裝材料；電纜絕緣，及其它應用。

【先前技術】

發明背景

長期已知含有嵌段型式結構之聚合物一般係比無規共聚物及摻合物具較優之性質。例如，苯乙烯及丁二烯之三

嵌段共聚物(SBS)及其氫化型式(SEBS)具有優異之耐熱性及彈性之組合。其它嵌段共聚物亦係此項技藝已知。一般，稱為熱塑性彈性體(TPE)之嵌段共聚物由於在相同聚合物內之連接”硬”的可結晶或玻璃質之嵌段之”軟”或彈性體嵌段區段之存在而具有所欲性質。於最高達硬區段之熔融溫度或玻璃轉移溫度之溫度時，聚合物證明係彈性體性質。於更高之溫度，聚合物變成可流動，展現熱塑性行為。製造嵌段共聚物之已知方法包含陰離子聚合反應及控制式自由基聚合反應。不幸地，此等製造嵌段共聚物之方法需要依序之單體添加及批式加工處理，且可用於此等方法之單體型式係相當受限制。例如，於苯乙烯及丁二烯之陰離子聚合形成SBS型式之嵌段共聚物，每一聚合物鏈需要化學計量含量之起始劑且形成之聚合物具有格外窄之分子量分佈， M_w/M_n ，較佳係1.0 至1.3。另外，陰離子及自由基之方法係相對較慢，造成差的加工處理經濟性。

欲以催化方式製造嵌段共聚物，即，其中對於每一催化劑或起始劑分子係製造多於一聚合物分子之方法。此外，高度期望自一般係不適用於陰離子或自由基聚合反應之烯烴單體(諸如，乙烯、丙烯，及更高之 α -烯烴)製造嵌段共聚物。於某些此等聚合物，高度期望地係某些或全部之聚合物嵌段包含諸如乙烯及共單體之共聚物之非結晶性聚合物，特別是包含乙烯及具有3(特別是4或更多)個碳原子之 α -烯烴之非結晶性無規共聚物。最後，高度期望能使用連續方法製造嵌段共聚物。

5 先前研究已表示某些均勻配位之聚合反應催化劑可用於藉由於聚合反應期間抑制鏈轉移，例如，藉由於缺乏鏈轉移劑及於足夠低之溫度進行聚合反應方法，以使藉由 β -氫化物去除或其它鏈轉移方法之鏈轉移基本上被去除，而製造具有實質上”似嵌段”之結構。於此等條件下，依序添加不同單體被認為造成具有不同單體含量之序列或區段之聚合物之形成。此等催化組成物及方法之數個例子係於Coates, Hustad及Reinartz於 Angew. Chem., Int. Ed., 41, 2236-2257 (2002)與US-A-2003/0114623中查閱。

10 不利地，此等方法需要依序之單體添加，且造成每一活性催化劑中心僅製造一聚合物鏈，此限制聚合物生產力。此外，需要相對較低之處理溫度會增加處理操作成本，使此等方法不適用於商業實施。再者，催化劑不能對於每一個別聚合物型式之形成達最佳化，因此，整個方法造成產生具有比最大效率及/或品質更少之聚合物嵌段或區段。例
15 如，某些量之過早終結聚合物之形成一般係不可避免，造成形成具較差聚合物性質之摻合物。因此，於一般操作條件下，對於依序製造之具1.5或更大之 M_w/M_n 之嵌段共聚物，形成之嵌段長度分佈係相對較不均勻，非最可能之分
20 佈。最後，依序製得之嵌段共聚物需以批式方法製造，其相對於以連續方法實行之聚合反應而言，係限制速率及增加成本。

因為此等原因，高度期望係提供一種以使用能以高催化效率操作之配位聚合反應催化劑之方法製造具明確嵌段

或區段之烯烴共聚物之方法。此外，欲提供一種其間終端嵌段之嵌入及聚合物內之嵌段序順可藉由適當選擇處理條件而影響之方法及形成之嵌段或區段共聚物。最後，欲提供一種用於製造多嵌段共聚物之連續方法。

- 5 使用某些金屬烷基化合物及其它化合物(諸如，氫)作為鏈轉移劑以間斷烯烴聚合反應之鏈長生係此項技藝已知。此外，已知使用此等化合物(特別是烷化鋁化合物)作為烯烴聚合物之清除劑或作為共催化劑。於 巨分子 (Macromolecules), 33, 9192-9199 (2000)，使用某些三烷基
- 10 化鋁化合物作為鏈轉移劑且與某些成對之二茂銻催化組成物結合使用造成含有小量之含有全同立構及無規立構鏈區段之聚合物部份之聚丙烯混合物。於 Liu 及 Rytter 之 Macromolecular Rapid Comm., 22, 952-956 (2001) 及 Bruaseth 與 Rytter 之 Macromolecules, 36, 3026-3034 (2003)，
- 15 乙烯及 1-己烯之混合物係藉由含有三甲基鋁鏈轉移劑之相似催化組成物聚合。於後者之參考文獻，作者綜述習知技藝係以下列方式研究(某些引述文獻被省略)：

“具已知聚合反應行為之二種茂金屬之混合可用以控制聚合物微結構。數種研究已藉由混合二種茂金屬而實施

20 乙烯聚合反應。一般觀察係藉由混合個別產生具不同 Mw 之聚乙烯之催化劑，具較廣且於某些情況係雙峰型 MWD 之聚乙烯可被獲得。Soarse 及 Kim (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) 發展一種用以測試藉由雙單一位置催化劑製得之聚合物之 MWD 雙峰性之標準，例如，

支撐於矽石上之 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ 及 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/$
CGC 混合物(受限幾何催化劑)之 乙烯/1-己烯 共聚合反應。
Heiland 及 Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992))
研究於 乙烯及 1-丁烯 之共聚合反應中之 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 及 鈐
5 相似物之混合物。

此等研究未含有此二不同位置間之交互作用(例如, 藉由
由任一位置處之終端鏈之重新吸附)之任何指示。但是, 此
等報導已討論 丙烯 之聚合反應。Chien 等人 (J. Polym. Sci.,
Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30,
10 3447-3458 (1997)) 研究藉由均質之二元二茂鈷催化劑之丙
烯聚合反應。全同立構聚丙烯(i-PP)、無規立構聚丙烯(a-PP)
及立體嵌段部份(iPP-b-a-PP)之摻合物係以包含具作為共催
化劑 硼酸鹽 及 TIBA 之全同特定性及無規特定性先質之二
元系統獲得。藉由使用全同特定性及間同特定性二茂鈷之
15 二元混合物, 全同立構聚丙烯(i-PP)、間同立構聚丙烯(s-PP)
及立體嵌段部份(iPP-b-s-PP)之摻合物可被獲得。用以形成
立體嵌段部份之機構被提議包含此二不同催化劑位置間之
增長鏈之交換。Przybyla 及 Fink (Acta Polym., 50, 77-83
(1999)) 使用支撐於相同矽石上之二種不同型式之茂金屬
20 (全同特定性及間同特定性)用於 丙烯 之聚合反應。其報導,
以特定型式之矽石撐體, 催化劑系統中之活性物種間之鏈
轉, 且立體嵌段 PP 被獲得。Lieber 及 Brintzinger (Macromol.
3, 9192-9199 (2000)) 已提議如何發生使生長之聚合物鏈從
一型式之茂金屬轉移至另一者之更詳細解釋。其研究藉由

二不同之柄型-二茂鈳之催化劑混合物之丙烯聚合反應。不同催化劑先個別研究有關於其對以烷基鋁活化劑之烷基聚合物交換之趨勢，然後，成對地對於其製造具立體嵌段結構之聚合物之能力。其報導藉由具不同立體選擇性之二茂鈳催化劑之混合物形成立體嵌段聚合物係需依靠Zr催化劑中心及共催化劑之Al中心間之有效聚合物交換。

然後，Brusath及Rytte揭示其本身觀察使使用成對之二茂鈳催化劑聚合乙烯/1-己烯之混合物，且報導使用甲基鋁烷共催化劑影響雙位置催化劑對於聚合反應活性、共單體之併納及聚合物微結構之作用。

前述結果之分析顯示Rytter及合作者可能無法利用催化劑、共催化劑及第三組份(其能使聚合物鏈自鏈轉移劑重新吸附於二活性催化位置上，即，雙向重新吸附)之混合物。雖然指示於三甲基鋁存在之鏈終結可能對於自併納最少共單體之催化劑形成之聚合物發生，且其後指示與更開放之催化位置之聚合物交換及其後之持續聚合反應可能發生，但於此參考文獻中似乎缺乏聚合物配位子逆流之證據。事實上，稍後之書信中，Rytter等人於Polymer, 45, 7853-7861 (2004)，報導於較早之實驗中實際上未發生催化劑位置間之鏈轉移。相似之聚合反應係於WO98/34970中報導。

於美國專利第6,380,341及6,169,151號案，使用“流動性”茂金屬催化劑，即能於二具有不同聚合反應特性(諸如，不同反應性比例)之立體異構形式間較輕易轉化之茂金

屬，被認為造成製造具有“嵌段狀”結構之烯烴共聚物。不利地，此等茂金屬之個別立體異構物一般係無法於聚合物形成性質間擁有重大差異，且係不能，例如，自特定單體混合物於固定式反應條件下形成高結晶性及非結晶性之嵌段共聚物區段。再者，因為催化劑之此二“流動性”形式之相對比例不能被改變，因此不能使用“流動性”催化劑改變聚合物嵌段組成或個別嵌段之比例。最後，習知技藝用於烯烴嵌段共聚合反應之方法不能輕易地控制各種不同聚合物嵌段之序列，特別是控制多嵌段共聚物之終結嵌段或區段之性質。對於某些應用，所欲地係產生具有為高度結晶性，經官能化或更易被官能，或擁有其它不同性質之終端嵌段之聚合物。例如，認為其間終端區段或嵌段係結晶性或玻璃性之聚合物擁有改良之耐磨耗性及熱性質(諸如，抗張強度、彈性回復及壓縮變定。此外，其間具有非結晶性質之嵌段係於內部或主要連接於結晶性或玻璃性嵌段之間之聚合物具有改良之彈性體性質，諸如，改良之回縮力及回復性，特別是於升高溫度時。

於 JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson 等人探討“經催化之活聚合反應”對分子量分佈之作用。作者係以此方式定義經催化之活聚合反應：

“...若鏈轉移至鋁構成唯一之轉移機構且過渡金屬及鋁中心間之生長聚合物鏈之交換係非常快速且係可逆時，聚合物鏈似乎會於鋁中心上生長。此可合理地描述為於鋁上之經催化之鏈生長反應....此型式之鏈生長反應之吸引人

之證明係Poisson之產物分子量分佈，其係與Schulz-Flory分佈(此係當 β -h轉移伴隨鏈增長時引起)相反。

作者報導使用與 ZnEt_2 、 ZnMe_2 ，或 $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ 結合之含鐵催化劑之乙烯之經催化活之同聚合反應之結果。鋁、硼、錫、鋰、鎂及鉛之同配位烷基物不會誘發經催化之鏈生長。使用 GaMe_3 作為共催化劑造成製造具有窄分子量分佈之聚合物。但是，於分析依時間而定之產物分佈後，作者結論此反應”不是簡單之經催化之鏈生長反應”。此參考文獻未揭示使用二或更多種之催化劑且與鏈穿梭劑結合而製造多嵌段共聚物。使用單一催化劑之相似方法已描述於美國專利第5,210,338, 5,276,220及6,444,867號案。

較早之工作者聲稱已於呈串聯配置之多數個反應器中使用單一之齊格勒那塔(Ziegler-Natta)型催化劑形成嵌段共聚物，見，例如，美國專利第3,970,719及4,039,632號案。另外之以齊格特那塔為主之方法及聚合物係揭示於美國專利第4,971,936; 5,089,573; 5,118,767; 5,118,768; 5,134,209; 5,229,477; 5,270,276; 5,270,410; 5,294,581; 5,543,458; 5,550,194; 及 5,693,713 號案與 EP-A-470,171 及 EP-A-500,530。

即使藉由前述研究而達成進步，於此技藝仍需一種能以高產率及選擇率製造嵌段狀之共聚物(特別是多嵌段共聚物，且最特別係線性多嵌段共聚物)之聚合反應方法。再者，所欲地係提供一種藉由使用穿梭劑製造二或更多種烯烴單體(諸如，乙烯及一或多種共單體)之多嵌段共聚物(特

別是線性多嵌段共聚物)之改良方法。此外，欲提供能製造具有相對較窄分子量分佈之多嵌段共聚物(特別是線性多嵌段共聚物)之此一改良式方法。進一步期望提供一種製造具有多於二區段或嵌段之共聚物之改良式方法。再者，欲
5 提供一種能製造此等多嵌段共聚物之催化劑及鏈穿梭劑之鑑別混合物。再者，欲提供一種個別控制各種聚合物嵌段順序之方法，特別是一種自單一烯烴試劑製造含有具高結晶性及/或官能性之終端嵌段之烯烴嵌段共聚物之方法。
最後，欲提供一種以連續方法且無需依序添加二或更多種
10 單體而製造前述所欲聚合物產物之任意者之改良式方法。高度期望，此方法能個別地控制所用之穿梭劑及/或催化劑之量及/或性質。

【發明內容】

發明概要

15 依據本發明，現提供一種用於可加成聚合之單體(較佳係二或更多種之可加成聚合之單體，特別是乙烯及至少一可共聚合之共單體)之聚合反應形成區段式共聚物(多嵌段共聚物)之組成物，該共聚物於其間含有二或更多(較佳係三或更多)之於一或多種之於此間進一步揭露之化學或物理
20 性質係不同之區段或嵌段，此組成物包含自混合下述而形成之混合物或反應產物：

(A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得

之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑；且

較佳地，此混合物或反應產物係自混合下述而形成：

5 (A)第一烯烴聚合反應催化劑，其具有高共單體併納指數，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其具有比催化劑(A)之共單體併納指數少95%(較佳係少90%，更佳係少25%，且最佳係少10%)之共單體併納指數，及

(C)鏈穿梭劑。

10 於本發明之另一實施例，提供一種選擇能製造依據本發明之多嵌段共聚物之催化劑(A)及(B)與鏈穿梭劑(C)之混合物，特別地，此等共聚物包含聚合型式之乙烯。

於本發明之另一實施例，提供一種製造區段式共聚物之方法，特別地，此共聚物包含乙烯及選擇性之一或多種
15 可加成聚合之單體(非乙烯)，該方法包含於加成聚合反應條件下使乙烯及選擇性之一或多種非乙烯之可加成聚合之單體與包含下述之組成物接觸：

自混合下述而形成之混合物或反應產物：

20 (A)第一烯烴聚合反應催化劑，其具有高共單體併納指數，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其具有比催化劑(A)之共單體併納指數少90%(較佳係少50%，最佳係少5%)之共單體併納指數，及

(C)鏈穿梭劑。

較佳地，前述方法係採用連續溶液方法型式，使用不能相互轉化之多種催化劑形成二或多種單體(更特別係乙烯及C₃₋₂₀烯烴或環烯烴，且最特別是乙烯及C₄₋₂₀α-烯烴)嵌段共聚物，特別是多嵌段共聚物，較佳係線性之多嵌段共聚物。即，此等催化劑於化學上係不同。於連續溶液聚合反應條件下，此方法理想地適於以高單體轉化率使單體混合物聚合。於此等聚合反應條件下，相較於鏈生長，自鏈穿梭劑至催化劑之穿梭變有利，且依據本發明之多嵌段共聚物(特別是線性多嵌段共聚物)係以高效率形成。

10 於本發明之另一實施例，提供一種區段式共聚物(多嵌段共聚物)，特別是包含聚合型式之乙烯之此一共聚物，該共聚物於其內含有二或更多(較佳係三或更多)之於共單體含量或密度或其它化學或物理性質係不同之區段。高度較佳地，此共聚物擁有少於3.0(較佳係少於2.8)之分子量分佈
15 (Mw/Mn)。

於本發明之另一實施例，提供前述區段或多嵌段之共聚物之官能化衍生物。

於本發明之另一實施例，提供一種聚合混合物，其係包含：(1)有機或無機之聚合物，較佳係乙烯或丙烯之同聚物及/或乙烯或丙烯及可共聚合之共單體之共聚物，及(2)
20 依據本發明或依據本發明方法製得之多嵌段共聚物。於所欲之實施例，組份(1)係包含高密度聚乙烯或全同立構聚丙烯之基質聚合物，且組份(2)係彈性體多嵌段共聚物。於較佳實施例，組份(2)包含於組份(1)及(2)化合期間形成之基質

聚合物之吸著物。

圖式簡單說明

第1圖係圖示涉及二催化劑位置之聚合物鏈穿梭之方法。

5 第2圖顯示實施例1-19、比較聚合物A-F及傳統乙烯/辛烯共聚物之為DSC融熔焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。

第3-27圖係實施例1-19及比較聚合物A-F之DSC加熱區線及相對應CRYSTAF報導，包含高峰溫度指定及相對應於
10 個別高峰溫度之面積之重量分率積分。

第28圖係低解析顯微照相，其顯示各種比較聚合物與使用各種不同含量之依據本發明之鏈穿梭劑製得之聚合物之結晶結構。

第29圖係高解析顯微照相，其顯示比較之乙烯/1-辛烯
15 共聚物與依據本發明製得之三種多嵌段共聚物之形態。

第30圖描述自實施例17之聚合物製得之樣品之300%應變週期之行為。

第31圖描述於21°C及40°C自實施例11及比較例G之聚合物之交聯纖維之應力鬆弛。

20 第32及33圖係個別於實施例27及28進行之聚合反應產量之函數之聚合物數平均分子量(Mn)之作圖。

第34圖係本發明之多嵌段乙烯/1-辛烯共聚物(直線)及典型上傳統乙烯/1-辛烯共聚物(曲線)之高峰熔融溫度對密度之作圖。

第35圖係比較之乙烯/1-辛烯及丙烯/乙烯之共聚物及以不同量之鏈穿梭劑製得之本發明之二乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物之為溫度之函數之貯存模量之作圖。

第36-49圖係個別為實施例29-33及比較例M-P之聚合物之DSC加熱曲線及相對應之CRYSTAF報告，包含高峰溫度指定及相對應於個別高峰溫度之面積之重量分率積分。

第50圖顯示實施例29-33之聚合物、比較聚合物M-P及傳統乙烯/辛烯共聚物之為DSC熔融焓之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。第51-53圖係個別相對應於第13表之樣品a、b及d之經衝擊改質之全同立構聚丙烯之射出成型板材之切片樣品之原子力顯微圖像。

第54圖係實施例5之聚合物及比較聚合物E及F之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對TREF洗提溫度之作圖。

第55圖係實施例5之聚合物及比較例F之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對TREF洗提溫度之作圖。

【實施方式】

本發明詳細說明

此間所有關於元素週期表者需指CRC Press, Inc., 2003出版及具版權之元素週期表。再者，任何述及族數者應係使用IUPAC系統訂族數之元素週期表中所反映之族數。除非相反指示，於內容中暗含，或此項技藝慣用外，所有份數及百分率係以重量為基準。為了美國專利實施，此間述

及之任何專利案、專利申請案或公告案之內容在此被全部併入以供參考之用(或其相等之美國版本亦被併入以供參考之用)，特別是有關於合成技術、定義(至與此間提供之任何界定不一致之程度)及此項技藝之一般知識之揭示內容。

5 “包含”一辭及其衍生用辭非欲用以排除任何額外之組份、步驟或程序之存在，無論其是否在此間被揭露。為避免任何疑問，除非相反指示外，在此經由使用”包含”一辭請求之所有組成物可包含任何額外之添加劑、輔助劑或化合物，無論係聚合物或其它。相反地，“基本上由...組成”
10 一辭係自任何其後描述之範圍排除任何其它之組份、步驟或程序，除非此等對於操作係不重要。“由...組成”一辭排除任何未被特別描述或列示之組份、步驟或程序。“或”一辭除其它表示外係指個別與以任何混合之列示成員。

“聚合物”一辭，係包含傳統之同聚物，即，自單一種
15 單體製得之均一聚合物，及共聚物(於與此所指之異種共聚物係可相互交換)，意指藉由至少二種單體反應製得或另外係其內含有化學上差異之區段或嵌段(即使自單一種單體形成)之聚合物。更特別地，“聚乙烯”一辭包含乙烯之同聚物及乙烯與一或多種 C_{3-8} α -烯經之共聚物，其中，乙烯包含
20 至少50莫耳%。“結晶”一辭若被使用時係指藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測量時擁有第一級之轉移或結晶熔點(T_m)。此用辭可與“半結晶”一辭相互交換使用。“非結晶”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點之聚合物。

“多嵌段共聚物”或“區段式共聚物”一辭係指包含較佳係以線性方式接合之二或更多之化學上不同之區域或區段(稱為“嵌段”)之聚合物，即，包含以聚合化之乙烯官能性端部與端部接合(而非以側向或接枝方式)之化學上不同之區

5 元之聚合物。於較佳實施例，此等嵌段於併納於其它之共單體之含量或型式、密度、結晶量、歸因於此等組成物之聚合物之結晶尺寸、立構規整度之型式或程度(全同立構或間同立構)、區域規則性或區域不規則性、分支量(包含長鏈分枝或超分枝、均一性或任何其它化學或物理性質係不

10 同。與習知技藝之嵌段共聚物(包含藉由依序添加單體、流動式催化劑或陰離子聚合反應技術製得之共聚物)相比，本發明之共聚物之特徵係在於二聚合物之多分散度(PDI或Mw/Mn)、嵌段長度分佈，及/或嵌段數分佈之獨特分佈，其於較佳實施例，係由於與多種催化劑結合之穿梭劑作用

15 之故。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(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)之PDI。當以批式或半批式方法製造時，聚合物所欲地係擁有1.0至2.9(較佳係1.3至2.5，更佳係1.4至2.0，且最佳係1.4至1.8)之PDI。

20 因為自二或更多種單體形成之個別之可區別的區段或嵌段被結合成單一聚合物鏈，聚合物不能使用標準之選擇性萃取技術完全分級。例如，含有相對係結晶性之區域(高密度區段)及相對係非結晶性之區域(較低密度之區段)之聚合物不能使用不同溶劑而選擇性地萃取或分級。於較佳實

施例，可使用二烷基醚或烷溶劑萃取之聚合物之量係少於總聚合物重量之10%，較佳係少於7%，更佳係少於5%，且最佳係少於2%。

此外，本發明之多嵌段共聚物所欲地係擁有符合 Schutz-Flory分佈之PDI，而非Poisson分佈。使用本發明聚合反應方法造成具有多分散性之嵌段分佈與多分散性之嵌段尺寸分佈之產物。此最終係形成具有改良且可區別之物理性質之聚合產物。多分散性嵌段分佈之理論性益處係先前於 Potemkin, Physical Review E (1998) 57(6), 第 6902-6912頁及 Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107(21), 第 9234-9238頁塑造及探討。

於另外實施例，本發明之聚合物(特別是以連續溶液聚合反應器製得者)擁有最可能之嵌段長度分佈。依據本發明之最佳聚合物係含有4或更多之嵌段或區段(包含終端嵌段)之多嵌段共聚物。

形成聚合物之下列數學式處理係以理論性衍生之參數為基準，其係被認為可應用於本發明，且證明，特別係於穩定態之連續式充分混合之混合器，使用2或更多之催化劑製得之形成聚合物之嵌段長度每一者係遵循自下列方式衍生之最可能分佈，其中， p_i 係自催化劑 i 之關於嵌段序列之增長可能率。此理論性處理係以此項技藝所知且用於預測聚合反應動力學對分子結構之作用之標準假設及方法為主，包含使用不受鏈或嵌段長度影響之質量作用反應速率表示。此等方法先前已揭示於 W. H. Ray之 J. Macromol. Sci.,

Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972)及A. E. Hamielec與J. F. MacGregor之”聚合物反應工程”(“Polymer Reaction Engineering), K.H. Reichert及W. Geisler編輯, Hanser, Munich, 1983。此外, 假設藉由相同催化劑形成之相鄰序列形成單一嵌段。對於催化劑*i*, 長度*n*之序列之分率係以 $X_i[n]$ 表示, 其中, *n*係1至無限大, 其係表示此嵌段內之單體單元之數量。

$$X_i[n] = (1-p_i) p_i^{(n-1)} \quad \text{嵌段長度之最可能分佈}$$

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \quad \text{數平均嵌段長度}$$

10 每一催化劑具有一增長可能率(p_i)且形成具有獨特平均嵌段長度及分佈之聚合物區段。於最佳實施例, 增長之可能率係定義為:

$$\text{對於每一催化劑 } i=\{1,2,\dots\} \text{ 之 } p_i =$$

$$\frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}, \quad \text{其中}$$

15 $R_p[i]$ = 藉由催化劑*i*之單體消耗速率, (莫耳/公升),
 $R_t[i]$ = 催化劑*i*之鏈轉移及終結之總速率, (莫耳/公升),
 $R_s[i]$ = 以潛伏聚合物穿梭至其它催化劑之速率, (莫耳/公升), 且

$$[C_i] = \text{催化劑 } i \text{ 之濃度 (莫耳/公升)}。$$

20 潛伏聚合物鏈係指附接至CSA之聚合物鏈。

整體之單體消耗或聚合物增長率, $R_p[i]$, 係使用表觀速率常數, \bar{k}_{pi} , 乘以總單體濃度, $[M]$, 而定義, 其係如

下所示：

$$R_p[i] = \theta \overline{k_{pi}} [M][C_i]$$

總鏈轉移速率係以如下表示，包含鏈轉移至氫(H₂)之值，β氫化物去除，及鏈轉移至鏈穿梭劑(CSA)。反應器滯留時間係以θ表示，且每一具下標之k值係速率常數。

$$R_t[i] = \theta k_{H_2i}[H_2][C_i] + \theta k_{\beta i}[C_i] + \theta k_{ai}[CSA][C_i]$$

對於雙催化劑系統，催化劑1及2間之聚合物鏈穿梭速率係如下所示：

$$R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1}[CSA] \theta k_{a2}[C_1][C_2]$$

若多於2種之催化劑被使用，則造成R_s[i]之理論關係式中增加之項數及複雜性，但形成之嵌段長度分佈係最可能之最終結論未受影響。

於此間關於化學化合物使用時，除非特別指示外，單數係包含所有異構物型式，且反之亦是(例如，“己烷”包含個別或集體之己烷所有異構物)。“化合物”及“錯合物”等辭在此係交換使用以指有機、無機及有機金屬之化合物。“原子”一辭係指元素之最小成份，而無論離子態，即，無論是否其載負電荷或部份之電荷或鍵結至另一原子。“雜原子”一辭係指非碳或氫之原子。較佳之雜原子包含：F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se及Ge。

“煙基”一辭係指僅含有氫及碳原子之單價取代基，包含分枝或未分枝、飽和或不飽和、環狀、多環或非環狀之種。例子包含烷基、環烷基、烯基、二烯基、環烯基、環二烯基、芳基及炔基。“經取代之煙基”係指以一或多個非

5 烴基取代基取代之烴基。“含雜原子之烴基”或“雜烴基”等辭係指間至少一非氫或碳之原子係與一或多個碳原子及一或多個氫原子一起存在之單價基。“雜碳基”一辭係指含有一或多個碳原子及一或多個雜原子且無氫原子之基。碳原子及任何雜原子間之鍵結與任二雜原子間之鍵結可為單一或多共價鍵，或配位或其它捐助型鍵。因此，以雜環烷基、芳基取代之雜環雜環烷基、雜芳基、以烷基取代之雜芳基、烷氧基、芳氧基、二烴基硼烷基、二烴基磷基、二烴基胺基、三烴基矽烷基、烴基硫基或烴基硒基取代之烷基係於
 10 雜烷基一辭之範圍內。適當雜烷基之例子包含氫基甲基、苯甲醯基甲基、(2-吡啶基)甲基，及三氟甲基。

於此使用時，“芳香族”一辭係指含有 $(4\delta+2)$ 個 π -電子之多原子之環狀共軛環系統，其中， δ 係大於或等於 1 之整數。於此關於含有二或更多之多原子環狀環之環系統而使用“熔合”一辭係意指關於其至少二環，至少一對之相鄰原子係包含於二環內。“芳基”一辭係指單價芳香族取代基，其可為單一芳香族環或熔合在一起、共價鍵結或連接至共同基(諸如，甲撐基或乙撐基部份)之多個芳香族環。芳香族環之例子包含苯基、萘基、蔥基及聯苯基等。
 15

20 “經取代之芳基”係指其間一或多個與任何碳鍵結之氫原子係以一或多個官能基(諸如，烷基、經取代之烷基、環烷基、經取代之環烷基、雜環烷基、經取代之雜環烷基、鹵素、烷基鹵基(例如， CF_3)、羥基、胺基、磷基、烷氧基、胺基、硫基、硝基，及被融合至芳香族環，共價鍵結或鍵

結至共同之基(諸如, 甲撐基或乙撐基部份)之飽和及未飽和之環狀烴)替代之芳基。共同鍵結之基亦可為於苯醯苯中之羰基或於二苯基醚之氧或二苯基胺之氮。

“共單體併納指數”一辭係指於代表性之乙烯/共單體聚合反應條件下, 於缺乏其它聚合反應催化劑中, 理想中係於穩定狀態之連續溶液聚合反應條件下, 於100°C, 4.5 Mpa 乙烯壓力(反應器壓力)時之烴稀釋劑中, 大於92% (較佳係大於95%)之乙烯轉化率, 及大於0.01%之共單體轉化率, 藉由考量中之催化劑製得之共聚物內併納之共單體之百分率。選擇於共單體併納指數具有最大差異之金屬錯合物或催化劑組成物造成於嵌段或區段性質(諸如, 密度)具最大差異之自二或更多種單體而成之共聚物。

於某些情況中, 共單體併納指數可直接, 例如, 藉由使用NMR光譜技術測定。但是, 一般, 共單體併納之任何差異需被間接地測定。對於自多種單體形成之聚合物, 此可藉由各種以單體反應性基礎之技術完成。

對於藉由特定催化劑製造之共聚物, 共聚物中之共單體及單體之相對量及共聚物之組成係藉由共單體及單體之相對反應速率測定。以數學式而言, 共單體對單體之莫耳比例係:

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{共單體}]}{[\text{單體}]} \right)_{\text{聚合物}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

在此, R_{p2} 及 R_{p1} 個別係共單體及單體之聚合反應速率, 且 F_2 及 F_1 係共聚物中每一者之莫耳分率。因為

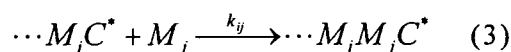
$F_1 + F_2 = 1$ ，吾等將此方程式重新排列成

$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

共單體及單體之個別聚合反應速率典型上係溫度、催化劑及單體/共單體濃度之錯合式函數。於此限制，當反應介質中之共單體濃度降至0， R_{p2} 降至0， F_2 變成0，且聚合物由純單體組成。於反應器中無單體之限制情況， R_{p1} 變成0，且 F_2 係1(若共單體可單獨聚合)。

對於大部份非均質催化劑，反應器中之共單體對單體之比例主要係決定依據終端共聚合反應模式或倒數第二共聚合反應模式而測定之聚合物組成。

對於其間嵌入之上一單體之性質指揮其後單體嵌入之速率之無規共單體，終端共聚合反應模式被使用。於此模式，嵌式反應係如下型式：



其中 C^* 表示催化劑， M_i 表示單體 i ，且 k_{ij} 係具有如下速率方程式之速率常數

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

反應介質中之共單體莫耳分率 ($i=2$) 係以如下方程式界定：

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

共單體組成物之簡化方程式可如 George Odian 之聚合反應原理 (Principles of Polymerization), 第2版，John Wiley

and Sons, 1970所揭示衍生，其係如下所示：

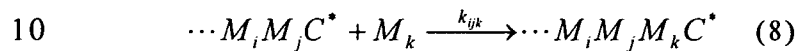
$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

由此方程式，聚合物中之共單體莫耳分率僅依反應介質中之共單體莫耳分率及二以嵌入速率常數定義之依溫度

5 而定之反應速率而定：

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

另外，於倒數第二共聚合反應模式，於生長之聚合物鏈中嵌入之上二單體指揮其後單體嵌入之速率。聚合反應係如下型式



且個別速率方程式係：

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9)$$

共單體含量可以如下計算(再次係揭示於George Odian, Supra.)：

$$15 \quad \frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

其中，X如下定義：

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

且反應性比例係定義為：

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12)$$

對於此模式，聚合物之組成亦係依溫度而定之反應性比例及反應器內之共單體莫耳分率之函數。此於逆共單體或單體嵌入會發生或於多於二種單體之異種共聚合反應之
5 情況時亦真。

用於前述模式之反應性比例可使用已知之理論性技術預測或自實際聚合反應速率以實驗衍生。適當之理論性技術係揭示於，例如，B. G. Kyle之化學及方法之熱力學 (*Chemical and Process Thermodynamics*), 第三版，
10 Prentice-Hall, 1999及Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, 化學工程科學(*Chemical Engineering Science*), 1972, 第1197-1203頁。可購得之軟體程式可用以輔助自實驗衍生之數據衍生出反應性比例。此軟體之一例子係 *Aspen Plus* from Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park,
15 Cambridge, MA 02141-2201 USA。

以前述理論性考量為基礎，本發明可另外描述為用於二或更多種可加成聚合之單體(特別是乙烯及至少一可共聚合之共單體)之聚合反應形成高分子量之區段式共聚物(多嵌段共聚物)之組成物，該共聚物於其內含有二或更多種
20 (較佳係三或更多種)之於此進一步揭露之一或多種化學或物理性質係不同之區段或嵌段，此組成物包含自混合下述而形成之混合物或反應產物：

(A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

5 (C)鏈穿梭劑；且

其中：

第一烯烴聚合反應催化劑之 r_1 (r_{1A}),及

第二烯烴聚合反應催化劑之 r_1 (r_{1B})

10 被選擇以使於聚合反應條件下之 (r_{1A} / r_{1B}) 比例係0.5或更少，較佳係0.25或更少，更佳係0.125或更少，更佳係0.08或更少，最佳係0.04或更少。

15 另外，現提供一種用於聚合二或更多種可加成聚合之單體(特別是乙烯及至少一種可共聚合之共單體)形成高分子量之區段共聚物(多嵌段共聚物)之方法，較佳係溶液方法，且最佳係連續式溶液方法，該共聚物於其內含有二或更多種(較佳係三或更多種)之於此進一步揭露之一或多種化學或物理性質係不同之區段或嵌段，此方法包含於聚合反應條件下使二或更多種可加成聚合之單體(特別是乙烯及至少一種可共聚合之共單體)與包含自混合下述而形成

20 之混合物或反應產物之組成物混合之步驟：

(A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑；及

回收此聚合產物，其中：

第一烯烴聚合反應催化劑之 r_1 (r_{1A}),及

第二烯烴聚合反應催化劑之 r_1 (r_{1B})

- 5 被選擇以使於聚合反應條件下之(r_{1A} / r_{1B})比例係0.5或更少，較佳係0.25或更少，更佳係0.125或更少，更佳係0.08或更少，最佳係0.04或更少。

再者，現提供一種用於聚合二或更多種可加成聚合之單體(個別稱為單體及共單體)，特別是乙烯及至少一種可共
10 聚合之共單體而形成高分子量之區段共聚物(多嵌段共聚物)之組成物，該共聚物於其內含有二或更多種(較佳係三或更多種)之於此進一步揭露之一或多種化學或物理性質係不同之區段或嵌段，此組成物包含自混合下述而形成之混合物或反應產物：

15 (A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑；及

20 自第一烯烴聚合反應催化劑形成之共聚物之以莫耳百分率計之共單體含量(F_1)，及

自第二烯烴聚合反應催化劑形成之共聚物之以莫耳百分率計之共單體含量(F_2)，

被選擇以使聚合反應條件下之(F_1/F_2)比例係2或更多，較佳

係4或更多，更佳係10或更多，更佳係15或更多，且最佳係20或更多。

另外，現提供一種用於聚合二或更多種可加成聚合之單體(個別稱為單體及共單體)，特別是乙烯及至少一種可共
 5 聚合之共單體而形成高分子量之區段共聚物(多嵌段共聚物)之方法，較佳係溶液方法，更佳係連續式溶液方法，該共聚物於其內含有二或更多種(較佳係三或更多種)之於此進一步揭露之一或多種化學或物理性質係不同之區段或嵌段，此方法包含於聚合反應條件下混合下述之步驟：

10 (A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑；及

15 自第一烯烴聚合反應催化劑形成之共聚物之以莫耳百分率計之共單體含量(F_1)，及

自第二烯烴聚合反應催化劑形成之共聚物之以莫耳百分率計之共單體含量(F_2)，

20 被選擇以使聚合反應條件下之(F_1/F_2)比例係2或更多，較佳係4或更多，更佳係10或更多，更佳係15或更多，且最佳係20或更多，

回收此聚合產物。

單體

用於製造本發明聚合物之適當單體包含乙烯及一或多

種非乙烯之可加成聚合之單體。適當共單體之例子包含3至30(較佳係3至20)個碳原子之直鏈或分枝之 α -烯烴，諸如，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，1-己烷，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二烯，1-十四烯，1-十六烯，1-十八烯及二十烯；3至30(較佳係3至20)個碳原子之環烯烴，諸如，環戊烯，環庚烯，降冰片烯，5-甲基-2-降冰片烯，四環十二烯，及2-甲基-1,4,5,8-二甲烷基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘；二-及聚-烯烴，諸如，丁二烯，異戊間二烯，4-甲基-1,3-戊二烯，1,3-戊二烯，1,4-戊二烯，1,5-己二烯，1,4-己二烯，1,3-己二烯，1,3-辛二烯，1,4-辛二烯，1,5-辛二烯，1,6-辛二烯，1,7-辛二烯，偏乙基降冰片烯，乙烯基降冰片烯，二環戊二烯，7-甲基-1,6-辛二烯，4-偏乙基-8-甲基-1,7-壬二烯，及5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；芳香族乙烯基化合物，諸如，單或聚烷基苯乙烯(包含苯乙烯，鄰-15 甲基苯乙烯，間-甲基苯乙烯，對-甲基苯乙烯，鄰,對-二甲基苯乙烯，鄰-乙基苯乙烯，間-乙基苯乙烯及對p-乙基苯乙烯)，及含官能基之衍生物，諸如，甲氧基苯乙烯，乙氧基苯乙烯，乙烯基苯甲酸，甲基乙烯基苯甲酸，乙烯基苯甲基乙酸酯，羥基苯乙烯，鄰-氯苯乙烯，對-氯苯乙烯，二乙烯基20 苯，3-苯基丙烯，4-苯基丙烯， α -甲基苯乙烯，氯乙烯，1,2-二氯乙烯，1,2-二氯乙烯，四氯乙烯，及3,3,3-三氯-1-丙烯。

鏈穿梭劑

“穿梭劑”一辭係指於本發明組成物中使用之能於聚合反應條件下於包含於組成物中之催化劑之至少二活性催化

劑位置間造成聚合物互換之化合物或化合物之混合物。即，聚合物片斷之轉移係於一或多個活性催化劑位置來回地發生。相對於穿梭劑，“鏈轉移劑”造成聚合物鏈生長之終結，且成為生長之聚合物自催化劑一次轉移至轉移劑。

5 較佳地，穿梭劑具有0.01至100之活性比例 R_{A-B}/R_{B-A} ，更佳係0.1至10，最佳係0.5至2.0，且最高度較佳係0.8至1.2，其中， R_{A-B} 係聚合物經由穿梭劑從催化劑A活性位置轉移至催化劑B活性位置之速率，且 R_{B-A} 係逆聚合物轉移速率，即，經由穿梭劑從催化劑B活性位置起始至催化劑A活性位置

10 置之交換速率。所欲地，穿梭劑與聚合物鏈間形成之中間物係足夠安定，使鏈終結相對較稀少。所欲地，少於90%，較佳係少於75%，更佳係少於50%，且最期望係少於10%，之穿梭聚合產物於達成3個可區別之聚合物區段或嵌段前被終結。理想地，鏈穿梭速率(定義成使聚合物鏈從催化劑

15 位置轉移至鏈穿梭劑然後回到催化劑位置所需之時間)係與聚合物終結速率相等或更快，甚至比聚合物終結速率快最高達10或甚至100倍。此使聚合物嵌段以與聚合物增長相同之時間規格形成。

藉由選擇具不同共單體併納速率與不同反應性之催化劑之不同混合物，及藉由使各種穿梭劑或此等試劑之混合物與此等催化劑混合物配對，於每一共聚物具有不同密度或共單體濃度之區段、不同嵌段長度及此等區段或嵌段之不同數量之聚合物產物可被製造。例如，若穿梭劑之活性相對於一或多種催化劑之催化劑聚合物鏈增長速率係較低

20

時，較長嵌段長度之多嵌段共聚物及聚合摻合物可被獲得。相反地，若穿梭作用相對於聚合物鏈增長係極快時，具有更無規之鏈結構及較短嵌段長度之共聚物被獲得。格外快速之穿梭劑可產生具有實質上無規之共聚物性質之多嵌段共聚物。藉由適當選擇催化劑混合物及穿梭劑，相對較純之嵌段共聚物、含有相對較大聚合物區段或嵌段之共聚物，及/或前述與各種不同之乙烯同聚物及/或共聚物而成之摻合物可被獲得。

包含催化劑A、催化劑B及鏈穿梭劑之適當組成物可藉由下列之特別適用於以共單體併納為主之嵌段辨別之多步驟程序而對本發明作選擇。

I. 一或多種之可加成聚合，較佳係烯烴單體係使用包含可能催化劑及可能鏈穿梭劑之混合物聚合。此聚合反應測試所欲地係使用批式或半批式反應器(即，未再次供應催化劑或穿梭劑)實施，較佳係以相對較固定之單體濃度，於溶液聚合反應條件下操作，典型上係使用1:5至1:500之催化劑對鏈穿梭劑之莫耳比例。於形成適當量之聚合物後，反應係藉由添加催化毒物終結，且聚合物性質(Mw、Mn及Mw/Mn或PDI)被測量。

II. 前述之聚合反應及聚合物測試係對數個不同反應時間重複，提供一系列之具有一產率及PDI值範圍之聚合物。

III. 證明顯著之於穿梭劑來回之聚合物轉移之催化劑/穿梭劑對之特徵係在於其間最小PDI係少於2.0，更佳係少於1.5，且最佳係少於1.3，之聚合物系列。再者，若鏈穿梭

發生，因轉化率增加，聚合物之Mn會增加，較佳係接近線性。最佳之催化劑/穿梭劑對係產生為符合具大於0.95(較佳係大於0.99)之統計精度之直線之轉化率(或聚合物產率)之函數之聚合物Mn者。

- 5 然後，步驟I-III對一或更多之另外的可能催化劑及/或推定穿梭劑對實施。

然後，依據本發明之包含催化劑A、催化劑B及一或多
種鏈穿梭劑之適當組成物被選擇，使二催化劑之每一者與
一或多種鏈穿梭劑進行鏈穿梭，且於所選之反應條件下催
10 化劑A具有比催化劑B更高之共單體併納指數(或能選擇性
地形成聚合物)。最佳地，至少一鏈穿梭劑係與催化劑A及
催化劑B進行正、反向(如於前述測試中鑑定者)之聚合物轉
移。此外，較佳係使鏈穿梭劑不會使任一催化劑之催化劑
15 量)降低(與缺乏穿梭劑之活性比較)多於60%，更佳係使催
化劑活性不會降低多於20%，且最佳地，至少一催化劑之
催化劑活性與缺乏穿梭劑之催化劑活性相比係被增加。

另外，亦可藉由於標準批式反應條件下實施一系列聚
合反應且測量形成之數平均分子量、PDI及聚合物產率或生
20 產速率而檢測所欲之催化劑/穿梭劑對。適當穿梭劑之特徵
在於降低形成之Mn，且不會使PDI明顯變寬或損失活性(降
低產率或速率)。

前述測試可輕易用於使用自動反應器及分析探針之快
速產量篩選技術，及形成具有不同區別性質之聚合物嵌

段。例如，數種可能之穿梭劑候選物可於原位藉由使各種有機金屬化合物與各種質子源及添加至使用烯烴聚合反應催化劑組成物之聚合反應之化合物或反應產物混合而預先鑑別或合成。數種聚合反應係以各種不同之穿梭劑對催化劑之莫耳比例進行。作為最低要求，適當穿梭劑係於如上所述之變化產率實驗產生少於2.0之最小PDI且同時不會顯著地不利影響催化劑活性，且較佳係如上所述般改良催化劑活性者。

不論鑑別方法，先天上，穿梭劑一辭係意指能製造現今可鑑別之多嵌段共聚物或可於此間揭露之聚合反應條件下使用之化合物。高度期望地，具有每一平均鏈之平均嵌段或區段數(以不同組成物之平均嵌段數除以聚合物之 M_n 而定義)係大於3.0(更佳係大於3.5，更佳係大於4.0)且少於25(較佳係少於15，更佳係少於10.0，最佳係少於8.0)之多嵌段共聚物被依據本發明而形成。

於此使用之適當穿梭劑包含含有至少一 C_{1-20} 烴基之1、2、12或13族之金屬化合物或錯合物，較佳係於每一烴基含有1至12個碳之以烴基取代之鋁、鎳或鋅化合物，及其與質子源之反應產物。較佳之烴基係烷基，較佳係線性或分枝之 C_{2-8} 烷基。用於本發明之最佳穿梭劑係三烷基鋁及二烷基鋅化合物，特別是三乙基鋁、三(異丙基)鋁、三(異丁基)鋁、三(正己基)鋁、三(正辛基)鋁、三乙基鎳，或二乙基鋅。另外適合之穿梭劑包含藉由使前述有機金屬化合物(較佳係三(C_{1-8})烷基鋁或二(C_{1-8})烷基鋅化合物，特別是三乙基

鋁、三(異丙基)鋁、三(異丁基)鋁、三(正己基)鋁、三(正辛基)鋁，或二乙基鋅)與少於化學計量含量之二級胺或羥基化合物(特別是雙(三甲基矽烷基)胺、第三丁基(二甲基)矽氧烷、2-羥基甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(第三丁基)酚、

5 乙基(1-萘基)胺、雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷胺)，或2,6-二苯基酚)混合而形成之反應產物或混合物。所欲地，足夠之胺或羥基試劑被使用，以使每一金屬原子留有一烴基。最所欲地用於本發明作為穿梭劑之前述混合物之主要反應產物係正辛基鋁二(雙(三甲基矽烷基)醯胺)、異丙基鋁雙(二

10 甲基(第三丁基)矽氧化物)，及正辛基鋁二(吡啶基-2-甲氧化物)、異丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)、正辛基鋁雙(2,6-二異第三丁基苯氧化物)、正辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯胺)、乙基鋁雙(第

15 三丁基二甲基矽氧化物)、乙基鋁二(雙(三甲基矽烷基)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-氮雜環庚烷醯胺)、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(第三丁基氧化物)。

20 熟習此項技藝者瞭解用於一催化劑或催化劑混合物之適當穿梭劑可能無需很好或甚至滿足與不同催化劑或催化劑混合物之使用。某些可能之穿梭劑會不利地影響一或多種催化劑之性能，且亦因此理由而係不欲被使用。因此，鏈穿梭劑之活性所欲地係與催化劑之催化活性平衡，以達

成所欲之聚合物性質。於本發明之某些實施例，最佳結果可藉由使用具有少於最大可能速率之鏈穿梭活性(以鏈轉移速率測量)之穿梭劑而獲得。

但是，一般，較佳之穿梭劑擁有最高之聚合物轉移速率及最高之轉移效率(降低之鏈終結發生率)。此等穿梭劑可以降低之濃度使用，且仍能達成所欲之穿梭度。此外，此等穿梭劑造成產生最短之可能聚合物嵌段長度。高度所欲地，具單一交換位置之鏈穿梭劑由於反應器中之聚合物之有效分子量被降低而被使用，因此，降低反應混合物之黏度，且因而降低操作費用。

催化劑

此間使用之適當催化劑包含適於製造具所欲組成及型式之聚合物之任何化合物或化合物之混合物。非均質及均質之催化劑皆可被使用。非均質催化劑之例子包含已知之齊格勒那塔型組成物，特別是支撐於第2族金屬之鹵化物或混合鹵化物及烷氧化物上之第4族金屬鹵化物，及已知之以鉻或釩為主之催化劑。但是，較佳地，為了輕易使用及於溶液中製造窄分子量聚合物區段，於此使用之催化劑係包含相對較純之有機金屬化合物或金屬錯合物(特別是以選自元素週期表第3-10族或鏷系之金屬為主之化合物或錯合物)之均質催化劑。較佳地，於此使用之任何催化劑於本發明聚合反應之條件下不會顯著不利地影響其它催化劑之性能。所欲地，無催化劑於活性在本發明聚合反應條件下降低大於25%，更佳係大於10%。

於此使用之具有高共單體併納指數之金屬錯合物(催化劑A)包含選自元素週期表第3至15族之過渡金屬之錯合物，其含有一或多個非定域化之 π -鍵結配位子或多價之路易士鹼配位子。例子包含茂金屬、半茂金屬、限制性幾何及多價之吡啶基胺，或其它多螯合鹼錯合物。此等錯物
5 一般係以化學式： $MK_kX_xZ_z$ ，或其二聚合物描述，其中，

M係選自元素週期表之第3-15族，較佳係第3-10族，更佳係第4-8族，且最佳係第4族之金屬；

K於每一情況個別係含有非定域化之 π -電子或一或多
10 個藉此使K與M鍵結之電子對之基，該K基含有最高達50個不計算氫原子之原子，選擇性地二或更多之K基可接合在一起形成橋接結構，且進一步選擇性地一或多個K基可與Z、X或Z及X鍵結；

X於每一情況個別係具有最高達40個非氫原子之單價
15 陰離子部份，選擇性地一或多個X基可鍵結在一起，藉此，形成二價或多價之陰離子基，且進一步選擇性地，一或多個X基及一或多個Z基可鍵結在一起，藉此，形成共價鍵結至M且與其配位之部份；

Z於每一情況個別係最高達50個非氫原子之中性路易
20 士鹼供體配位子，其係含有至少一對藉此使Z與M配位之未共享之電子對；

k係0至3之整數；

x係1至4之整數；

z係0至3之整數；且

$k+x$ 之和係等於M之正式氧化態。

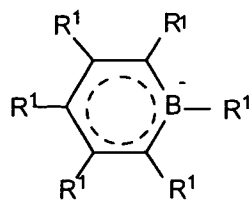
適當金屬錯合物包含含有1至3個 π -鍵結之陰離子性或中性之配位基者，其可為環狀或非環狀之非定域化之 π -鍵結之陰離子性配位基。此等 π -鍵結基之例子係共軛或非共軛、環狀或非環狀之二烯及二烯基、烯丙基、硼酸苯 (boratabenzene)基、磷雜環戊配位子(phosphole)，及芳烴基。"π-鍵結"一辭係意指配位基係藉由共享來自部份非定域化之 π -鍵之電子而與過渡金屬鍵結。

非定域化 π -鍵結基之每一原子可個別地以選自氫、鹵素、烴基、鹵烴基、以烴基取代之雜原子所組成族群之基取代，其中，雜原子係選自元素週期表第14-16族，且此等以烴基取代之雜原子基進一步以含有第15或16族雜原子之部份所取代。此外，二或更多之此等基可一起形成熔合之環系統，包含部份或完全氫化之熔合環系統，或其可與金屬形成金屬環。包含於"烴基"一辭內者係 C_{1-20} 之直鏈、分枝及環狀之烷基、 C_{6-20} 之芳香族基、以 C_{7-20} 烷基取代之芳香族基，及以 C_{7-20} 芳基取代之烷基。適當之以烴基取代之雜原子基包含硼、矽、鎳、氮、磷或氧之單、二及三取代之基，其中，每一烴基含有1至20個碳原子。例子包含N，N-二甲基胺基、吡咯烷基、三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、甲基二(第三丁基)矽烷基、三苯基錯烷基，及三甲基錯烷基。含第15或16族雜原子之部份之例子包含胺基、膦基、烷氧基，或烷基硫基部份，或其二價衍生物，例如，與過渡金屬或鑰系金屬鍵結及與烴基、 π -

鍵結基，或以烴基取代之雜原子鍵結之醯胺、磷化物、烯化氧或烯化硫基。

適當之陰離子性非定域化 π -鍵結基之例子包含環戊二烯基、茛基、芴基、四氫茛基、四氫芴基、八氫芴基、戊二烯基、環己二烯基、二氫蒽基、六氫蒽基、十氫蒽基、磷雜環戊配位子，及硼酸苯甲基(boratabenzyl)，與其惰性取代之衍生物，特別是其以 C_{1-10} 烴基取代或以三(C_{1-10} 烴基)矽烷基取代之衍生物。較佳之陰離子性非定域化 π -鍵結基係環戊二烯基、五甲基環戊二烯基、四甲基環戊二烯基、四甲基矽烷基環戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、芴基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氫芴基、八氫芴基、1-茛基、3-吡咯烷基茛-1-基、3,4-(環戊(1)菲-1-基，及四氫茛基。

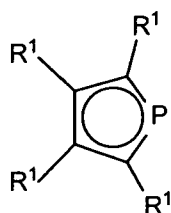
硼酸苯基配位子係含硼之苯相似物之陰離子性配位子。其係此項技藝於先前所知，已描述於G. Herberich等人之有機金屬(Organometallics), 14,1, 471-480 (1995)。較佳之硼酸苯基配位子係相對應於化學式：



其中， R^1 係惰性取代基，較佳係選自氫、烴基、矽烷基、鹵基或鍍烷基所組成之族群，該 R^1 具有不算氫最高達20個原子，且選擇性地二相鄰 R^1 基可接合在一起。於涉及

此非定域化 π -鍵結基之二價衍生物之錯合物，其一原子係藉由共價鍵或共價鍵結之二價基鍵結至此錯合物之另一原子，藉此，形成橋接系統。

磷雜環戊配位子係與環戊二烯基相似之含鄰相似物之陰離子性配位子。其係先前於此項技藝已知描述於WO 98/50392等。較佳之磷雜環戊配位子係相對應於化學式：



其中， R^1 係如前所界定。

於此使用之較佳過渡金屬錯合物係相對應於化學式：
10 $MK_kX_xZ_z$, 或其二聚物，其中：

M係第4族金屬；

K係含有藉此使K與M鍵結之非定域化 π -電子之基，該K基含有不算氫最高達50個原子，選擇性地，二K基可接合在一起形成橋接結構，且進一步選擇性地，一K可與X或 Z
15 鍵結；

X每一情況係具有最高達40個非氫原子之單價陰離子部份，選擇性地，一或多個X及一或多個K基係鍵結在一起形成金屬環，且進一步選擇性地，一或多個X及一或多個Z基係鍵結在一起，藉此形成共價鍵結至M且與其配位之部
20 份；

Z於每一情況個別係最高達50個非氫原子之中性路易士鹼供體配位子，其係含有至少一藉其使Z與M配位之未共

享之電子對；

k係0至3之整數；

x係1至4之整數；

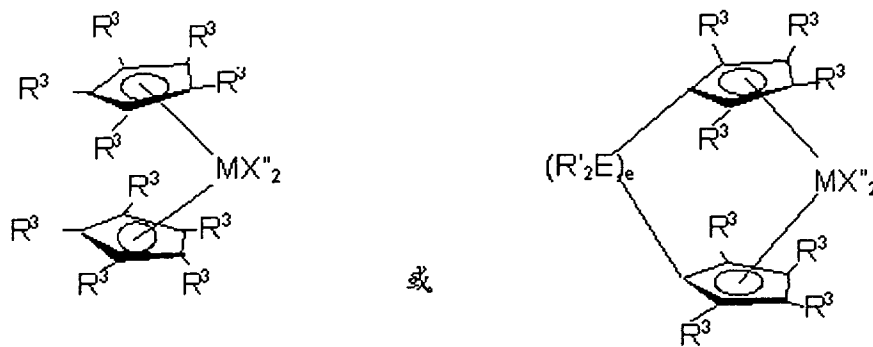
z係0至3之整數；且

5 總和k+x係等於M之正式氧化態。

較佳之錯合物包含含有一或二個K基者。後者之錯合物包含鍵結二K基之橋接基者。較佳之橋接基係相對應於化學式 $(ER'_2)_e$ 者，其中，E係矽、鍺、錫或碳，R'每一情況個別係氫或選自矽烷基、煙基、煙氧基及其等之混合物之基，

10 該R'具有最高達30個碳或矽原子，且e係1至8。較佳地，R'於每一情況個別係甲基、乙基、丙基、苯甲基、第三丁基、苯基、甲氧基、乙氧基，或苯氧基。

含有二K基之錯合物之例子係對應於下列化學式之化合物：



15

其中，

M係鈦、鋯或鉛，較佳係鋯或鉛，其係+2或+4之正式氧化態；

R³於每一情況個別係選自氫、煙基、矽烷基、鍺烷基、

20 氧基、鹵基及其等之混合物所組成之族群，該R³具有最高

達20個非氫原子，或相鄰之 R^3 基一起形成二價基(即，烴二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此，形成熔合之環系統，且

5 X”於每一情況個別係最高達40個非氫原子之陰離子性配位子，或二X”基一起形成最高達40個非氫原子之二價陰離子性配位子，或一起係藉由非定域化 π -電子與M鍵結之具有4至30個非氫原子之共軛二烯，其中，M係+2正式氧化態，且

R', E及e係如前所界定。

● 例示之含有二 π -鍵結基之橋接配位子係：二甲基雙(環
10 戊二烯基)矽烷、二甲基雙(四甲基環戊二烯基)矽烷、二甲基雙(2-乙基環戊二烯-1-基)矽烷、二甲基雙(2-第三丁基環戊二烯-1-基)矽烷、2,2-雙(四甲基環戊二烯基)丙烷、二甲基雙(茛-1-基)矽烷、二甲基雙(四氫茛-1-基)矽烷、二甲基雙(芴-1-基)矽烷、二甲基雙(四氫芴-1-基)矽烷、二甲基雙(2-
15 甲基-4-苯基茛-1-基)-矽烷、二甲基雙(2-甲基茛-1-基)矽烷、二甲基(環戊二烯基)(芴-1-基)矽烷、二甲基(環戊二烯基)(八氫芴-1-基)矽烷、二甲基(環戊二烯基)(四氫芴-1-基)矽烷、(1, 1, 2, 2-四甲基)-1, 2-雙(環戊二烯基)二矽烷、(1, 2-
雙(環戊二烯基)乙烷，及二甲基(環戊二烯基)-1-(芴-1-基)
20 甲烷。

較佳之X”基係選自氫化物、烴基、矽烷基、鍍烷基、鹵烴基、鹵矽烷基、矽烷基烴基，及胺基烴基，或二X”基一起形成共軛二烯之二價衍生物，或其一起形成中性之 π -鍵結共軛二烯。最佳之X”基係 C_{1-20} 烴基。

適用於本發明之前述化學式之金屬錯合物之例子包

含：

- 雙(環戊二烯基)鋳二甲基,
- 雙(環戊二烯基)鋳二苯甲基,
- 5 雙(環戊二烯基)鋳甲基苯甲基,
- 雙(環戊二烯基)鋳甲基苯基,
- 雙(環戊二烯基)鋳二苯基,
- 雙(環戊二烯基)鈦-烯丙基,
- 雙(環戊二烯基)鋳甲基甲氧化物,
- 10 雙(環戊二烯基)鋳甲基氯化物,
- 雙(五甲基環戊二烯基)鋳二甲基,
- 雙(五甲基環戊二烯基)鈦二甲基,
- 雙(茚基)鋳二甲基,
- 茚基芴基鋳二甲基,
- 15 雙(茚基)鋳甲基(2-(二甲基胺基)苯甲基),
- 雙(茚基)鋳甲基三甲基矽烷基,
- 雙(四氫茚基)鋳甲基三甲基矽烷基,
- 雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基苯甲基,
- 雙(五甲基環戊二烯基)鋳二苯甲基,
- 20 雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基甲氧化物,
- 雙(五甲基環戊二烯基)鋳甲基氯化物,
- 雙(甲基乙基環戊二烯基)鋳二甲基,
- 雙(丁基環戊二烯基)鋳二苯甲基,
- 雙(第三丁基環戊二烯基)鋳二甲基,

- 雙(乙基四甲基環戊二烯基)鋯二甲基,
 雙(甲基丙基環戊二烯基)鋯二苯甲基,
 雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鋯二苯甲基,
 二甲基矽烷基雙(環戊二烯基)鋯二氯化物,
 5 二甲基矽烷基雙(環戊二烯基)鋯二甲基,
 二甲基矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鈦(III)烯丙基
 二甲基矽烷基雙(第三丁基環戊二烯基)鋯二氯化物,
 二甲基矽烷基雙(正丁基環戊二烯基)鋯二氯化物,
 (二甲基矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鈦(III)2-(二甲基胺基)
 10 苯甲基,
 (二甲基矽烷基雙(正丁基環戊二烯基)鈦(III) 2-(二甲基胺
 基)苯甲基,
 二甲基矽烷基雙(莖基)鋯二氯化物,
 二甲基矽烷基雙(莖基)鋯二甲基,
 15 二甲基矽烷基雙(2-甲基莖基)鋯二甲基,
 二甲基矽烷基雙(2-甲基-4-苯基莖基)鋯二甲基,
 二甲基矽烷基雙(2-甲基莖基)鋯-1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
 二甲基矽烷基雙(2-甲基-4-苯基莖基)鋯(II)1,4-二苯基-1,3-
 丁二烯,
 20 二甲基矽烷基雙(4,5,6,7-四氫莖-1-基)鋯二氯化物,
 二甲基矽烷基雙(4,5,6,7-四氫莖-1-基)鋯二甲基,
 二甲基矽烷基雙(四氫莖基)鋯(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
 二甲基矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鋯二甲基
 二甲基矽烷基雙(莖基)鋯二甲基,

二甲基矽烷基雙(四氫芴基)鋯雙(三甲基矽烷基),

乙撐基雙(茛基)鋯二氯化物,

乙撐基雙(茛基)鋯二甲基,

乙撐基雙(4,5,6,7-四氫茛基)鋯二氯化物,

5 乙撐基雙(4,5,6,7-四氫茛基)鋯二甲基,

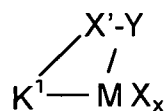
(異丙基茛)(環戊二烯基)(芴基)鋯二苯甲基, 及

二甲基矽烷基(四甲基環戊二烯基)(芴基)鋯二甲基。

用於本發明之另一類金屬錯合物係相對應於前述化學式: MKZ_zX_x , 或其二聚物, 且其中M, K, X, x及z係如前所界定, 且Z係最高達50個非氫之取代基, 其與K一起形成具M之金屬環。

較佳之Z取代基包含含有最高達30個非氫原子之基, 其含有至少一直接與K附接之氮、硫、硼或元素週期表第14族之一員之原子, 及與M共價鍵結之選自氮、磷、氧或硫所組成族群之不同原子。

更特別地, 依據本發明使用之此類第4族金屬錯合物包含相對應於下列化學式之“受限幾何催化劑”:



其中:

20 M係鈦或鋯, 較佳係鈦, 其係+2、+3或+4之正式氧化態;

K^1 係非定域化之 π -鍵結配位基, 其選擇性地以1至5個 R^2 基取代,

R^2 於每一情況個別係選自氫、煙基、矽烷基、鍍烷基、
 氟基、鹵基及其等之混合物所組成之族群，該 R^2 具有最高
 達20個非氫原子，或相鄰之 R^2 基一起形成二價衍生物(即，
 煙二基、矽烷二基或鍍烷二基)，藉此，形成熔合之環系統，

- 5 每一X係鹵基、煙基、煙氧基或矽烷基，該基具有最高
 達20個非氫原子，或二X基一起形成中性C₅₋₃₀共軛二烯或
 其二價衍生物；

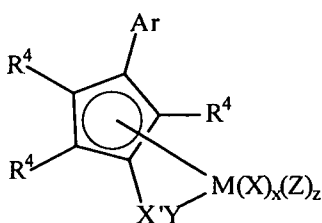
x係1或2；

Y係-O-, -S-, -NR'-, -PR'-；且

- 10 X'係SiR'₂, CR'₂, SiR'₂SiR'₂, CR'₂CR'₂, CR'=CR',
 CR'₂SiR'₂,或GeR'₂,

R'於每一情況個別係氫或選自矽烷基、煙基、煙氧基
 及其等之混合物之基，該R'具有最高達30個碳或矽原子。

- 15 前述受限幾何金屬錯合物之特別例子包含相對應於下
 列化學式之化合物：



其中，

Ar係具6至30個不算氫之原子之芳基；

- 20 R^4 於每一情況個別係氫、Ar，或選自煙基、三煙基矽
 烷基、三煙基鍍烷基、鹵化物、煙氧基、三煙基、矽氧烷
 基矽氧烷基、雙(三煙基矽烷基)胺基、二(煙基)胺基、煙二

基胺基、煙基亞胺基、二(煙基)膦基、煙二基膦基、煙基硫
 基、以鹵基取代之煙基、以煙氧基取代之煙基、以三煙基
 矽烷基取代之煙基、以三煙基矽氧烷基取代之煙基、以雙
 (三煙基矽烷基)胺基取代之煙基、以二(煙基)胺基取代之煙
 5 基、以煙撐基胺基取代之煙基、以二(煙基)膦基取代之煙
 基、以煙撐基膦基取代之煙基，或以煙基硫基取代之煙基
 之非Ar之基，該R基具有最高達40個不算氫原子之原子，且
 選擇性地，二相鄰R⁴基可接合在一起形成多環之熔合環系
 統；

10 M係鈦；

X' 係 SiR^6_2 , CR^6_2 , $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$, $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$, $\text{CR}^6=\text{CR}^6$,
 $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$, BR^6 , $\text{BR}^6\text{L}''$, 或 GeR^6_2 ;

Y 係 -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂, 或 -PR⁵₂;

R⁵於每一情況個別係煙基、三煙基矽烷基，或三煙基
 15 矽烷基煙基，該R⁵具有最高達20個非氫之原子，且選擇性
 地，二R⁵基或R⁵與Y或Z一起形成環系統；

R⁶於每一情況個別係氫，或選自煙基、煙氧基、矽烷
 基、鹵化烷基、鹵化芳基、-NR⁵₂，及其等之混合物之一員，
 該R⁶具有最高達20個非氫原子，且選擇性地，二R⁶基或R⁶
 20 與Z一起形成環系統；

Z係中性二烯或單芽配位或多芽配位路易士鹼，選擇性
 係與R⁵, R⁶, 或X鍵結；

X係氫，具有最高達60個不算氫之原子之單價陰離子性
 配位基，或二X基接合在一起藉此形成二價配位基；

x係1或2；且

z係0, 1或2。

前述金屬錯合物之較佳例子係於環戊二烯基或茛基之
3及4位置以Ar基取代。

5 前述金屬錯合物之例子包含：

(3-苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二
氯化物,

(3-苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二
甲基,

10 (3-苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II)
1,3-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-(吡咯-1-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽
烷鈦二氯化物,

15 (3-(吡咯-1-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽
烷鈦二甲基,

(3-(吡咯-1-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽
烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-(1-甲基吡咯-3-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺
基)矽烷鈦二氯化物,

20 (3-(1-甲基吡咯-3-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺
基)矽烷鈦二甲基,

(3-(1-甲基吡咯-3-基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺
基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3,4-二苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦

二氯化物,

(3,4-二苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦
二甲基,

(3,4-二苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦

5 (II) 1,3-戊二烯;

(3-(3-N,N-二甲基胺基)苯基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁
基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,

(3-(3-N,N-二甲基胺基)苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁
基醯胺基)矽烷鈦二甲基,

10 (3-(3-N,N-二甲基胺基)苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁
基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基
醯胺基)矽烷鈦二氯化物,

(3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基
醯胺基)矽烷鈦二甲基,

15 (3-4-甲氧基苯基)-4-苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基
醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)
矽烷鈦二氯化物,

20 (3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)
矽烷鈦二甲基,

(3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)
矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-苯基-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁

- 基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,
- (3-苯基-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二甲基,
- (3-苯基-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 5 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,
- 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二甲基,
- 10 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,
- ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二甲基,
- 15 ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基胺基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- (2,3,4-三苯基-5-甲基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,
- 20 (2,3,4-三苯基-5-甲基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二甲基,
- (2,3,4-三苯基-5-甲基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- (3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)

矽烷鈦二氯化物,

(3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)

矽烷鈦二甲基,

(3-苯基-4-甲氧基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)

5 矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(2,3-二苯基-4-(正丁基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,

(2,3-二苯基-4-(正丁基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二甲基,

10 (2,3-二苯基-4-(正丁基)環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

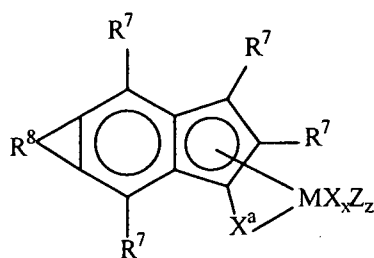
(2,3,4,5-四苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦二氯化物,

(2,3,4,5-四苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽

15 烷鈦二甲基,及

(2,3,4,5-四苯基環戊二烯-1-基)二甲基(第三丁基醯胺基)矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

作為此間之催化劑(A)之適當金屬錯合物之另外例子係相對應於下列化學式之多環錯合物:



20

其中, M係+2, +3或+4正式氧化態之鈦;

R^7 於每一情況個別係氫化物、烴基、矽烷基、鍍烷基、鹵化物、烴氧基、烴基矽氧烷基、烴基矽烷基胺基、二(烴基)胺基、烴撐基胺基、二(烴基)膦基、烴撐基膦基、烴基硫基、以鹵基取代之烴基、以烴氧基取代之烴基、以矽烷基取代之烴基、以烴基矽氧烷基取代之烴基、以烴基矽烷基胺基取代之烴基、以二(烴基)胺基取代之烴基、以烴撐基胺基取代之烴基、以二(烴基)膦基取代之烴基、以烴撐基膦基取代之烴基，或以烴基硫基取代之烴基，該 R^7 基具有最高達40個不算氫之原子，且選擇性地，二或更多個前述基一起形成二價衍生物；

R^8 係與金屬錯合物之剩餘物形成熔合系統之二價烴撐基或經取代之烴撐基，該 R^8 含有1至30個不算氫之原子；

X^a 係二價部份，或包含一 σ -鍵及一能與M形成配位共價鍵結之中性二電子對之部份，該 X^a 包含硼，或元素週期表第14族之一員，且亦包含氮、磷、硫或氧；

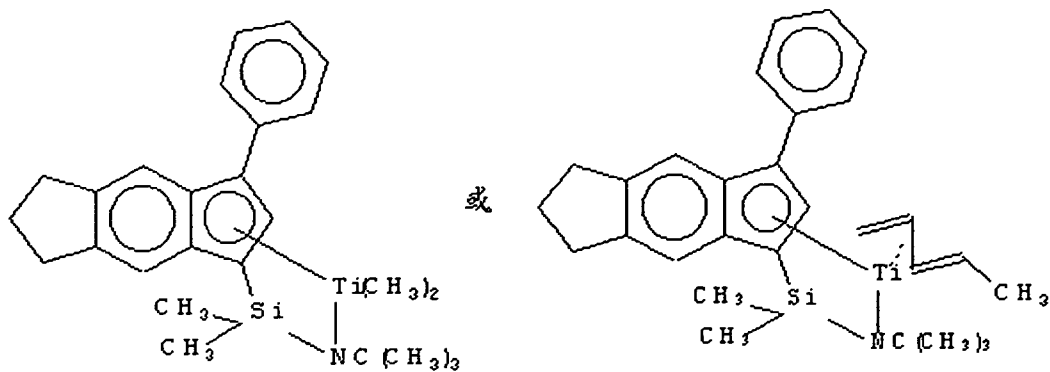
X係具有最高達60個原子之單價陰離子性配位基，其排除環狀之非定域化 π -鍵結配位基之配位子種類，且選擇性地，二X基一起形成二價配位基；

Z於每一情況個別係具有最高達20個原子之中性配位化合物；

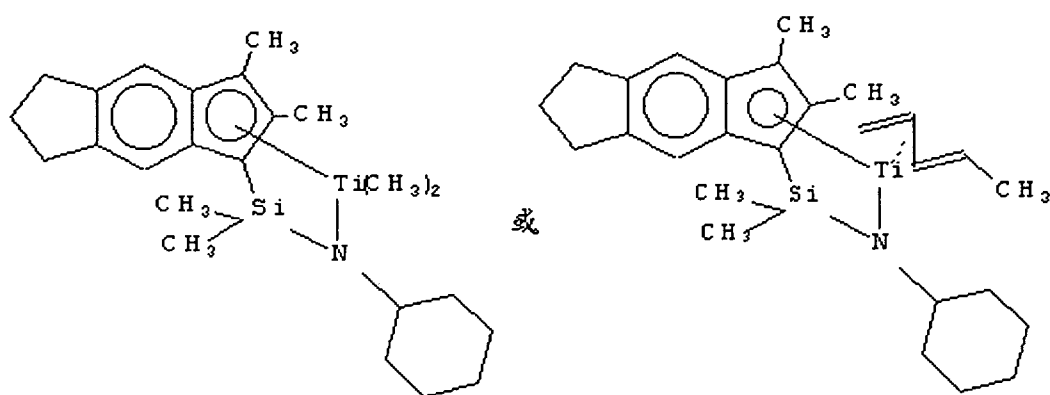
x係0, 1或2；且

z係0或1。

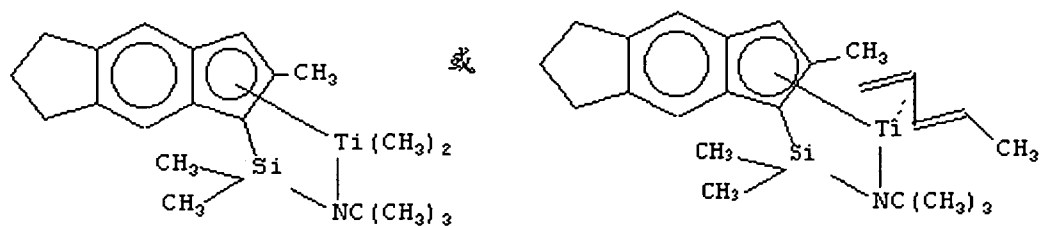
此等錯合物之較佳例子係相對應於下列化學式之以3-苯基取代之s-印迪西基(indecenyl)錯合物：



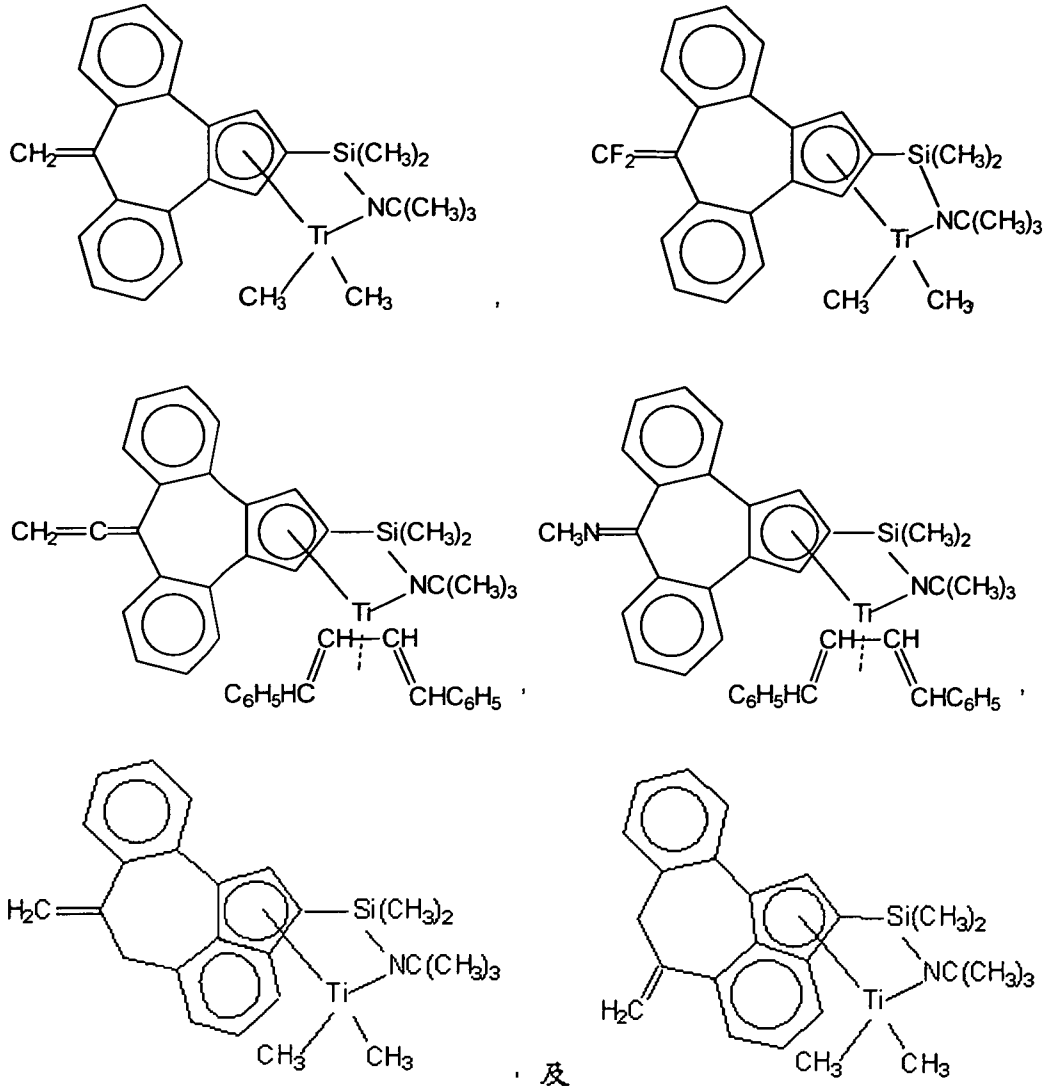
對應於下列化學式之以2,3-二甲基取代之s-印迪西基錯合物：



5 或對應於下列化學式之以2-甲基取代之s-印迪西基錯合物：



可作為依據本發明之催化劑(A)之金屬錯合物之另外例子係包含如下之化學式：

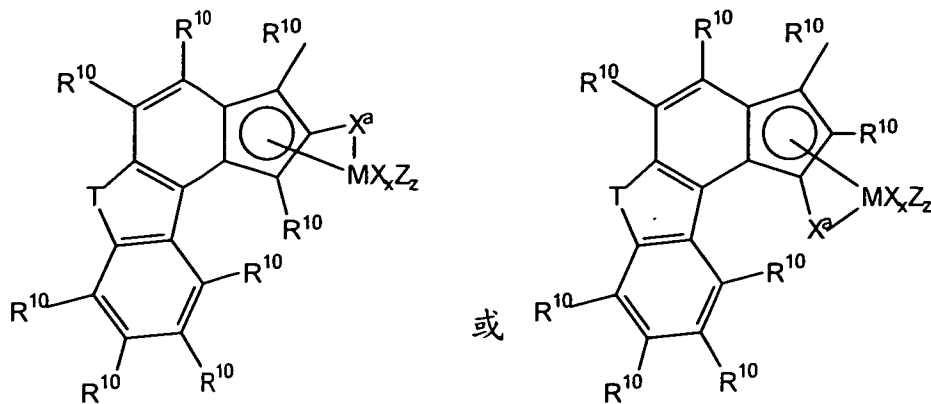


特別之金屬錯合物包含：

- 5 (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,3-戊二烯,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- 10 (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二氯化物,

- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二甲基,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二苯甲基,
- 5 (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,3-戊二烯,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二
- 10 甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二氯化物,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二
- 15 甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二甲基,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-1-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二苯甲基,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- 20 (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,3-戊二烯,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基

- 乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二氯化物,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二甲基,
- (8-甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二苯甲基,
- 5 (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(II)1,3-戊二烯,
- 10 (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二氯化物,
- 15 (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二甲基,
- (8-二氟甲撐基-1,8-二氫二苯并[e,h]甘菊藍-2-基)-正(1,1-二甲基乙基)二甲基矽烷醯胺鈦(IV)二苯甲基, 及其等之混合物, 特別是位置異構物之混合物。
- 20 依據本發明使用之金屬錯合物之進一步例示之例子係相對應於化學式:



其中，M係+2, +3或+4正式氧化態之鈦；

T係-NR⁹-或-O-;

R⁹係最高達10個不算氫之原子之烴基、矽烷基、鍍烷基、
5 基、二烴基硼烷基，或鹵烴基；

R¹⁰於每一情況個別係氫、烴基、三烴基矽烷基、三烴
基矽烷基烴基、鍍烷基、鹵化物、烴氧基、烴基矽氧烷基、
烴基矽烷基胺基、二(烴基)胺基、烴撐基胺基、二(烴基)膦
基、烴撐基-膦基、烴基硫基、以鹵基取代之烴基、以烴氧
10 基取代之烴基、以矽烷基取代之烴基、以烴基矽氧烷基取
代之烴基、以烴基矽烷基胺基取代之烴基、以二(烴基)胺基
取代之烴基、以烴撐基胺基取代之烴基、以二(烴基)膦基取
代之烴基、以烴撐基膦基取代之烴基，或以烴基硫基取代
代之烴基，該R¹⁰基具有最高達40個不算氫之原子，且選擇性
15 地，二或更多之前述相鄰R¹⁰基可一起形成二價衍生物，藉
此，形成飽和或不飽和之融合環；

X^a係缺乏未定域化π-電子之二價部份，或包含一σ-鍵
及能與M形成配位共價鍵之一中性二電子對之此一部份，
該X^a包含硼，或元素週期表第14族之一員，且亦包含氮、

磷、硫或氧；

X係具有最高達60個原子之單價陰離子性配位基，其排除經由未定域化 π -電子與M鍵結之環狀配位基之配位子種類，或二X基一起係二價陰離子性配位基；

5 Z於每一情況個別係具有最高達20個原子之中性配位化合物；

x係0, 1, 2, 或3；且

z係0或1。

10 高度較佳地，T係 $=N(CH_3)$ ，X係鹵基或烴基，x係2，X'係二甲基矽烷，z係0，且 R^{10} 於每一情況係氫、烴基、烴氧基、二烴基胺基、烴撐基胺基、以二烴基胺基取代之烴基，或以烴撐基胺基取代之烴基，其具有最高達20個不算氫之原子，且選擇性地，二 R^{10} 基可接合在一起。

15 可用於實施本發明之前述化學式之例示金屬錯合物進一步包含下列化合物：

(第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡啶)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡啶)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯，

20 (第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡啶)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基，

(第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡啶)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二氯化物，

(第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡

- 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二甲基,
 (第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二苯甲基,
 (第三丁基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 5 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)雙(三甲基矽烷基),
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯,
 10 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二氯化物,
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 15 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二甲基,
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二苯甲基,
 (環己基醯胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吡
 噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)雙(三甲基矽烷基),
 20 (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-
 甲基異吡噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二
 烯,
 (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-
 甲基異吡噪)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯,

- (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- 5 (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二氯化物,
- (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二甲基,
- (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二苯甲基,
- 10 (第三丁基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)雙(三甲基矽烷基),
- (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(II)1,3-戊二烯,
- 15 (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(III)2-(N,N-二甲基胺基)苯甲基,
- (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二氯化物,
- 20 (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二甲基,
- (環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-節-2-基)矽烷鈦(IV)二苯甲基;及

(環己基醯胺基)二(對-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基異吲哚)-(3H)-茛-2-基)矽烷鈦(IV)雙(三甲基矽烷基)。

可用於實施本發明之例示之第4族金屬錯合物進一步包含：

- 5 (第三丁基醯胺基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘基)二甲基矽烷鈦二甲基,
- (第三丁基醯胺基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫萘基)二甲基矽烷鈦二甲基,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦二
- 10 苯甲基,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦二
- 甲基,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)-1,2-乙烷二基鈦
- 二甲基,
- 15 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -茛基)二甲基矽烷鈦二甲基,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
- (III)2-(二甲基胺基)苯甲基;
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
- (III)烯丙基,
- 20 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
- (III)2,4-二甲基戊二烯基,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
- (II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦

- (II) 1,3-戊二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二苯
 基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)2,4-己二
 5 烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)2,3-二甲
 基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)異戊間二
 烯,
 10 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-丁二
 烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)2,3-
 二甲基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)異戊
 15 間二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二甲
 基,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二苯
 甲基,
 20 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)1,3-
 丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-戊
 二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,4-二

- 苯基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(II)1,3-戊二
 烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二甲基,
 5 (第三丁基醯胺基)(2-甲基茛基)二甲基矽烷鈦(IV)二苯甲基,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基矽烷鈦
 (II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基矽烷鈦
 (II)1,3-戊二烯,
 10 (第三丁基醯胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基矽烷鈦
 (II)2,4-己二烯,
 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基-矽烷鈦
 (IV)1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
 15 (IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
 (IV)異戊間二烯,
 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基-矽烷鈦
 (II)1,4-二苯甲基-1,3-丁二烯,
 20 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基矽烷鈦
 (II)2,4-己二烯,
 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基)二甲基-矽烷鈦
 (II)3-甲基-1,3-戊二烯,
 (第三丁基醯胺基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基矽烷鈦二

甲基,

(第三丁基醯胺基)(6,6-二甲基環己二烯基)二甲基矽烷鈦二
甲基,

5 (第三丁基醯胺基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氫
萘-4-基)二甲基矽烷鈦二甲基,

(第三丁基醯胺基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-
六氫萘-4-基)二甲基矽烷鈦二甲基

(第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基甲基苯基矽烷鈦
(IV)二甲基,

10 (第三丁基醯胺基)(四甲基- η^5 -環戊二烯基甲基苯基矽烷鈦
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

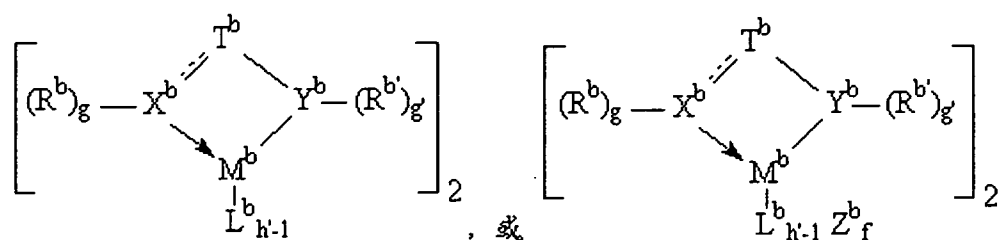
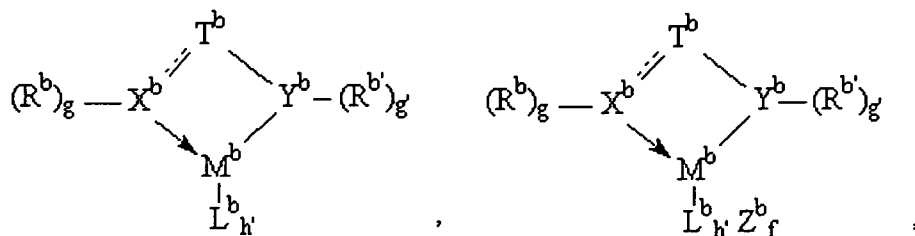
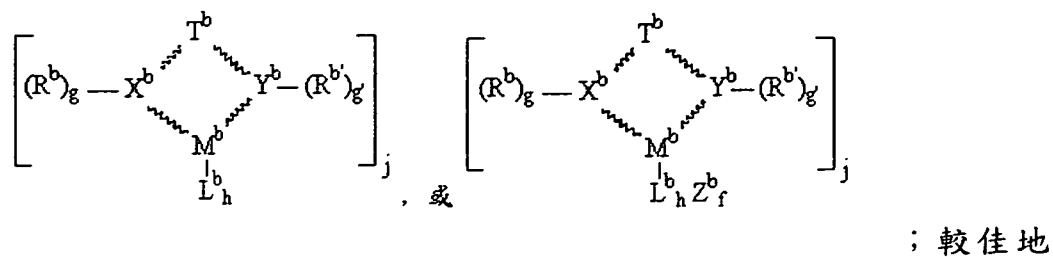
1-(第三丁基醯胺基)-2-(四甲基- η^5 -環戊二烯基)乙烷二基鈦
(IV)二甲基, 及

15 1-(第三丁基醯胺基)-2-(四甲基- η^5 -環戊二烯基)乙烷二基-
鈦(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

其它未定域化之 π -鍵結錯合物, 特別是含有其它第4族
金屬者, 當然對於熟習此項技藝者係明顯, 且係揭示於:

WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577,
US 2003/0004286 及美國專利第 6,515,155, 6,555,634,
20 6,150,297, 6,034,022, 6,268,444, 6,015,868, 5,866,704, 及
5,470,993號案等。

作為催化劑(A)之金屬錯合物之另外例子係多價路易
士鹼之錯合物, 諸如, 對應於下列化學式之化合物:



其中, T^b 係橋接基, 較佳係含有 2 或更多個非氫之原子, X^b 及 Y^b 每一者個別係選自氮、硫、氧及磷所組成之族

5 群; 更佳地, X^b 及 Y^b 皆係氮,

R^b 及 $R^{b'}$ 每一情況個別係氫或選擇性含有一或多個雜原子之 C_{1-50} 烴基或其惰性取代之衍生物。適當 R^b 及 $R^{b'}$ 基之非限制性例子包含烷基、烯基、芳基、芳烷基、(聚)烷基芳基, 及環烷基, 與其以氮、磷、氧及鹵素取代之衍生物。

10 適當 R^b 及 $R^{b'}$ 基之特別例子包含甲基、乙基、異丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(異丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基、3,5-三氟甲基苯基, 及苯甲基;

g 係 0 或 1;

15 M^b 係選自元素週期表第 3 至 15 族, 或鑷系列之金屬元素。較佳地, M^b 係第 3-13 族金屬, 更佳地, M^b 係第 4-10 族

金屬；

L^b 係含有 1 至 50 個不算氫之原子之單價、二價，或三價之陰離子性配位子。適當 L^b 基之例子包含鹵化物；氫化物；
 5 煙基、煙氧基；二(煙基)醯胺基、煙撐基醯胺基、二(煙基)磷基；煙基硫基；煙氧基、三(煙基矽烷基)烷基；及羧酸酯。
 更佳之 L^b 基係 C_{1-20} 烷基、 C_{7-20} 芳烷基，及氯化物；

h 係 1 至 6 之整數，較佳係 1 至 4，更佳係 1 至 3，且 j 係 1 或 2，且 $h \times j$ 值被選擇以提供電荷平衡；

Z^b 係與 M^b 配位之中性配位基且含有最高達 50 個不算氫
 10 之原子。較佳之 Z^b 基包含脂族及芳香族之胺、膦及醚、烯、烷二烯，及其惰性取代之衍生物。適當之惰性取代基包含鹵素、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、二(煙基)胺、三(煙基)矽烷基，及腓基。較佳之 Z^b 基包含三苯基膦、四氫呋喃、吡啶，及 1,4-二苯基丁二烯；

15 f 係 1 至 3 之整數；

T^b 、 R^b 及 $R^{b'}$ 之二或三者可接合在一起形成單或多環系統；

h 係 1 至 6 之整數，較佳係 1 至 4，更佳係 1 至 3；

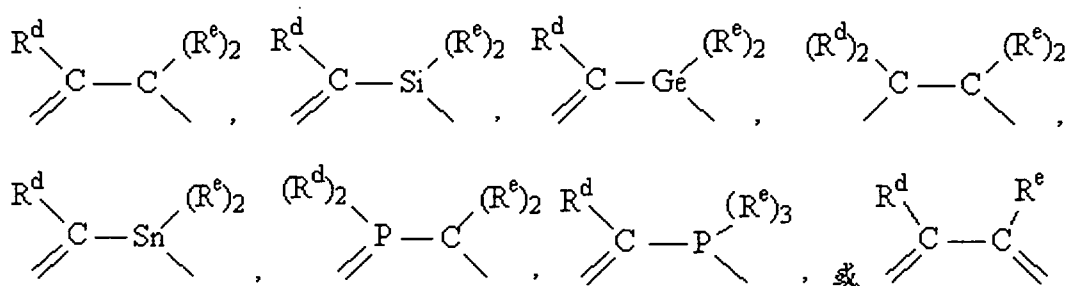
20 \sim 表示任何型式之電子交互作用，特別是配位或共價鍵，包含多鍵，箭號表示配位鍵，且虛線表示選擇性之雙鍵。

於一實施例，較佳係 R^b 具有關於 X^b 之相對較低之位阻現象。於此實施例，最佳之 R^b 基係直鏈烷基、直鏈烯基、分枝鏈烷基，其中，最接近之分枝點係自 X^b 移除至少 3 個原

子，及其以鹵基、二烴基胺基、烷氧基或三烴基矽烷基取代之衍生物。於此實施例中之高度較佳之 R^b 基係 C_{1-8} 直鏈烷基。

同時，於此實施例， R^b 較佳係具有關於 Y^b 之相對較高
 5 位阻現象。用於此實施例之適當 R^b 基之非限制性例子包含
 含有一或多個二級或三級碳中心之烷基或烯基、環烷基、
 芳基、烷芳基、脂族或芳香族 雜之環狀基、有機或無機之
 寡聚物、聚合物或環狀之基，及其以鹵基、二烴基胺基、
 烷氧基或三烴基矽烷基取代之衍生物。此實施例之較佳 R^b ，
 10 基含有3至40個，更佳係3至30個，且最佳係4至20個，不算
 氫之原子，且係分枝或環狀。

較佳 T^b 基之例子係相對應於下列化學式之結構：

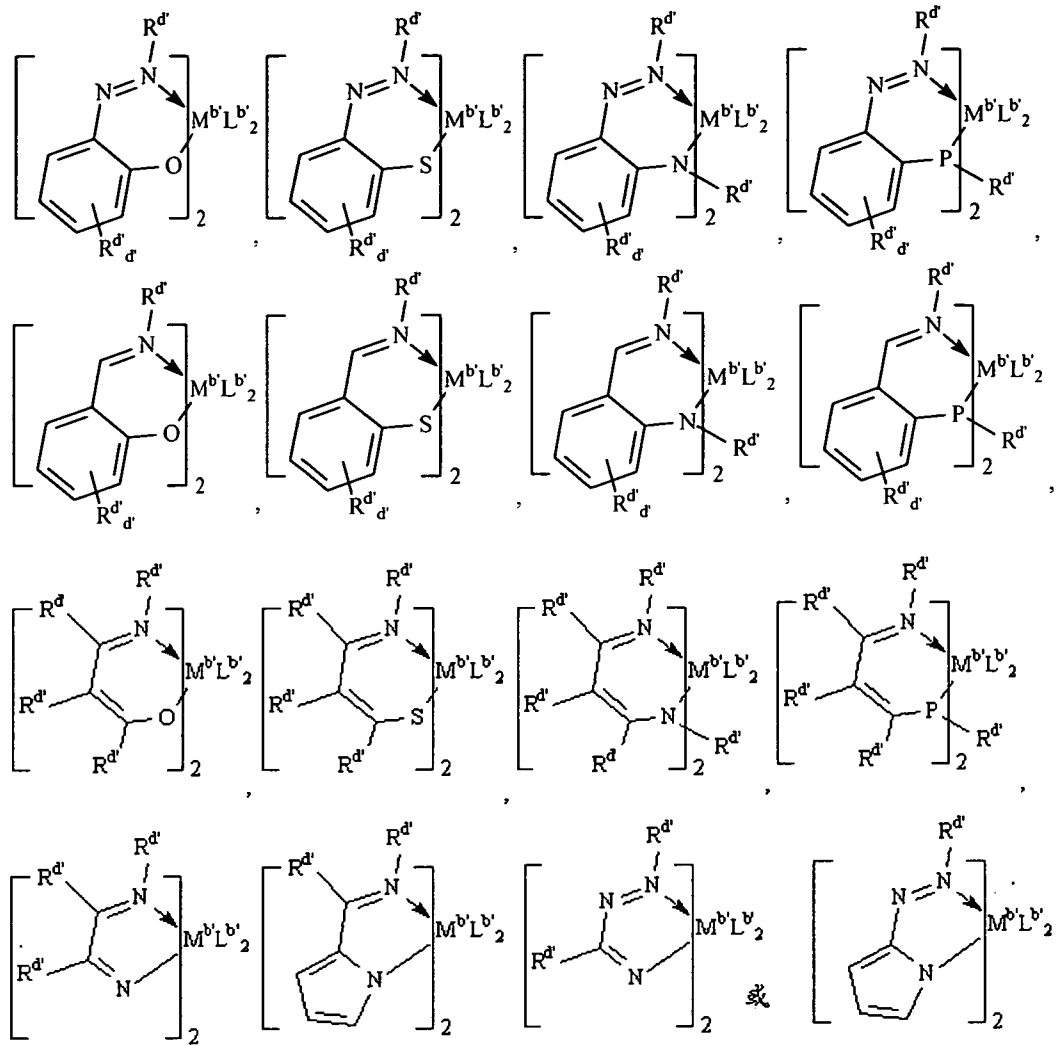


其中，

15 每一 R^d 係 C_{1-10} 烴基，較佳係甲基、乙基、正丙基、異
 丙基、第三丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苯甲基，或甲
 苯基。每一 R^e 係 C_{1-10} 烴基，較佳係甲基、乙基、正丙基、異
 丙基、第三丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苯甲基，或甲
 苯基。此外，二或更多之 R^d 或 R^e 基，或 R^d 及 R^e 基之混合物可
 20 一起形成烴基之多價衍生物，諸如，1,4-丁撐基、1,5-戊撐

基，或多環狀、熔合環之多價烴基或雜烴基，諸如，萘-1,8-二基。

前述多價路易斯鹼錯合物之較佳例子包含：



5

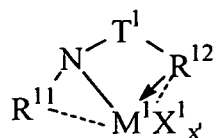
其中， $R^{d'}$ 於每一情況個別係選自氫及選擇性含有一或多個雜原子之 C_{1-50} 烴基，或其惰性取代之衍生物所組成之族群，或進一步選擇性地，二相鄰 $R^{d'}$ 基一起形成二價橋接基；

10 d' 係 4；

$M^{b'}$ 係第 4 族金屬，較佳係鈦或鉛，或第 10 族金屬，較佳係 Ni 或 Pd；

$L^{b'}$ 係具最高達50個不算氫之原子之單價配位子，較佳係鹵化物或烴基，或二 $L^{b'}$ 基一起係二價或中性之配位基，較佳係 C_{2-50} 烴撐基、烴二基或二烯基。

用於本發明之多價路易士鹼錯合物特別係包含第4族金屬衍生物，特別是對應於下列化學式之以烴基胺取代之雜芳基化合物之鉛衍生物：



其中：

R^{11} 係選自含有1至30個不算氫之原子之烷基、環烷基、雜烷基、環雜烷基、芳基，及其惰性取代衍生物，或其二價衍生物；

T^1 係具1至41個非氫之原子之二價橋接基，較佳係1至20個非氫之原子，且最佳係以單或二 C_{1-20} 烴基取代之甲撐基或矽烷基；且

R^{12} 係含有路易士鹼官能性之 C_{5-20} 雜芳基，特別是吡啶-2-基或經取代之吡啶-2-基，或其二價衍生物，

M^1 係第4族金屬，較佳係鉛；

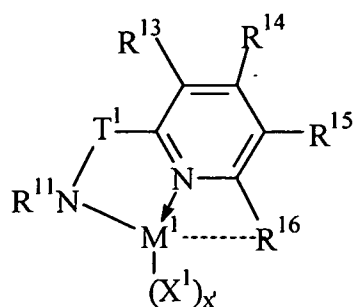
X^1 係陰離子性、中性或二陰離子性之配位基；

x' 係0至5之數值，表示此 X^1 基之數目；且

鍵、選擇性之鍵及供電子之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示。

較佳之錯合物係其間配位子之形成係自胺基去除氫而形成及選擇性自損失一或多個額外基(特別是自 R^{12})而形

成。此外，自路易斯鹼供應電子(較佳係電子對)提供金屬中心額外之安定性。較佳之金屬錯合物係相對應於化學式：



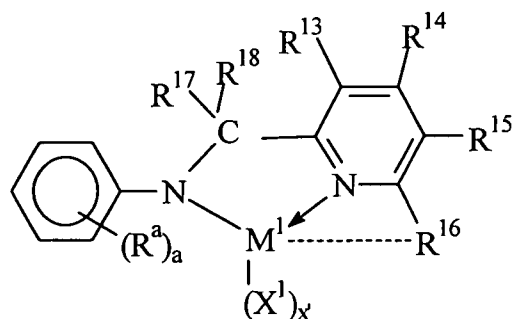
其中，

5 M^1, X^1, x', R^{11} 及 T^1 係如前所界定，

R^{13}, R^{14}, R^{15} 及 R^{16} 係氫、鹵基，或最高達20個不算氫之原子之烷基、環烷基、雜烷基、雜環烷基、芳基，或矽烷基，或相鄰之 R^{13}, R^{14}, R^{15} 或 R^{16} 基可接合在一起而形成融合環衍生物，且

10 鍵、選擇性之鍵及供應電子對之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示。

前述金屬錯合物之更佳例子係相對應於化學式：



其中，

15 M^1, X^1 及 x' 係如前所界定，

R^{13}, R^{14}, R^{15} 及 R^{16} 係如前所界定，較佳地， R^{13}, R^{14} 及

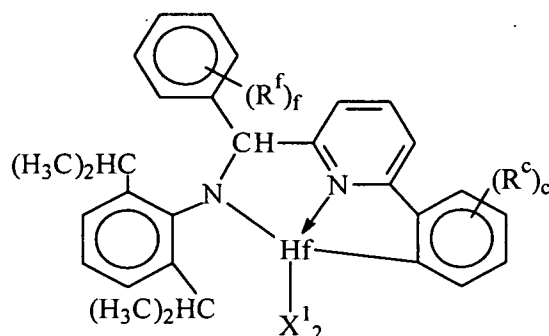
R^{15} 係氫，或 C_{1-4} 烷基，且 R^{16} 係 C_{6-20} 芳基，最佳係萘基；

R^a 於每一情況個別係 C_{1-4} 烷基，且 a 係 1-5，最佳地，二與氮呈鄰位之 R^a 係異丙基或第三丁基；

R^{17} 及 R^{18} 於每一情況個別係氫、鹵素，或 C_{1-20} 烷基或芳基，最佳地， R^{17} 及 R^{18} 之一係氫，且另一者係 C_{6-20} 芳基，特別是 2-異丙基、苯基或熔合之多環芳基，最佳係蔥基，且

鍵、選擇性之鍵及供應電子對之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示。

10 於此作為催化劑(A)之高度較佳之金屬錯合物係相對應於化學式：

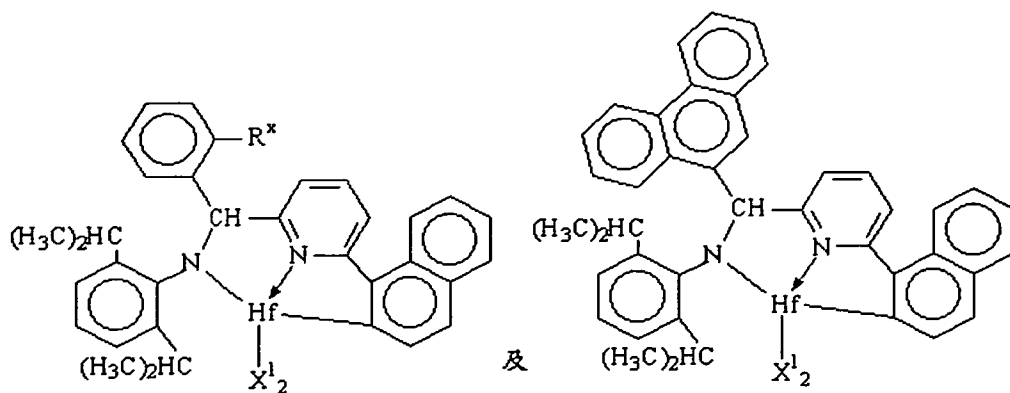


其中， X^1 於每一情況係鹵化物、N,N-二甲基醯胺基，或 C_{1-4} 烷基，且較佳地，每一情況之 X^1 係甲基；

15 R^f 於每一情況個別係氫、鹵素、 C_{1-20} 烷基，或 C_{6-20} 芳基，二相鄰 R^f 基係接合在一起而形成環，且 f 係 1-5；且

R^c 於每一情況個別係氫、鹵素、 C_{1-20} 烷基，或 C_{6-20} 芳基，或二相鄰 R^c 基接合在一起而形成環，且 c 係 1-5。

作為依據本發明之催化劑(A)之金屬錯合物最高度較佳之例子係下列化學式之錯合物：



其中， R^x 係 C_{1-4} 烷基或環烷基，較佳係甲基、異丙基、第三丁基，或環己基；且

X^1 於每一情況係係鹵化物、 N,N -二甲基醯胺基，或 C_{1-4} 烷基，較佳係甲基。

作為依據本發明之催化劑(A)之金屬錯合物之例子包含：

[正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](鄰-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈦二甲基；

10 [正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](鄰-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈦二(N,N -二甲基醯胺基)；

[正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](鄰-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈦二氯化物；

15 [正(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)]鈦二甲基；

[正(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)]鈦二(N,N -二甲基醯胺基)；

[正(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)]鉛二氯化物;

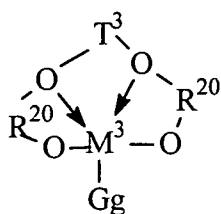
[正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鉛二甲基;

[正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鉛二(N,N-二甲基醯胺基); 及

[正(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鉛二氯化物。

於用以製造用於本發明之金屬錯合物之反應條件下，吡啶-2-基之6-位置取代之 α -萘基之2-位置之氮接受去除作用，藉此，獨特地形成其中金屬係共價鍵結至形成之醯胺基及 α -萘基之2-位置且藉由經氮原子之電子對配位至吡啶基之氮原子而安定之金屬錯合物。

此間所用之多價路易斯鹼之另外適合金屬錯合物包含相對應於下列化學式之化合物：



15

其中：

R^{20} 係含有5至20個不算氫之原子之芳香族或經惰性取代之芳香族基，或其多價衍生物；

T^3 係具有1至20個不算氫之原子之烴撐基或矽烷基，或其惰性取代之衍生物；

M^3 係第4族金屬，較佳係鋇或鉛；

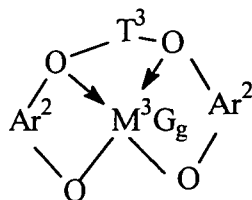
G係陰離子性、中性，或二陰離子性之配位基；較佳係

鹵化物、烴基或二烴基醯胺，其具有最高達20個不算氫之原子；

g 係1至5之數值，表示此等G基之數量；且

鍵及供電子之交互作用係個別以線及箭頭表示。

5 較佳地，此等錯合物係相對應於化學式：



其中：

T^3 係具2至20個不算氫之原子之二價橋接基，較佳地係經取代或未經取代之 C_{3-6} 烷撐基；且

10 Ar^2 於每一情況個別係具有6至20個不算氫之原子之芳撐基或以烷基或芳基取代之芳撐基；

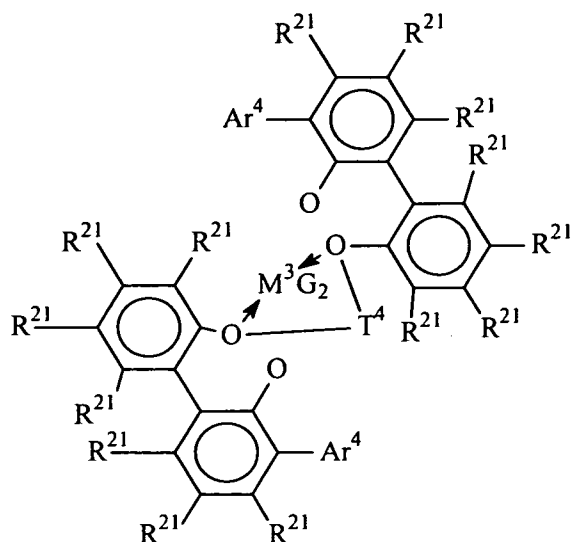
M^3 係第4族金屬，較佳係鉛或鋇；

G 於每一情況個別係陰離子性、中性或二陰離子性之配位基；

15 g 係1至5之數值，表示此等X基之數量；且

供電子之交互作用係以箭頭表示。

前述化學式之金屬錯合物之較佳例子包含下列化合物：



其中， M^3 係Hf或Zr;

Ar^4 係 C_{6-20} 芳基或其惰性取代之衍生物，特別是3,5-二(異丙基)苯基、3,5-二(異丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基，或蔥-5-基，且

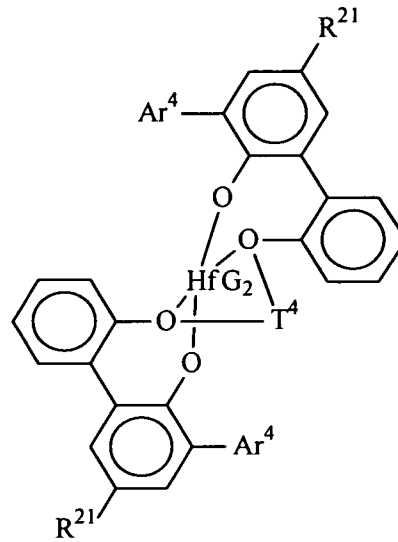
T^4 於每一情況個別包含 C_{3-6} 烷撐基、 C_{3-6} 環烷撐基，或其惰性取代之衍生物；

R^{21} 於每一情況個別係氫、鹵基、烴基、三烴基矽烷基，或三烴基矽烷基烴基，其具有最高達50個不算氫之原子；

10 且

G於每一情況個別係鹵基，或最高達20個不算氫之原子之烴基或三烴基矽烷基，或2個G基一起係前述烴基或三烴基矽烷基之二價衍生物。

特別佳係如下化學式之化合物：



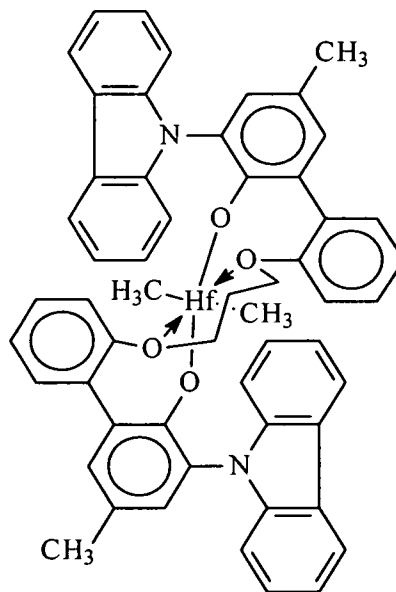
其中， Ar^4 係3,5-二(異丙基)苯基、3,5-二(異丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基，或蔥-5-基，

R^{21} 係氫、鹵基或 C_{1-4} 烷基，特別是甲基

5 T^4 係丙-1,3-二基或丁-1,4-二基，且

G 係氯、甲基，或苯甲基。

前述化學式之最高度較佳金屬錯合物係：



10 前述多價路易斯鹼錯合物係藉由涉及第4族金屬源及中性多官能性配位子源之標準金屬化及配位子交換程序方

便地製造。此外，錯合物亦可藉由自相對應之第4族金屬四
醯胺及烴基化試劑(諸如，三甲基鋁)起始之醯胺去除作用及
烴基化作用之方法製造。其它技術亦可被使用。此等錯合
物可自美國專利第6,320,005, 6,103,657號案, WO 02/38628,
5 WO 03/40195,及US 04/0220050等之揭示內容得知。

具有高共單體併納性質之催化劑亦已知重新併納於經
由 β -氫化物去除作用及生長聚合物之鏈終止作用或其它方
法之聚合反應期間附帶形成之於原位製造之長鏈烯烴。此
長鏈烯烴之濃度係藉由使用連續溶液聚合條件以高轉化率
10 (特別是95%或更大之乙烯轉化率，更佳係97%或更大之乙
烯轉化率)而特別促進。於此等條件下，小量但可檢測出量
之以烯烴終結之聚合物可重新併納於生長之聚合物鏈內，
造成形成長鏈分枝，即，比自其它審慎添加之共單體造成
者更大之碳長度之分枝。再者，此等鏈反映存在於反應混
15 合物中之其它共單體之存在。即，此等鏈可包含短鏈或長
鏈之分枝，且依反應混合物之共單體組成而定。烯烴聚合
物之長鏈分枝係進一步描述於美國專利第5,272,236,
5,278,272,及5,665,800號案。於本發明之一方面，產物中長
鏈分枝程度係藉由使用鏈穿梭劑(其造成基本上所有聚合
20 物鏈以鏈穿梭劑終結)而重大地抑制或完全去除，而非藉由
乙烯基(其可被重新併納形成長鏈分枝)之形成。於此實施
例，形成之聚合物嵌段係為高度線性，導致有利之性質。

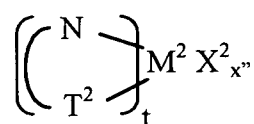
另外，且更佳地，分枝(包含起分枝)可藉由使用已知於
形成聚合物中造成"鏈行走"之特別催化劑於本發明之多嵌

- 段共聚物之特定區段內誘發。例如，揭示於Kaminski等人之J. Mol. Catal. A: Chemical, 102 (1995) 59-65; Zambelli等人之Macromolecules, 1988, 21, 617-622;或Dias等人之J. Mol. Catal. A: Chemical, 185 (2002) 57-64之某些均勻橋接
- 5 之雙節基-或部份氫化之雙節基-銦催化劑可用以自單一單體(包含乙烯)製造分枝共聚物。較高之過渡金屬催化劑(特別是鎳及鈮催化劑)亦已知導致超分枝之聚合物(其分枝係被分枝)，如Brookhart等人於J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 64145-6415所揭示。
- 10 於本發明一實施例，本發明聚合物中之此分枝(長鏈分枝，1,3-加成，或超分枝)之存在可被限制僅自催化劑A活性造成之嵌段或區段。因此，於本發明之一實施例，含有與實質上缺乏此分枝之其它區段或嵌段(特別是高密度或高結晶性之聚合物嵌段)混合之於此分枝之存在不同之嵌
- 15 段之多嵌段共聚物，可自含有單一單體之反應混合物製造，即，未添加審慎添加之共單體。高度較佳地，於本發明之特別實施例，包含交替之未分枝之乙烯同聚物區段及及分枝之聚乙烯區段(特別是乙烯/丙烯共聚物區段)之多嵌段共聚物可自基本上由乙烯作為可加成聚合單體所組成之
- 20 起始反應混合物製成。本發明之多嵌段共聚物中之此分枝之存在可藉由形成共聚物之某些物理性質而檢測，諸如，熔融擠塑期間降低之表面瑕疵(降低之熔融破裂)、與未分枝聚合物區段相比較之非結晶區段之降低熔點(Tg)，及/或藉由NMR技術檢測時之1,3-加成序列或超分枝之存在。本發

明聚合物中存在之前述型式分枝之量(以含此之一部份嵌段或區段)一般係每1,000個碳為0.01至10個分枝之範圍。

作為催化劑(B)之適當金屬化合物包含關於催化劑(A)而述及之前述金屬化合物，與其它金屬化合物，但附帶條件係於本發明之一實施例，與催化劑(A)相比係相對較差地併納共單體。因此，除先前鑑定之金屬錯合物，下列額外之金屬錯合物可被使用。

對應於下列化學式之第4-10族衍生物：



10 其中

M^2 係元素週期表第4-10族之金屬，較佳係第4族金屬、Ni(II)或Pd(II)，最佳係銻；

T^2 係含氮、氧或磷之基；

X^2 係鹵基烴基，或烴氧基，

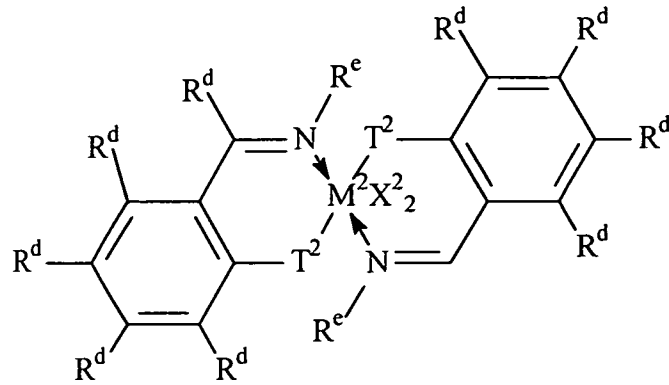
15 t 係1或2；

x'' 係用以提供電荷平衡而選擇之數值；

且 T^2 及 N 係藉由橋接配位子鍵結。

此等催化劑已於先前揭示於J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 -6415 (1995),
20 及Organometallics, 16, 1514-1516, (1997)等揭示內容。

作為催化劑(B)之前述金屬錯合物之較佳例子係相對應於下列化學式之第4族金屬(特別是銻)之芳香族二亞胺或芳香族二氧亞胺錯合物：



其中：

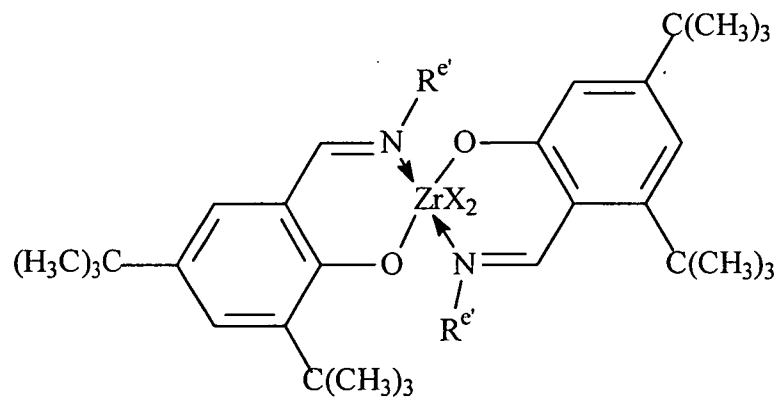
M^2 , X^2 及 T^2 係如前所界定；

R^d 於每一情況個別係氫、鹵素，或 R^e ；且

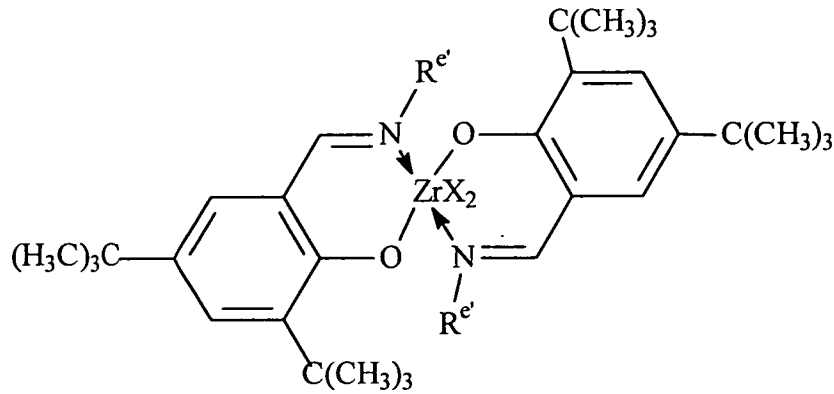
- 5 R^e 於每一情況個別係 C_{1-20} 烴基或其雜原子(特別是F, N, S或P-)取代之衍生物，更佳係 C_{1-10} 烴基或其以F或N取代之衍生物，最佳係烷基、二烷基胺基烷基、吡咯基、哌啶基、全氟苯基、環烷基、(聚)烷基芳基，或芳烷基。

作為催化劑(B)之前述金屬錯合物之最佳例子係相對

- 10 應於下列化學式之銻之芳香族二氧亞胺錯合物：



，或

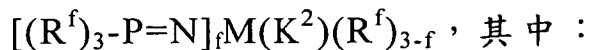


其中：

X^2 係如前所界定，較佳係 C_{1-10} 烴基，最佳係甲基或苯甲基；且

5 R^e 係甲基、異丙基、第三丁基、環戊基、環己基、2-甲基環己基、2,4-二甲基環己基、2-吡咯基、N-甲基-2-吡咯基、2-哌啶基、N-甲基-2-哌啶基、苯甲基、鄰-甲苯基、2,6-二甲基苯基、全氟苯基、2,6-二(異丙基)苯基，或2,4,6-三甲基苯基。

10 作為催化劑(B)之前述錯合物亦包含EP-A-890581所揭示之膦亞胺錯合物。此等錯合物係對應於化學式：



R^f 係單價配位子，或二 R^f 基一起係二價配位子，較佳地， R^f 係氫或 C_{1-4} 烷基；

15 M 係第4族金屬，

K^2 係含有藉其使 K^2 與 M 鍵結之未定域化 π -電子之基，該 K^2 基含有最高達50個不算氫原子之原子，且

f 係1或2。

熟習此項技藝者會瞭解於本發明之其它實施例，選擇

催化劑(A)及(B)之混合物之標準可為形成聚合物嵌段之任何其它區分性質，諸如，以立構規整度(全同立構/間同立構、全同立構/無規立構或間同立構/無規立構)、區域性誤差含量，或其等之混合為主之混合。

5 共催化劑

金屬錯合物催化劑(A)及(B)(在此亦可交換地稱為預催化劑)之每一者可藉由與共催化劑(較佳係形成陽離子之共催化劑、強路易士酸，或其等之混合物)而活化形成活性催化劑組成物。於較佳實施例，穿梭劑被用於鏈穿梭及作為
10 催化組成物之共催化劑組份。

金屬錯合物所欲地係藉由與形成陽離子之共催化劑(諸如，先前於此項技藝所知與第4族金屬烯烴聚合反應錯合物使用者)混合使其成為具催化活性。此間所用之適當之形成陽離子之共催化劑包含中性路易士酸，諸如，以C₁₋₃₀
15 烴基取代之第13族化合物，特別是三(烴基)鋁或三(烴基)硼化合物及其鹵化(包含全鹵化)衍生物，其於每一烴基或鹵化烴基具有1至10個碳原子，更特別係全氟化之三(芳基)硼化合物，且最特別係三(五氟-苯基)硼烷；非聚合，可相容，非配位之形成離子之化合物(包含於氧化條件下使用此化
20 合物)，特別是使用可相容非配位陰離子之銨、鎘、氧鎘、碳鎘、矽烷基鎘或鎘，或可相容非配位陰離子之二茂鐵鎘、鉛或銀鹽；及前述形成陽離子之共催化劑及技術之混合。前述活化共催化劑及活化技術已事先於下列參考文獻中關於烯烴聚合反應之不同金屬錯合物而教示：EP-A-277,003,

US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106,
 US-A-5,721,185, US-A-5,350,723, US-A-5,425,872,
 US-A-5,625,087, US-A-5,883,204, US-A-5,919,983,
 US-A-5,783,512, WO 99/15534,及WO99/42467。

- 5 中性路易斯酸之混合物，特別是於每一烷基具有1至4個碳之三烷基鋁化合物及於每一烴基具有1至20個碳之鹵化三(烴基)硼化合物(特別是三(五氟苯基)硼烷)之混合物，此等中性路易斯酸混合物與聚合物或寡聚物鋁噁烷之進一步混合物，及單一中性路易斯酸(特別是三(五氟苯基)硼烷)
- 10 與聚合物或寡聚物鋁噁烷之混合物可作為活性共催化劑。金屬錯合物:三(五氟苯基-硼烷):鋁噁烷之較佳莫耳比例係1:1:1至1:5:20，更佳係1:1:1.5至1:5:10。

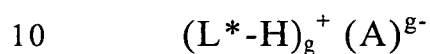
於本發明一實施例作為共催化劑之適當之形成離子之化合物包含能提供質子之布忍斯特(Bronsted)酸之陽離子，及可相容之非配位陰離子(A⁻)。於此使用時，“非配位”一辭意指未配位至含第4族金屬之先質錯合物及自其衍生之催化衍生物或僅弱配位至此等錯合物藉此維持用以藉由中性路易斯鹼替代之足夠不穩定性之陰離子或物質。非配位陰離子係特別指當作為陽離子性金屬錯合物中之電荷平衡

15 陰離子時不會使陰離子取代基或其片斷物轉移至該陽離子藉此形成中性錯合物之陰離子。“可相容之陰離子”係當起始形成之錯合物分解時不會被降解成中性且不干擾錯合物之所欲其後聚合反應或其它使用之陰離子。

較佳之陰離子係含有包含載負電荷之金屬或類金屬核

之單一配位錯合物者，其陰離子能平衡當二組份混合時形成之活性催化劑物種(金屬陽離子)之電荷。再者，該陰離子需足夠不安定以藉由烯烴、二烯烴及乙炔不飽和化合物或其它中性路易斯鹼(諸如，醚或腓)替換。適當之金屬不受限
 5 地包含鋁、金及鉑。適當之類金屬不受限地包含硼、磷及矽。含有陰離子之化合物(其包含含有單一金屬或類金屬原子之配位錯合物)當然係已知，且許多(特別是於陰離子部份含有單一硼原子之化合物)係可購得。

較佳地，此等共催化劑可以下列通式表示：



其中：

L*係中性路易斯鹼；

(L*-H)⁺係L*之共軛布忍斯特酸；

A^{g-}係具g-電荷之非配位可相容陰離子，及

15 g係1至3之整數。

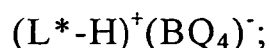
更佳地，A^{g-}係相對應於化學式：[M'Q₄]⁻；

其中：

M'係+3正式氧化態之硼或鋁；且

20 Q於每一情況個別係選自氫化物、二烷基醯胺基、鹵化物、烴基、烴基氧化物、以鹵基取代之烴基、以鹵基取代之烴氧基，及以鹵基取代之矽烷基烴基(包含全鹵化之烴基、全鹵化烴氧基，及全鹵化矽烷基烴基)，該Q具有最高達20個碳原子，但附帶條件係Q於不多於一情況中係鹵化物。適當之烴基氧化物基之例子係揭示於US-A-5,296,433。

於更佳之實施例，d係1，即，對兆離子具有單一負電荷且係A⁻。特別可用於製造本發明催化劑之包含硼之活化共催化劑可以下列通式表示：



5 其中：

L*係如前所界定；

B係正式氧化態為3之硼；且

Q係具最高達20個非氫原子之烴基、烴氧基、氟化烴基、氟化烴氧基，或氟化矽烷基烴基，但附帶條件係Q於不
10 多於一情況係烴基。

較佳之路易士鹼係銨鹽，更佳係含有一或多個C₁₂₋₄₀ 烷基之三烷基銨鹽。最佳地，Q於每一情況係氟化芳基，特別是五氟苯基。

可於製造本發明之改良式催化劑中作為活化共催化劑
15 之硼化合物之例示但非限制性之例子係三取代之銨鹽，諸如：

三甲基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三乙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三丙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

20 三(正丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三(第二丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽，

N,N-二甲基苯胺正丁基三s(五氟苯基)硼酸鹽，

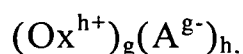
N,N-二甲基苯胺苯甲基三s(五氟苯基)硼酸鹽，

- N,N-二甲基苯胺四(4-(第三丁基二甲基矽烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸鹽,
- N,N-二甲基苯胺四(4-(三異丙基矽烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸鹽,
- 5 N,N-二甲基苯胺五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸鹽,
N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽,
N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽,
二甲基十八烷基銨四(五氟苯基)硼酸鹽,
甲基二(十八烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽,
- 10 二烷基銨鹽, 諸如:
二-(異丙基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽,
甲基十八烷基銨四(五氟苯基)硼酸鹽,
甲基十八烷基銨四(五氟苯基)硼酸鹽, 及
二(十八烷基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽;
- 15 三取代之磷鹽, 諸如:
三苯基磷四(五氟苯基)硼酸鹽,
甲基二(十八烷基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽, 及
三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸鹽;
二取代之氧鎂鹽, 諸如:
- 20 二苯基氧鎂四(五氟苯基)硼酸鹽,
二(鄰-甲苯基)氧鎂四(五氟苯基)硼酸鹽, 及
二(十八烷基)氧鎂四(五氟苯基)硼酸鹽;
二取代之銻鹽, 諸如:
二(鄰-甲苯基)銻四(五氟苯基)硼酸鹽, 及

甲基十八烷基銻四(五氟苯基)硼酸鹽。

較佳之 $(L^*-H)^+$ 陽離子係甲基二(十八烷基)銻陽離子、二甲基十八烷基銻陽離子，及自含有一或二 C_{14-18} 烷基之三烷基胺混合物衍生之銻陽離子。

- 5 另一適合之形成離子之活化共催化劑包含以下列化學式表示之陽離子性氧化劑及非配位可相容陰離子之鹽：



其中：

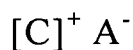
Ox^{h+} 係具有電荷 $h+$ 之陽離子性氧化劑；

- 10 h 係1至3之整數；且

A^{g-} 及 g 係如前所界定。

- 陽離子性氧化劑之例子包含：二茂鐵鎊、以煙基取代之二茂鐵鎊、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{g-} 之較佳實施例係先前關於含布忍斯特酸之活化共催化劑而界定之該等陰離子，特別是
- 15 四(五氟苯基)硼酸鹽。

另一適合之形成離子之活化共催化劑包含係以下列化學式表示之碳鎊離子及非配位可相容陰離子之鹽之化合物：



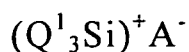
- 20 其中：

$[C]^+$ 係 C_{1-20} 碳鎊離子；且

A^- 係具有-1電荷之非配位可相容之陰離子。較佳之碳鎊離子係三苯基陽離子，即，三苯基甲基鎊。

進一步適合之形成離子之活化共催化劑包含係以下列

化學式表示之矽烷基鎢離子及非配位可相容陰離子之鹽之化合物：



其中：

- 5 Q^1 係 C_{1-10} 烴基，且 A^- 係如前所界定。

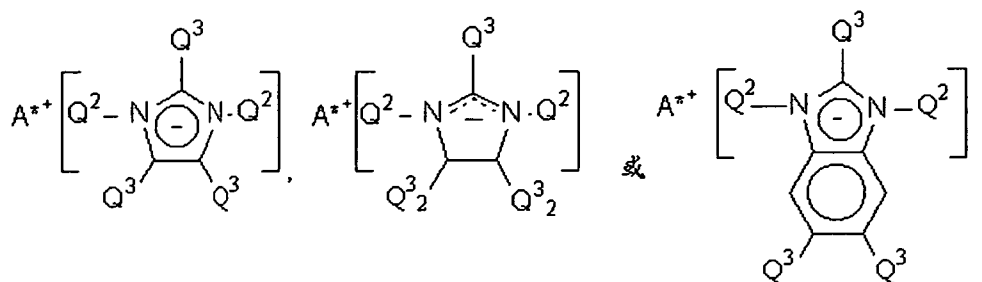
較佳之矽烷基鎢鹽活化共催化劑係三甲基矽烷基鎢四五氟苯基硼酸鹽、三乙基矽烷基鎢四五氟苯基硼酸鹽，及其以醚取代之加成物。矽烷基鎢鹽先前已揭示於 J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384，與 Lambert, J. B. 等人之 Organometallics, 1994, 13, 2430-2443。使用上述矽烷基鎢鹽作為加成聚合反應催化劑之活化共催化劑係揭示於 US-A-5,625,087。

醇、硫醇、矽醇及肟與三(五氟苯基)硼烷之某些錯合物亦係有效之催化劑活化劑，且可依據本發明使用。此等共
15 催化劑係揭示於 US-A-5,296,433。

此間使用之適當活化共催化劑亦包含聚合或寡聚之鋁噁烷，特別是甲基鋁噁烷(MAO)、以三異丁基鋁改質之甲基鋁噁烷(MMAO)，或異丁基鋁噁烷；以路易斯酸改質之鋁噁烷，特別是以全鹵化之三(烴基)鋁或全鹵化之三(烴基)
20 硼改質之鋁噁烷，其於每一烴基具有1至10個碳，或鹵化烴基，且最特別是以三(五氟苯基)硼烷改質之鋁噁烷。此等共催化劑係於先前揭示於美國專利第6,214,760, 6,160,146, 6,140,521,及6,696,379號案。

進一步揭示於美國專利第6,395,671號案之一般稱為擴

張陰離子之包含非配位陰離子之一類共催化劑可適用於活化用於烯烴聚合反應之本發明金屬錯合物。一般，此等共催化劑(以具有咪唑烷、經取代之咪唑烷、咪唑啉烷、經取代之咪唑啉烷、苯并咪唑烷，或經取代之苯并咪唑烷陰離子者例示)可以下列描述：



其中：

A^{*+} 係陽離子，特別是含質子之陽離子，且較佳係含有一或二個 C_{10-40} 烷基之三烴基銨陽離子，特別是甲基二
10 (C_{14-20} 烷基)銨陽離子，

Q^3 於每一情況個別係氫或鹵基、烴基、鹵碳基、鹵烴基、矽烷基烴基，或矽烷基(包含單、二及三(烴基)矽烷基)，其係最高達30個不算氫之原子，較佳係 C_{1-20} 烷基，且

Q^2 係三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)鋁烷。

15 此等催化劑活性劑之例子包含三烴基銨鹽，特別是下述之甲基二(C_{14-20} 烷基)銨鹽：

雙(三(五氟苯基)硼烷)咪唑烷，

雙(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑烷，

雙(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑烷，

20 雙(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-雙(十一烷基)咪唑烷，

- 雙(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-雙(十七烷基)咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉烷，
 5 雙(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-雙(十一烷基)咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-雙(十七烷基)咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-雙(十一烷基)苯并咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)咪唑烷，
 10 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-2-十一烷基咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-2-十七烷基咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-4,5-雙(十一烷基)咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-4,5-雙(十七烷基)咪唑烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)咪唑啉烷，
 15 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-2-十一烷基咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-2-十七烷基咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-4,5-雙(十一烷基)咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-4,5-雙(十七烷基)咪唑啉烷，
 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-5,6-二甲基苯并咪唑烷，及
 20 雙(三(五氟苯基)鋁烷)-5,6-雙(十一烷基)苯并咪唑烷。

其它活化劑包含PCT公告WO 98/07515中所述者，諸如，三(2, 2', 2''-九氟二苯基)氟鋁酸鹽。活化劑之混合物亦被本發明考量，例如，混合之鋁噁烷及離子化活性劑，例如，見EP-A-0 573120, PCT公告WO 94/07928及WO

95/14044與美國專利第5,153,157及5,453,410號案。WO
98/09996描述具過氯酸鹽、過碘酸鹽及碘酸鹽之活化催化
劑化合物，包含其水合物。WO 99/18135描述有機硼鋁活化
劑之使用。WO 03/10171揭示催化劑活化劑，其係布忍斯特
5 酸與路易士酸之加成物。用於活化催化劑化合物之其它活
化劑或方法係描述於，例如，美國專利第5,849,852, 5,859,
653, 5,869,723 號案，EP-A-615981, 及 PCT 公告
WO 98/32775。所有前述催化劑活化劑與其它用於過渡金屬
錯合物催化劑之已知活化劑可依據本發明單獨或混合地使
10 用，但是，為了最佳結果，含有鋁噁烷之共催化劑被避免。

所用催化劑/共催化劑之莫耳比例較佳範圍係1:10,000
至100:1，更佳係1:5000至10:1，最佳係1:1000至1:1。當本
身作為活化共催化劑時，鋁噁烷係以大量使用，一般係以
莫耳為基準計為金屬錯合物量之至少100倍。三(五氟苯基)
15 硼烷當作為活化共催化劑時，係以與金屬錯合物之莫耳比
例為0.5:1至10:1，更佳係1:1至6:1，最佳係1:1至5:1，使用。
剩餘之活化共催化劑一般係以與金屬錯合物接近等莫耳之
量使用。

使用催化劑 A、催化劑 B、一或多種共催化劑及鏈穿
20 梭劑C之本發明方法可參考第1圖進一步闡釋，其中，例示
活化催化劑位置A, 10, 其於聚合反應條件下形成附接至活
性催化劑位置, 12之聚合物鏈, 13。相似地，活性催化劑位
置B, 20,產生附接至活性催化劑位置, 22,之不同聚合物鏈,
23。附接至藉由活性催化劑B, 產生之聚合物鏈, 14之鏈穿

梭劑 C1，以其聚合物鏈23交換附接至催化劑位置A之聚合物鏈，13。於聚合反應條件下之另外鏈生長造成附接至活性催化劑位置A之多嵌段共聚物，18，之形成。相似地，附接至藉由活性催化劑位置A產生之聚合物鏈，24，之鏈穿梭劑C2，
5 以其聚合物鏈，13，交換附接至催化劑位置B之聚合物鏈23。於聚合反應下之另外鏈生長造成形成附接至活性催化劑位置B之多嵌段共聚物，28。生長之多嵌段共聚物係藉由穿梭劑 C於活性催化劑A及活性催化劑B間重複交換，當交換至相反之活性催化劑位置發生時造成具不同性質之嵌段
10 或區域之形成。生長之聚合物鏈於附接至鏈穿梭劑時被回收，且若要時被官能化。另外，形成之聚合物可藉經由使用質子源或其它斷路劑而自活性催化劑位置或穿梭劑斷裂而回收。

相信(不欲受此限制)個別區段或嵌段，且特別是聚合物
15 鏈之端區段，之組成可經由處理條件或其它處理變數之選擇而影響。於本發明聚合物中，端區段之性質係藉由個別催化劑之鏈轉移或終結之相對速率及藉由鏈穿梭相對速率而決定。可能之鏈終結機構不受限地包含 β -氫去除、 β -氫轉移至單體、 β -甲基去除，及鏈轉移至氫或其它鏈終結試劑(諸
20 如，有機矽烷)或鏈官能化試劑。因此，當低濃度之鏈穿梭劑被使用時，大部份之聚合物鏈端部會於聚合反應器中藉由前述鏈終結機構之一產生，且催化劑(A)及(B)之鏈終結相對速率會決定主要之鏈終結部份。即，具最快之鏈終結速率之催化劑會於完成之聚合物中產生相對較多之鏈端區

段。

相反地，當高濃度之鏈穿梭劑被使用時，反應器內及離開聚合反應區域時之主要聚合物鏈係附接或鍵結至鏈穿梭劑。於此等反應條件下，聚合反應催化劑之鏈轉移相對速率及此二催化劑之鏈穿梭相對速率主要係決定鏈終結部份之性質。若催化劑(A)具有比催化劑(B)更快之鏈轉移及/或鏈穿梭速率，則主要之鏈端區段會係藉由催化劑(A)產生者。

於中間濃度之鏈穿梭劑，前述三因素皆有用於決定最終聚合物嵌段之性質。前述方法可被擴展至分析具有多於二嵌段型式之多嵌段聚合物，及用於控制此等聚合物之平均嵌段長度及嵌段序列。例如，使用催化劑 1, 2, 及 3 與鏈穿梭劑之混合物，因每一催化劑型式造成一不同型式之聚合物嵌段，而產生具三種不同嵌段型式之線性嵌段共聚物。再者，若此三催化劑之穿梭速率對增長速率之比例依循 $1 > 2 > 3$ 之順序，則此三嵌段型式之平均嵌段長度會依序 $3 > 2 > 1$ 之順序，且鄰近 3-型式嵌段之 2-型式嵌段之例子會比鄰近 2-型式嵌段之 1-型式嵌段更少。

依循用以控制各種嵌段型式之嵌段長度分佈之方法。例如，藉由選擇催化劑 1, 2, 及 3 (其中，2 及 3 實質上產生相同之聚合物嵌段型式)，及鏈穿梭劑，且穿梭速率依循 $1 > 2 > 3$ 之順序，形成之聚合物會具有自 2 及 3 催化劑製成之雙峰型分佈之嵌段長度。

聚合反應期間，包含一或多種單體之反應混合物係依

據任何適當之聚合反應條件與活化之催化組成物接觸。此方法之特徵在於使用升高之溫度及壓力。若有的話，氫可作為依據已知技術之分子量控制之鏈轉移劑。如於其它相似聚合反應般，高度期望地係所用之單體及溶劑係具足夠高之純度，以使催化劑之鈍化不會發生。用於單體純化之任何適當技術，諸如，於減壓時之脫揮發作用，與分子篩或高表面積之氧化鋁接觸，或前述方法之結合，可被使用。熟習此項技藝者會瞭解本發明方法中之鏈穿梭劑對一或多種催化劑及/或單體之比例可被改變以產生於一或多種之化學或物理性質不同之聚合物。

撐體可用於本發明，特別是淤漿或氣相聚合反應。適當之撐體包含固體、顆粒狀、高表面積之金屬氧化物、類金屬氧化物，或其混合物(於此間可互換地稱為無機氧化物)。例子包含：滑石、矽石、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化銻、 Sn_2O_3 、鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、黏土，及其等之混合物。適當撐體較佳係具有使用B.E.T.方法藉由氮氣多孔性而測定之表面積係10至1000 m^2/g ，且較佳係100至600 m^2/g 。平均顆粒尺寸典型上係0.1至500 μm ，較佳係1至200 μm ，更佳係10至100 μm 。

於本發明之一實施例，本發明之催化組成物及選擇性之撐體可被噴灑乾燥或其它方式以固體顆粒型式恢復，以提供可輕易運送及處理之組成物。使含液體之淤漿噴灑乾燥之適當方法係此項技藝已知，且可於此使用。使此間使用之催化組成物噴灑乾燥之較佳技術係描述於

US-A-5,648,310及5,672,669。

5 聚合反應所欲地係以連續聚合反應實行，較佳係連續之溶液聚合反應，其間，催化劑組份、穿梭劑、單體，及選擇性之溶劑、輔助劑、清除劑及聚合反應助劑被連續供應至反應區域，且聚合物產物被連續自其移除。於此內容中使用之”連續”及”連續地”等用辭之範圍內係其間於小的規則或不則性間隔間歇性添加反應物及移除產物，如此，隨著時間，整體方法係實質上連續之方法。

10 催化組成物可有利地用於高壓、溶液、淤漿或氣相之聚合反應方法。對於溶液聚合反應方法，所欲地係使用於聚合物可於所用聚合反應條件下溶解於其間之液體稀釋劑內之催化劑組份之均質分散物。使用格外細微之矽石或相似分散劑以產生此一均質催化劑分散物(金屬錯合物或共催化劑於其間係溶解性不足)之此一方法係揭示於
15 US-A-5,783,512。製造本發明新穎聚合物之溶液方法，特別是連續之溶液方法，較佳係於80°C及250°C間之溫度實行，更佳係100°C及210°C之間，且最佳係110°C及210°C之間。高壓方法一般係於100°C至400°C之溫度及高於500巴(50 MPa)之壓力實行。淤漿方法典型上係使用惰性煙稀釋劑及
20 0°C至最高達剛好低於形成聚合物於惰性聚合反應介質中變成實質上可溶之溫度者。淤漿聚合反應之較佳溫度係30°C(較佳係60°C)至最高達115°C(較佳係最高達100°C)。壓力範圍典型上係大氣壓(100 kPa)至500 psi (3.4 MPa)。

於所有前述方法中，連續或實質上連續之聚合反應條

件較佳被使用。使用此等聚合反應條件，特別是使用二或更多種活性聚合反應催化劑物種之連續溶液聚合反應方法，能使用升高之反應器溫度，其造成具經濟性地以高產率及效率地生產多嵌段或區段之共聚物。均一及栓流型式之反應條件皆可被使用。當嵌段組成逐漸變小係所欲時，後者之條件係較佳。

催化組成物(A)及(B)皆可藉由添加必要之金屬錯合物至聚合反應會於其間進行之溶劑或可與最終反應混合物相容之稀釋劑而以均質組成物製造。所欲之共催化劑或活化劑及穿梭劑可於與欲被聚合之單體及任何另外之反應稀釋劑混合之前、同時，或之後與催化組成物混合。

隨時地，個別之組份與任何活性催化組成物需被保護而免於氧氣及水份。因此，催化劑組份、穿梭劑及活化催化劑需被製造且貯存於無氧氣及水份之氛圍，較佳係乾燥惰性氣體，諸如，氮氣。

不以任何方式限制本發明範圍，一種實行此一聚合反應方法之手段係如下所示。於攪拌槽反應器中，欲被聚合之單體係與任何溶劑或稀釋劑一起連續地引入。反應器含有實質上料單體與任何溶劑或稀釋劑及溶解之聚合物組成之液相。較佳溶劑包含C₄₋₁₀烴或其混合物，特別是烷(諸如，乙烷)，或烷混合物，與一或多種於聚合反應使用之單體。

催化劑(A)及(B)與共催化劑及鏈穿梭劑係連續或間歇地被引入反應器之液相或其任何循環之部份。反應器之溫度及壓力可藉由調整溶劑/單體之比例、催化劑添加速率與

藉由冷卻或加熱盤管、套管或二者而控制。聚合反應速率係藉由催化劑添加速率而控制。聚合產物之乙烯含量係藉由反應器中之乙烯對共單體之比例而決定，其係藉由操作此等組份至反應器之個別供料速率而控制。聚合產物之分子

5 子量係，選擇性地，藉由控制其它聚合反應變數(諸如，溫度、單體濃度)或藉由前述之鏈轉移劑以此項技藝所知般控制。於離開反應器時，流出物與催化抑制劑(諸如，水、水蒸氣或醇)接觸。聚合物溶液選擇性地加熱，且聚合產物藉由於減壓時閃蒸出氣態單體與殘餘溶劑或稀釋劑且，需要

10 時，於諸如脫揮發擠塑器之設備內進行進一步之脫揮發作用而回收。於連續方法中，催化劑及聚合物於反應器內之平均滯留時間一般係5分鐘至8小時，且較佳係10分鐘至6小時。

另外，前述聚合反應可連續迴路反應器中實行，其係

15 具有或不具有於其不同區域間建立之單體、催化劑或穿梭劑梯度，選擇性地伴隨個別添加催化劑及/或鏈轉移劑，及於絕熱或非絕熱溶液聚合反應條件或前述反應器條件之結合下操作。適合之迴路反應器之例子及與其使用之各種適合操作條件係於美國專利第5,977,251, 6,319,989及

20 6,683,149發現。

雖然非所欲，但催化組成物亦可藉由如先前所揭示般使必要之組份吸附於惰性之無機或有機顆粒固體上而以非均質催化劑製造及使用。於較佳實施例，非均質之催化劑係藉由共同沈澱金屬錯合物及惰性無機化合物及含活性氫

之活化劑之反應產物(特別是三(C₁₋₄烷基)鋁化合物及羥基芳基三(五氟苯基)硼酸鹽之銨鹽(諸如，(4-羥基-3,5-二第三丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸鹽之銨鹽)之反應產物)而製得。當以非均質或受支撐之型式製造時，催化組成物可用於淤漿或氣相聚合反應。因實際上之限制，淤漿聚合反應係於聚合產物實質上不能於其間溶解之液體稀釋劑中發生。較佳地，用於淤漿聚合反應之稀釋劑係一或多種之具有少於5個碳原子之烴。若有的話，飽和之烴(諸如，乙烷、丙烷或丁烷)可全部或部份作為稀釋劑。當以溶液聚合反應時， α -烯烴共單體或不同 α -烯烴單體之混合物可全部或部份作為稀釋劑。最佳地，至少主要部份之稀釋劑包含包含欲被聚合之 α -烯烴單體。

較佳地，用於氣相聚合反應方法，撐體材料及形成之催化劑具有20至200 μm 之中度顆粒直徑，更佳係30 μm 至150 μm ，且最佳係50 μm 至100 μm 。較佳地，用於淤漿聚合反應方法，撐體具有1 μm 至200 μm 之中間顆粒直徑，更佳係5 μm 至100 μm ，且最佳係10 μm 至80 μm 。

此間所用之適當氣相聚合反應方法係實質上相似於商業上大規模用於製造聚丙烯、乙烯/ α -烯烴共聚物，及其它烯烴聚合物所用之已知方法。所用之氣相方法可為，例如，使用機械式攪拌床或氣體流體化床作為聚合反應區域之型式。較佳係其間聚合反應係於含有藉由流體化氣體流而支撐或懸浮於孔板或流體化格柵上之聚合物顆粒流體化床之垂直圓柱形聚合反應器中實行之方法。

用以使此床流體化之氣體包含欲被聚合之單體，且亦作為用以自此床移除反應熱之熱交換介質。熱氣體係自反應器頂部流出，一般係經由平靜化區域(亦稱為速率下降區域)，其係具有比流體化床更寬之直徑，且其中，夾帶於氣體流內之細微顆粒具有因重力而回到此床內之機會。亦有5 利地係使用旋風分離機使超細微顆粒自熱氣流移除。然後，此氣體一般係藉由鼓風機或壓縮機及一或多個熱交換器循環至此床而使氣體除去聚合反應熱。

除藉由冷卻循環氣體提供之冷卻作用外，使此床冷卻10 之較佳方法係供應揮發性液體至此床，以提供蒸發冷卻效果，一般稱為冷凝模式之操作。用於此情況使用之揮發性液體可為，例如，揮發性惰性液體，例如，具有3至8(較佳係4至6)個碳原子之飽和烴。於單體或共單體本身係揮發性液體或可被冷凝提供此一液體之情況，此可被適當地供應15 至此床而提供蒸發冷卻效果。揮發性液體於熱的流體化床內蒸發形成與流體化氣體混合之氣體。若揮發性液體係單體或共單體，其將於此床內進行某些聚合反應。然後，蒸發之液體自反應器以熱循環氣體之一部份流出，且進入循環迴路之壓縮/熱交換部份。循環氣體於熱交換器中冷卻，20 且若氣體冷卻所達之溫度低於露點時，液體會自氣體沈澱。此液體所欲地係連續地循環至流體化床。此可以於循環氣體流內載荷之液滴循環此沈澱液體。此型式之方法係描述於，例如，EP-89691; U.S. 4,543,399; WO-94/25495及U.S. 5,352,749。使此液體循環至此床之特別較佳方法係使

液體與循環氣體流分離，及使此液體直接注射於此床內，較佳係使用於此床內產生細微滴液之方法。此型式之方法係描述於WO-94/28032。

5 流體化床內發生之聚合反應係藉由連續或半連續地添加依據本發明之催化組成物而催化。催化組成物可接受預聚合反應步驟，例如，藉由於液態惰性稀釋劑中聚合小量之烯烴單體，以提供包含埋於烯烴聚合物顆粒內之受支撐之催化劑顆粒之催化劑複合物。

10 聚合物係藉由於此床內之催化組成物、受支撐之催化組成物或預聚合之催化組成物之流體化顆粒上聚合單體或單體混合物，而於流體化床內直接製得。聚合反應之起始係使用較佳係相似於所欲聚合物之預形成聚合物顆粒床，且於引入催化組成物、單體及當以氣相冷凝模式操作時於循環氣流中欲具有之其它氣體(諸如，稀釋氣體、氫鏈轉移劑，或惰性可冷凝之氣體)前以惰性氣體或氮氣乾燥而調節
15 此床來達成。產生之聚合物依所欲地自流體化床連續或半連續地排放。

最適於實施本發明之氣相方法係連續方法，其提供連續供應反應物至反應器之反應區，及自反應器之反應區域
20 移除產物，藉此，於反應器之反應區域以巨大規格提供穩定態之環境。產物係藉由曝置於減壓及選擇性之升高溫度(脫揮發作用)依據已知技術輕易回收。典型上，氣相方法之流體化床係於大於50°C之溫度操作，較佳係60°C至110°C，更佳係70°C至110°C。

適用於本發明方法之氣相方法之例子係揭示於美國專利第4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; 及
5 5,616,661號案。

如前所述，多嵌段共聚物之官能化衍生物亦包含於本發明。例子包含金屬化聚合物(其中，金屬係所用催化劑或鏈穿梭劑之剩餘物)，與其進一步之衍生物，例如，金屬化
10 聚合物及氧源及其後與水而成之反應產物，形成以羥基為端基之聚合物。於另一實施例，足夠之水或其它含質子之驟減劑被添加以裂解一些或全部之穿梭劑-聚合物鍵，藉此，使至少一部份之聚合物轉化成以羥基為端基之聚合物。另外之例子包含藉由使用氫或其它適合之鏈終結劑(其造成 β -氫化物之去除，及形成聚合物中之乙烯不飽和)而形
15 成之以烯烴終結之聚合物。

於本發明之一實施例，多嵌段共聚物可藉由馬來化作用(與馬來酸酐或其等化物反應)、金屬化作用(諸如，與烷基鋰試劑，選擇性於路易士鹼(特別是胺，諸如，四甲基乙二胺)存在中)，或藉由於共聚合反應中併納二烯或經遮蔽之
20 烯烴而官能化。於涉及經遮蔽之烯烴之聚合反應後，遮蔽基(例如，三烴基矽烷)可藉由曝置更易官能化之剩餘物而移除。聚合物官能化之技術係已知，且係揭示於，例如，美國專利第5,543,458號案等。

因為離開反應器之聚合產物之大部份係以鏈穿梭劑終

結，進一步之官能化作用係相對較簡單。金屬化之聚合物物種可用於已知之化學反應，諸如，適於其它烷基-鋁、烷基-鎂、烷基-鋅，或烷基-第1族之化合物形成胺-、羥基-、環氧-、酮-、酯-、腈-，及其它官能化終結之聚合產物者。

- 5 適用於此之適當反應技術之例子係描述於Negishi, "有機合成之有機金屬" (Organometallics in Organic Synthesis), 第1及2冊, (1980), 及有機金屬及有機合成之其它標準教科書。

聚合產物

- 使用本發明方法，新穎聚合物(包含烯烴異種共聚物，包含一或多種烯烴單體之多嵌段共聚物)被輕易製造。高度期望地，此聚合物係包含為聚合型式之乙烯及至少一 $C_{3-20}\alpha$ -烯烴共單體及選擇性之一或多種另外之可共聚合共單體之異種共聚物。較佳之 α -烯烴係 $C_{3-8}\alpha$ -烯烴。適當之共單體係選自二烯烴、環狀烯烴，及環狀二烯烴、鹵化乙烯基化合物，及偏乙烯基芳香族化合物。更特別地，本發明之聚合物包含下列特別實施例。
- 10
- 15

於第一實施例，本發明係一種具有其中變數之數值係相對應於下列關係式之至少一熔點(T_m ，攝式度數)及密度(d^* ，克/立方公分)之異種共聚物：

- 20
$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$$
，且其中，異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

於第二實施例，本發明係一種具有其中變數之數值係相對應於下列關係式之至少一熔點(T_m ，攝式度數)及密度(d^* ，克/立方公分)之異種共聚物：

$$T_m > -6288.1 + 13141(d^*) - 6720.3(d^*)^2。$$

於第三實施例，本發明係一種具有其中變數之數值係相對應於下列關係式之至少一熔點(T_m ，攝式度數)及密度(d^* ，克/立方公分)之異種共聚物：

5
$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d^*) + 1112.8(d^*)^2。$$

於第四實施例，本發明包含含有呈聚合化型式之乙烯及 $C_{3-8}\alpha$ -烯烴之異種共聚物，該異種共聚物於最高達130 J/g之熔融熱時，具有大於如下方程式界定之量(y^*)之 Δ 量(最高DSC高峰減去最高CRYSTAF高峰)：

10
$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81，較佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38，且更佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95，$$

其中，CRYSTAF高峰係使用至少5%之累積聚合物(即，高峰需代表至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之

15 聚合物具有可鑑別之CRYSTAF 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融熱之數值，J/g。更佳地，最高CRYSTAF高峰包含至少10%之累積聚合物。第3-27及36-49圖顯示本發明許多實施例及許多比較聚合物之DSC及CRYSTAF曲線。用於計算 Δ 量(y^*)之高峰係於每一圖式中與曲線下之積

20 分面積(表示累積聚合物之百分率)一起鑑別。第2及50圖顯示本發明實施例與比較例之圖式數據。積分波峰面積及高峰溫度係藉由儀器製造商提供之電腦化繪圖程式計算。對無規乙烯辛烯比較聚合物所顯示之斜線係對應於等式 $y^* = -0.1299(\Delta H) + 62.81。$

於第五圖實施例，本發明係一種具有高於10 PMa之抗張強度(抗張強度係 ≥ 11 MPa，更佳地，抗張強度係 ≥ 13 MPa)及於11公分/分鐘之十字頭分離速率時為至少600%(更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%)之破裂延伸率之異種共聚物。

於第六實施例，本發明係一種具有之 Δ 量(最高DSC高峰溫度(自基線測量)減最高CRYSTAF高峰溫度(即， dW/dT 之最高數值))係大於 48°C 及熔融熱係大於或等於 130 j/g之異種共聚物，其中，CRYSTAF波峰係使用至少5%累積聚合物(即，此波峰需代表至少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波峰，則CRYSTAF溫度係 30°C 。更佳地，最高CRYSTAF波峰包含至少10%之累積聚合物。第3-27及36-49圖顯示本發明之許多實施例及許多比較聚合物之DSC及CRYSTAF。用以計算 Δ 量(y^*)之高峰係於每一圖式中與曲線下之積分面積(表示累積聚合物之百分率)一起鑑別。於第2及50圖，垂直線例示 $\Delta H=130$ j/g，且水平線例示 $y^*=48^\circ\text{C}$ 。

於第七實施例，本發明係一種具有貯存模量比例($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)係1至50(較佳係1至20，更佳係1至10)及 70°C 壓縮變定係少於80%(較佳係少於70%，特別是少於60%，降至0%之壓縮變定，之異種共聚物。

於第八實施例，本發明係一種具有少於 85 J/g之熔融熱，等於或少於 100 磅/英呎² (4800 Pa)(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)，

及低達0磅/英呎²(0 Pa)之丸粒阻絕強度之異種共聚物。

於第九實施例，本發明係一種未經交聯之彈性體異種共聚物，其包含呈聚合化型式之至少50莫耳%之乙烯，具有少於80%(較佳係少於70%，最佳係少於60%)之70°C壓縮變定。

於第十實施例，本發明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二或更多種聚合化單體之多嵌段或區段(嵌段化之異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有當使用TREF分級時於40°C及130°C間洗提之分子分級物，特徵在於該分級物具有比於相同溫度間洗提之可比擬無規乙烯乙烯異種共聚物分級物高(較佳係高至少5%，更佳係高至少10%)之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，且具有嵌段化異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以全部聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之Mw/Mn亦於嵌段化異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段化異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

共單體含量可使用任何適當技術測量，且以核磁共振(NMR)為主之技術較佳。再者，對於具有相對較寬TREF曲線之聚合物或聚合摻合物，此聚合物所欲地係先用TREF分級成每一者具有10°C或更少之洗提溫度範圍之分級物。即，每一洗提分級物具有10°C或更少之收集溫度窗。使用

此技術，該嵌段化之異種共聚物具有至少一具有比可比擬異種共聚物之相對應分級物更高莫耳共單體含量之此種分級物。

較佳地，對於乙烯及1-辛烯之異種共聚物，嵌段化之異種共聚物具有於40及130°C間洗提之TREF分級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係被比較以°C測量之TREF分級物之高峰洗提溫度之數值。

第54圖係圖描述本發明之前述實施例用於乙烯及1-辛烯之嵌段化異種共聚物，其中，數個可比擬之乙烯/1-辛烯異種共聚物(無規共聚物)之共單體含量對TREF洗提溫度之作圖係符合代表 $(-0.2013)T+20.07$ 之直線(實線)。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 之線係以虛線描述。亦被描述係本發明之數個嵌段化乙烯/1-辛烯異種共聚物(多嵌段共聚物)之分級物之共單體含量。所有嵌段化異種共聚物分級物具有相等洗提溫度時之任一線顯著更高之1-辛烯含量。此結果係本發明之多嵌段共聚物之特性，且被認為係由於聚合物鏈內之不同嵌段之存在，結晶性及非結晶性之性質。

第55圖係以圖顯示實施例5及比較F之聚合物分級物之TREF曲線及共單體含量。二聚合物於40至130°C(較佳係60°C至95°C)洗提之波峰被分級成三部份，每一部份係於少於10°C之溫度洗提。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當之校正曲線可對於包含不同共單體之異種共聚物而建構，符合TREF數值之比較用直線係自

相同單體之比較異種共聚物(較佳係使用茂金屬或其它均質催化劑組成物製得之無規共聚物)獲得。相對應於本發明之嵌段化異種共聚物之特徵在於莫耳共單體含量大於於相同TREF洗提溫度自校正曲線決定之值，較佳係更大至少5 5%，更佳係更大至少10%。

對於乙烯及 α -烯烴之共聚物，本發明聚合物較佳係擁之PDI係至少1.7，更佳係至少2.0，且最佳係至少2.6，且最高達5.0之最大值，更佳係最高達3.5之數大值，且特別是最高達2.7之最大值，熱熔融係80 J/g，乙烯含量係至少50重量10 %，玻璃轉移溫度， T_g ，係少於 -25°C ，更佳係少於 -30°C ，及/或僅一 T_m 。

聚合物進一步特徵係於至少 90°C 之溫度時之熱機械分析穿透深度係1mm，及撓曲模量係3 kpai(20 MPa)至13 kpsi(90MPa)。另外，本發明聚合物於至少 104°C 之溫度可具15 有1 mm之熱機械分析穿透深度，與至少3 kpsi (20 MPa)之撓曲模量。本發明之異種共聚物進一步特徵可為具有少於80%(較佳係少於70%，最佳係少於60%)之 70°C 壓縮變定。本發明之聚合物進一步特徵係具有少於 90 mm^3 之耐磨耗性(或體積損失)。再者，本發明聚合物可單獨或與此間揭露之20 任何其它性質混合地於 100°C 之溫度時具有使 $\log(G')$ 大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量， G' 。再者，本發明之烯烴聚合物擁有於 0°C 至 100°C 範圍為溫度之函數之相對較平直之貯存模量(例示於第35圖)，其係嵌段共聚物之特徵，及且係迄今對於烯烴共聚物(特別是乙烯及

一或多種C3-8脂族 α -烯烴之共聚物)係未知。(於此內容以”相對較平直”一辭係意指 $\log G'$ (巴斯卡)於50及100°C間，較佳係0與100°C間，係以少於一數量級而減少)。另外，本發明聚合物可具有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，且特別係0.01至100克/10分鐘)之熔融指數， I_2 。本發明之聚合物可具有之分子量， M_w ，係1,000克/莫耳至5,000,000克/莫耳，較佳係1000克/莫耳至1,000,000，更佳係10000克/莫耳至500,000克/莫耳，且特別是10,000克/莫耳至300,000克/莫耳。本發明聚合物之密度可為0.80至0.99 g/cm³且對於含乙烯之聚合物較佳係0.85 g/cm³至0.97 g/cm³。

本發明聚合物可與經由序之單體添加、流動式催化劑、陰離子性或陽離子性之活聚合反應技術製得之傳統無規共聚物、聚合物之物理性摻合物及嵌段共聚物區別。特別地，與於相同結晶性或模量之相同單體及單體含量之無規共聚物相比，本發明聚合物具有較佳(較高)之耐熱性(藉由熔點測量)、較高之TMA穿透溫度、較高之高溫抗張強度，及/或較高之高溫扭力貯存模量(藉由動態機械分析決定)。與包含相同單體及單體含量之無規共聚物相比，本發明聚合物具有較低之壓縮變定(特別是於升高溫度)、較低之應力鬆弛，較高之耐蠕變性、較高之撕裂強度、較高之耐阻絕性、較快之凝固(由於較高之結晶(固化)溫度)、較高之回復性(特別是於升高溫度)、較佳之耐磨耗性、較高之回縮力，及較佳之油及填料可接性。

本發明亦展現獨特之結晶化及分枝分佈關係。即，本發明聚合物於使用為熔融熱之函數之CRYSTAF及DSC測量之最高高峰溫度間具有相對較大之差異，特別是於相等之整體密度時與包含相同單體及單體量之無規共聚物或聚合物之物理性摻合物(諸如，高密度聚合物及低密度共聚物之摻合物)相比時。認為本發明聚合物之此獨特之特徵係由於聚合物主幹內之嵌段中之獨特共單體分佈。特別地，聚合物所欲地係包含另替式之不同共單體含量之嵌段(包含同聚物嵌段)。聚合物所欲地係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型之分佈。此外，本發明聚合物亦具有獨特地係與聚合物密度/模量形態無關之高峰熔點及結晶溫度分佈。於較佳實施例，聚合物之微結晶順序證明可與無規或嵌段之共聚物區別之具特性的球粒及板層，即使於少於1.7(或甚至少於1.5，降至少於1.3)之PDI時。本發明聚合物之獨特結晶形態被認為由於增加扭曲度之結晶型態而造成良好之障壁性質，此使聚合物適用於墊片及密封之應用，諸如，瓶蓋襯材及用於製造肉品及食物包裝之膜。第28圖含有壓縮膜之低解析光學顯微相片，其顯示本發明之三種多嵌段共聚物(皆具有約0.88密度，但以不同鏈穿梭劑量製得，顯示不同之球粒狀結構)及三種比較聚合物(實質上線性之乙烯/1-辛烯之共聚物(0.875克/公分³密度之Affinity™共聚物，可得自陶氏化學公司)、具0.94克/公分³密度之線性聚乙稀，及於單一反應器以雙催化劑製得之聚乙稀摻合物

(反應器內之摻合物))之微結晶結構。第29圖含有四個高解析掃瞄電子顯微相片(100 nm規格),三個係取自本發明上述樣品(其係於反應器中以高、中及低鏈穿梭劑含量製得),與實質上線性之乙烯/1-辛烯之共聚物(0.875克/公分³密度之 Affinity™共聚物)之比較用光學顯微相片。此三張本發明聚合物之相片之比較一般係顯示增加鏈穿梭劑含量係降低板層厚度及長度。

再者,本發明聚合物可使用影響嵌段等級或程度之技術製造。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穿梭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,雖然於聚合物之平均嵌段數增加時,清淅度、撕裂強度及高溫回復性質增加,但混度減低。藉由選擇具所欲鏈轉移能力(高穿梭速率及具低鏈終結程度)之穿梭劑及催化劑之混合物,其它型式之聚合物終結被有效地抑制。因此,少的(若有) β -氫化物去除於依據本發明之乙烯/ α -烯烴共單體之混合物之聚合反應中觀察到,且形成之結晶性嵌段係高度(或實質上係完全)之線性,擁有極少或無長鏈分枝。

本發明之另一驚人益處係其間鏈端係高度結晶性之聚合物可被選擇性地製得。於彈性體之應用,降低以非結晶嵌段終結之聚合物之相對量降低對結晶區域之分子間稀釋效應。此結果可藉由選擇對氫或其它鏈終結劑具有適當回

應之鏈穿梭劑及催化劑而獲得。特別地，若產生高結晶性
聚合物之催化劑係比對於產生較不具結晶性之聚合物區段
(諸如，經由較高共單體併納、區域誤差，或無規立構聚合
物之形成)具責任之催化劑更易獲得鏈終結(諸如，藉由使用
5 氫)，則，高度結晶性之聚合物區段會優先地佔有聚合物
之終端部份。不僅形成之終端基具結晶性，而且於終結時，
形成高結晶聚合物之催化劑位置再次可獲得用於重新起始
聚合物之形成。因此，起始形成之聚合物係另一高度結晶
性之聚合物區段。因此，形成之多嵌段共聚物之二端部優
10 先地係高度結晶性。

自乙烯及共單體(諸如，1-辛烯)製得之本發明多嵌段共
聚物之維持高熔融溫度性質之能力係參考第34圖而例示，
其係為密度(共單體含量)之函數之結晶熔點之作圖。於較低
密度時，與依據本發明之較高密度之多嵌段共聚物者相
15 比，結晶熔融溫度未被顯著降低(直線)，而傳統之無規共聚
物典型上係依已知之曲線，其反映當密度降低時高峰結晶
熔融溫度損失。

依據本發明之其它高度所欲之組成物係乙烯、 $C_{3-20}\alpha$ -
烯烴(特別是丙烯)及選擇性之一或多種二烯單體之彈性體
20 異種共聚物。用於本發明之此實施例之較佳 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。適當 α -烯烴之例子不受限地包含丙烯、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一般於此

項技藝係稱為EP或EPDM聚合物。用於製造此等聚合物(特別是多嵌段之EPDM型聚合物)之適當二烯b包含含有4至20個碳之共軛或非共軛、直鏈或分枝鏈、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-偏乙基-2-降冰片烯、二環戊二烯、環己二烯，及5-偏丁基-2-降冰片烯。特別佳之二烯係5-偏乙基-2-降冰片烯。

因為含有二烯之聚合物含有另替式之含有較大或較少之二烯(包含無)及 α -烯烴(包含無)含量之區段或嵌段，二烯及 α -烯烴之總量可被降低且不會損及其後聚合物之性質。即，因為二烯及 α -烯烴單體係優先地被併納於一型式之聚合物嵌段內，而非均一或無規地於整個聚合物，其被更有效地使用，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之性質，包含較高之抗張強度及較佳之彈性回復性。

進一步較佳地，本發明之此實施例之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。較佳之聚合物係具有10,000至約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)之多分散度與1至250之幕尼黏度(ML (1+4) 125°C.)之高分子量聚合物。

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。

聚合物可以5至約75%(較佳係10至60%，更佳係20至

50%，其係以總組成物重量為基準計)之加工處理油進行油
5 5 增充。適當之油包含傳統上用於製造增充之EPDM橡膠組成
物之油。例子包含環烷及鏈烷之油，且較佳係鏈烷油。

高度所欲地，可固化之EPDM橡膠組成物係藉由與傳統
5 之加速劑或其它輔助劑一起併納一或多種固化劑而製得。
適當固化劑係以硫為主。適當之以硫為主之固化劑之例子
不受限地包含硫、四甲基秋蘭姆二硫化物(TMTD)、二(五
甲撐基)秋蘭姆二硫化物(DPTT)、2-巰基苯并噻唑(MBT)、
2-巰基苯并噻唑二硫化物(MBTS)、鋅-2-巰基苯并噻唑鹽
10 (ZMBT)、二乙基二硫基氨基甲酸鋅(ZDEC)、二丁基二硫基
氨基甲酸鋅(ZDBC)、二(五甲撐基)秋蘭姆四硫化物
(DPTT)、N-第三丁基苯并噻唑-2-磺醯胺(TBBS)，及其等
之混合物。較佳之固化系統包含硫、MBT及TMTD之混合
物。所欲地，前述組份係以0.1至5%之量(以總組成物重量
15 為基準計)使用。

依據本發明之此實施例之較佳彈性體組成物亦可包含
碳黑。較佳地，碳黑係以10至80%(更佳係20至60%，以總
組成物重量為基準計)之量存在。

可依據本發明使用之本發明組成物之另外成份包含各
20 種其它組份，其含量係不會減損形成組成物之性質。此等
成份不受限地包含活化劑，諸如，鈣或鎂之氧化物；脂肪
酸，諸如，硬脂酸及其鹽；填料及強化劑，諸如，鈣或鎂
之碳酸鹽、砂石，及矽酸鋁；塑化劑，諸如，二羧酸之二
烷基酯；防老化劑；軟化劑；及色料。

應用及最終用途

本發明之聚合物可用於各種傳統之熱塑性製造方法以製造有用物件，包含藉由含有至少一膜層物件，諸如，單層膜，或藉由鑄製、吹塑、壓延，或擠塑塗覆之方法製得之多層膜中之至少一層；模製物件，諸如，吹塑成型、射出成型或旋轉成型之物件；擠塑物；纖維；及機織或非機織之織物。包含本發明聚合物之熱塑性組成物包含與其它天然或合成之聚合物、添加劑、強化劑、阻燃劑、抗氧化劑、安定劑、著色劑、增充劑、交聯劑、發泡劑及塑化劑而成之摻合物。特別有用係具有至少部份包含一或多種本發明聚合物之外表面層之多組份纖維(諸如，皮芯型纖維)。

可自本發明聚合物或摻合物製得之纖維包含短纖維、纖維束、多組份、皮芯型、捻合，及單長絲。適當之形成纖維之方法包含紡黏熔噴技術(如美國專利第4,430,563, 4,663,220, 4,668,566,及4,322,027號案所揭示)，美國專利第4,413,110號案所揭示之凝膠旋紡纖維，機織及非機織之織物(諸如，美國專利第3,485,706號案所揭示)，或自此等纖維(包含與其它纖維(諸如，聚酯、耐綸或棉)而成之摻合物)製得之結構物，熱成形物件、擠塑成型物，包含輪廓擠塑物及共擠塑物、壓延物件，及拉伸、捻合，或卷曲紗或纖維。此間所述之新聚合物亦可用於電線及纜線之塗覆操作，與用於真空成形操作之片材擠塑，及形成模製物件，包含使用射出成型、吹塑成型方法或旋轉成型方法。包含此烯烴聚合物之組成物亦可使用熟習聚烯烴加工處理技藝者所知

之傳統聚烯烴加工處理技術形成先前所述之製造物件。

分散液(水性及非水性)亦可使用本發明之聚合物或包含聚合物之組成物形成。包含本發明聚合物之起泡發泡體亦可被形成，如PCT 公告第2004/027593號案(2004年8月24日申請)所揭示。聚合物亦可藉由任何已知手段交聯，諸如，使用過氧化物、電子束、矽烷、疊氮化物，或其它交聯技術。此等聚合物亦可經化學方式改質，諸如，藉由接枝(例如，藉由使用馬來酸酐(MAH)、矽烷，或其它接枝劑)、鹵化、胺化、磺化，或其它化學改質方式。

10 添加劑及輔助劑可被包含於包含本發明聚合物之任何組成物內。適當添加劑包含填料，諸如，有機或無機顆粒，包含黏土、滑石、二氧化鈦、沸石、粉末金屬、有機或無機之纖維，包含碳纖維、氮化矽纖維、鋼線或篩網，及耐綸或聚酯線，奈米尺寸之顆粒、黏土等；增稠劑、油增充劑，包含鏈烷或環烷油；及其它天然及合成之聚合物，包含依據本發明之其它聚合物。

與本發明聚合物摻合之適合聚合物包含熱塑性及非熱塑性之聚合物，包含天然及合成之聚合物。摻合用之例示聚合物包含聚丙烯(衝擊改質之聚丙烯、全同立構聚丙烯、無規立構聚丙烯，及無規之乙烯/丙烯共聚物)、各種型式之聚乙烯，包含高壓、自由基LDPE、齊格勒那塔型(Ziegler Natta)LLDPE、茂金屬PE，包含多反應器之PE(齊格勒那塔型PE及茂金屬PE之“反應器內”摻合物，諸如，美國專利第6,545,088, 6,538,070, 6,566,446, 5,844,045, 5,869,575,及

6,448,341號案所揭示之產物)，乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯基醇之共聚物、聚苯乙烯、經衝擊改質之聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物，及其氫化衍生物(SBS及SEBS)，及熱塑性聚胺基甲酸酯。均質聚合物，諸如，烯

5 烴熱塑性彈性體及彈性體、以乙烯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™之聚合物，及可得自ExxonMobil之VISTAMAXX™)，亦可作為包含本發明聚合物之摻合物中之組份。

前述產物之適當最終用途包含彈性膜及纖維；軟觸物

10 件，諸如，牙刷握柄及工具之握柄；墊片及輪廓物；黏著劑(包含熱熔性黏著劑及壓敏性黏著劑)；鞋子(包含鞋底及鞋襯墊)；汽車內部零件及輪廓物；發泡體物件(開孔及密孔)；用於其它熱塑性聚合物(諸如，高密度聚乙烯、全同立構聚丙烯，或其它烯烴聚合物)之衝擊改質劑；經塗覆之織

15 物；軟管；管件；密封條；蓋襯墊；地板；及用於潤滑劑之黏度指數改質劑(亦稱為傾點改質劑)。

於本發明之高度所欲實施例，包含熱塑性基質聚合物(特別是全同立構聚丙烯)及依據本發明之乙烯及可共聚物共單體之彈性體多嵌段共聚物之熱塑性組成物係獨特地能

20 形成核殼型顆粒，其係具有以形成圍繞硬聚合物包藏區域之”殼”之軟性或彈性體嵌段圍繞之核型式的硬結晶或半結晶嵌段。此等顆粒係藉由熔融化合或摻合期間遭遇之力量形成及分散於基質聚合物內。此高度所欲之形態被認為係由於此多嵌段共聚物之獨特物理性質而造成，其係能使可

相容之聚合物區域(諸如，基質及此多嵌段共聚物之較高共單體含量之彈性體區域)於熔融物內因熱塑性力量而自行組合。化合期間之剪切力被認為產生藉由彈性體環繞之基質聚合物個別區域。固化時，此等區域變成包圍於聚合物

5 基質內之被包藏之彈性體顆粒。

特別所欲之摻合物係熱塑性聚烯烴摻合物(TPO)、熱塑性彈性體摻合物(TPE)、熱塑性硫化物(vulcanisites)(TPV)，及苯乙烯聚合摻合物。TPE及TPV摻合物可藉由使本發明之多嵌段聚合物(包含其官能化或不飽和之衍生物)與選擇性

10 之橡膠(包含傳統之嵌段共聚物，特別是SBS嵌段共聚物)及選擇性之交聯或硫化劑混合而製造。TPO摻合物一般係藉由使本發明之多嵌段共聚物與聚烯烴，及選擇性之交聯劑或硫化劑，摻合而製造。前述摻合物可被用於形成模製物件，及選擇性地使形成之模製物件進行交聯作用。使用

15 不同組份之相似程序係於先前揭示於美國專利第6,797,779號案。

用於本申請案之適當的傳統嵌段共聚物所欲地係擁有範圍為10至135(更佳係25至100，且最佳係30至80)之幕尼黏度(Mooney viscosity) (ML 1+4 @ 100°C.)。適合之聚烯烴特別地係包含線性或低密度之聚乙烯、聚丙烯(包含其無規立

20 構、全同立構、間同立構及衝擊改質之型式)，及聚(4-甲基-1-戊烯)。適當之苯乙烯聚合物包含聚苯乙烯、經橡膠改質之聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、經橡膠改質之SAN(ABS或AES)，及苯乙烯馬來酸酐共聚物。

摻合物可藉由於此等組份之一或二者之熔點溫度周圍或高於此溫度時混合或捏合個別組份而製造。對於大部份之多嵌段共聚物，此溫度可為高於 130°C ，最普遍係高於 145°C ，且最佳係高於 150°C 。可達成所欲溫度及使此混合物熔融塑化之典型聚合物之混合或捏合之設備可被使用。此等包含磨具、捏合機、擠塑機(單螺桿及雙螺桿)、Banbury混合器、壓延機等。混合順序及方法可依最終組成而定。Banbury批式混合器及連續混合器之結合可被使用，諸如，Banbury混合器其後使用研磨混合器，及其後使用擠塑機。典型上，相較於TPO組成物，TPE或TPV之組成物會具有較高載負量之可交聯聚合物(典型上係含有不飽和度之傳統嵌段共聚物)。一般，對於TPE及TPV組成物，嵌段共聚物對多嵌段共聚物之重量比例可為約90:10至10:90，更佳係80:20至20:80，且最佳係75:25至25:75。對於TPO之應用，多嵌段共聚物對聚烯烴之重量比例可為約49:51至約5:95，更佳係35:65至約10:90。對於經改質之苯乙烯聚合物之應用，多嵌段共聚物對聚烯烴之重量比例可為約49:51至約5:95，更佳係35:65至約10:90。此等比例可藉由改變各組份之黏度比例而改變。對於藉由改變摻合物組份之黏度比例而改變相連續性係相當地為文獻例示之技術，且熟習此項技藝者於需要時可查閱。

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名稱，且鏈烷、環烷或芳香族之加工處理油皆適於使用。每100份總聚合物一

般係使用0至150份(更佳係0至100份，且最佳係0至50份)之油。較高含量之油會易犧牲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(諸如，二醇)、(聚)醇醚(包含二醇醚)、(聚)酯(包含(聚)二醇酯)，及其金屬鹽(特別是第1或2族或鋅之鹽)之衍生物。

已知相較於大部份或高度飽和之橡膠，含有嵌段共聚物之非氫化之橡膠(諸如，包含聚合型式之丁二烯或異戊間二烯者)對於紫外線、臭氧及氧化作用具有較低抗性。於諸如自含有較高濃度之以二烯為主之橡膠之組成物製成之輪胎之應用，已知與抗臭氧添加劑及抗氧化劑一起併入碳黑以改良橡膠安定性。擁有格外低不飽和度之依據本發明之多嵌段共聚物，發現特別應用作為附著至自傳統之以二烯彈性體改質之聚合組成物形成之物件之保護性表面層(塗覆、共同擠塑或層合)或耐氣候膜。

對於傳統之TPO, TPV,及TPE應用，碳黑係選擇用於吸收紫外線及安定化性質之添加劑。碳黑之代表性例子包含ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990及N991。此等碳黑具有範圍為9至145 g/kg之碘吸收及範圍為10至150 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ 之平均孔洞體積。一般，較小顆粒尺寸之碳黑被使用至成本考量允許之程度。對於許多此等應用，本發明

之多嵌段共聚物及其摻合物需極少或無需碳黑，因此，能具有相當之設計自由度包含另外之色料或不包含色料。多色輪胎或與車輛顏色吻合之輪胎係一可能性。

包含依據本發明之熱塑性摻合物之組成物亦可含一般技術之橡膠化學家所知之抗臭氧劑或抗氧化劑。抗臭氧劑可為物理性保護劑(諸如，蠟質材料)，其係於表面且保護此部份免除氧或臭氧，或其可為與氧或臭氧反應之化學性保護劑。適當之化學性保護劑包含苯乙烯化之酚、丁基化辛基化之酚、丁基化之二(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、聚酚抗氧化劑、氫醌衍生物、喹啉、聯苯抗氧化劑、硫酯抗氧化劑，及其等之摻合物。此等產品之某些代表性商品名係 Wingstay™ S 抗氧化劑、Polystay™ 100 抗氧化劑、Polystay™ 100 AZ 抗氧化劑、Polystay™ 200 抗氧化劑、Wingstay™ L 10 抗氧化劑、Wingstay™ LHLS 抗氧化劑、Wingstay™ K 15 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，所用之抗氧化劑及抗臭氧劑較佳係無污漬且無遷移。

為提供抵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。適合之例子包含可得自 Ciba Speciality Chemicals 之 Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770, 及 Tinuvin™ 780，及可得自美國德州休士頓 Cytex Plastics 之 Chemisorb™ T944。路易士酸可與 HALS 化合物另外被包含

以達成較優之表面性質，如美國專利第6,051,681號案所示。

對於某些組成物，額外之混合處理方法可被用以預分散抗氧化劑、抗臭氧劑、碳黑、紫外線吸收劑，及/或光安定劑而形成母料，且其後自其而形成聚合摻合物。

5 於此使用之適當交聯劑(亦稱為固化或硫化劑)包含以硫為主、以過氧化物為主，或以酚為主之化合物。前述材料之例子可於此項技藝中發現，包含美國專利第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
10 5,248,729號案。

當以硫為主之固化劑被使用時，加速劑及固化活化劑亦可被使用。加速劑係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以總組成物重量為基準計約0.5至約4(較佳係約0.8至
15 約)phr使用。於另一實施例，主要及次要加速劑之混合物可被使用，且次要加速劑係以較小量使用，諸如，約0.05至約3 phr，以活化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使用單一加速劑產生者稍微更佳之性
20 質。此外，延滯作用之加速劑可被使用，其係不受一般加工處理溫度影響，但仍於一般硫化溫度時產生令人滿意之固化。硫化延滯劑亦可被使用。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、次磺醯胺、二硫基氨基甲酸酯及黃原酸鹽。較佳地，主要加

速劑係次磺醯胺。若次要加速劑被使用，次要加速劑較佳係胍、二硫基氨基甲酸酯或秋蘭姆化合物。某些加工處理助劑及固化加速劑(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，共活化劑或共試劑可與其混合而使用。適當之共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)、三丙基異氰脲酸酯(TAIC)等。用於部份或完全之動態硫化反應之過氧化物交聯劑及選擇性之共試劑之使用係此項技藝已知，且係揭示於，例如，公告文獻”彈性體之過氧化物硫化作用”(Peroxide Vulcanization of Elastomer),第74冊，編號3, 2001年7-8月。

當含有多嵌段共聚物之組成物被至少部份交聯時，交聯程度可藉由使此組成物溶於溶劑中一段特定時間並計算凝膠不可萃取組份之百分率而測量。凝膠百分率一般係隨交聯程度增加而增加。對於依據本發明之固化物件，凝膠含量百分率所欲地係於5至100%之範圍。

與習知技藝之組成物相比較，本發明之多嵌段共聚物及其摻合物擁有改良之加工處理性，其係由於認為降低熔融黏度之故。因此，此組成物或摻合物證明改良之表面外觀，特別是當形成模製或擠塑之物件時。同時，本發明組成物及其摻合物獨特地擁有改良之熔融強度性質，因此，能使本發明之多嵌段共聚物及其摻合物(特別是TPO摻合物)可用於其間熔融強度目前係不適當之發泡體及熱成形應用。

依據本發明之熱塑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、人造絲、棉、聚酯，及聚芳族醯胺)、金屬之纖維、薄片或顆粒，可延展之層狀矽酸鹽、磷酸鹽或碳酸鹽，諸如，黏土、雲母、矽石、氧化鋁、鋁矽酸鹽

5 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、氮化矽或氧化鈦。以矽烷為主或其它之偶合劑亦可用於較佳之填料接合。

本發明之熱塑性組成物(包含前述之摻合物)可藉由傳統模製技術加工處理，諸如，射出成型、擠塑成型、熱成型、凝塑成型、覆蓋成型、嵌式成型、吹塑成型，及其它技術。膜(包含多層膜)可藉由鑄造或拉幅方法(包含吹膜方法)製造。

10

測試方法

15 於前述具特徵之揭露內容及其後之實施例中，下列分析技術被使用：

用於樣品1-4及A-C之GPC方法

20 裝配設定為160°C之加熱針之自動式液體處理機械手臂被用以添加以300 ppm Ionol安定之足夠1,2,4-三氯苯至每一乾燥之聚合物樣品，以產生30毫克/毫升之最後濃度。小的玻璃攪拌桿被置於每一管內，且樣品於以250 rpm旋轉之加熱的迴轉式振盪器上加熱至160°C持續2小時。然後，濃縮之聚合物溶液使用自動式液體處理機械手臂及設定為160°C之加熱針稀釋至1毫克/毫升。

Symyx Rapid GPC系統被用以測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泵被用以經由三個呈串聯置放且加熱至160°C之Plgel 10微米(μm) 混合式(Mixed) B 300mm x 7.5mm管柱泵取作為流動相之以300 ppm Ionol安定化之以氮氣吹掃之1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000檢測器與設定於250°C之蒸發器、設定為165°C之霧化器，及於60-80 psi(400-600 kPa) N_2 壓力設定為1.8 SLM之氮氣流速使用。聚合物樣品加熱至160°C，且每一樣品係使用液體處理機械手臂及加熱針注射至250 μl 迴路內。使用二切換式迴路之一系列聚合物樣品分析及重疊注射被使用。樣品之數據被收集且使用Symyx Epoch™軟體分析。波峰係使用手工方式積分，且所報告之分子量資訊係未對聚苯乙烯標準物校正曲線作更正。

DSC熔融波峰係以於-30°C與熔融終止間所畫之直線基線之熱流速(W/g)之最大值而測量。熔融熱係使用直線基線以-30°C及熔融終止間之熔融曲線下之面積測量。

標準CRYSTAF方法

分枝分佈係藉由結晶化分析分級(CRYSTAF)且使用可購自西班牙瓦倫西亞 PolymerChar 之CRYSTAF 200單元測定。樣品被溶於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45分鐘。取樣溫度範圍係以0.2°C/分鐘之冷速速率從95至30°C。紅外線檢測器被用以測量聚合物溶液濃度。累積可溶性濃度係於溫度減少時聚合物產生結晶時測量。累積輪廓圖之分析導數反映聚合物之短鏈分

枝分佈。

CRYSTAF 高峰溫度及面積係藉由包含於 CRYSTAF 軟體 (西班牙瓦倫西亞 PolymerChar, 2001.b版)內之波峰分析模組鑑別。CRYSTAF 高峰發現程序係鑑別 dW/dT 之最大值處之高峰溫度及導數曲線之鑑別波峰之任一側上之最大正彎曲之間的面積。為計算 CRYSTAF 曲線, 較佳之處理參數係具 70°C 之溫度極限及高於此溫度極限 0.1 及低於此溫度極限 0.3 之平順參數。

DSC 標準方法(排除樣品 1-4 及 A-C)

10 差式掃描量熱術結果係使用裝設 RCS 冷卻配件及自動取樣器之 TAI 之 Q1000 DSC 型測定。50 毫升/分鐘之氮氣淨化氣流被使用。樣品被壓成薄膜且於約 175°C 於此壓縮機內熔融, 然後以空氣冷卻至室溫 (25°C)。然後, 3-10 毫克之材料切成 6 mm 直徑之碟片, 準確稱重, 置於輕鋁盤 (約 50 毫克), 然後, 卷壓關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究。溫度被快速加熱至 180°C , 並維持等溫 3 分鐘以移除先任何先前之熱歷史。然後, 樣品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之冷卻速率冷卻至 -40°C , 且於 -40°C 維持 3 分鐘。然後, 樣品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率加熱至 150°C 。冷卻及第二次加熱之曲線被記錄。

20 DSC 熔融高峰係以有關於 -30°C 及熔融終結間所畫之線性基線之熱流速率 (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。

耐磨耗性

耐磨耗性係依據 ISO 649 對壓縮成型之板材測量。3 測

量之平均值被報導。測試用之板材係6.4 mm厚，且壓縮成型係使用熱壓機(Carver 型號#4095-4PR1001R)。丸粒被置於聚氟乙烯片材之間，於190 °C及55 psi (380 kPa)加熱3分鐘，其後於1.3 MPa加熱3分鐘，然後於2.6 MPa加熱3分鐘。

- 5 其次，板材於加壓機內以1.3 MPa之流動冷水冷卻1分鐘，並移除以供測試。

GPC方法(排除樣品1-4及A-C)

凝膠滲透色譜術系統係由Polymer Laboratories型號PL-210或Polymer Laboratories型號PL-220之儀器組成。管柱及旋轉料架室係於140 °C操作。三個Polymer Laboratories之10-微米混合-B管柱被使用。溶劑係1,2,4三氯苯。樣品係以於50毫升之含有200 PPM丁基化羥基甲苯(bht)之溶劑內之0.1克聚合物之濃度製備。樣品係藉由於160°C輕微攪拌2小時而製得。所用之注射體積係100微升，且流速係1.0毫

15 升/分鐘。

GPC管柱設定之校正係以21種具580至8,400,000範圍之分子量之窄分子量分佈之聚苯乙烯標準物實施，其係以6種“雞尾酒式”混合物配置，其於個別分子量間具有至少十個分隔。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克製得，且對於少於1,000,000分子量係於50毫升溶劑內以0.05克製得。聚苯乙烯標準物係於80°C藉由溫和攪拌30分鐘而溶解。窄標準物混合物先操作，且以減少最高分子量組份之順序以使降解達最小。聚

20

苯乙烯標準物之高峰分子量係使用下列方程式轉化成聚乙烯分子量(描述於Williams及Ward之J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

5 聚乙烯當量之計算係使用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3.2 mm、2.0 mm，及0.25 mm厚度之25.4 mm 直徑之圓碟片至達成12.7 mm總厚度為止而製得。此等碟片被切成12.7 cm x 12.7 cm 之壓縮成型板材，其係以熱壓機於下列條件下模制：190°C時以0壓力進行3分鐘，其後於190°C以86 MPa進行2分鐘，其後以86 MPa之冷卻流動水冷卻加壓機內部。

密度

15 用於測量密度之樣品係依據ASTM D 1928製造。測量係使用ASTM D792方法B於1小時之樣品壓縮內為之。

撓曲/正割模量/貯存模量

樣品係使用ASTM D 1928壓縮成型。撓曲及2%正割模量係依據ASTM D-790測量。貯存模量係依據ASTM D 5026-01或等化技術測量。

20 光學性質

0.4 mm 厚之膜使用熱壓機 (Carver 型號 #4095-4PR1001R) 壓縮成型。丸粒被置於聚四氟乙烯片材之間，於190 °C以55 psi (380 kPa) 加熱3分鐘，其後以1.3 MPa 加熱3分鐘，然後，以2.6 MPa 加熱3分鐘。然後，此膜於此

加壓機內以1.3 MPa之流動冷卻水冷卻1分鐘。壓縮成型膜被用於光學測量、抗張行為、回復及壓力鬆弛。

清淅度係使用BYK Gardner Haze-gard以ASTM D 1746所載明者測量。

- 5 45°光澤係使用BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°以ASTM D-2457所載明者測量。

內部濁度係使用BYK Gardner Haze-gard且以ASTM D 1003程序為基準測量。礦物油被塗敷至膜表面以移除表面刮痕。

- 10 機械性質-抗張、滯後現象及撕裂

單軸張力之應力-應變行為係使用ASTM D 1708微抗張樣本測量。樣品係於21°C以Instron以500 %分鐘⁻¹拉升而測量。破裂時之抗張強度及延伸率係由5樣品之平均值報導。

- 15 100%及300%滯後現象係以Instron™儀器使用ASTM D 1708微抗張樣品自循環載負至100%及300%之應變測量。樣品係於21°C以267 %分⁻¹載負及卸載3週期。300%及80°C之循環實驗係使用環境模擬室進行。於80 °C之實驗，樣品於測試前於測試溫度平衡45分鐘。於21 °C, 300%之應變循環實驗，第一次卸載於150%應變之收縮應力被記錄。所有實驗之回復百分率係自第一卸載周期使用載負回至基線時之應變計算。回復百分率係定義如下：

$$\text{回復 \%} = \frac{E_f - E_s}{E_f} \times 100$$

其中， ε_f 係循環載負取得之應變，且 ε_s 係於第一次卸載週期期間載負回至基線時之應變。

應力鬆弛係使用裝設環境模擬室之 Instron™ 儀器以 50% 應變及 37 °C 測量 12 小時，儀器幾何係 76 mm x 25 mm x 0.4 mm。於環境模擬室內於 37°C 平衡 45 分鐘後，樣品以 333% 分⁻¹ 拉伸至 50% 應變。應力以 12 小時之時間函數記錄。12 小時後之應力鬆弛百分率係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 時之 50% 應變之載負，且 L_{12} 係 12 小時後 50% 應變時之載負。

抗張缺口撕裂實驗係使用 Instron™ 儀器對具有 0.88 g/cc 或更少之密度之樣品實行。幾何係由 76 mm x 13 mm x 0.4 mm 之儀器段組成，且於樣品長度一半處切入樣品 2 mm 之缺口。樣品於 21°C 以 508 mm 分⁻¹ 拉伸至破裂為止。撕裂能量係以應力-延伸率曲線最高達最佳載負時之應變下之面積計算。至少 3 個樣品之平均直被報導。

TMA

熱機械分析(穿透溫度)係對 30mm 直徑 x 3.3 mm 厚之壓縮成型之碟片進行，其係於 180°C 及 10 MPa 模製壓力成型 5 分鐘，然後於空氣驟減而形成。所用儀器係 TMA 7，可得自 Perkin- Elmer 之品牌。於此實驗，具 1.5 mm 半徑尖部之探針(P/N N519-0416)係以 1N 之力量施用至樣品表面。溫度係以 5°C/分鐘從 25°C 上升。探針穿透距離係以溫度為函數測量。實驗係於探針已穿入樣品 1mm 時停止。

DMA

動態機械分析(DMA)係對於熱壓機內於180°C及以10 MPa壓力成型5分鐘且其後於此加壓機內以90°C/分鐘以水冷卻而形成之壓縮成型碟片測量。測試係使用裝設用於扭

5 力測試之雙懸臂裝置之ARES控制式應變流變計(TA儀器)進行。

1.5mm之板材被加壓且切成32x12mm直徑之桿材。樣品兩端部係以10mm間隔(夾具間隔 ΔL)夾置於裝置之間，且接受-100°C至200°C之連續溫度逐步增加(每一級係5°C)。於每

10 一溫度，扭力模量係以10 rad/s之角頻率測量，應變振幅係維持於0.1%與4%之間，以確保扭力係足夠且測量係維持於線性型式。

10克之起始靜力被維持(自動張力模式)以避免樣品於熱膨脹發生時鬆弛。因此，夾具間隔 ΔL 隨溫度而增加，特別是高於聚合物樣品之熔融或軟化點。測試係於最大溫度

15 或於裝置間之間隙達65 mm時停止。

丸粒阻絕強度

丸粒(150克)被載入由二個藉由軟管夾固持在一起之半部製得之2”(5公分)直徑中空圓柱內。2.75磅(1.25公斤)

20 之載重被施加至45°C圓柱體內之丸粒且持續3天。3天後，此等丸粒鬆散地凝固成圓柱形栓塞。此栓塞係以此型式移除，且丸粒阻絕力係藉由使用Instron™儀器壓縮載負圓柱形之阻絕丸粒測量用以使此圓柱體破裂成丸粒所需之力量而測量。

熔融指數

熔融指數，或 I_2 ，係依據ASTM D 1238以190°C/2.16 kg之條件測量。熔融指數，或 I_{10} ，亦係依據ASTM D 1238且以190°C/10 kg之條件測量。

5 ATREF

分析性之溫度上升洗提分級(ATREF)之分析係依據美國專利第4,798,081號案所述之方法進行。欲被分析之組成物溶於三氯苯，且於含有惰性撐體(不鏽鋼球)之管柱內藉由以0.1°C/分鐘之冷卻速率緩慢降低溫度至20°C而結晶。管柱
10 裝設紅外線檢測器。然後，ATREF色譜圖曲線藉由以1.5°C/分鐘之速率使洗提溶液(三氯苯)之溫度從20°C緩慢增加至120°C使結晶聚合物樣品從管柱洗提而產生。

藉由TREF之聚合物分級

大規模之TREF分級係藉由使15-20克聚合物溶於2公升
15 1,2,4-二氯苯(TCB)且於160°C攪拌4小時而實行。聚合物溶液係藉由15 psig (100 kPa)之氮氣送至3英吋x4英吋(7.6 cm x 12 cm)之尺鏽鋼管柱，其係裝填30-40網目(600-425 μ m)之球形科技品質之玻璃珠(可得自Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)及不鏽鋼之0.028" (0.7mm)
20 直徑之丸(可得自Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)之60:40(v:v)混合物。此管柱被浸入起始設定為160°C之控熱性油套管內。管柱先彈道式冷卻至125°C，然後以每分鐘0.04°C緩慢冷卻至20°C，並維持1小時。新的TCB係以約65毫升/分鐘引入，同時溫度係以每分

鐘0.167 °C而增加。

自製備之TREF管柱約2000毫升之洗提液部份被收集於16站之加熱的樣品分液收集器。聚合物於每一分液內使用旋轉式蒸發器濃縮至剩下約50至100毫升之聚合物溶液為止。濃縮之溶液於添加過量甲醇前靜置隔夜，過濾並沖洗(約300-500毫升之甲醇，包含最後沖洗)。過濾步驟係於3位置真空輔助過濾站上使用以5.0 μm聚四氟乙烯塗覆之濾紙(可得自Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)而實施。過濾之分液於60°C之真空爐內乾燥隔夜，且於進一步測試前於分析秤上稱重。

¹³C NMR分析

樣品係藉由添加約3克之四氯乙烷-d²/鄰二氯苯之50/50混合物至於10 mm NMR管內之0.4克樣品而製造。此等樣品係藉由使此管及其內容物加熱至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(其係對應於100.5 MHz之¹³C共振頻率)收集。此數據係使用每數據檔案為4000個暫態，且具有6秒之脈衝重複延遲。為達成量化分析之最小信號雜訊，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32K數據點。樣品係於130 °C以10 mm寬譜帶探針分析。共單體之併納係使用Randal之三元組方法 (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989) 測定。

原子力顯微術(AFM)

切片係使用具有於 -80°C 操作之FC低溫室之Leica UCT™切片機自樣品材料收集。鑽石刀被用以使所有樣品切片成120 nm之厚度。切片被置於新割開之雲母表面上，並置放於具雙碳帶之標準AFM樣品金屬撐體碟片上。此等切片以DI NanoScope IV™ 多重模式之AFM且以具相檢測之輕敲模式檢測。奈米感應器針尖被用於所有實驗。

特別實施例

本發明之下列特別實施例及其等之混合係特別所欲的，且在此被描述以提供所附申請專利範圍之詳細揭露。

10 1.一種組成物，其包含自混合下述而造成之混合物或反應產物：

(A)第一烯烴聚合反應催化劑，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C)鏈穿梭劑。

1a.一種組成物，其包含自混合下述而造成之混合物或反應產物：

(A)第一烯烴聚合反應催化劑，其具有高共單體併納指數，

(B)第二烯烴聚合反應催化劑，其具有比催化劑(A)之共單體併納指數少95%(較佳係少90%，更佳係少25%，且最佳係少10%)之共單體併納指數，及

(C)鏈穿梭劑。

2. 一種選擇依據實施例1)或1a)之催化劑(A)及(B)及鏈穿梭劑(C)之混合物之方法，其能藉由使烯烴單體或單體混合物與該混合物於烯烴聚合反應條件下接觸而製造多嵌段共聚物。

- 5 3. 一種製造多嵌段共聚物之方法，包含使一或多種可加成聚合之單體於加成聚合反應條件下與包含下述之組成物接觸：

自混合下述而造成之混合物或反應產物：

- (A) 第一烯烴聚合反應催化劑，
- 10 (B) 第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及
- (C) 鏈穿梭劑。

3. 一種製造多嵌段共聚物之方法，包含使一或多種可
- 15 加成聚合之單體於加成聚合反應條件下與包含下述之組成物接觸：

自混合下述而造成之混合物或反應產物：

- (A) 第一烯烴聚合反應催化劑，其具有高共單體併納指數，
- 20 (B) 第二烯烴聚合反應催化劑，其具有比催化劑(A)之共單體併納指數少95%(較佳係少90%，更佳係少25%，且最佳係少10%)之共單體併納指數，及
- (C) 鏈穿梭劑。

4. 一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之一或多種

可加成聚合之單體，該共聚物於其內含有二或更多，較佳係三或更多，之於共單體含量、結晶性、立構規整度、均質性、密度、熔點或玻璃轉移溫度係不同之區段或嵌段，較佳地，該共聚物擁有少於3.0(更佳係少於2.8)之分子量分佈(Mw/Mn)。

5 4a.一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，該共聚物於其內含有二或更多，較佳係三或更多，之於共單體含量、結晶性、立構規整度、均質性、密度、熔點或玻璃轉移溫度係不同之區段
10 或嵌段，較佳地，該共聚物擁有少於3.0(更佳係少於2.8)之分子量分佈(Mw/Mn)。

5.一種實施例4之多嵌段共聚物之官能化衍生物。

6.一種實施例4a之多嵌段共聚物之官能化衍生物。

7.一種烯烴異種共聚物，其具有至少一熔點(T_m ，攝式
15 度數)及密度(d^* ，克/立方公分)，其中，該等變數之數值係對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$$
，且其中，異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

8.一種異種共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及 $C_{3-8}\alpha$ -
20 烯烴，具有至少一熔點(T_m ，攝式度數)及密度(d^* ，克/立方公分)，其中，該等變數之數值係對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$$
。

9.一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種之可共聚合共單體，具有至少一熔點(T_m ，攝式度數)

及密度(d^* ，克/立方公分)，其中，該等變數之數值係對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2。$$

10. 一種烯烴異種共聚物，具有1.7至3.5之 M_w/M_n ，
5 大於以下列方程式定義之量， y^* ，之 Δ 量(最高DSC高峰減去最高CRYSTAF高峰)：

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81，較佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38，且更佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95，$$

- 10 及最高達130 J/g之熔融熱，

其中，CRYSTAF高峰係使用至少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 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融熱之數值， J/g。

- 10a. 一種異種共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及
15 $C_{3-8}\alpha$ -烯烴，該異種共聚物具有大於以下列方程式定義之量， y^* ，之 Δ 量(最高DSC高峰減去最高CRYSTAF高峰)：

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81，較佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38，且更佳係方程式：$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95，$$

- 20 及最高達130 J/g之熔融熱，

其中，CRYSTAF高峰係使用至少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 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融熱之數值， J/g。

- 10b. 一種多嵌段共聚物，具有大於以下列方程式定義

之量， y^* ，之 Δ 量(最高DSC高峰減去最高CRYSTAF高峰)：

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81, \text{ 較佳係方程式：}$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38, \text{ 且更佳係方程式：}$$

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95,$$

5 及最高達130 J/g之熔融熱，

其中，CRYSTAF高峰係使用至少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 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融熱之數值， J/g。

11. 一種烯烴異種共聚物，具有高於10 PMA之抗張強度，較佳係抗張強度 ≥ 11 MPa，更佳係，抗張強度 ≥ 13 Mpa，及於11公分/分鐘之十字頭分離速率時為至少600%，更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%，之破裂延伸率。

15 11a. 一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，具有高於10 PMA之抗張強度，較佳係抗張強度 ≥ 11 MPa，更佳係，抗張強度 ≥ 13 Mpa，及於11公分/分鐘之十字頭分離速率時為至少600%，更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%，之破裂延伸率。

20 12. 一種烯烴異種共聚物，具有大於48°C之 Δ 量(最高DSC高峰(自基線測量)減去最高CRYSTAF高峰)，及大於或等於130 J/g之熔融熱，其中，CRYSTAF高峰係使用至少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 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C。

12a. 一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，具有大於 48°C 之 Δ 量(最高DSC高峰(自基線測量)減去最高CRYSTAF高峰)，及大於或等於130 J/g之熔融熱，其中，CRYSTAF高峰係使用至少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高峰，則CRYSTAF溫度係 30°C 。

13. 一種烯烴異種共聚物，具有1至50(較佳係1至20，更佳係1至10)之貯存模量比例($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)，及少於80%(較佳係少於70%，特別是少於60%，降至0%之壓縮變定)之 70°C 壓縮變定。

13a. 一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，具有1至50(較佳係1至20，更佳係1至10)之貯存模量比例($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)，及少於80%(較佳係少於70%，特別是少於60%，降至0%之壓縮變定)之 70°C 壓縮變定。

14. 一種烯烴異種共聚物，具有少於85 J/g(較佳係少於80 J/g)之熔融熱，及等於或少於100磅/英呎² (4800 Pa)(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)，及低達0磅/英呎² (0 Pa))之丸粒阻絕強度。

14a. 一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，具有少於85 J/g(較佳係少於80 J/g)之熔融熱，及等於或少於100磅/英呎² (4800 Pa)(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)，及低達0磅/英呎² (0 Pa))之丸粒阻絕強度。

15. 一種未交聯之彈性體烯烴異種共聚物，包含為聚合化型式之至少50莫耳%之乙烯，具有少於80%(較佳係少於70%，最佳係少於60%)之70°C壓縮變定。

5 15a. 一種未交聯之彈性體多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之至少50莫耳%之乙烯，具有少於80%(較佳係少於70%，最佳係少於60%)之70°C壓縮變定。

16 一種聚合物，其係如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者，或可藉由實施例3或3a之方法製造，含有以DSC測量之單一結晶熔點(T_m)。

10 17. 一種聚合物，其係如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者，或可藉由實施例3或3a之方法製造，具有於至少90°C之溫度(較佳係於至少100°C之溫度)為1mm之熱機械分析穿透深度，及3 kpsi (20 MPa)至13 kpsi (90 MPa)之撓曲模量。

15 18. 如實施例16之聚合物，具有於至少90°C之溫度(較佳係於至少100°C之溫度)為1mm之熱機械分析穿透深度，及3 kpsi (20 MPa)至13 kpsi (90 MPa)之撓曲模量。

20 19. 一種聚合物，其係如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者，或可藉由實施例3或3a之方法製造，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。

20. 如實施例16之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。

21. 如實施例17之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。

22.如實施例18之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。

23.一種聚合物，其係如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者，或可藉由實施例3或3a之方法製造，具有少
5 於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100 °C之溫度時具有使log(G')大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量，G'。

24.如實施例16之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使
10 log(G')大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量，G'。

25.如實施例17之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使
15 log(G')大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量，G'。

26.如實施例18之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使
log(G')大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量，G'。

20 27.如實施例19之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使log(G')大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量，G'。

28.如實施例20之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO

4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使 $\log(G')$ 大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量， G' 。

29.如實施例21之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使 $\log(G')$ 大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量， G' 。

30.如實施例22之聚合物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時具有使 $\log(G')$ 大於或等於400 kPa(較佳係大於或等於1.0 Pa)之貯存模量， G' 。

31.一種如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者或可藉由實施例3或3a之方法製造之聚合物之交聯衍生物。

32.如實施例16之聚合物之交聯衍生物。

33.如實施例17之聚合物之交聯衍生物。

34.如實施例18之聚合物之交聯衍生物。

35.如實施例19之聚合物之交聯衍生物。

36.如實施例20之聚合物之交聯衍生物。

37.如實施例21之聚合物之交聯衍生物。

38.如實施例22之聚合物之交聯衍生物。

39.如實施例23之聚合物之交聯衍生物。

40.如實施例24之聚合物之交聯衍生物。

41.如實施例25之聚合物之交聯衍生物。

42.如實施例26之聚合物之交聯衍生物。

43.如實施例27之聚合物之交聯衍生物。

44.如實施例28之聚合物之交聯衍生物。

45.如實施例29之聚合物之交聯衍生物。

46.如實施例30之聚合物之交聯衍生物。

5 47.一種如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b中任一者或可藉由實施例3或3a之方法製造之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

10 48.如實施例16之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

15 49.如實施例17之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

20 50.如實施例18之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

51.如實施例19之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型

物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

52.如實施例20之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

53.如實施例21之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

54.如實施例22之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

55.如實施例23之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

56.如實施例24之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

57.如實施例25之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

58.如實施例26之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

59.如實施例27之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

60.如實施例28之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

61.如實施例29之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

62.如實施例30之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

63.如實施例31之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

64.如實施例32之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

65.如實施例33之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

66.如實施例34之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

67.如實施例35之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

68.如實施例36之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

69.如實施例37之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

70.如實施例38之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

71.如實施例39之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

72.如實施例40之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

73.如實施例41之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

74.如實施例42之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

75.如實施例43之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

- 76.如實施例44之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

77.如實施例45之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

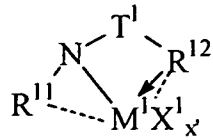
- 78.如實施例46之聚合物，或包含此聚合物之組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。

- 79.如實施例1或1a之組成物物，其中，穿梭劑係每一煙基含有1至12個碳之三煙基鋁-或二煙基鋅-化合物。

80.如實施例79之組成物，其中，穿梭劑係三乙基鋁或二乙基鋅。

- 81.如實施例1或1a之組成物物，其中，催化劑(A)包含含有選自元素週期表第4-8族之過渡金屬及一或多種未定域化之 π -鍵結配位子或多共價路易斯鹼配位子之金屬錯合物。

82.如實施例81之組成物，其中，催化劑(A)係相對應於化學式：



其中：

R^{11} 係選自含有1至30個不算氫之原子之烷基、環烷基、雜烷基、環雜烷基、芳基，及其惰性取代衍生物，或其二價衍生物；

T^1 係具1至41個非氫之原子之二價橋接基，較佳係1至20個非氫之原子，且最佳係以單或二 C_{1-20} 烴基取代之甲撐基或矽烷基；且

R^{12} 係含有路易士鹼官能性之 C_{5-20} 雜芳基，特別是吡啶-2-基或經取代之吡啶-2-基，或其二價衍生物，

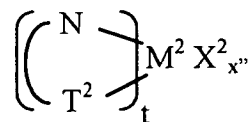
M^1 係第4族金屬，較佳係鉛；

X^1 係陰離子性、中性或二陰離子性之配位基；

x^1 係0至5之數值，表示此 X^1 基之數目；且

鍵、選擇性之鍵及供電子之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示。

83.如實施例82之組成物，其中，催化劑(B)係相對應於化學式：



M^2 係元素週期表第4-10族之金屬；

T^2 係含氮、氧或磷之基；

X^2 係鹵基烴基，或烴氧基，

t 係1或2；

x' 係用以提供電荷平衡而選擇之數值；

且 T^1 及 N 係藉由橋接配位子鍵結。

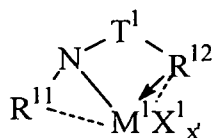
84.如實施例3或3a之方法，其係連續方法。

85.如實施例84之方法，其係溶液方法。

5 86.如實施例85之方法，其中，乙烯及一或多種可共聚
合共單體被聚合。

87.如實施例86之方法，其中，反應器中之乙烯轉化率
係至少95%。

88.如實施例84之方法，其中，催化劑(A)係相對應於化
10 學式：



其中：

R^{11} 係選自含有1至30個不算氫之原子之烷基、環烷
基、雜烷基、環雜烷基、芳基，及其惰性取代衍生物，或
15 其二價衍生物；

T^1 係具1至41個非氫之原子之二價橋接基，較佳係1至
20個非氫之原子，且最佳係以單或二 C_{1-20} 烴基取代之甲撐
基或矽烷基；且

R^{12} 係含有路易斯鹼官能性之 C_{5-20} 雜芳基，特別是吡啶
20 -2-基或經取代之吡啶-2-基，或其二價衍生物，

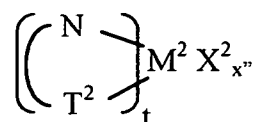
M^1 係第4族金屬，較佳係鉛；

X^1 係陰離子性、中性或二陰離子性之配位基；

x' 係0至5之數值，表示此 X^1 基之數目；且

鍵、選擇性之鍵及供電子之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示。

89.如實施例88之方法，其中，催化劑(B)係相對應於化學式：



5

M^2 係元素週期表第4-10族之金屬；

T^2 係含氮、氧或磷之基；

X^2 係鹵基烴基，或烴氧基，

t 係1或2；

10

x'' 係用以提供電荷平衡而選擇之數值；

且 T^2 及 N 係藉由橋接配位子鍵結。

90.一種多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及可共聚合之共單體。

15

91.一種具有相對較平直之貯存模量之烯烴聚合物，特徵在於 $\log G'$ (巴斯卡)於50及100°C間係以少於一數量級減少。

92.如實施例3或3a之方法，其中，鏈穿梭劑對一或多種催化劑及/或單體之比例被改變以產生於一或多種化學或物理性質不同之聚合物。

20

93.一種聚合混合物，包含：(1)有機或無機之聚合物，較佳係乙烯或丙烯之同聚物及/或乙烯及可共聚合共單體之共聚物，及(2)如實施例4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b任一者或可藉由實施例3或3a之方法製造之聚合物。

94.如實施例93之聚合混合物，其中，組份(1)係有機熱塑性聚合物。

95.如實施例94之聚合混合物，其中，組份(1)係丙烯同聚物。

5 96.如實施例95之聚合混合物，其中，組份(1)係高度全同立構之聚丙烯。

97.如實施例93之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物。

98.如實施例94之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物。
10

99.如實施例95之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物。

100.如實施例96之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物。

15 101.如實施例93之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式。

102.如實施例94之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式。
20

103.如實施例95之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式。

104.如實施例96之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯

及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式。

105.如實施例93之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式，該包藏物係於組份(1)及(2)熔融摻合時形成。

106.如實施例94之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式，該包藏物係於組份(1)及(2)熔融摻合時形成。

107.如實施例95之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式，該包藏物係於組份(1)及(2)熔融摻合時形成。

108.如實施例96之聚合混合物，其中，組份(2)係乙烯及一或多種可共聚合共單體之彈性體共聚物，其係於其內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式，該包藏物係於組份(1)及(2)熔融摻合時形成。

109.一種製造聚合混合物之方法，此聚合混合物包含：(1)有機或無機之熱塑性聚合物，較佳係乙烯或丙烯之同聚物及/或乙烯及可共聚合共單體之共聚物，及(2)內含有組份(1)之包藏物之顆粒型式之彈性體聚合物，該方法包含使組份(1)及(2)於剪切條件下熔融摻合以於組份(2)之分散顆粒內形成組份(1)之包藏物。

110.如實施例109之方法，其中，組份(1)係全同立構聚丙烯。

111.如實施例110之方法，其中，組份(2)係乙烯及可共聚合共單體之共聚物。

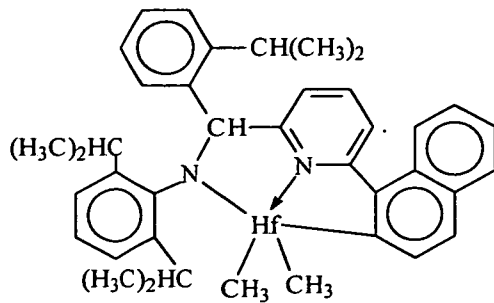
5 熟習此項技藝者會瞭解此間揭露之本發明可於缺乏未被特別揭露之任何組份、步驟或成份時實施。

實施例

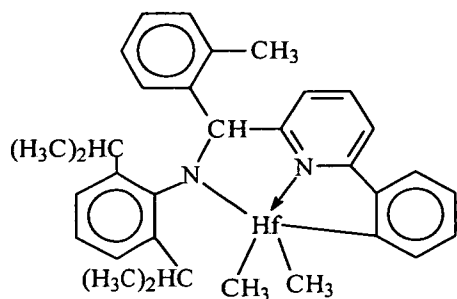
下列實施例被提供作為進一步例示說明本發明，且非被作為限制用而闡釋。”隔夜”一辭若被使用時係指約16-18
10 小時之時間，”室溫”一辭係指20-25°C之溫度，且”混合之烷”一辭係指可自Exxon Mobil Chemicals Inc以商品名為Isopar E[®]獲得之C₆₋₉脂族烴之可購得混合物。若此間之化合物之性質未遵從其結構表示，此結構表示將主控。所有金屬錯合物之合成及所有篩選實驗之製備係於乾燥氮氛圍中使用乾
15 燥箱技術實行。所有使用溶劑係HPLC等級且於其使用前先乾燥。

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。

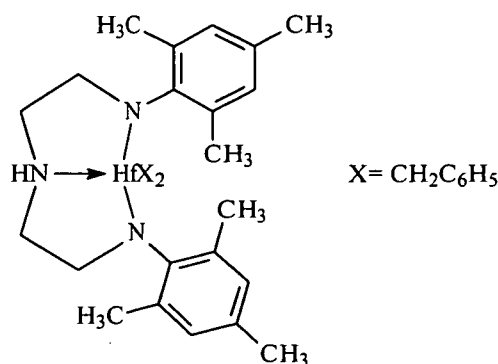
催化劑(A1)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-
20 異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鎂二甲基，其係依據WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024(2003年5月2月申請)及WO 04/24740之教示製造。



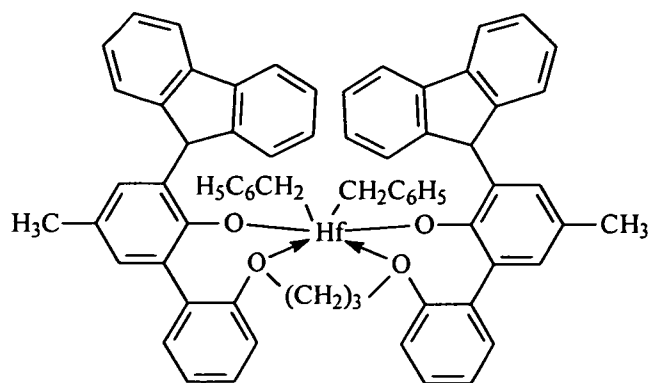
催化劑(A2)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-甲基苯基)(1,2-苯撐基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈦二甲基，係依據WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024(2003年5月2日申請)及WO 04/24740之教示製造。



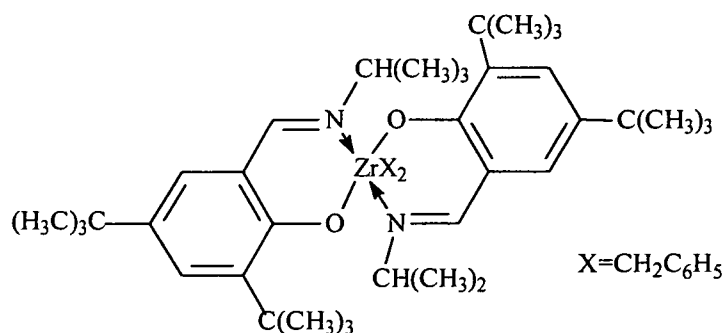
催化劑(A3)係雙[N,N''-(2,4,6-三(甲基苯基)醯胺基)乙二胺]鈦二苯甲基。



10 催化劑(A4)係雙((2-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-1,2-二基鈦(IV)二苯甲基，實質上係依據US-A-2004/0010103之教示製造。



催化劑(B1) 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-氧基) 鋯二苯甲基。



5 催化劑(B1)之製造係依如下進行。

a) (1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三)苯基)甲基亞胺之製造

3,5-二-第三丁基水楊基醛(3.00克)添加至10毫升之異丙基胺。溶液快速變成鮮黃色。於周圍溫度攪拌3小時後，揮發性物質於真空下移除產生鮮黃色結晶固體(97%產率)。

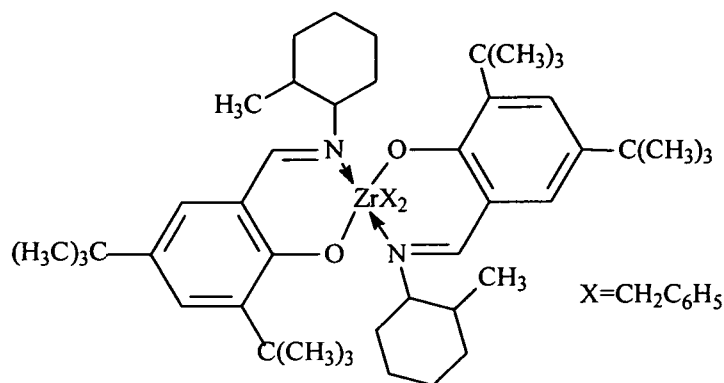
10 b) 1,2-雙-(3,5-二-第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-氧基) 鋯二苯甲基之製造

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)之溶液被緩慢添加至於50毫升甲苯內之 $Zr(CH_2Ph)_4$ (500毫克, 1.1毫莫耳)之溶液。

15 形成之暗黃色溶液被攪拌30分鐘。溶劑於減壓下移除，產

生紅棕色固體之所欲產物。

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-氧基) 鋇 二 苯 甲 基。



5

催化劑(B2)之製造係如下進行。

a) (1-(2- 甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺之製造

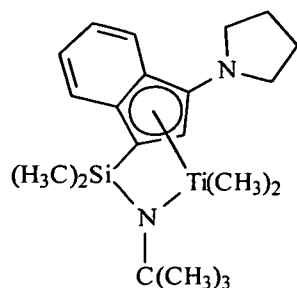
2- 甲基環己胺(8.44毫升, 64.0毫莫耳)被溶於甲醇(90毫
10 升), 且二-第三丁基水楊基醛(10.00克, 42.67毫莫耳)被添
加。反應混合物攪拌3小時, 然後, 冷卻至-25°C持續12小
時。形成之黃色固體沈澱物藉由過濾收進, 且以冷的甲醇
(2 x 15毫升)清洗, 然後, 於減壓下乾燥。產量係11.17克之
黃色固體。¹H NMR與呈異構物之混合物之所欲產物一致。

15 b) 雙-(1-(2- 甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鋇二苯甲基之製造

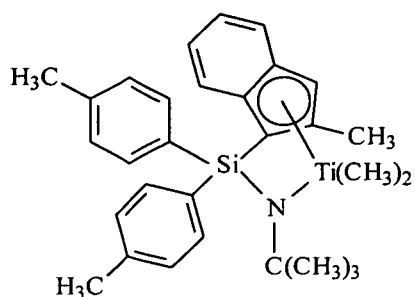
於200毫升甲苯內之(1-(2- 甲基環己基)乙基)(2-氧基
-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(7.63克, 23.2毫莫耳)之溶液被
緩慢添加至於600毫升甲苯內之Zr(CH₂Ph)₄ (5.28 克, 11.6
20 毫莫耳)之溶液。形成之暗黃色溶液於25°C攪拌1小時, 溶

液進一步以680毫升甲苯稀釋，產生具有0.00783 M濃度之溶液。

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，其實質上係依據美國專利第6,268,444號案之教示製造：

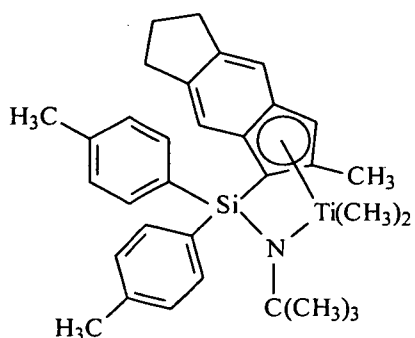


催化劑 (C2)係(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上依據US-A-2003/004286之教示製造：

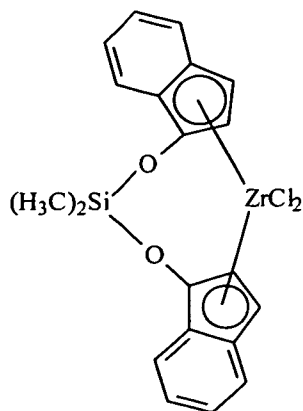


10

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-印迪西-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)(茚-1-基)鋯二氯化物，可得自Sigma-Aldrich：



共催化劑 1 四(五氟苯基)硼酸鹽(其後稱為脂肪胺鎔
5 硼酸鹽)之甲基二(C₁₄₋₁₈ 烷基)鎔鹽之混合物，其係藉由長鏈
三烷基(Armeen™ M2HT，可得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl
及Li[B(C₆F₅)₄]反應而製造，實質上係如美國專利第
5,919,9883號案之實施例2所揭示。

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

穿梭劑 使用之穿梭劑包含二乙基鋅(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
15 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), 乙基鋅(2,6-二苯基苯氧化物) (SA19), 及乙基鋅(第三丁氧化物) (SA20)。

實施例1-4, 比較例A-C

一般之高通過量平行聚合反應條件

聚合反應係使用可得自Symyx科技公司之高通過量之平行聚合反應器(PPR)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號案操作。乙烯共聚合反應係於130°C及200 psi(1.4 MPa)時以需要之乙烯使用以所用總催化劑為基準計為1.2當量之共催化劑1(當MMAO存在時係1.1當量)進行。一系列之聚合反應於平行壓力反應器(PPR)進行, 其包含以預稱重之玻璃管安裝之呈6 x 8陣列之48個個別之反應器單元。每一反應器單元之工作體積係6000 μ L。每一單元係以藉由個別攪拌槳提供之攪拌控制溫度及壓力。單體氣體及驟滅氣體係直接泵取至PPR單元內, 且藉由自動閥控制。液體試劑係藉由注射器而以機械手添加至每一反應器單元, 且貯存器溶劑係混合之烷。添加順序係混合之烷溶劑(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、穿梭劑, 及催化劑或催化劑混合物。當共催化劑1及MMAO之混合物或二種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先混合。當一試劑於實驗中省略時，上述之添加順序被維持。聚合反應進行約1-2分鐘，至預定之乙烯消耗達成為止。於以CO驟減後，反應器被冷卻且玻璃管被拆卸。管件被轉移至離心/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，且此重量及器身重間之差產生聚合物之淨產量。結果係包含於第1表。於第1表及此申請案之其它處，比較化合物係以星標(*)表示。

實施例1-4證明藉由本發明之線性嵌段共聚物之合成，其係以形成非常窄之MWD為證據，當DEZ存在時基本上係單峰型共聚物，且於缺乏DEZ時係雙峰型之廣分子量分佈之產物(個別製得之聚合物之混合物)。由於催化劑(A1)已知併納比催化劑(B1)更多之辛烯，形成之本發明共聚物之不同嵌段或區段 係以分析或密度為基準而區別。

第1表

範例	催化劑(A1) (μmol)	催化劑(B1) (μmol)	共催化劑 (μmol)	MMAO (μmol)	穿梭劑(μmol)	產量(克)	Mn	Mw/Mn	己基 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或較高之鏈含量

² 雙峰型分子量分佈

已看出依據本發明製造之聚合物具有比缺乏穿梭劑而製得之聚合物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、四聚物或更大者)。

第1表之聚合物之進一步特徵數據係參考圖式而決

定。更特別地，DSC及AREFF之結果係顯示如下：

對於實施例1之聚合物之第3圖中之DSC曲線顯示115.7°C之熔點(Tm)，且具有158.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於34.5°C具最高高峰，且具52.9%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係81.2°C。

對於實施例2之聚合物之第4圖中之DSC曲線顯示109.7°C之熔點(Tm)，且具有214.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於46.2°C具最高高峰，且具57.0%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係63.5°C。

對於實施例3之聚合物之第5圖中之DSC曲線顯示120.7°C之熔點(Tm)，且具有160.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於66.1°C具最高高峰，且具71.8%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係54.6°C。

對於實施例4之聚合物之第6圖中之DSC曲線顯示104.5°C之熔點(Tm)，且具有170.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於30°C具最高高峰，且具18.2%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係74.5°C。

第22圖(比較例A)之DSC曲線顯示90.0°C之熔點(Tm)，且具有86.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於48.5°C具最高高峰，且具29.4%之波峰面積。此等數值皆與低密度之樹脂一致。DSC Tm及Tcrystaf間之差係41.8°C。

第23圖(比較例B)之DSC曲線顯示129.8°C之熔點(Tm)，且具有237.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於82.4°C具最高高峰，且具83.7%之波峰面積。此等數

值皆與高密度之樹脂一致。DSC T_m 及 $T_{crystaf}$ 間之差係47.4°C。

第24圖(比較例C)之DSC曲線顯示125.3°C之熔點(T_m)，且具有143.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於81.8°C具最高高峰，且具34.7%之波峰面積，與於52.4°C之較低結晶高峰。此二高峰間之分隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC T_m 及 $T_{crystaf}$ 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

10 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實行。經純化之混合烷溶劑(可得自ExxonMobil, Inc.之Isopar™ E)、2.70磅/小時(1.22公斤/小時)之乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被供應至裝置用於控制溫度之套管及內部熱偶之3.8公升反應器。至反應器之溶劑供

15 料係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，側向液流被用以提供用於催化劑及共催化劑1之注射管線及反應器攪拌器之沖洗流。此等流動係藉由Micro-Motion之質量流量計測量，且藉由控制閥或藉由手動調速針閥而控制。剩餘溶劑與1-辛烯、乙

20 烯及氫(若被使用)混合，且供應至反應器。質流控制器被用以於需要時將氫遞送至反應器。溶劑/單體溶液之溫度係於進入反應器前藉由使用熱交換器而控制。此液流進入反應器之底部。催化劑組份之溶液係使用泵及質量流量計而計量，且與催化劑沖洗溶劑混合，且被引入反應器底部。反

應器係於以滿液體於500 psig (3.45 MPa)劇烈攪拌而進行。產物經由反應器頂部之出口管線而移除。反應器之所有出口管線係施用加熱蒸氣管道及絕緣。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之水及出口管線
5 內且使混合物通過靜混合器而停止。然後，產物流於脫揮發作用前藉由通過熱交換器而加熱。聚合產物使用脫揮發擠塑機擠塑及水冷式切粒機而回收。處理細節及結果係包含於第2表。選擇之聚合物性質係於第3表中提供。

第 2 表

範 例	C ₈ H ₁₆ kg/hr	溶劑 kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催 化 劑 A1 ² ppm	催 化 劑 A1 流 速 kg/hr	催 化 劑 B2 ³ ppm	B2 流 速 kg/hr	DEZ 濃 度 %	DEZ 流 速 kg/hr	共 催 化 劑 濃 度 ppm	共 催 化 劑 流 速 kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚 合 物 速 率 ⁵ kg/hr	轉 化 率 %	固 體 %	Eff. 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，非本發明之實施例

¹ 標準 cm³/分

² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)噁胺基][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-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基

⁴ 反應器內之莫耳比例

⁵ 聚合物生產速率

⁶ 反應器內之乙烯轉化率

⁷ 效率，kg 聚合物/g M，其中，M = g Hf + g Zr

第 3 表

範例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 波峰面積 (%)
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

形成之聚合物係如先前範例般以DSC及ATREFF測試。結果係如下：

第7圖(實施例5之聚合物)之DSC曲線顯示具119.6°C熔點(Tm)之高峰，且具有60.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於47.6°C具最高高峰，且具59.5%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係72.0°C。

第8圖(實施例6之聚合物)之DSC曲線顯示具115.2°C熔點(Tm)之高峰，且具有60.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於44.2°C具最高高峰，且具62.7%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係71.0°C。

第9圖(實施例7之聚合物)之DSC曲線顯示具121.3°C熔點(Tm)之高峰，且具有69.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於49.2°C具最高高峰，且具29.4%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係72.1°C。

第10圖(實施例8之聚合物)之DSC曲線顯示具123.5°C熔點(Tm)之高峰，且具有67.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於80.1°C具最高高峰，且具12.7%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係43.4°C。

第11圖(實施例9之聚合物)之DSC曲線顯示具124.6°C熔點(Tm)之高峰，且具有73.5 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於80.8°C具最高高峰，且具16.0%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係43.8°C。

第12圖(實施例10之聚合物)之DSC曲線顯示具115.6°C熔點(Tm)之高峰，且具有60.7 J/g之熔融熱。相對應之

CRYSTAF曲線顯示於40.9°C具最高高峰，且具52.4%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係74.7°C。

第13圖(實施例11之聚合物)之DSC曲線顯示具113.6°C熔點(Tm)之高峰，且具有70.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於39.6°C具最高高峰，且具25.2%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係74.1°C。

第14圖(實施例12之聚合物)之DSC曲線顯示具113.2°C熔點(Tm)之高峰，且具有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之高峰。(用於進一步計算之Tcrystaf因而係設為30°C)。DSC Tm及Tcrystaf間之差係83.2°C。

第15圖(實施例13之聚合物)之DSC曲線顯示具114.4°C熔點(Tm)之高峰，且具有49.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於33.8°C具最高高峰，且具7.7%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係84.4°C。

第16圖(實施例14之聚合物)之DSC曲線顯示具120.8°C熔點(Tm)之高峰，且具有127.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於72.9°C具最高高峰，且具92.2%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係47.9°C。

第17圖(實施例15之聚合物)之DSC曲線顯示具114.3°C熔點(Tm)之高峰，且具有36.2 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於32.3°C具最高高峰，且具9.8%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係82.0°C。

第18圖(實施例16之聚合物)之DSC曲線顯示具116.6°C

熔點(Tm)之高峰，且具有44.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於48.0°C具最高高峰，且具65.0%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係68.6°C。

第19圖(實施例17之聚合物)之DSC曲線顯示具116.0°C
5 熔點(Tm)之高峰，且具有47.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於43.1°C具最高高峰，且具56.8%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係72.9°C。

第20圖(實施例18之聚合物)之DSC曲線顯示具120.5°C
10 熔點(Tm)之高峰，且具有141.8 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於70.0°C具最高高峰，且具94.0%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係50.5°C。

第21圖(實施例19之聚合物)之DSC曲線顯示具124.8°C
15 熔點(Tm)之高峰，且具有174.8 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於79.9°C具最高高峰，且具87.9%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係45.0°C。

第25圖(比較例D)之DSC曲線顯示具37.3°C熔點(Tm)之
高峰，且具有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之高峰。此等數值皆與低密度之樹脂一致。DSC Tm及Tcrystaf間之差係7.3°C。

20 第26圖(比較例E)之DSC曲線顯示具124.0°C熔點(Tm)之高峰，且具有179.3 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於79.3°C具最高高峰，且具94.6%之波峰面積。此等數值皆與高密度之樹脂一致。DSC Tm及Tcrystaf間之差係44.6°C。

第27圖(比較例F)之DSC曲線顯示具124.8°C熔點(T_m)之高峰，且具有90.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於77.6°C具最高高峰，且具19.5%之波峰面積。此二高峰間之分隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC T_m 及 $T_{crystaf}$ 間之差係47.2°C。

物理性質測試

聚合物樣品被評估諸如耐高溫性質(以TMA溫度測試證明)、丸粒阻絕強度、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。數種可購得之聚合物被包含於測試中：比較例G*係實質上線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY™ KC8852G，可得自陶氏化學公司)，比較例H*係彈性體之實質上線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY™ EG8100，可得自陶氏化學公司)，比較例I係實質上線性之乙烯/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/苯乙烯三嵌段共聚物(Kraton™ G1652，可得自KRATON Polymers)，比較例K係熱塑性硫化物(TPV,含有分散於其內之交聯彈性體之聚烯烴摻合物)。結果係呈現於第4表。

第4表 高溫機械性質

範例	TMA-1mm 穿透(°C)	丸粒阻絕強 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同時聚合而形成之二聚合物之物理性摻合物)具有約70°C之1 mm 5 穿透溫度，而實施例5-9具有100°C或更大之1 mm穿透溫度。再者，實施例10-19皆具有大於85°C之1 mm穿透溫度，且大部份具有大於90°C或甚至大於100°C之1 mm TMA溫度。此顯示與物理性摻合物相比，新穎聚合物於更高之溫度具有較佳之尺寸安定性。比較例J(可購得之SEBS)具有約 10 107°C之良好之1 mm TMA溫度，但其具有約100%之極差(高溫70°C)的壓縮變定，且其於高溫(80°C)300%應變回復亦不能回復(樣品破裂)。因此，例示之實施例具有即使於某些可購得之高性能熱塑性彈性體中不能獲得之獨特性質組

合。

相似地，第4表顯示對於本發明聚合物具有6或更少之低(良好)貯存模量比例， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，而物理性摻合物(比較例F)具有9之貯存模量比例，且相似密度之無規乙
5 烯/辛烯共聚物(比較例G)具有更大數量級貯存模量比例(89)。所欲地係聚合物之貯存模量比例係儘可能接近1。此等聚合物會相對地較不受溫度影響，且自此等聚合物製得之製造物件可於廣泛之溫度範圍使用。低貯存模量比例係與溫度無關之特徵係特別有用於彈性體之應用，諸如，壓
10 敏性黏著劑組成物。

第4表中之數據亦證明本發明之聚合物擁有改良之丸粒阻絕強度。特別地，實施例5具有0 MPa之丸粒阻絕強度，意指相較於比較例F及G(其顯示相當程度之阻絕)，於測試
15 條件下係自由地流動。阻絕強度係重要的，因為具有大阻絕強度之大量裝載物會於貯存或運送期間造成產品結塊或黏著，造成差的處理性質。

本發明聚合物之高溫(70°C)壓縮變定一般而言係良好，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
20 壓縮變定(最大之可能數值，表示無回復性)。良好之高溫壓縮變定(低數值)對於諸如墊片、窗戶輪廓物、o-型環等之應用係特別需要。

第 5 表 周圍溫度之機械性質

範例	撓曲模量 (MPa)	抗張模量 (MPa)	抗張強度 (MPa) ¹	破裂伸率 (%)	破裂延度 (%)	抗張強度 (MPa)	破裂延率 (%)	磨耗性: 體積損失 (mm ³)	抗張缺口撕裂強度 (mJ)	21°C 之 100 % 應變回復率 (%)	21°C 之 300 % 應變回復率 (%)	150% 應變之相對應力 (kPa)	21°C 壓縮變定 (%)	50% 應變之應力鬆弛 ²
D*	12	5	-	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
S	30	24	14	951	-	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	-	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	-	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	-	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	-	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1. 於 51 公分/分鐘測試

2. 於 38°C 測試 12 小時

第5表顯示於周圍溫度時之新穎聚合物與各種比較聚合物之機械性質結果。可看出當依據ISO 4649測試時本發明聚合物具有極佳之耐磨耗性，一般係顯示少於約90 mm³之體積損失，較佳係少於約80 mm³，特別是少於約50 mm³。於此測試，較高數值表示較高之體積損失，因此係較低耐磨耗性。

本發明聚合物之藉由抗張缺口撕裂強度測量之撕裂強度一般係1000 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5000 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150%應變時之回縮應力(藉由較高之回縮應力值證明)。比較例F, G及H具有400 Kpa或更少之150%應變之回縮應力值，而本發明聚合物具有500 kPa (實施例)至高達約1100 kPa(實施例17)之150%應變時之回縮應力值。具有高於150%之回縮應力值之聚合物係相當有用於彈性體應用，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，及醫學用衣物之腰帶之應用，諸如，諸如，環帶及彈性帶。

第5表亦顯示相較於，例如，比較例G，本發明聚合物之應力鬆弛(於50%應變)亦被改良(較少)較低之應力鬆弛意指聚合物於諸如尿片及其它衣物之應用(其間於體溫時長時間保持彈性係所欲)使其力量維持較佳。

光學測試

第6表 聚合物之光學性質

範例	內部濁度(%)	清淅度(%)	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表中報告之光學性質係以實質上缺乏位向之壓縮成型膜為主。聚合物之光學性質由於自聚合反應使用之鏈穿梭劑量之改變造成之結晶尺寸改變而可於廣範圍變化。

5 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。於此等實驗，聚合物樣品被稱重於多孔玻璃萃取套管內，並裝配於Kumagawa型萃取器內。具樣品之萃取器以氮氣吹掃，且500毫升圓底燒瓶被注以350毫升之二乙基醚。然後，燒瓶被裝配至萃取器。醚於攪拌時被加熱。當醚開始冷凝於套管內時之時間被記錄，且萃取作用於氮氣下進行24小時。此時，停止加熱，且溶液被冷卻。任何留於萃取器內

之醚被送回燒瓶。燒瓶內之醚於周圍溫度之真空下蒸發，且形成之固體以氮氣吹掃乾燥。任何殘質係使用連續己烷清洗轉移至稱重瓶。然後，混合之己烷清洗物以另外之氮氣吹掃蒸發，殘質於40°C真空下乾燥隔夜。萃取器內之任何剩餘之醚以氮氣吹掃乾燥。

然後，注入350毫升己烷之第二之清潔圓底燒瓶與萃取器連接。己烷被加熱迴流並攪拌，且於己烷先被注意地冷凝至套管內之後維持迴流24小時。然後，停止加熱，且使燒瓶冷卻。留於萃取器內之任何己烷被轉移至燒瓶。己烷藉由於周圍溫度之真空下蒸發，且留於燒瓶內之任何殘質使用連續己烷清洗轉移至稱重瓶。燒瓶內之己烷藉由氮氣吹掃蒸發，且殘質於40°C真空乾燥隔夜。

萃取後留於套管內之聚合物樣品自套管轉移至稱重瓶，且於40°C真空乾燥隔夜。結果係包含於第7表。

15

第7表

樣品	重量 (克)	醚溶解 (克)	醚溶解 (%)	C ₈ 莫耳% ¹	己烷溶解 (克)	己烷溶解 (%)	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測定

物件之製造及測試

纖維

實施例11、實施例17及比較例G之聚合物樣品於裝設24個25x1mm之噴絲頭之纖維紡絲流程(Fourne)紡成具圓形截面之24纖維之多長絲束，紡絲頭溫度260°C，熔融溫度302°C，且絡紗機速度70公尺/分鐘。其它之紡紗條件係列示於

第8表。形成束纖維之丹尼數係約95至100丹尼(克/9000公尺)。

第8表

泵尺寸(公分 ³ /轉)	1.12
泵速度(rpm)	10
篩網尺寸，網目(μm)	325 (45)
擠塑機排放壓力(MPa)	2

纖維藉由通過於32 KGy/次之電子束劑量操作之電子束交聯機器六次(產生192 KGy之總劑量)而交聯。每次之間，纖維被冷卻至-10°C。

形成之未交聯及交聯之纖維之抗張行為係依據用於裸彈性紗之BISFA測試方法，第6章：使用選擇C夾具及選擇A測試速率之抗張性質，而測試。韌度及破裂延伸率係自5次反覆實驗之平均值報告。交聯纖維之回復行為亦使用裸彈性紗之BISFA測試方法，第7章：黏彈性體性質程序A，而測試，其中，纖維被循環地載負至300%應變。永久變形百分率於測試方法所定之第6次循環開始時計算。自實施例17之聚合物製得之纖維之300%應變循環行為之結果係顯示於第30圖。

交聯纖維之應力鬆弛係於21°C及40°C之交替溫度自10%應變測量。於實驗中，具324mm圓周之13圈之束纖維藉由2個掛勾置於Instron測試機器，造成162 mm之隔距長度。樣品於21°C以100%延伸率/分鐘之速率拉伸至10%應變，然後，維持10分鐘。其後之熱處理係：於40°C水浴中10分鐘，21°C之空氣中10分鐘，40°C之水浴中10分鐘，及

21°C 之空氣中10分鐘。樣品於水浴及空氣冷卻室間轉移之時間係6秒。於整個處理期間，載重被監測。35分鐘載重及45分鐘載重之載重變化百分率使用下列方程式計算：

$$\text{載重變化\%} = \frac{L(t=35\text{分}) - L(t=45\text{分})}{L(t=35\text{分})}$$

- 5 其中，L(t=35分鐘)及L(t=45分鐘)係於35分鐘及45分鐘之載重，個別相對應於最末之40°C水浴及21°C空氣曝置之中間期。結果係顯示於第31圖。纖維性質亦表列於第9表中。

第9表 纖維性質

範例	未交聯		交聯			
	韌度 (gf/丹尼)	破裂延伸 率 (%)	韌度 (gf/丹尼)	破裂延伸 率 (%)	永久變形率 (%)	載重變化 百分率
11	3.7	720	5.0	669	133	4
G*	6.4	423	7.7	382	137	25

- 於自實施例11及比較例g製得之纖維，交聯作用造成韌度增加，且些微損失延伸率。二實施例皆顯示約135%之相似永久變形。於第31圖，實施例11顯現比較例G更低之應力鬆弛，且係較不具溫度敏化性。40°C(35分鐘)及21°C(35分鐘)珀之載重百分率變化係列示於第9表。自實施例11製得之纖維顯示於載重僅4%變化，而比較例G之纖維顯示25%之變化。應力鬆弛之低的溫度敏化性於維持纖維筒之長壽命係重要的。應力鬆弛之高的溫度敏化性會於貯存於非氣候控制貯存設備期間因溫度波動使纖維交替地鬆弛及收縮而導致筒管缺失。此會導致諸如於期後之纖維之下游加工處理時差的纖維鄉退繞行為及纖維斷裂。

20 發泡體

5 聚合物樣品(實施例5及可獲得之乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，Elvax™ 460，含有18%乙酸酯且具有2熔融指數，可得自DuPont Inc.，比較例L)與疊氮化物發泡劑(AZ130，偶氮二碳醯胺發泡劑，可得自Uniroyal, Inc.)、氧化鋅、硬脂酸，及過氧化物交聯劑(二-第三丁基 過氧異丙基苯過氧化物，於矽石載劑上之40%活性，Perkadox™ 1440過氧化物，可得自Azo Nobel, Inc.)化合，壓縮成型製成板材，並使其膨脹。

化合條件：於130°C滾軋10分鐘

10 模製及發泡之條件：得自滾軋機之片材於爐內預熱至90°C持續15分鐘，然後供應至預熱至180°C之模具，於此溫度壓製(機械式鎖合)及固化10分鐘。移除時，使樣品膨脹。組成細節(重量份)係包含於第10表。

第10表

組份	比較例	實施例 5
L*	100	0
實施例 5	0	100
過氧化物	1.6	2
硬脂酸	0.2	0.2
ZnO	2	2
疊氮化物	1.3	1.3

15 形成發泡體股材之性質測試係以下列方式進行：發泡體密度係依據ASTM 792測量，耐磨耗性係依據ISO 4649測量，收縮率係依據SATRA PM70於樣品接受70°C 40分鐘後於室溫測量，壓縮變定係依據ISO 815於樣品接受50°C溫度6小時於1.5及24小時於室溫測量。肖氏A硬度係依據ISO 868
20 測量，剖層撕裂係依據SATRA TM65標準測量，且抗張強

度及延伸率係依據DIN 53504測量。結果係於第11表報告。

第11表：交聯發泡體之性質

	密度 kg/m ³	磨耗 mm ³	收縮%	變定% 1.5小時(24小時)	肖氏 A 硬度	剖層撕裂 N/mm	抗張強 度 MPa	延伸%
L*	371	300	3.25	66 (66)	63	4.25	3.74	285
實施例 5	353	392	1.11	32.5 (27)	50	4.81	3.21	400

第11表之結果顯示自實施例7製得之交聯發泡體之熱及機械性質係比自比較例L相似地製得之發泡體更佳。特別地，自實施例7製得之發泡體具有比比比較例發泡體更低之收縮率、較低之壓縮變定，及較高之剖層撕裂及延伸率。此等性質使本發明之聚合物能適用於許多高性能發泡體應用，諸如，鞋底、地板及結構材料。

使用電子束之交聯膜

0.4mm厚之壓縮成型膜於氮氣氛圍下使用電子束輻射交聯單元(Sterigenics, San Diego)交聯。22.4 Mrad之總電子束劑量係使用一系列為7遍且每遍係經由3.2 Mrad之電子束而施用。所有實施例依據ASTM D-2765測量時係顯示75與90%之凝膠度。經照射膜之機械性質實質上係未受交聯作用影響。雖然本發明實施例及比較例展現相似之最終性質，但本發明實施例展現比比比較例更高之回復百分率、回縮應力及應力鬆弛。結果係於第12表提供。

第12表：經電子束交聯之膜之性質

範例	凝膠含量 (%)	破裂應力 (MPa)	破裂延伸率 (%)	300% 應變之回復 (%) (21 °C)	150% 應變之回縮應力 (kPa)	50% 應變之應力鬆弛 (%)
5	75	16	864	75	815	28
12	83	12	720	80	819	-
13	87	14	734	77	852	-
16	87	5	471	84	1063	-
17	82	15	822	83	1010	-
G*	78	15	739	55	186	50
H*	83	16	738	59	316	-

聚丙烯之衝擊改質

一系列之經衝擊改質之含有20重量%乙烯/辛烯彈性體之全同立構聚丙烯摻合物於供以Leistritz 18 mm雙螺桿擠塑器(L/D = 30)、K-TRON K2VT20雙螺桿俄歇饋料器、二
5 冷凍水循環浴驟冷槽及Berlyn PEL-2 4片形股材切割器之Haake化合物上製造。用於所有摻合物之聚丙烯係可得自陶氏化學公司之PP-314-02Z hPP，其具有依據ASTM D1238 (230°C, 2.16公斤)測量為2 dg/分鐘之MFR。

水循環器被附接至擠塑器之饋料口之套管，且設定為
10 20°C以避免聚合物熔融及橋接饋料口。擠塑器之溫度區域個別設定為120, 165, 190, 230及230°C。擠塑器模具係設定為230°C。於擠塑前，設以氮氣管線之蓋子置於饋料斗頂部上。由饋料排放至擠塑器饋料口錐部間之過渡區域以重鋁箔密封。擠塑器被預熱，校準，及以流過整個系統之氮氣
15 空操作數分鐘以使氮被吹掃出。欲被熔融摻合之3公斤樣品係於擠塑前藉由以手滾動於塑塑袋內之混合組份而製造。

射出成型測試桿材係自聚合物樣品製得，且依據ASTM D-256測試23°C缺口懸臂梁式衝擊試驗及依據ASTM D-790測試撓曲模量。射出成型條件係如下。樣品於243°C之熔融

溫度射出成型，填充時間於3400 psi (23 MPa)壓力係6.7秒，維持時間於3400 psi (23 MPa)壓力係12秒，且總周期時間係28秒。組份細節及結果係包含於第13表。

第13表

樣品	彈性體組份	23°C 缺口 懸臂梁 英呎-磅/英吋(N)	撓曲模量 kpsi (MPa)
a	Ex. 5	7.0 (3.7)	124 (855)
b	Ex. 8	9.6 (5.1)	145 (1000)
c	H ¹	6.4 (3.4)	132 (910)
d*	L ²	6.5 (3.5)	139 (958)

5 * 比較例，非本發明之實施例

1. AFFINITY™ EG8100: 0.87 克/公分³, 1 g/10 分鐘(I2), 可
得自陶氏化學公司。

2. ENGAGE™ VP8770: 0.885 克/公分³, 1 g/10 分鐘(I2), 可
得自陶氏化學公司。

10 第13表之結果顯示本發明之多嵌段共聚物當與全同立
構聚丙烯摻合時係高度有效地作為衝擊改質劑。驚人地，
以實施例5之聚合物(其係以較高之鏈穿梭劑/總催化劑比例
製造，造成每一聚合物分子更大數量之嵌段(更具”嵌段性”
之聚合物))製得之樣品顯示比樣品b(其係以實施例8之聚合
15 物(其係較不具”嵌段性”之聚合物)化合)更低之模量及衝擊
強度。此觀察顯示本發明多嵌段共聚物內之嵌段程度(藉由
鏈穿梭劑含量控制)會強烈地影響聚合摻合物之硬挺性/韌
性之平衡。

20 聚合摻合物性質之差異之另外證據由第51-53圖(其個
別係射出成型板材b、a及d之以四氧化鐵著色之切片樣品之
原子力顯微圖像)之比較係明顯的。於此等顯微相片，黑暗
區係乙烯/辛烯共聚物彈性體，而較淡區域係丙烯同聚物基
質。由顯微相片可看出以低的CSA對催化劑之莫耳比例製

得之多嵌段共聚物(低"嵌段性"之共聚物)驚人地於摻合物中產生核殼型態(第51圖)。高CSA比例之多嵌段共聚物(第52圖)展現於外觀上相似於使用傳統乙烯/辛烯衝擊改質劑獲得之結果(第53圖)之表觀固體彈性體區域。

- 5 第51圖顯示之獨特型態(包藏型橡膠型態)之優點包含：優異之硬挺性/韌性平衡、高衝擊效率(較低含量之橡膠達成特定韌性)，及較高之耐刷性(較低之應力變白趨勢)。再者，彈性體之折射率係藉由控制存在之包藏物量而控制。此更能使彈性體之折射率與基質聚合物相吻合，形成
- 10 展現光學清晰度、硬挺性、韌性及耐刷性之較佳平衡。另外，此等摻合物(即，包含較低嵌段性之多嵌段共聚物之摻合物)展現較高之熱扭變溫度、改良之形態安定性(多個加工處理步驟後保留聚合物性質)。先前，此等性質僅可於包含額外組份之摻合物(諸如，彈性體、高密度聚乙烯及全同立
- 15 構聚丙烯之三組份摻合物)獲得。

吹膜樣品之製造

- 多嵌段共聚物(實施例4)及傳統之乙烯/辛烯共聚物(比較例I)之樣品使用實驗室吹膜管線形成單層膜。聚合物樣品於擠塑器內熔融，通過環形模具，以空氣膨脹，冷卻，且
- 20 切成二維位向之膜。形成膜之條件係於第14表提供：

第14表 吹膜之條件

樣品

I*

實施例 14

區域 1, °C	176	176
區域 2, °C	206	204
區域 3, °C	216	204
區域 4, °C	216	210
篩網更換器 °C	221	210
接合器 °C	232	210
模具 1, °C	232	210
模具 2, °C	232	210
螺桿速度 rpm	48.3	49.2
熔融溫度, °C	234	234
擠塑器電力消耗 Amps	12	9
壓力 (MPa)	9600	7600
軌速度 M/sec	4.4	5.2
鼓風機 M ³ /分鐘	0.8	0.7
膜厚度 s mm	0.05 - 0.06	0.04 - 0.05

形成膜之樣品依據 ASTM D1922 測試橫向 (CD) 及縱向 (MD) 之正規化之膜耐撕裂性；依據 ASTM D3354-96 之阻絕性質；及依據 ASTM D1894-01 之磨擦係數 (COF)。結果係包含於第 15 表。

5

第 15 表：吹膜性質

聚合物	密度 g/cm ³	MI dg/ 分	正規化 CD 撕裂 克/0.001 英寸 (公斤/公尺)	正規化 MD 撕裂 克/0.001 英寸 (公斤/公尺)	CD/ MD	阻絕	動 COF	靜 COF
實施例 14	0.912	2.6	668 (1700)	468 (1200)	1.43	60	1.9	3.7
比較例 I* ¹	0.909	1.0	480 (1200)	291 (700)	1.65	90	2.5	5.2

¹: Affinity™ PL 1840, 可得自陶氏化學公司

自實施例 15 之聚合物製得之膜顯示比自比較例 I 聚合物製得之膜更高之 CD 及 MD 撕裂。另外，其顯示比比比較例之膜更平衡之撕裂 (較小之 CD/MD 比例)。自實施例 14 製得之膜之阻絕力及 COF 係比比比較例 I 者更低。膜性質之此一結合表示自依據本發明之多嵌段共聚物製得之膜具有比自傳統

乙烯/辛烯共聚物製得之膜具更大之耐撕裂性及更高之耐阻絕性。

油增充聚合摻合物之製造

化合摻合物係於190°C於69毫升體積之預熱的Haake
5 Rheomix™ 600混合器內製造。轉子係以50 rpm之趨動速度
轉動，同時聚合物被添加且加工成熔融物。藉由監測混合
器之扭矩，熔融作用被鑑定。一旦聚合物之熔融完成時，
鏈烷油(RENOIL™ 625，可得自Renkert油公司)藉由注射器
10 添加至熔融聚合物。一旦油添加完成時，錘體封件被降低
至熔融物上，且混合作用持續15分鐘。油及聚合物之總質
量係55克。然後，轉子停止，輓筒打開，且形成之摻合物
被移除，平坦化，並於壓製器冷卻。

摻合及未摻合之聚合物於下列條件下於層合壓製器上
被壓縮成型作成5"x5"x0.125"(125x125x3 mm)之板材：

- 15 1)於190°C無壓力3分鐘，
- 2)於190°C時30,000磅(133 kN)之錘體力量2分鐘，然後
- 3)於25°C時30,000磅(13kN)之錘體力量3分鐘。

形成之板材以手持之硬度計測量肖氏A硬度，及耐熱性
(TMA)。報告之硬度結果係於板材表面上之任意點所作之
20 於及5秒期間之5次測量之平均值。結果係於第16表中報告。

第16表：經油增充之聚合物之性質

樣品	肖氏 A	TMA
實施例 17	74	108
比較例 H* ¹	76	68
70%之實施例 17 / 30%之油	55	86
60%之比較例 H* / 40%之油	52	48

¹ 彈性體之實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物，可得自陶氏化學公司之 AFFINITY™ EG8100

第16表之結果顯示本發明之聚合物具有與比較例聚合物相似之肖氏A硬度，但顯示40°C較高TMA溫度。驚人地，以30重量%油增充之聚合物具有相似於以40%油填充之比較例聚合物之肖氏A硬度，但具有多於30°C之更高TMA溫度。此結果證實與比較例H之聚合物相比，實施例17之聚合物展現較高之油接受性及較佳之熱及機械性質(諸如，藉由TMA溫度測量之耐熱性，及抗張強度)保持性。此一低硬度及高TMA溫度之結合可用於許多軟性彈性體應用，諸如，軟觸感之模製物件及壓敏性黏著劑應用。

實施例20 選擇催化劑A/穿梭劑對之方法

一系列之乙烯/1-辛烯共聚合反應係使用不同之催化劑/穿梭劑莫耳比例及單體轉化率而進行。所有聚合反應使用之共催化劑係共催化劑2。形成之聚合物使用GPC測量分子量(Mw及Mn)。多分散度指數(PDI=Mw/Mn)對每一聚合物計算。結果係表列於第17表，且繪於第32圖。於第32圖，直線係與數據以0.961之R²值統計擬合。

i) 含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 uL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，

420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。15秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.0938克。

5 Mw=14,560；Mn=8,267；PDI=1.76。

ii)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 μL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。30秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1173克。
10 Mw=16,677；Mn=9,774；PDI=1.71。

iii)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 μL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。51秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移
15 除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1360克。
20 Mw=20,557；Mn=12,773；PDI=1.61。

iv)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 μL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，

420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。98秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1748克。

5 Mw=26,379；Mn=13,161；PDI=2.00。

v)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 μL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。291後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.2191克。
10 Mw=33,777；Mn=18,201；PDI=1.86。

vi)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.70毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(100 μL)及其後之共催化劑(4.2mM，於甲苯中，0.100毫升，420nmol)及二乙鋅(10 μmol)之混合物經由注射器添加。催化劑(A)(3.5mM，於甲苯內，0.100毫升，350 nmol)經由注射器添加。1201秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被
15 20 移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.2681克。Mw=46,539；Mn=24,426；PDI=1.91。

第17表

操作	聚合反應時間 (秒)	產量 (克)	Mn	Mw	PDI
i	15	0.0938	8267	14560	1.76
ii	30	0.1173	9774	16677	1.71
iii	51	0.1360	12773	20557	1.61
iv	98	0.1748	13161	26379	2.00
v	291	0.2191	18201	33777	1.86
vi	1201	0.2681	24426	46539	1.91

此等結果證實催化劑(A)及二乙基鋅鏈穿梭劑間之鏈穿梭行為(正向及逆向之聚合物交換)於聚合反應期間發生，其係由於形成聚合物之Mn隨聚合物產量呈線性增加之事實，且對於所有聚合反應PDI係維持少於或等於2。

實施例21 選擇催化劑B2/穿梭劑對之方法

一系列之乙烯/1-辛烯共聚合反應係以共催化劑2使用不同之催化劑/穿梭劑莫耳比例及單體轉化率而進行。形成之聚合物使用GPC測量分子量(Mw及Mn)。多分散度指數(PDI=Mw/Mn)對每一聚合物計算。結果係表列於第18表，且繪於第33圖。於第33圖，直線係與數據以0.995之R²值統計擬合。

i)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。18秒後，反應藉由添加CO驟減。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.0542克。Mw=7,626；Mn=5,281；PDI=1.44。

ii)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。39秒後，反應藉由添加CO驟滅。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.0769克。Mw=10,501；Mn=7,523；PDI=1.40。

iii)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。59秒後，反應藉由添加CO驟滅。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1071克。Mw=15,840；Mn=10,971；PDI=1.44。

iv)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。103秒後，反應藉由添加CO驟滅。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1365克。Mw=21,664；Mn=12,577；PDI=1.72。

v)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。173秒後，反應藉由添加CO驟滅。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.1829克。Mw=25,221；Mn=16,245；PDI=1.55。

vi)含有玻璃瓶嵌件之6毫升反應容器被注以混合烷(2.334毫升)，然後，以乙烯加壓至110 psi(0.77 MPa)。辛烯(200 uL)及其後之共催化劑(1.8mM，於甲苯中，0.233毫升，419nmol)及二乙鋅(10 umol)之混合物經由注射器添加。催化劑(B2)(1.5mM，於甲苯內，0.233毫升，350 nmol)經由注射器添加。282秒後，反應藉由添加CO驟滅。玻璃嵌件被移除，且揮發性組份於真空下移除。聚合物產量=0.2566克。Mw=35,012；Mn=23,376；PDI=1.50。

第18表

操作	聚合反應時間 (秒)	產量 (克)	Mn	Mw	PDI
i	18	0.0542	5281	7626	1.44
ii	39	0.0769	7523	10501	1.40
iii	59	0.1071	10971	15840	1.44
iv	103	0.1365	12577	21664	1.72
v	173	0.1829	16245	25221	1.55
vi	282	0.2566	23376	35012	1.50

此等結果證實催化劑(B2)及二乙基鋅鏈穿梭劑間之鏈穿梭行為(正向及逆向之聚合物交換)於聚合反應期間發生，其係由於形成聚合物之Mn隨聚合物產量呈線性增加之

事實，且對於所有聚合反應PDI係維持少於或等於2，一般係少於1.5。

實施例22 催化劑/穿梭劑對之混合篩選

實施例1-4之反應條件使用各種催化劑、共催化劑 1及可能之穿梭劑而實質上重複。實施超過500次反應。形成之乙烯/1-辛烯共聚物測試Mn及PDI，且聚合物生產速率與自使用MMAO替代穿梭劑而獲得之速率相比較。然後，最佳組成以最大分子量(Mn)降低、最大PDI降低及最少之聚合反應速率降低(或實際上增加)之組合為基準而選擇。顯示最佳結果(以Mn之降低排列)之選擇組合係呈現於第19表。

第19表

操作	催化劑	穿梭劑	相對 Mn	相對 PDI	相對速率
I	A1	SA7	0.07	0.88	1.33
ii	"	SA5	0.18	0.85	0.57
iii	"	SA15	0.19	0.93	6.29
iv	A2	SA19	0.27	0.73	0.18
v	A3	SA2	0.29	0.80	9.74
vi	"	SA8	0.38	1.01	1.15
vii	"	SA7	0.60	1.06	1.38
viii	"	SA11	0.65	1.04	1.43
ix	"	SA3	0.65	0.86	4.61
x	"	SA17	0.66	0.95	6.36
xi	"	SA20	0.68	0.82	4.37
xii	B1	SA9	0.52	1.12	2.32
xiii	"	SA7	0.53	1.07	0.91
xiv	"	SA11	0.59	1.11	2.47
xv	"	SA14	0.69	1.07	2.12
xvi	"	SA18	0.69	1.10	3.16
xvii	"	SA12	0.70	1.07	0.97
xviii	"	SA5	0.93	0.95	0.81
xix	C1	SA2	0.29	0.92	0.71
xx	"	SA13	0.59	0.97	0.93
xxi	"	SA3	0.63	0.95	0.93
xxii	"	SA5	0.79	1.10	1.19

xxiii	C2	SA13	0.83	0.92	0.67
xxiv	C3	SA6	0.63	0.96	0.66
xv	“	SA7	0.74	1.15	0.96
xvi	D1	SA14	0.54	1.10	1.14
xvii	“	SA10	0.59	1.10	0.77
xviii	“	SA5	0.74	1.01	0.72
xix	“	SA16	0.82	1.05	2.62

參考第19表，催化劑及穿梭劑之適當組合可被選擇。

亦強調較佳之催化劑/穿梭劑之組合，於不同實施例，可基於所欲目的，諸如，最大Mn之降低或與更適度之Mn降低偶合之生產速率之改良，而選擇。另外，上述結果係基於單一催化劑/穿梭劑之組合，而實際上，一或多種額外催化劑之存在或使用連續聚合反應條件之功用(若有的話)亦可於選擇催化劑及穿梭劑之組合時考量。

實施例23 官能化之多嵌共聚物之形成

1公升反應器被注以600毫升之乾燥去氧之己烷及40毫
 10 莫耳之二乙基 鋅，且於氮氣下加熱至100°C。然後，反應
 器以乙烯加壓至10 psi (70 kPa)。然後，10 μm之催化劑
 (A1)、10 μmole之催化劑(B1)及50微莫耳MMAO之混合物被
 注射至反應器內，且乙烯依需要饋入以維持10 psi (70 kPa)
 持續40分鐘。然後，反應器被通風並冷卻至周圍溫度，且
 15 以氮氣吹掃20分鐘。當以氮氣劇烈吹掃時，空氣流被引入
 反應器底部持續1小時，且形成之淤漿另外攪拌1小時。然
 後，反應產物淤漿自反應器移除，以水攪拌並乾燥產生25.5
 克之聚合物。GPC分析顯示Mw = 1271, Mn = 1018, Mw/Mn
 = 1.25。 ¹H NMR分析顯示可能之以鋅為終端之鏈端部轉化
 20 成以羥基為終端之鏈端部之27%轉化率。

實施例24-28 乙烯/1-丁烯之共聚合反應

連續溶液聚合反應係依上述用於實施例5-19之程序實行，但具下列例外，所有實施例中使用之共單體係1-丁烯，且對於實施例25，DEZ及MAO(99:1之莫耳比例)之混合物作為鏈穿梭劑(CSA)。處理細節及結果係包含於第19表。可
5 看出鏈穿梭劑之混合物於效率造成約40%之改良，且製造實質上相似之產物(密度=0.88, I₂=2)。選擇之聚合物性質係於第21-24表提供。聚合物之熱性質係如下：

第36圖(實施例24之聚合物)之DSC曲線顯示具114.9°C
10 熔點之高峰，且具有44.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於42.6°C具最高高峰，且具48.4%之波峰面積。DSC T_m及T_{crystaf}間之差係72.3°C。

第37圖(實施例25之聚合物)之DSC曲線顯示具114.5°C
15 熔點之高峰，且具有41.5 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於41.0°C具最高高峰，且具24.24%之波峰面積。DSC T_m及T_{crystaf}間之差係73.5°C。

第38圖(實施例26之聚合物)之DSC曲線顯示具116.7°C
20 熔點之高峰，且具有45.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於40.2°C具最高高峰，且具6.1%之波峰面積。DSC T_m及T_{crystaf}間之差係76.5°C。

第39圖(實施例27之聚合物)之DSC曲線顯示具118.4°C
熔點之高峰，且具有47.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF
曲線顯示於40.2°C具最高高峰，且具6.1%之波峰面積。DSC
T_m及T_{crystaf}間之差係79.8°C。

第40圖(實施例28之聚合物)之DSC曲線顯示具 121.3°C 熔點之高峰，且具有 143.4 J/g 之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於 74.4°C 具最高高峰，且具 96.6% 之波峰面積。DSC T_m 及 T_{crystaf} 間之差係 46.9°C 。

第 20 表 處理條件

範例	C ₄ H ₈ kg/hr	溶劑 kg/hr	H ₂ secm ¹	T °C	AI ² 濃度 ppm	AI 流速 kg/hr	B2 ³ 濃度 ppm	B2 流速 kg/hr	CSA 濃度 %	CSA 流速 kg/hr	共催化劑 濃度 ppm	共催化劑 流速 kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁶	聚合物 率 ⁷ kg/hr	轉化 率 ⁸ %	固體 率 %	Eff. ⁹
24	2.04	9.55	0	120	95.08	0.11	41.02	0.05	0.92 ⁴	0.07	1452	0.06	373	1.61	90.6	12.3	172.5
25	"	"	"	"	"	0.07	"	0.04	0.92 ⁵	0.08	"	0.08	440	1.74	89.5	13.2	134.7
26	"	11.36	6.43	"	"	0.06	"	0.08	0.92 ⁴	0.04	"	0.05	859	1.72	89.9	11.6	234.0
27	"	11.36	14.33	"	"	"	"	0.07	0.92 ⁴	"	"	0.05	760	1.76	91.1	11.9	256.2
28	0.82	11.36	0	"	"	"	"	0.18	0.89 ⁵	0.10	1662	0.06	310	1.30	90.5	9.4	137.2

- 標準公分³/分鐘
- [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)噁嗪基][2-異丙基苯基)(*o*-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鎂二甲基
- 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基
- CSA 係未添加 MAO 之 DEZ
- CSA 係未添加 MAO 之 99:1 莫耳比例之混合物
- 反應器內之莫耳比例
- 聚合物生產速率
- 反應器內乙烯轉化百分率
- 效率, kg 聚合物/g M, 其中, M = g Hf + g Zr

第 21 表 物理性質測試

範例	密度 (g/cm ³)	I2	I10	I10/I2	Mw (克 莫耳)	Mn (克 莫耳)	Mw/Mn	熔融熱 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	Tm-T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 高面積(%)
24	0.8802	2.0	12.8	6.3	92100	44300	2.1	44	115	94	43	72	48
25	0.8792	1.4	9.4	6.5	97700	48000	2.0	41	114	93	41	73	24
26	0.8796	1.4	9.3	6.5	108400	55000	2.0	45	117	98	40	77	6
27	0.8815	0.9	6.5	6.9	121800	57300	2.1	48	118	99	39	80	6
28	0.9192	1.1	6.7	6.1	103500	54500	1.9	140	121	108	74	47	97

第22表 乙炔-丁烯共聚物之高溫機械性質

實施例	G'(25°C)/ G'(100°C)	300%應變回復率 (80°C) (%)	壓縮變定 (70°C) (%)
24	5.3	失敗	48
25	4.6	失敗	46
26	3.2	失敗	43
27	3.2	失敗	44
28	8.6	-	-

第23表 乙炔-丁烯共聚物之周圍溫度機械性質

實施例	撓曲 模量 (MPa)	抗張 模量 (MPa)	抗張 強度 (MPa)	破裂 延伸率 (%)	抗張缺口 撕裂強度 (mJ)	300%應變 回復率 21°C (%)	150%應變 之回縮應力 (kPa)	壓縮變定 21°C (%)	50%應變之 應力鬆弛
24	28	19	11.1	1619	730	84	1014	19	32
25	28	20	11.7	1617	720	85	1011	10	-
26	26	18	11.6	1658	970	85	965	20	-
27	29	21	13.0	1452	1060	85	973	5	-
28	334	232	34.3	980	350	-	-	-	-

5

第24表 乙炔-丁烯共聚物之光學性質

實施例	內部濁度(%)	清晰度(%)	45°光澤(%)
24	33	73	42
25	33	72	44
26	34	74	50
27	17	75	61
28	62	64	50

實施例29-33，比較例M-P

實施例1-4之反應條件被實質上重複以製造乙炔及各種不同脂族共單體(1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1,5-己二烯，
10 及4-甲基-1-戊烯)之共聚物。所用之鏈穿梭劑係三辛基鋁(SA5)。MAO被取代用於比較M-P之CSA。處理細節係描述於第25表，聚合物性質係包含於第26表。

第25表 處理數據

範例	共單體	Comon (μL)	催化劑 (A1) (μmol)	催化劑 (B1) (μmol)	共催化 劑1 (μmol)	MMAO (μmol)	SA1 (μmol)	產量 (克)
M*	1-辛烯	314	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1894
29	1-辛烯	314	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2765
N*	1-癸烯	379	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.2208
30	1-癸烯	379	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2474
O*	1-己烯	250	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1695
31	1-己烯	250	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2497
32	1,5-己二烯	237	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2965
P*	4-甲基-1-戊烯	253	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1276
33	4-甲基-1-戊烯	253	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2267

形成聚合物之熱性質係如下：

第41圖(實施例29之聚合物)之DSC曲線顯示具121.6°C
 熔點之高峰，且具有138.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF
 5 曲線顯示於61.0°C具最高高峰，且具17.8%之波峰面積。
 DSC Tm及Tcrystaf間之差係60.6°C。

第42圖(實施例30之聚合物)之DSC曲線顯示具123.3°C
 熔點之高峰，且具有146.3 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF
 曲線顯示於50.6°C具最高高峰，且具25.4%之波峰面積。
 10 DSC Tm及Tcrystaf間之差係72.7°C。

第43圖(實施例31之聚合物)之DSC曲線顯示具120.7°C
 熔點之高峰，且具有160.3 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF
 曲線顯示於52.3°C具最高高峰，且具95.1%之波峰面積。
 DSC Tm及Tcrystaf間之差係68.4°C。

第44圖(實施例32之聚合物)之DSC曲線顯示具122.9°C
 熔點之高峰，且具有183.2 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF
 曲線顯示於64.1°C具最高高峰，且具95.2%之波峰面積。
 15 DSC Tm及Tcrystaf間之差係58.7°C。

第45圖(實施例33之聚合物)之DSC曲線顯示具120.8°C熔點之高峰，且具有177.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於64.1°C具最高高峰，且具95.7%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係56.7°C。

5 第46圖(比較例M*之聚合物)之DSC曲線顯示具121.9°C熔點之高峰，且具有112.3 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於78.9°C具最高高峰，且具36.1%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係43.0°C。

10 第47圖(比較例N*之聚合物)之DSC曲線顯示具121.7°C熔點之高峰，且具有85.5 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於30.0°C具最高高峰，且具69.7%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係91.7°C。但是，需注意此比較例之Mw/Mn係15，且遠大於本發明之實施例。

15 第48圖(比較例O*之聚合物)之DSC曲線顯示具122.6°C熔點之高峰，且具有134.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於81.1°C具最高高峰，且具40.4%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係41.5°C。

20 第49圖(比較例P*之聚合物)之DSC曲線顯示具121.9°C熔點之高峰，且具有148.2 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示於82.8°C具最高高峰，且具33.3%之波峰面積。DSC Tm及Tcrystaf間之差係39.1°C。

第50圖係實施例29-33、比較例聚合物M-P及可購得之乙烯/辛烯共聚物之為DSC熔融焓之函數之高峰DSC TM-高峰CRYSTAF溫度間之差之作圖。

第 26 表 聚合物之物理性質

範例	組份	CSA	聚合物型式	Mw(克/莫耳)	Mn(克/莫耳)	Mw/ Mn	ΔH (J/g)	T_m (°C)	T_c (°C)	$T_{CRYSTAF}$ (°C)	$T_m-T_{CRYSTAF}$ (°C)	Crystaf 峰面積 (%)
M*	1-辛烯	-	混合物	398,900	24,400	16.3	112	122	108	79	43	36
29	1-辛烯	SA5	多嵌段	28,600	9,280	3.1	139	122	109	61	61	18
N*	1-癸烯	-	混合物	414,400	27,600	15.0	86	122	108	80	42	24
30	1-癸烯	SA5	多嵌段	26,200	8,030	3.3	146	123	113	51	73	25
O*	1-己烯	-	混合物	368,100	23,400	15.7	135	123	108	81	42	40
31	1-己烯	SA5	多嵌段	26,200	8,130	3.2	160	121	109	52	68	95
32	1,5-己二烯	SA5	多嵌段	29,000	9,860	2.9	183	123	111	64	59	95
P*	4-甲基-1-戊烯	-	混合物	412,800	29,500	14.0	148	122	110	83	39	33
33	4-甲基-1-戊烯	SA5	多嵌段	25,900	7,450	3.5	178	121	110	64	57	96

*比較例，非本發明之實施例

實施例34-36，比較例O-S

實施例1-4之反應條件被實質上重複以製造乙烯及各種不同芳香族及環脂族之共單體(苯乙烯、環戊烯，及雙環[2.2.1]庚-2-烯)之共聚物。所用之鏈穿梭劑係二乙基鋅(SA1)。MMAO被取代用於比較例Q-S之CSA。聚合反應細節係於第27表提供。聚合物性質係包含於第28表。

第27表 處理數據

<u>範例</u>	<u>共單體</u>	<u>Comon</u> (μL)	催化劑 (A1) (μmol)	催化劑 (B1) (μmol)	共催化劑1 (μmol)	MMAO (μmol)	SA1 (μmol)	<u>產量</u> (克)
Q*	苯乙烯	231	0.30	0.30	0.72	3.0	-	0.1892
34	苯乙烯	231	"	"	"	-	10	0.1702
R*	環戊烯	177	"	"	"	3.0	-	0.2099
35	環戊烯	177	"	"	"	-	10	0.1652
S*	雙環[2.2.1]庚-2-烯	333	"	"	"	3.0	-	0.1626
36	雙環[2.2.1]庚-2-烯	333	"	"	"	-	10	0.1354

第 28 表 聚合物之物理性質

範例	組份	CSA	聚合物型式	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 高峰面積 (%)
Q*	苯乙烯	-	摻合物	111,500	35,900	3.11	133	117	104	73	44	97
34	苯乙烯	SA1	多嵌段	15,200	11,700	1.30	187	123	114	69	54	95
R*	環戊烯	-	摻合物	129,300	17,600	7.35	193	128	115	82	47	86
35	環戊烯	SA1	多嵌段	13,600	9,660	1.41	231	130	119	81	50	84
S*	雙環[2.2.1]庚-2-烯	-	摻合物	680,300	120,200	5.66	80	81	92	-	-	-
36	雙環[2.2.1]庚-2-烯	SA1	多嵌段	15,700	9,560	1.64	138	109	97	30	79	21

*比較例，非本發明之實施例

【圖式簡單說明】

第1圖係圖示涉及二催化劑位置之聚合物鏈穿梭之方法。

第2圖顯示實施例1-19、比較聚合物A-F及傳統乙烯/辛烯共聚物之為DSC融熔焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。

第3-27圖係實施例1-19及比較聚合物A-F之DSC加熱區線及相對應CRYSTAF報導，包含高峰溫度指定及相對應於個別高峰溫度之面積之重量分率積分。

第28圖係低解析顯微照相，其顯示各種比較聚合物與使用各種不同含量之依據本發明之鏈穿梭劑製得之聚合物之結晶結構。

第29圖係高解析顯微照相，其顯示比較之乙烯/1-辛烯共聚物與依據本發明製得之三種多嵌段共聚物之形態。

第30圖描述自實施例17之聚合物製得之樣品之300%應變週期之行為。

第31圖描述於21°C及40°C自實施例11及比較例G之聚合物之交聯纖維之應力鬆弛。

第32及33圖係個別於實施例27及28進行之聚合反應產量之函數之聚合物數平均分子量(Mn)之作圖。

第34圖係本發明之多嵌段乙烯/1-辛烯共聚物(直線)及典型上傳統乙烯/1-辛烯共聚物(曲線)之高峰熔融溫度對密度之作圖。

第35圖係比較之乙烯/1-辛烯及丙烯/乙烯之共聚物及

以不同量之鏈穿梭劑製得之本發明之二乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物之為溫度之函數之貯存模量之作圖。

第36-49圖係個別為實施例29-33及比較例M-P之聚合物之DSC加熱曲線及相對應之CRYSTAF報告，包含高峰溫度指定及相對應於個別高峰溫度之面積之重量分率積分。

第50圖顯示實施例29-33之聚合物、比較聚合物M-P及傳統乙烯/辛烯共聚物之為DSC熔融焓之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。第51-53圖係個別相對應於第13表之樣品a、b及d之經衝擊改質之全同立構聚丙烯之射出成型板材之切片樣品之原子力顯微圖像。

第54圖係實施例5之聚合物及比較聚合物E及F之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對TREF洗提溫度之作圖。

第55圖係實施例5之聚合物及比較例F之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對TREF洗提溫度之作圖。

【主要元件符號說明】

A,B.....催化劑

10.....活化催化劑位置A

12.....活性催化劑位置

13.....聚合物鏈

14.....聚合物鏈

18.....多嵌段共聚物

20.....活性催化劑位置B

22.....活性催化劑位置

23.....聚合物鏈

24.....聚合物鏈

28.....多嵌段共聚物

C1.....鏈穿梭劑

C2.....鏈穿梭劑

十、申請專利範圍：

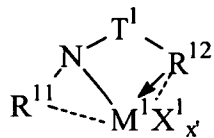
1. 一種用於形成一多嵌段共聚物之催化性組成物，包含自混合下述而造成之混合物或反應產物：

(A) 第一烯烴聚合反應催化劑，

5 (B) 第二烯烴聚合反應催化劑，其能製造於化學或物理性質係不同於在相等聚合反應條件下藉由該催化劑(A)製得之聚合物者之聚合物，及

(C) 鏈穿梭劑；

其中，該催化劑(A)相對應於化學式：



10

其中：

R^{11} 係選自含有 1 至 30 個不算氫之原子之烷基、環烷基、雜烷基、環雜烷基、芳基，及其惰性取代衍生物，或其二價衍生物；

15

T^1 係具 1 至 41 個非氫之原子之二價橋接基；且

R^{12} 係含有路易士鹼官能性之 C_{5-20} 雜芳基；

M^1 係第 4 族金屬；

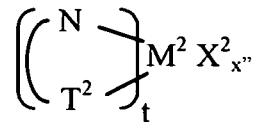
X^1 係陰離子性、中性或二陰離子性之配位基；

x' 係 0 至 5 之數值，表示該等 X^1 基之數目；且

20

鍵、選擇性之鍵及供電子之交互作用係個別以線、虛線及箭頭表示；

其中，該催化劑(B)相對應於化學式：



其中：

M^2 係元素週期表第4-10族之金屬；

T^2 係含氮、氧或磷之基；

5 X^2 係鹵基烴基，或烴氧基，

t 係1或2；

x'' 係用以提供電荷平衡而選擇之數值；

且 T^2 及 N 係藉由橋接配位子鍵結。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該催化劑(B)具有比該催化劑(A)之共單體併納指數更少之共單體併納指數。
- 10 3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該穿梭劑係含有至少一具有1至12個碳之烴基取代基之鋁、鋅或鎵之化合物。
- 15 4. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中，該穿梭劑係三乙基鋁或二乙基鋅。
5. 一種製造多嵌段共聚物之方法，包含於加成聚合反應條件下使一或多種可加成聚合之單體與申請專利範圍第1項之組成物接觸。
- 20 6. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚的共單體，該共聚物於其內含有二或更多之於共單體含量、結晶性、密度、熔點或玻璃轉移溫度係不同之區段或嵌

段。

7. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有至少一熔點(T_m ，攝式度數)及密度(d^* ，克/立方公分)，其中，該等變數之數值係對應於關係式：

5
$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$$
，且其中，該異種共聚物具有1.7至3.5之 M_w/M_n 。

8. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有1.7至3.5之 M_w/M_n ，

大於以下列方程式定義之量， y^* ，之 Δ 量(最高DSC高峰減去最高CRYSTAF高峰)：

10
$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$$
，

及最高達130 J/g之熔融熱，

其中，該CRYSTAF高峰係使用至少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 高峰，則
15 CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係該熔融熱之數值， J/g。

9. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有高於10 PMA之抗張強度，及於11公分/分鐘之十字頭分離速率時為至少600%之破裂延伸率。

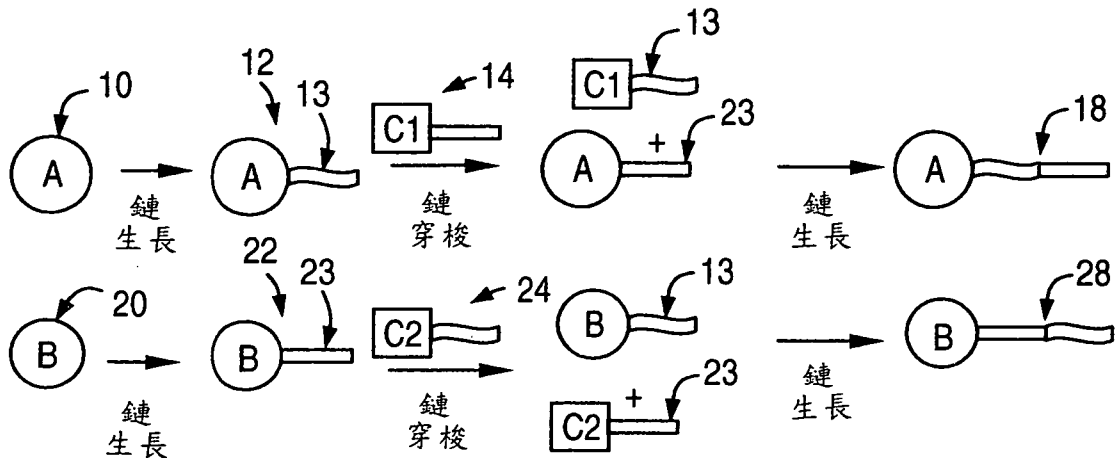
10. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有大於48°C之 Δ 量(最高DSC高峰(自基線測量)減去最高CRYSTAF高峰)，及大於或等於130 J/g之熔融熱，其中，該CRYSTAF高峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之該聚合物具有可鑑別之
20 CRYSTAF 高峰，則CRYSTAF溫度係30°C。

11. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有1至50之貯存模量比例($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)，及少於80%之70°C壓縮變定。
12. 一種由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，具有少於85 J/g之熔融熱，及等於或少於100磅/英尺² (4800 Pa)之丸粒阻絕強度。
13. 一種未交聯之由申請專利範圍第5項之方法所製備的多嵌段共聚物，包含為聚合化型式之至少50莫耳%之乙烯，具有少於80%之70°C壓縮變定。
14. 如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物，含有以DSC測量之單一結晶熔點(T_m)。
15. 如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物，具有於至少90°C之溫度為1mm之熱機械分析穿透深度，及3 kpsi (20 MPa)至13 kpsi (90 MPa)之撓曲模量。
16. 如申請專利範圍第15項之共聚物，具有於至少90°C之溫度為1mm之熱機械分析穿透深度，及3 kpsi (20 MPa)至13 kpsi (90 MPa)之撓曲模量。
17. 如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。
18. 如申請專利範圍第15項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失。
19. 如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時使 $\log(G')$ 大於或等於0.4 MPa之貯存模

量， G' 。

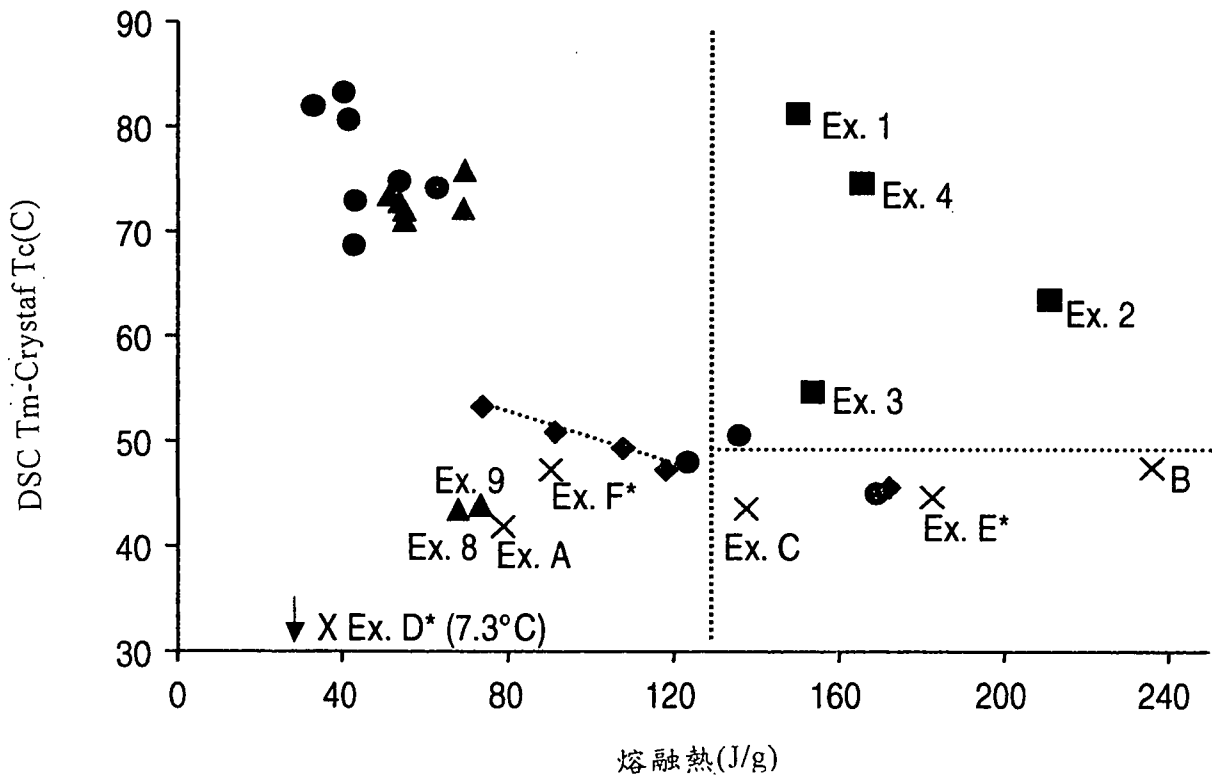
20. 如申請專利範圍第15項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時使 $\log(G')$ 大於或等於0.4 MPa之貯存模量， G' 。
- 5 21. 如申請專利範圍第17項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時使 $\log(G')$ 大於或等於0.4 MPa之貯存模量， G' 。
22. 如申請專利範圍第18項之共聚物，具有少於90 mm³之依據ISO 4649之耐磨耗體積損失，且具有於100°C之溫度時使 $\log(G')$ 大於或等於0.4 MPa之貯存模量， G' 。
- 10 23. 一種交聯衍生物，其係如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物的交聯衍生物。
24. 如申請專利範圍第6至13項中任一項之共聚物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。
- 15 25. 一種包含如申請專利範圍第24項之共聚物的組成物，其係為一膜、多層膜之至少一層、層合物件之至少一層、發泡物件、纖維、非機織纖維、射出成型物件、吹塑成型物件、旋轉成型物件或黏著劑之型式。
- 20

第 1 圖



第 2 圖

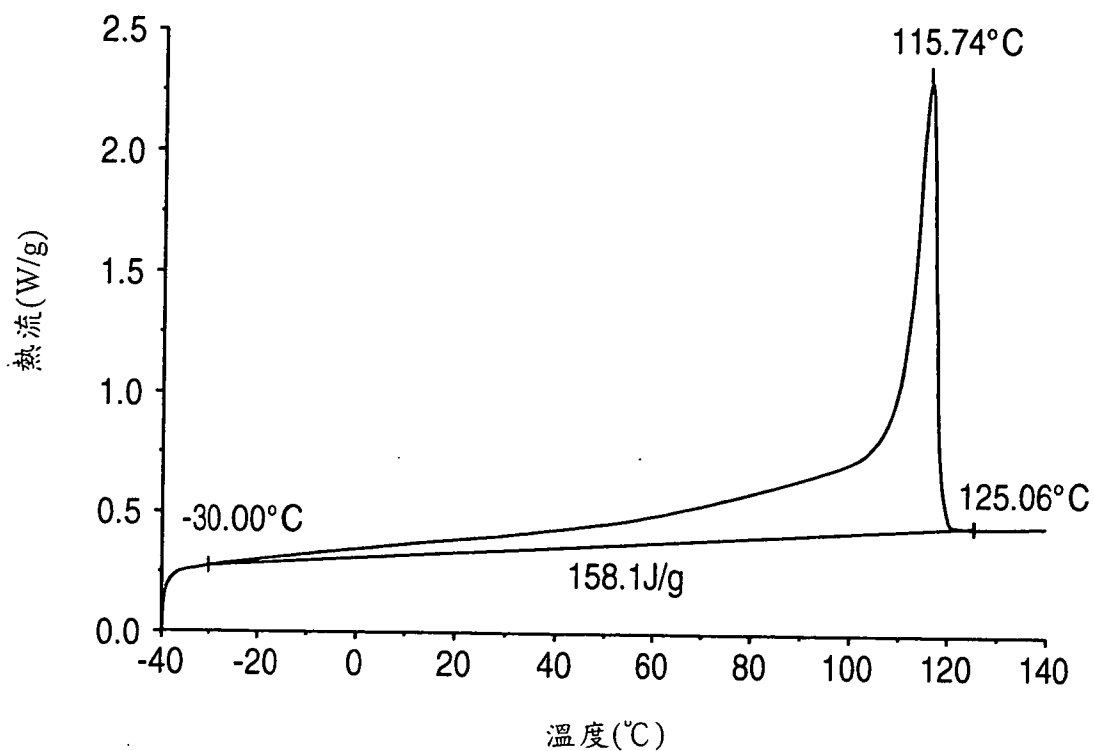
與DSC熔融焓之 Δ DSC-CRYSTAF關係



- ◆ 傳統E/O共聚物
- 實施例10-19
- ▲ 實施例5-9
- 實施例1-4
- ×

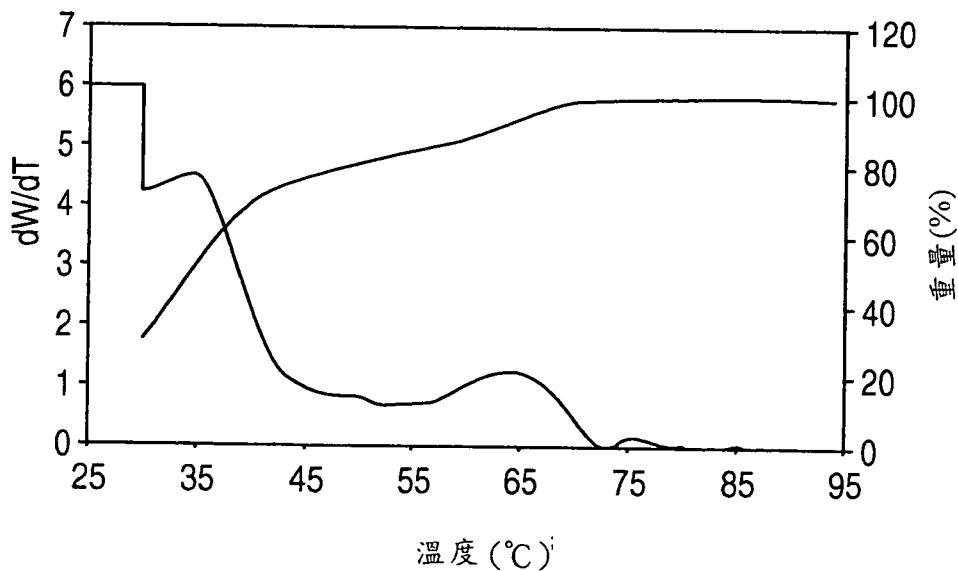
第 3 圖

DSC實施例1



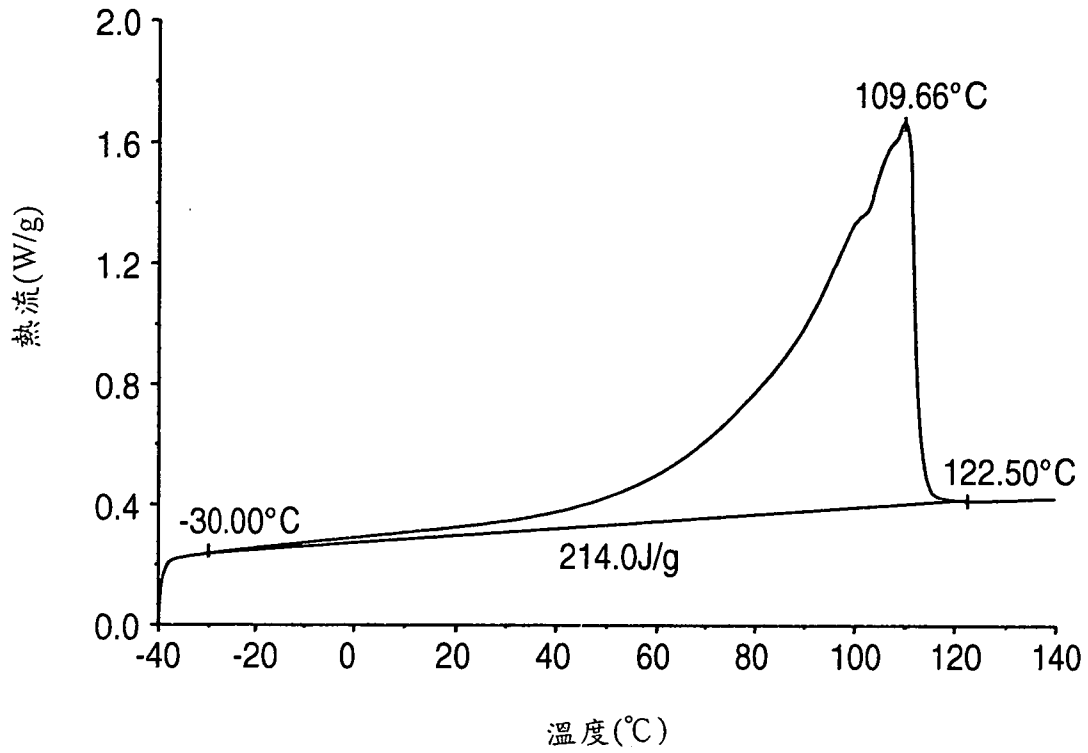
CRYSTAF報告

LIMS#: 77391.0	
參考 102285-A2	
Crystaf ID: 38600.0	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	34.5 52.9
高峰2	64.0 16.5
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 30.0
統計	
Tn	38.2
Tw	41.0
r	1.1
R	7.3
RMS T	12.0
中間	34.6
SDBI	18.5



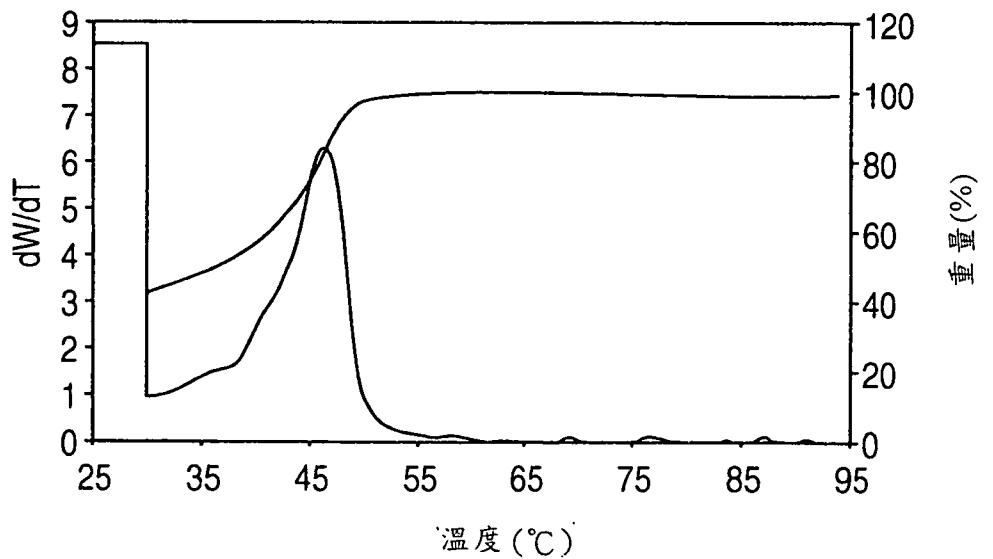
第 4 圖

DSC實施例2



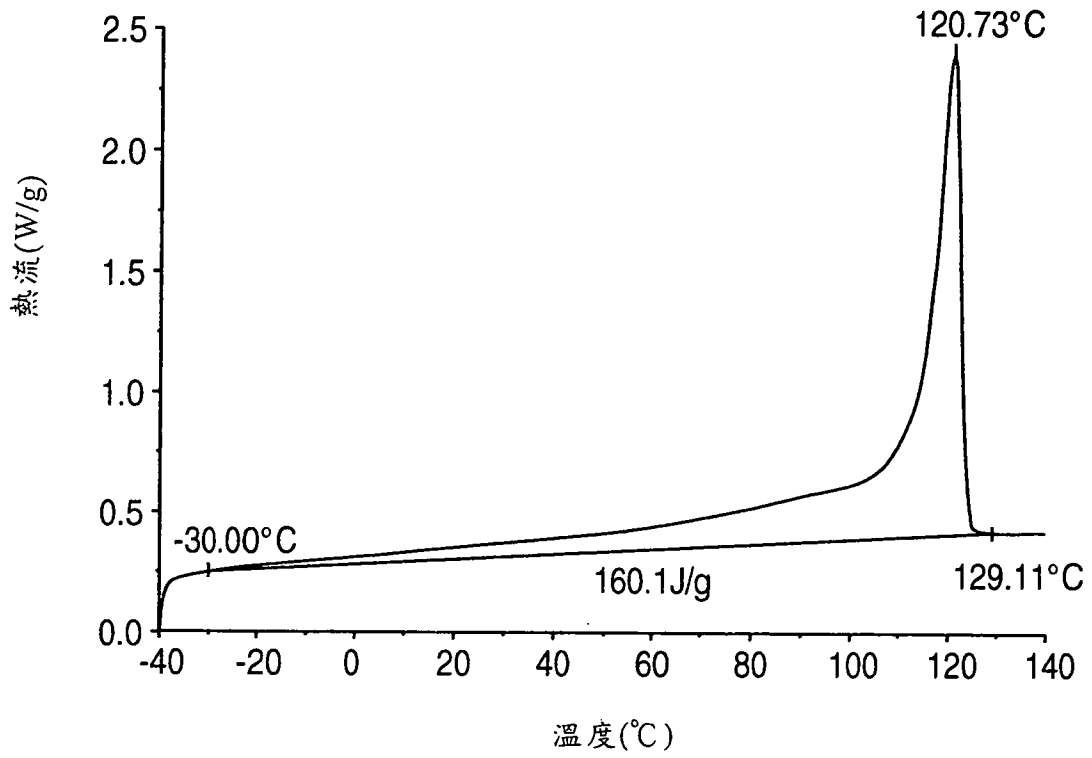
CRYSTAF報告

LIMS#: 77392.0	
參考 102285-A3	
Crystal ID: 38630.0	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	46.2 57.0
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 42.6
統計	
Tn	38.1
Tw	39.5
r	1.0
R	3.7
RMS T	7.5
中間	36.3
SDBI	18.9



DSC實施例3

第 5 圖

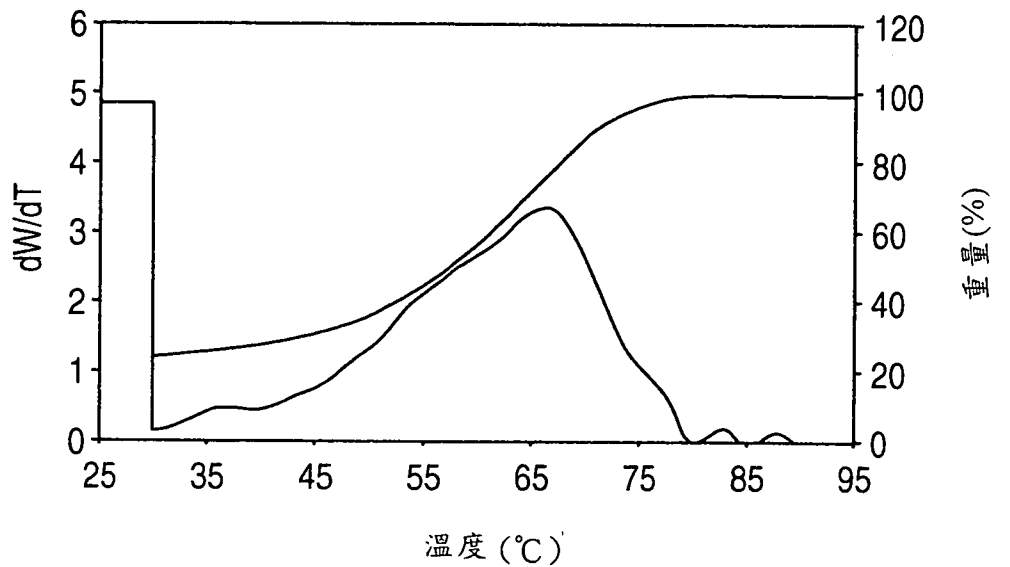


CRYSTAF 報告

LIMS#: 77393.0
 參考 102285-E4
 Crystaf ID: 38661.0

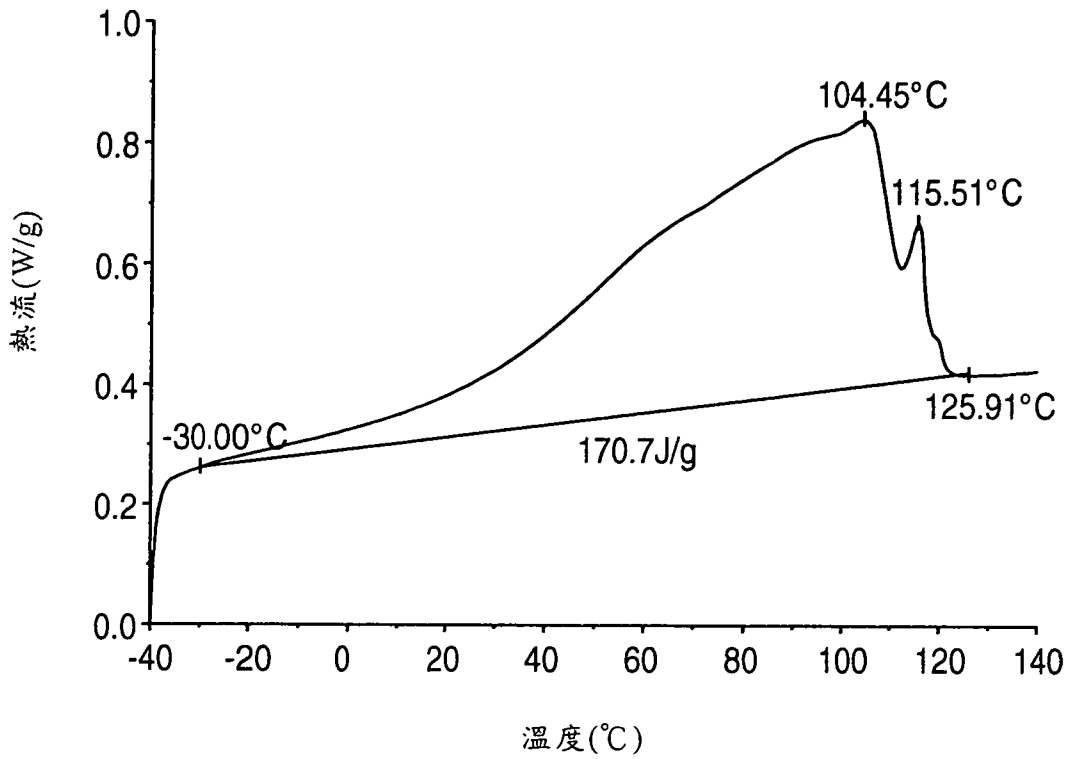
	溫度 (°C)	面積 (%)
高峰 1	36.7	3.2
高峰 2	66.1	71.8
高峰 3	0.0	0.0
高峰 4	0.0	0.0
可溶性	<30	24.3

統計	
Tn	51.6
Tw	56.1
r	1.1
R	8.8
RMS T	14.1
中閃	57.3
SDBI	18.4



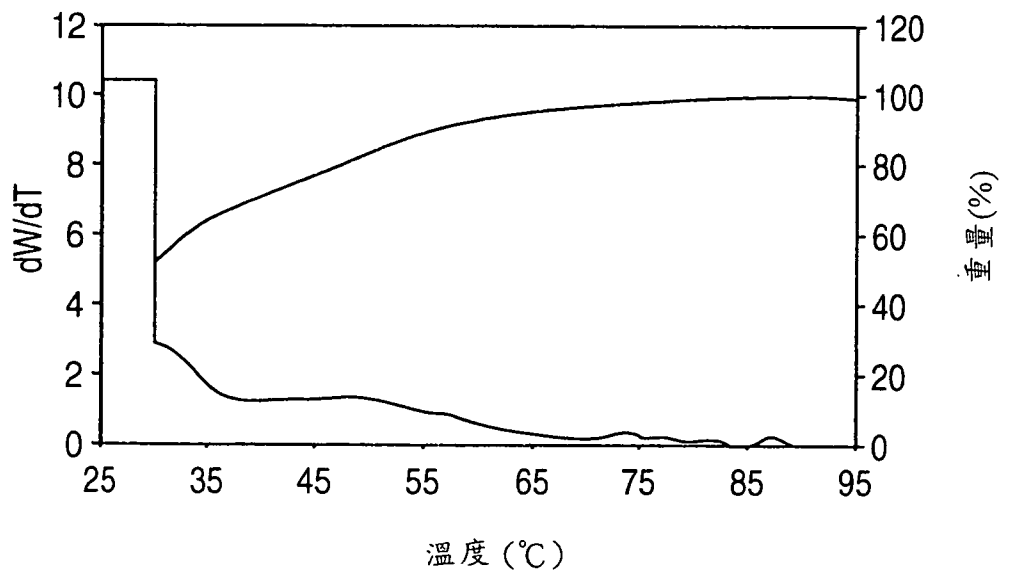
第 6 圖

DSC實施例4



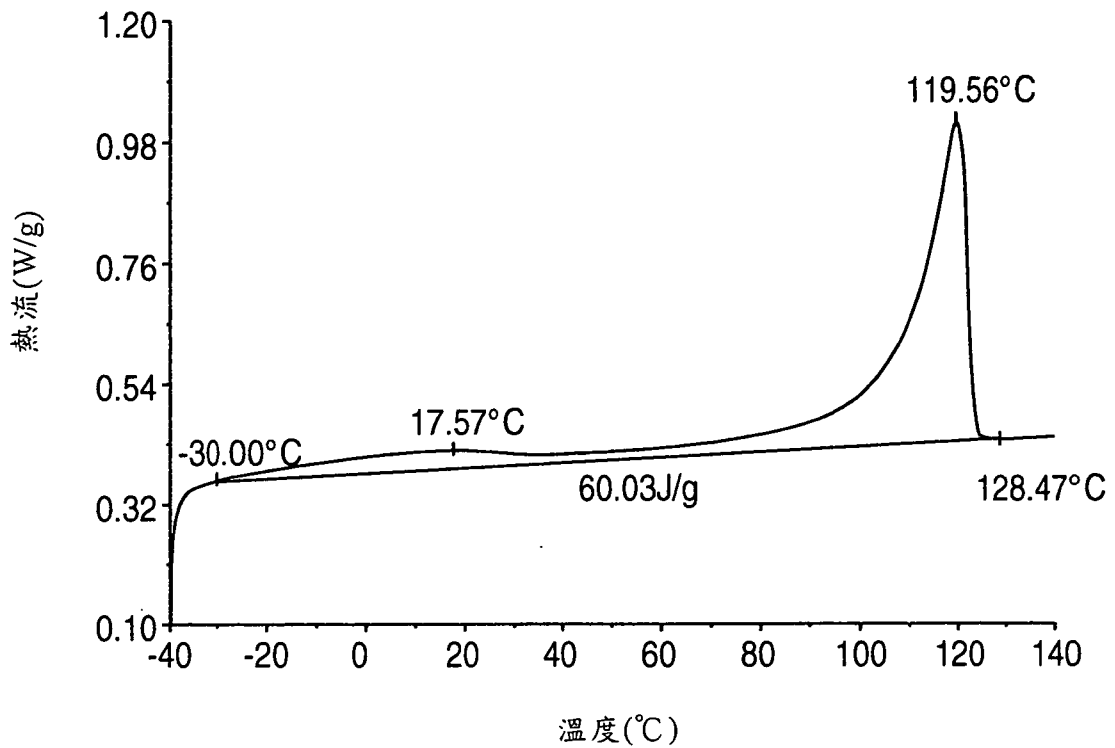
CRYSTAF報告

LIMS#: 77394.0	
參考 102285-E5	
Crystaf ID:38691.0	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	30.0 18.2
高峰2	48.4 26.5
高峰3	73.7 1.6
高峰4	77.2 0.7
可溶性	<30 51.9
統計	
Tn	37.2
Tw	40.2
r	1.1
R	8.1
RMS T	12.5
中間	30.0
SDBI	23.3



DSC實施例5

第 7 圖

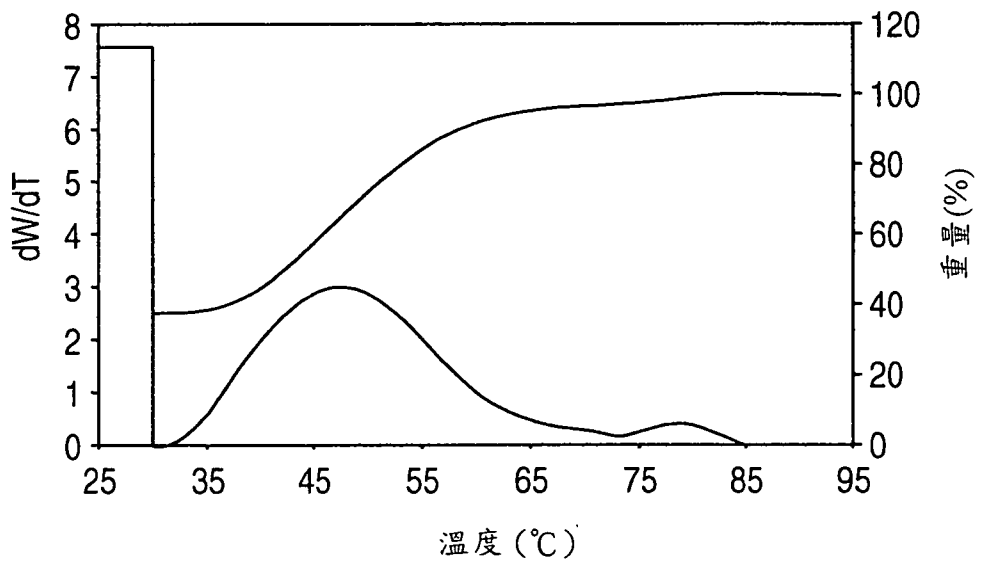


CRYSTAF 報告

LIMS#: 70205.0
 參考 200402166-28-8
 Crystaf ID: 609-04

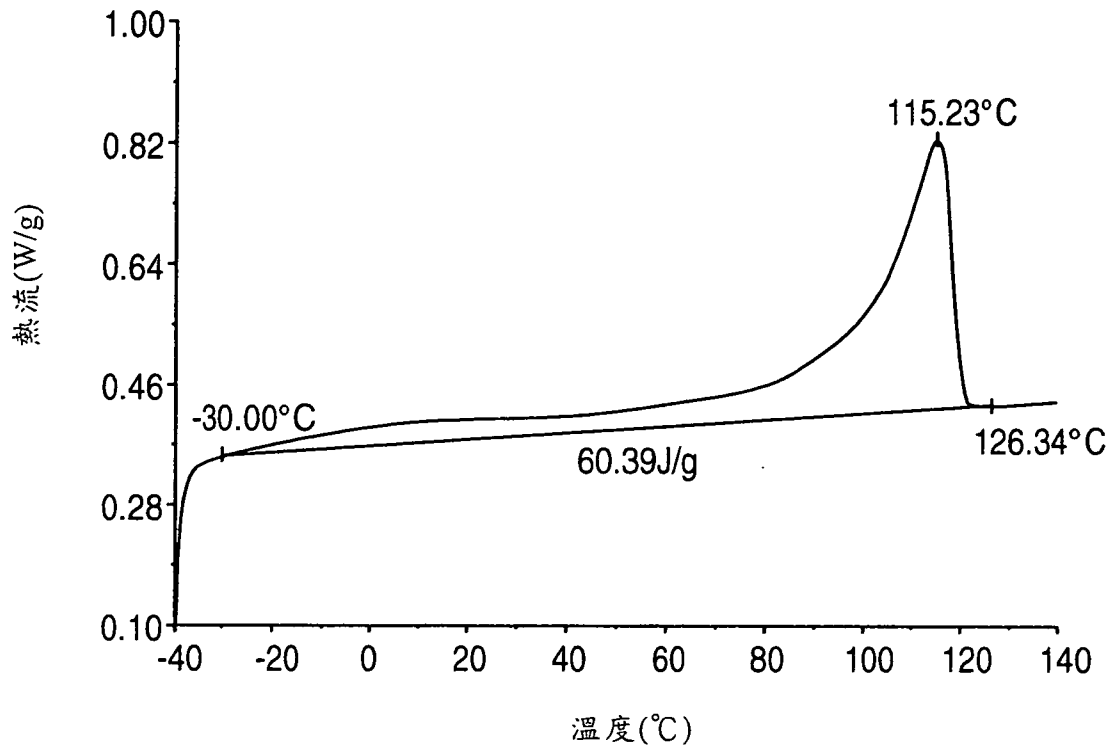
	溫度 (C)	面積 (%)
高峰1	47.6	52.9
高峰2	0.0	0.0
高峰3	0.0	0.0
高峰4	0.0	0.0
可溶性	<30	37.8

統計	
Tn	42.5
Tw	45.5
r	1.1
R	7.1
RMS T	11.8
中間	42.3
SDBI	19.0



DSC實施例6

第 8 圖

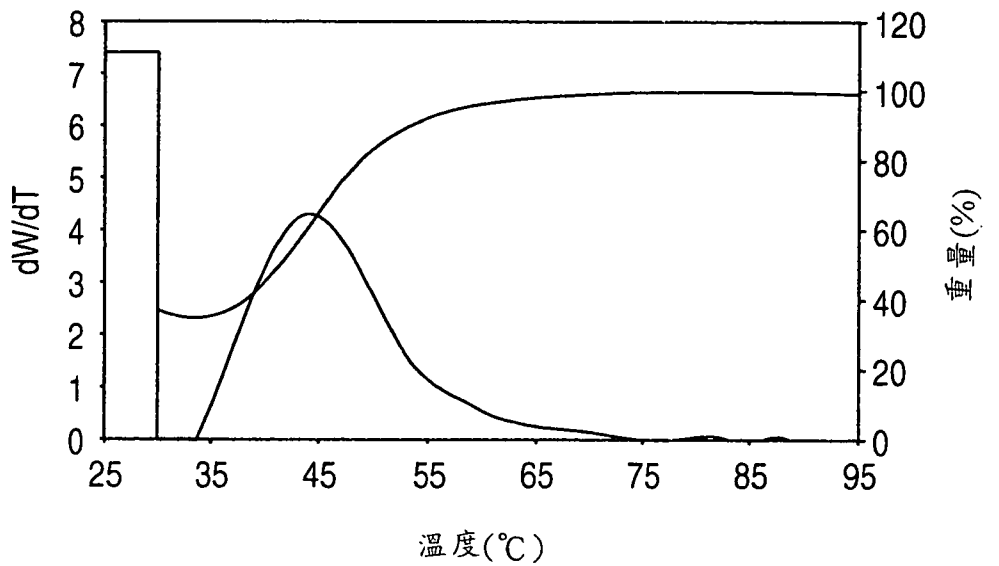


CRYSTAF報告

LIMS#: 70203.0
 參考 200402166-28-6
 Crystaf ID:607-04

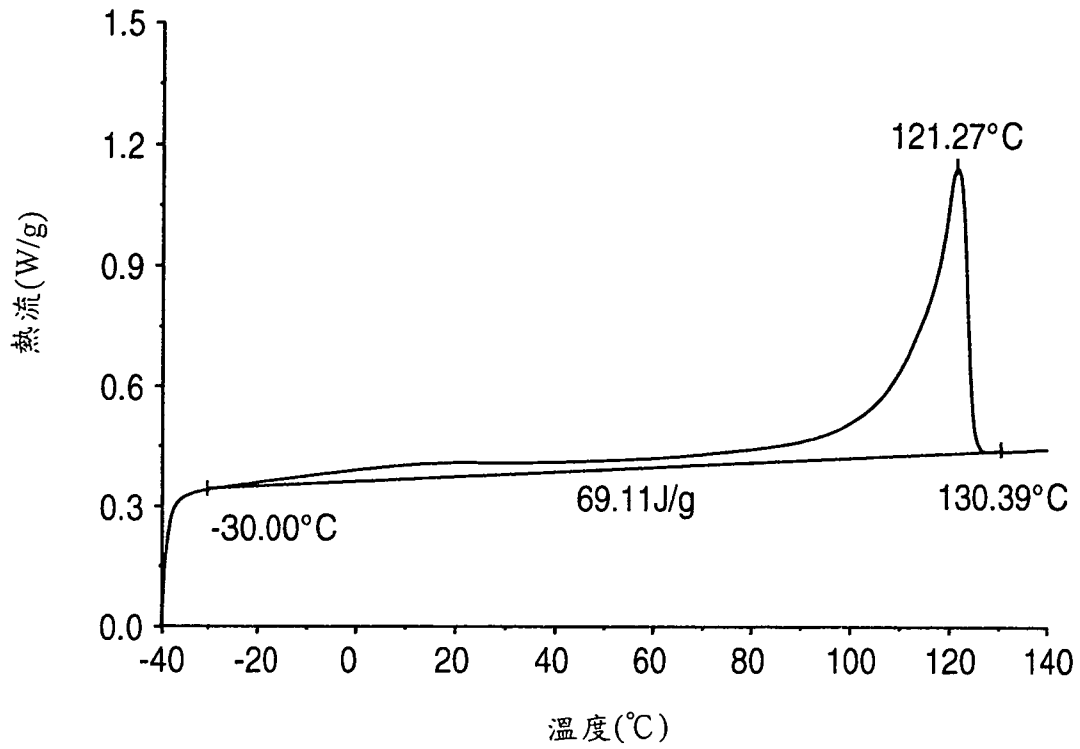
	溫度(C)	面積(%)
高峰1	44.2	62.7
高峰2	0.0	0.0
高峰3	0.0	0.0
高峰4	0.0	0.0
可溶性	<30	37.0

統計
 Tn 41.2
 Tw 43.1
 R 1.0
 R 4.6
 RMS T 8.8
 中間 41.3
 SDBI 18.9



第 9 圖

DSC實施例7

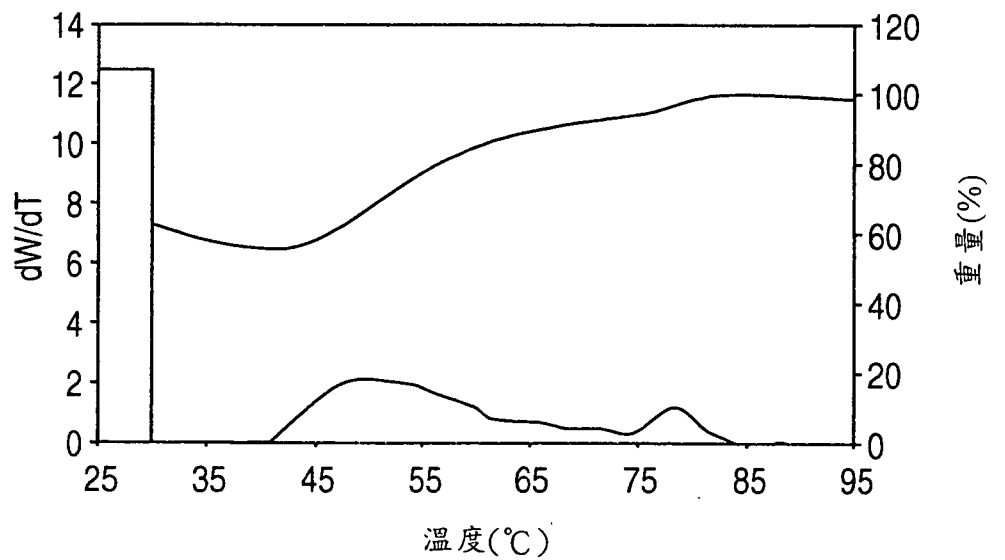


CRYSTAF報告

LIMS#: 704320
 參考 200402166-28-10
 Crystaf ID: 621-04

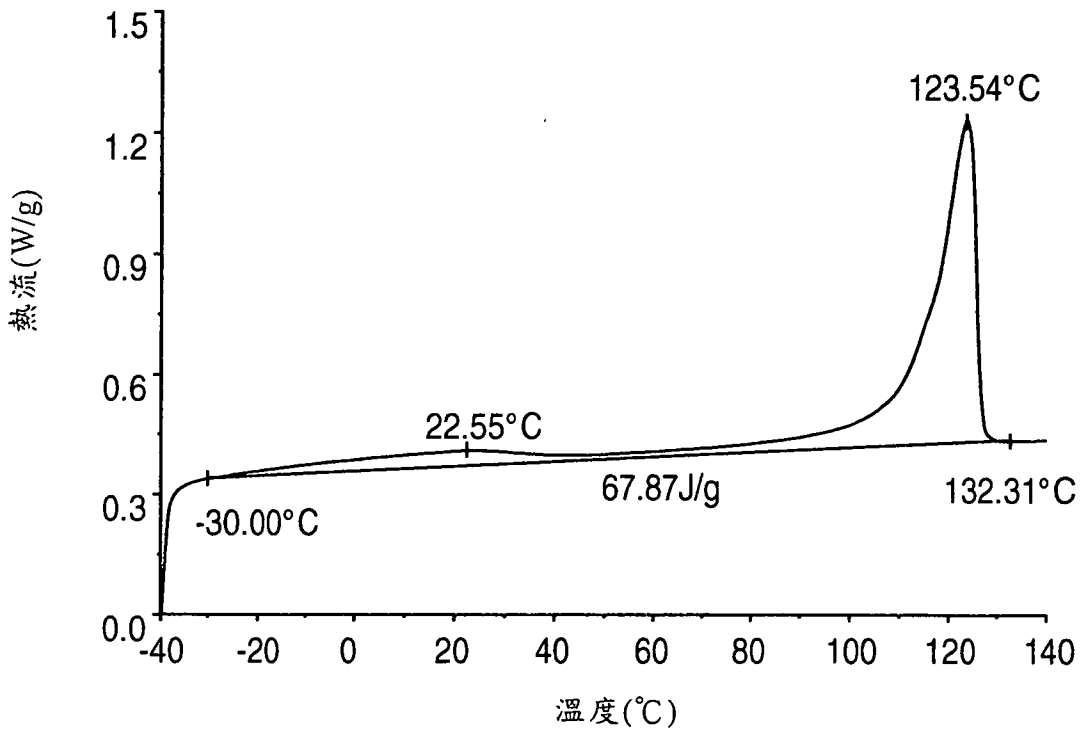
	溫度(C)	面積(%)
高峰1	49.2	29.4
高峰2	70.3	2.0
高峰3	78.1	6.2
高峰4	0.0	0.0
可溶性	<30	62.2

統計
 Tn 42.1
 Tw 47.3
 r 1.1
 R 12.6
 RMS T 16.0
 中間 30.0
 SDBI 23.0



第 10 圖

DSC實施例8

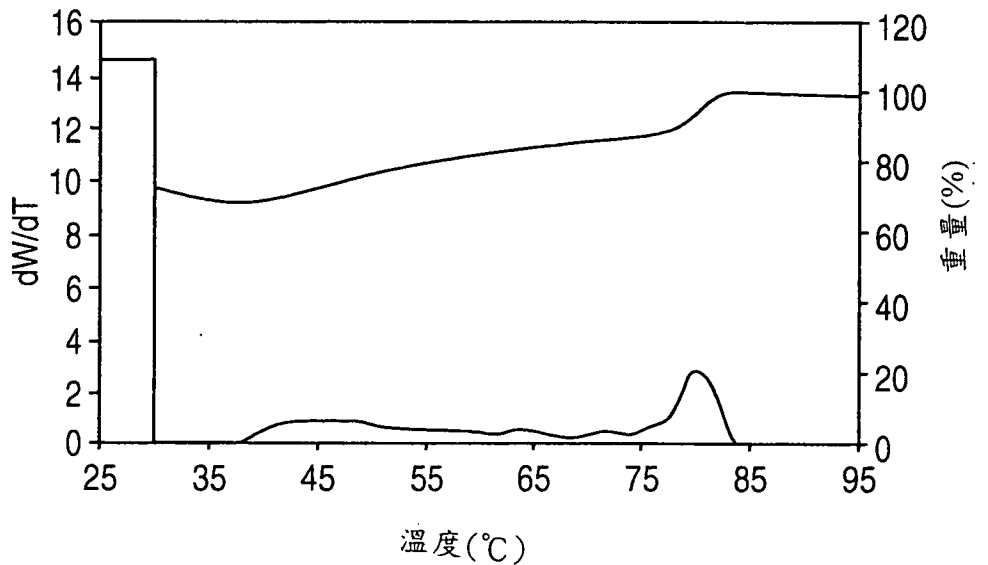


CRYSTAF報告

LIMS#: 70552.0
 參考200402166-28-13
 Crystaf ID:631-04

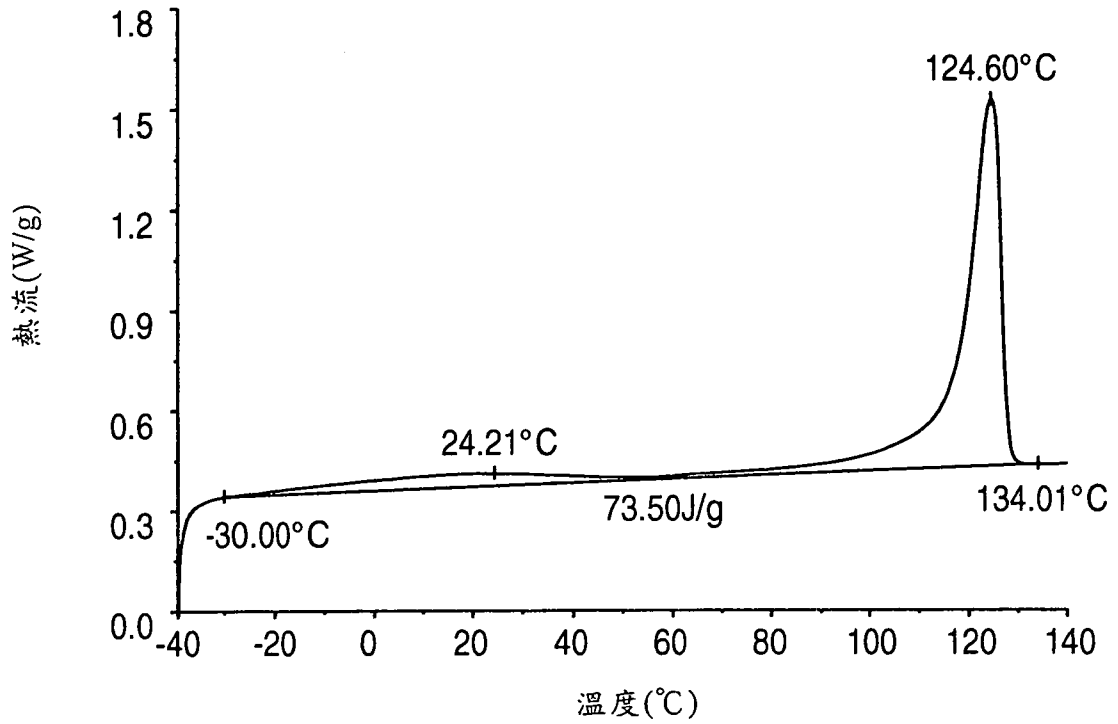
	溫度(°C)	面積(%)
高峰1	47.3	9.7
高峰2	63.8	2.9
高峰3	72.1	1.8
高峰4	80.1	12.7
可溶性	<30	72.7

統計	
Tn	39.5
Tw	46.4
r	1.2
R	17.4
RMS T	19.9
中間	30.0
SDBI	25.9



第 11 圖

DSC實施例9



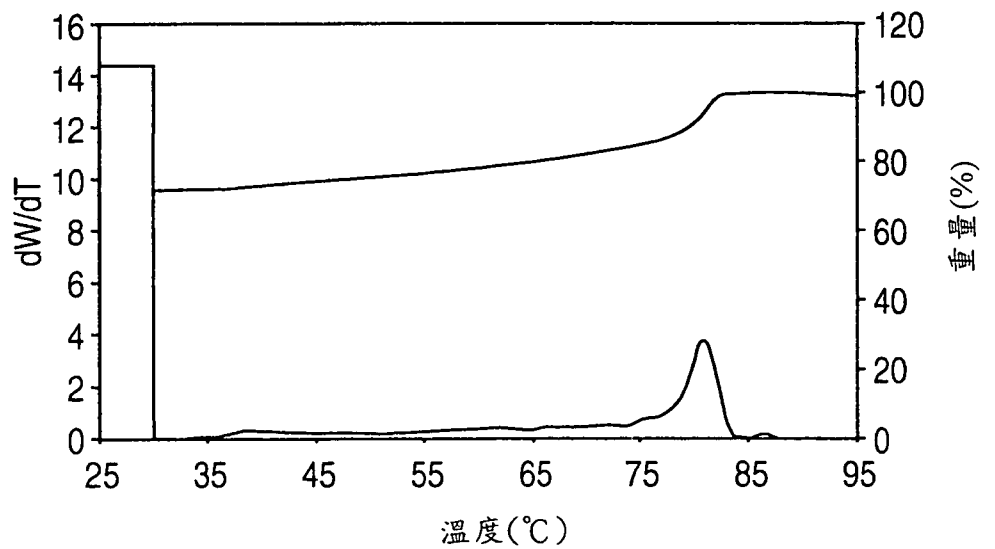
CRYSTAF報告

LIMS#: 70553.0
 參考 200402166-28-14
 Crystaf ID: 632-04

	溫度(°C)	面積(%)
高峰1	39.6	2.2
高峰2	62.0	3.0
高峰3	72.2	2.0
高峰4	80.8	16.0
可溶性	<30	71.9

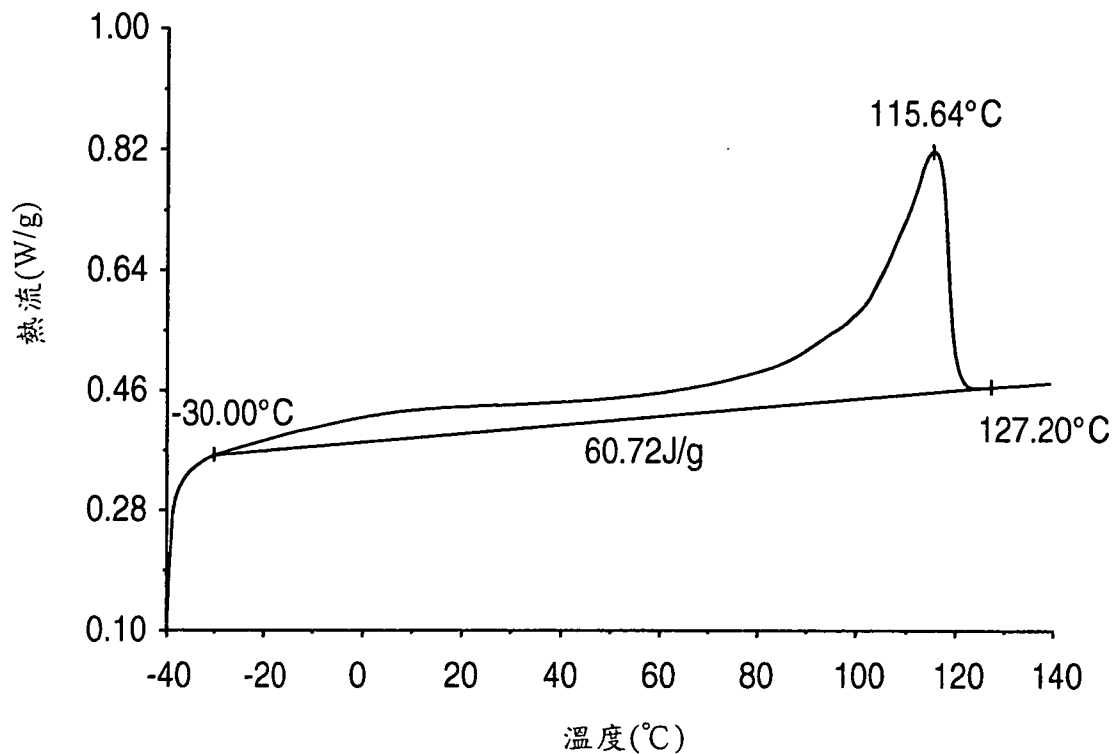
統計

Tn	39.4
Tw	47.3
r	1.2
R	20.1
RMS T	21.6
中間	30.0
SDBI	25.9



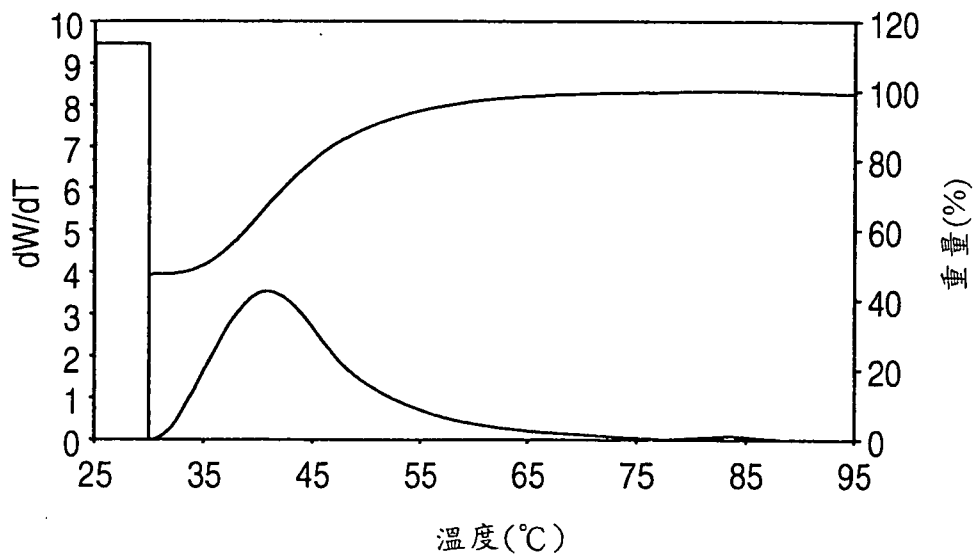
DSC實施例10

第12圖



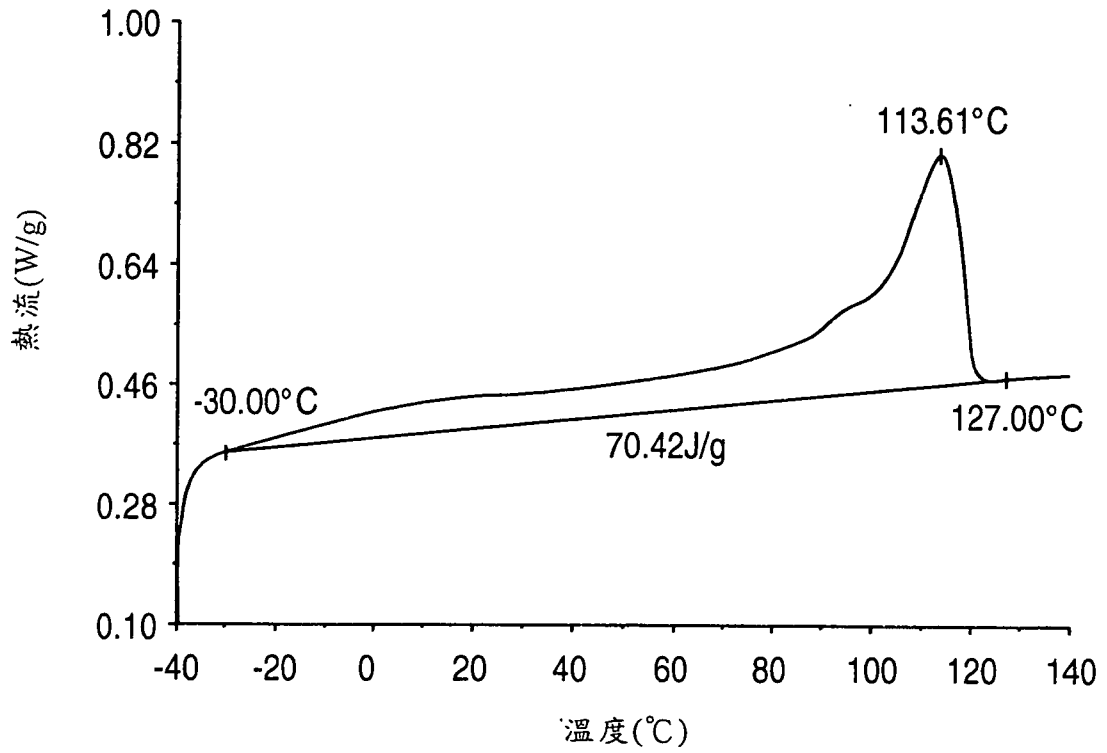
CRYSTAF報告

LIMS#: 73541.0	
參考04C25R01	
Crystaf ID:697-04	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	40.9 52.4
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 47.2
統計	
Tn	38.0
Tw	39.9
r	1.0
R	4.9
RMS T	8.9
中間	34.9
SDBI	20.5



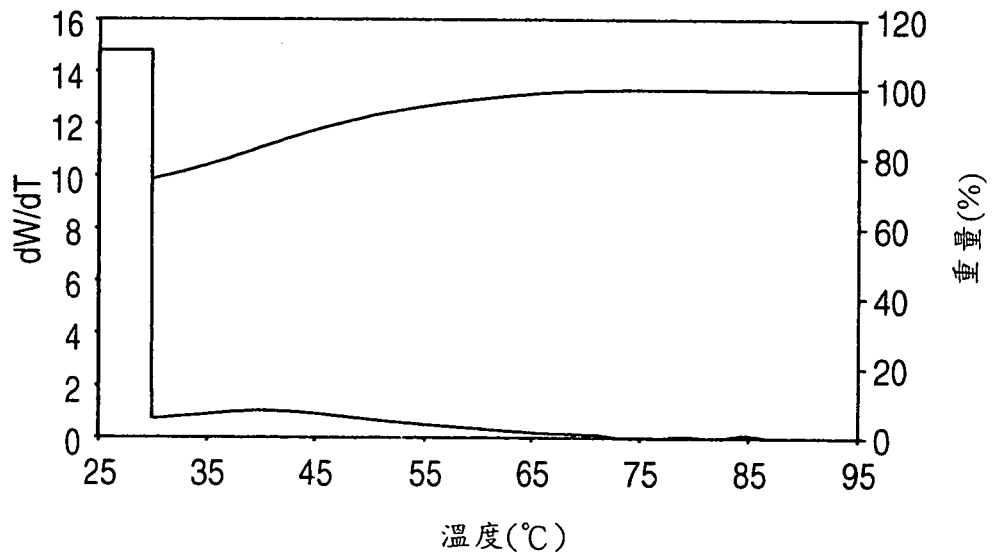
第 13 圖

DSC實施例11



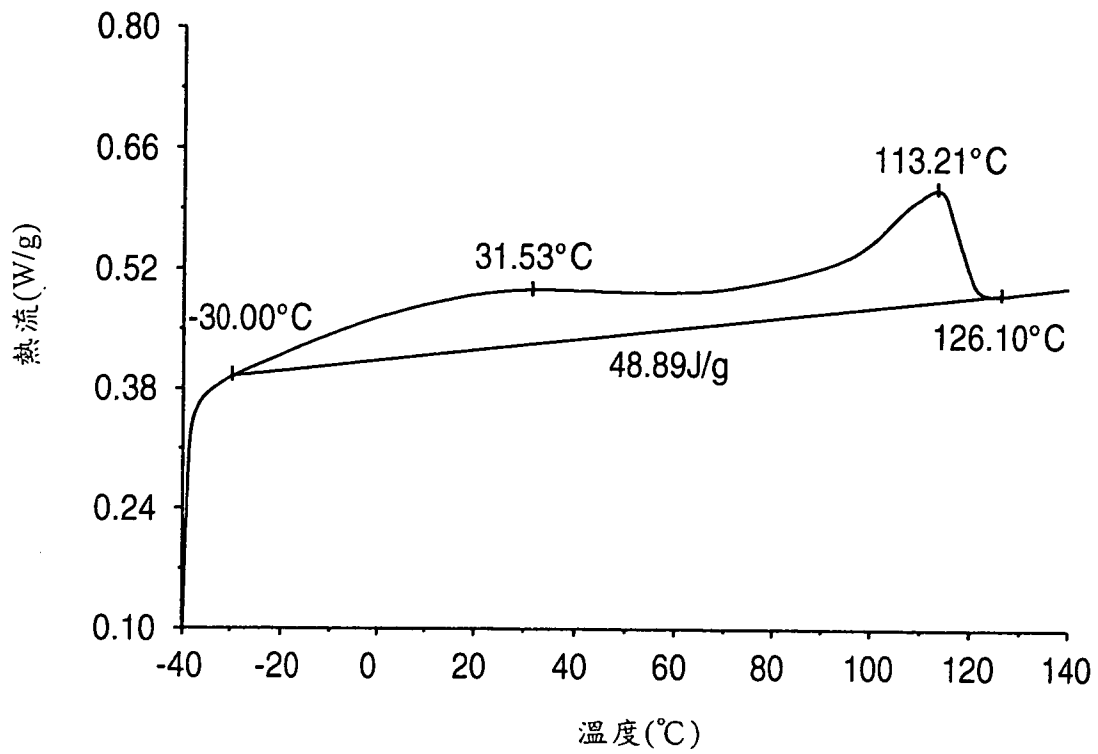
CRYSTAF 報告

LIMS#: 73542.0	
參考 04C25R02	
Crystaf ID: 698-04	
	溫度(C) 面積(%)
高峰 1	39.6 25.2
高峰 2	0.0 0.0
高峰 3	0.0 0.0
高峰 4	0.0 0.0
可溶性	<30 74.0
統計	
Tn	34.3
Tw	36.2
r	1.1
R	5.6
RMS T	9.6
中間	30.0
SDBI	22.3



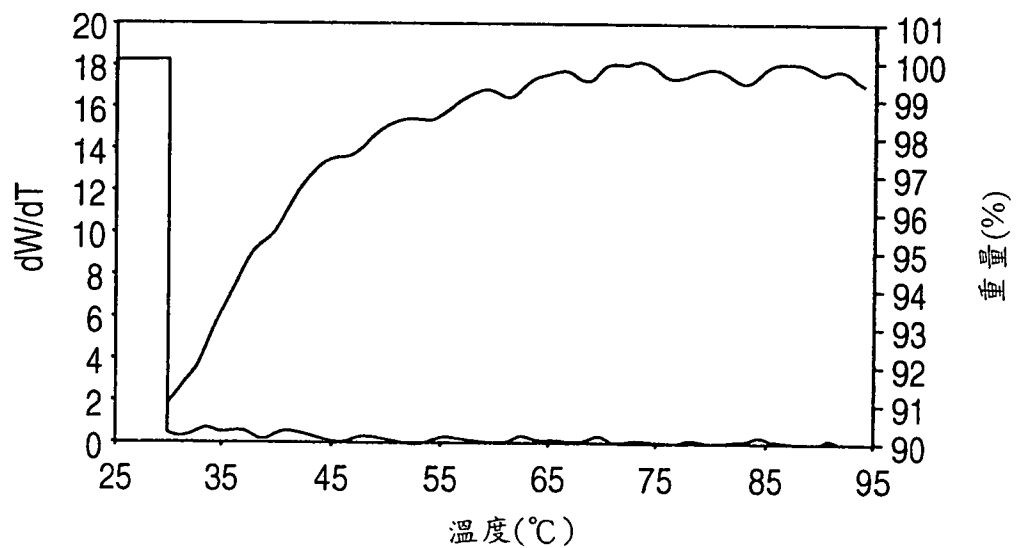
第 14 圖

DSC實施例12



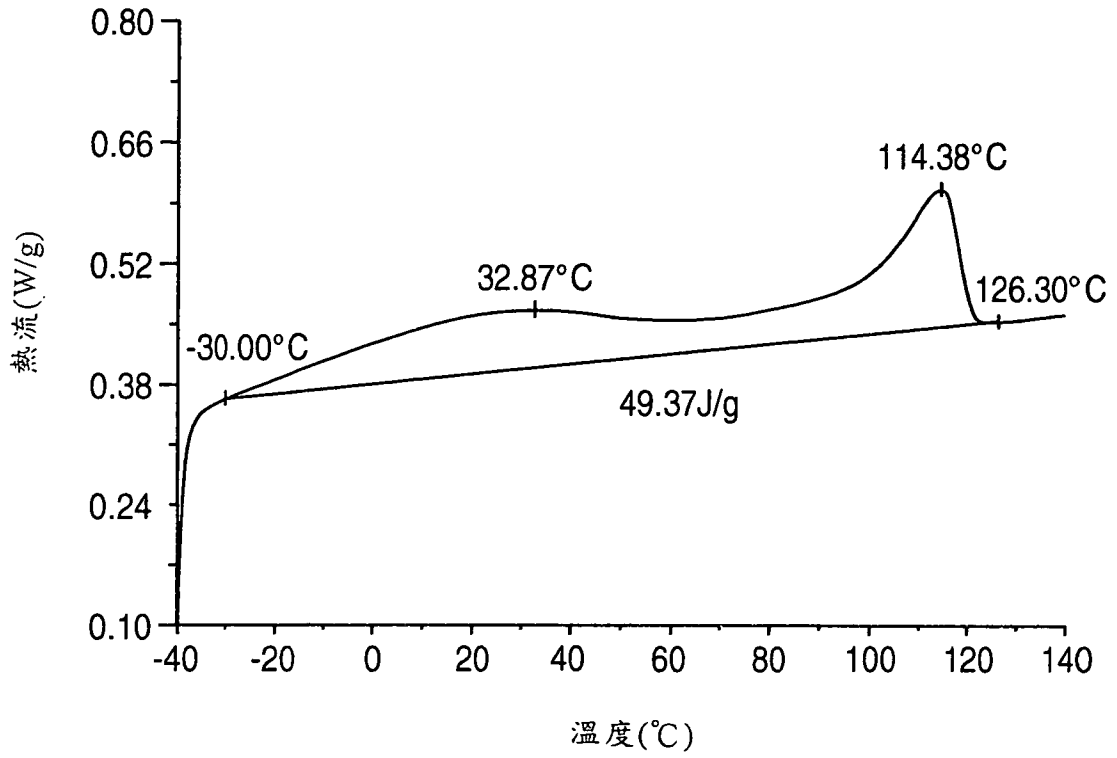
CRYSTAF報告

LIMS#: 73543.0	
參考04C25R03	
Crystaf ID: 699-04	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	33.6 2.2
高峰2	36.7 1.7
高峰3	41.1 2.2
高峰4	48.1 1.0
可溶性	<30 91.0
統計	
Tn	31.2
Tv	31.8
R	1.0
R	1.8
RMS T	5.2
中間	30.0
SDBI	26.4



第 15 圖

DSC 實施例 13



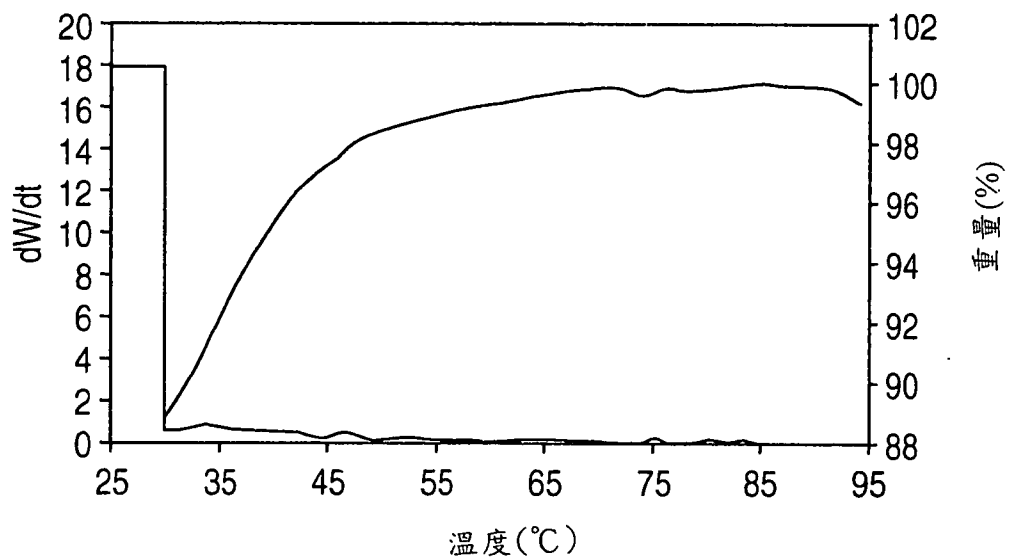
CRYSTAF 報告

LIMS#: 73698.0
 參考 04C25R04 200402166
 Crystaf ID: 718-04

溫度 (°C)	面積 (%)
33.8	7.7
46.2	1.4
51.7	0.5
62.2	0.5
可溶性	<30 88.9

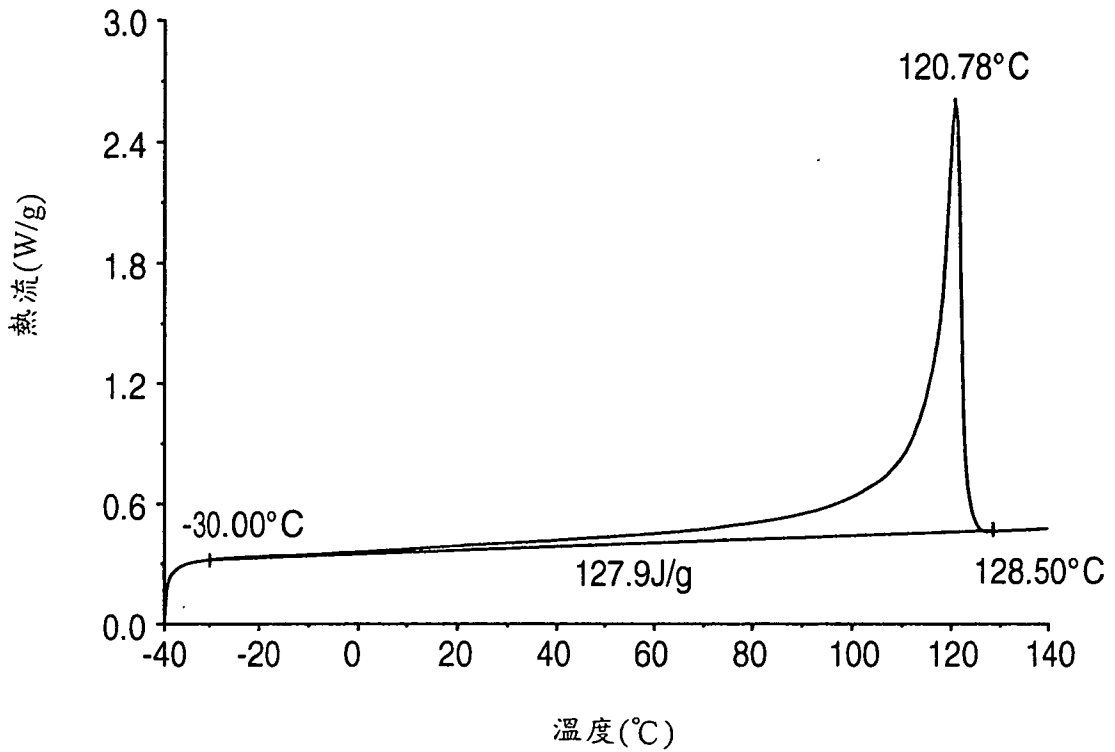
統計

Tn	31.4
Tw	31.9
r	1.0
R	1.7
RMS T	4.6
中間	30.0
SDBI	23.6



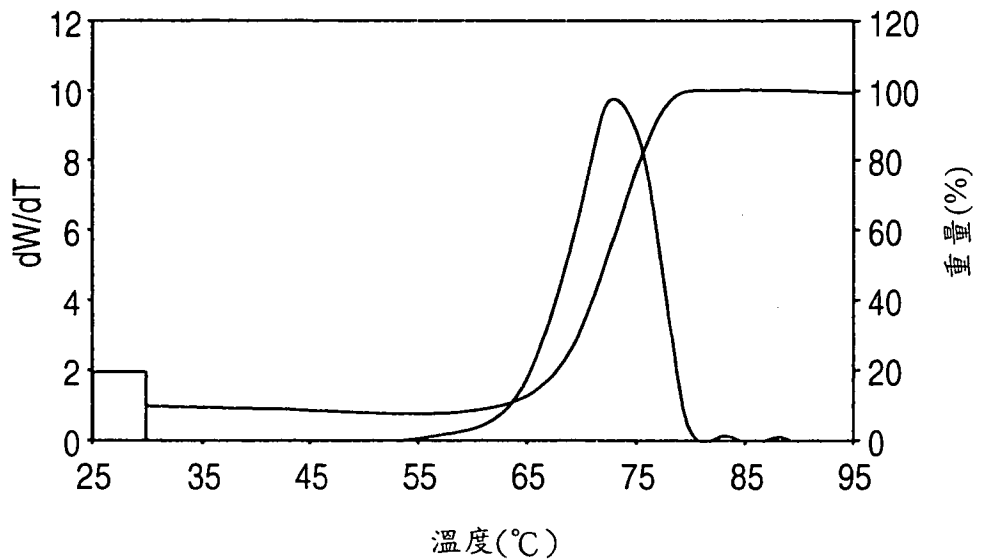
第 16 圖

DSC實施例14



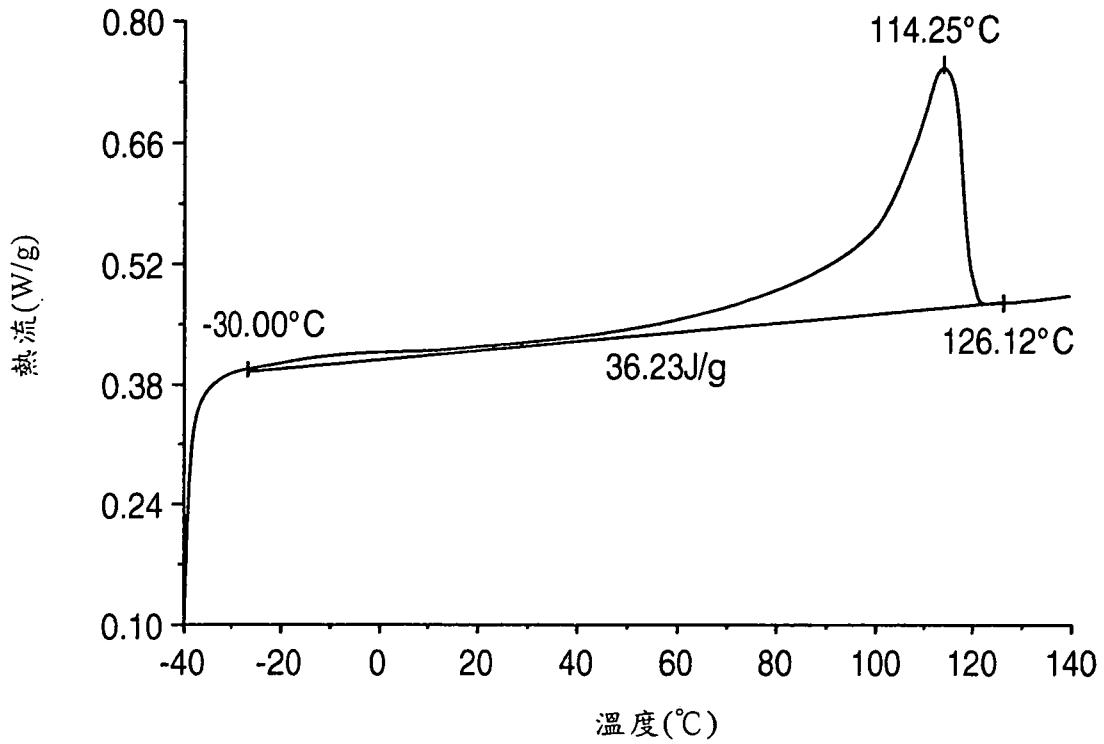
CRYSTAF 報告

LIMS#: 73699.0	
字考 04C25R05 200402166	
Crystaf ID: 715-04	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	72.9 92.2
高峰2	83.0 0.1
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 9.6
統計	
Tn	68.1
Tw	70.5
r	1.0
R	3.6
RMS T	9.0
中間	72.1
SDBI	20.0



第 17 圖

DSC實施例15

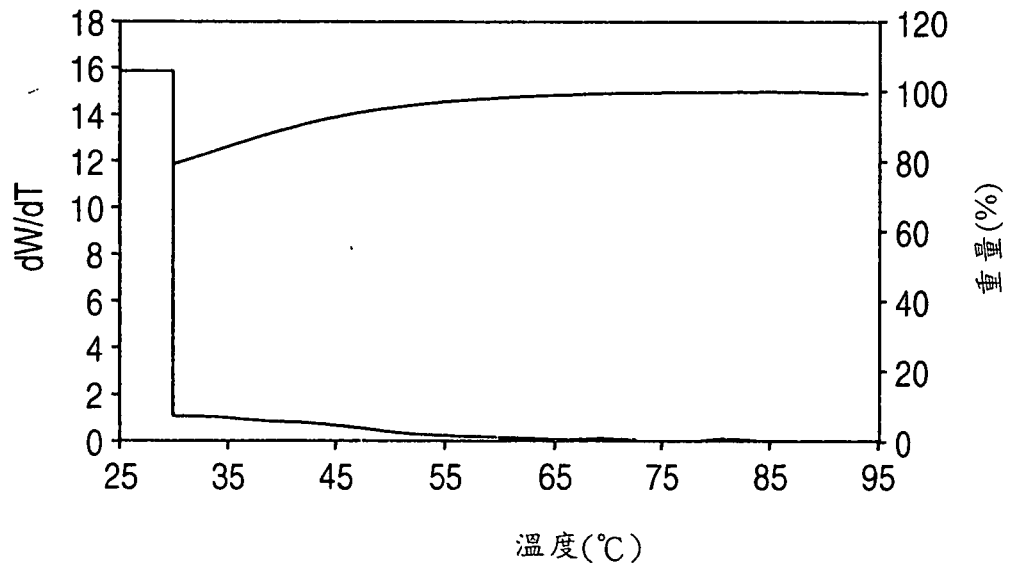


CRYSTAF報告

LIMS#: 74111.0
 參考04C25R06 200402166
 Crystaf ID: 719-04

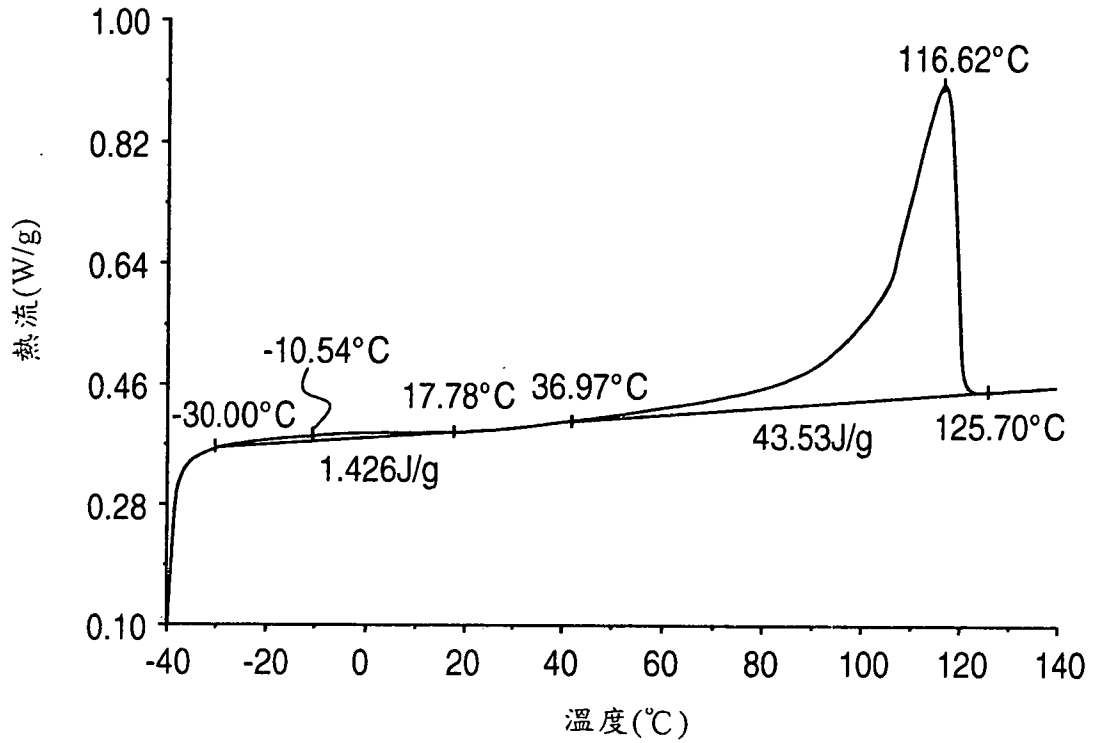
	溫度(C)	面積(%)
高峰1	30.0	0.9
高峰2	32.3	9.8
高峰3	41.4	9.6
高峰4	69.1	0.5
可溶性	<30	79.2

統計	
Tn	32.9
Tw	34.0
r	1.0
R	3.6
RMS T	7.2
中間	30.0
SDBI	23.2



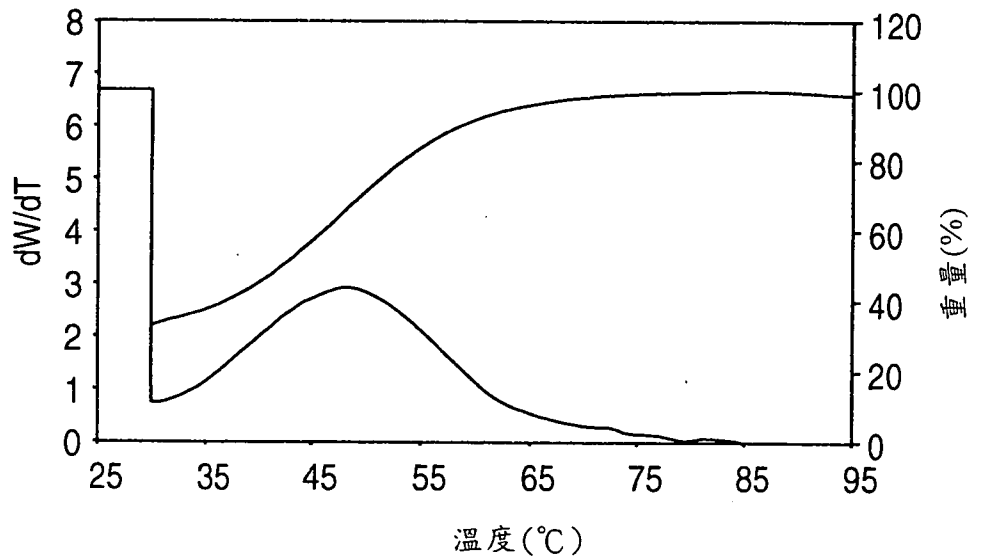
第 18 圖

DSC實施例16



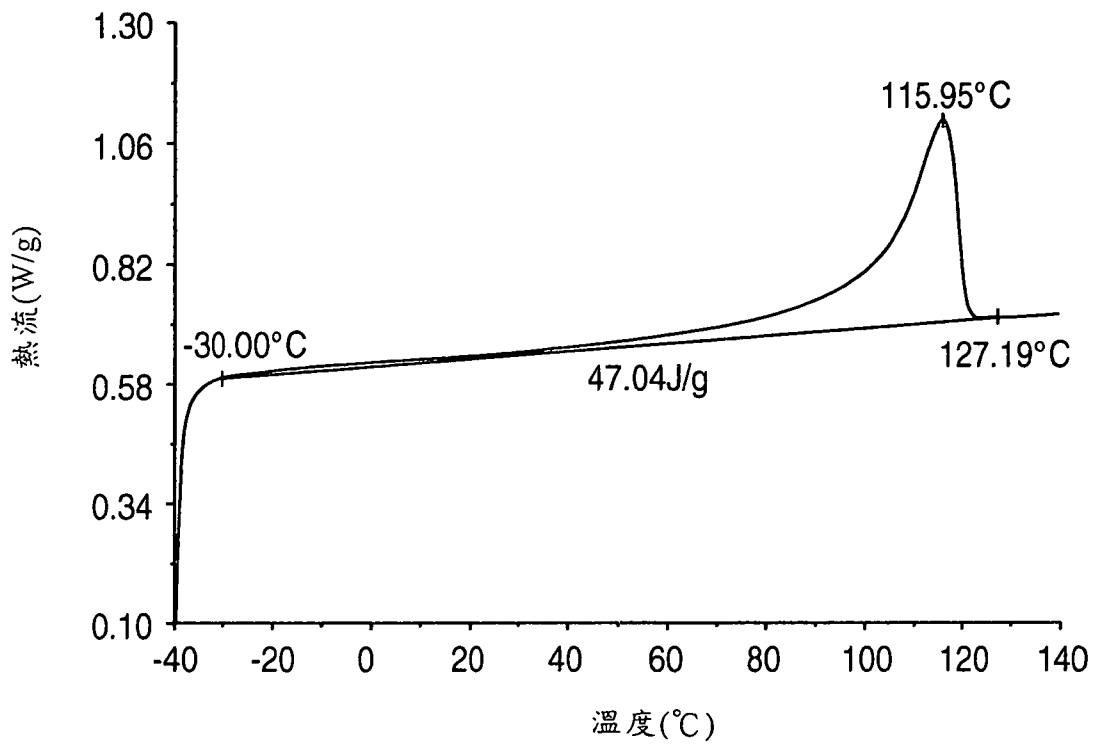
CRYSTAF報告

LIMS#: 74112.0	
參考 200402166-39 04C25	
Crystaf ID: 725-04	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	48.0 65.0
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 33.4
統計	
Tn	42.0
Tw	44.7
r	1.1
R	6.4
RMS T	10.8
中間	42.0
SDBI	19.9



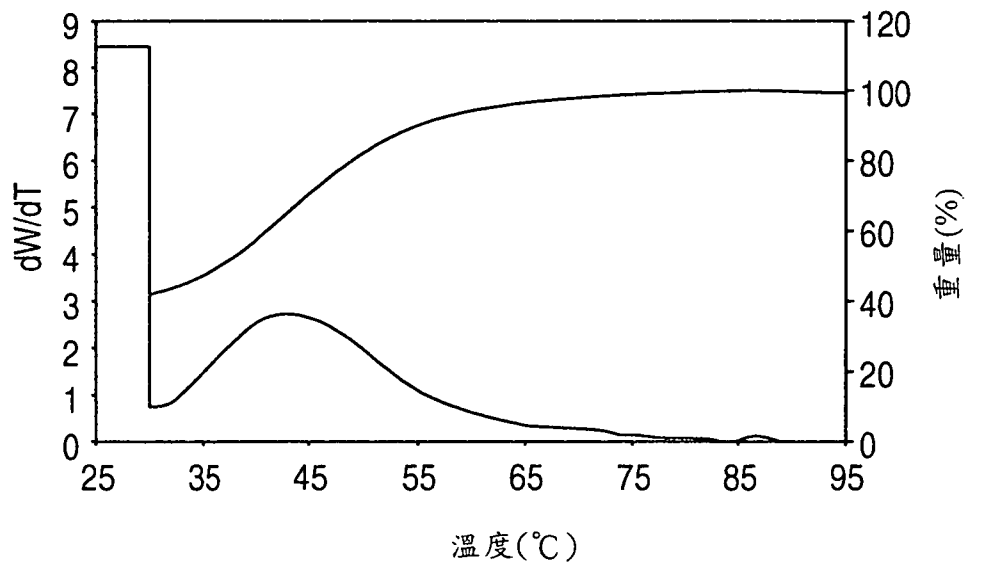
DSC實施例17

第 19 圖



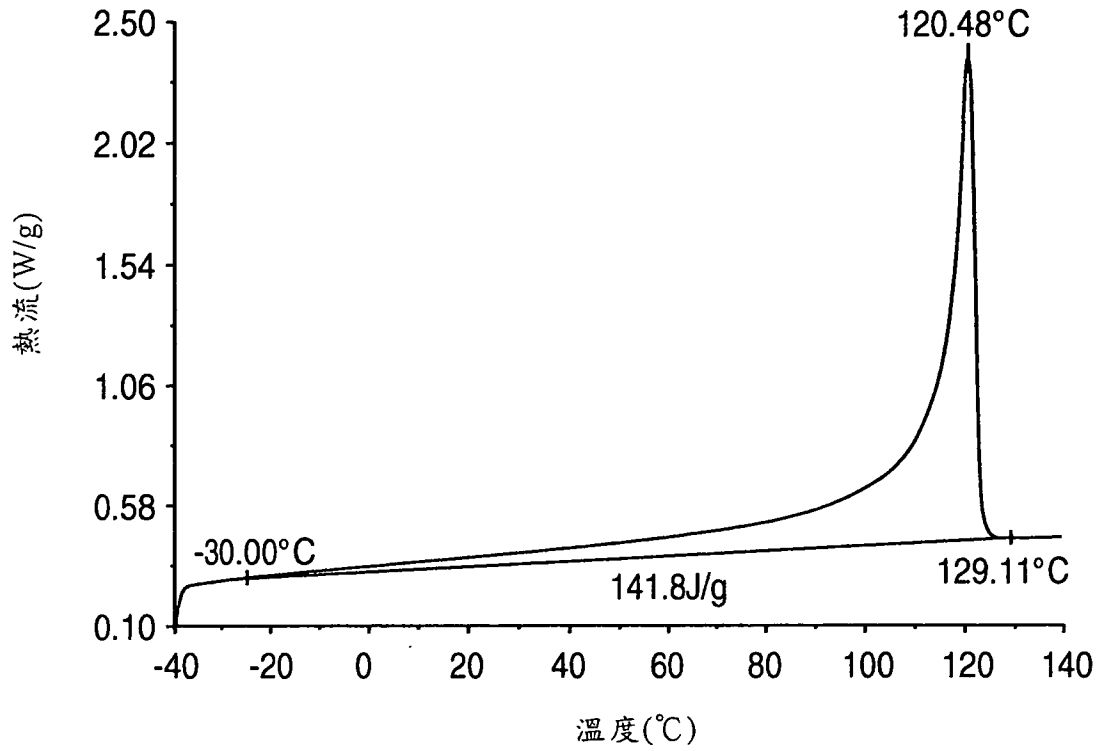
CRYSTAF 報告

LIMS#: 74115.0	
參考 200402166-39 04C25	
Crystaf ID: 726-04	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	43.1 56.8
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 42.3
統計	
Tn	39.5
Tv	42.0
r	1.1
R	6.3
RMS T	10.7
中間	36.7
SDBI	20.6



第 20 圖

DSC 實施例 18

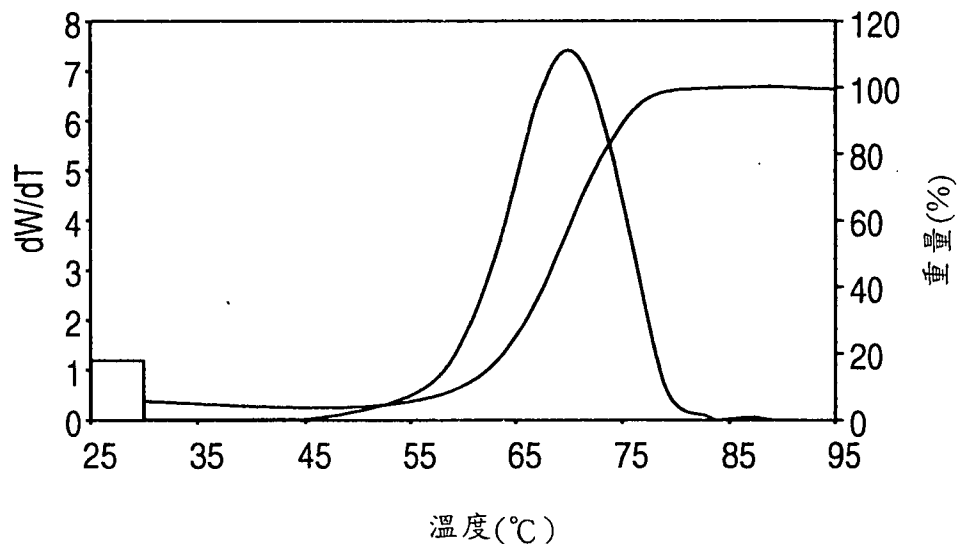


CRYSTAF 報告

LIMS#: 74113.0
 序号 04C25R08 200402166
 Crystaf ID: 716-04

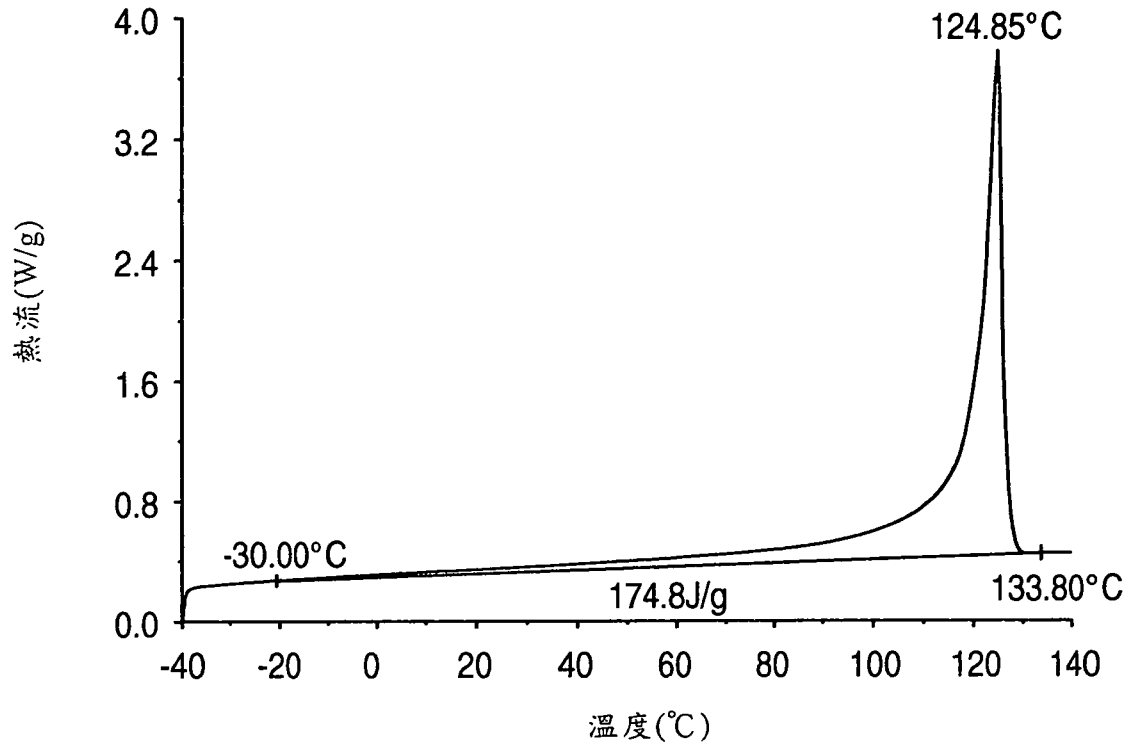
	溫度 (C)	面積 (%)
高峰 1	70.0	94.0
高峰 2	0.0	0.0
高峰 3	0.0	0.0
高峰 4	0.0	0.0
可溶性	<30	5.9

統計	
Tn	66.9
Tv	68.2
r	1.0
R	1.8
RMS T	7.1
中間	68.9
SDBI	17.7



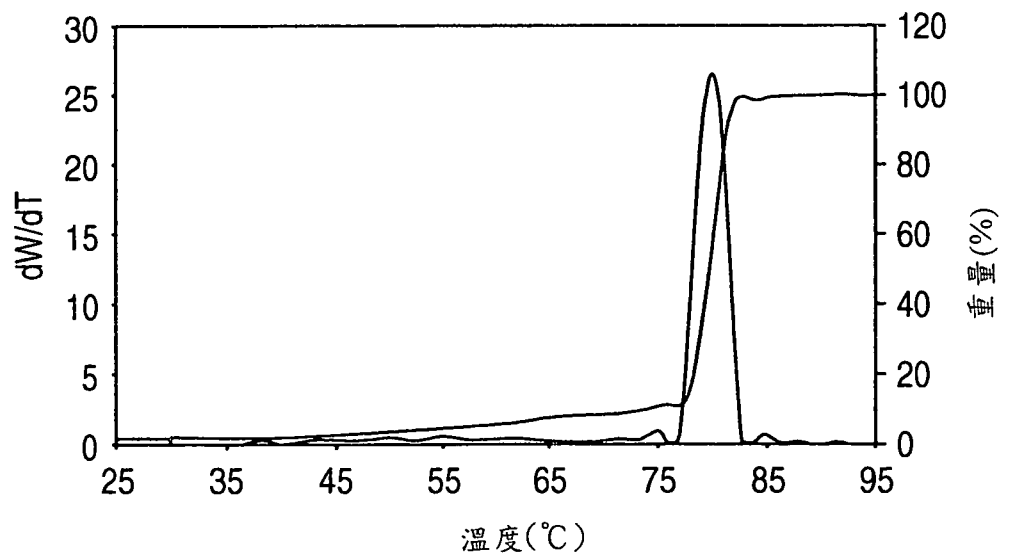
第 21 圖

DSC實施例19



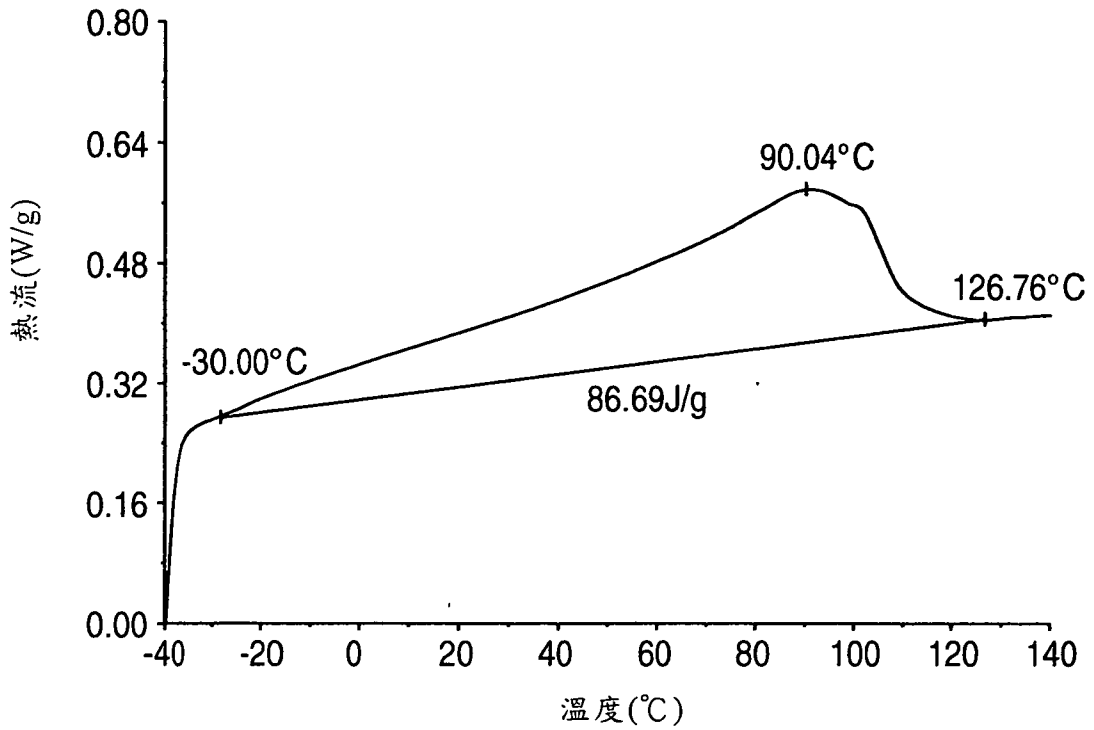
CRYSTAF報告

LIMS#: 74114.0	
參考04C25R09 200402166	
Crystaf ID: 717-04	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	55.0 2.0
高峰2	61.9 2.7
高峰3	74.8 1.7
高峰4	79.9 87.9
可溶性	<30 2.1
統計	
Tn	76.7
Tw	77.8
r	1.0
R	1.5
RMS T	7.3
中間	79.6
SDBI	18.9



第 22 圖

DSC比較例A*

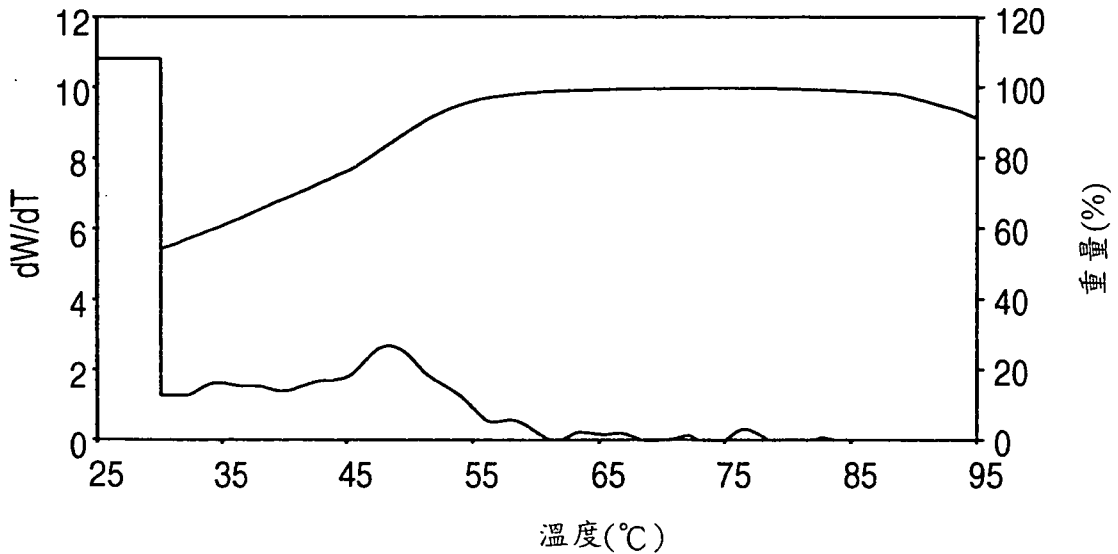


CRYSTAF報告

LIMS#: 77308.0
 參考 102253-A6
 Crystaf ID:38508.0

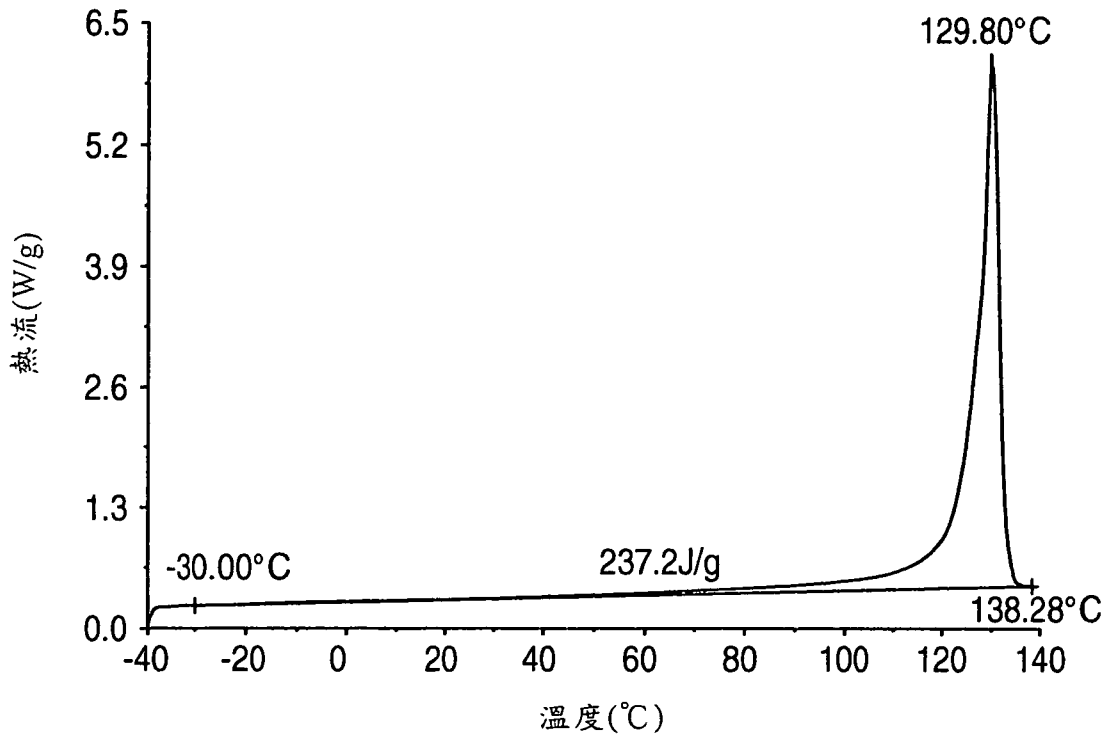
峰	溫度(C)	面積(%)
高峰1	30.0	2.3
高峰2	34.8	7.3
高峰3	37.5	4.2
高峰4	48.5	29.4
可溶性	<30	54.1

統計	
Tn	35.9
Tw	36.4
r	1.0
R	1.4
RMS T	6.4
中間	30.0
SDBI	.36.9

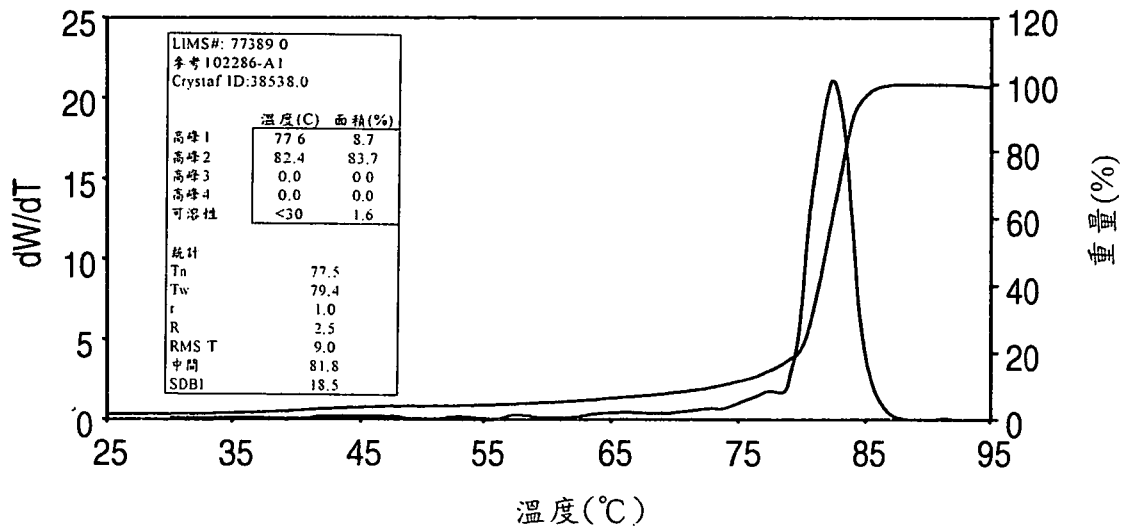


第 23 圖

DSC比較例B*

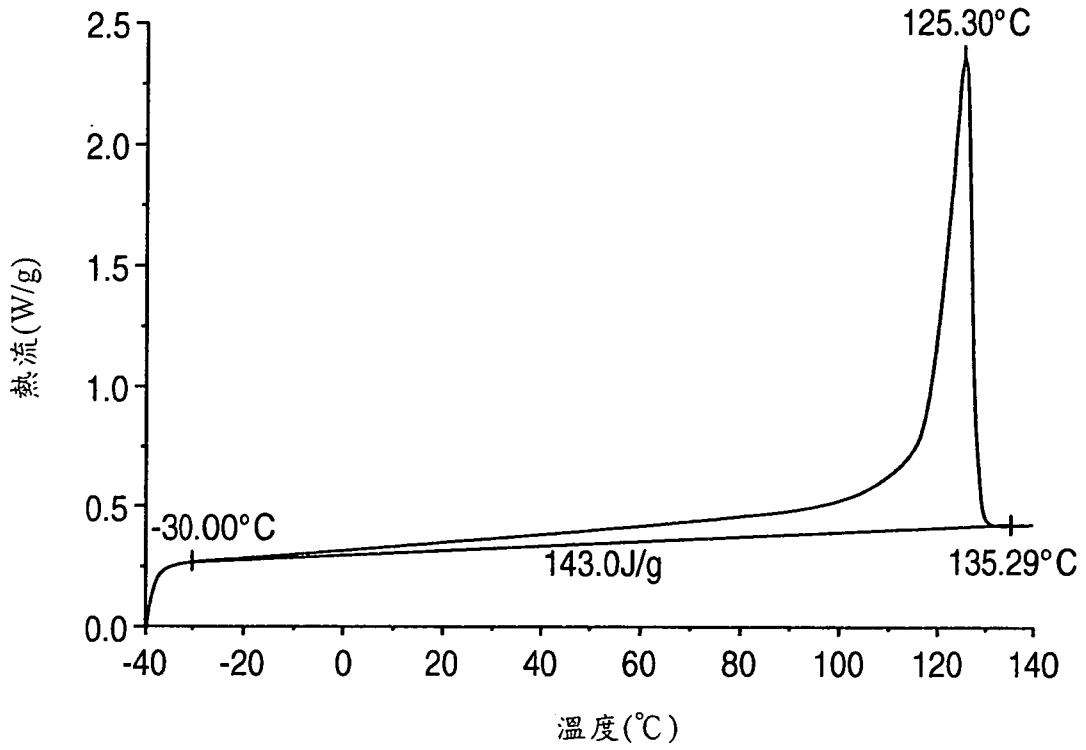


CRYSTAF報告



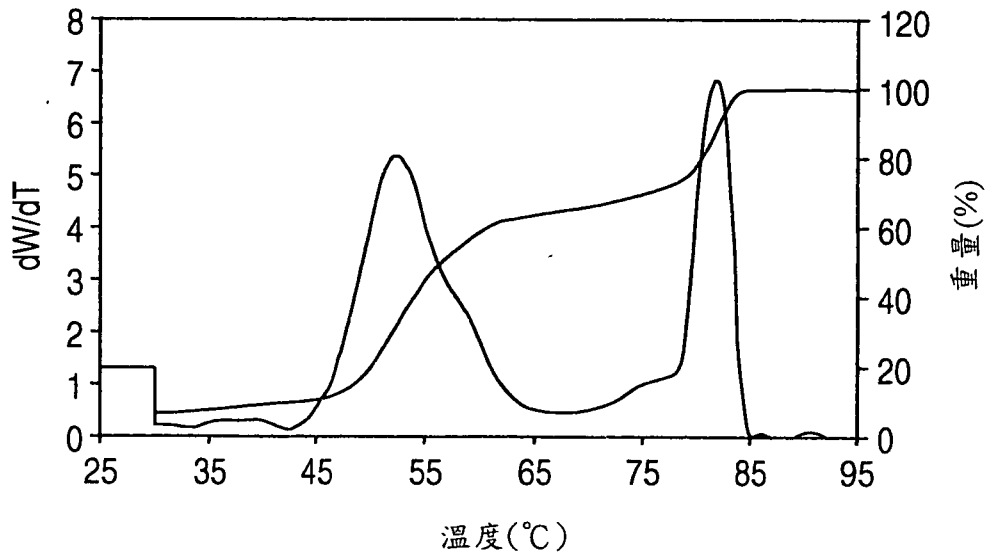
第 24 圖

DSC比較例C*



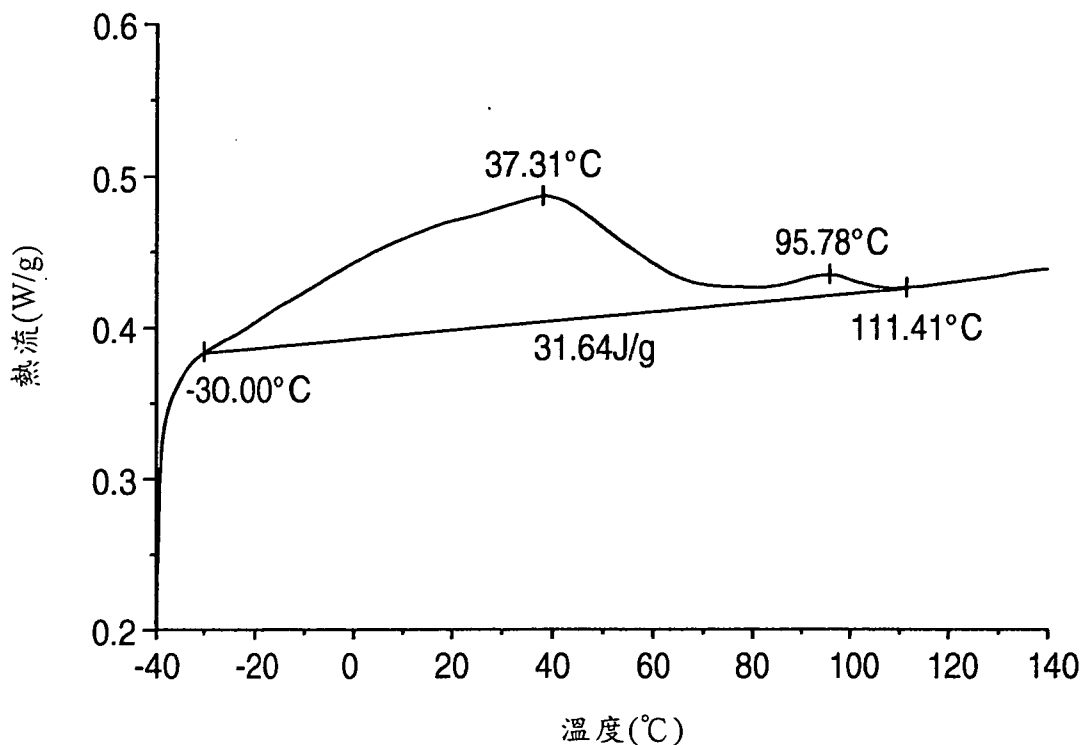
CRYSTAF報告

LIMS#: 77390.0	
李考102285-E1	
Crystaf ID:38569.0	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	31.6 0.7
高峰2	38.7 2.3
高峰3	52.4 55.5
高峰4	81.8 34.7
可溶性	<30 6.6
統計	
Tn	58.0
Tw	61.9
r	1.1
R	6.7
RMS T	14.9
中間	56.5
SDBI	18.1



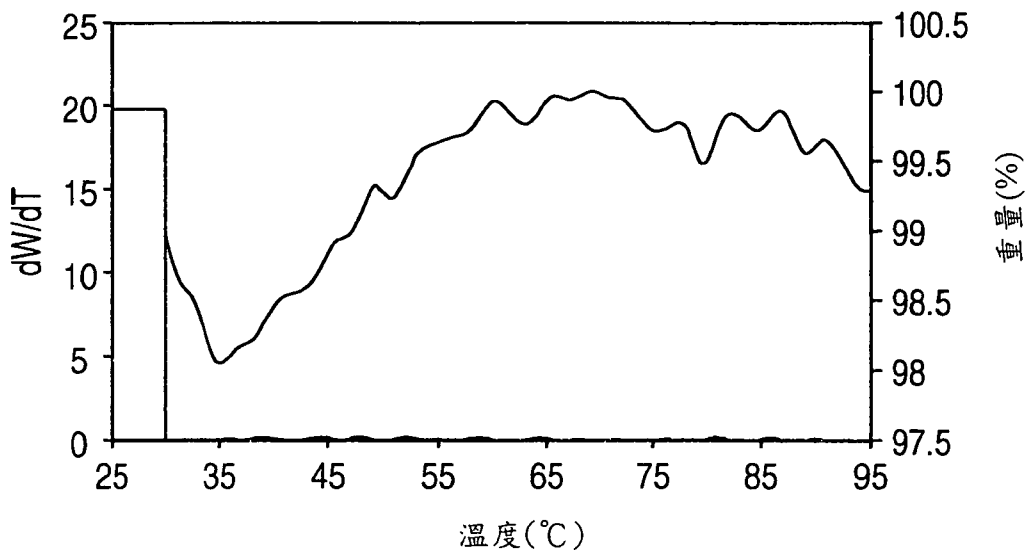
第 25 圖

DSC比較例D*



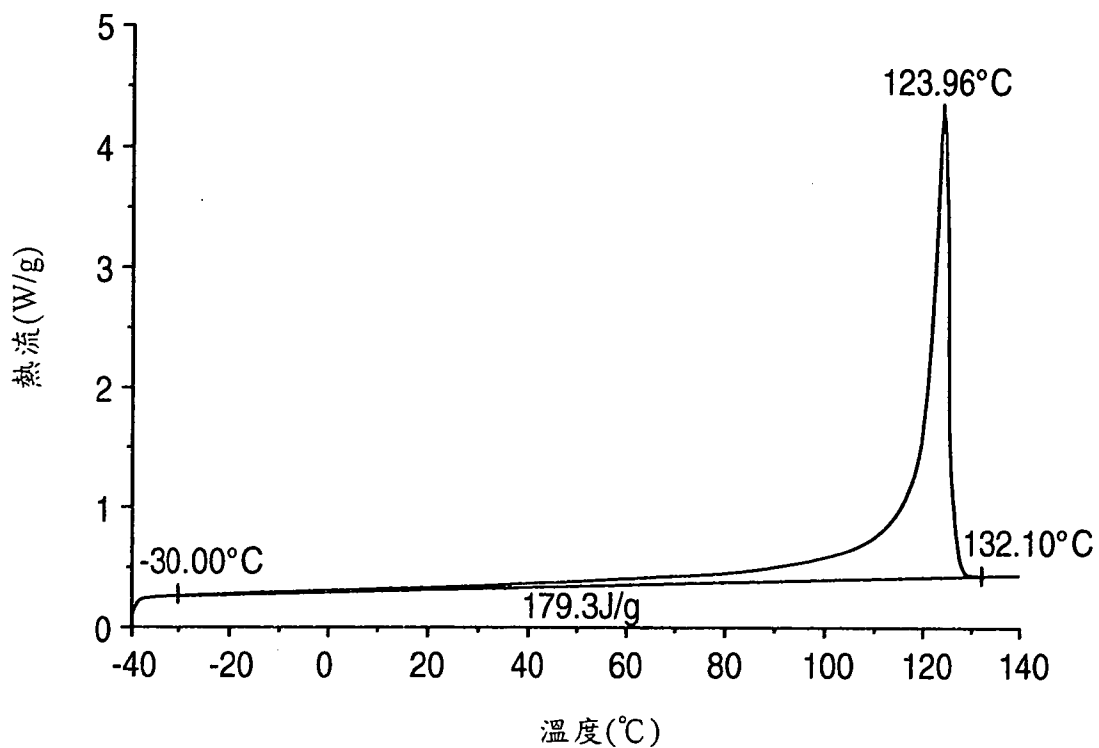
CRYSTAF 報告

LIMS#: 69534.0	
參考 200402166-28-2	
Crystal ID: 578-04	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	0.0 0.0
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 99.0
統計	
Tn	30.3
Tw	30.4
r	1.0
R	0.3
RMS T	1.4
中間	30.0
SDBI	26.7



第 26 圖

DSC比較例E*

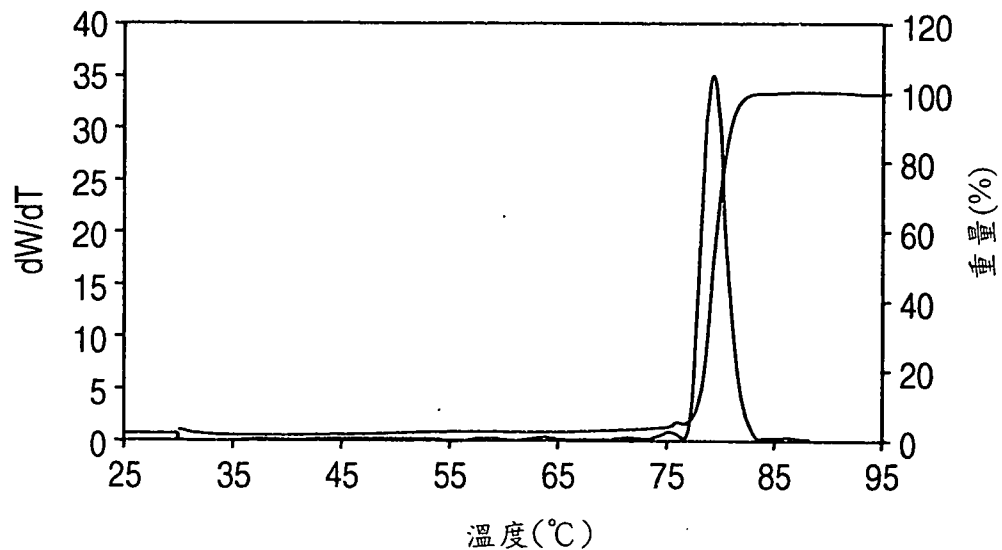


CRYSTAF報告

LIMS#: 69535.0
 參考 200402166-28-3
 Crystaf ID: 577-04

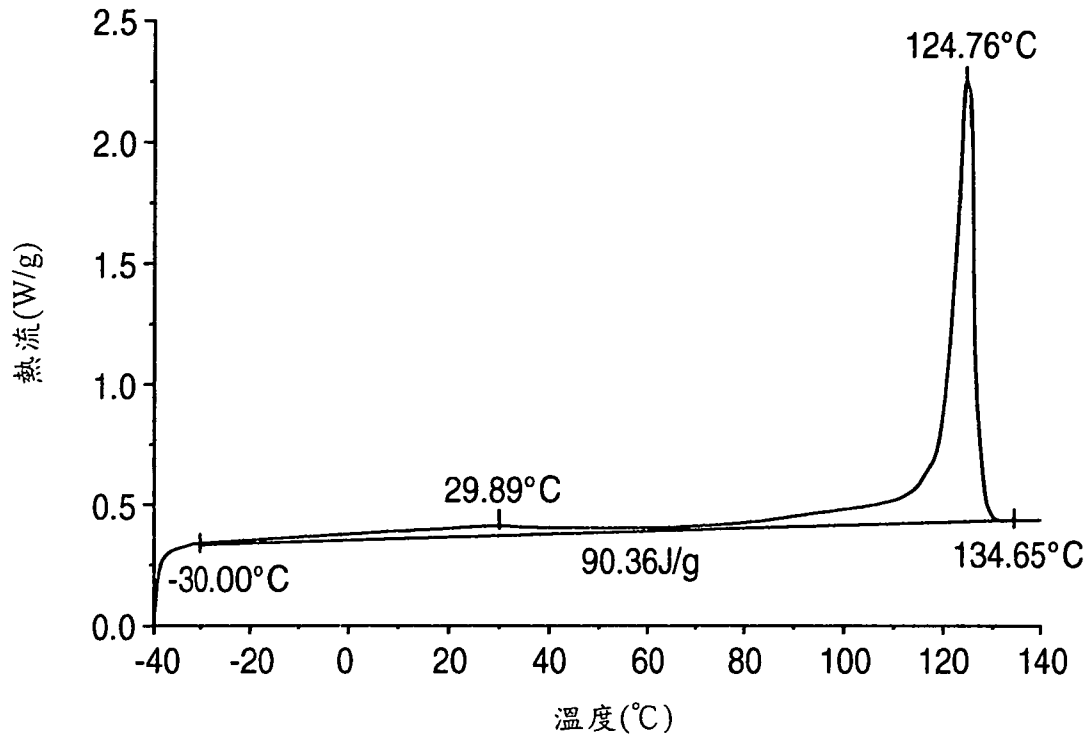
	溫度(C)	面積(%)
高峰 1	79.3	94.6
高峰 2	0.0	0.0
高峰 3	0.0	0.0
高峰 4	0.0	0.0
可溶物	<30	3.0

統計	
Tn	78.7
Tw	79.0
r	1.0
R	0.4
RMS T	3.4
中間	79.4
SDBI	20.7



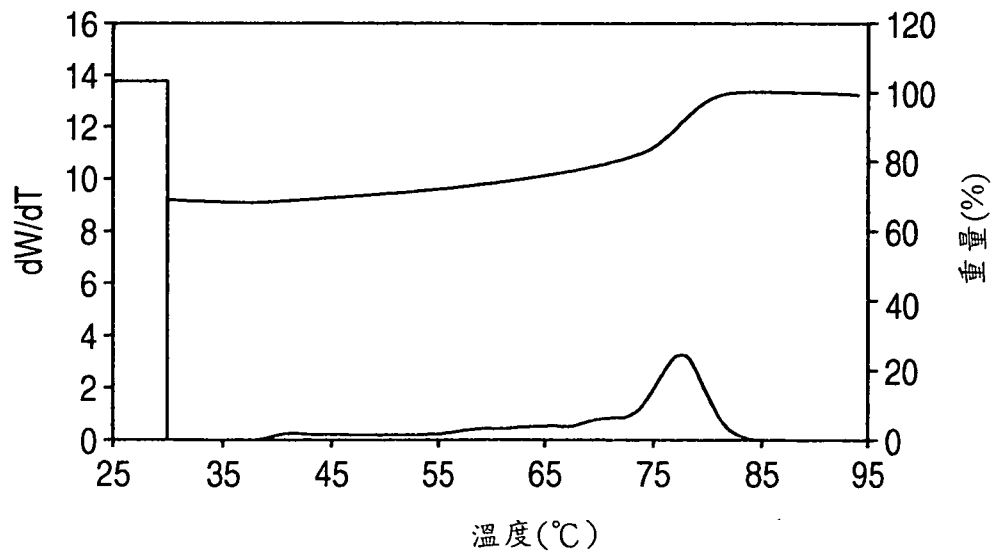
第 27 圖

DSC比較例F*



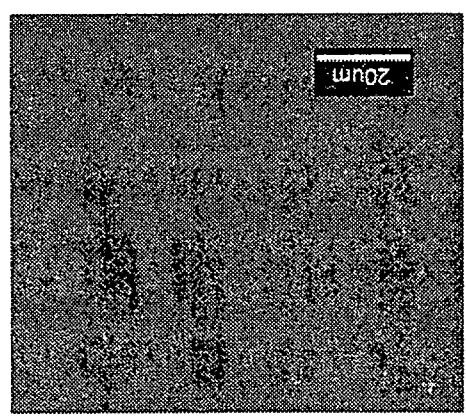
CRYSTAF報告

LIMIS#: 70870.0	
參考04C22R14	
Crystaf ID.875-04	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	60.4 2.6
高峰2	65.3 2.7
高峰3	71.6 3.6
高峰4	77.6 19.5
可溶性	<30 68.9
統計	
Tn	41.0
Tw	49.3
r	1.2
R	20.2
RMS T	21.4
中間	30.0
SDBI	24.2

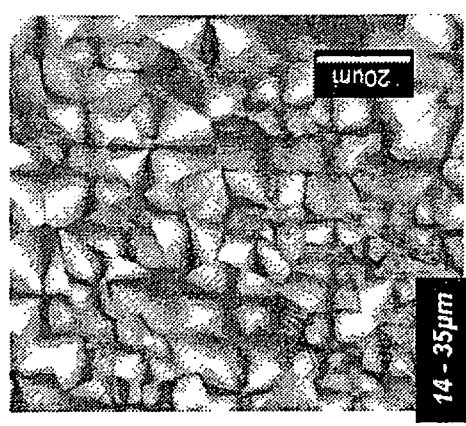


第 28 圖

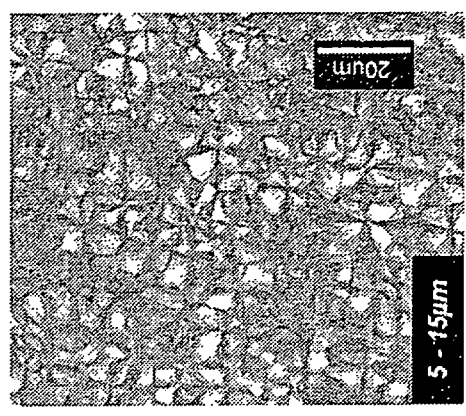
AFFINTY* 0.875g/cc



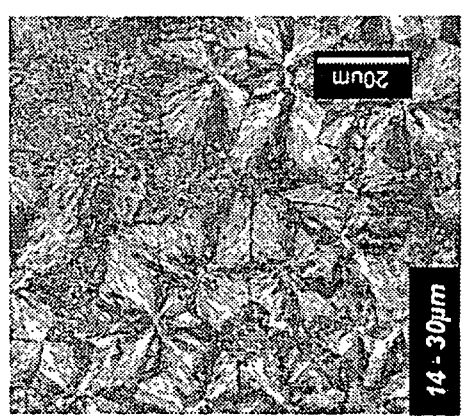
HDPE0.94g/cc



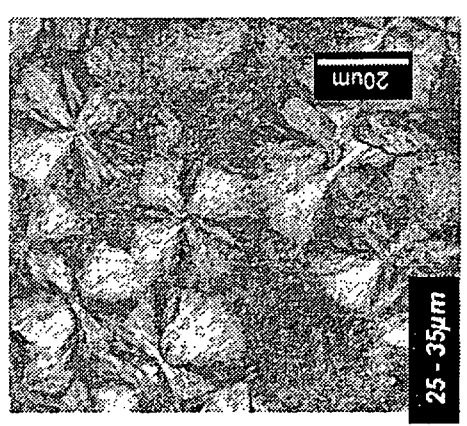
高CSA



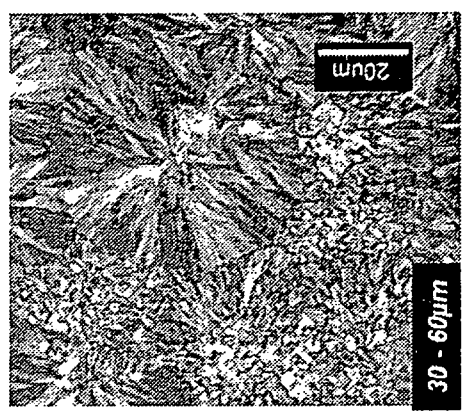
中間CSA



低CSA



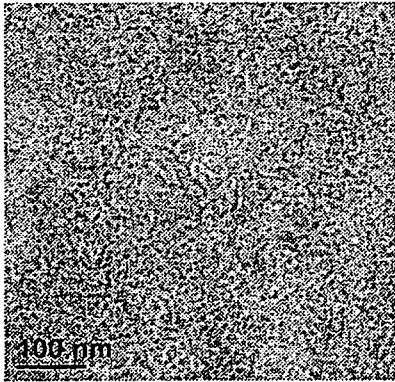
反應器內之摻合物



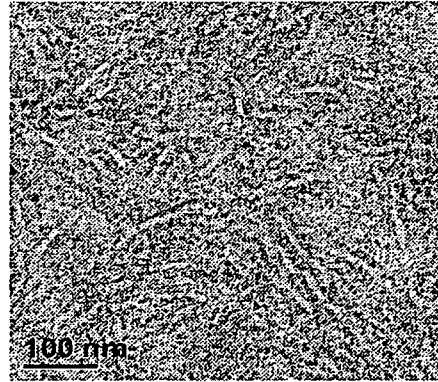
第 29 圖

高解析掃瞄顯微術

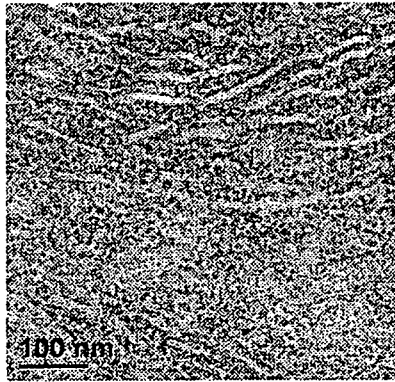
無規E/O共聚物



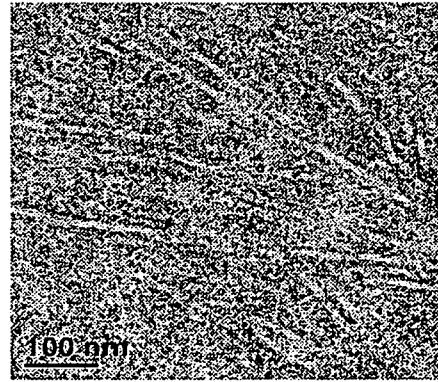
高CAS



低CSA

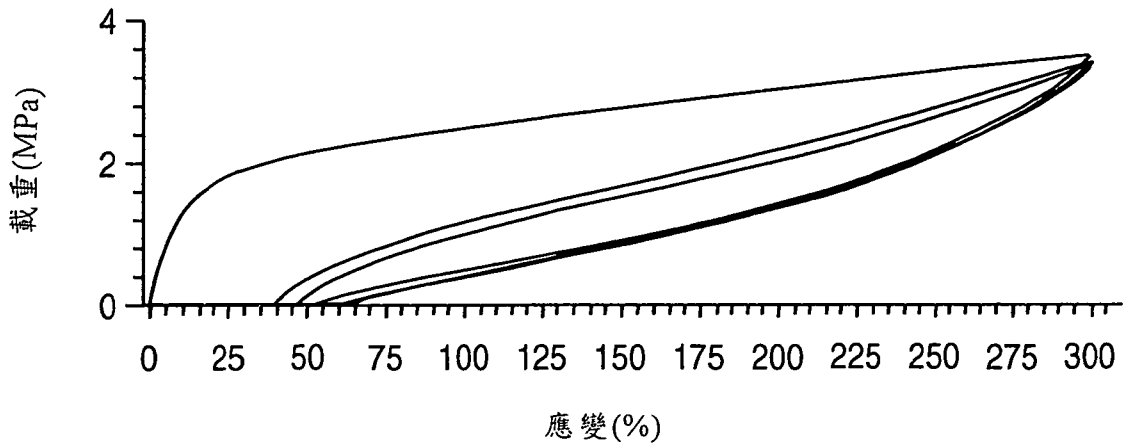


中間CSA

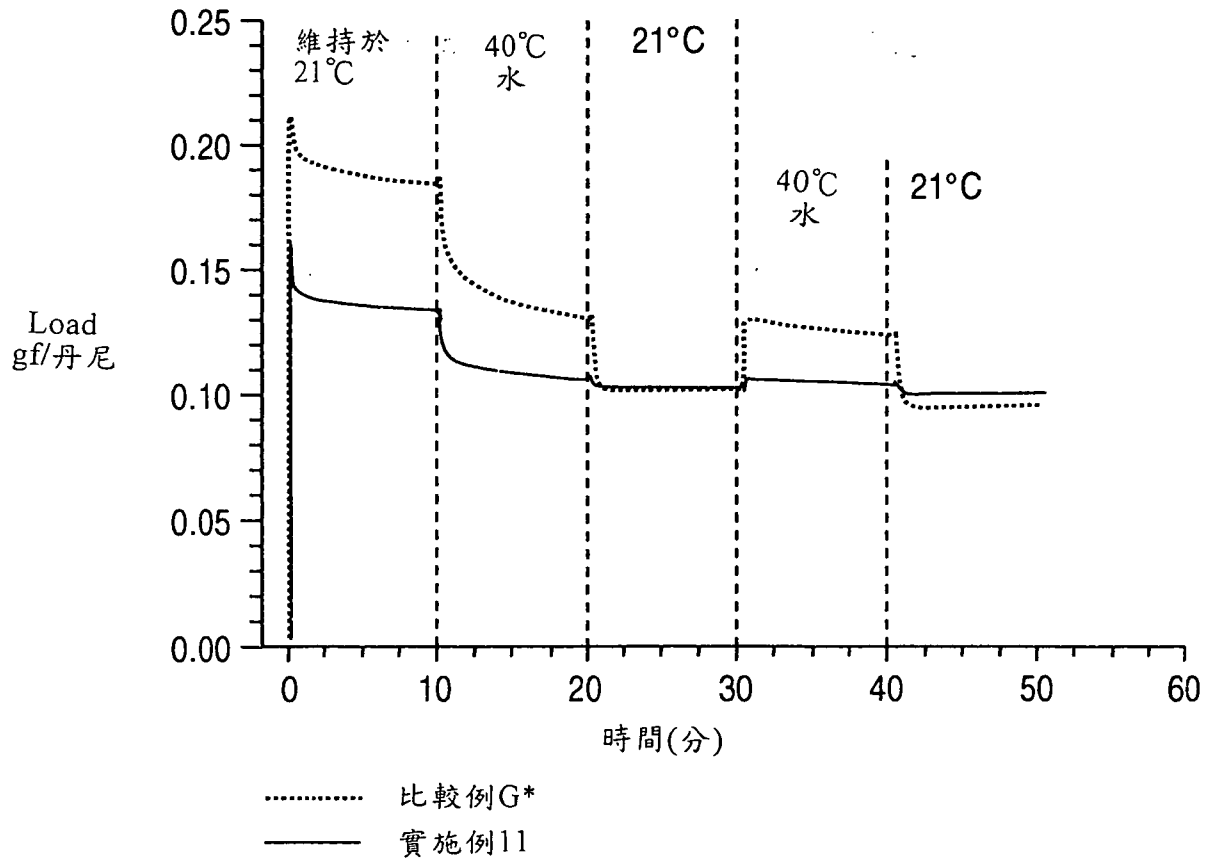


第 30 圖

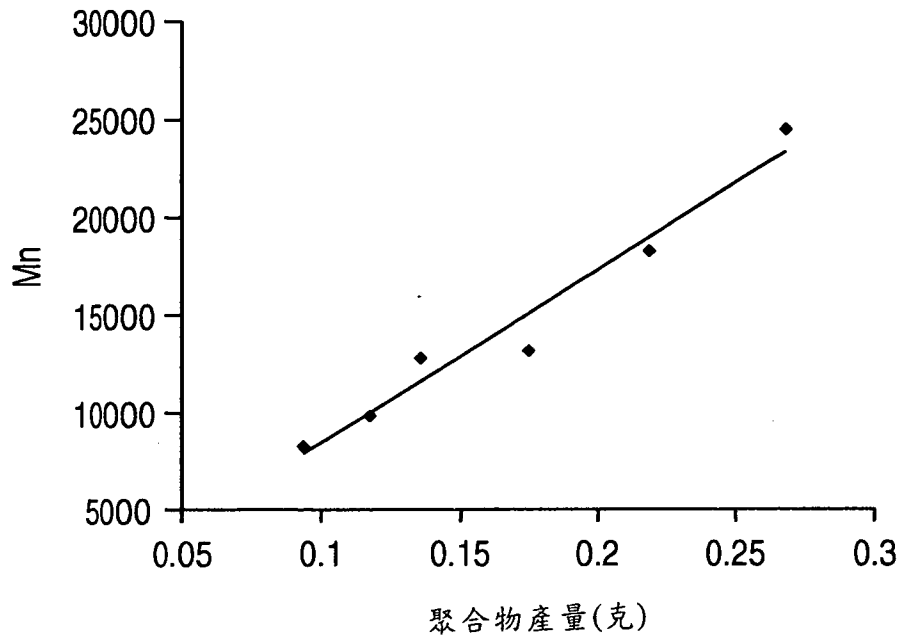
纖維之300%應變週期行為



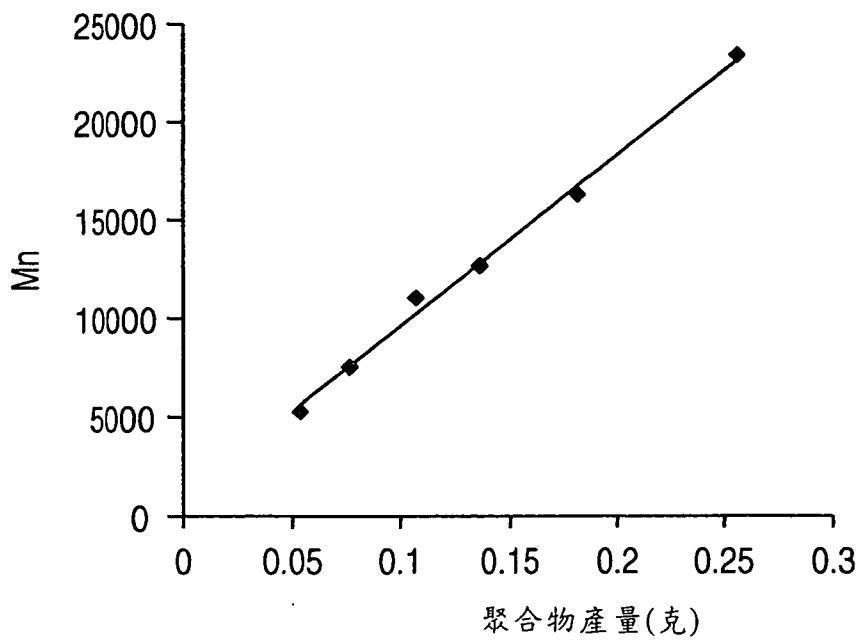
第 31 圖



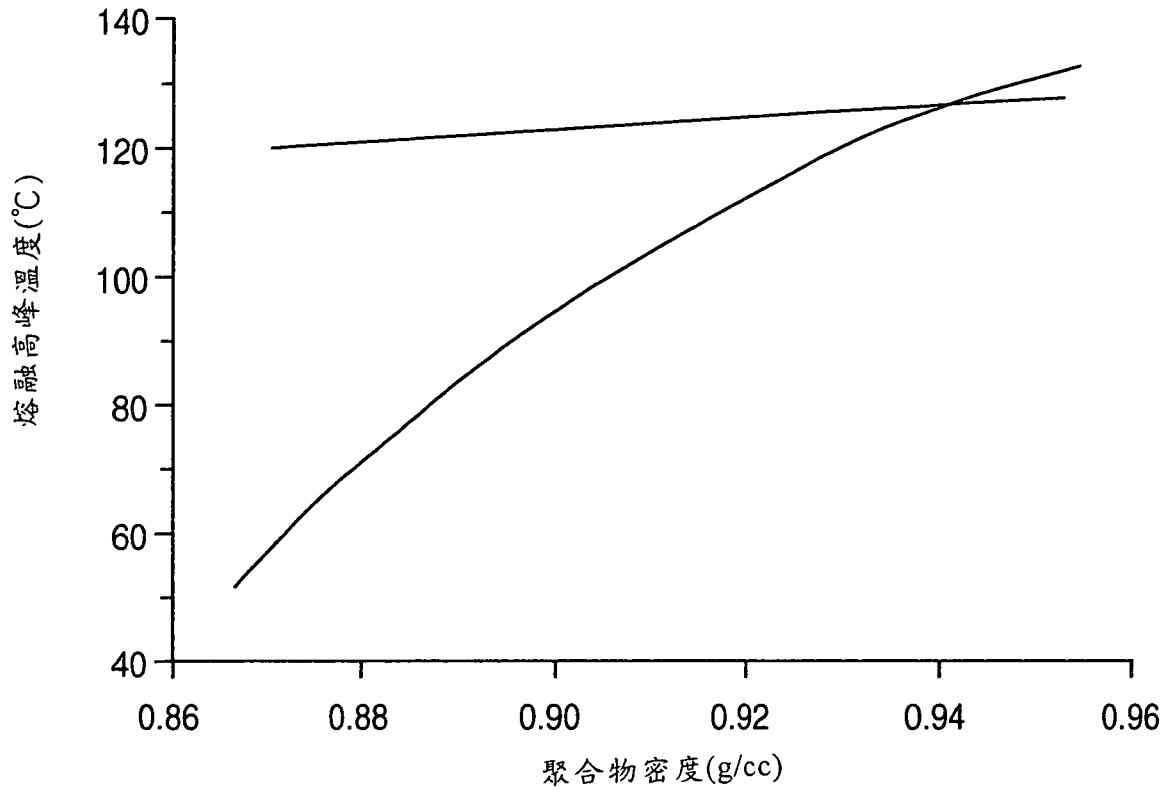
第 32 圖



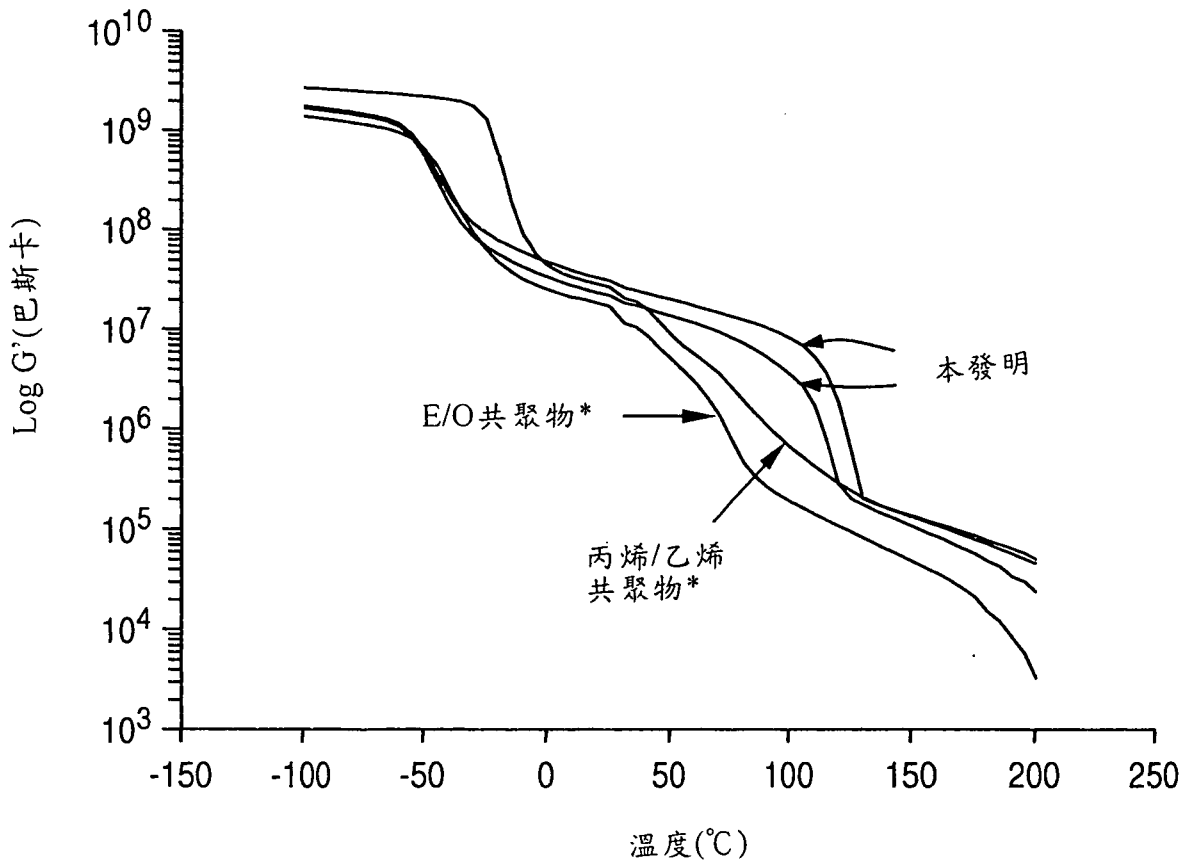
第 33 圖



第 34 圖

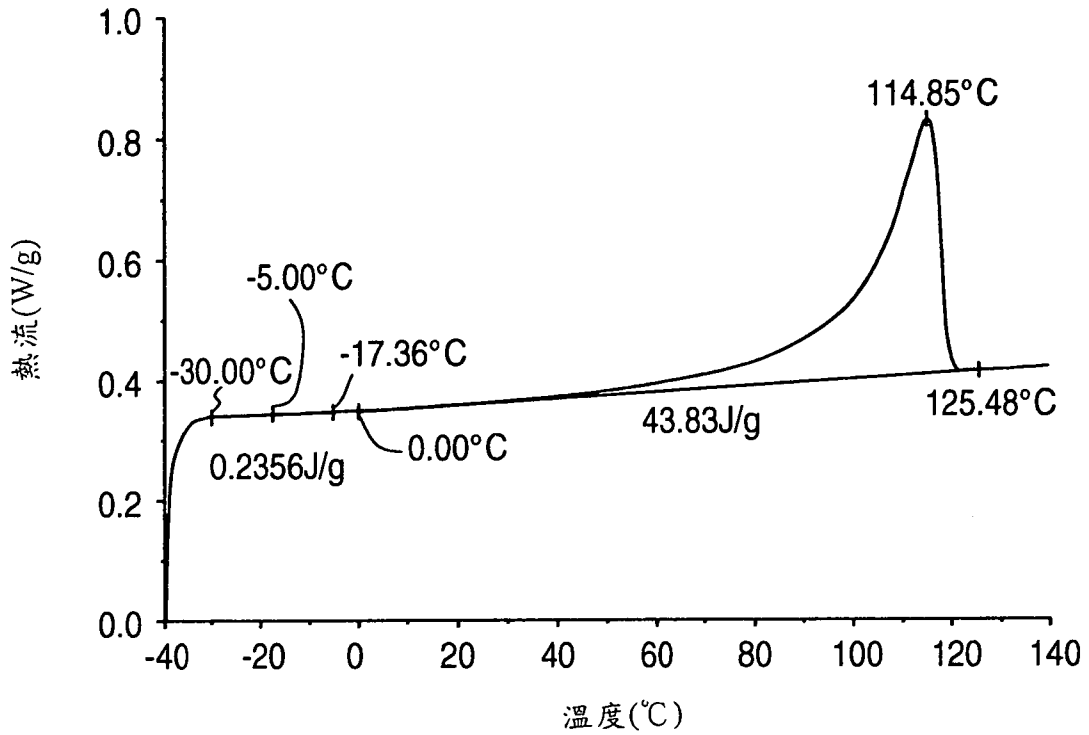


第 35 圖



第 36 圖

SC實施例24

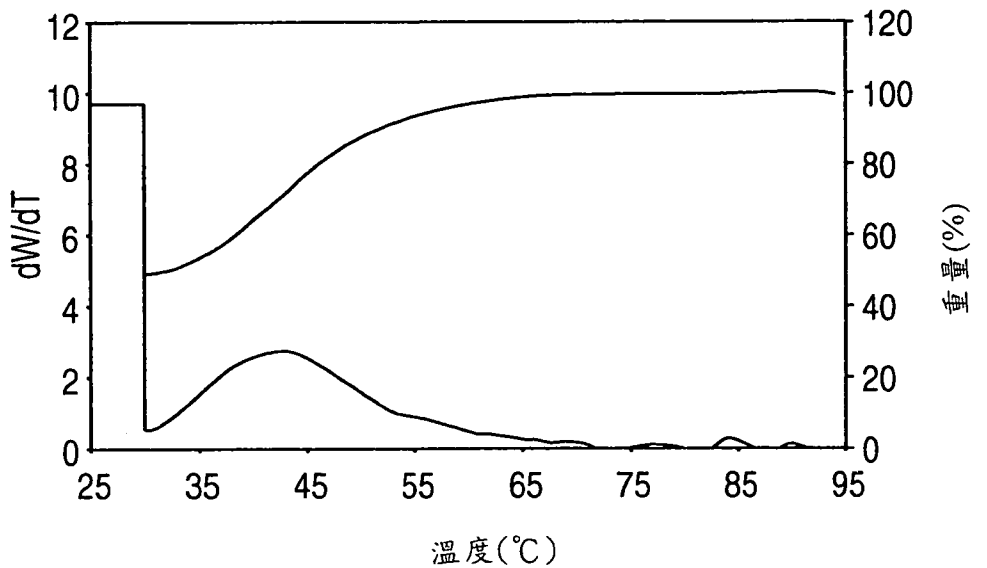


CRYSTAF 報告

LIMS#: 80053
 參考 200402602-46-9
 Crystaf ID: 134-05

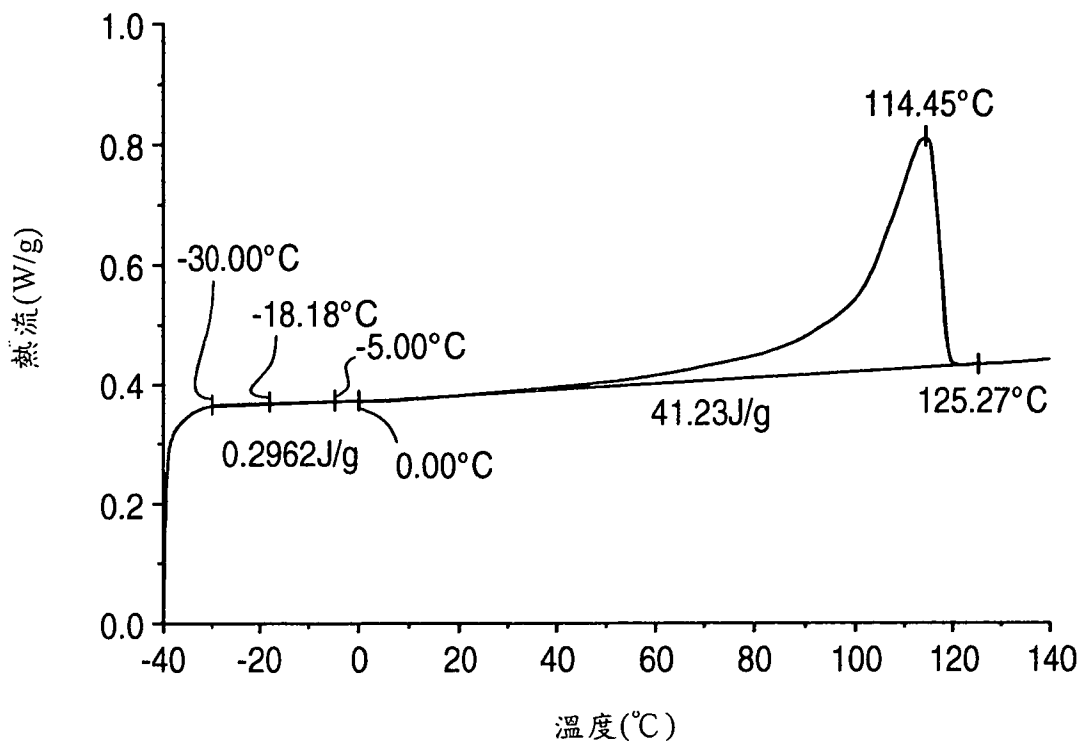
	溫度 (C)	面積 (%)
高峰 1	42.6	48.4
高峰 2	0.0	0.0
高峰 3	0.0	0.0
高峰 4	0.0	0.0
可溶性	<30	48.5

統計	
Tn	38.1
Tw	40.2
r	1.1
R	5.7
RMS T	9.9
中間	32.3
SDBI	20.3



第 37 圖

DSC實施例25



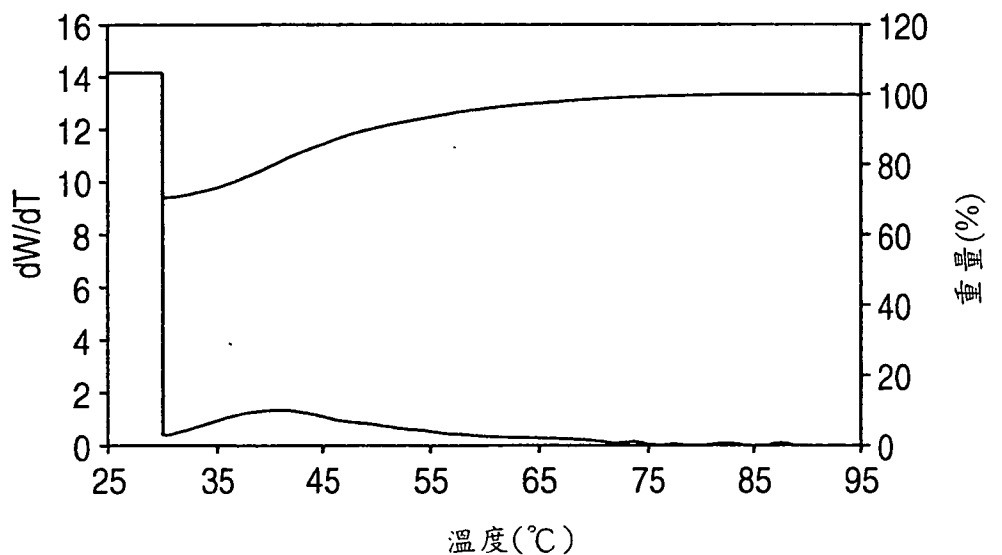
CRYSTAF報告

LIMS#: 80148-1
 參考200402602-47-1
 Crystaf ID: 79-05

溫度(°C)	面積(%)
高峰1	41.0 24.2
高峰2	57.2 3.3
高峰3	67.1 1.3
高峰4	73.0 0.3
可溶性	<30 70.8

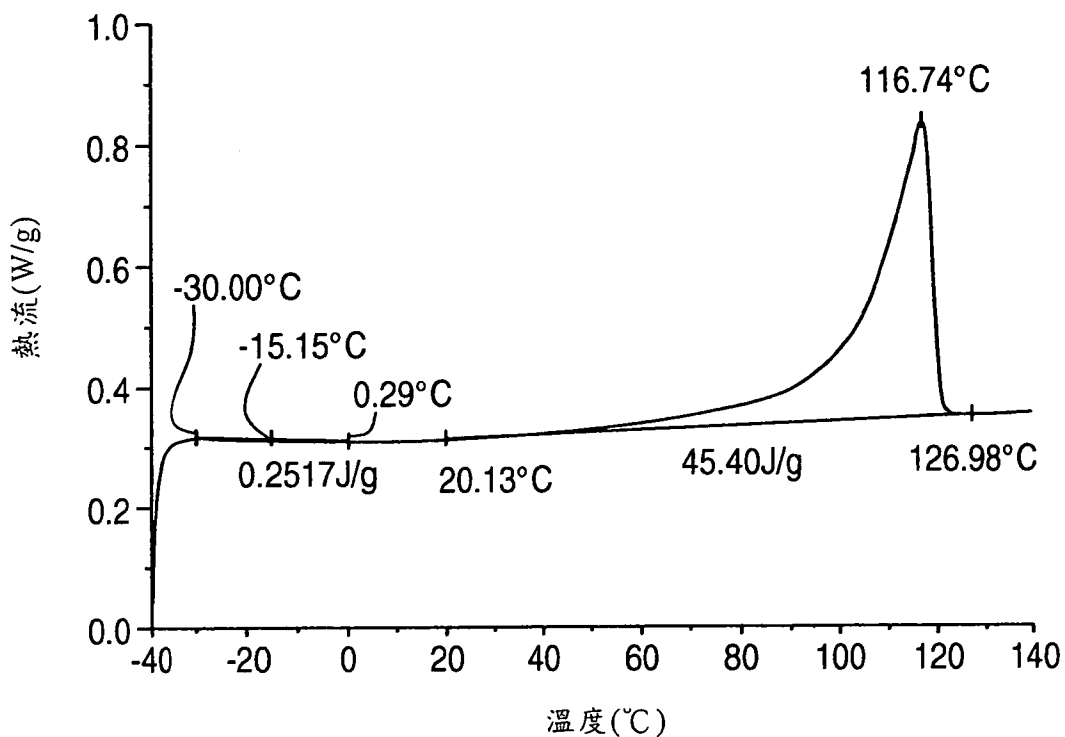
統計

Tn	35.1
Tw	37.4
r	1.1
R	6.4
RMS T	10.5
中間	30.0
SDBI	19.5



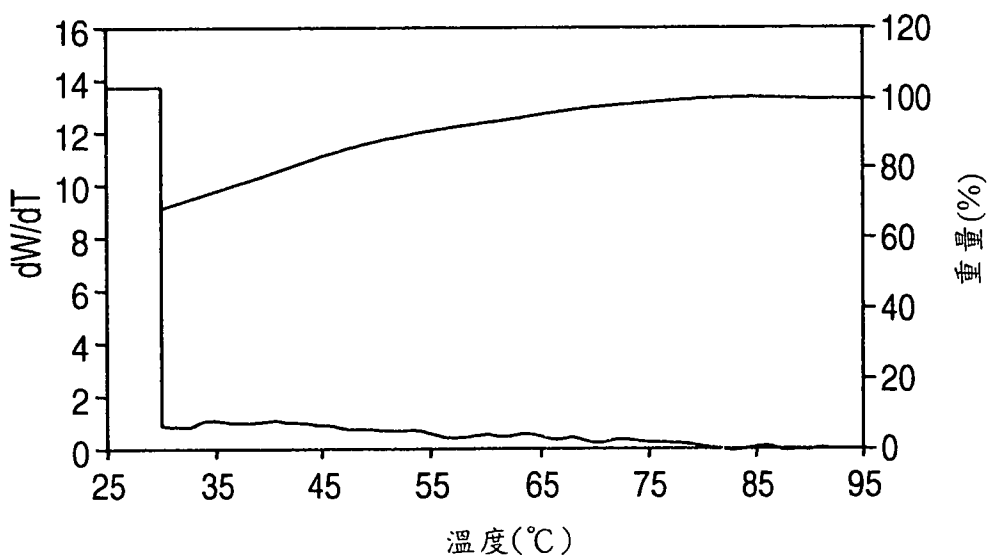
第 38 圖

DSC實施例26



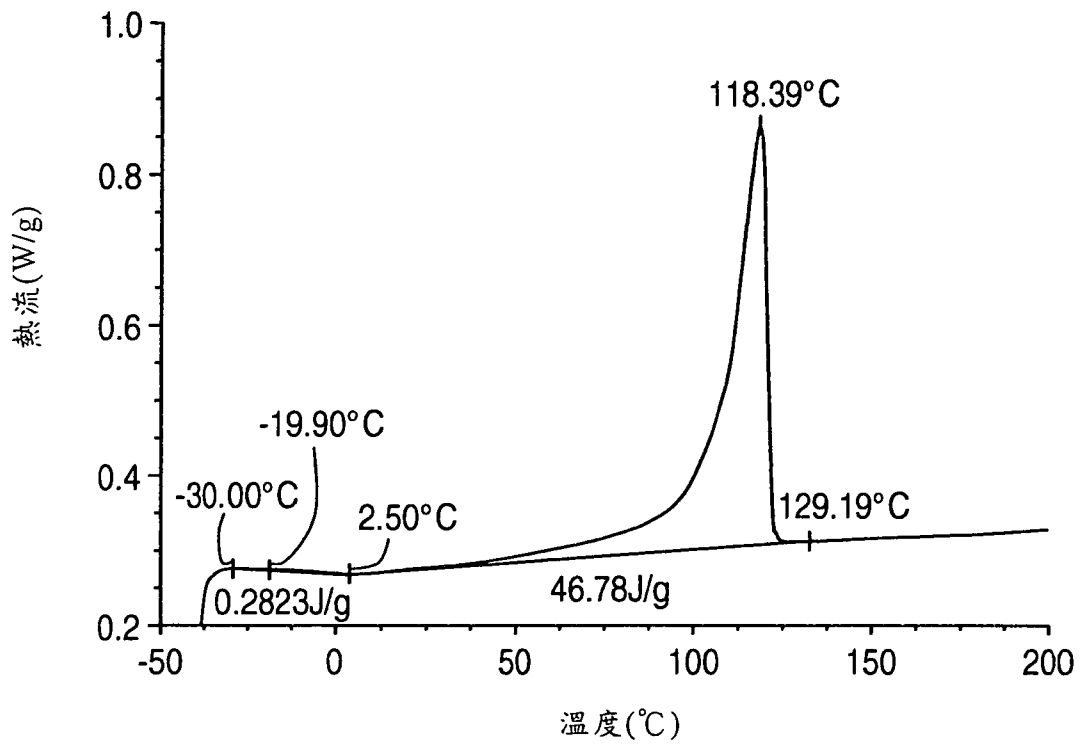
CRYSTAF報告

LIMS#: 80541	
參考 200402602-47-3	
Crystal ID: 84-05	
	溫度 (C) 面積 (%)
高峰 1	34.8 5.1
高峰 2	40.2 6.1
高峰 3	43.8 7.4
高峰 4	53.4 2.7
可溶性	<30 68.6
統計	
Tn	35.8
Tw	38.9
r	1.1
R	8.5
RMS T	12.8
中間	30.0
SDBI	21.9



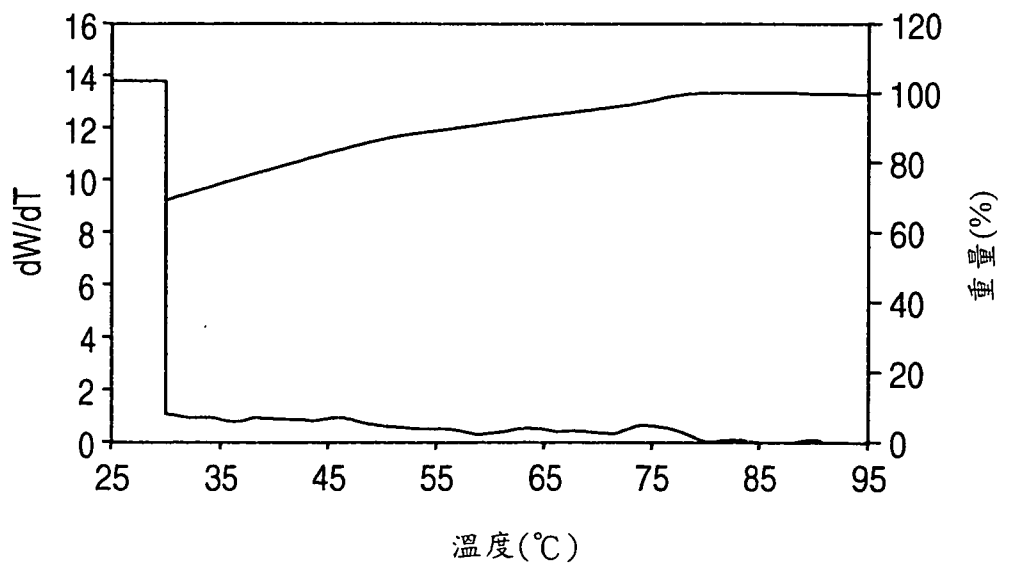
第 39 圖

DSC實施例27



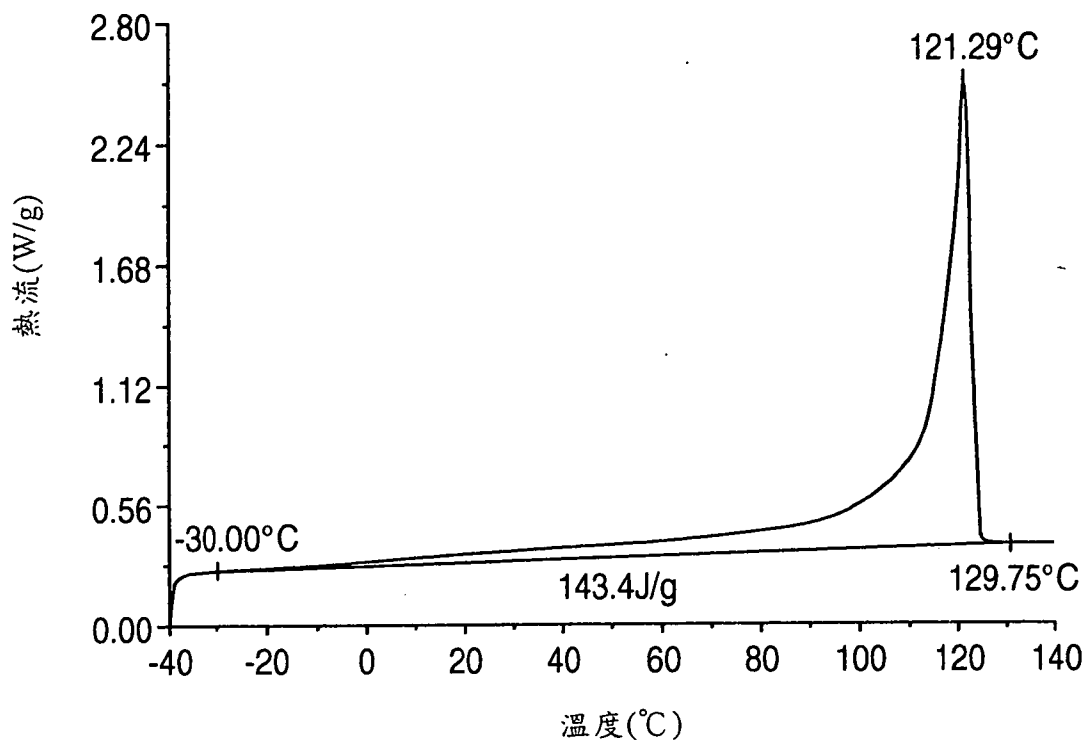
CRYSTAF 報告

LIMS#: 80542	
參考 200402602-47.4	
Crystaf ID: S5-05	
	溫度 (C) 面積 (%)
高峰 1	33.5 3.0
高峰 2	38.6 6.1
高峰 3	45.9 7.6
高峰 4	74.4 3.9
可溶性	<30 68.9
統計	
Tn	36.0
Tw	39.5
r	1.1
R	9.7
RMST	13.9
中間	30.0
SDBI	22.9



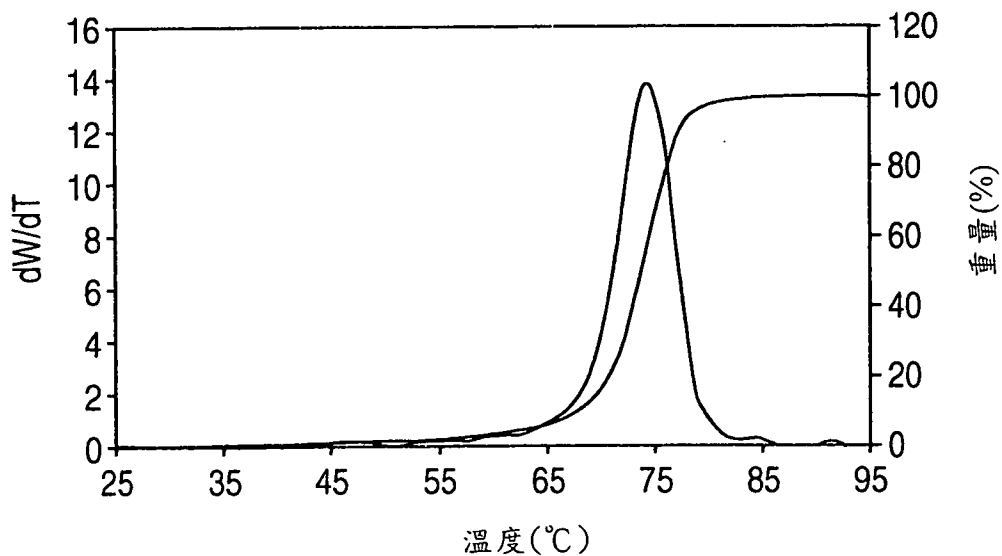
第 40 圖

DSC實施例28



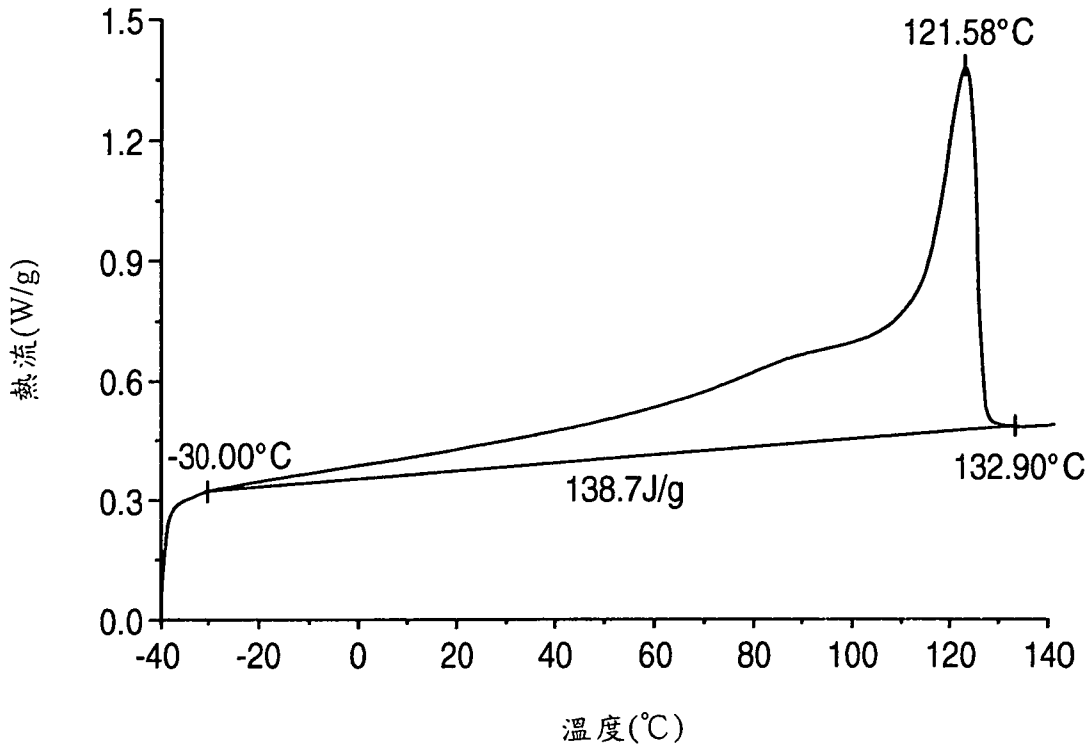
CRYSTAF報告

LIMS#: 81959	
參考 200402602-50-6	
Crystal ID: I40-05	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	74.4 96.6
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 0.4
統計	
Tn	72.0
Tw	72.7
r	1.0
R	1.0
RMS T	5.8
中間	73.8
SDBI	13.1



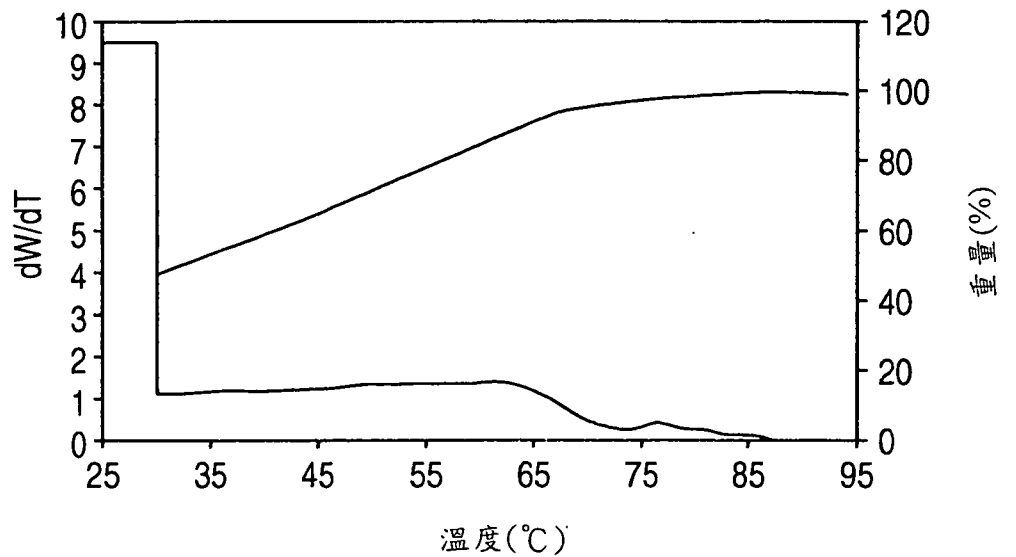
第 41 圖

DSC實施例29



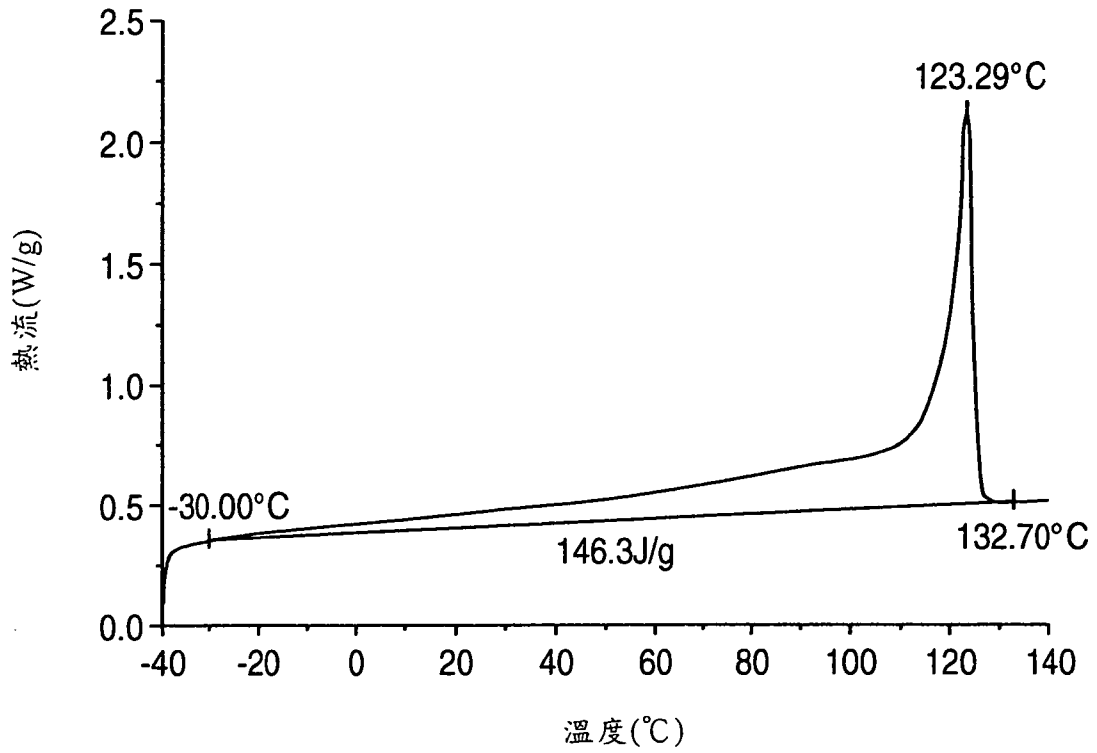
CRYSTAF報告

LIMS#: 78640	
參考Lib 103875 B6	
Crystaf ID: 143-05	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	35.6 11.4
高峰2	50.5 20.0
高峰3	61.0 17.8
高峰4	76.6 2.0
可溶性	<30 47.4
統計	
Tn	40.7
Tw	45.0
R	1.1
R	10.5
RMIS T	14.6
中間	32.3
SDBI	20.8



第 42 圖

DSC 實施例30

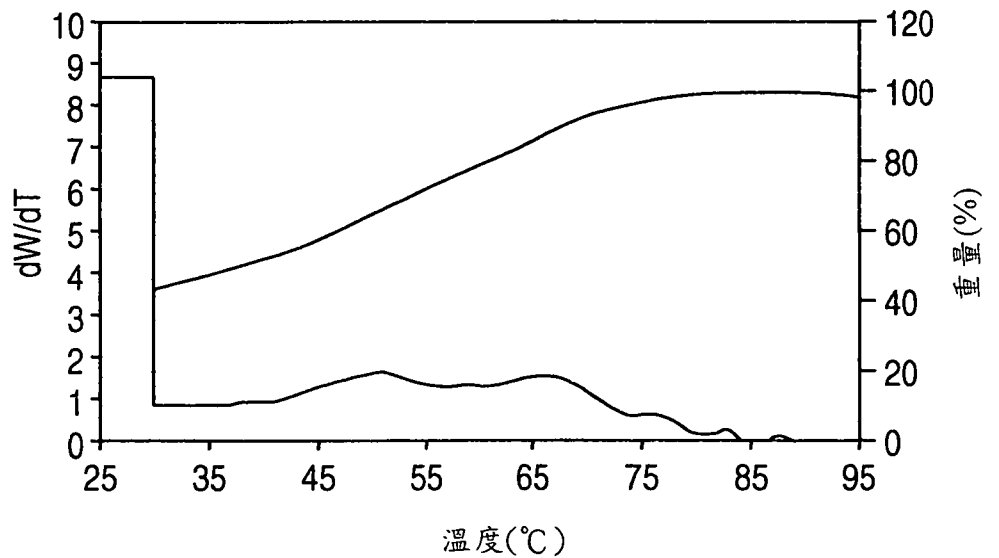


CRYSTAF 報告

LIMS#: 78644
 參考Lib 10395 C6
 Crystaf ID: 145-05

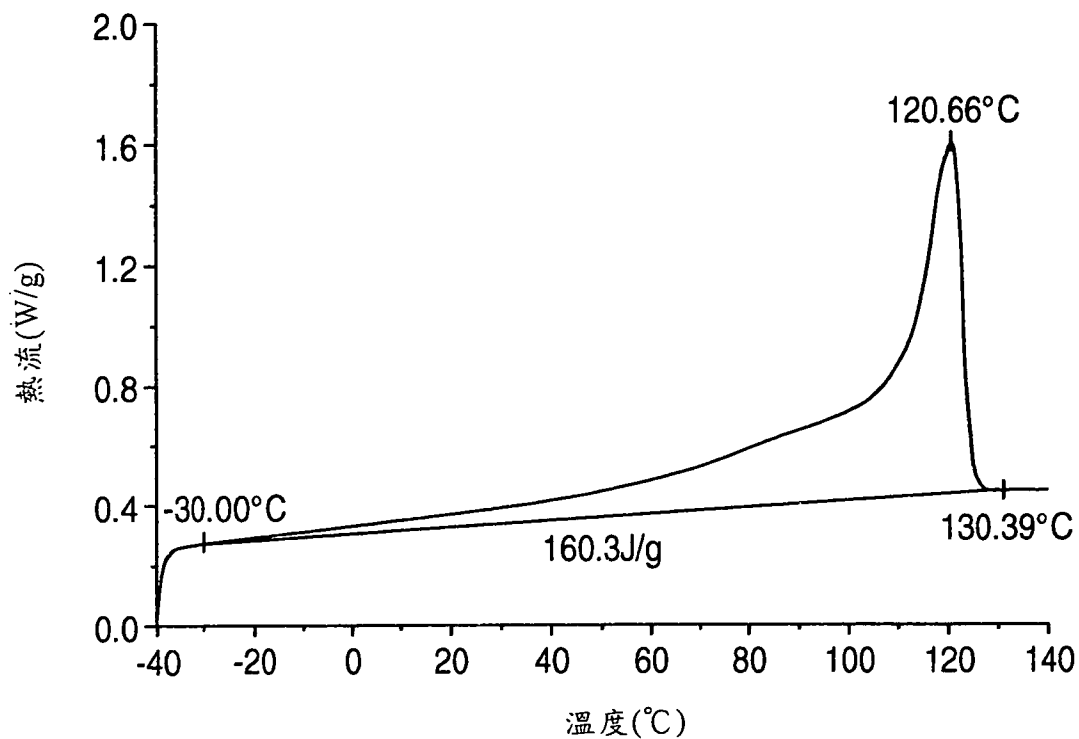
	溫度(C)	面積(%)
高峰1	34.4	2.8
高峰2	50.6	25.4
高峰3	59.2	6.2
高峰4	66.1	16.6
可溶性	<30	43.3

統計	
Tn	42.8
Tw	47.6
R	1.1
R	11.2
RMIS T	15.2
中間	37.9
SDBI	22.0



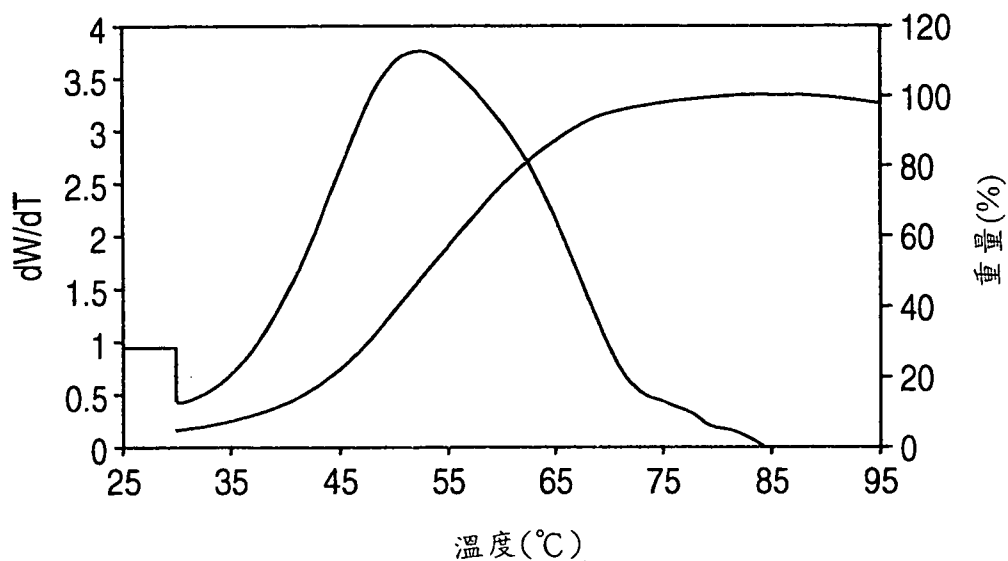
第 43 圖

DSC實施例31



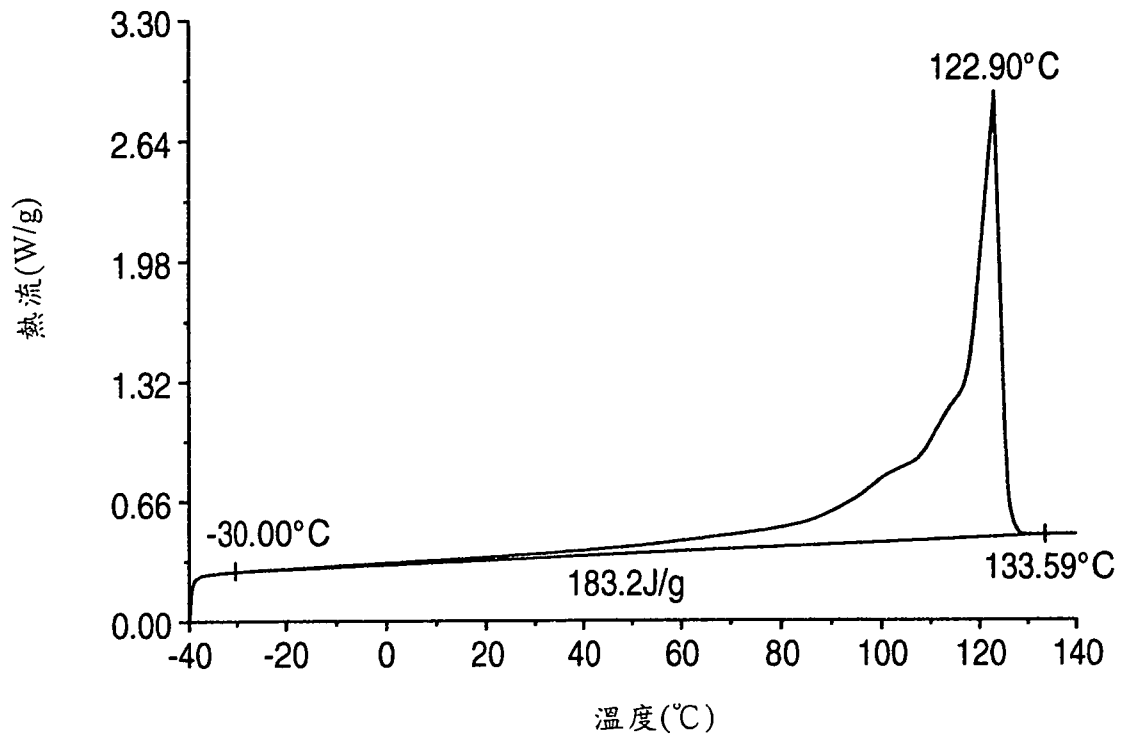
CRYSTAF報告

LIMS#: 78648	
參考Lib 103975	
Crystaf ID: 147-05	
	溫度(°C) 面積(%)
高峰1	52.3 95.1
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 4.7
統計	
Tn	50.9
Tw	53.0
R	1.0
R	4.1
RMS T	9.8
中間	53.2
SDBI	18.8



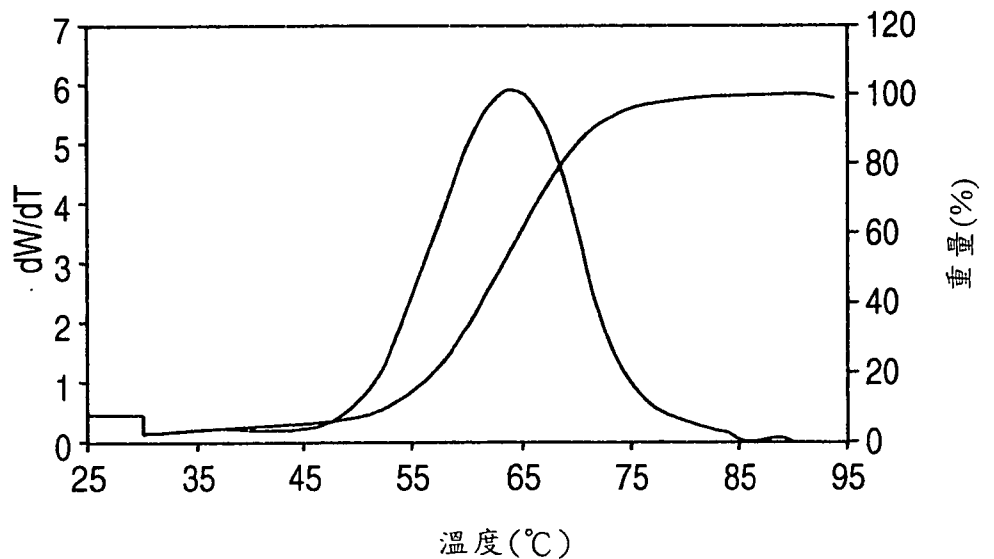
第 44 圖

DSC實施例32



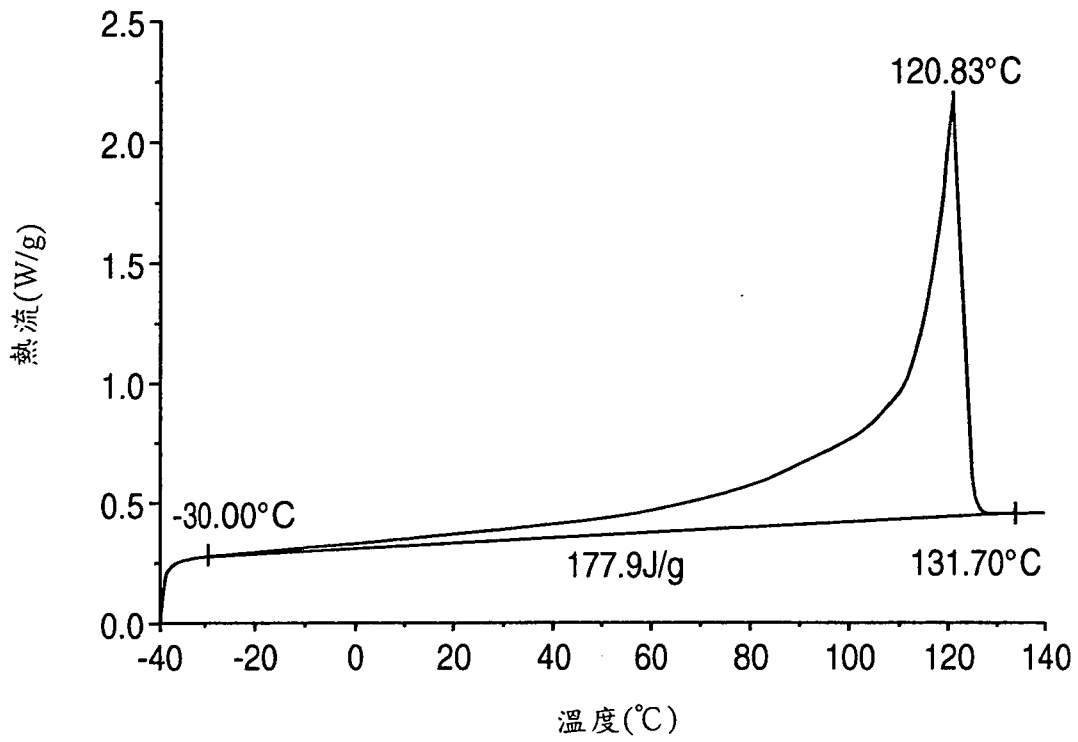
CRYSTAF報告

LIMS#: 78651	
參考Lib 103975 E6	
Crystaf ID: 148-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	37.7 2.2
高峰2	64.1 95.2
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 2.3
統計	
Tn	60.8
Tw	62.3
r	1.0
R	2.5
RMS T	8.4
中間	63.2
SDBI	14.6



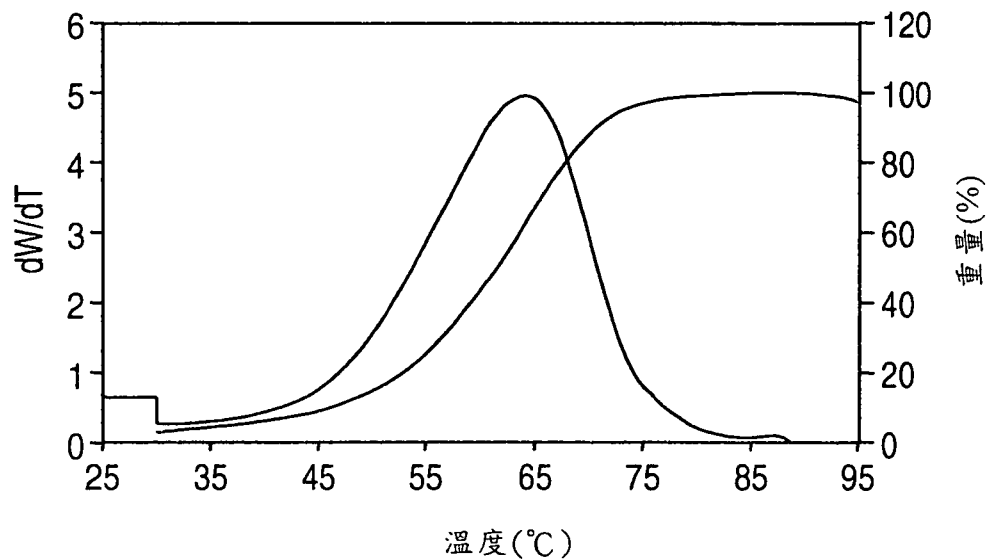
第 45 圖

DSC實施例33



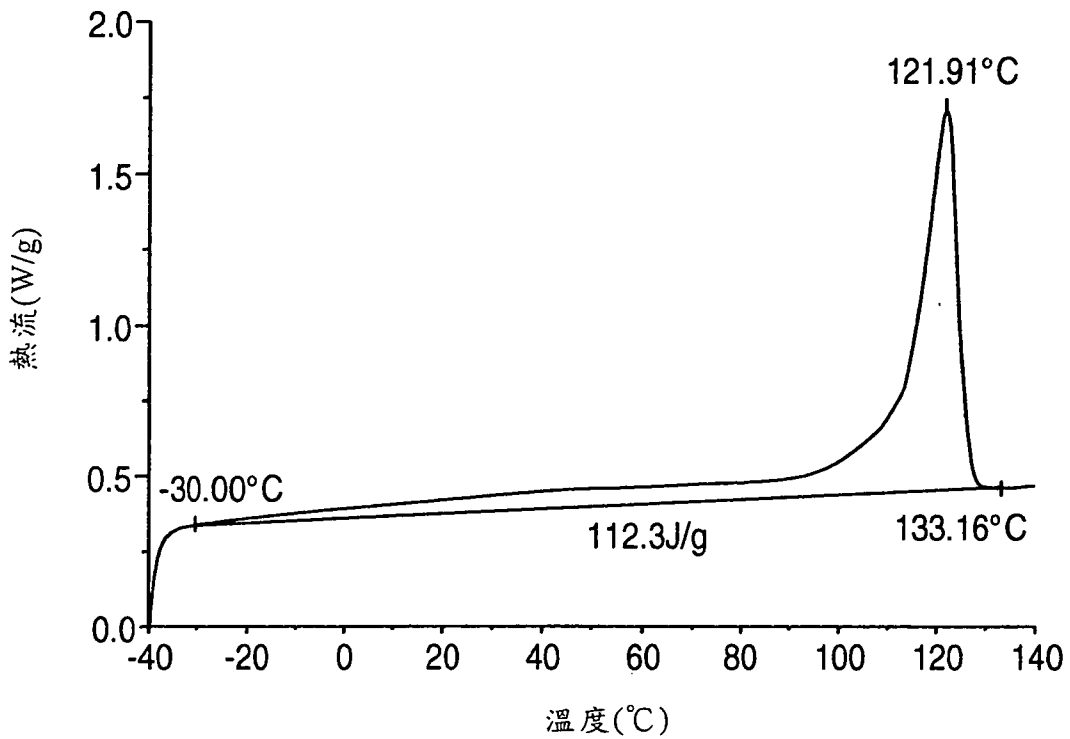
CRYSTAF報告

LIMS#: 78659	
參考 Lib 103975 G6	
Crystaf ID: 152-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	64.1 95.7
高峰2	0.0 0.0
高峰3	0.0 0.0
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 3.2
統計	
Tn	57.9
Tv	59.9
r	1.0
R	3.4
RMS T	9.4
中間	61.5
SDBI	16.9



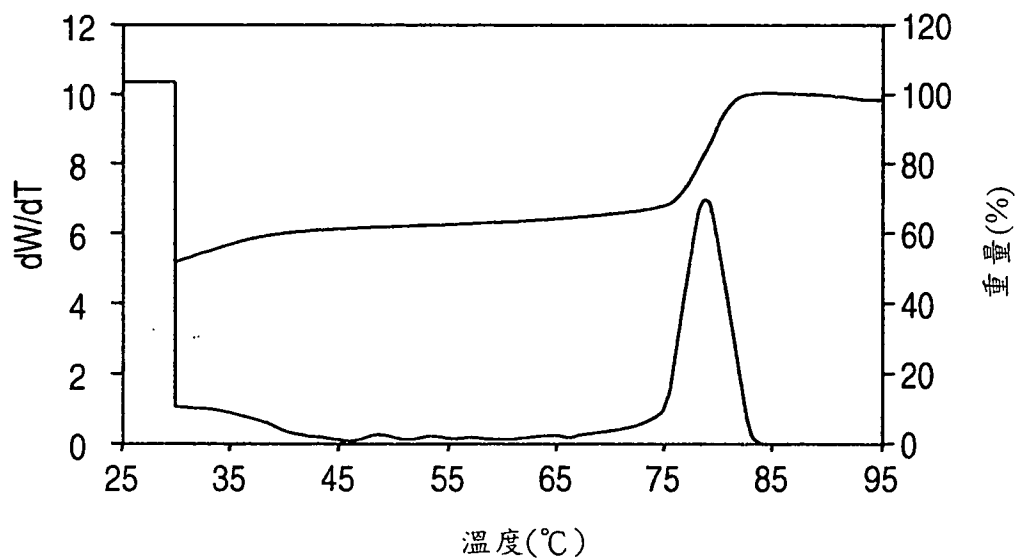
第 46 圖

DSC比較例M*



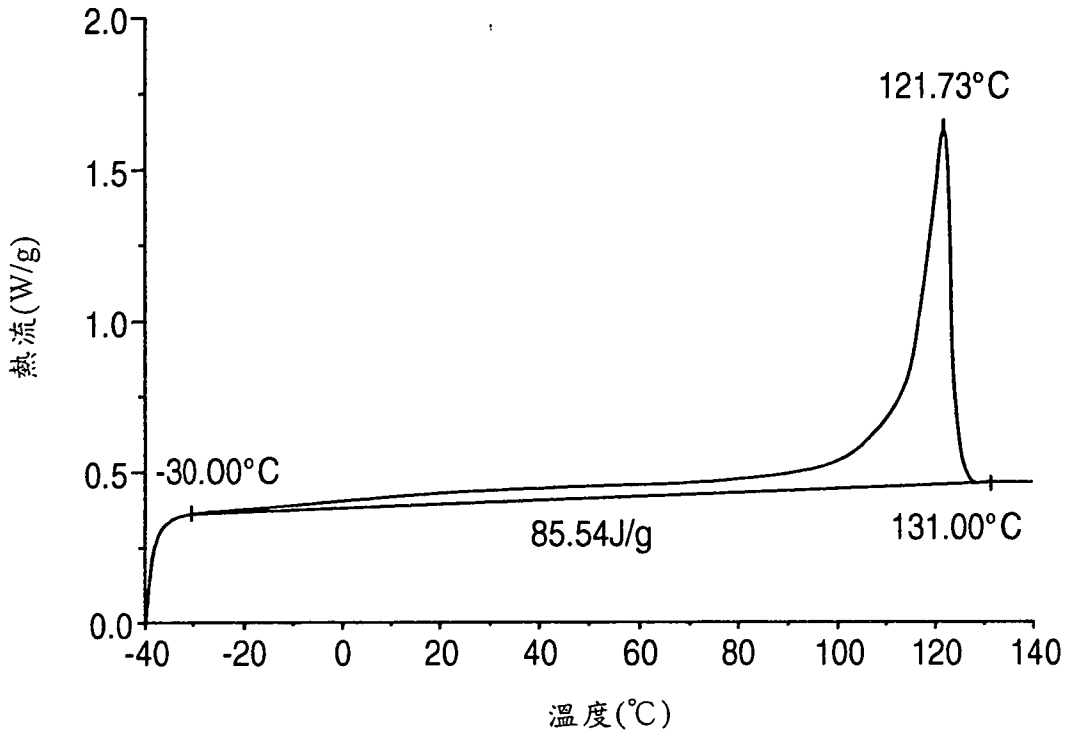
CRYSTAF報告

LIMS#: 78637	
參考Lib: 103875 B I	
Crystal ID: 142-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	30.0 9.5
高峰2	48.5 0.9
高峰3	53.9 0.6
高峰4	78.9 36.1
可溶性	<30 51.8
統計	
Tn	44.7
Tv	54.5
r	1.2
R	21.9
RMS T	22.9
中間	30.0
SDBI	25.2



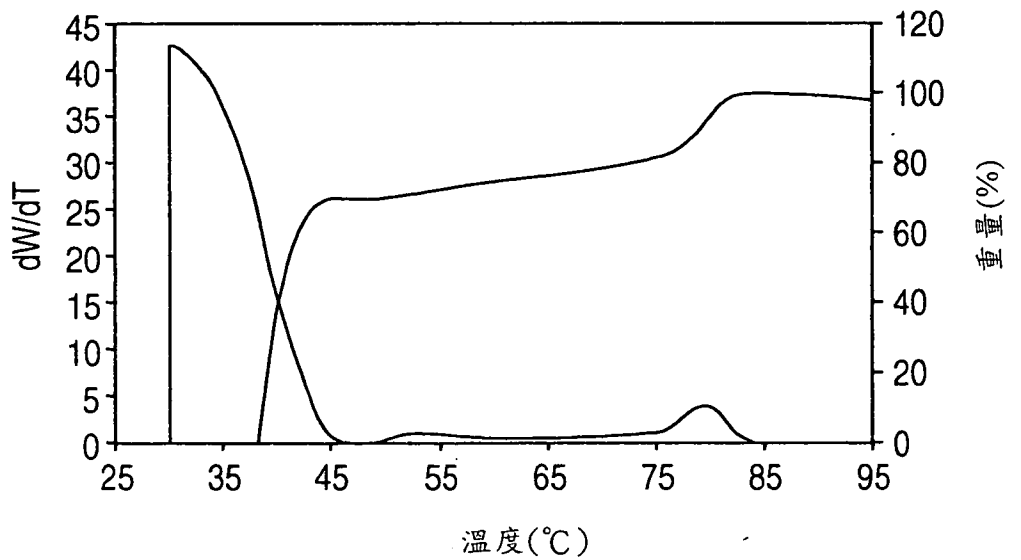
第 47 圖

DSC比較例N*



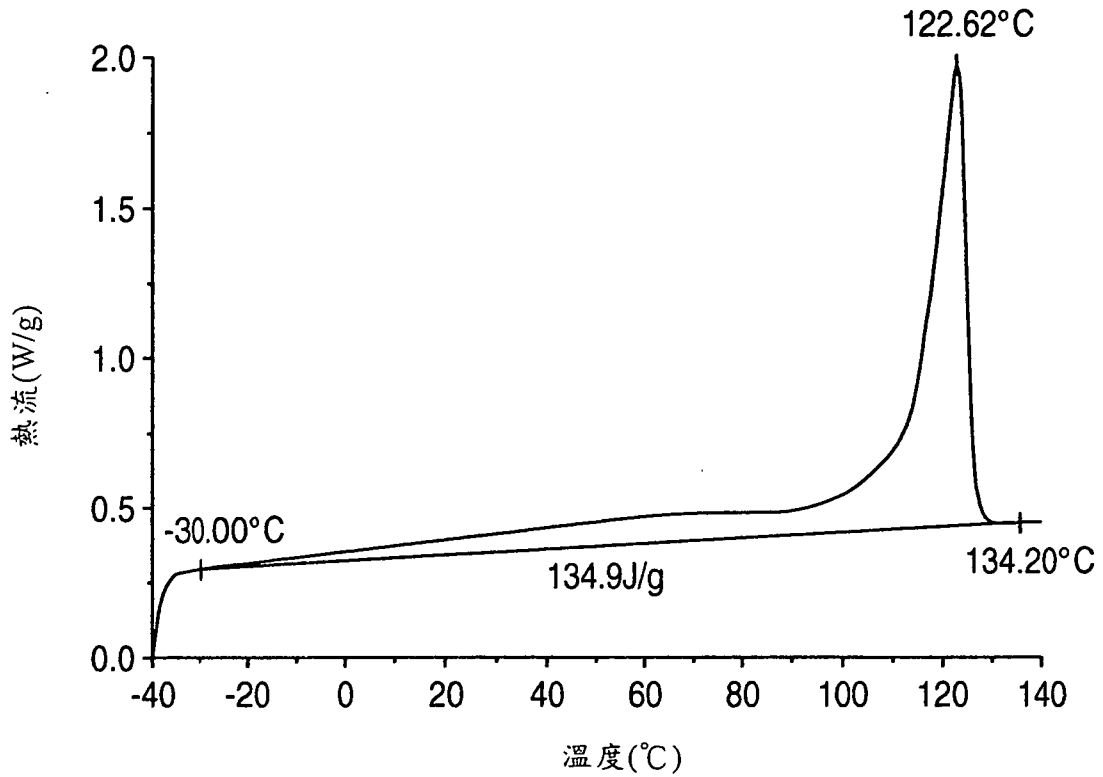
CRYSTAF報告

LIMS#: 78641	
參考Lib 103975 C1	
Crystaf ID:144-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	30.3 69.7
高峰2	53.2 5.9
高峰3	79.7 24.4
高峰4	0.0 0.0
可溶性	<30 0.0
統計	
Tn	41.0
Tw	42.4
r	1.0
R	3.4
RMS T	11.0
中間	41.0
SDBI	22.4



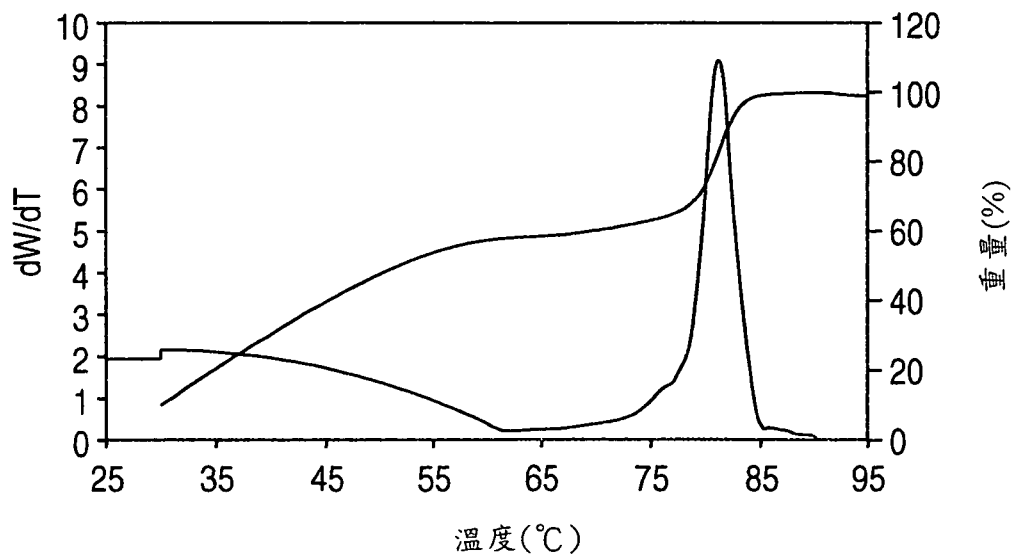
第 48 圖

DSC比較例O*



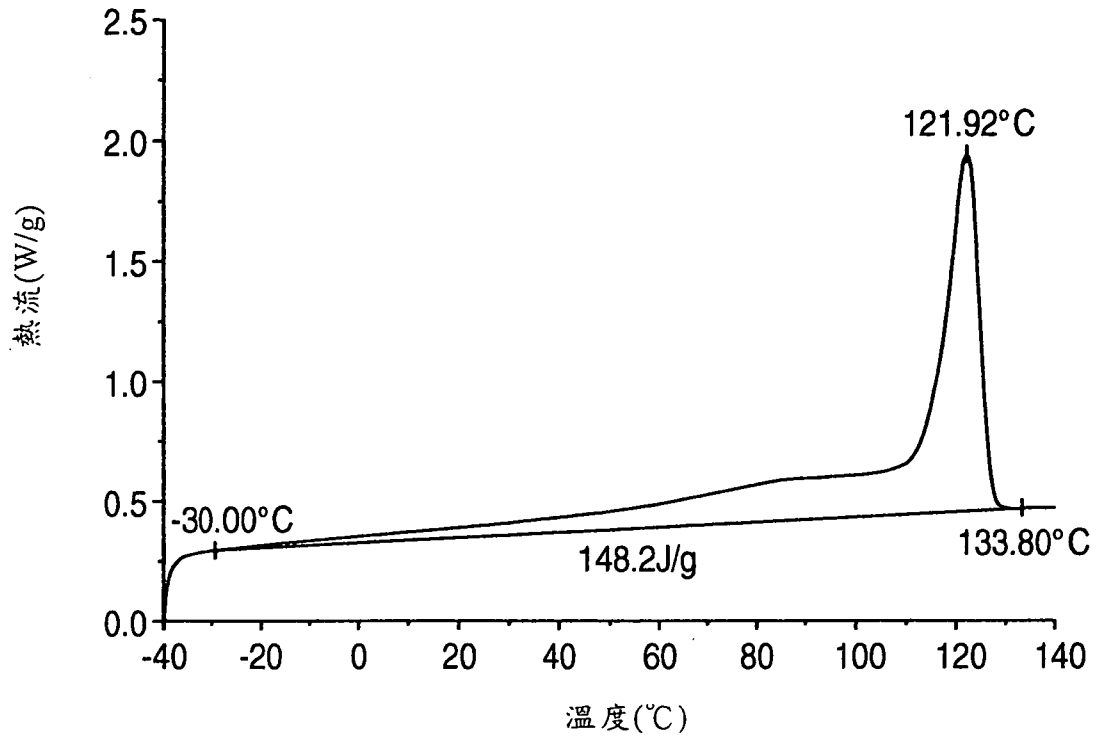
CRYSTAF 報告

LIMS#: 78645	
參考Lib 103975 D1	
Crystaf ID:146-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	30.0 48.1
高峰2	65.5 1.0
高峰3	81.1 40.4
高峰4	85.9 0.7
可溶性	<30 9.7
統計	
Tn	50.8
Tw	58.1
r	1.1
R	14.3
RMS T	20.1
中間	51.7
SDBI	22.3



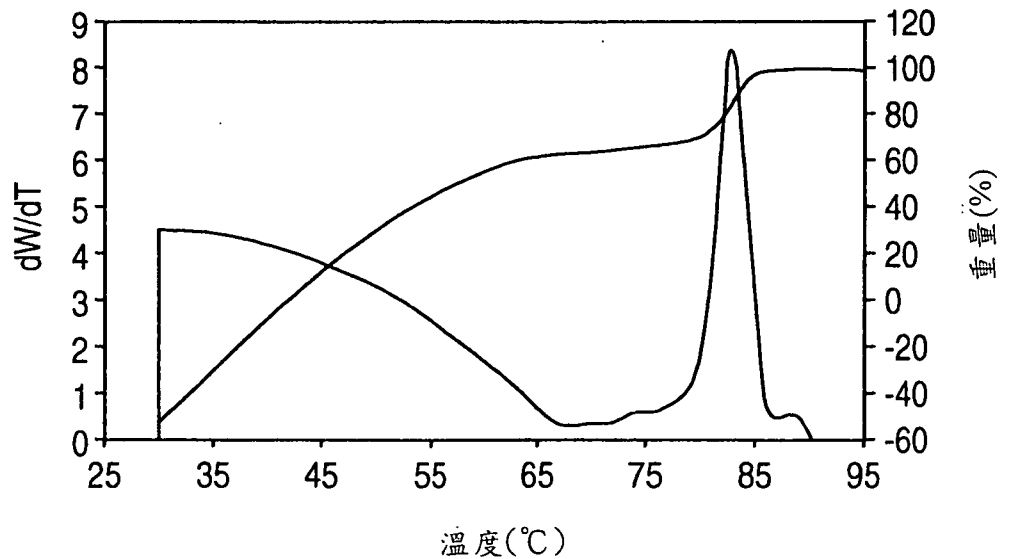
第 49 圖

DSC比較例P*



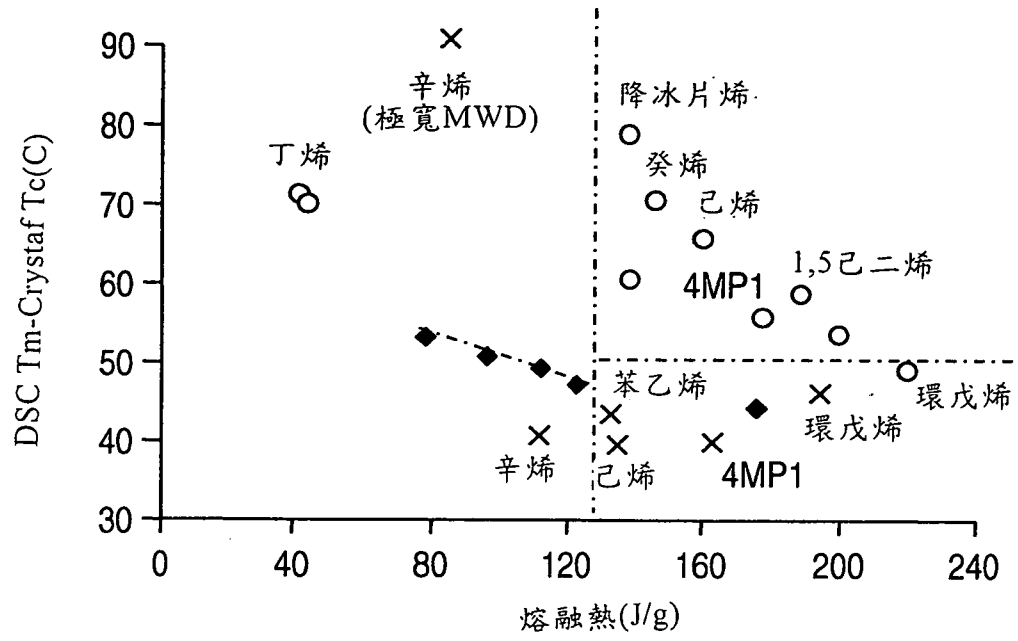
CRYSTAF報告

LIMS#: 78657	
參考Lib 103975 G4	
Crystaf ID: 151-05	
	溫度(C) 面積(%)
高峰1	
高峰2	
高峰3	
高峰4	82.8 33.3
可溶性	<30
統計	
Tn	54.8
Tw	58.1
r	1.1
R	6.0
RMS T	15.8
中間	57.3
SDBI	24.6



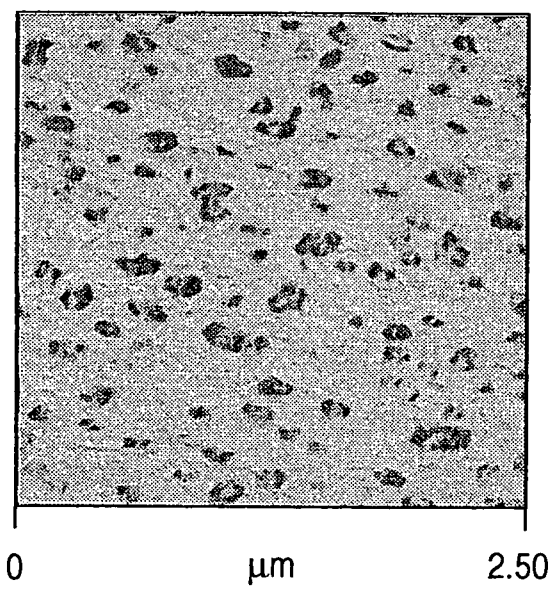
第 50 圖

△DSC-CRYSTAF與DSC 熔融焓之關係

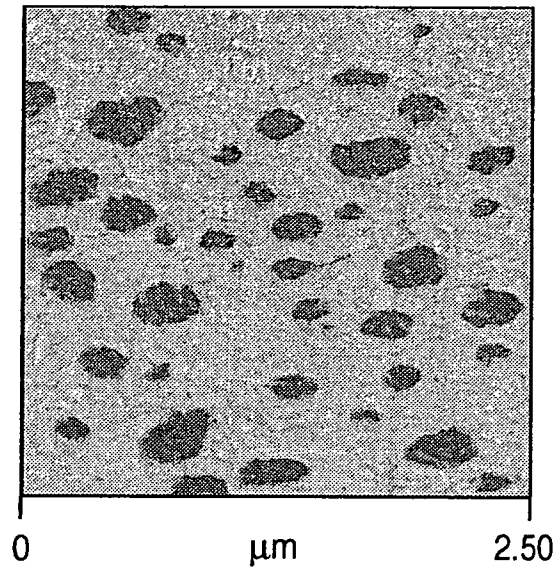


- ◆ 無規乙烯辛烯
- × 具MMAO之比較共聚物範例
- 本發明共聚物範例

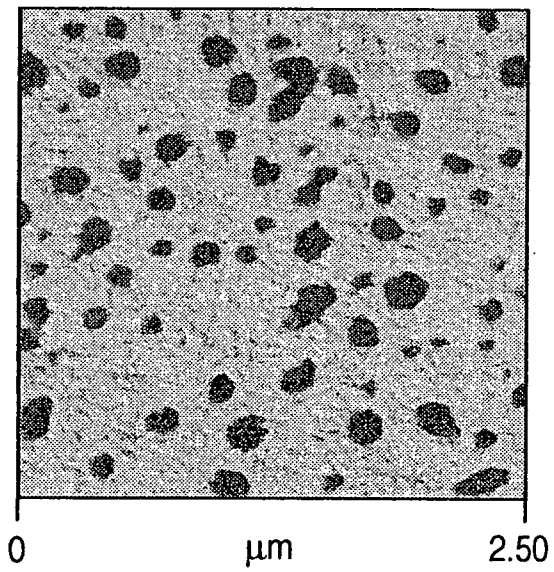
第 51 圖



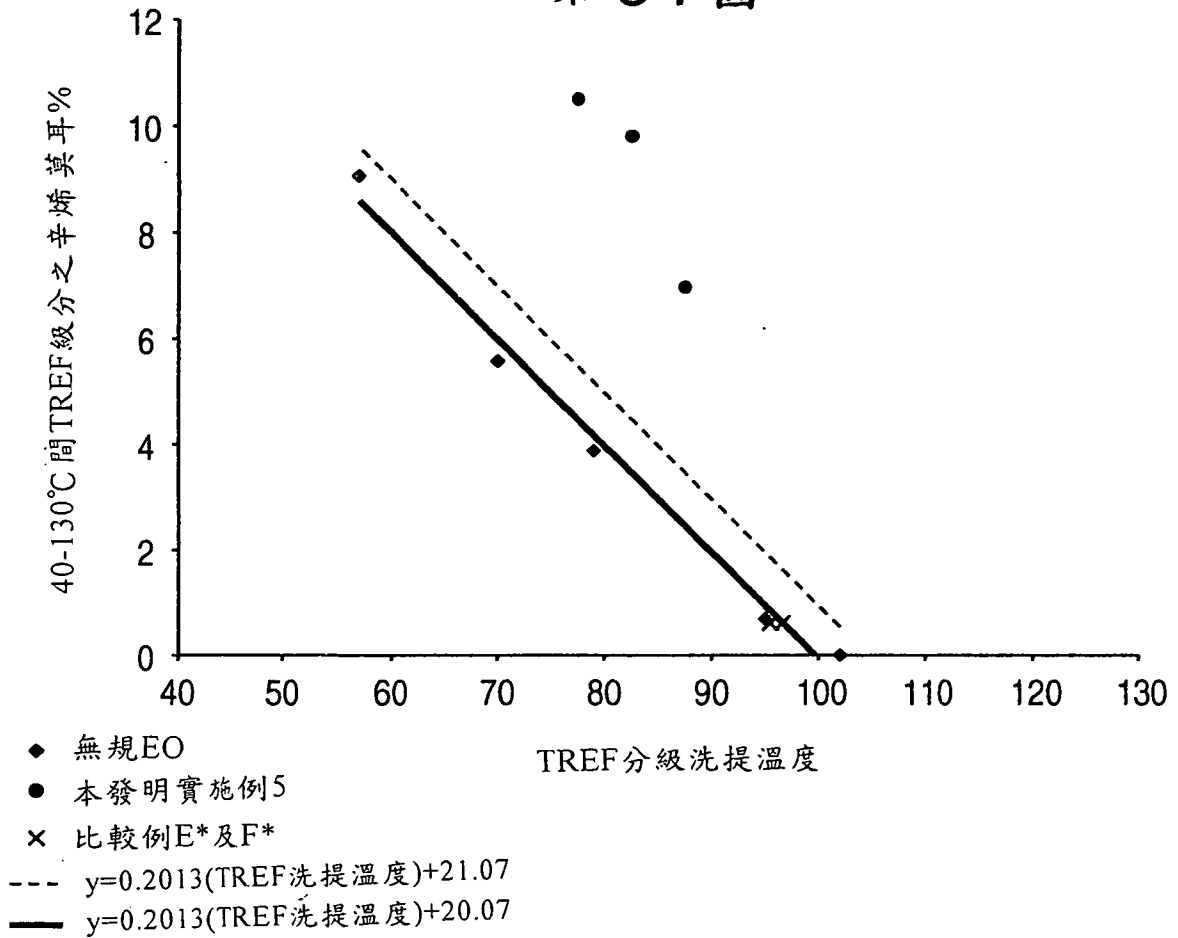
第 52 圖



第 53 圖



第 54 圖



第 55 圖

