

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97/101637

※ 申請日期：97.1.16

※IPC 分類：

B32B 27/32 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由烯烴嵌段聚合物所製成之拉伸織物及衣物

STRETCH FABRICS AND GARMENTS OF OLEFIN BLOCK POLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

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 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳紅宇 / CHEN, HONGYU
2. 迪歐特維諾 費比歐 / D'OTTAVIANO, FABIO
3. 拉米亞 亞伯托 L. / LAMIA, ALBERTO LORA
4. 雷哥 約西 M / REGO, JOSE M.
5. 王俊廷 / WANG, JERRY CHIEN-TING
6. 阿爾貝洛 費德里卡 / ALBIERO, FEDERICA
7. 布雷曼堤 古多 / BRAMANTE, GUIDO

國 籍：(中文/英文)

1. 中國 / CHINA
2. 3. 6. 7. 義大利 / ITALY
4. 西班牙 / SPAIN
5. 中華民國 / R. O. C.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/01/16、 60/885,208

☐ 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。

國 籍：(中文/英文)

1. 中國 / CHINA
2. 3. 6. 7. 義大利 / ITALY
4. 西班牙 / SPAIN
5. 中華民國 / R. O. C.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/01/16、 60/885,208

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請案之對照參考資料

為了美國專利實務，美國臨時申請案第60/885,208號案(2007年1月16日申請)之內容在此被全部併入以供參考之用。

5 **【發明所屬之技術領域】**

發明領域

本發明係有關於能被熱變定及/或以連續洗滌方法製造之彈性纖維、織物，及衣物。

【先前技術】

10 發明背景

許多不同材料已被用於製造用於，例如，衣物之針織或機織之織物。一般所欲地係使此等織物具有包含下列之一或多者之所欲性質之組合：尺寸安定性、熱變定性、可於一或二方向拉伸之能力、耐化學性、耐熱性，及耐磨耗性、韌性等。一般亦重要係使此等織物能耐手洗或機器清洗而不會顯著地降低一或多種前述性質。再者，具降低缺失(例如，纖維破損)之增加生產量有時係所欲的。此外，曝置於高溫而不會使纖維破損一般係所欲的。不幸地，以前之材料一般係遭遇一或多種前述性質之不足。此外，以前之材料有時會以某一方式限制製造方法，例如，針織織物之製造會被限於與網眼系統相反之滑輪供料系統，或者，織物可能不能以連續方法洗滌。

【發明內容】

發明概要

改良之纖維及織物現已被發現，其一般係具有所欲性質之平衡式組合。此等組成物亦能於某些應用具改良之加工處理性。於一方面，本發明係一種藉由連續洗滌方法製造之織物，其中，該織物包含彈性纖維。彈性纖維包含至少一
5 少一乙烯嵌段聚合物及至少一交聯劑之反應產物。乙烯嵌段聚合物係，例如，乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，乙烯/ α -烯烴異種共聚物於交聯前具有下列特性之一或多者：

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

10 (2)當使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之至少一分子分級物，特徵在於此分級物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數；

(3)約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔點(T_m ，以°C計)，及密度(d ，以克/立方公分計)，其中， T_m 及 d 之數值係相對
15 應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2 ; \text{ 或}$$

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

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 ,$$

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

其中，CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若

少於5%之聚合物具有可鑑別之CRTSTAF峰，則CRYSTAF溫度係30°C；或

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

Re>1481-1629(d)；或

(6)使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之分子分級物，特徵在於此分級物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分級物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；

(7)於25°C時之貯存模量， $G'(25^\circ\text{C})$ ，及100°C時之貯存模量， $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1之範圍。

於另一方面，本發明係一種彈性纖維，其包含至少一如前所述之乙烯烯烴嵌段聚合物及至少一交聯劑之反應產物。彈性纖維特徵可在於(1)至少約1.2 MPa之於85°C之貯存模量，及/或(2)被熱變定之能力，即，被拉伸至所欲寬度，且其於包含該纖維之彈性織物自，例如，拉幅機釋放時被維持。

上述之乙烯/ α -烯烴異種共聚物之特徵(1)至(7)係有關於任何顯著交聯前(即，交聯前)之乙烯/ α -烯烴異種共聚

物。用於本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物一般被交聯至獲得所欲性質之程度。藉由使用於交聯前測量之特徵(1)至(7)，其並不表示暗示異種共聚物無需被交聯—而僅係此特徵係關於無顯著交聯之異種共聚物而測量。交聯可能改變或未改變此等性質之每一者，其係依特定聚合物及交聯程度而定。

圖式簡單說明

第1圖顯示與傳統之無規共聚物(以圓形表示)及齊格勒那塔共聚物(以三角形表示)相比時之本發明聚合物(以菱形表示)之熔點/密度之關係。

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

第3圖顯示密度對自本發明異種共聚物(以矩形及圓形表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係各種之AFFINITY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司))製成之未定向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚物。

第4圖係實施例5之聚合物(以圓形表示)及比較聚合物比較例E*及F*(以符號“X”表示)之TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對此分級物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳統之無規乙烯/辛烯共聚物。

第5圖係實施例5之聚合物(曲線1)及聚合物比較例F*(曲線2)之TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對此分級物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示比較例F*；且三角形表示實施例5。

- 5 第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及丙烯/乙烯共聚物(曲線3)及以不同量之鏈穿梭劑製成之二本發明之乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模量之對數之作圖。

- 10 第7圖顯示與某些已知聚合物相比時之某些本發明聚合物(以菱形表示)之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表示各種之Dow VERSIFY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司)；圓形表示各種無規乙烯/苯乙烯共聚物；且矩形表示各種Dow AFFINITY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司)。

第8圖顯示纖維之熱變定及收縮測試之程序。

- 15 第9圖顯示電子束輻射對烯烴嵌段共聚物之交聯百分率之作圖。

第10圖顯示實施例26及27之纖維之貯存模量對溫度之作圖。

【實施方式】

20 一般定義

“纖維”意指其間長度對直徑之比例係大於約10之材料。纖維典型上係依據其直徑分類。長絲纖維一般係定義為每一長絲具有大於約15丹尼數，一般係大於約30丹尼數，之個別纖維直徑。細丹尼纖維一般係指具有每一長絲

具有少於約15丹尼數之直徑之纖維。微丹尼纖維一般係定義為每一長絲具有少於約100微米丹尼數之直徑之纖維。

“單絲纖維”或“單長絲纖維”意指具不確定(即，未預定)長度之連續股線材料，其係與“短纖維”相反，其係具確定
5 長度之不連續股線材料(即，被切割或以其它方式分成預定長度之區段之股線)。

“彈性”意指於第一次拉伸後及第四次至100%應變(二倍長度)後纖維會回復其拉伸長度之至少約50%。彈性亦可以纖維之“永久變定”描述。永久變定係彈性之相反辭。纖維被拉伸至特定點，且其後釋放至拉伸前之原始位置，然後，再次拉伸。纖維開始負載拉移之點被指定為永久變定百分率。“彈性材料”於此技藝亦稱為“彈性體”及“彈性體的”。彈性材料(有時稱為彈性物件)包含共聚物本身與呈纖維、膜、條材、帶材、片材、塗層、模製物等型式之共聚
10 物，但不限於此。較佳之彈性材料係纖維。彈性材料可經固化或未經固化，輻射照射或未經輻射照射，及/或交聯或未交聯。
15

“非彈性材料”意指非如上定義之彈性之材料(例如，纖維)。

20 “單組份纖維”意指具有單一聚合物區域或範圍且不具有任何其它不同之聚合物區域(如雙組份纖維般)之纖維。

“雙組份纖維”意指具有二或更多之不同聚合物區域或範圍之纖維。雙組份纖維亦稱為共軛或多組份纖維。此等聚合物一般係彼此不同，即使二或更多組份可包含相同聚

合物。聚合物係被配置於雙組份纖維之截面上實質上不同之區域，且一般沿雙組份纖維之長度連續地延伸。雙組份纖維之結構可為，例如，皮芯式配置(其間一聚合物係由另一者圍繞)、並列式配置、派式(pie)配置，或“海島式”配置。

- 5 雙組份纖維係於美國專利第 6,225,243、6,140,442、5,382,400、5,336,552及5,108,820號案中進一步描述。

“熔噴纖維”係藉由使熔融之熱塑性聚合物組成物經由數個細微之一般呈圓形之模具毛細管擠塑而呈熔融之線或長絲進入會集之高速氣體(例如，空氣)流而使此等線或長絲
10 變細降低其直徑而形成之纖維。長絲或線藉由高速氣流運載且沈積於收集表面上形成任意分散之具有一般為小於10微米之平均直徑之纖維的網材。

“熔紡纖維”係藉由使至少一聚合物熔融，然後於熔融物拉伸纖維至少於模具直徑(或其它截面形狀)之直徑而形成之纖維。
15

“紡黏纖維”係藉由經由紡絲板之數個細的(一般係圓形)模具毛細孔使熔融之熱塑性聚合物組成物以長絲擠塑而形成之纖維。擠塑長絲之直徑快速降低，然後，長絲被沈積於收集表面上形成任意分散之具有一般為約7與約30
20 微米間之平均直徑之纖維的網材。

“非機織”意指任意夾置(但非如針織織物之情況般之可織別)之個別纖維或線之結構之網材或織物。依據本發明實施例之彈性纖維可用以製備非機織結構物及彈性非機織織物與非彈性材料混合之複合結構物。

“紗”意指連續長度之捻合或其它方式纏結之長絲，其可用於製造機織或針織之織物及其它物件。紗可經包覆或未經包覆。經包覆之紗係被至少部份包纏於另一纖維或材料(典型上係天然纖維，諸如，棉或羊毛)之外包覆內之紗。

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

- “異種共聚物”意指藉由聚合至少二種不同單體而製造之聚合物。“異種共聚物”一般用辭包含“共聚物”一辭(其一般係用以指自二種不同單體製造之聚合物)與“三元共聚物”一辭(其一般係用以指自三種不同單體製造之聚合物)。其亦包含藉由聚合四或更多種單體而製造之聚合物。
- 10

- “乙烯/ α -烯烴異種共聚物”一辭一般係指包含乙烯及具有3或更多個碳原子之 α -烯烴之聚合物。較佳地，乙烯包含整個聚合物之主要莫耳分率，即，乙烯包含整個聚合物之至少約50莫耳%。更佳地，乙烯包含至少約60莫耳%，至少約70莫耳%，或至少約80莫耳%，且整個聚合物之實質上剩餘者包含至少一其它共單體，其較佳係具有3或更多個碳原子之 α -烯烴。對於許多乙烯/辛烯共聚物，較佳之組成物包含大於整個聚合物之約80莫耳%之乙烯含量，及整個聚合物之約10至約15(較佳係約15至約20)莫耳%之辛烯含量。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物不包含以低產量或以微量或以化學方法之副產物製造者。雖然乙烯/ α -烯烴異種共聚物可與一或多種聚合物摻合，如此製造之乙
- 15
- 20

烯/ α -烯烴異種共聚物係實質上純的，且一般係包含聚合反應方法之反應產物之主要組份。

5 乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含呈聚合型式之乙烯及一或多種可共聚合之 α -烯烴共單體，特徵在於數個於化學或物理性質係不同之具二或更多種聚合化單體單元之嵌段或區段。即，乙烯/ α -烯烴異種共聚物係嵌段異種共聚物，較佳係多嵌段之異種共聚物或共聚物。”異種共聚物”及”共聚物”等用辭在此可交換使用。於某些實施例，多嵌段共聚物可以下列化學式表示：



其中，n係至少為1，較佳係大於1之整數，諸如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。”A”表示一硬嵌段或區段，且”B”表示一軟嵌段或區段。較佳地，A及B係以實質上線性方式連接，其係與實質上分支或實質上星狀之方式相反。於其它實施例，A嵌段及B嵌段係沿聚合物鏈無規地分佈。換言之，嵌段共聚物一般不具有如下之結構。



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

多嵌段聚合物典型上包含各種含量之”硬”及”軟”區段。”硬”區段係指其間乙烯係以大於約95重量%且較佳係大於約98重量%(其係以聚合物重量為基準計)之量存在之聚合化單元之嵌段。換言之，硬區段之共單體含量(非乙烯之單體的含量)係少於約5重量%，且較佳係少於約2重量%(其係以聚合物重量為基準計)。於某些實施例，硬區段包含所有或實質上所有乙烯。另一方面，”軟”區段係指其間共單體含量(非乙烯之單體的含量)係大於約5重量%，較佳係大於約8重量%，大於約10重量%，或大於約15重量%(其係以聚合物重量為基準計)之聚合化單元之嵌段。於某些實施例，軟區段之共單體含量可大於約20重量%，大於約25重量%，大於約30重量%，大於約35重量%，大於約40重量%，大於約45重量%，大於約50重量%，或大於約60重量%。

軟區段一般可以嵌段異種共聚物總重量之約1重量%至約99重量%存在於嵌段異種共聚物，較佳係嵌段異種共聚物總重量之約5重量%至約95重量%，約10重量%至約90重量%，約15重量%至約85重量%，約20重量%至約80重量%，約25重量%至約75重量%，約30重量%至約70重量%，約35重量%至約65重量%，約40重量%至約60重量%，或約45重量%至約55重量%。相反地，硬區段可以相似範圍存在。軟區段之重量百分率及硬區段之重量百分率可以自DSC或NMR獲得之數據為基礎計算。此等方法及計算係揭示於同時申請之美國專利申請案序號11/376,835號案，代理人檔案號385063999558，發明名稱係”乙烯/ α -烯烴嵌段異

種共聚物”，2006年3月15日申請，以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人之名，且讓渡給Dow Global Technologies Inc.，其揭示內容在此被全部併入以供參考之用。

“結晶”一辭被使用時係指擁有第一級轉移或結晶熔融
5 (T_m)(其係藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定)之
聚合物。此用辭可與”半結晶”交換使用。”非結晶性”一辭
係指缺乏藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定之結
晶熔點之聚合物。

“多嵌段共聚物”或”區段共聚物”等辭係指含有二或更
10 多種較佳係以線性方式連接之化學上不同之區域或區段
(稱為”嵌段”)之聚合物，即，包含對於聚合化乙烯官能性係
以尾對尾連接(而非側向或接支方式)之化學上不同之單元
之聚合物。於一較佳實施例，嵌段係於併納於內之共單體
之量或型式、密度、結晶量、由此組成物之聚合物引起之
15 結晶尺寸、立構規整度(全同立構或間同立構)之型式或程
度、區域規則性或區域不規則性、分支量(包含長鏈分支或
超分支)、均質性，或任何其它化學或物理性質上不同。多
嵌段共聚物特徵在於由於製造共聚物之獨特方法造成獨特
之二多分散指數(PDI或M_w/M_n)之分佈、嵌段長度分佈，及
20 /或嵌段數分佈。更特別地，當以連續方法製造時，聚合物
所欲地係擁有1.7至2.9之PDI，較佳係1.8至2.5，更佳係1.8
至2.2，且最佳係1.8至2.1。當以批式或半批式方法製造時，
聚合物擁有1.0至2.9之PDI，較佳係1.3至2.5，更佳係1.4至
2.0，且最佳係1.4至1.8。

於下列描述，無論”約”或”大約”等字是否與其一起使用，此間揭露之所有數值係大約值。其可以1%、2%、5%，或有時，10至20%而變化。當具下限 R^L 及上限 R^U 之數值範圍被揭示時，落於此範圍內之任何數值被特別揭露。特別地，於此範圍之下列數值被特別揭露： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中，k係1%至100%範圍之變數，且以1%為增量，即，k係1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%，或100%。再者，以如上定義之二R值界定之任何數值範圍亦被特別揭露。

10 乙烯/ α -烯烴異種共聚物

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

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

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

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

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

此等熔點/密度之關係係例示於第1圖。不同於傳統之
 乙烯/ α -烯烴之無規共聚物(其熔點係隨減少之密度而減
 少)，本發明異種共聚物(以菱形表示)展現實質上與密度無
 關之熔點，特別是當密度係於約0.87 g/cc至約0.95 g/cc之
 5 間。例如，當密度範圍為0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等
 聚合物之熔點係於約110°C至約130°C之範圍。於某些實施
 例，當密度範圍係0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等聚合物
 之熔點係約115°C至約125°C之範圍。

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

對於 ΔH 最高達130 J/g時，

15 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，且較佳係

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

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

再者，對於 ΔH 大於130 J/g時， ΔT 係等於或大於48°C。
 CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定(即，峰需表
 20 示至少5%之累積聚合物)，且若少於5%之聚合物具有可鑑
 別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF溫度係30°C，且 ΔH 係熔融
 熱之數值，J/g。更佳地，最高之CRYSTAF峰含有至少10%
 之累積聚合物。第2圖顯示本發明聚合物及比較例之圖式數
 據。積分峰面積及峰溫度係以儀器製造商提供之電腦化繪

圖程式計算。對於無規乙烯辛烯比較聚合物而顯示之斜線係相對應於方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

於另一方面，當使用溫度上升洗提分級(“TREF”)分級時，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分級物，特徵在於該分級物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分級物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10%，之莫耳共單體含量，其中，可相比擬之無規乙烯異種共聚物含有相同共單體，且具有於嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之 M_w/M_n 亦係於嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

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

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

第3圖顯示密度對自某些本發明異種共聚物及傳統無規共聚物製得之非定向膜之彈性回復之作用。對於相同密

度，本發明異種共聚物具有實質上較高之彈性回復。

於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有高於10 MPa之抗張強度，較佳係 ≥ 11 MPa之抗張強度，更佳係 ≥ 13 MPa之抗張強度，及/或於11公分/分鐘之十字頭分離速率
5 時係至少600%之斷裂延長率，更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%。

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

於另外實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於80%，少於70%，少於60%，或少於50%之70 $^{\circ}\text{C}$ 壓縮變定。
較佳地，異種共聚物之70 $^{\circ}\text{C}$ 壓縮變定係少於40%，少於
15 30%，少於20%，且可下降至約0%。

於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於85 J/g之熔融熱，及/或等於或少於100磅/英呎²(4800 Pa)之九粒阻斷強度，較佳係等於或少於50磅/英呎²(2400 Pa)，特別是
等於或少於5磅/英呎²(240 Pa)，及低至0磅/英呎²(0 Pa)。

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

於某些實施例，多嵌段共聚物擁有擬合Schultz-Flory

分佈(而非Poisson分佈)之PDI。共聚物進一步特徵在於具有多分散嵌段分佈及多分散之嵌段尺寸分佈，且擁有最可能之嵌段長度分佈。較佳之多嵌段共聚物係含有4或更多之嵌段或區段(包含終端嵌段)者。更佳地，共聚物包含至少5、
5 10或20之嵌段或區段(包含終端嵌段)。

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

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

莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之 M_w/M_n 亦係嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。全寬度/半最大值(FWHM)計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲撐基回應面積 $[CH_3/CH_2]$ 之比例為基礎，其中，最高峰係自基線鑑別，然後，FWHM面積被決定。由使用ATREF峰測得之分佈，FWHM面積被定義為 T_1 及 T_2 間之曲線下之面積，其中， T_1 及 T_2 係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交而決定之點。共單體含量之校正曲線係使用無規乙烯/ α -烯烴共聚物，繪製由NMR而得之共單體含量對TREF峰之FWHM面積比例之圖。對於此紅外線方法，校正曲線係對感興趣之相同共單體型式產生。本發明聚合物之TREF峰之共單體含量可藉由參考此校正曲線使用TREF峰之其FWHM甲基：甲撐基面積比例 $[CH_3:CH_2]$ 而決定。

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

較佳地，對於乙烯及1-辛烯之異種共聚物，嵌段異種共聚物具有之於40與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 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中， T 係被比較之TREF分級物之峰洗提溫度，以 $^{\circ}\text{C}$ 測量。

第4圖係以圖說明乙烯及1-辛烯之嵌段異種共聚物之實施例，其中，數種相比擬之乙烯/1-辛烯異種共聚物(無規共聚物)之共單體含量對TREF洗提溫度之作圖被與代表 $(-0.2013)T+20.07$ 之線(實線)擬合。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 之線係以虛線描述。亦描述本發明之數種嵌段乙烯/1-辛烯異種共聚物(多嵌段共聚物)之分級物之共單體含量。所有嵌段異種共聚物分級物具有比於相等洗提溫度之任一線明顯更高之1-辛烯含量。此結果係本發明異種共聚物之特徵，且被認為係由於聚合物鏈內不同嵌段存在之結果，其具有結晶及非結晶性質。

第5圖係圖示如下探討之實施例5及比較例F之聚合物分級物之TREF曲線及共單體含量。二聚合物之40至 130°C (較佳係60至 95°C)洗提之峰被分級成三部份，每一部份係於少於 10°C 之溫度範圍洗提。實施例5之實際數據係以三角形表示。熟習此項技藝者會瞭解適合之校正曲線可對含有不同共單體之異種共聚物建構，且作比較之線與自相同單體使用茂金屬或其它均質催化劑組成物製得之比較異種共聚物(較佳係無規共聚物)獲得之TREF值擬合。本發明之異種共聚物特徵在於比自校正曲線於相同TREF洗提溫度決定之值更大之莫耳共單體含量，較佳係大至少5%，更佳係大至少10%。

除此間所述之如上各方面及性質外，本發明聚合物特徵可在於一或多種額外特性。於一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分級時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分級物，特徵在於該分級物具比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分級物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10、15、20或25%，之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，較佳地，其係相同共單體，及嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬異種共聚物之 M_w/M_n 亦係嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

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

量。

較佳地，對於上述之乙烯及至少一 α -烯烴之異種共聚物，特別是具有約0.855至約0.935克/公分³之整體聚合物密度之異種共聚物，且更特別係具有多於約1莫耳%共單體之
 5 聚合物，嵌段異種共聚物具有之於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係被比較之TREF分級物之峰洗提溫度數值，以°C測量。

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

20 $T_m \geq (-5.5926)(\text{分級物內之共單體莫耳}\%) + 135.90$ 。

於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌

段共聚物，當使用TREF增量分級時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分級物，特徵在於具有大於或等於約76°C之ATREF洗提溫度之每一分級物具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：

$$5 \quad \text{熔融熱(J/gm)} \leq (3.1718)(\text{ATREF洗提溫度, } ^\circ\text{C}) - 136.58。$$

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

$$10 \quad \text{熔融熱(J/gm)} \leq (1.1312)(\text{ATREF洗提溫度, } ^\circ\text{C}) + 22.97。$$

藉由紅外線檢測器測量ATREF峰共單體組成

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

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

檢測器當與ATREF儀器使用時提供TREF方法期間洗提聚合物之濃度(CH₂)及組成(CH₃)訊號回應。聚合物特定校正可藉由具已知共單體含量(較佳係以NMR測量)之聚合

物之 CH_3 對 CH_2 之面積比例而產生。聚合物之ATREF峰之共單體含量可藉由應用個別 CH_3 及 CH_2 回應之面積比例之參考校正而估算(即， CH_3/CH_2 面積比例對共單體含量)。

- 峰之面積可於應用適當基線後使用全寬度/半最大值
- 5 (FWHM)計算積分TREF色譜之個別訊號回應而計算。全寬度/半最大值之計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲撐基回應面積比例 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 為基礎，其中，最高峰係自基線鑑別，然後，FWHM面積被決定。對於使用ATREF峰測量之分佈，FWHM面積係定義為T1與T2間曲線下之面積，
- 10 其中，T1及T2係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交而決定之點。

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

於其它實施例，本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於大於0且最高達約1.0之平均嵌段指數(ABI)，及大於約

1.3之分子量分佈(Mw/Mn)。平均嵌段指數(ABI)係於20°C至110°C (5°C 增量)之製備TREF獲得之每一聚合物分級物之嵌段指數(“BI”)之重量平均：

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

- 5 其中，BI_i係於製備TREF獲得之本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之第i分級物之嵌段指數，且w_i係第i分級物之重量百分率。

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

$$10 \quad BI = \frac{1/T_x - 1/T_{xO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{xO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

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

- T_{AB}係相同組成且具有P_{AB}乙烯莫耳分率之無規共聚物之ATREF溫度。T_{AB}可自下列方程式計算：
- 20

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

其中， α 及 β 係可藉由使用數種已知之無規乙烯共聚物校正而決定。需注意 α 及 β 可隨儀器而改變。再者，需以感

興趣之聚合物組成物且以與分級物相似之分子量範圍產生其本身之適當校正曲線。具有些微分子量作用。若校正曲線係自相似分子量範圍獲得，此作用基本上被忽略。於某些實施例，無規乙烯共聚物係滿足下列關係式：

$$5 \quad \ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

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

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

20 本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之另一特徵係本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含至少一可藉由製備TREF獲得之聚合物分級物，其中，此分級物具有大於約0.1且最高達約1.0之嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈(M_w/M_n)。於某些實施例，此聚合物分級物具有大於約0.6且最高達約

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

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

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

與100°C間(較佳係0與100°C間) $\log G'$ (巴斯卡)係以少於一級之量減少。

本發明異種共聚物進一步特徵在於於至少90°C之溫度時之1mm熱機械分析透入深度，及3 kpsi(20 MPa)至13 kpsi(90 MPa)之撓曲模量。另外，本發明異種共聚物可具有於至少104°C之溫度時之1mm熱機械分析透入深度，及至少3 kpsi(20 MPa)之撓曲模量。其等之特徵可在於具有少於90 mm³之耐磨性。第7圖顯示本發明聚合物與其它已知聚合物相比較之TMA(1 mm)對撓曲模量。本發明聚合物具有比其它聚合物顯著較佳之可撓性-耐熱性平衡。

另外，乙烯/ α -烯烴異種共聚物可具有0.01至2000克/10分鐘，較佳係0.01至1000克/10分鐘，更佳係0.01至500克/10分鐘，且特別是0.01至100克/10分鐘，之熔融指數(I₂)。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有0.01至10克/10分鐘，0.5至50克/10分鐘，1至30克/10分鐘，1至6克/10分鐘，或0.3至10克/10分鐘，之熔融指數(I₂)。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物之熔融指數係1克/10分鐘，3克/10分鐘，或5克/10分鐘。

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

範圍係0.860至0.925克/公分³，或0.867至0.910克/公分³。

製造此等聚合物之方法已描述於下列專利申請案：美國臨時申請案第60/553,906號案，2004年3月17日申請；美國臨時申請案第60/662,937號案，2005年3月17日申請；美國臨時申請案第60/662,939號案，2005年3月17日申請；美國臨時申請案第60,566,293號案，2005年3月17日申請；PCT日請案第PCT/US2005/008916號案，2005年3月17日申請；PCT申請案第PCT/US2005/008915號案，2005年3月17日申請；及PCT申請案第PCT/US2005/008917號案，2005年3月17日申請，此等全部在此被完全併入以供參考之用。例如，一此種方法包含使乙烯及選擇性之一或多種非乙烯之可加成聚合之單體於加成聚合反應條件下與包含下述之催化劑組成物接觸：

自混合下述而形成之混合物或反應產物：

15 (A)具有高共單體併納指數之第一烯烴聚合反應催化劑，

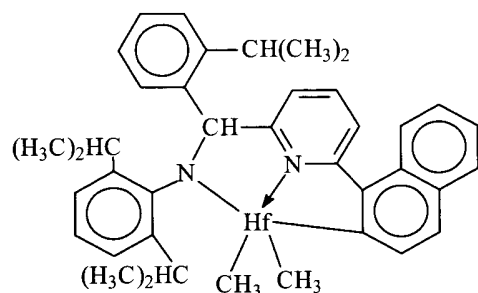
(B)具有催化劑(A)之共單體併納指數之少於90%，較佳係少於50%，最佳係少於5%之共單體併納指數之第二烯烴聚合反應催化劑，及

20 (C)鏈穿梭劑。

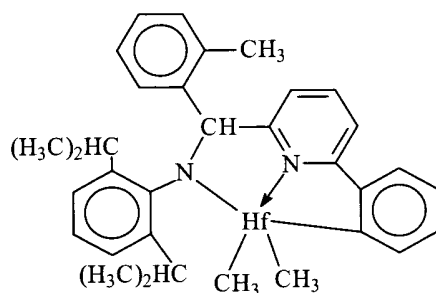
代表性之催化劑及穿梭劑係如下。

催化劑(A1)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈐二甲基，其係依據WO 03/40195、2003US0204017、USSN

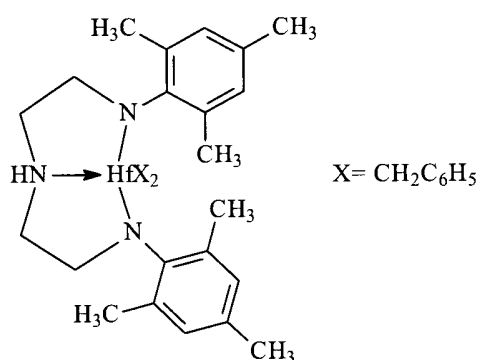
10/429,024(2003年5月2日申請)及WO 04/24740之教示製造。



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

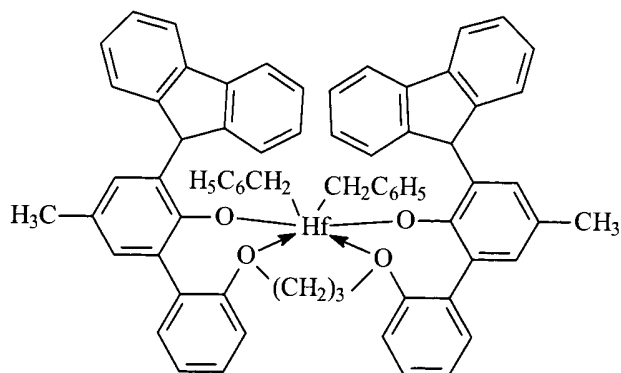


10 催化劑(A3)係雙[N,N'"]-(2,4,6-三(甲基苯基)醯胺基)苯
二胺]鈦二苯甲基。

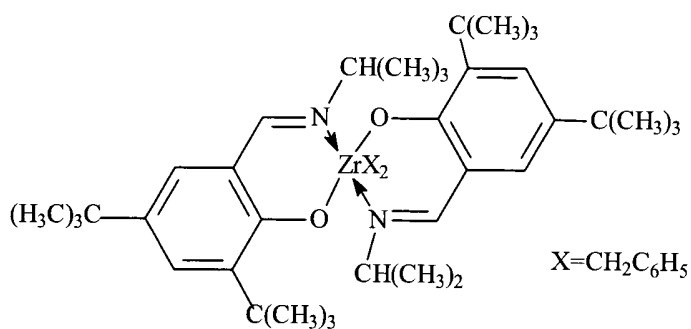


催化劑(A4)係雙(2-醯氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-
基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)環己烷-1,2-二基鈦(IV)二

苯甲基，其實質上係依據US-A-2004/0010103之教示製備。

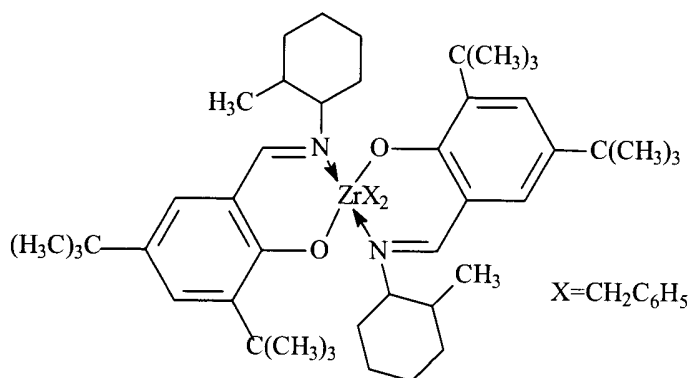


催化劑 (B1) 係 1,2- 雙 -(3,5- 二 - 第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基



5

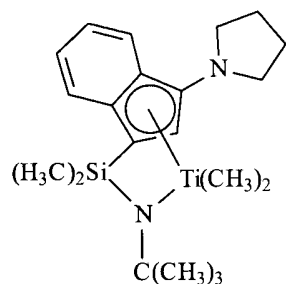
催化劑 (B2) 係 1,2- 雙 -(3,5- 二 - 第三丁基苯撐基)(1-(N-(2-甲基環己基)-亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基



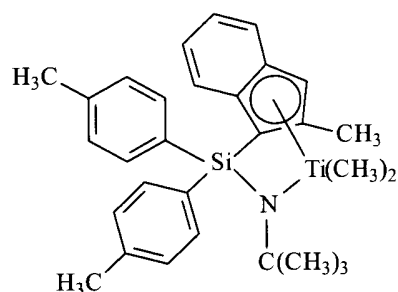
10

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-茛-1-基) 矽烷鈦二甲基，其實質上依據 USP

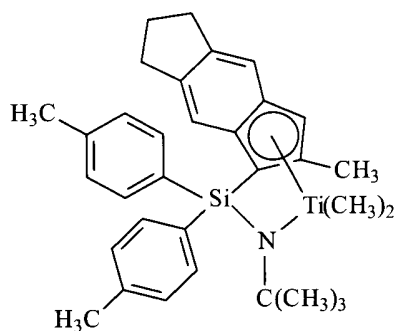
6,268,444號案之教示製造。



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-茛-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上依據
5 US-A-2003/004286之教示製造。

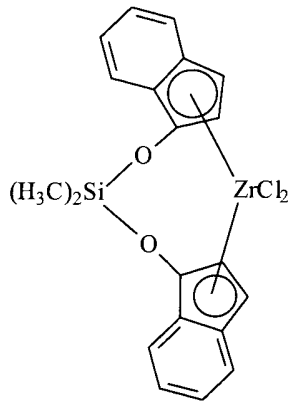


催化劑(C3)係(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-茛基-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上
依據US-A-2003/004286之教示製造。



10

催化劑(D1)係雙(二甲基二矽氧烷)(茛-1-基)鋇二氯化物，可得自 Sigma-Aldrich：



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

較佳地，前述方法係採用連續溶液方法，使用不能相互轉化之數種催化劑形成嵌段共聚物，特別是多嵌段共聚物，較佳係二或更多種單體(特別是乙烯及 C_{3-20} 烯烴或環烯烴，且最特別係乙烯及 C_{4-20} α -烯烴)之線性多嵌段共聚物。即，催化劑係於化學上不同。於連續溶液聚合反應條件下，此方法理想上係適於以高單體轉化率聚合單體混合物。於此等聚合反應條件下，與鏈生長相比，自鏈穿梭劑至催化

劑之穿梭變有利，且多嵌段共聚物(特別是線性多嵌段共聚物)以高效率形成。

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

本發明異種共聚物亦展現獨特之結晶化及分支分佈之關係。即，本發明異種共聚物於使用CRYSTAF及DSC測量之最高峰溫度(其係熔融熱之函數)間具有相對較大之差異，特別是與於相等整體密度之含有相同單體及單體含量之無規共聚物或聚合物之物理摻合物(諸如，高密度聚合物及較低密度共聚物之摻合物)相比時。認為本發明異種共聚物之獨特特徵係由於聚合物主幹內嵌段中之共單體之獨特分佈。特別地，本發明異種共聚物可包含交錯之具不同共單體含量之嵌段(包含均聚物嵌段)。本發明異種共聚物亦可

包含具不同密度或共單體含量之聚合物嵌段之數量及/或嵌段尺寸之分佈，其係Schultz-Flory型分佈。此外，本發明異種共聚物亦具有獨特之峰熔點及結晶溫度分佈，其實質上係與聚合物密度、模量及形態無關。於一較佳實施例，
5 聚合物之微結晶順序證明可與無規或嵌段共聚物可區別之特性球晶及薄片，即使於少於1.7或甚至少於1.5，降至少於1.3之PDI值時。

再者，本發明異種共聚物可使用影響嵌段程度或量之技術製造。即，每一聚合物嵌段或區段之共單體量及長度
10 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。此現象之一驚人益處係發現當嵌段度增加時，形成聚合物之光學性質、撕裂強度，及高溫回復性質被改良。特別地，當聚合物之平均嵌段數增加時，濁度減少，而清淅度、撕裂強度及高溫回復性質增
15 加。藉由選擇具有所欲鏈轉移能力(高穿梭速率具低鏈終結度)之穿梭劑及催化劑之組合，其它型式之聚合物終結可有效地被抑制。因此，極少(若有的話)之 β -氫化物去除於依據本發明實施例之乙烯/ α -烯烴共單體混合物之聚合反應中觀察到，且形成之結晶嵌段係高度(或實質上完全)之線
20 性，擁有極少或無長鏈分支。

具高結晶鏈端部之聚合物可依據本發明實施例選擇性地製造。於彈性體之應用，降低以非結晶性嵌段終結之聚合物相對量會降低結晶區域上之分子間稀釋作用。此結果可藉由選擇對氫或其它鏈終結劑具適當回應之鏈穿梭劑及

催化劑而獲得。特別地，若產生高結晶性聚合物之催化劑比造成產生較低結晶性聚合物區段(諸如，經由較高共單體併納，區域性錯誤，或無規立構聚合物之形成)之聚合物更易鏈終結(諸如，藉由使用氫)，高度結晶之聚合物區段會優先位於聚合物之終端部份。不僅形成之端基係結晶，而且於終結時，形成高結晶性聚合物之催化劑位置再次可用於重新起始聚合物形成。因此，起始形成之聚合物係另一高結晶性之聚合物區段。因此，形成之多嵌段共聚物之二端優先地係高結晶性。

- 10 用於本發明實施例之乙烯 α -烯烴異種共聚物較佳係乙烯與至少一 C_3 - C_{20} α -烯烴之異種共聚物。乙烯與 C_3 - C_{20} α -烯烴之共聚物係特別佳。異種共聚物可進一步包含 C_4 - C_{18} 二烯烴及/或烯基苯。用於與乙烯進行聚合反應之適當不飽和共單體包含，例如，乙烯不飽和單體、共軛或非
- 15 共軛之二烯、聚烯、烯基苯等。此等共單體之例子包含 C_3 - C_{20} α -烯烴，諸如，丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。1-丁烯及1-辛烯係特別佳。其它適合之單體包含苯乙烯、以鹵基或烷基取代之苯乙烯、乙烯基苯并環丁烷、1,4,-己二烯、
- 20 1,7-辛二烯，及環烷(例如，環戊烯、環己烯，及環辛烯)。

雖然乙烯/ α -烯烴異種共聚物係較佳聚合物，但其它之乙烯/烯烴聚合物亦可被使用。此間使用之烯烴係指具有至少一碳-碳雙鍵之以不飽和烴為主之化合物家族。依催化劑選擇而定，任何烯烴可用於本發明實施例。較佳地，適當

之烯烴係含有乙烯基不飽和之 C_3 - C_{20} 脂族及芳香族化合物，與環狀化合物，諸如，環丁烯、環戊烯、二環戊二烯，及降冰片烯，不受限地包含於5及6位置以 C_1 - C_{20} 烴基或環烴基取代之降冰片烯。亦包含者係此等烯烴之混合物，與此

5 等烯烴與 C_4 - C_{20} 二烯烴化合物之混合物。

烯烴單體之例子不受限地包含丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，及1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-
10 二甲基-1-庚烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基環己烷、降冰片二烯、亞乙基降冰片烯、環戊烯、環己烯、二環戊二烯、環辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯，不受限地包含1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，其它 C_4 - C_{20} α -烯烴等。於某些實施例， α -烯烴係丙烯、1-丁
15 烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，或其等之混合物。雖然任何含有乙烯基之烴可用於本發明實施例，但實際上之問題(諸如，單體可獲得性、成本，及使未反應單體方便地自形成聚合物移除之能力)於單體之分子量變太高時會變得更有問題。

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

包含C₄-C₂₀二烯，之共聚物可被製造。

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

一類可依據本發明實施例製造之所欲聚合物係乙烯、C₃-C₂₀ α -烯烴(特別是丙烯)及選擇性一或多種二烯單體之彈性體異種共聚物。用於本發明實施例之較佳 α -烯烴係以化學式CH₂=CHR*指示，其中，R*係1至12個碳原子之線性或分支之烷基。適合之 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於此項技藝一般係稱為EP或EPDM聚合物。用於製造此等聚合物(特別是多嵌段EPDM型聚合物)之適合二烯包含含有4
5 至20個碳原子之共軛或非共軛之直鏈或分支鏈狀、環狀，或多環狀之二烯。較佳之二烯包含1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亞乙基-2-降冰片烯、二環戊二烯、環己二烯，及5-亞丁基-2-降冰片烯。特別較佳之二烯係5-亞乙基-2-降冰片烯。

因為含有二烯之聚合物包含交替式之含有較大或較小
10 量之二烯(包含無)及 α -烯烴(包含無)之區段或嵌段，二烯及 α -烯烴之總量可被降低，且不會損失其後聚合物性質。即，因為二烯及 α -烯烴單體係優先被併納於聚合物之一型式嵌段內，而非均勻或隨機地併納於整個聚合物內，因此，可被更有效率地利用，且其後，聚合物之交聯密度可被較
15 佳地控制。此等可交聯彈性體及固化產物具有有利性質，包含較高之抗張強度及較佳之彈性回復。

於某些實施例，以二催化劑製造之併納不同共單體量之本發明異種共聚物具有95:5至5:95之藉此形成之嵌段重量比例。彈性體聚合物所欲地具有20至90%之乙烯含量，
20 0.1至10%之二烯含量，及10至80%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。進一步較佳地，多嵌段彈性體聚合物具有60至90%之乙烯含量，0.1至10%之二烯含量，及10至40%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。較佳之聚合物係高分子量聚合物，其具有10,000至約

2,500,000，較佳係20,000至500,000，更佳係20,000至350,000之重量平均分子量(Mw)，及少於3.5，更佳係少於3.0之多分散性，及1至250之幕尼(Mooney)黏度(ML (1+4) 125°C)。更佳地，此等聚合物具有65至75%之乙烯含量，0至6%之二
5 烯含量，及20至35%之 α -烯烴含量。

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

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

測試方法

於下列實施例，下列分析技術被使用：

用於樣品1-4及A-C之GPC方法

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

Symyx Rapid GPC系統被用以決定每一樣品之分子量數據。設定為2.0毫升/分鐘流速之Gilson 350泵被用以經由
10 呈串聯式置放且加熱至160°C之三個Plgel 10微米(μ m)混合式B 300mm x 7.5mm管柱，泵取作為移動相之以300 ppm Ionol安定化之以氮吹掃之1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000檢測器與設定為250°C之蒸發器、設定為165°C之噴霧器，及於60-80 psi (400-600 kPa)壓力設定為1.8 SLM之氮流
15 速使用。聚合物樣品加熱至160°C，且每一樣品使用處理液體之機械臂及加熱針注射至250 μ l迴路內。使用二切換式迴路及重疊注射之一系列分析聚合物樣品被使用。樣品數據被收集且使用Symyx Epoch™軟體分析。峰以手工積分且分子量資訊係以對聚苯乙烯標準物校正曲線未經校正地報
20 導。

標準CRYSTAF方法

分支分佈係藉由結晶化分析分級(CRYSTAF)使用可購得PolymerChar, Valencia, Spain之CRYSTAF 200單元決定。樣品溶於160°C之1,2,4三氯苯(0.66毫克/毫升)持續1小時，

且於95°C安定化45分鐘。以0.2°C/分鐘之冷卻速率，取樣溫度範圍係95至30°C。紅外線檢測器用於測量聚合物溶液濃度。累積之可溶性濃度係於溫度下降聚合物結晶時測量。累積分佈之分析衍化反映聚合物之短鏈分支分佈。

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

DSC標準方法(排除樣品1-4及A-C)

- 差式掃描量熱術結果係使用裝設RCS冷卻附件及自動取樣器之TAI Q1000型DSC決定。50毫升/分鐘之氮吹掃氣體
- 15 流被使用。樣品於壓製機內於約175°C壓成薄膜並熔融，然後，以空氣冷卻至室溫(25°C)。然後，3-10毫克之材料切成6mm直徑之碟狀物，準確地稱重，置於輕鋁鍋內(約50毫克)，然後，卷曲關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究。樣品快速加熱至180°C，且維持等溫3分鐘以移除任何先前
- 20 之熱歷史。然後，樣品以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-40°C，且於-40°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至150°C。冷卻及第二次加熱曲線被記錄。

DSC熔融峰係以相對於-30°C與熔融終結之間繪出之線性基線之熱流速(W/g)最大值測量。熔融熱係使用線性基

線以-30°C及熔融終結間之熔融曲線下之面積測量。

GPC方法(排除樣品1-4及A-C)

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

GPC管柱組之校正係以21個窄分子量分佈之聚苯乙烯標準物(分子量範圍係580至8,400,000，且係以6個“雞尾酒式”混合物配置，且個別分子量間具有至少10個分隔)實施。標準物係購自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。聚苯乙烯標準物對於等於或大於1,000,000之分子量係於50毫升溶劑內以0.025克製備，且對於少於1,000,000分子量係於50毫升溶劑內以0.05克製備。聚苯乙烯標準物係於80°C溶解，並溫和攪拌30分鐘。窄標準物混合物先操作，且為了減少最高分子量組份以使降解達最小。聚苯乙烯標準物之峰分子量使用下列方程式(如Williams及Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)所述)轉化成聚乙烯分子量：

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

聚乙烯等化分子量計算係使用Viscotek TriSEC軟體3.0版實施。

壓縮變定

壓縮變定係依據ASTM D 395測量。樣品係藉由堆疊3.2mm、2.0mm及0.25mm厚之25.4mm直徑之圓碟形物至達成12.7mm總厚度為止而製備。碟形物自以於下列條件下以熱壓機模造之12.7公分 x 12.7公分之壓模成型板材切割：

- 5 於190°C以0壓力持續3分鐘，其後於190°C以86 MPa持續2分鐘，其後以86 MPa之冷流水冷卻壓製機內部。

密度

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

10 撓曲/割線模量/貯存模量

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

光學性質

- 15 0.4mm厚之膜使用熱壓機(Carver #4095-4PR1001R型)壓模成型。丸粒被置於聚四氟乙烯片材之間，於55 psi(380 kPa)於190°C加熱3分鐘，其後於1.3 MPa進行3分鐘，然後，於2.6MPa進行3分鐘。然後，膜於壓製機內以1.3 MPa之流動冷水冷卻1分鐘。經壓模成型之膜被用於光學測量、抗張
- 20 行為、回復，及應力鬆弛。

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

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

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

機械性質-抗張，滯後性，撕裂

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

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

$$\text{回復\%} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

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

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

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

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

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

10 TMA

- 熱機械分析(透入溫度)係於30mm直徑 x 3.3mm厚之壓模成型碟狀物(於180°C及10 MPa模造壓力進行5分鐘，然後以空氣驟冷而形成)上進行。所用儀器係TMA 7，其係Perkin-Elmer之品牌。於此測試，具1.5mm半徑尖部之探針
15 (P/N N519-0416)係以1N力量施用至樣品碟形物表面。溫度係以5°C/分鐘自25°C上升。探針透入距離係以溫度之函數測量。實驗於探針已透入樣品內1mm時結束。

DMA

- 動態機械分析(DMA)係於壓模成型之碟狀物(其係於
20 熱壓製機內以180°C及10MPa壓力進行5分鐘，然後，於壓製機內以90°C/分鐘之水冷卻而形成)上測量。測試係使用裝設用於扭力測試之雙懸臂樑設備之ARES控制式應變流變計(TA Instruments)進行。

1.5mm之板材被壓製並切成32 x 12mm尺寸之條材。樣品二端部夾置於間隔10mm(夾持間隔 ΔL)之裝置間，且接受-100°C至200°C之連續溫度階段(每階段係5°C)。於每一溫度，扭力模量 G' 係以10拉德/秒(rad/s)之角度頻率測量，應變振幅維持於0.1%與4%之間，以確保扭矩係足夠且測量維持於線性系統。

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

熔融指數

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

15 ATREF

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

使結晶之聚合物樣品自管柱洗提出而產生。

¹³C NMR分析

樣品係藉由使約3克之四氯乙烷-d²/鄰二氯苯之50/50
 混合物添加至於10mm NMR管件內之0.4克樣品而製備。樣
 5 品係藉由使管件及其內容物加熱至150°C而溶解及均質
 化。數據係使用JEOL Eclipse™ 400MHz光譜計或Varian
 Unity Plus™ 400MHz光譜計(相對應於100.5 MHz之¹³C共
 振頻率)收集。數據使用每一數據檔案4000個瞬變且具有6
 秒脈衝重複延遲而獲得。為達成用於量化分析之最小信噪
 10 比，數個數據檔案被加在一起。光譜寬度係25,000 Hz，且
 最小檔案尺寸係32 K數據點。樣品於130°C以10mm寬譜帶
 探針分析。共單體併納係使用Randall三單元組方法(Randall,
 J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. 30 Phys., C29, 201-317
 (1989)，在此被全部併入以供參考之用)決定。

15 藉由TREF之聚合物分級

大尺度之TREE分級係藉由於160°C攪拌4小時使15-20
 克之聚合物溶於2公升1,2,4-三氯苯(TCB)而進行。聚合物溶
 液藉由15 psig(100 kPa)氮氣而迫使其至以30-40篩目
 (600-425 μm)球狀之技術品質之玻璃珠(可得自Potters
 20 Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)及不銹
 鋼，0.028”(0.7mm)直徑之切線丸粒(可得自Pellets, Inc. 63
 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)之60:40(v:v)
 混合物充填之3英吋 x 4英呎(7.6公分x12公分)鋼管柱。管柱
 浸漬於起始設定為160°C之熱控制油套管內。管柱先彈道式

冷卻至125°C，然後，以0.04°C/分鐘緩慢冷卻至20°C，且維持1小時。新的TCB係以約65毫升/分鐘引入，同時溫度係以0.167°C/分鐘增加。

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

熔融強度

熔融強度(MS)藉由使用裝設具約45度入口角度之2.1mm直徑之20:1模具之毛細流變計測量。樣品於190°C平衡10分鐘後，活塞以1英吋/分鐘(2.54公分/分鐘)之速度操作。標準測試溫度係190°C。樣品以2.4 mm/秒²之加速度單軸向地拉伸至位於模具下100mm之一組加速夾。所需之抗張力係以夾輓之導出速度之函數而記錄。測試期間達到之最大抗張力定義為熔融強度。於展現拉伸共振之聚合物熔融物之情況，拉伸共振開始前之抗張力被取得作為熔融強度。熔融強度係以厘牛頓(cN)記錄。

催化劑

“隔夜”一辭被使用時係指約16-18小時之時間，“室溫”

一辭係指 20-25 °C 之溫度，且”混合烷”一辭係指可自 ExxonMobil Chemical Company 之商品名為 Isopar E® 者之可購得的 C₆₋₉ 脂族烴之混合物。於此間之化合物名稱不與其結構代表式相合之情況，結構代表式將控制。所有金屬錯
5 合物之合成及所有篩選實驗之製備係於乾燥氮氛圍內使用乾燥箱技術進行。使用之所有溶劑係 HPLC 等級，且於使用前乾燥。

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。

10 催化劑(B1)之製備係以如下進行。

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

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

b) 製備 1,2-雙(3,5-二-第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋁二苯甲基

於 5 毫升甲苯內之(1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(605 毫克，2.2 毫莫耳)之溶液緩慢添加至於 50
20 毫升甲苯內之 Zr(CH₂Ph)₄(500 毫克，1.1 毫莫耳)之溶液。形成之暗黃色溶液攪拌 30 分鐘。溶液於減壓下移除，產生呈微紅棕色固體之所欲產物。

催化劑(B2)之製備係以如下進行。

a) 製備 (1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三

丁基)苯基)亞胺

2-甲基環己基胺(8.44毫升，64.0毫莫耳)溶於甲醇(90毫升)，且二-第三丁基水楊醛(10.00克，42.67毫莫耳)被添加。反應混合物攪拌3小時，然後，冷卻至-25°C持續12小時。

- 5 形成之黃色固體沈澱物藉由過濾收集，且以冷甲醇(2 x 15毫升)清洗，然後，於減壓下乾燥，產量係11.17克之黃色固體。¹H NMR與呈異構物混合物之所欲產物一致。

b)製備雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鋇二苯甲基

- 10 於200毫升甲苯內之(1-(2-甲基環己基)乙基(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(7.63克，23.2毫莫耳)之溶液緩慢添加至於600毫升甲苯內之Zr(CH₂Ph)₄(5.28克，11.6毫莫耳)之溶液。形成之暗黃色溶液於25°C攪拌1小時。溶液以680毫升甲苯進一步稀釋，產生具有0.00783M濃度之溶液。

- 15 共催化劑1 四(五氟苯基)硼酸鹽之甲基二(C₁₄₋₁₈烷基)銨鹽(其後稱為脂肪族伯胺硼酸鹽)之混合物，其係實質上如美國專利第5,919,9883號案之實施例2所揭示般，藉由長鏈三烷基胺(Armeen™M2HT，可得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl及Li[B(C₆F₅)₄]反應而製備。

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

穿梭劑 所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)、三乙基鋁(SA6)、異丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)(SA7)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)(SA8)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、雙(正十八烷基)異丁基鋁(SA10)、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)(SA11)、正辛基鋁雙(2,6-二-第三丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯胺)(SA13)、乙基鋁雙(第三丁基二甲基矽氧化物)(SA14)、乙基鋁二(雙(三甲基矽烷基)醯胺)(SA15)、乙基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA16)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA17)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物)(SA18)、乙基鋁(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19), 及乙基鋁(第三丁基氧化物)(SA20)。

實施例1-4，比較例A-C

一般之高物料通過量之平行聚合反應條件

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

- 單體氣體及驟減氣體直接以管線送入PPR單元內，且藉由自動閥控制。液體試劑以機械臂藉由注射器添加至每一反應器單元，且貯存器溶劑係混合烷。添加順序係混合烷溶劑(4毫升)、乙烯、1-辛烯共單體(1毫升)、共催化劑1或共催化劑1/MMAO混合物、穿梭劑，及催化劑或催化劑混合物。
- 當共催化劑1及MMAO之混合物或二催化劑之混合物被使用時，試劑係於添加至反應器前立即於小玻璃瓶內預混合。當試劑於實驗中省略時，上述添加順序其它係被維持。聚合反應進行約1-2分鐘，至預定之乙烯消耗達成為止。以
- 10 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，且此重量與容器重量間之差產生聚合物淨產量。結果係包含於第1表。於第1表及此申請案之其它處，比較化合物係以星號(*)表示。
- 15 實施例1-4證明藉由本發明合成線性嵌段共聚物，其係由形成極窄之MWD證實，當DEZ存在時基本上係單峰共聚物，且缺乏DEZ時係雙峰寬分子量分佈之產物(個別製備之聚合物之混合物)。由於催化劑(A1)已知併納比催化劑(B1)更多之辛烯，本發明之形成共聚物之不同嵌段或區段係可
- 20 以分支或密度為基礎而區別。

第1表

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

¹ 每1000個碳之C₆或更高鏈之含量

² 雙峰分子量分佈

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

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

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

- 15 實施例2之聚合物之DSC曲線顯示具109.7°C熔點(T_m)之峰，且具214.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於46.2°C顯示數高峰，且具有57.0%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係63.5°C。

- 20 實施例3之聚合物之DSC曲線顯示具120.7°C熔點(T_m)之峰，且具160.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於66.1°C顯示數高峰，且具有71.8%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係54.6°C。

實施例4之聚合物之DSC曲線顯示具104.5°C熔點(T_m)之峰，且具170.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

30°C 顯示數高峰，且具有18.2%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係74.5°C。

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

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

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

連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之電腦控制之高壓釜反應器進行。純化之混合烷溶液(Isopar™ E，可得自ExxonMobil Chemical Company)、2.70磅/小時(1.22公斤/小時)之乙烯、1-辛烯及氫(若使用)供應至裝設用於溫度控制之套管及內部熱偶之3.8公升反應器。至反應器之溶劑供料藉由質流控制器測量。變速隔膜泵控制至反應器之溶劑流速及壓力。於泵排放時，側流被取得以提供用於催化劑及

- 共催化劑1注射管線及反應器攪拌器之沖洗流。此等流動係藉由Micro-Motion質流計測量，且藉由控制閥或藉由手工調整針閥而測量。剩餘溶劑與1-辛烯、乙烯，及氫(若被使用)混合，且供應至反應器。質流控制器被用使氫於需要時遞
- 5 送至反應器。於進入反應器前，溶劑/單體溶液之溫度藉由使用熱交換器控制。此液流進入反應器底部。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑沖洗溶劑混合並引入反應器底部。反應器於500 psig(3.45 Mpa)以全液體操作，並劇烈攪拌。產品經由反應器頂部之出口管線移除。
- 10 反應器之所有出口管線係以水蒸氣示蹤且被隔絕。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起添加少量的水至出口管線且使混合物通過靜式混合物而停止。然後，產物流於脫揮發前通過熱交換器而加熱。聚合物產物藉由使用脫揮發擠塑器及水冷式粒化器擠塑而回收。方法細節及結
- 15 果係包含於第2表。選擇之聚合物性質係於第3表提供。

第2表 用於製造示例聚合物之處理細節

範 例	C ₆ H ₆ 公升/ 小時	溶劑 公升/ 小時	H ₂ scm ¹	T °C	催化劑 Al ² ppm	催化劑 流速 公升/小時	催化劑 B ₂ ³ ppm	B ₂ 流速 公升/小時	DEZ 濃度 %	DEZ流速 公升/小時	共催化 劑濃度 ppm	共催化 劑流速 公升/小時	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合物產 率 ⁵ 公升/小時	轉化率 % ⁶	固體 %	E _{ff} ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	"	-	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	-	-	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

*比較例，非本發明實施例

1 標準 公分/分鐘

2 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)噻胺基](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-噻胺基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二苯基

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百分率

7 效率，公升聚合物/克M，M=g Hf + g Zr

第3表 例示聚合物的性質

範例	密度 (克/公分 ³)	I_0	$I_0^{1/2}$	Mw (克/莫耳)	Mn (克/莫耳)	V ₀ /Mn	溶解熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{max} (°C)	T _m -T _{max} (°C)	CRYSTAL 百分比 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.3	12.5	137,300	9,900	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	104,600	53,200	2.0	55	120	101	44	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	102,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.5	6.8	120,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	129,600	28,700	4.5	74	123	104	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	113,100	58,300	1.9	54	115	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	50.2	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	12.2	101,500	53,100	1.8	40	113	80	30	53	91
13	0.8718	0.7	4.4	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	51	8
14	0.9116	2.6	15.6	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	70,000	32,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.1	20.3	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	43	88

形成之聚合物如先前實施例般以DSC及ATREF測試。

結果如下：

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

實施例6之聚合物之DSC曲線顯示具115.2°C熔點(T_m)之峰，且具60.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
10 44.2°C顯示數高峰，且具有62.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係71.0°C。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

物理性質測試

- 5 聚合物樣品被評估諸如耐高溫性質(以TMA溫度測試證實)、丸粒黏著強度、高溫回復性、高溫壓縮變定及貯存模量比例($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)之物理性質。數種可購得之產品被包含於此測試：比較例G*係實質上線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®，可得自陶氏化學公司)，比較例H*
- 10 係彈性體之實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®EG8100，可得自陶氏化學公司)，比較例I係實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®PL1840，可得自陶氏化學公司)，比較例J係氫化之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯之三嵌段共聚物(KRATON™G1652，可得自KRATON
- 15 Polymers)，比較例K係熱塑性硫化橡膠(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 透入(°C)	丸粒黏著強度 磅/英呎 ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300%應變回復 (80°C)(%)	壓縮變定 (70°C)(%)
D*	51	-	9	失敗	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失敗	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失敗	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463(22.2)	89	失敗	100
H*	70	213(10.2)	29	失敗	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失敗	100
K*	152	-	3	-	40

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

相似地，第4表顯示對於本發明聚合物之6或更少之低(良好)的貯存模量比例， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，而物理摻合

物(比較例F)具有9之貯存模量比例，相似密度之無規乙烯/辛烯共聚物(比較例G)具有大於(89)數值等級之貯存模量比例。所欲地，聚合物之貯存模量比例係儘可能接近1。此等聚合物係相對較不受溫度影響，且自此等聚合物製得之製造物件可於廣溫度範圍有用地使用。此低貯存模量比例及與溫度無關之特徵於彈性體應用係特別有用，諸如，於壓敏性黏著組成物。

第4表之數據亦證明本發明之聚合物擁有改良之丸粒黏著強度。特別地，實施例5具有0 Ma之丸粒黏著強度，意指與顯示相當大黏著之比較例F及G相比，其於測試條件下自由流動。黏著強度係重要的，因為具有大黏著強度之聚合物之散裝運送可造成產品於貯存或運送時結塊或黏結在一起，造成差的處理性質。

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

第5表 周圍溫度機械性質

範例	撓曲模量 (MPa)	抗張模量 (MPa)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	斷裂延伸 (%)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	體積 損失(mm ³)	抗張強度 (MPa)	切口21℃之 100%應變 回覆(%)	21℃之 300%應變 回覆(%)	150%應變 之回覆力(kPa)	應變21℃之 壓縮變定 (%)	壓50%應變 之應力鬆弛
D*	12	5	-	-	1074	10	-	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	1029	31	-	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	824	12	-	-	-	-	-	-	-	-
G*	30	24	14	951	1116	16	-	93	339	78	65	400	42	-
H*	33	29	-	-	938	14	-	48	-	87	74	790	14	-
I*	7	44	15	846	854	14	-	-	-	-	75	861	13	33
J*	41	35	13	785	810	14	-	39	-	82	73	810	20	-
K*	43	38	-	-	823	12	-	45	461	82	74	760	22	-
L*	23	23	-	-	902	14	-	-	-	-	-	-	25	-
M*	30	26	-	-	1090	16	-	-	-	86	75	860	12	-
N*	12	17	12	961	931	13	-	-	976	89	66	510	14	30
O*	16	14	-	-	814	13	-	-	1247	91	75	700	17	-
P*	212	160	-	-	857	29	-	-	691	91	-	-	21	-
Q*	18	14	12	1127	1573	10	-	-	2074	89	83	770	14	-
R*	23	20	-	-	968	12	-	-	-	88	83	1040	13	-
S*	20	18	-	-	1252	13	-	-	1274	13	83	920	4	-
T*	323	239	-	-	808	30	-	-	-	-	-	-	-	-
U*	706	483	-	-	871	36	-	-	-	-	-	-	-	-
V*	15	15	-	-	1000	17	-	-	-	-	-	-	-	-
W*	16	15	-	-	829	15	-	-	746	86	53	110	27	50
X*	210	147	-	-	697	29	-	-	569	87	60	380	23	-
Y*	-	-	-	-	609	32	-	-	-	-	-	-	-	-
Z*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93	96	1900	25	-
AA*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

於51公分/分鐘測試
於38℃測量12小時

第5表顯示新穎聚合物與各種比較聚合物於周圍溫度時之機械性質結果。可看出本發明聚合物於依據ISO 4649測試時具有良好耐磨性，一般係顯示少於約90 mm³，較佳係少於約80mm³，且特別是少於約50mm³之體積損失。於此

5 測試，較高數值表示較高體積損失，且因而係較低耐磨性。

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

10 第5表亦顯示本發明聚合物具有比某些比較樣品更佳之於150%應變時之回縮應力(由更高之回縮應力值證明)。比較例F、G及H具有400 kPa或更少之於150%應變時之回縮應力值，而本發明聚合物具有500 kPa(實施例11)至高達約1100 kPa(實施例17)之於150%應變時之回縮應力值。具有高

15 於150%回縮應力值之聚合物係相當有用於彈性應用，諸如，彈性纖維及織物，特別是非機織之織物。其它應用包含尿片、衛生用品，及醫療用衣物之束腰帶應用，諸如，垂懸帶及彈性帶。

第5表亦顯示，例如，比較例G相比較，本發明聚合物

20 之應力鬆弛(於50%應變)亦被改良(更少)。較低之應力鬆弛意指聚合物於體溫時長時間維持彈性係所欲之諸如尿片及其它衣物之應用較佳地維持其彈力。

光學測試

第6表 聚合物光學性質

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

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

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

10

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

- 然後，注以350毫升己烷之第二個乾淨圓底燒瓶與萃取器連接。己烷被加熱迴流並攪拌，且於己烷第一次被注意到冷凝至套管內後於迴流維持24小時。然後，停止加熱，
- 10 並使燒瓶冷卻。萃取器內剩餘之任何己烷轉移回到燒瓶。己烷藉由於周圍溫度時於真空下蒸發而移除，且燒瓶內剩餘之任何殘質使用連續之己烷清洗而轉移至經稱重之瓶內。燒瓶內之己烷藉由氮氣吹掃而蒸發，且殘質於40°C時真空乾燥隔夜。
- 15 萃取後留於套管內之聚合物樣品自套管轉移至經稱重之瓶內，且於40°C真空乾燥隔夜。結果包含於第7表。

第7表

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

¹ 藉由¹³C NMR決定

另外之聚合物實施例19 A-F，連續溶液聚合反應，催化劑

20 A1/B2+DEZ

對於實施例19A-I

連續溶液聚合反應係於電腦控制之充份混合反應器內

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

對於實施例19J

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

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

方法細節及結果係包含於第8表。選擇之聚合物性質係於第9A-C表提供。

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

第8表 聚合反應條件

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

標準 公分³/分鐘² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)醯胺基)(2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烴]鈦二甲基³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯胺基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鈦二甲基⁴ 藉由質量平衡計算之最終產物內之ppm⁵ 聚合速率⁶ 反應器內之乙烷轉化重量百分率⁷ 效率，公斤聚合物/克M，M=g Hf + g Z

第9A表 聚合物物理性質

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

第9B表 壓縮模製膜之聚合物物理性質

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

第9C表 例示聚合物之平均嵌段指數！

範例	Zn/C_2	平均BI
聚合物F	0	0
聚合物8	0.56	0.59
聚合物19a	1.3	0.62
聚合物5	2.4	0.52
聚合物19b	0.56	0.54
聚合物19h	3.15	0.59

有關於此段揭
算其內容
各物被全併入
種，2006年3月
聚合物之嵌段
指數申請，以
額外資訊揭示
美國專利申請
案第11/376,835
號案，發明名
稱“乙烯/ α -
烯煙嵌

2. $\text{Zn}/\text{C}_2^*1000=(\text{Zn 供料速率}/\text{Zn 之 Mw})/(\text{總乙二烯聚合反應量, 且 } \text{C}_2^* \text{係指 } (\text{DEZ}) \text{ 中之鋅量, 且 } \text{C}_2^* \text{係指聚合反應中使用之乙二烯量})$ 。請注意。

實施例20及21

實施例20及21之乙烯/ α -烯烴異種共聚物係以與上述之實施例19A-I實質上相似之方式及如下第11表所示之聚合反應條件製造。聚合物展現第10表所示之性質。第10表亦

5 顯示聚合物之任何添加劑。

第10表 - 實施例20-21之性質及添加劑

	實施例 20		實施例 21	
密度(g/cc)	0.8800		0.8800	
MI	1.3		1.3	
添加劑	去離子水	100	去離子水	75
	Irgafos 168	1000	Irgafos 168	1000
	Irganox		Irganox	
	1076	250	1076	250
	Irganox		Irganox	
	1010	200	1010	200
	Chimmasorb		Chimmasorb	
	2020	100	2020	100
硬區段分裂 (重量%)	35%		35%	

Irganox 1010係四甲撐基(3,5-二第三丁基-4-羥基氮化肉桂酸酯)甲烷。Irganox 1076係十八烷基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯。Irgafos 168係三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸鹽。Chimmasorb 2020係具有2,3,6-三氯-1,3,5-三嗪

10 之1,6-己二胺，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-聚合物，與N-丁基-1-丁胺及N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺之反應產物。

第 11 表 - 實施例 20-21 之聚合反應條件

實施 例	C ₂ H ₄ 磅/小 時	C ₂ H ₆ 磅/小 時	溶劑 磅/小 時	H ₂ scm l	T °C	CaAl		CaBz		DEZ		Cocx1		Cocx2		聚合 物 之 Zn ⁶ ppm	聚合 速 率 ⁵ 磅/小 時	轉化 率 ⁶ 重量 %	聚合 物 重量 %
						CaAl ¹ 濃度 ppm	CaAl ² 流速 磅/小 時	CaBz ³ 濃度 ppm	CaBz ⁴ 流速 磅/小 時	DEZ 濃度 重量%	DEZ 流速 磅/小 時	Cocx1 濃度 ppm	Cocx1 流速 磅/小 時	Cocx2 濃度 ppm	Cocx2 流速 磅/小 時				
20	1307	19617	71268	1767	120	49998	1.06	29889	0.57	4809423	0.48	563436	1.24	40245	0.478	131	177	8925	1694
21	13213	19922	70823	1572	120	4624	1.71	29889	0.6	499847	0.47	57064	1.61	28914	1.36	129	183	8923	1752
																			25204
																			18811

* 比較例，非本發明實施例

1 標準公分³/分鐘2 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(*o*-羧-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鎂二甲基

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

4 ppm，最終產物內之鎂，以質量平衡計算

5 聚合物生產速率

6 重量%，反應器內之乙烯轉化率

7 效率，公斤聚合物/g M，其中，M = g Hf + g Z

適於織物之本發明纖維

本發明係有關於一般係適於，例如，紡織物件(諸如，襯衫、褲子、襪子、泳衣等)之纖維及織物。織物可以任何方式製造，但典型上係機織或針織。本發明之機織織物一般特徵係在於依據ASTM D3107測量之至少約10%之拉伸，而本發明之針織織物一般特徵在於依據ASTM D2594測量之至少約30%之拉伸。

織物一般係包含一或多種彈性纖維，其中，彈性纖維包含至少一乙烯烯烴嵌段聚合物及至少一適合交聯劑之反應產物。於此使用時，“交聯劑”係使一或多者(較佳係多數)之纖維交聯之任何手段。因此，交聯劑可為化學化合物，但並不需如此。交聯劑於此使用時亦包含電子束照射、 β 照射、 γ 照射、電暈照射、矽烷、過氧化物、烯丙基化合物，及UV輻射，且具有或不具有交聯催化劑。美國專利第6,803,014及6,667,351號案揭示可用於本發明實施例之電子束照射方法。典型上，足夠之纖維係以使織物能被染色之量被交聯。此量係依使用之特定聚合物及所欲性質而定。但是，於某些實施例，交聯聚合物之百分率係至少約5%(較佳係至少約10，更佳係至少約15重量%)至約至多75(較佳係至多65，較佳係至多約50%，更佳係至多約40%，其係藉由依據實施例32所述之方法形成之凝膠之重量百分率測量。

纖維典型上具有依據ASTM D2653-01(第一長絲斷裂測試之延伸率)之大於約200%，較佳係大於約210%，較佳係大於約220%，較佳係大於約230%，較佳係大於約240%，

較佳係大於約250%，較佳係大於約260%，較佳係大於約270%，較佳係大於約280%，且可高達600%之長絲斷裂延伸率。本發明纖維之進一步特徵在於具有(1) 大於或等於約1.5，較佳係大於或等於約1.6，較佳係大於或等於約1.7，
5 較佳係大於或等於約1.8，較佳係大於或等於約1.9，較佳係大於或等於約2.0，較佳係大於或等於約2.1，較佳係大於或等於約2.2，較佳係大於或等於約2.3，較佳係大於或等於約2.4，且可高達4之200%延伸率之載荷/100%延伸率之載荷之比例，其係依據ASTM D2731-01(以成品纖維型式於特定延
10 伸率之施力下)。

聚烯烴可選自任何適合之乙烯烯烴嵌段聚合物。特別較佳之烯烴嵌段聚合物係乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，乙烯/ α -烯烴異種共聚物於交聯前具有下列特性之一或多者：

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

(2)當使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之至少一分子分級物，特徵在於此分級物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數；

20 (3)約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔點(T_m ，以°C計)，及密度(d ，以克/立方公分計)，其中， T_m 及 d 之數值係相對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2 ; \text{ 或}$$

(4)約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(ΔH ，

J/g)，及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量(ΔT ， $^{\circ}\text{C}$)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係

$$5 \quad \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

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

其中，CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF溫度係 30°C ；或

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

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

- 15 (6)使用TREF分級時於 40°C 與 130°C 間洗提之分子分級物，特徵在於此分級物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分級物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔
- 20 融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；

(7)於 25°C 時之貯存模量， $G'(25^{\circ}\text{C})$ ，及 100°C 時之貯存模量， $G'(100^{\circ}\text{C})$ ，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 對 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1之範圍。

纖維可製成依所欲應用而定之任何所欲之尺寸及截面

形狀。對於許多應用，約圓形之截面由於其降低之摩擦力而係所欲的。但是，其它形狀(諸如，三葉形，或平(即，“帶”狀)形狀)亦可使用。丹尼數係一紡織用辭，其定為每9000公尺纖維長度之纖維克數。較佳之丹尼尺寸係依織物形狀及所欲應用而定。典型上，針織織物包含具有至少約1(較佳係至少約20，較佳係至少約50)至至多約180(較佳係至多約150，較佳係至多約100丹尼數，較佳係至多約80丹尼數)之丹尼數之主要纖維。另一方面，機織織物可包含具有比針織更大之丹尼數且可最高達3000之丹尼數之主要纖維。

10 依應用而定，纖維可採用任何適合形式，包含短纖維或結合劑纖維。典型例子可包含單組份纖維、雙組份纖維、熔噴纖維、熔紡纖維，或紡黏纖維。於雙組份纖維之情況，可具有皮芯式結構；海島式結構；並列式結構；基質原纖式結構；或區段派式結構。有利地，傳統之形成纖維之方法可用以製造前述纖維。此等方法包含，例如，於美國專利第4,340,563;4,663,220;4,668,566;4,322,027;及4,413,110號案中描述者。

15

依其組成而定，纖維可被製成與其它纖維相同或更佳地促進加工處理及自捲筒退捲。一般之纖維當呈圓形截面時由於其基本聚合物之過度應力鬆弛而經常係不能提供令人滿意之退捲性能。此應力鬆弛係與捲筒之老化度成比例，且造成位於捲筒表面之長絲失去表面上之夾持，變成鬆的長絲線股。其後，當含有傳統纖維之此一捲筒置於正饋線捲(即，Memminger-IRO)上且開始旋轉至產業速度

20

(即，100至300轉/分)，鬆弛之纖維被拋至捲筒表面之側邊，且最後係捲筒端緣掉落。此故障被稱為脫軌，其係表示傳統纖維自捲裝物之肩部或端緣滑落之趨勢，其中斷退捲程序且最終造成機械停止。此間所述之纖維可展現與傳統纖維相同或顯著較少程度之脫軌。此一般能有更大之生產量。

此間所述纖維之另一優點係諸如織物疵點或彈性長絲或纖維斷裂之缺失與傳統織物相比係相等或降低。即，使用此間所述之纖維可降低纖維片段於針床上累積—當聚合物殘質與針表面黏著時於圓形針織機經常發生之問題。因此，此等纖維會降低當纖維於圓形針織機上被製成，例如，織物時由殘質造成之相對應織物破裂。

另一優點係纖維可於圓形機器針織，其間，使長絲自捲筒一路地趨向針之彈性導紗器係固定，諸如，陶瓷或金屬梭眼。相反地，某些傳統之彈性烯烴絛維需使此等導紗器以旋轉元件(諸如，滑輪)製成以便當機器零件(諸如，梭眼)被加熱時使摩擦力達最小，如此使機器之停止或長絲斷裂於圓形針織方法期間可被避免。即，與機器之導紗元件之磨擦力係藉由使用本發明纖維而降低。有關於圓針織之進一步資訊係於，例如，Bamberg Meisenbach之“Circular Knitting: Technology Process, Structures, Yarns, Quality ”, 1995(在此被全部併入以供參考之用)中發現。

用於此纖維之乙烯/ α -烯烴異種共聚物可具有任何密度，但一般係至少約0.85，且較佳係至少約0.865 g/cm³(ASTM D 792)。相對應地，密度一般係少於約0.93，較佳係少於約0.92

g/cm³(ASTM D 792)。纖維之乙烯/ α -烯烴異種共聚物之特徵在於約0.1至約10克/10分鐘之未交聯熔融指數(ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤)。若交聯係所欲時，則交聯聚合物之百分率一般係至少10%(較佳係至少約20，更佳係至少約25重量%)至至多90(較佳係至多約75)，其係藉由形成凝膠之重量百分率測量。

本發明纖維之特徵亦可在於至少約1.2 Mpa(較佳係至少約4 Mpa，更佳係至少約7 Mpa，更佳係至少約9 Mpa，更佳係至少約11 Mpa，且更佳係至少約12.5 Mpa)之85°C貯存模量。纖維之該貯存模量係藉由動態機械-熱光譜術(DMS)(例如，於抗張模式操作之Rheometrics RSA-2測量。個別之交聯纖維係先集束成具有約2000至約3000之總丹尼數之纖維束。DMS係設定為25°C至200°C之溫度範圍，3°C/分鐘，且不同溫度之貯存模量被監測及記錄。使用之測試頻率係6.28拉德/秒及0.05%應變。計量長度係約10 mm。

本發明之纖維亦能被熱變定，即，拉伸至所欲寬度，其於包含該纖維之彈性織物自，例如，拉幅機釋放時被維持。本發明纖維於約200°C之熱變定溫度之熱變定效率(例如，於下之實施例26-28所述)有利地係大於約60%，較佳係大於約75%，更佳係大於約85%，更佳係大於約87%，且更佳係大於約88%，更佳係大於約90%或更多。此因為如下更詳細解釋般而係有利，此纖維之織物之驚人及不可預期之尺寸安定性被達成。

添加劑

抗氧化劑(例如，由Ciba Geigy Corp.製造之IRGAFOS® 168、IRGANOX® 1010、IRGANOX® 3790，及CHIMASSORB® 944)可添加至乙烯聚合物以防護成型或製造操作期間之破壞降解及/或較佳地控制接枝或交聯程度
5 (即，抑制過度膠凝)。加工用添加劑(例如，硬脂酸鈣、水、氟聚合物等)亦可用於諸如鈍化殘餘催化劑及/或改良加工處理性之目的。TINUVIN® 770(得自Ciba-Geigy)可作為光安定劑。

共聚物可具填料或不具填料。若具填料，則存在之填
10 料量不應超過會不利影響高溫時之耐熱性或彈性之量。若存在，典型上填料量係0.01與80重量%之間，其係以共聚物總重量(或若共聚物及一或多種其它聚合物之摻合物，則係此摻合物之總重量)為基準計。代表性之填料包含高嶺黏土、氫氧化鎂、氧化鋅、矽石，及碳酸鈣。於填料存在之
15 一較佳實施例，填料係以避免或減緩填料可能干擾交聯反應之趨勢之材料塗覆。硬脂酸係此一填料塗覆物之例子。

為降低纖維之摩擦係數，各種紡絲整理組成物可被使用，諸如，分散於紡織油之金屬皂(見，例如，美國專利第3,039,895號案或美國專利第6,652,599號案)、於基礎油內之
20 表面活性劑(見，例如，美國公告第2003/0024052號案)及聚烷基矽氧烷(見，例如，美國專利第3,296,063號案或美國專利第4,999,120號案)。美國專利申請案第10/933,721號案(以US20050142360公告)揭示亦可被使用之紡絲整理組成物。

織物

本發明係有關於包含烯烴嵌段聚合物之纖維之改良式紡織物件。為了本發明目的，“紡織物件”包含織物與物件(即，自此織物(包含，例如，需著色之布料及其它物項)製成之衣物)。針織係意指藉由手，針織針，或於機器上呈一系列連接線圈之相互繞捲之紗或線。本發明可應用於任何型式之針織，包含，例如，經或緯針織、平針織，及圓針織。特別較佳之經針織包含翠可特(tricot)及拉舍爾(raschel)，而較佳之緯針織包含圓形、平，及無縫。但是，本發明於用於其間圓形針被使用之圓針織(即，圓形針織)係特別有利。本發明亦可應用於任何型式之機織織物。

本發明之織物較佳係包含一或多種彈性纖維，其中，彈性纖維包含至少一乙烯烯烴嵌段聚合物及至少一交聯劑之反應產物，其中，乙烯烯烴嵌段聚合物係乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，乙烯/ α -烯烴異種共聚物於交聯前具有下列特徵之一或多者：

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

(2)當使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之至少一分子分級物，特徵在於此分級物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數；

(3)約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔點(T_m ，以°C計)，及密度(d ，以克/立方公分計)，其中， T_m 及 d 之數值係相對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2 ; \text{ 或}$$

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

5 對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

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

其中，CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF

10 溫度係 30°C ；或

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

15 $\text{Re} > 1481 - 1629(d)$ ；或

(6)使用TREF分級時於 40°C 與 130°C 間洗提之分子分級物，特徵在於此分級物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分級物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；

(7)於 25°C 時之貯存模量， $G'(25^{\circ}\text{C})$ ，及 100°C 時之貯存模量， $G'(100^{\circ}\text{C})$ ，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 對 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1之範圍。

不同於包含其它彈性纖維之織物，本發明織物可接受連續洗滌方法。基本聚合物具有高於100°C熔點(ASTMD276-00a，於任何交聯前測量)之彈性烯烴纖維之應用能使連續洗滌方法於高於30(較佳係高於50，更佳係高於5 70)°C之溫度實施大部份(較佳係主要部份)之連續洗滌方法，而不會對織物造成過早之熱變定作用。避免過早熱變定於洗滌方法被用於原色織物時係所欲的，其於針織/機織後一般遭受極少或無鬆弛，因此擁有於完成產品中非所欲之尺寸。若任何量之尺寸變定於洗滌期間發生，形成之織物會於延伸位置具有其長度方向之尺寸變定，其最終造成完成織物其後於長度方向對熱滾筒乾燥具有低拉伸及/或差的尺寸安定性。

織物內聚合物之量係依聚合物、應用及所欲性質而定。織物典型上包含至少約1(較佳係至少約2，較佳係至少約5，較佳係至少約7)重量%之乙烯/ α -烯烴異種共聚物。織物典型上包含少於約50(較佳係少於約40，較佳係少於約30，較佳係少於約20，更佳係少於約10)重量%之乙烯/ α -烯烴異種共聚物。乙烯/ α -烯烴異種共聚物可為纖維型式，且可與另外適合之聚合物(例如，聚烯烴，諸如，無規乙烯共聚物、HDPE、LLDPE、LDPE、ULDPE、聚丙烯均聚物、20 共聚物、塑性體及彈性體、拉斯托(lastol)、聚醯胺等)摻合。

織物一般包含另外材料，一般係硬纖維，諸如，短纖維或長絲，每一者可為天然或合成。該硬纖維可選自諸如棉、絲、亞麻、竹、羊毛、天絲(Tencel)、黏膠、玉米、再

生玉米、PLA、乳蛋白、黃豆、海藻、PES、PTT、PA、聚丙烯、聚酯、芳綸、對-芳綸，及其等之摻合物之項目。織物可包含其它材料，諸如，人造絲、耐綸、黏膠、聚酯(諸如，微纖維聚酯)、聚醯胺、聚丙烯、纖維素、棉、亞麻、

5 苧麻、大麻、羊毛、絲、亞麻、竹、天絲、毛海、其它天然纖維、其它合成纖維，及其等之混合物。一般，其它材料包含織物之主要部份。一般較佳係非彈性纖維之材料包含織物之至少約50(較佳係至少約60，較佳係至少約70，較佳係至少約80，有時係高達90-95)重量%。

- 10 乙烯/ α -烯烴異種共聚物、其它材料，或二者可呈纖維型式。較佳尺寸包含至少約1(較佳係至少約20，較佳係至少約50)丹尼數至至多約180(較佳係至多約150，較佳係至多約100，較佳係至多約80)丹尼數。

- 特別較佳之圓針織織物包含呈纖維型式之乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其含量係織物之約5至約20%(以重量計)。特別較佳之經針織織物包含呈纖維型式之乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其含量係織物之約10至約30%(以重量計)。一般，此經針織及圓針織之織物亦包含聚酯或微纖維聚酯。
- 15

- 織物(特別是針織織物)一般於水平方向、垂直方向，或
- 20 二者係具有少於約5(較佳係少於4，較佳係少於3，較佳係少於2，較佳係少於1，較佳係少於0.5，較佳係少於0.25)%之清洗後收縮率(依據AATCC 135)。更特別地，織物(熱變定後)一般於長度方向、寬度方向或二者係具有約-10%至約+10%，-7%至約+7%，較佳係-5%至約+5%，較佳係約-3%

至約+3%，較佳係-2%至約+2%，更佳係-1%至約+1%之尺寸安定性(依據AATCC135 IVAi)。此外，織物一般係具有比具有較高交聯量之可相比擬之彈性纖維織物更少之清洗後收縮(依據AATCC 135 IVAi)。

5 針織織物若有的話可藉由控制乙烯/ α -烯烴異種共聚物及其它材料之型式及量而製成於二方向拉伸。針織織物有時特徵在於至少約30%之拉伸(依據ASTM D2594測量)。相似地，織物可製成使長度及寬度方向之成長係少於約7(較佳係少於約5，較佳係少於約4，較佳係少於約3，較佳係少於約2，較佳係少於約1)至小至0.5%(依據ASTM D 2594)。使用相同測試(ASTM D 2594)，60秒之長度方向成長可少於約15(較佳係少於約12，較佳係少於約10，較佳係少於約8%)。相對應地，使用相同測試(ASTM D 2594)，60秒之寬度方向成長可少於約20(較佳係少於約18，較佳係少於約16，較佳係少於約13%)。關於ASTM D 2594之60分鐘測試，寬度方向之成長可少於約10(較佳係少於約9，較佳係少於約8，較佳係少於約6)%，而60分鐘之長度方向成長可少於約8(較佳係少於約7，較佳係少於約6，較佳係少於約5)%。上述之較低成長使本發明之織物於從少於約180(較佳係少於約170，較佳係少於約160，較佳係少於約150°C)之溫度熱變定，而仍控制尺寸。與針織織物相反，機織織物特徵可在於至少約10%之拉伸(依據ASTM D3107測量)。

本發明之織物一般係有利地展現約-5%至約+5%之尺寸安定性(依據AATCC 135，於40°C之12分鐘機器清洗)。此

外，織物特徵可在於至少約56(較佳係至少約58，較佳係至少約61，更佳係至少約64)之長度方向延伸率(藉由M&S15A測量)。此外，織物有時特徵可在於約-7.5%至約+7.5%間之尺寸安定性(藉由ISO5077:1984(41°C清洗及70°C之1小時滾筒乾燥)測量)，且較佳係約-5.5%至約+5.5%間之長度方向尺寸安定性(藉由ISO5077:1984(41°C清洗及70°C之1小時滾筒乾燥)測量)。此外，織物一般係展現少於0.5(較佳係少於0.4，較佳係少於0.35，較佳係少於0.3，較佳係少於0.25，較佳係少於0.2，較佳係少於0.15，較佳係少於0.1，較佳係少於0.05)之成長對拉伸之比例。

有利地，本發明之針織織物可於無大量破裂且使用包含網眼供料器系統、滑輪系統，或其等之組合之針織機製造。因此，具有改良之模製性且具有可接受之尺寸安定性(長度方向及寬度方向)、可接受之成長及收縮、於低溫之熱變定且控制尺寸之能力、低水份回收之圓針織拉伸織物可於無顯著破裂，以高生產量，且於廣泛之各種圓針織機無脫軌地製造。

染色

本發明之織物若有的話可藉由際上任何染色方法染色。對於一般關於染色之資訊，可查閱**Fundamentals of Dyeing and Printing**，Garry Mock，North Carolina State University 2002, ISBN 9780000033871。本發明織物之一優點係一般可於至少約130°C之溫度與染料接觸產物染色之織物，其中，織物展現少於0.5，較佳係少於0.4，較佳係少

於0.35，較佳係少於0.3，較佳係少於0.25，較佳係少於0.2，較佳係少於0.15，較佳係少於0.1，較佳係少於0.05之成長對拉伸之比例。有利地，形成之本發明之經染色之織物一般特徵在於大於或等於約3.0，較佳係大於或等於約3.5，更佳係大於或等於約4.0之顏色變化（於藉由AATCC61-2003-2A之第一次清洗後依據AATCC評估）。另一優點係本發明織物有時可展現大於或等於約2.5，較佳係大於或等於約3.0，更佳係大於或等於約3.5之顏色變化（於藉由AATCC61-2003-2A之第二次清洗後依據AATCC評估）。基本上，此意指本發明之經染色織物於接受洗清時可展現比傳統之染色織物更少之褪色。

本發明之經染色之織物特徵亦在於染色後之有利顏色強度，即，織物係較深。例如，經染色之織物一般特徵在於大於或等於約600，較佳係大於或等於約650，較佳係大於或等於約700，較佳係大於或等於約750之染色後之顏色強度（以光譜光度計測量）。有利地，顏色實質上被維持，即使於第一及第二清洗後。例如，經染色之織物特徵可在於藉由AATCC61-2003-2A之於第一清洗後之顏色強度係染色後之顏色強度之至少約90，較佳係至少約95，更佳係至少約97%，其中，每一顏色強度係以光譜光度計測量。經染色之織物有時特徵亦可在於藉由AATCC61-2003-2A之於第二清洗後之顏色強度係染色後之顏色強度之至少約90，較佳係至少約92.5，更佳係至少約94%，其中，每一顏色強度係以光譜光度計測量。

雖不欲受限於任何理論，但相信本發明之染色織物染色較深之原因係由於烯烴嵌段聚合物之纖維。即，烯烴嵌段聚合物纖維染色至較少程度使其它材料變得較深。再者，當烯烴嵌段聚合物被作為纖維時，較高染色溫度可被使用而具較少之纖維斷裂。以相似方式，認為經染色之織物於清洗時較少褪色係烯烴嵌段聚合物未被染色至與以其它聚合物製得之纖維一樣大之程度。以此方式，烯烴嵌段聚合物不會大量褪色或滲色。

實施例

10 實施例22 – 70丹尼數之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物纖維

實施例21之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物(其於交聯前具有 $>100^{\circ}\text{C}$ 之熔點)被用以製造具有約圓形之截面之70丹尼數之單長絲纖維。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]]及0.5重量%之 TiO_2 。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓， 295°C 之紡絲溫度，900公尺/分鐘之絡筒機速度，1%之紡絲整理，6%之冷拉伸，及300g之筒管重量製造。然後，纖維使用總量為176.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

實施例23 – 70丹尼數之無規共聚物纖維

無規乙烯-辛烯共聚物被用以製造具有約圓形截面之70丹尼數之單長絲纖維。無規乙烯-辛烯共聚物特徵在於具有3克/10分鐘之熔融指數， 0.875 g/cm^3 之密度，及如實施例20般之相似添加劑。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]、0.5重量%之 TiO_2 。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓， 299°C 之紡絲溫度，1000公尺/分鐘之絡筒機速度，2%之紡絲整理，6%之冷拉伸，及150g之筒管重量製造。然後，纖維使用176.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

15 實施例24 – 包含實施例22之纖維之織物A

織物A係自70丹尼數之實施例22之纖維及由DEFIBER, S.A., Spain 提供之質地化之140丹尼數之聚醯胺6.6纖維(2條70丹尼數/68長絲之複捻線)製造。彈性纖維包含織物A之約14%，而聚醯胺包含約86%。針織條件、整理步驟，及經

20 整理之性質係如下：

針織條件：

機器28G，Mayer Relanit，30"直徑，20RPM

單面針織(Single Jersey)結構

聚醯胺線圈長度 = $3.0\text{mm}/\text{針}$ -a.k.a.供料速率=(聚醯胺速度/

機器RPM)/機器針數

彈性拉伸(藉由聚醯胺速度/彈性供料速度之關係測量):

3.0X

機器轉數: 4000/織物型式

5 整理步驟:

連續洗滌:

最大80° C之洗滌浴

織物速度20公尺/分鐘

洗滌浴主要成份: 皂及碳酸鈉(蘇打灰)之水溶液

10 聚醯胺之預熱變定

拉幅機速度: 16公尺/分鐘

超餵: 15%

變定寬度: 156公分

最大拉幅機變定溫度: 最大180° C

15 加熱腔室內之滯留時間: 60秒

染色

方法: 噴射分散染色

染色週期: 最大溫度105° C

顏色: 黑色

20 乾燥

拉幅機速度: 16公尺/分鐘

超餵: 15%

變定寬度: 156公分

最大拉幅機變定溫度: 最大160° C

加熱腔室內之滯留時間: 60秒

經整理之性質:

寬度147公分

密度237克/公尺²

- 5 長度方向延伸率: 65% ± 1%，使用M&S15A方法

長度方向之尺寸安定性: - 4.9%，使用ISO5077:1984方法
(41° C清洗；70° C之1小時滾筒乾燥)

實施例25 – 包含實施例23之纖維之織物B

- 織物B係以實質上與實施例24之織物A般相同方式製造，但實施例23之70丹尼數之纖維替代實施例22之70丹尼數之纖維70。經整理之性質如下：

經整理之性質:

寬度152公分

密度208克/公尺²

- 15 長度方向延伸率: 55% ± 2%，使用M&S15A方法

長度方向之尺寸安定性: - 12.2%，使用ISO5077:1984方法
(41° C清洗；70° C之1小時滾筒乾燥)

- 結果證明：含有彈性烯烴纖維(其基本聚合物之熔點於無交聯時係高於100° C)之織物A係(1)較高之長度方向延伸率及(2)較高之尺寸安定性。

實施例26 -- 40丹尼數之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物纖維

實施例20之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物(其於交聯前具有>100°C之熔點)被用以製造具有約圓形截面之40丹尼數之單長絲纖維。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至

聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]]及0.5重量%之TiO₂。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓，299°C之紡絲溫度，650公尺/分鐘之絡筒機速度製造。然後，纖維使用總量為176.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

10 實施例27 – 40丹尼數之無規共聚物纖維

交聯前具有<100° C之熔點之無規乙烯-辛烯共聚物被用以製造具有約圓形截面之40丹尼數之單長絲纖維。無規乙烯-辛烯共聚物之特徵在於具有3克/10分鐘之熔融指數，0.875 g/cm³之密度，及相似於實施例20之添加劑。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]]、0.5重量%之TiO₂。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓，299°C之紡絲溫度，650公尺/分鐘之絡筒機速度製造。然後，纖維使用176.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

實施例28 – 40丹尼數之纖維之熱變定及收縮測試

實施例26及實施例27之40丹尼數纖維及Lycra™接受使用第8圖所示之方法之熱變定及收縮測試。10公分長之彈性纖維被拉伸100%延伸率(拉伸 = 2)且曝置於熱變定溫度
5 (200°C)於伸長狀態持續特定時間($t = 2$ 分鐘)。然後，纖維冷卻至室溫並且釋放。釋放後1分鐘之纖維長度被記錄($L_{\text{釋放}}$)。然後，纖維曝置於保持於特定溫度之熱油浴內30秒。收縮後之纖維長度被記錄($L_{\text{收縮}}$)。

如下之第12表顯示於200°C熱變定2分鐘後之纖維長
10 度。實施例26及27之纖維具有高熱變定效率。雖不欲受限於任何理論，但可能係由於冷卻時形成結晶，其被鎖合於變形網絡之位向。但是，實施例26及27之纖維間於熱變定效率仍有差異。例如，實施例27之纖維具有比實施例26之纖維更高之熱變定效率(97%)。雖不欲受限於任何理論，但
15 可能係與實施例27之纖維內之新結晶之均勻分佈有關。與實施例26及27之纖維相反，Lycra™纖維具有53%之遠較低之熱變定效率。

第12表. 200°C熱變定後之纖維長度及熱變定效率

	實施例 27	實施例 26	Lycra
纖維長度(公分)	19.7±0.1	19.0±0.2	15.3
熱變定效率(%)	97	90	53

纖維於200°C熱變定後，於增加溫度之油浴內收縮。下
20 列之第12a表顯示為收縮溫度之函數之收縮後纖維長度。可看出實施例26之纖維之收縮係隨增加之收縮溫度而增加至120°C。於高於120°C之溫度，纖維收縮係與收縮溫度無關。

此轉移可能相對應於實施例26之纖維之熔點。當所有收縮溫度皆高於實施例27之纖維之熔點時，所有實施例27之纖維係收縮至幾乎相同長度。

- 於低於120°C之溫度，實施例26之纖維具有比實施例27之纖維更佳之尺寸安定性。特別地，熱變定後之實施例26之纖維於90°C幾乎不收縮。此係有利的，因為大部份之家庭洗衣及清洗係發生於低於100°C之溫度。於高於120°C之溫度，實施例26之纖維展現收縮。但是，即使於此等高溫(例如，150°C)，實施例26之纖維仍具有比實施例27之纖維些微較佳之尺寸安定性，如第12a表所示。

第12a表

	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
纖維長度(公分) 實施例 26	18.65	16.0	12.6	8.3	7.9	8.3	8.65
纖維長度(公分) 實施例 27	7.25	6.5	7.25	7.3	7.2	7.2	7.1
纖維長度(公分) Lycra	14.9						

實施例29 具較高交聯之40丹尼數之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物纖維

- 實施例20之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物被用以製造具有約圓形截面之40丹尼數之單長絲纖維。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶

基)亞胺基]]，及0.5重量%之TiO₂。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓，299°C之紡絲溫度，1000公尺/分鐘之絡筒機速度，2%之紡絲整理，6%之冷拉伸，及150g之筒管重量製造。然後，纖維使用總量176.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

實施例30 具較低交聯之40丹尼數之彈性乙烯/α-烯烴異種共聚物纖維

實施例20之彈性乙烯/α-烯烴異種共聚物被用以製造具有約圓形截面之40丹尼數之單長絲纖維。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]]，及0.5重量%之TiO₂。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓，299°C之紡絲溫度，1000公尺/分鐘之絡筒機速度，2%之紡絲整理，2%之冷拉伸，及150g之筒管重量製造。然後，纖維使用總量70.4 kGy照射作為交聯劑而交聯。

實施例31 – 實施例29及30之纖維之針織織物之熱變定

圓針織織物係自實施例29之纖維製造(其後稱為織物29)，且圓針織織物自實施例30之纖維製造(其後稱為織物30)。使用之硬紗係150丹尼數之聚酯，96長絲。步驟及性

質之綜述係如下：

針織機型式：

	San Da 單面針織 4F
結構	添紗
針規格	24G；2260T
針筒	30 英吋
供料器	96F
導紗器	滑輪
機器型式	1
線圈長度(mm)	3.3
速度(rpm)	20
D.R.	2.7

織物之原色布被染色，且藉由於95°C以不連續噴射洗滌20分鐘，於130°C染色溫度染色，於130°C無張力乾燥60分鐘，及於170°C之溫度以60-80碼/分鐘熱變定40-60秒而整理。即使一般於商業方法中較佳係使用超餵，但為了此實施例之目的，於熱變定方法期間使用之經方向無超餵。同樣地，於熱變定方法期間係無於緯方向使用之延伸。

織物29及30被測試熱變定。使用之加工處理順序係潤濕、旋轉乾燥、熱變定、尺寸安定性測試。潤濕方法係藉由於90°C煮沸織物而實施。使用拉幅機之熱變定方法被使用，其中，織物係於約100-190°C之各種溫度施熱2~3分鐘後使其寬度拉伸至1.1(10%之拉伸)或1.2(20%之拉伸)倍。第13表顯示織物29及30之熱變定效率分析之實驗設計。

15

第13表

實驗	延伸	溫度(°C)	時間(分鐘)
1	20%	170	3
2	20%	180	2
3	20%	180	3
4	20%	190	2
5	10%	100	3
6	10%	130	3
7	10%	150	3
8	10%	170	3

熱變定後，此二織物被測試尺寸安定性。第14表顯示上述第13表之實驗設計之 AATCC 135(測試編號(2)IIIA(II)，於120°F之8分鐘機器清洗，微弱洗滌週程，其後係滾筒乾燥-微弱)測試結果。若20%應變被施加至如第13表之實驗1-4熱變定，則尺寸安定性非於-5%與+5%之間(典型之消費者要求)。但是，若僅10%應變被施加，則織物可獲得低達2%之尺寸安定性。

第14表 熱變定效率實驗之尺寸安定性

緯尺寸變化	織物 29	織物 30
實驗 1	7.2 %	7.2 %
實驗 2	7.0 %	6.8 %
實驗 3	7.6 %	6.0 %
實驗 4	6.4 %	6.8 %
實驗 5	4 %	6.0 %
實驗 6	2.4 %	4.8 %
實驗 7	2.0 %	4.0 %
實驗 8	2.0 %	4.0 %

10 實施例31 – 機織織物

實施例27、29，及30之纖維被用以經由下列機織方法製造 3種不同之機織織物：

織物內之彈性纖維含量包含2.5%至3.5%之範圍，其係依織

維拉伸而定

平紋機織結構

經紗含量Ne 50/1 100%棉

筘幅: ~170公分

5 筘之紗經紗密度: 36個經紗/公分

緯紗密度: 30個緯紗/公分

用於機織樣品之緯紗係:

紗型式	纖維型式
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 4.0X 拉伸	實施例 27
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 3.6X 拉伸	實施例 29
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 3.6X 拉伸	實施例 30

上述織物樣品接受洗衣機處理以促進鬆弛及收縮及發展延伸性。處理條件係依據AATCC 135/2A改良成施加最高

10 達90°C清洗溫度而施用。然後，經鬆弛及收縮之織物樣品:

a)於緯紗方向拉伸10%;

b)藉由實驗室規格之拉幅機(Mathis)以強制拉伸型式曝置於110或150°C之溫度3分鐘; 及

c)依據AATCC 135 2A(60°C之清洗溫度+ 滾筒乾燥66
15 ± 5°C)清洗，如經由參考紡織工業要求檢查尺寸安定性。

下列之第15表綜述結果。

第 15 表 施用 10%應變之熱變定結果

紗型式	纖維型式	原始樣品, LI (mm)	10%拉伸, Ls (mm)	110° C 熱變定, 清洗及滾筒乾燥 後之 LW (mm)	150° C 熱變定, 清洗及滾筒乾燥 後之 Lw (mm)	110° C 之熱變 定能力	150° C 之熱變 定能力
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 4.0X 拉伸	實施例 27	250	275	247	245	-12%	-20%
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 3.6X 拉伸	實施例 29	250	275	244	250	-24%	0%
Nm 85 CO + 40 丹尼數之纖維 3.6X 拉伸	實施例 30	250	275	238	267	-48%	68%

上述第15表中之“熱變定能力”(%)係定義為：

$$(L_w - L_1)$$

$$\frac{(L_w - L_1)}{L_s - L_1}$$

- 5 其中， L_w = 清洗後之樣品計量長度， L_1 = 起始之樣品計量長度， L_s = 收縮之樣品計量長度。第15表顯示實施例29及30之纖維達成驚人且不可預期之織物尺寸安定性。此等結果一般可經由於150° C之最小溫度加工處理而達成。習知技藝之纖維不能維持授予之變形，即使曝置於150° C之溫度。
- 10 進一步之測試係藉由下列條件對實施例29及30之纖維之機織織物進行：
- a. 於緯紗方向拉伸30%；
 - b. 藉由實驗室規格之拉幅機(Mathis)以強制拉伸型式曝置於110或150或180°C之溫度3分鐘；及
 - 15 c. 依據AATCC 135 2A(60°C之清洗溫度+ 滾筒乾燥66 ± 5 °C)清洗。

測試未對實施例27之纖維之機織織物進行，因為其不能自原始鬆弛條件延伸至最高達30%。結果係顯示於下之第16表。

第 16 表 施加 30%應變之熱變定結果

紗型式	纖維型式	原 始 樣 品, L1 (mm)	30%拉伸, Ls (mm)	110° C 熱變 定, 清洗及 滾筒乾燥後 之 Lw (mm)	150° C 熱變 定, 清洗及 滾筒乾燥後 之 Lw (mm)	180° C 熱變 定, 清洗及 滾筒乾燥後 之 Lw (mm)	110° C 之熱 變定能力	150° C 之熱 變定能力	180° C 之熱 變定能力
Nm 85 CO + 40 丹尼 數之纖維 3.6X拉伸	實施例 29	300	390	303	355	352	3%	61%	58%
Nm 85 CO + 40 丹尼 數之纖維 3.6X拉伸	實施例 30	300	390	312	365	371	13%	72%	79%

第16表顯示實施例29及30之纖維達成驚人且不可預期之織物尺寸安定性。此等結果一般可經由於150°C之最小溫度加工處理而達成，因此，高於150°C之處理條件並不需要。

實施例32 – 變化量之纖維交聯

- 5 實施例20之彈性乙烯/ α -烯烴異種共聚物被用以製造具有約圓形截面之40丹尼數之單長絲纖維。於纖維被製造前，下列添加劑被添加至聚合物：7000 ppm之PDMSO(聚二甲基矽氧烷)、3000 ppm之CYANOX 1790(1,3,5-三-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮，及3000 ppm之CHIMASORB 944
10 聚-[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基)六甲撐基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]]，及0.5重量%之TiO₂。纖維係使用具有圓形0.8mm直徑之模具輪廓，299°C之紡絲溫度，650公尺/分鐘
15 之絡筒機速度，2%之紡絲整理，6%之冷拉伸，及150g之筒管重量製造。然後，纖維使用變化量之來自電子束之照射作為交聯劑而交聯。

- 凝膠含量對照射量係顯示於第9圖。凝膠含量係藉由稱重約25毫克纖維至4個有效數字之準確度而決定。然後，
20 樣品與7毫升之二甲苯於封蓋之2-樣本瓶內混合。瓶子於125°C至135°C加熱90分鐘，且每15分鐘倒轉混合(即，使瓶子反轉)，以萃取實質上所有之未交聯聚合物。一旦瓶子冷卻至約25°C，二甲苯係凝膠傾析。凝膠於瓶子內以小部份之新的二甲苯沖洗。經沖洗之凝膠轉移至配衡之鋁稱重

盤。具凝膠之配衡盤於125°C真空乾燥30分鐘以藉由蒸發移除二甲苯。具乾燥凝膠之盤於分析天平上稱重。凝膠含量係以萃取之凝膠重量及原始纖維重量為基準計算。第9圖顯示當電子束劑量增加時，交聯量(凝膠含量)增加。熟習此項技藝者會瞭解交聯量與電子束劑量間之精確關係會受特定之聚合物性質(例如，分子量或熔融指數)影響。

實施例33 – 貯存模量之測量

實施例26及實施例27之纖維於各種溫度之貯存模量係藉由動態機械-熱光譜術(DMS)使用於抗張模式操作之Rheometrics RSA-2測量。

實施例26之個別經交聯之纖維先集束成具有約2000至約3000之總丹尼數之纖維束。DMS係設定為25°C至200°C之溫度範圍，3°C/分鐘，且於各種溫度之貯存模量被監測及記錄。使用之測試頻率係6.28拉德/秒及0.05%應變。計量長度約10 mm。貯存模量係以為溫度之函數繪製，且結果係顯示於第10圖。

其次，實施例27之個別經交聯之纖維先集束成具有約2000至約3000之總丹尼數之纖維束。DMS係設定為25°C至200°C之溫度範圍，3°C/分鐘，且於各種溫度之貯存模量被監測及記錄。使用之測試頻率係6.28拉德/秒及0.05%應變。計量長度約10 mm。貯存模量係以為溫度之函數繪製，且結果係顯示於第10圖。

第10圖顯示，例如，實施例26於85°C之貯存模量係約13.6 Mpa，而實施例27於85°C之貯存模量約0.89 Mpa。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示與傳統之無規共聚物(以圓形表示)及齊格勒那塔共聚物(以三角形表示)相比時之本發明聚合物(以菱形表示)之熔點/密度之關係。

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

10 第3圖顯示密度對自本發明異種共聚物(以矩形及圓形表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係各種之AFFINITY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司))製成之未定向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚物。

15 第4圖係實施例5之聚合物(以圓形表示)及比較聚合物比較例E*及F*(以符號“X”表示)之TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對此分級物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳統之無規乙烯/辛烯共聚物。

20 第5圖係實施例5之聚合物(曲線1)及聚合物比較例F*(曲線2)之TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分級物之辛烯含量對此分級物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示比較例F*；且三角形表示實施例5。

第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及丙烯/乙烯共聚物(曲線3)及以不同量之鏈穿梭劑製成之二本發明之乙

烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模量之對數之作圖。

第7圖顯示與某些已知聚合物相比時之某些本發明聚合物(以菱形表示)之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表示各種之Dow VERSIFY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司)；圓形表示各種無規乙烯/苯乙烯共聚物；且矩形表示各種Dow AFFINITY[®]聚合物(可得自陶氏化學公司)。

第8圖顯示纖維之熱變定及收縮測試之程序。

第9圖顯示電子束輻射對烯烴嵌段共聚物之交聯百分率之作圖。

第10圖顯示實施例26及27之纖維之貯存模量對溫度之作圖。

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

連續洗滌方法及/或被熱變定之纖維及織物之組成物現已被發現，其一般具有所欲性質之平衡組合。該組成物包含烯烴嵌段異種共聚物。

六、英文發明摘要：

Fiber and fabric compositions of a continuous scouring process and/or capable of being heat set have now been discovered that often have a balanced combination of desirable properties. Said compositions comprise olefin block interpolymers.

十、申請專利範圍：

1. 一種織物，其係藉由連續洗滌方法製造，其中，該織物包含一或更多之彈性纖維，其中，該彈性纖維包含至少一乙烯烯烴嵌段聚合物及至少一交聯劑之反應產物，其中，該乙烯烯烴嵌段聚合物係乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其特徵在於交聯前之一或多種下列特徵：
 - (a)具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔點(T_m ，以 $^{\circ}\text{C}$ 計)，及密度(d ，以克/立方公分計)，其中， T_m 及 d 之數值係相對應於關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$$
；或
 - (b)具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(ΔH ，J/g)及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 ΔT ($^{\circ}\text{C}$)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$$
，
 對於 ΔH 大於130 J/g時係 $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$ ，
 其中，該CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之該聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則該CRYSTAF溫度係 30°C ；或
 - (c)特徵在於以乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(R_e ，%)，且具有一密度(d ，克/立方公分)，其中，當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時， R_e 及 d 之數值滿足下列關係

式：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；或

(d)具有於使用 TREF 分級時於 40°C 與 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相比擬的無規乙烯異種共聚物分級物者高至少 5% 之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有該乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之 10% 內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；

(e)具有於 25°C 時之貯存模量， $G'(25^{\circ}\text{C})$ ，及 100°C 時之貯存模量， $G'(100^{\circ}\text{C})$ ，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 對 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 之比例係約 1:1 至約 10:1；或

(f)具有當使用 TREF 分級時於 40°C 與 130°C 間洗提之至少一分子分級物，特徵在於該分級物具有至少 0.5 且最高達約 1 之嵌段指數，及大於約 1.3 之分子量分佈， M_w/M_n ；或

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

2. 如申請專利範圍第 1 項之織物，其中，該連續洗滌方法係於大於或等於約 30°C 之溫度進行主要時間。

3. 如申請專利範圍第 1 項之織物，其中，該織物特徵在於至少約 56 之長度方向延伸，其係藉由 M&S15A 測量。

4. 如申請專利範圍第 1 項之織物，其中，該織物特徵在於至少約 58 之長度方向延伸，其係藉由 M&S15A 測量。

5. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物特徵在於至少約61之長度方向延伸，其係藉由M&S15A測量。
6. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物特徵在於至少約64之長度方向延伸，其係藉由M&S15A測量。
- 5 7. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物特徵在於約-10%至約+10%之長度方向尺寸安定性，其係藉由ISO5077:1984(41°C清洗及70°C之1小時滾筒乾燥)測量。
8. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物特徵在於約-7.5%至約+7.5%之長度方向尺寸安定性，其係藉由10 ISO5077:1984(41°C清洗及70°C之1小時滾筒乾燥)測量。
9. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物特徵在於約-5.5%至約+5.5%之長度方向尺寸安定性，其係藉由ISO5077:1984(41°C清洗及70°C之1小時滾筒乾燥)測量。
10. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該乙烯烯烴嵌段聚15 合物之該熔點於無交聯時係至少約100°C，其係依據ASTM D276-00a測量。
11. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該乙烯烯烴嵌段聚合物包含該總彈性纖維之大於約1重量%。
12. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該一或更多之彈性20 纖維特徵在於大於或等於200%之第一長絲斷裂之平均延伸率，其係依據ASTM D 2653-01。
13. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該一或更多之彈性纖維特徵在於大於或等於230%之第一長絲斷裂之平均延伸率，其係依據ASTM D 2653-01。

14. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該主要之該一或更多之彈性纖維係10-100丹尼數。
15. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物係機織織物且包含約2至約10%之烯烴嵌段聚合物，其係以該總織物重量為基準計。
16. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物係針織織物且包含約2至約30%之烯烴嵌段聚合物，其係以該總織物重量為基準計。
17. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該織物進一步包含硬纖維。
18. 如申請專利範圍第17項之織物，其中，該硬纖維係短纖維或長絲。
19. 如申請專利範圍第17項之織物，其中，該硬纖維係天然或合成。
20. 如申請專利範圍第17項之織物，其中，該硬纖維係選自棉、絲、亞麻、竹、羊毛、天絲、黏膠、玉米、再生玉米、PLA、乳蛋白、黃豆、海藻、PES、PTT、PA、聚丙烯、聚酯、芳綸、對-芳綸，及其等之摻合物所組成之族群。
21. 如申請專利範圍第17項之織物，其中，該硬纖維包含該織物之至少約80重量%。
22. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於約0.865至約0.92 g/cm³之密度(ASTM D 792)及約0.1至約10克/10分鐘之未交聯之熔融指數(ASTM D

1238，條件190°C/2.16公斤)。

23. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該一或更多之彈性纖維特徵在於最高達約85重量%凝膠之交聯量。
24. 一種彈性纖維，包含至少一乙烯烯烴嵌段聚合物及至少一交聯劑之反應產物，其中，該彈性纖維特徵在於至少於1.2 MPa之85° C貯存模量。
25. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該彈性纖維特徵在於至少於4 MPa之85° C貯存模量。
26. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該彈性纖維特徵在於至少於7 MPa之85° C貯存模量。
27. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該彈性纖維特徵在於至少於9 MPa之85° C貯存模量。
28. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該彈性纖維特徵在於至少於11 MPa之85° C貯存模量。
29. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該彈性纖維特徵在於至少於12.5 MPa之85° C貯存模量。
30. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該乙烯烯烴嵌段聚合物係乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其特徵在於交聯前之一或多種下列特徵：
- (a) 具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔點(T_m ，以°C計)，及密度(d ，以克/立方公分計)，其中， T_m 及 d 之數值係相對應於關係式：
- $$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 或}$$
- (b) 具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(Δ

H, J/g)及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量(ΔT , $^{\circ}\text{C}$)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係

$$5 \quad \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

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

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

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

$$15 \quad \text{Re} > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有於使用TREF分級時於 40°C 與 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相比擬的無規乙烯異種共聚物分級物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有該乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；

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

例係約1:1至約10:1；或

(f)具有當使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之至少一分子分級物，特徵在於該分級物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈，

5 Mw/Mn；或

(g)具有大於0且最高達約1.0之平均嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈，Mw/Mn。

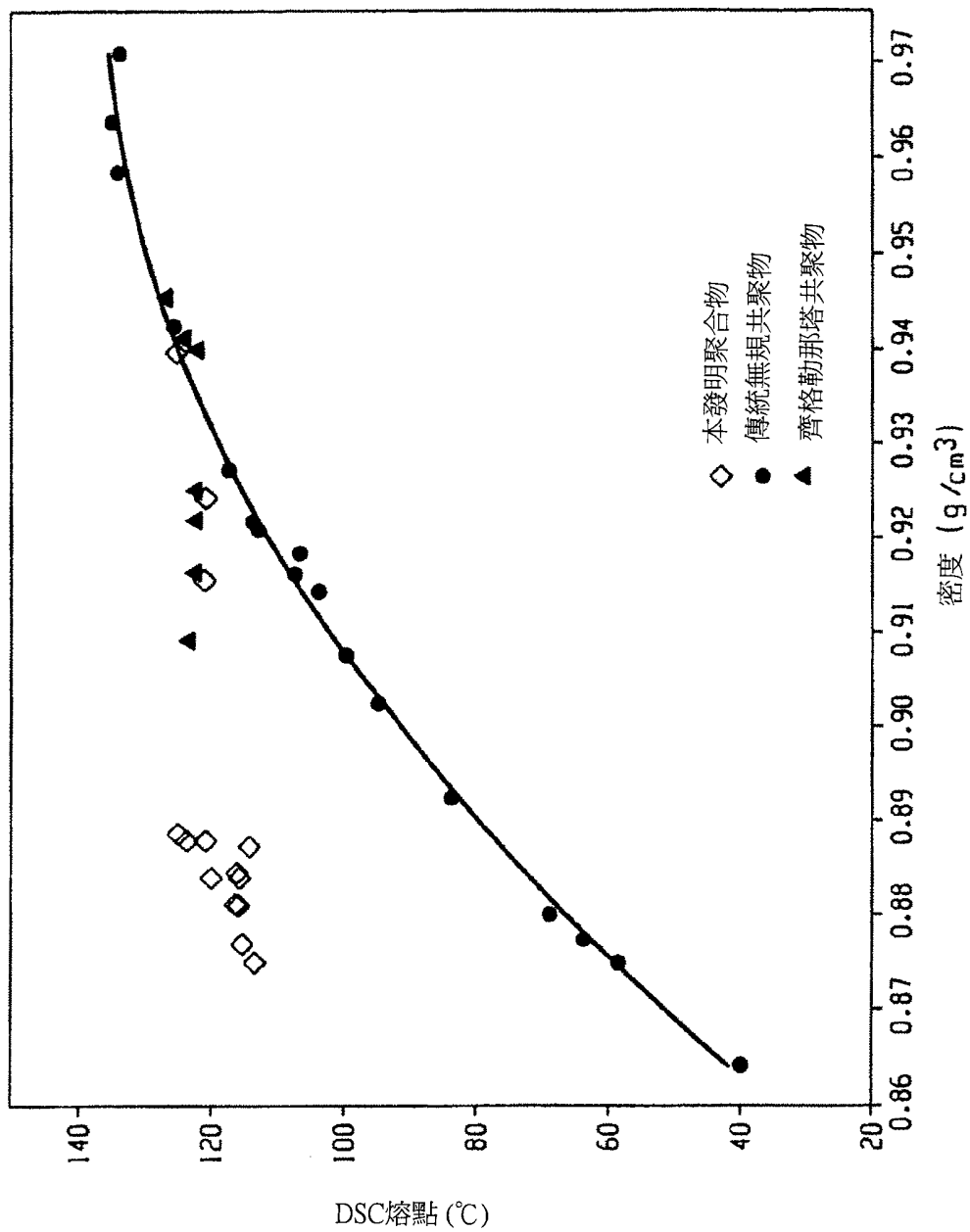
31. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其中，該烯烴嵌段
10 聚合物特徵在於約0.865至約0.92 g/cm³之密度(ASTM D 792)。

32. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其能被熱變定。

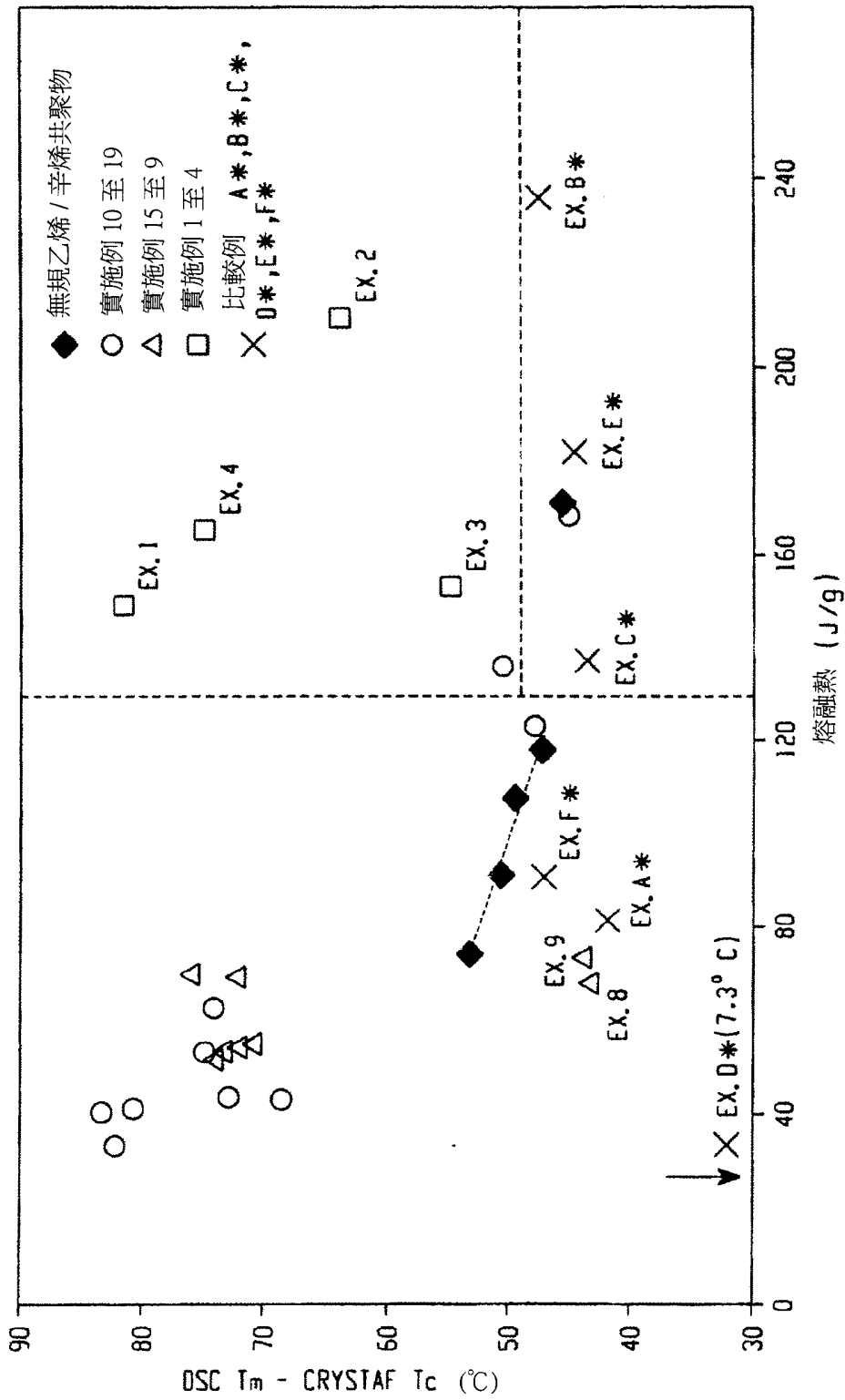
33. 如申請專利範圍第24項之彈性纖維，其能於約150°C之溫度熱變定。

34. 一種織物，包含申請專利範圍第24項之纖維，其中，該
15 織物展現依據AATCC 135之於40°C之12分鐘機器清洗之約-5%至約+5%之尺寸安定性。

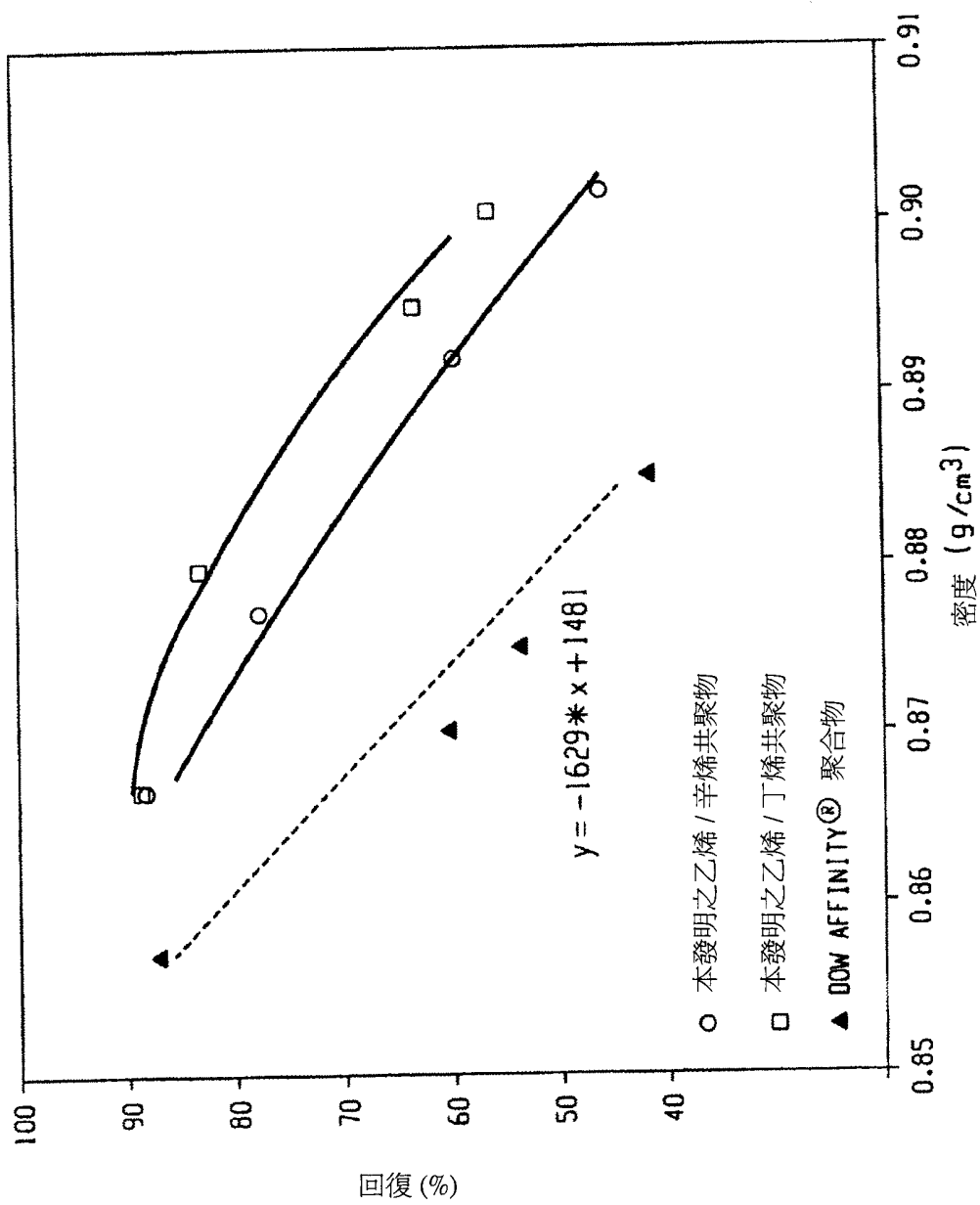
35. 如申請專利範圍第1項之織物，其中，該連續洗滌方法係於大於或等於約70°C進行主要時間。



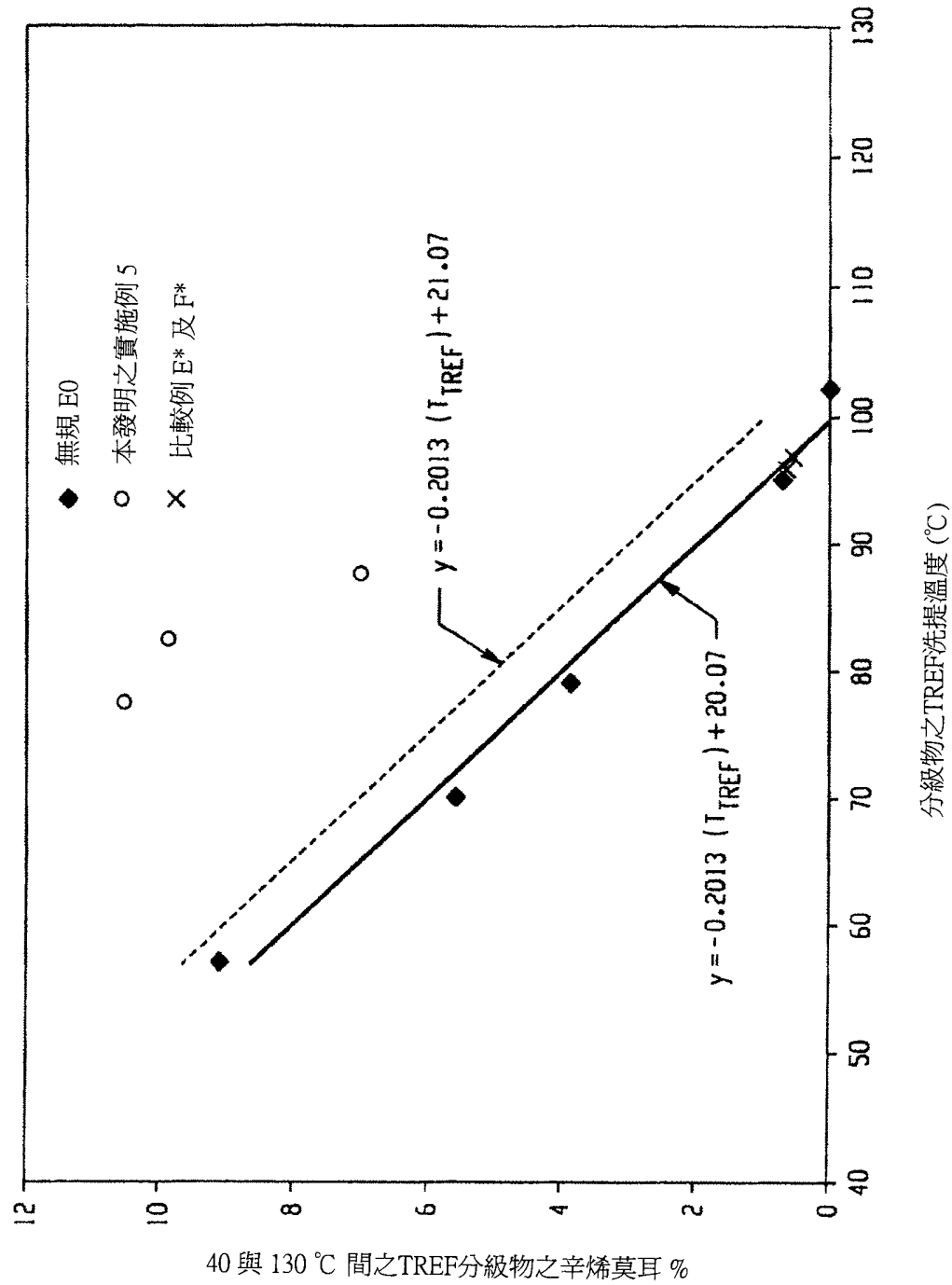
第 1 圖



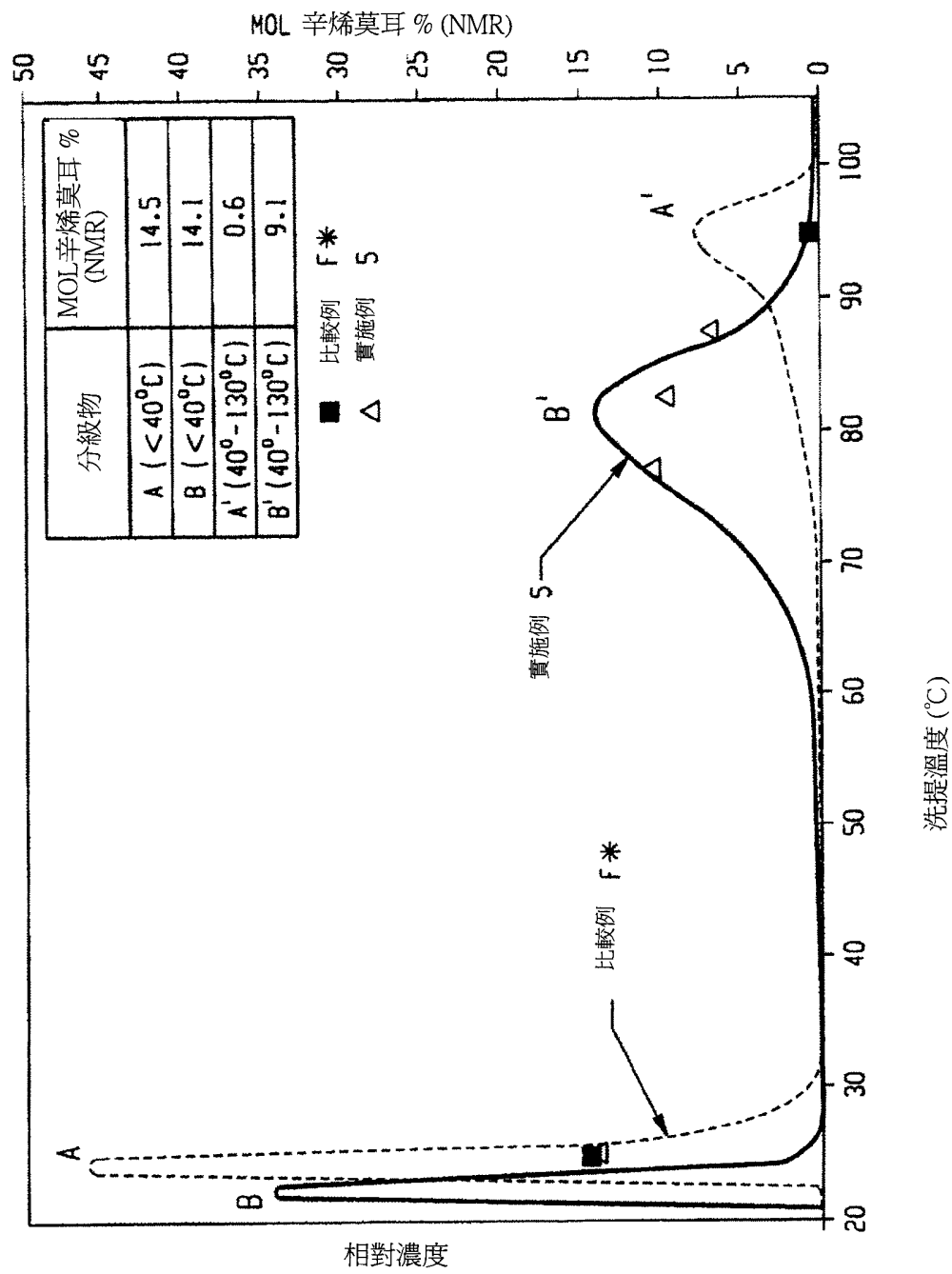
第2圖



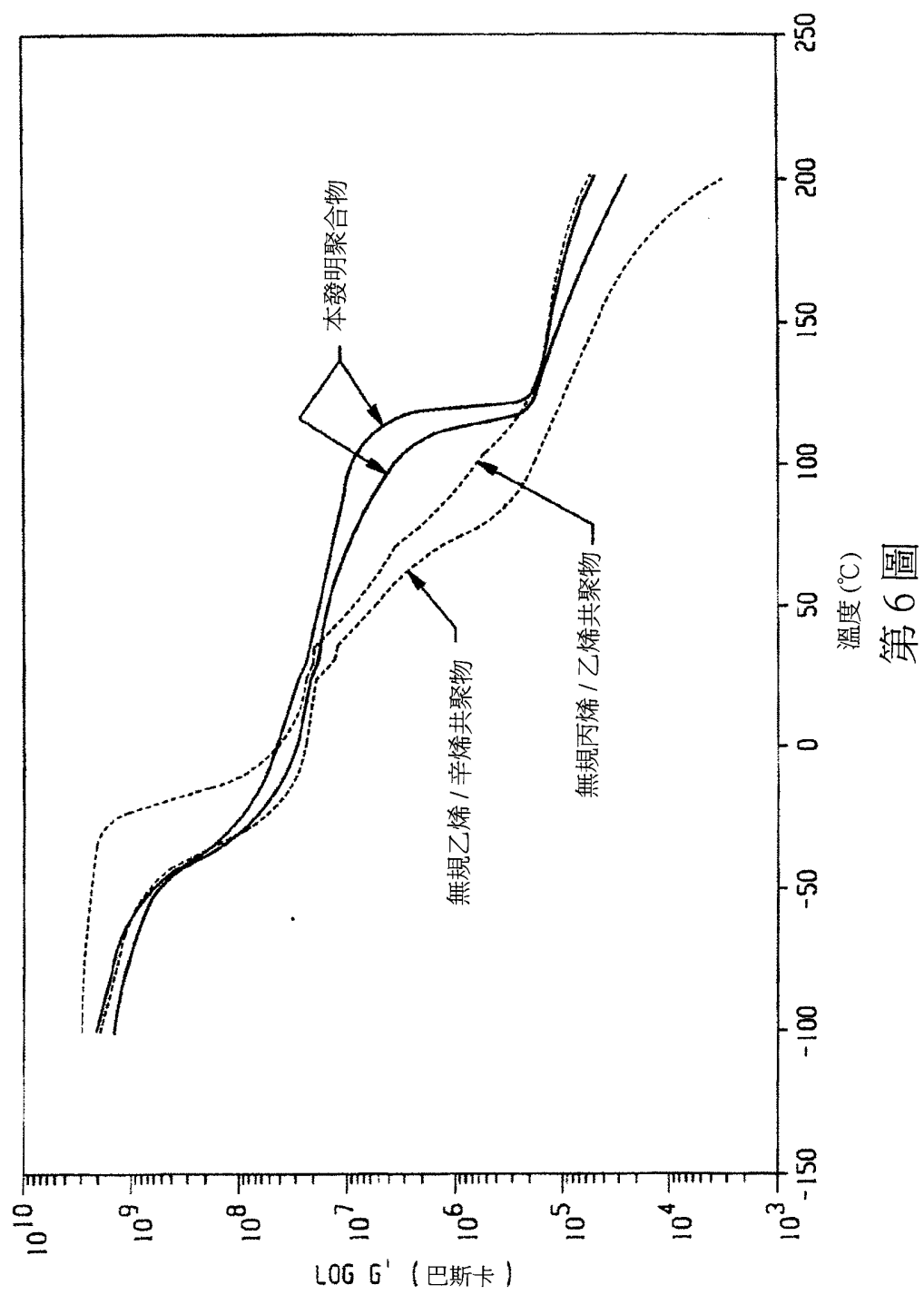
第3圖



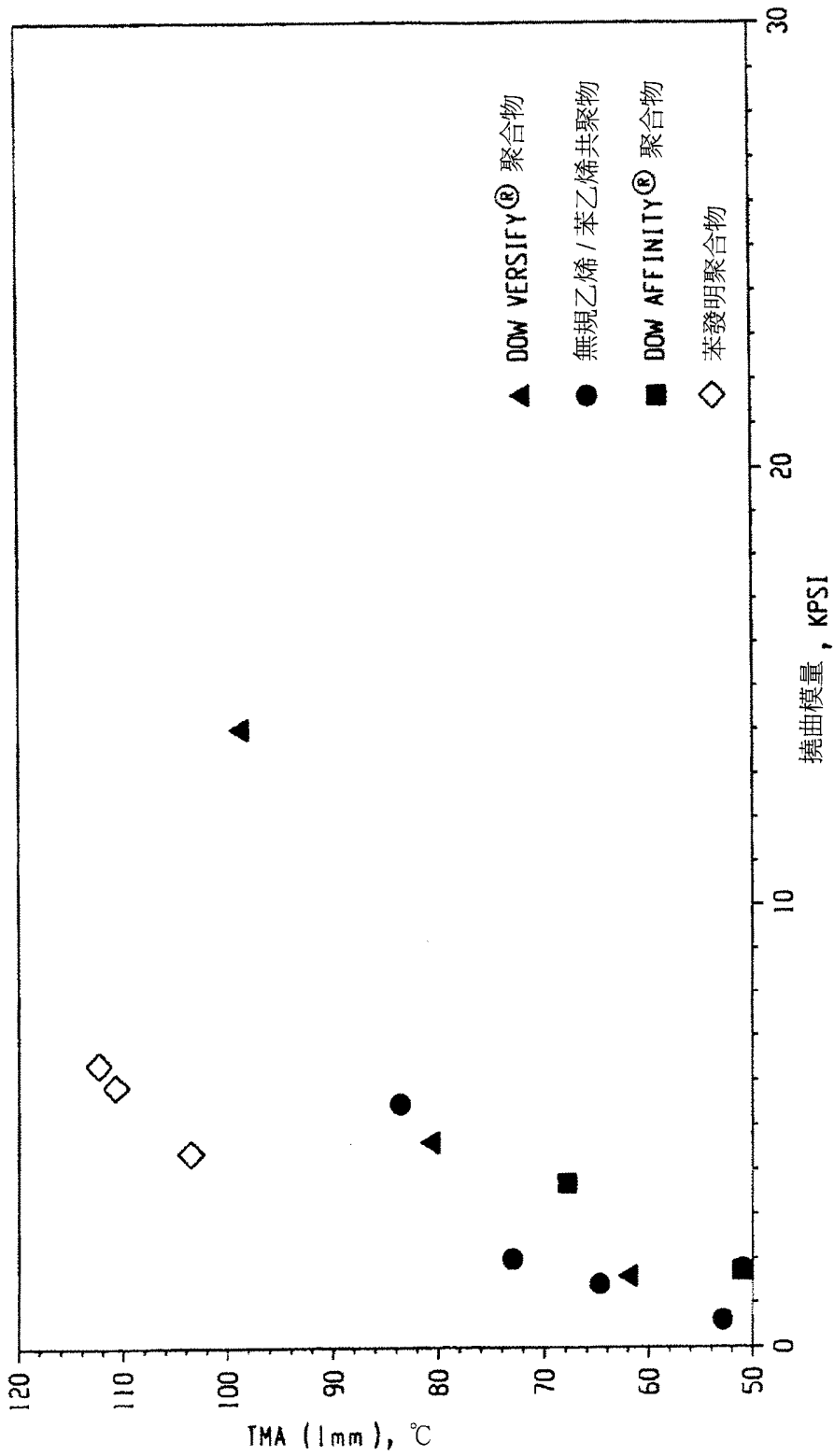
第 4 圖



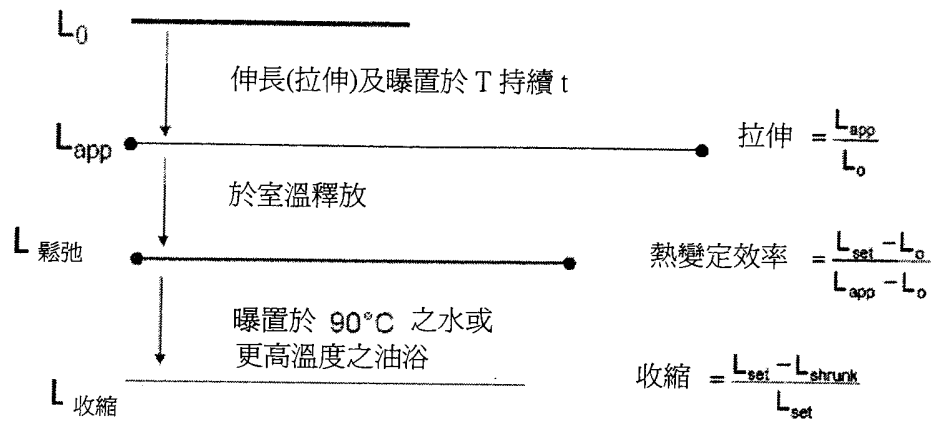
第5圖



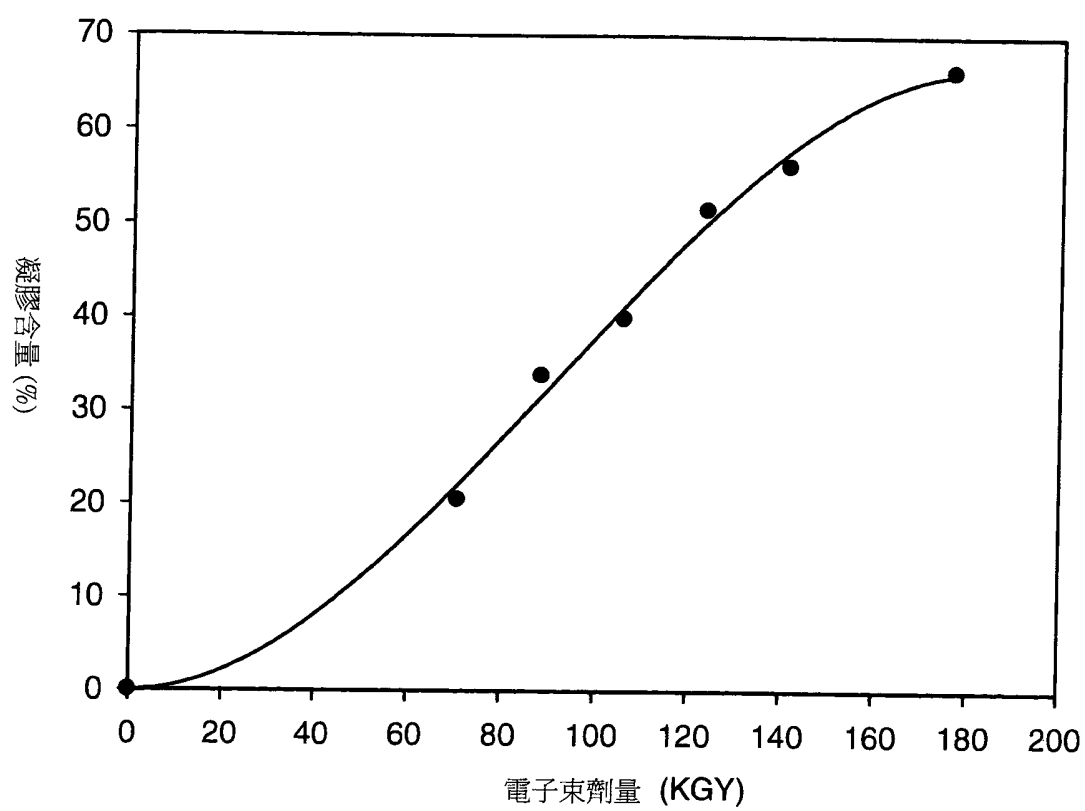
第6圖



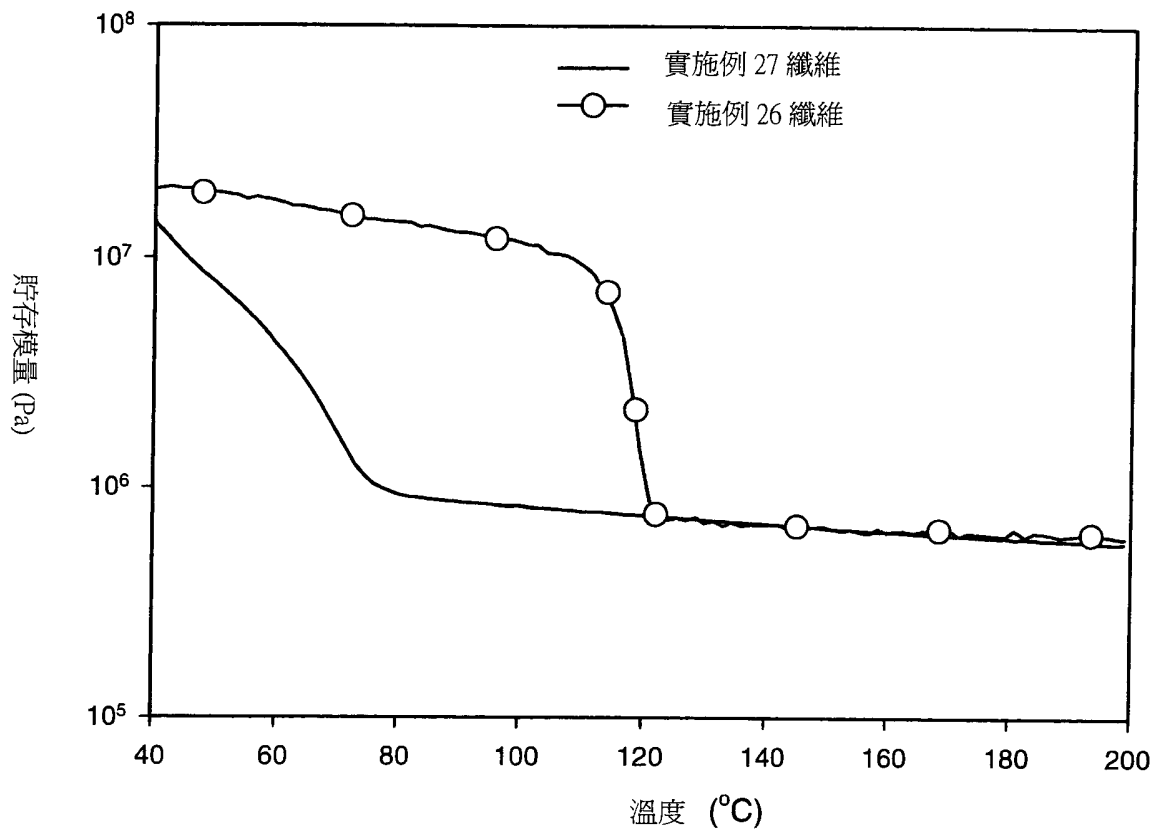
第7圖



第 8 圖



第9圖



第 10 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)