



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202440780 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：112142525 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L53/00 (2006.01) C07F3/06 (2006.01)
C07F7/00 (2006.01) C08F12/08 (2006.01)
C08F257/02 (2006.01) C08F212/06 (2006.01)
C08F4/42 (2006.01) C08F297/06 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/04 南韓 10-2022-0145764

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：朴志賢 PARK, JIHYUN (KR)；曹守爾 CHO, SOL (KR)；朴定源 PARK, JUNG WON (KR)；林秀姬 IM, SEUL KI (KR)；金昌鐘 KIM, CHANG JONG (KR)；李賢模 LEE, HYUN MO (KR)；金潤坤 KIM, YUN KON (KR)；申恩知 SHIN, EUN JI (KR)；史錫必 SA, SEOK PIL (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

樹脂組成物及製備樹脂組成物的方法

(57)摘要

本發明係關於一種具有經改善的室溫與低溫耐衝擊性的聚烯烴系樹脂組成物，及其製備方法。

The present invention relates to a polyolefin-based resin composition having improved room-temperature and low-temperature impact resistance, and a method for preparing the same.



【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物及製備樹脂組成物的方法

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING RESIN
COMPOSITION

【中文】

本發明係關於一種具有經改善的室溫與低溫耐衝擊性的聚烯烴系樹脂組成物，及其製備方法。

【英文】

The present invention relates to a polyolefin-based resin composition having improved room-temperature and low-temperature impact resistance, and a method for preparing the same.

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組成物及製備樹脂組成物的方法

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING RESIN
COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種包含多嵌段共聚物之樹脂組成物及其製備方法。

相關申請案之交互參照

【0002】本申請案主張於2022年11月4日向韓國智慧財產局申請之韓國專利申請案號10-2022-0145764之權益，在此以全文參照方式引入其揭露內容。

【先前技術】

【0003】聚丙烯具有極佳的剛性與模塑可加工性，並因而廣泛地用作為醫療材料。然而聚丙烯存在衝擊強度低的問題，並且為了對此作出補償，已有提出在聚丙烯系樹脂組成物中使用苯乙烯系熱塑性彈性體(亦即苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物(其為彈性體))的方法。

【0004】然而SEBS是昂貴的，並且尤其於改善聚丙

烯系樹脂組成物的低溫衝擊強度方面有所侷限。因此 SEBS 不適合作為主要用於低溫環境中之醫療材料的應用。

【0005】[先前技術文件]

【0006】[專利文件]

【0007】(專利文件 1) KR 10-1657925 B1

【發明內容】

技術問題

【0008】本發明之目標係改善聚烯烴系樹脂組成物例如聚丙烯的室溫與低溫耐衝擊性。

【0009】亦即本發明之目標係提供一種具備經改善之室溫與低溫耐衝擊性兩者的聚烯烴系樹脂組成物，及其製備方法。

技術方案

【0010】根據本發明的一個態樣，提供一種樹脂組成物及一種製備該樹脂組成物的方法。

【0011】(1)本發明提供一種樹脂組成物，其包含基質區，以及分散於基質區中的複數個域區，其中基質區包含聚烯烴系樹脂，域區包含嵌段共聚物，嵌段共聚物包含芳香族乙烯基系聚合物嵌段與烯烴系聚合物嵌段，域區的大小為約 10 nm 至約 15 nm，並且複數個域區之間的距離為約 20 nm 至約 60 nm。

【0012】(2)在上述(1)中，本發明提供一種樹脂組成物，其中域區具有球形或橢球形之形狀。

【0013】(3)在上述(1)或(2)中，本發明提供一種樹脂組成物，其中聚烯烴系樹脂為聚丙烯。

【0014】(4)在上述(1)至(3)的任一項中，本發明提供一種樹脂組成物，其中烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元與 α -烯烴系單體單元。

【0015】(5)在上述(1)至(4)的任一項中，本發明提供一種樹脂組成物，其中烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元與C3至C20 α -烯烴系單體單元。

【0016】(6)在上述(4)或(5)中，本發明提供一種樹脂組成物，其中 α -烯烴系單體係選自於由1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二乙基-1-己烯、與3,4-二甲基-1-己烯所組成之群組中的一個或多個。

【0017】(7)在上述(4)至(6)中，本發明提供一種樹脂組成物，其中樹脂組成物含量為約40 wt%至約80 wt%的聚烯烴系樹脂與量為約20 wt%至約60 wt%的嵌段共聚物。

【0018】(8)本發明提供一種製備樹脂組成物的方法，方法包含(S10)在鏈轉移劑的存在下，藉由使用包含過渡金屬催化劑的催化劑組成物聚合一個或多個烯烴系單體以製備烯烴系聚合物嵌段中間物，(S20)在於步驟S10製

備的烯烴系聚合物嵌段中間物的存在下，引入及聚合聚合起始劑與芳香族乙烯基系單體以製備嵌段共聚物，以及(S30)摻合於步驟S20製備的嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂S30。

【0019】(9)在上述(8)中，本發明提供一種製備樹脂組成物的方法，其中催化劑組成物包含鋁氧烷(aluminoxane)系化合物與三烷基鋁。

【0020】(10)在上述(9)中，本發明提供一種製備樹脂組成物的方法，其中三烷基鋁為三辛基鋁。

【0021】(11)在上述(9)中，本發明提供一種製備樹脂組成物的方法，其中催化劑組成物包含莫耳比為1:0.01至10.0之鋁氧烷系化合物與三烷基鋁。

有利功效

【0022】本發明的樹脂組成物於室溫與低溫耐衝擊性兩者為極佳的。

【實施方式】

【0023】在下文中，將更詳細敘述本發明以促進對本發明的理解。

【0024】當理解的是本發明的說明書與申請專利範圍中所使用的文字或術語不應解讀為限制於具有常用字典所定義之意涵。當進一步理解的是文字或術語應解釋為具有與彼等在相關領域的背景下及本發明技術思想中的意涵一

致之意涵，基於發明人可適當地定義文字或術語之意涵以最佳地解釋本發明之原則。

【0025】在本發明中，術語‘單體單元’可代表衍生自單體的成分、結構、或材料本身，並可代表，作為具體例子，在聚合物聚合時所引入的單體於聚合反應中之參與結果而形成於聚合物中的重複單元。

【0026】本發明中所用的術語‘聚合物’可指從單一種類單體聚合而形成的均聚物，而‘共聚物’可指從兩種或多種的單體聚合而形成的共聚物。此外，除非另有說明是‘嵌段’，‘共聚物’可指其中兩種或更多種的共單體係隨機地共聚合之‘隨機共聚物’。

【0027】本發明中所用的術語‘嵌段’可指僅由衍生自相同單體的重複單元，或僅由衍生自相同共單體的重複單元所構成的一組重複單元，由於僅相同的單體或僅相同的共單體，已參與共聚物中的聚合反應，並且作為其具體例子，芳香族乙烯基系聚合物嵌段可指僅由芳香族乙烯基單體單元形成的嵌段，而烯烴系聚合物嵌段可指僅由一個或多個烯烴系單體單元形成的嵌段。

【0028】本發明中所用的術語‘陰離子活性聚合物’係透過陰離子性聚合反應形成的聚合物，並可指藉由於聚合物的一端維持陰離子性狀態而能夠進一步聚合或反應的聚合物，並且作為具體例子，可指活性陰離子性聚合物。

【0029】本發明中所用的術語‘組成物’不僅包含從對應之組成物的材料形成之反應產物與分解產物，亦包含包

括對應之組成物的材料的混合物。

【0030】本發明提供一種樹脂組成物。

【0031】根據本發明的一個實施方式，樹脂組成物包含基質區；以及分散於基質區中的複數個域區，其中基質區包含聚烯烴系樹脂，域區包含嵌段共聚物，嵌段共聚物包含芳香族乙烯基系聚合物嵌段與烯烴系聚合物嵌段，域區的大小為約10 nm至約15 nm，並且複數個域區之間的距離為約20 nm至約60 nm。

【0032】根據本發明的一個實施方式，域區可以是分散於連續相中的分散相，並於此時域區可以是以球形或橢球形的形狀分散於基質區的連續相中的分散相。亦即域區可以球形或橢球形的形狀分散於基質區中。

【0033】根據本發明的一個實施方式，若域區為球形，域區的大小中的‘大小’可指球形的直徑。此外，若域區為橢球形，域區的大小中的‘大小’可指在相交於橢球形的對稱中心之三對垂直對稱軸中最長軸的長度。此外，域區的大小可指複數個域區的各者的個別大小，並亦可指該複數個域區的大小之算術平均大小。

【0034】根據本發明的一個實施方式，域區的大小可為約10 nm至約15 nm。作為具體例子，域區的大小可為約10.0 nm或更高、約10.1 nm或更高、約10.2 nm或更高、約10.3 nm或更高、約10.4 nm或更高、約10.5 nm或更高、約10.6 nm或更高、約10.7 nm或更高、約10.8 nm或更高、約10.9 nm或更高、約11.0 nm或更高、約11.1 nm或更高、約

11.2 nm或更高、約11.3 nm或更高、約11.4 nm或更高、約11.5 nm或更高、約11.6 nm或更高、或11.7 nm或更高，並亦可為約15.0 nm或更低、約14.9 nm或更低、約14.8 nm或更低、約14.7 nm或更低、約14.6 nm或更低、或約14.5 nm或更低。域區的大小係示出分散形式例如分散於基質區中的聚烯烴系樹脂中的域區之分散程度，並且如上說明，若樹脂組成物中的域區的大小受到控制，分散於基質區中的聚烯烴系樹脂內的域區的嵌段共聚物之分散程度可受到控制，從而改善樹脂組成物的衝擊強度。

【0035】根據本發明的一個實施方式，複數個域區之間的距離可指存在於基質區中個別域區之間的距離，並可具體地指複數個域區的最外圍點中最接近點之間的距離，其中各個域區具有球形或橢球形之形狀。此外，複數個域區之間的距離可指複數個域區之間的個別距離，並亦可指該複數個域區之間的距離的算術平均距離。

【0036】根據本發明的一個實施方式，複數個域區之間的距離可為約20 nm至約60 nm。作為具體例子，複數個域區之間的距離可為約20.0 nm或更高、約21.0 nm或更高、約22.0 nm或更高、約23.0 nm或更高、約24.0 nm或更高、約25.0 nm或更高、約26.0 nm或更高、約27.0 nm或更高、約28.0 nm或更高、約29.0 nm或更高、約30.0 nm或更高、約31.0 nm或更高、約32.0 nm或更高、約32.1 nm或更高、約32.2 nm或更高、約32.3 nm或更高、約32.4 nm或更高、約32.5 nm或更高、約32.6 nm或更高、約32.7 nm或更

高、或約 32.8 nm 或更高，並亦可為約 60.0 nm 或更低、約 55.0 nm 或更低、約 50.0 nm 或更低、約 49.0 nm 或更低、約 48.0 nm 或更低、約 47.0 nm 或更低、約 46.0 nm 或更低、約 45.0 nm 或更低、約 44.0 nm 或更低、約 43.0 nm 或更低、約 42.0 nm 或更低、或 41.3 nm 或更低。複數個域區之間的距離係示出的例如分散於基質區中的聚烯烴系樹脂中的域區之分散程度分散形式，並如上說明，若樹脂組成物中複數個域區之間的距離受到控制，分散於基質區中的聚烯烴系樹脂內的域區的嵌段共聚物之分散程度可受到控制，從而改善樹脂組成物的衝擊強度。

【0037】根據本發明的一個實施方式，在樹脂組成物中，重要的是個別地控制域區的大小與複數個域區之間的距離，但亦重要的是域區的大小與複數個域區之間的距離係同時地控制在上述範圍內。如上說明，當域區的大小與複數個域區之間的距離同時地控制在上述範圍內時，樹脂組成物的衝擊強度可進一步改善。同時，在基質區中可以有至少兩個或更多個域區到滿足域區的大小、複數個域區之間的距離、以及基質區與域區的含量比的程度。此外，可從域區中包含芳香族乙烯基系聚合物嵌段與烯烴系聚合物嵌段的嵌段共聚物控制域區的大小與域區之間的距離。

【0038】根據本發明的一個實施方式，可透過小角度 X 光散射 (SAXS) 分析測量域區的大小與複數個域區之間的距離。具體地，可使用小角度 X 光散射分析鑑定樹脂組成物中的域區內的聚合物及 / 或共聚物的微結構與形態。依

照小角度X光散射分析，透過索引(indexing)，有可能預測其中樹脂組成物中的域區內的聚合物存在於哪個相中，並且若藉由假設用於小角度X光散射分析圖案的繞射峰之模型進行擬合，有可能確定聚合物的結構之資訊，例如域的大小及在特定相中域與域之間的距離。此外可透過穿透式電子顯微(TEM)分析測量域區的大小與複數個域區之間的距離。於此時，可一併分析小角度X光散射分析與穿透式電子顯微影像以更清楚地鑑定域區內的聚合物的形態。

【0039】根據本發明的一個實施方式，聚烯烴系樹脂可以是聚丙烯。聚丙烯可具體地為聚丙烯均聚物，或丙烯與 α -烯烴單體的共聚物，並且於此時，共聚物可以是交替、隨機、或嵌段共聚物。

【0040】根據本發明的一個實施方式，在聚丙烯中， α -烯烴系單體可具體地為C2至C12或C2至C8脂族烯烴。更具體地，其一個例子可以是乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二乙基-1-己烯、3,4-二甲基-1-己烯等，或可使用其任何一者或其兩個或更多個的混合物。

【0041】根據本發明的一個實施方式，聚丙烯可以是選自於由聚丙烯均聚物、丙烯- α -烯烴共聚物、與丙烯-乙烯- α -烯烴共聚物所組成之群組中的任何一個或兩個或更多個的混合物，而共聚物為隨機或嵌段共聚物。

【0042】根據本發明的一個實施方式，於230℃及2.16 kg之負載依照ASTM D1238測量之聚丙烯的熔融指數(MI)可為約0.5 g/10 min至約100 g/10 min、約0.5 g/10 min或更高、或約1.0 g/10 min或約2.0 g/10 min或更高，並亦可為約100 g/10 min或更低、約90 g/10 min或更低、或約50 g/10 min或更低，並且在此範圍內，可進一步改善在樹脂組成物的射出模塑期間的可加工性。此外，聚丙烯可以是具有上述熔融指數的共聚物，並可具體地為丙烯-乙烯共聚物，或高結晶聚丙烯(HCPP)，在此情形中強度性質可進一步改善。

【0043】根據本發明的一個實施方式，聚丙烯可具有約120℃至約160℃的DSC熔點。

【0044】根據本發明的一個實施方式，可使用典型聚合物製備反應製備聚丙烯以滿足上述物理性質需求，或可於商業上獲得及使用。其具體例子可以是LG化學公司(LG Chem Co.)製造的SEETEC™ M1600、大韓油化公司(Korea Oil & Chemical Co.)製造的CB5230、以及樂天化學公司(Lotte Chemical Co.)製造的SFC-750D。此外，聚丙烯可以是隨機的丙烯共聚物，其可以是布拉斯科姆公司(Braskem America Inc.)製造的Braskem™ PP R7021-50RNA或台灣塑膠股份有限公司(Formosa Plastics Corporation)製造的Formolene™ 7320A。

【0045】根據本發明的一個實施方式，包含芳香族乙烯基系聚合物嵌段與烯烴系聚合物嵌段的嵌段共聚物

是一種多嵌段共聚物，其可在一種新穎添加劑的存在下而製備，如後續將說明之一種製備樹脂組成物的方法中所記載者。

【0046】根據本發明的一個實施方式，嵌段共聚物的重量平均分子量可為約100,000 g/mol至約300,000 g/mol，並且作為具體例子，可為100,000 g/mol或更高、約110,000 g/mol或更高、約120,000 g/mol或更高、或約125,000 g/mol或更高，並亦可為約300,000 g/mol或更低、約290,000 g/mol或更低、約280,000 g/mol或更低、約270,000 g/mol或更低、約260,000 g/mol或更低、約250,000 g/mol或更低、約240,000 g/mol或更低、約230,000 g/mol或更低、約220,000 g/mol或更低、約210,000 g/mol或更低、或約200,000 g/mol或更低。

【0047】根據本發明的一個實施方式，嵌段共聚物的分子量分布(PDI)可為約1.5至約3.0，並且作為具體例子，可為1.5或更高、約1.6或更高、約1.7或更高、約1.8或更高、約1.9或更高、約2.0或更高、約2.1或更高、約2.2或更高、約2.3或更高、或約2.4或更高，並亦可為約3.0或更低、約2.9或更低、約2.8或更低、約2.7或更低、約2.6或更低、或約2.5或更低。在此，從“重量平均分子量/數量平均分子量”的比計算分子量分布，而重量平均分子量與數量平均分子量是透過凝膠滲透層析(GPC)分析之聚苯乙烯換算分子量。

【0048】根據本發明的一個實施方式，嵌段共聚物可

以是其中烯烴系聚合物嵌段包含從主鏈衍生之支鏈者。

【0049】根據本發明的一個實施方式，芳香族乙烯基系聚合物嵌段可以是藉由芳香族乙烯基系單體的聚合而形成的嵌段，而用於形成芳香族乙烯基系聚合物嵌段的芳香族乙烯基系單體可以是係選自於由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、1-乙烯基萘、4-環己基苯乙烯、4-(p-甲基苯基)苯乙烯、與1-乙烯基-5-己基萘所組成之群組中的一個或多個，並且作為具體例子，可為苯乙烯。

【0050】根據本發明的一個實施方式，芳香族乙烯基系聚合物嵌段的含量相對於嵌段共聚物的總含量可為約10 wt%至約60 wt%、約15 wt%至約40 wt%、或約20 wt%至約35 wt%，並且在此範圍內，存在嵌段共聚物的機械性質與可加工性為極佳的效果。

【0051】根據本發明的一個實施方式，烯烴系聚合物嵌段可包含乙烯單體單元與 α -烯烴系單體單元。作為具體例子，烯烴系聚合物嵌段(即聚(乙烯-共聚-烯烴))可包含乙烯單體單元與C3至C20 α -烯烴系單體單元，並且作為具體例子，可包含乙烯單體單元與C6至C8 α -烯烴系單體單元。如上說明，若烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元與C3至C20或C6至C8 α -烯烴系單體單元，耐候性、耐熱性、耐磨損性、耐衝擊性、黏著性、透明性、與可循環性為極佳的，並存在改善包含嵌段共聚物之樹脂組成物的機械性質的效果。同時，烯烴系聚合物嵌段的乙烯單體單元與 α -

烯烴系單體單元可以隨機共聚物形式存在於烯烴系聚合物嵌段中。

【0052】根據本發明的一個實施方式，形成 α -烯烴系單體單元的 α -烯烴系單體可以是係選自於由1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二乙基-1-己烯、與3,4-二甲基-1-己烯所組成之群組中的一個或多個。

【0053】根據本發明的一個實施方式，烯烴系聚合物嵌段的含量相對於嵌段共聚物的總含量可為約40 wt%至約90 wt%、約60 wt%至約85 wt%、或約65 wt%至約80 wt%，並且在此範圍內，存在嵌段共聚物的機械性質與可加工性為極佳的效果。

【0054】根據本發明的一個實施方式，若烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元，乙烯單體單元的含量相對於嵌段共聚物的總含量可為約20 wt%至約70 wt%、約30 wt%至約60 wt%、或約35 wt%至約50 wt%，並且在此範圍內，存在嵌段共聚物的機械性質與可加工性為極佳的效果。

【0055】根據本發明的一個實施方式，若烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元，乙烯單體單元的含量相對於嵌段共聚物的總含量可以是，且若烯烴系聚合物嵌段包含 α -烯烴系單體單元， α -烯烴系單體單元的含量相對於嵌段共聚物的總含量可以是約10 wt%至約50 wt%、約15 wt%至約

45 wt%、或約20 wt%至約40 wt%，並且在此範圍內，存在嵌段共聚物的機械性質與可加工性為極佳的效果。

【0056】根據本發明的一個實施方式，樹脂組成物可包含量為約40 wt%至約80 wt%之聚烯烴系樹脂與量為約20 wt%至約60 wt%之嵌段共聚物。作為具體例子，樹脂組成物可包含量為約40 wt%或更高、約41 wt%或更高、約42 wt%或更高、約43 wt%或更高、約44 wt%或更高、約45 wt%或更高、約46 wt%或更高、約47 wt%或更高、約48 wt%或更高、約49 wt%或更高、或約50 wt%或更高，並且亦約80 wt%或更低、約79 wt%或更低、約78 wt%或更低、約77 wt%或更低、約76 wt%或更低、約75 wt%或更低、約74 wt%或更低、約73 wt%或更低、約72 wt%或更低、約71 wt%或更低、或約70 wt%或更低之聚烯烴系樹脂。

【0057】根據本發明的一個實施方式，樹脂組成物可包含重量比為約1:0.11至約1:9之聚烯烴系樹脂與嵌段共聚物，並且作為具體例子，可包含重量比為約1:0.11至約4、約1:0.11至約3、約1:0.11至約2.4、約1:0.11至約1.5、約1:0.11至約1、約1:0.17至約1.5、約1:0.17至約1.5、或約1:0.17至約0.25之聚烯烴系樹脂與嵌段共聚物。

【0058】根據本發明的一個實施方式，當樹脂組成物包含在上述範圍內的聚烯烴系樹脂與嵌段共聚物時，有可能進一步改善樹脂組成物的衝擊強度，並防止流動性變差，因此可改善可加工性。

【0059】根據本發明的一個實施方式，樹脂組成物可

選擇性地更包含無機填料以改善樹脂組成物的機械性質。無機填料可具體地為粉狀填料、片狀填料、纖維狀填料、或氣球狀填料，或其任何一者，或可使用其兩個或更多個的混合物。作為具體例子，粉狀填料可以是天然矽酸或矽酸鹽例如細粉滑石、高嶺石、煨燒黏土、或絹雲母，碳酸鹽例如沉澱之碳酸鈣、重碳酸鈣或碳酸鎂，氫氧化物例如氫氧化鋁或氫氧化鎂，氧化物例如氧化鋅、氧化鎂、或氧化鈦，合成矽酸或矽酸鹽例如水合矽酸鈣、水合矽酸鋁、水合矽酸或矽酸酐，以及碳化矽等。此外片狀填料可以是雲母等。此外纖維狀填料可以是鹼性硫酸鎂晶鬚、鈦酸鈣晶鬚、硼酸鋁晶鬚、海泡石、經加工礦物纖維(PMF)、鈦酸鉀等。此外氣球狀填料可以是玻璃氣球等。在上述中，無機填料可以是滑石。

【0060】 根據本發明的一個實施方式，無機填料可經表面處理以改善樹脂組成物的強度性質與模塑可加工性。具體地，可使用表面處理劑例如矽烷偶聯劑、較長鏈的脂肪酸、脂肪酸金屬鹽、不飽和有機酸、有機鈦酸、樹脂酸、或聚乙烯醇對無機填料進行物理性或化學性表面處理。

【0061】 根據本發明的一個實施方式，無機填料可具有約1 μm 至約20 μm ，具體地為約3 μm 至約15 μm ，更具體地為約5 μm 至約10 μm 之平均粒徑(D_{50})，並且在此範圍內，樹脂組成物可均一分散，因此可進一步改善機械性質。無機填料的平均粒徑(D_{50})可定義為在體積累計粒徑分

布中位於50%的粒徑。在本發明中，無機填料的平均粒徑(D_{50})可藉由例如使用掃描電子顯微術(SEM)、場發射掃描電子顯微術(FE-SEM)等的電子顯微術觀察，或藉由雷射繞射方法測量。更具體地，在以雷射繞射方法測量時，無機填料粒子可分散於分散介質中，接著引入至商業上可獲得的雷射繞射粒子大小測量裝置中(例如Microtrac MT 3000)以測量在體積累計粒徑分布中位於50%的平均粒徑(D_{50})。

【0062】根據本發明的一個實施方式，相對於100重量份的聚烯烴系樹脂與嵌段共聚物之總含量，可包含量為約0.1重量份至約40重量份、或約0.1重量份至約20重量份之無機填料，並且在此範圍內，可防止可加工性變差並且可進一步改善機械性質。

【0063】根據本發明的一個實施方式，可藉由添加聚烯烴系樹脂及選擇性的無機填料至嵌段共聚物，接下來混合，再熱處理混合物而製備樹脂組成物。可依照典型方法進行混合製程。具體地，可使用超混合機(super mixer)或螺條混合機進行混合。

【0064】根據本發明的一個實施方式，在混合期間，若需要，可更包含添加劑例如抗氧化劑、熱穩定劑、UV穩定劑、抗靜電劑等，並且為了改善可漆性，可選擇性地進一步使用適當含量範圍內之具有少量黏著性樹脂或極性基團的添加劑。

【0065】根據本發明的一個實施方式，可於相等於或高於聚烯烴系樹脂的熔點到相等於小於 210°C 之溫度進行

熱處理。可使用各種摻合加工裝置例如雙螺桿擠壓機、單螺桿擠壓機、輥磨機(roll-mill)、捏合機、或班布里(banbury)混合機進行熱處理製程。

【0066】根據本發明的一個實施方式，樹脂組成物係有用於各種領域中的中空模塑、擠壓模塑、或射出模塑以及用於包裝、建築、家用產品等之應用，例如用於汽車、電線、玩具、紡織品、或醫療產品之材料。尤其地，熱塑性樹脂組成物於低溫及室溫具有極佳的韌性與衝擊強度，並亦具有極佳的物理性質例如耐熱性與剛性，並因而可有用地用於汽車的內裝及外裝部件。

【0067】本發明提供一種製備樹脂組成物的方法。製備樹脂組成物的方法可以是一種用於製備上述樹脂組成物的方法。

【0068】根據本發明的一個實施方式，製備樹脂組成物的方法可包含，在鏈轉移劑的存在下，藉由使用過渡金屬催化劑聚合一個或多個烯烴系單體以製備烯烴系聚合物嵌段中間物S10，在於步驟S10製備的烯烴系聚合物嵌段中間物的存在下，引入及聚合聚合起始劑與芳香族乙烯基系單體以製備嵌段共聚物S20，以及摻合於步驟S20製備的嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂S30。

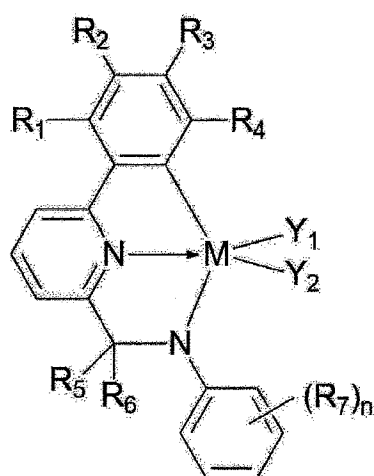
【0069】根據本發明的一個實施方式，步驟S10是在鏈轉移劑的存在下藉由使用過渡金屬催化劑來聚合一個或多個烯烴系單體以製備烯烴系聚合物嵌段中間物的步驟。

【0070】根據本發明的一個實施方式，過渡金屬催化

劑係透過配位鏈轉移聚合而用於生長烯烴系聚合物的催化劑，並且可以是包含過渡金屬催化劑(其為主催化劑)、共催化劑、與三烷基鋁的催化劑組成物。

【0071】根據本發明的一個實施方式，過渡金屬催化劑可以是以下式1所表示的過渡金屬催化劑。

【0072】[式1]



【0073】在以上式1中，M為Ti、Zr、或Hf， R_1 至 R_4 係各自獨立地為氫、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，其中兩個或更多個其相鄰者可彼此連接並形成環， R_5 與 R_6 係各自獨立地為氫、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，其中取代係透過C1至C12烷基進行， R_7 係各自獨立地為經取代或未經取代之C4至C20烷基、經取代或未經取代之C4至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，n為1至5，並且 Y_1 與 Y_2 係各自獨立地為鹵素基、C1至C20烷基、C2至

C20烯基、C2至C20炔基、C3至C20環烷基、C6至C20芳基、C7至C20烷基芳基、C7至C20芳基烷基、C5至C20雜芳基、C1至C20 烷氧基、經取代或未經取代之C5至C20芳氧基、C1至C20烷基胺基、C5至C20芳基胺基、C1至C20烷基硫基、C5至C20芳基硫基、C1至C20烷基矽基、C5至C20芳基矽基、羥基、胺基、硫基、矽基、氰基、或硝基。

【0074】根據本發明的一個實施方式，在以上式1中，M可以是Hf，並且R₁至R₄可各自獨立地為氫、或經取代或未經取代之C1至C20烷基，其中兩個或更多個其相鄰者可彼此連接並形成環。替代地，R₁與R₂可各自獨立地為C1至C20烷基，彼等係彼此連接並形成C5至C20芳香環，並且R₃與R₄可為氫。

【0075】根據本發明的一個實施方式，在以上式1中，R₅與R₆可各自獨立地為氫、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，其中取代可以是經由C1至C6烷基所取代。

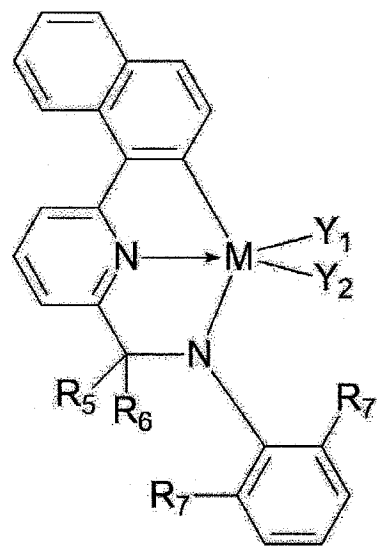
【0076】根據本發明的一個實施方式，在以上式1中，R₇可各自獨立地為經取代或未經取代之C4至C20烷基、經取代或未經取代之C4至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基。

【0077】根據本發明的一個實施方式，在以上式1中，n可以是1至3，較佳為2，並且X₁與X₂可各自獨立地為C1至C20烷基。

【0078】根據本揭示的一個實施方式，以上式1所表

示的過渡金屬化合物可以是以下式 1a 所表示的化合物。

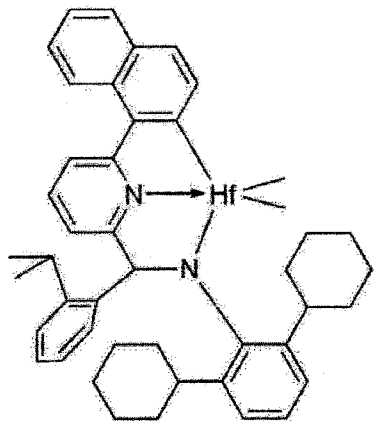
【 0079 】 [式 1a]



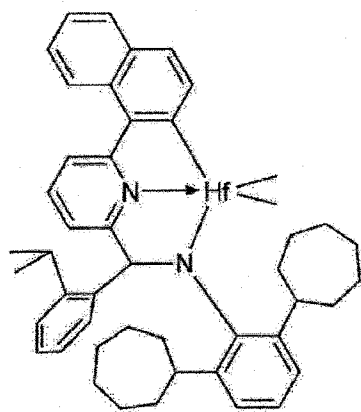
【 0080 】 在以上式 1a 中，M、R₅至 R₇、以及 Y₁與 Y₂係相同於以上所定義。

【 0081 】 根據本發明的一個實施方式，以上式 1 所表示的過渡金屬化合物可選自以下化合物，但不限於此。本發明中包含對應於式 1 的所有過渡金屬化合物。

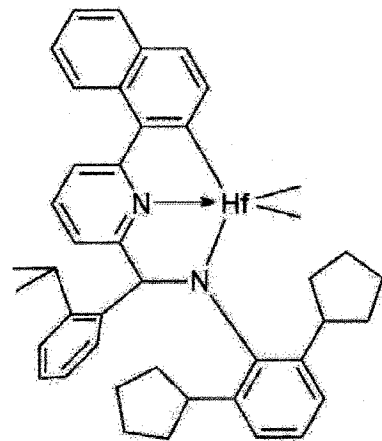
【 0082 】 [式 1-1]



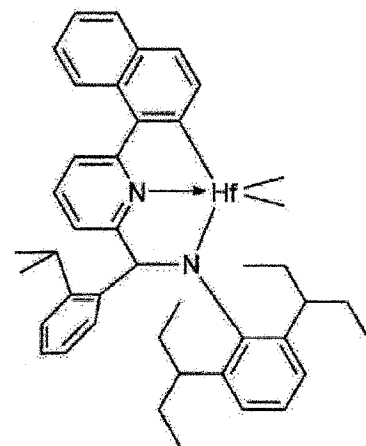
【 0083 】 [式 1-2]



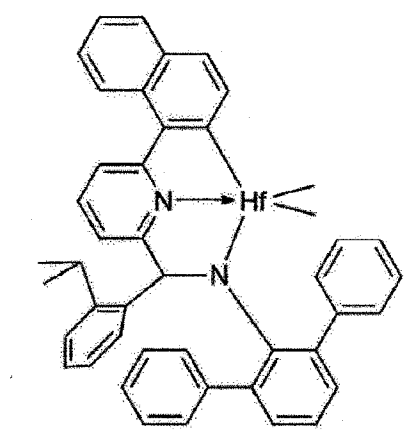
【 0084 】 [式 1-3]



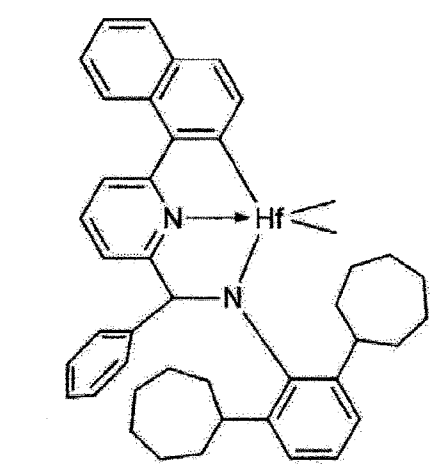
【 0085 】 [式 1-4]



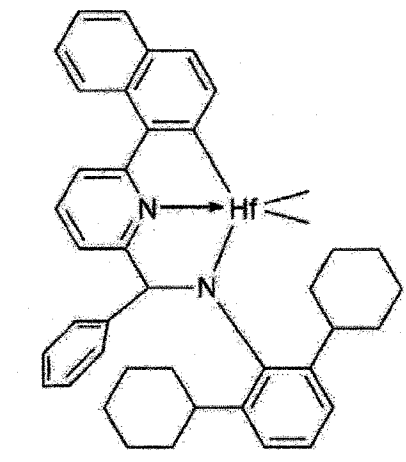
【 0086 】 [式 1-5]



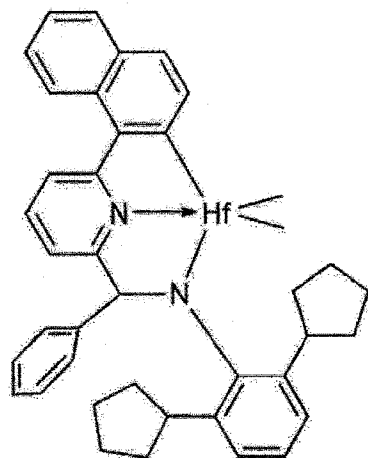
【 0087 】 [式 1-6]



【 0088 】 [式 1-7]

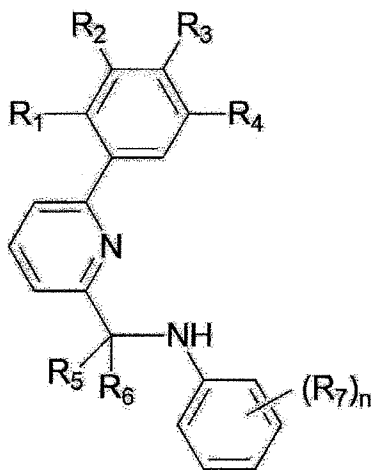


【 0089 】 [式 1-8]



【0090】根據本揭示的一個實施方式，可使用以下式2所表示的配位基化合物製備以上式1所表示的過渡金屬化合物。

【0091】[式2]

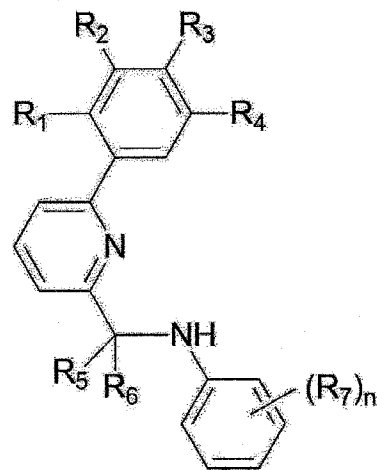


【0092】在以上式2中， R_1 至 R_4 係各自獨立地為經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，其中兩個或更多個其相鄰者可彼此連接並形成環， R_5 與 R_6 係各自獨立地為氫、經取代或未經取代之C1至C20烷基、經取代或未經取代之C3至C20環烷基、或經取代或未經取代之C6至C20芳基，其中取代係透過C1至C12烷基進行， R_7 係

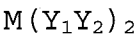
各自獨立地為經取代或未經取代之 C4 至 C20 烷基、經取代或未經取代之 C4 至 C20 環烷基、或經取代或未經取代之 C6 至 C20 芳基，並且 n 為 1 至 5。

【0093】根據本揭示的一個實施方式，以上式 1 所表示的過渡金屬化合物可藉由使以下式 2 所表示的配位基化合物與以下式 3 所表示的化合物反應而製備。

【0094】[式 2]



【0095】[式 3]

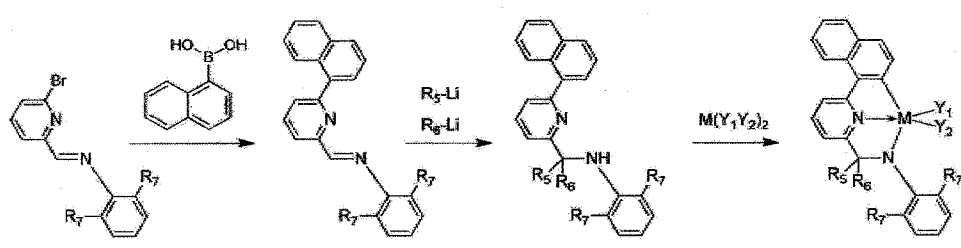


【0096】在上述式中，

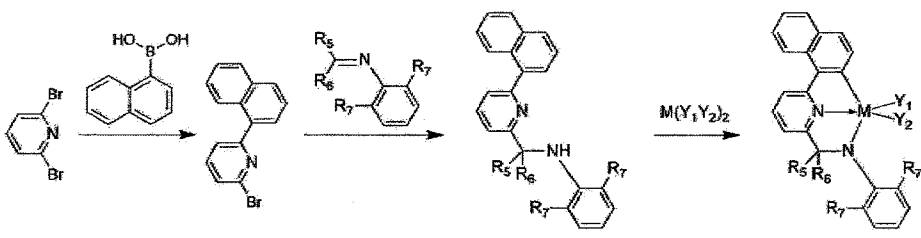
【0097】R₁至 R₇、M、以及 Y₁與 Y₂係相同於以上所定義。

【0098】根據本發明的一個實施方式，在製備以下式 1 所表示的過渡金屬化合物時，反應可透過以下過程進行。

【0099】[反應流程 1]



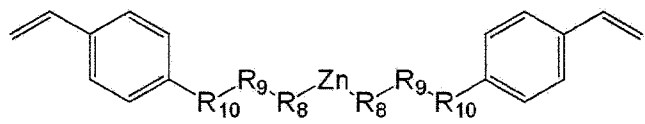
【0100】[反應流程2]



【0101】根據本發明的一個實施方式，有機鋅化合物是用作為鏈轉移劑的材料以在聚合反應中的製備期間引發鏈轉移而製備共聚物，其中鏈轉移劑可以是透過配位鏈轉移聚合製備嵌段共聚物的鏈轉移劑。

【0102】根據本發明的一個實施方式，鏈轉移劑可包含以下式5所表示的有機鋅化合物，並具體地，鏈轉移劑可包含96 mol%或更高的以下式5所表示的有機鋅化合物，並較佳地除了以下式5所表示的有機鋅化合物之外，鏈轉移劑可不包含任何副反應產物。

【0103】[式5]

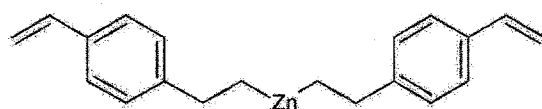


【0104】在以上式5中，R₈與R₁₀可各自獨立地為單鍵或C1至C10伸烷基，R₉可以是C1至C10伸烷基或-SiR₁₁R₁₂-，並且R₁₁與R₁₂可各自獨立地為C1至C10烷基。

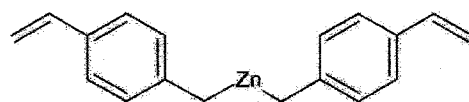
【0105】根據本發明的一個實施方式，在以上式5中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或C1至C10伸烷基， R_9 可以是C1至C10伸烷基或 $-\text{Si}R_{11}R_{12}-$ ，並且 R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為C1至C10烷基。

【0106】根據本發明的一個實施方式，以上式5所表示的有機鋅化合物可以係選自於由式5-1至5-4所組成之群組中的一個，並較佳為式5-3與5-4的任何一個所表示的有機鋅化合物。

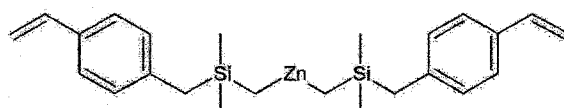
【0107】[式5-1]



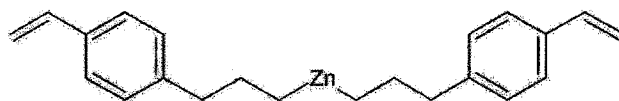
【0108】[式5-2]



【0109】[式5-3]



【0110】[式5-4]



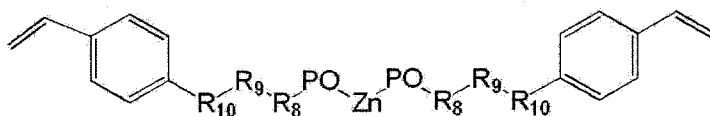
【0111】根據本發明的一個實施方式，鏈轉移劑可包含97 mol%或更高，較佳為98 mol%或更高，或99 mol%或更高的以上式5的有機鋅化合物，並且最佳地，可不包含除了有機鋅化合物之外的任何副反應產物。這表示鏈轉移

劑不包含除了式 5 所表示的有機鋅化合物之外的任何副反應產物例如二聚體，以及含氯或鎂的雜質。這亦即，鏈轉移劑可僅包含以上式 5 所表示的有機鋅化合物。

【0112】根據本發明的一個實施方式，當在包含過渡金屬化合物之催化劑組成物的存在下使用以上式 5 所表示的有機鋅化合物作為鏈轉移劑使一個或多個烯烴系單體(作為具體例子，乙烯)與 α -烯烴系單體反應時，乙烯與 α -烯烴系單體插入於鋅(Zn)與有機鋅化合物的 R_{10} 之間，因此可進行聚合。

【0113】根據本發明的一個實施方式，當烯烴系聚合物嵌段係藉由使用以上式 5 的化合物作為有機鋅化合物使乙烯與 α -烯烴系單體反應而製備時，製備了烯烴系聚合物嵌段中間物，並且烯烴系聚合物嵌段中間物可以下式 6 所表示。

【0114】[式 6]



【0115】在以上式 6 中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基， R_9 可以是 C1 至 C10 伸烷基或 $-\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}-$ ， R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為 C1 至 C10 烷基，而 PO 可以是烯烴系聚合物嵌段。

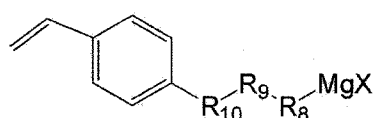
【0116】根據本發明的一個實施方式，有機鋅化合物可藉由包含製備含有苯乙烯部分的格任亞試劑，並使所製備之格任亞試劑與鋅化合物反應以製備以上式 5 所表示的

有機鋅化合物之步驟的製備方法而製備，並且有機鋅化合物可以是烷基鋅烷氧化物。

【0117】根據本發明的一個實施方式，依照有機鋅化合物之製備方法而製備之以上式5所表示的有機鋅化合物係合成為單一化合物，並因而不包含任何副反應產物例如二聚體，並且此外不包含可作為催化性毒之含氯的雜質，例如有機氯化鋅(R-Zn-Cl)。此外，當以上式5所表示的有機鋅化合物係依照有機鋅化合物之製備方法而製備時，有機鋅化合物係合成為單一化合物，因此存在合成可再現性為極佳的效果。同時，在製備有機鋅化合物時，為了如在本發明中不包含副反應產物與雜質，選擇含有苯乙烯部分的格任亞試劑與鋅化合物可以是重要的。

【0118】根據本發明的一個實施方式，含有苯乙烯部分的格任亞試劑可以下式7所表示。

【0119】[式7]



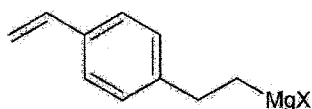
【0120】在以上式7中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或C1至C10伸烷基， R_9 可以是C1至C10伸烷基或-Si $R_{11}R_{12}$ -， R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為C1至C10伸烷基，並且X可以是鹵素基。

【0121】此外，根據本發明的一個實施方式，在以上式7中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或C1至C10伸烷基， R_9 可以是C1至C10伸烷基或-Si $R_{11}R_{12}$ -，並且 R_{11} 與 R_{12} 可各

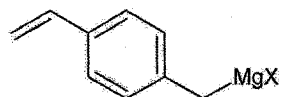
自獨立地為C1至C10烷基。

【0122】根據本發明的一個實施方式，含有苯乙烯部分並由以上式7所表示的格任亞試劑可以是係選自於由以下式7-1至7-4所組成之群組中的一個所表示之各含有苯乙烯部分的格任亞試劑。

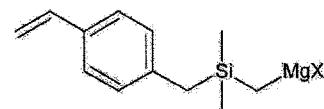
【0123】[式7-1]



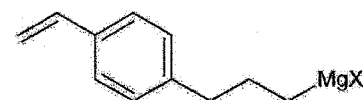
【0124】[式7-2]



【0125】[式7-3]



【0126】[式7-4]

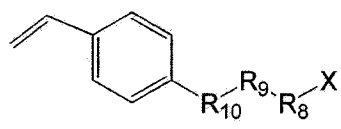


【0127】根據本發明的一個實施方式，含有苯乙烯部分並由以上式7所表示的格任亞試劑可通過鹵化物(其中鹵化物(-X)係取代於R₈)與鎂(具體地，鎂粉或鎂金屬)之間的反應而製備。

【0128】根據本發明的一個實施方式，含有苯乙烯部分並由以上式7所表示的格任亞試劑可通過以下式8所表示的化合物與鎂(具體地，鎂粉或鎂金屬)之間的反應而製

備。

【 0129 】 [式 8]



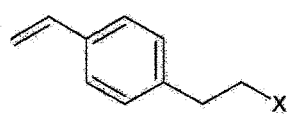
【 0130 】 在以上式 8 中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或 C1 至 C10 伸烷基， R_9 可以是 C1 至 C10 伸烷基或 $-SiR_{11}R_{12}-$ ， R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為 C1 至 C10 烷基，並且 X 可以是鹵素基。

【 0131 】 根據本發明的一個實施方式，在以上式 8 中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或 C1 至 C3 伸烷基， R_9 可以是 C1 至 C3 伸烷基或 $-SiR_{11}R_{12}-$ ， R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為 C1 至 C3 烷基，並且 X 可以是鹵素基。

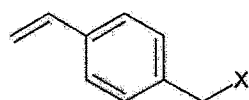
【 0132 】 根據本發明的一個實施方式，在以上式 8 中， R_8 與 R_{10} 可各自獨立地為單鍵或 C1 伸烷基， R_9 可以是 C1 伸烷基或 $-SiR_{11}R_{12}-$ ， R_{11} 與 R_{12} 可各自獨立地為 C1 烷基，並且 X 可以是係選自於由 Cl、Br、與 I 所組成之群組中的一個鹵素基。

【 0133 】 根據本發明的一個實施方式，以上式 8 所表示的化合物可以是係選自於以下式 8-1 至 8-4 所組成之群組中的一個所表示的化合物。

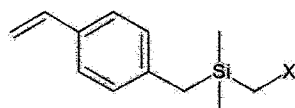
【 0134 】 [式 8-1]



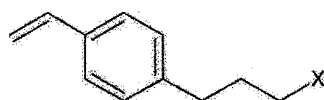
【 0135 】 [式 8-2]



【0136】[式 8-3]



【0137】[式 8-4]



【0138】根據本發明的一個實施方式，在製備含有苯乙烯部分並由以上式7所表示的格任亞試劑時，基於莫耳百分比，以上式8所表示的化合物與鎂粉或鎂金屬之間的反應可於過量之莫耳百分比的鎂粉或鎂金屬之於1莫耳的以上式8所表示的化合物下進行，這亦即，於大於1莫耳的莫耳百分比進行，並且在此情形中，約50 mol%或更高、約60 mol%或更高、約70 mol%或更高、約80 mol%或更高、約90 mol%或更高、約95 mol%或更高、或約99 mol%或更高的以上式8所表示的化合物可轉化成含有苯乙烯部分的格任亞試劑。

【0139】根據本發明的一個實施方式，基於莫耳比，以上式8所表示的化合物與鎂粉或鎂金屬之間的反應可於大於1:1至10，大於1:1至5，大於1:1至2，或1:1.01至1.60之莫耳比進行，並且在此範圍內，對於含有苯乙烯部分並由以上式7所表示的格任亞試劑的轉化率高，同時在反應後殘餘鎂的含量最小以促進殘餘鎂粉或鎂金屬之移除。

【0140】根據本發明的一個實施方式，在製備有機鋅化合物時，鋅化合物需要是基於鋅能夠引發相同種類的兩個有機基團之鋅取代的鋅化合物。因此可易於思及氯化鋅(ZnCl_2)，但在使用氯化鋅作為鋅化合物時，存在殘留含氯的雜質(例如，烷基氯化鋅)(其可作用為催化性毒)的問題。因此在本發明中，使用烷基鋅烷氧化物作為鋅化合物。

【0141】根據本發明的一個實施方式，烷基鋅烷氧化物的烷基可以是C1至C10烷基、C1至C5烷基、C1至C3烷基、或乙基，並且烷氧化物基可以是C1至C10烷氧化物基、C1至C5烷氧化物基、C1至C3烷氧化物基、或甲氧化物基。作為具體例子，鋅化合物可以是乙基鋅甲氧化物。

【0142】根據本發明的一個實施方式，烷基鋅烷氧化物可從二烷基鋅製備。作為具體例子，烷基鋅烷氧化物可藉由使二烷基鋅與醇原位反應而製備。於此時，二烷基鋅的烷基可相同於上述烷基鋅烷氧化物的烷基，而醇可以是其中氫係鍵結至上述烷基鋅烷氧化物之烷氧化物基的醇。

【0143】根據本發明的一個實施方式，在使用烷基鋅烷氧化物作為鋅化合物時，在格任亞試劑與鋅化合物的反應期間，生成了鹵化鎂烷氧化物，其為容易過濾掉的不溶性鹽，因此有可能防止雜質殘留。

【0144】根據本發明的一個實施方式，基於莫耳比，格任亞試劑與鋅化合物之間的反應可於10:1至1:10、5:1至1:5、3:1至1:3、2:1至1:2、1.5:1至1:1.5、或1:1之莫耳比

進行，並且在此範圍內，有機鋅化合物係合成單一化合物，並因而不包含任何副反應產物例如二聚體，並且不包含含氯的雜質(其可作用為催化性毒)，以及具有輕易地移除含鎂的雜質(其可作用為催化性毒)之效果。

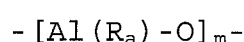
【0145】根據本發明的一個實施方式，鋅化合物之製備方法的所有步驟與所有反應可在有機溶劑中進行，並且可根據增加產率與純度之目的調整反應溫度與反應壓力。

【0146】根據本發明的一個實施方式之鋅化合物的製備方法以含有苯乙烯部分的格任亞試劑替代含有典型苯乙烯部分之硼烷系化合物，並以烷基鋅烷氧化物替代烷基鋅或氯化鋅，因此可完全地移除催化性毒。

【0147】根據本發明的一個實施方式，催化劑組成物可包含鋁氧烷系化合物與三烷基鋁。作為具體例子，催化劑組成物可包含以下式9所表示的鋁氧烷系化合物與三烷基鋁。如上說明，若催化劑組成物包含鋁氧烷系化合物與三烷基鋁，在從由其製備的嵌段共聚物製備樹脂組成物時，嵌段共聚物的粒子大小與分散程度可受到控制以控制域區的大小以及複數個域區之間的距離。

【0148】根據本發明的一個實施方式，以下式9所表示的鋁氧烷系化合物可作為共催化劑、清除劑、或共催化劑與清除劑。

【0149】[式9]



【0150】在以上式9中， R_a 係各自獨立地為鹵素基、

C1至C20烴基、或經鹵素取代之C1至C20烴基，並且m為2或更高的整數。

【0151】根據本發明的一個實施方式，以上式9所表示的化合物並無特別限制，只要其為烷基鋁氧烷。較佳實施例包含改性甲基鋁氧烷(MMAO)、甲基鋁氧烷(MAO)、乙基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、丁基鋁氧烷等，而尤其較佳的化合物可以是改性甲基鋁氧烷(MMAO)。

【0152】根據本發明的一個實施方式，以上式9所表示的化合物係藉由烷基鋁與水的反應所生成之寡聚物的形式的化合物，並且在使用該化合物作為共催化劑時，鏈轉移減少。因此可製備高分子量共聚物，並亦防止作為副反應之均聚烯烴的生成。因此最終可製備表現出極佳物理性質例如高抗張強度的嵌段共聚物。

【0153】根據本發明的一個實施方式，在聚合嵌段共聚物時，三烷基鋁可作為藉由引發與烯烴系聚合物嵌段中間物的烷基交換而用於控制嵌段共聚物的結構之添加劑。作為具體例子，三烷基鋁可以是包含C1至C12烷基的三烷基鋁，並且作為具體例子，可以是包含C3至C12、C6至C12、C6至C10、或C6至C8烷基的三烷基鋁。作為更具體的例子，三烷基鋁可以是係選自於由三甲基鋁、三乙基鋁、三-正丙基鋁、三-正丁基鋁、三-正戊基鋁、三己基鋁、三辛基鋁、與三癸基鋁所組成之群組中的一個或多個，並且作為更具體的例子，可以是三辛基鋁。

【0154】根據本發明的一個實施方式，催化劑組成物

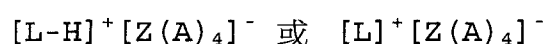
可包含莫耳比為 1:0.01 至 10.0 之鋁氧烷系化合物與三烷基鋁。作為具體例子，催化劑組成物可包含莫耳比為 1:0.01 或更高、0.02 或更高、0.03 或更高、0.04 或更高、0.05 或更高、0.06 或更高、0.07 或更高、0.08 或更高、0.09 或更高、0.1 或更高、0.2 或更高、或 0.3 或更高，並亦可包含 10.0 或更低、9.0 或更低、8.0 或更低、7.0 或更低、6.0 或更低、5.0 或更低、4.0 或更低、3.0 或更低、2.0 或更低、1.0 或更低、0.9 或更低、0.8 或更低、0.7 或更低、或 0.6 或更低之鋁氧烷系化合物與三烷基鋁，並且在此範圍內，容易控制樹脂組成物之域區的大小以及複數個域區之間的距離。

【0155】根據本發明的一個實施方式，在組合並使用式 1 所表示的過渡金屬化合物、式 9 所表示的鋁氧烷系化合物、與三烷基鋁作為催化劑組成物時，可製造滿足上述條件的嵌段共聚物。

【0156】根據本發明的一個實施方式，催化劑組成物可以其中式 1 所表示的過渡金屬化合物、式 9 所表示的鋁氧烷系化合物、與三烷基鋁係承載於載體上之形式而使用。作為載體，可使用氧化矽或氧化鋁，但載體係不限於此。

【0157】根據本發明的一個實施方式，催化劑化合物包含以下式 10 所表示的化合物。

【0158】[式 10]



【0159】在以上式 10 中，Z 為第 13 族元素，A 係各自

獨立地為C6至C20芳基(其中一個或多個氫原子可經取代基所取代)，或C1至C20烷基，並且A的取代基為鹵素、C1至C20烴基、C1至C20烷氧基、或C6至C20芳氧基。

【0160】根據本發明的一個實施方式，步驟S10可於均一的溶液狀態中進行。於此時，作為溶劑，烴溶劑或烯烴單體本身可用作為介質。烴溶劑的例子可以是C4至C20脂族烴溶劑，具體地為異丁烷、己烷、環己烷、甲基環己烷等。可單獨使用溶劑，或結合其兩個或更多個。

【0161】根據本發明的一個實施方式，步驟S10的聚合溫度可根據反應材料、反應條件等而變化，但可具體地為約70℃至約170℃，具體地為約80℃至約150℃、或約90℃至約120℃。在上述範圍內，聚合物的溶解度可增加並且催化劑可熱穩定。

【0162】根據本發明的一個實施方式，步驟S10中的聚合可於批式、半連續、或連續方式進行，並亦可於具有不同反應條件的兩個或更多個步驟進行。

【0163】根據本發明的一個實施方式，於步驟S10製備的烯烴系聚合物嵌段中間物可作為藉由後續將敘述之步驟S20中的聚合反應製備本發明的嵌段共聚物之前驅物。

【0164】根據本發明的一個實施方式，烯烴系單體可以是乙烯與 α -烯烴系單體，並且 α -烯烴系單體係相同於前述參照樹脂組成物所記載者。

【0165】根據本發明的一個實施方式，步驟S20係為在聚合起始劑的存在下藉由使芳香族乙烯基系單體與烯烴

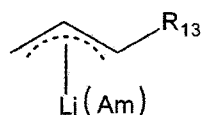
系聚合物嵌段中間物反應而製備嵌段共聚物。

【0166】根據本發明的一個實施方式，在步驟S20中，芳香族乙烯基系單體可連續地插入在包含在步驟S10所形成的烯烴系聚合物嵌段中間物中的(聚烯烴基)₂Zn的鋅-碳鍵之間以形成芳香族乙烯基系聚合物嵌段鏈，並且同時，衍生自存在於步驟S10所製備之化合物的一端之鏈延長劑的苯乙烯基作為與將連接至芳香族乙烯基系聚合物嵌段鏈的芳香族乙烯基系單體的共聚合位點而參與。此外，通過上述製程製備的嵌段共聚物可輕易地藉由端基與水、氧氣、或有機酸的反應猝滅，藉此嵌段共聚物係轉化成工業上有用的聚烯烴-聚苯乙烯系多嵌段共聚物。

【0167】根據本發明的一個實施方式，芳香族乙烯基系單體係相同於前述參照樹脂組成物所記載者。

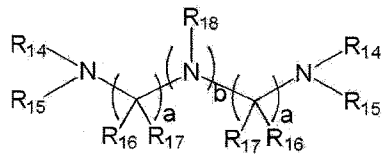
【0168】根據本發明的一個實施方式，聚合起始劑可以是陰離子性聚合起始劑，並且作為具體例子，可以是以下式11所表示的烷基鋰化合物。

【0169】[式11]



【0170】在以上式11中，R₁₃為氫或C1至C20烴，並且Am為以下式12所表示的胺系化合物，以及

【0171】[式12]



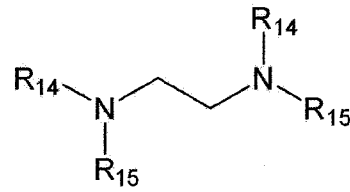
【0172】在以上式12中，R₁₄至R₁₈係各自獨立地為氫或C1至C20烴，並且a與b係各自獨立地為0至3的整數，其中a與b不同時為0。

【0173】根據本發明的一個實施方式，R₁₃可為氫、C1至C20烷基、C3至C20環烷基、或經取代或未經取代之C7至C20芳基烷基，R₁₄至R₁₈可各自獨立地為氫、C1至C20烷基、C1至C20烯基、C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、或經取代或未經取代之C7至C20芳基烷基，並且a與b可各自獨立地為0至2的整數。

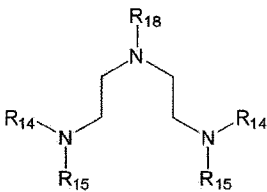
【0174】根據本發明的一個實施方式，R₁₃至R₁₈可各自獨立地為氫或C1至C20烷基，其中a可為1或2，而b可為0或1。具體地，a可為1至3的整數，而b可為0至3的整數，並且更具體地，a可為1或2，而b可以是0至2的整數，並且甚至更具體地，a可為1或2，而b可為0或1。

【0175】根據本發明的一個實施方式，在以上式11中，Am可具體地以下式13或式14所表示。

【0176】[式13]



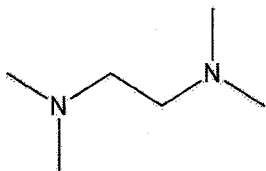
【0177】[式14]



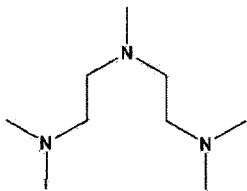
【0178】在上述式中，R₁₄、R₁₅、與R₁₈係各自獨立地為氫或C1至C20烷基。

【0179】根據本發明的一個實施方式，在以上式11中，Am可具體地為以下式13a或式14a所表示。

【0180】[式13a]

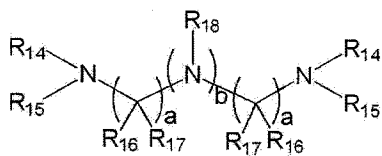


【0181】[式14a]



【0182】根據本發明的一個實施方式，可藉由以下製備方法製備式11所表示的聚合起始劑。用於製備聚合起始劑的方法包含在以下式15所表示的化合物的存在下藉由引入以下式16所表示的化合物與以下式12所表示的化合物進行反應之製程。

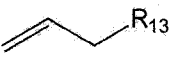
【0183】[式12]



【 0184】 [式 15]



【 0185】 [式 16]



【 0186】 在上述式中，R₁₃至R₁₈係各自獨立地為氫或C1至C20烴，a與b係各自獨立地為0至3的整數，其中a與b不同時為0，而B為C1至C20烷基。

【 0187】 根據本發明的一個實施方式，R₁₃可為氫或C1至C20烴，R₁₄至R₁₈可各自獨立地為氫、C1至C20烷基、C1至C20烯基、C3至C20環烷基、經取代或未經取代之C6至C20芳基、或經取代或未經取代之C7至C20芳基烷基，a與b可各自獨立地為0至2的整數，而B可以是C1至C12烷基。

【 0188】 根據本發明的一個實施方式，R₁₄至R₁₈可各自獨立地為氫或C1至C20烷基，a可以是1或2的整數，b可以是0或1的整數，而B可以是C1至C8烷基。具體地，a可為1至3的整數，而b可為0至3的整數，並且更具體地，a可為1或2，而b可以是0至2的整數，並且甚至更具體地，a可為1或2，而b可為0或1。

【 0189】 根據本發明的一個實施方式，以上式16所表示的烷基鋰化合物可例如為n-BuLi，其中n-BuLi為廣泛用作為陰離子性聚合的起始劑之材料，並且是容易獲得以及具有極佳的單位成本效率。

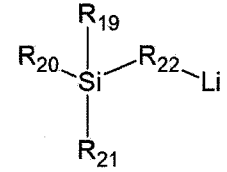
【 0190】 根據本發明的一個實施方式，在用於製備聚

合起始劑的方法中，可先進行使以上式16所表示的化合物與以上式15所表示的化合物反應，並此後，式12的化合物可與其反應以製備以上式11的化合物之製程。具體地，以上式16所表示的化合物與以上式15所表示的化合物反應以生產烯丙基鋰作為中間物，並且烯丙基鋰與式12的化合物進行反應以最終形成上述式11的聚合起始劑。

【0191】根據本發明的一個實施方式，在以上式15所表示的化合物的存在下藉由引入以上式16所表示的化合物與以上式12所表示的化合物進行反應之製程可在沒有額外溶劑的條件下進行。沒有額外溶劑的條件表示，在以上式16所表示的化合物的存在下，除了以上式15所表示的化合物與以上式12所表示的化合物之外，不存在分離的化合物（其可用作為溶劑），或表示存在痕量之額外溶劑，並因而不會顯著地與以上式15的化合物進行反應。當反應在沒有額外溶劑的條件下進行時，進行式15所表示的化合物與以上式16所表示的化合物之反應作為主反應，因此可有效地製備上述式11的聚合起始劑。當存在分離的溶劑時，以上式11的聚合起始劑、藉由使以上式15所表示的化合物與以上式12所表示的化合物反應而製造的化合物、以及從藉由使以上式15所表示的化合物與以上式12所表示的化合物反應而製造的化合物分解之化合物全部混合並存在，因此並非有效。

【0192】根據本發明的一個實施方式，聚合起始劑可以是以下式17所表示的矽基化合物。

【0193】[式 17]



【0194】在以上式 17 中， R_{19} 至 R_{21} 可各自獨立地為氫或 C1 至 C20 烴，並且 R_{22} 可以是 C1 至 C20 二價伸烷基。作為具體例子， R_{19} 至 R_{21} 可各自獨立地為 C1 至 C10 烴，並且 R_{22} 可以是 C1 至 C10 二價伸烷基，並且作為更具體的例子， R_{19} 至 R_{21} 可各自獨立地為 C1 至 C6 烴，並且 R_{22} 可以是 C1 至 C6 二價伸烷基。在以上式 17 中，Li 可以是離子性鍵結至位於 R_{22} 的伸烷基之一端的碳，並因此，以上式 17 所表示的矽基化合物可作為陰離子性聚合起始劑。

【0195】根據本發明的一個實施方式，以上式 17 所表示的矽基化合物可以是(三甲基矽基)甲基鋰。此外，矽基化合物可與以上式 12 所表示的胺系化合物混合並以其中形成錯合物的形式使用。

【0196】根據本發明的一個實施方式，在步驟 S20 中，使用聚合起始劑作為起始劑，因此可從於步驟 S10 製備的有機鋅化合物生長聚苯乙烯系鏈，尤其(聚烯烴基) $_2\text{Zn}$ 的聚烯烴(其中已於鋅(Zn)上中心地生長烯烴系聚合物鏈)。

【0197】根據本發明的一個實施方式，步驟 S30 係摻合於步驟 S20 製備的嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂之步驟。在此，嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂的摻合係相同於前述參

照樹脂組成物所記載者。

【0198】此後將詳細敘述本發明的實施方式以使熟習此技藝者可輕易地實現本發明。然而本發明可體現於許多不同形式，並不限於在此說明的實施方式。

【0199】試劑與實驗條件

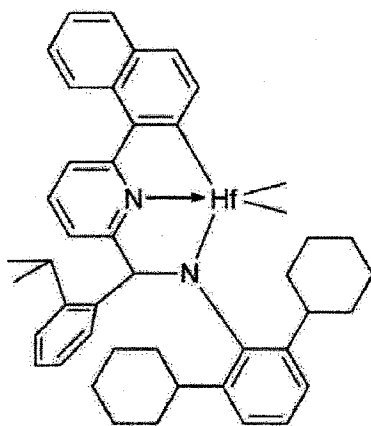
【0200】在惰性氣氛下使用標準手套箱及使用舒倫克(Schlenk)技術進行所有實驗。以二苯基酮羰基(benzophenoneketyl)蒸餾及使用甲苯、己烷、與四氫呋喃(THF)。於聚合反應使用的甲基環己烷(水合級)係購自東京化學工業(Tokyo Chemical Industry, TCI)並以Na/K合金純化及使用。昇華級HfCl₄係購自Streme並按其使用。

【0201】使用ECZ 600儀器(JEOL)記錄¹H NMR(600 MHz)與¹³C NMR(150 Mhz)光譜。

【0202】於1,2,4-三氯苯中於160 °C使用裝配折射率偵測器與兩個管柱(PLarian Mixed-B 7.5 X 300 mm Varian [Polymer Lab])的PL-GPC 220系統分析GPC數據。

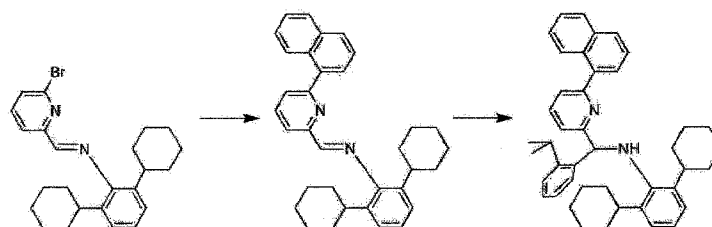
【0203】(1)式1-1所表示的過渡金屬化合物之製造

【0204】[式1-1]



【0205】1) 配位基化合物之製備

【0206】[流程1]



【0207】將2,6-雙環己基苯胺(0.772 g, 3.00 mmol)與6-溴-2-吡啶羧醛(0.558 g, 3.00 mmol)溶解於甲苯中(5 mL)並對其加入分子篩。將混合物加熱至70℃隔夜並同時攪拌。在過濾後，從旋轉蒸發器移除溶劑。獲得黃色固體(1.07 g, 84%)。

【0208】 ^1H NMR(C_6D_6): δ 8.41(s, 1H, NCH), 8.09(d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53(m, 3H), 6.85(d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.63(t, J = 7.8 Hz, 1H), 2.74(m, 2H), 1.87(d, J = 12 Hz, 4H), 1.64(d, J = 12.6 Hz, 4H), 1.54(d, J = 10.8 Hz, 2H), 1.39(四重峰, J = 10.2 Hz, 4H), 1.11(m, 6H) ppm。

【0209】 ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 26.55, 27.33, 34.25, 39.30, 119.42, 124.32, 125.21, 129.83, 136.68, 138.82, 142.54, 148.94, 155.95, 162.06 ppm。

【0210】HRMS(EI): m/z 計算($[\text{M}^+]$ $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$) 424.1514。實測: 424.1516。

【0211】於氮氣下，將化合物(1.07 g, 2.51 mmol)、1-萘基硼酸(0.453 g, 2.64 mmol)、 Na_2CO_3 (0.700 g, 6.60 mmol)、與甲苯(5 mL)裝填於舒倫克燒瓶中。將 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$

(7.83 mg, 0.00678 mmol)的溶液添加至經除氣的H₂O/EtOH (1 mL, v/v, 1:1)與甲苯(1 mL)。透過管柱層析於矽膠上使用含有己烷與少量的三乙基胺之乙酸乙酯(v/v, 90:3:1)獲得淡黃色油(0.712 g, 60%)。

【0212】 ¹H NMR(C₆D₆): δ 8.70(s, 1H, NCH), 8.41(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.31(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.68(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.65(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.54(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.27(m, 4H), 7.20(m, 4H), 2.93(m, 2H), 1.90(d, *J* = 12 Hz, 4H), 1.61(d, *J* = 13.2 Hz, 4H), 1.50(d, *J* = 12.6 Hz, 2H), 1.38(m, 4H), 1.11(m, 6H), ppm。

【0213】 ¹³C NMR(C₆D₆): δ 26.63, 27.38, 34.35, 39.36, 119.21, 124.32, 124.98, 125.50, 126.15, 126.21, 126.64, 126.75, 128.15, 128.73, 129.38, 131.81, 134.52, 136.94, 137.14, 138.52, 149.48, 155.13, 159.79, 164.05 ppm。

【0214】 HRMS(EI): *m/z* 計算([M⁺] C₃₄H₃₆N₂) 472.2878。實測: 472.2878。

【0215】將2-異丙基苯基鋰(0.114 g, 0.904 mmol)溶解於二乙醚(8 mL)中並滴加至含有於二乙醚(20 mL)中的化合物(0.247 g, 0.523 mmol)之舒倫克燒瓶。進行攪拌3小時，接著添加氯化銨(0.30 g)的水溶液(10 mL)，並以二乙醚(3×10 mL)萃取產物。於60℃於高真空隔夜乾燥所得到的油。獲得黃色固體(0.257 g, 83%)。

【0216】 ¹H NMR(C₆D₆): δ 8.24(m, 1H), 7.90(m, 1H), 7.64(m, 1H), 7.62(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.56(d, *J* = 7.2 Hz,

1H), 7.26(m, 3H), 7.22(m, 4H), 7.11(m, 5H), 5.62(d, $J = 5.4$ Hz, 1H, NCH), 4.59(d, $J = 5.4$ Hz, 1H, NH), 3.31(七重峰, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 2.74(m, 2H), 1.79(d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.64(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.32(m, 4H), 1.08(m, 2H), 1.03(d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃), 1.00(m, 1H), 0.980(d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃), 0.921(m, 3H) ppm。

【0217】¹³C NMR(C₆D₆): δ 23.78, 24.45, 26.63, 27.42, 27.54, 28.96, 34.77, 35.08, 39.01, 67.64, 119.99, 122.89, 124.13, 124.80, 125.36, 125.77, 126.08, 126.46, 126.56, 126.71, 127.58, 128.55, 129.35, 131.84, 134.64, 136.94, 138.77, 141.88, 142.24, 144.97, 146.32, 159.28, 163.74 ppm。

【0218】HRMS(EI): m/z 計算([M⁺] C₄₃H₄₈N₂) 592.3817。實測: 592.3819。

【0219】2) 過渡金屬化合物之製備

【0220】以甲苯(1.5 g)中的上述製備之配位基化合物(0.150 g, 0.253 mmol)裝填舒倫克燒瓶，並於室溫滴加 *n*-BuLi(0.17 mL, 於己烷中的 1.6 M 溶液, 0.27 mmol)。進行攪拌 1 小時，接著添加固體之 HfCl₄(0.0814 g, 0.254 mmol)。於 100°C 加熱反應混合物，並攪拌 2 小時。在進行冷卻後，對其添加 MeMgBr(0.29 mL, 於二乙醚中的 3.1 M 溶液, 0.89 mmol)，並於室溫攪拌隔夜。在以真空管線移除揮發性材料後，以甲苯(1.5 g)萃取產物。通過矽藻土過濾獲得萃取物。在通過真空管線移除溶劑後，於己烷(2

mL)中軟化殘留物以獲得黃色固體(0.128 g, 63%)。

【0221】 ^1H NMR(C_6D_6): δ 8.58(d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.29(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.79(d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.71(d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.54(d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.46(m, 1H), 7.30(m, 2H), 7.15(m, 3H), 7.09(m, 3H), 6.88(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.62(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.48(s, 1H, NCH), 3.39(m, 1H), 2.92(m, 2H), 2.15(d, $J = 13.8$ Hz, 1H), 2.10(d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 1.80(m, 2H), 1.65(m, 3H), 1.29(m, 6H), 1.17(d, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.07(m, 3H), 0.99(s, 3H, HfCH_3), 0.95(m, 2H), 0.73(d, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.70(s, 3H, HfCH_3), 0.23(m, 1H) ppm。

【0222】 ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 23.31, 25.04, 26.63, 26.74, 27.70, 27.76, 27.81, 28.29, 28.89, 35.00, 35.66, 36.62, 37.02, 38.13, 40.88, 62.53, 67.00, 77.27, 119.30, 120.30, 124.29, 125.52, 125.60, 125.97, 126.95, 127.06, 127.73, 129.91, 130.00, 130.09, 130.85, 134.36, 135.80, 140.73, 140.89, 144.02, 145.12, 146.31, 146.38, 146.49, 164.46, 170.79, 206.40 ppm。

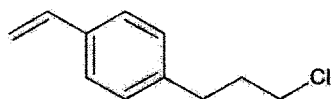
【0223】分析算($\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{HfN}_2$): C, 67.61; H, 6.56; N, 3.50%。實測: C, 67.98; H, 6.88; N, 3.19%。

【0224】(2)有機鋅化合物之製備

【0225】將 15.0 g(98.3 mmol)之 4-乙 烯 基 苺 基 氯 與 2.628 g(108.1 mmol)之鎂金屬添加至 78 mL之二乙醚並於 0℃ 攪拌 1.0 小時，接著在矽藻土上過濾以移除過量添加的

鎂。將 19.2 g (81.9 mmol) 之 p-甲 苯 磺 醯 基 -OCH₂CH₂Cl 溶解於 27 mL 之二 乙 醚 中 並 滴 加 至 所 製 備 之 4-乙 烯 基 苺 基 -氯 化 鎂 (4-乙 烯 基 苺 基 -MgCl) 格 任 亞 試 劑。進 行 隔 夜 攪 拌，接 著 於 矽 藻 土 上 進 行 過 濾 以 移 除 氯 化 鎂 甲 苯 磺 酸 鹽 (MgCl (OTs))，其 為 不 溶 性 鹽。經 過 濾 的 濾 餅 以 70 mL 之 己 烷 清 洗 三 次，以 旋 轉 蒸 發 器 移 除 溶 劑 以 獲 得 14.2 g 之 粗 產 物。添 加 43 mg (3,000 ppm) 之 三 級 丁 基 兒 茶 酚 作 為 自 由 基 去 除 劑，並 且 在 全 真 空 下，於 85°C 進 行 進 行 真 空 蒸 餾 以 獲 得 以 下 式 8-4-1 所 表 示 的 化 合 物。作 為 所 得 化 合 物 的 重 量 測 量 結 果，獲 得 產 率 為 81 wt%，並 測 量 ¹H NMR 與 ¹³C NMR 光 譜。

【 0226 】 [式 8-4-1]



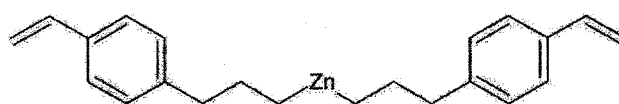
【 0227 】 ¹H NMR(C₆D₆): δ 7.20 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.61 (dd, J = 16, 9.6 Hz, 1H, =CH), 5.63 (d, J = 16 Hz, 1H, =CH₂), 5.09 (d, J = 9.6 Hz, 1H, =CH₂), 3.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂), 2.42 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂), 1.64 (五 重 峰, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂Cl) ppm。

【 0228 】 ¹³C NMR(C₆D₆): δ 32.61, 34.12, 44.07, 113.13, 126.74, 128.97, 135.99, 137.11, 140.63 ppm。

【 0229 】 此 後，將 10.0 g (55.3 mmol) 之 所 製 備 的 以 上 式 8-4-1 所 表 示 的 化 合 物 (4-(3-氯 丙 基) 苯 乙 烯) 溶 解 於 20 mL 之 甲 苯 與 7.98 g (111 mmol) 之 四 氫 呋 喃 (THF) 的 混 合 溶 劑

中，並於室溫滴加至懸浮液(其中於40 mL之甲苯中攪拌2.02 g(83.0 mmol)之鎂粉)。在進行攪拌5.0小時之後，逐漸地產生少量熱能，接著於矽藻土上過濾反應混合物以移除過量添加的鎂。將藉由使6.83 g(55.3 mmol)之二乙基鋅(Et_2Zn)與1.78 g(55.3 mmol)之甲醇在30 mL之甲苯中於室溫原位反應1.0小時而生產的6.94 g(55.3 mmol，1當量格任亞試劑)之乙基鋅甲氧化物添加至濾液。此後，對其添加60 mL之甲苯，接下來於室溫攪拌1.0小時，接著使用高真空管線移除溶劑。此後，對其添加96 g之己烷，並於矽藻土上移除氯化鎂甲氧化物($\text{MgCl}(\text{OMe})$)(其為不溶性鹽)。於 -30°C 儲存濾液以沉積作為白色結晶固體之式5-4所表示的化合物。作為重量測量結果，獲得產率為56 wt%(7.28 g)，並測量 ^1H NMR與 ^{13}C NMR。

【0230】[式5-4]



【0231】 ^1H NMR(C_6D_6): δ 7.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.64 (dd, $J = 17, 11$ Hz, 1H, =CH), 5.66 (d, $J = 17$ Hz, 1H, =CH₂), 5.11 (d, $J = 11$ Hz, 1H, =CH₂), 2.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), 1.80 (五重峰, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH₂), -0.19 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH₂Zn) ppm。

【0232】 ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 12.66, 28.82, 40.09, 113.15, 127.31, 129.23, 136.05, 137.10, 142.91 ppm。

【0233】(3)陰離子性聚合起始劑之製備

【0234】混合(三甲基矽基)甲基鋰(3,100 μmol , 291.9 mg)、N,N,N',N'',N''-五甲基二伸乙三胺(3,100 μmol , 537.2 mg)與甲基環己烷(20.7 g)，並於室溫攪拌30分鐘以製備陰離子性聚合起始劑。

【0235】製備例

【0236】製備例1

【0237】於120°C使巴氏(Parr)反應器(3.785 L)真空乾燥2小時。將於甲基環己烷(1,200 g)中作為清除劑的MMAO(600 mg, 1,000 $\mu\text{mol-Al}$)引入至反應器，接著使用加熱套於120°C攪拌混合物1小時，之後使用套管移除溶液。

【0238】以含有作為清除劑之MMAO(1,000 $\mu\text{mol-Al}$)與作為添加劑之三辛基鋁(500 μmol)的甲基環己烷(1,200 g)裝填反應器，並裝填作為 α -烯烴單體的1-己烯(560 g)，接著溫度設為90°C。在反應器中裝填於甲基環己烷(5 g)中作為鏈轉移劑的有機鋅化合物(3,100 μmol)之溶液，接著對其注入含有於甲基環己烷中經 $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{H})\text{Me}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (1.0 eq)活化之過渡金屬化合物(10 $\mu\text{mol-Hf}$)的甲基環己烷溶液。在90°C至120°C範圍內進行聚合40分鐘，同時藉由開啟乙烯槽的閥將反應器中的壓力維持於25巴。在聚合之後，排放乙烯氣體並接著將反應器的溫度調整回到90°C。

【0239】當溫度達到90°C時，添加上述製備之陰離子性聚合起始劑(3,100 μmol)。在攪拌期間溫度維持於90°C為時30分鐘，接著注入苯乙烯(56 g)。使用加熱套調整溫

度於90℃至100℃範圍內。黏度逐漸地增加並在5小時內到達幾乎不可視條件。取出等分試樣以透過¹H NMR光譜法分析，從等分試樣的¹H NMR分析，確認了苯乙烯的完全轉化。在苯乙烯的完全轉化之後，連續地注入2-乙基己酸與乙醇。於80℃在真空烘箱隔夜乾燥所獲得的聚合物堆(mass)以獲得嵌段共聚物。

【0240】製備例2至4與比較製備例1至3

【0241】以相同於製備例1的方式獲得嵌段共聚物，除了在實施例1中，按照以下表1變更過渡金屬化合物、清除劑、有機鋅化合物、 α -烯烴單體、苯乙烯、聚合起始劑、與添加劑的種類與含量。

【0242】然而在比較製備例3的情形中，使用二乙基鋅作為有機鋅化合物而非上述製備的有機鋅化合物。

【0243】

[表1]

分類		製備例				比較製備例		
		1	2	3	4	1	2	3
過渡金屬化合物	(μmol)	10	15	13.5	9.5	10	6	12
清除劑	種類	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO	MMAO
	(μmol)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
添加劑	(μmol)	500	600	600	300	-	-	-
有機鋅化合物	(μmol)	3,100	3,100	3,100	3,100	4,200	2,100	3,100 (Et ₂ Zn)
α -烯烴單體	種類	1-己烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯
	(g)	560	760	760	760	880	580	560
陰離子性聚合起始劑	(μmol)	3,100	3,200	3,200	2,300	3,500	2,000	2,500
苯乙烯	(g)	56	61.6	85	88	51.7	40	100

【0244】實施例與比較例

【0245】實施例1

【0246】對50重量份的上述製備例1製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數(230℃，2.16 kg)為7.0 g/10 min的50重量份的聚丙烯(樂天化學公司製造的SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為180℃至200℃而螺桿轉速為100 rpm。

【0247】實施例2

【0248】對30重量份的上述製備例1製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數(230℃，2.16 kg)為7.0 g/10 min的70重量份的聚丙烯(樂天化學公司製造的SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合

物。於此時，溫度為 180℃ 至 200℃ 而螺桿轉速為 100 rpm。

【0249】實施例 3

【0250】對 50 重量份的上述製備例 2 製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數 (230℃, 2.16 kg) 為 7.0 g/10 min 的 50 重量份的聚丙烯 (樂天化學公司製造的 SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為 180℃ 至 200℃ 而螺桿轉速為 100 rpm。

【0251】實施例 4

【0252】對 50 重量份的上述製備例 3 製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數 (230℃, 2.16 kg) 為 7.0 g/10 min 的 50 重量份的聚丙烯 (樂天化學公司製造的 SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為 180℃ 至 200℃ 而螺桿轉速為 100 rpm。

【0253】實施例 5

【0254】對 50 重量份的上述製備例 4 製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數 (230℃, 2.16 kg) 為 7.0 g/10 min 的 50 重量份的聚丙烯 (樂天化學公司製造的 SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為 180℃ 至 200℃ 而螺桿轉速為 100 rpm。

【0255】比較例 1

【0256】以相同於實施例1的方式製備樹脂組成物配料混合物，除了將在實施例1中，在製備樹脂組成物時，改成使用科騰公司(Kraton Co.)製造的G1645(其為商業上可獲得的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))而非於製備例1製備的嵌段共聚物之外。

【0257】比較例2

【0258】以相同於實施例1的方式製備樹脂組成物配料混合物，除了將在實施例2中，在製備樹脂組成物時，改成使用科騰公司製造的G1645(其為商業上可獲得的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))而非於製備例1製備的嵌段共聚物之外。

【0259】比較例3

【0260】對50重量份的於上述比較製備例1製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數(230℃，2.16 kg)為7.0 g/10 min的50重量份的聚丙烯(樂天化學公司製造的SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為180℃至200℃而螺桿轉速為100 rpm。

【0261】比較例4

【0262】對50重量份的於上述比較製備例2製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數(230℃，2.16 kg)為7.0 g/10 min的50重量份的聚丙烯(樂天化學公司製造的SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為180℃至200℃而螺桿

轉速為 100 rpm。

【0263】比較例 5

【0264】對 50 重量份的於上述比較製備例 3 製備的嵌段共聚物，添加具有熔融指數 (230℃，2.16 kg) 為 7.0 g/10 min 的 50 重量份的聚丙烯 (樂天化學公司製造的 SFC-750D)，並使用雙螺桿擠壓機配料混合混合物以製備樹脂組成物配料混合物。於此時，溫度為 180℃ 至 200℃ 而螺桿轉速為 100 rpm。

【0265】實驗例

【0266】對於實施例 1 至 5 與比較例 1 至 5 製備的樹脂組成物，以下列方式測量域區的形狀、域區的大小、以及複數個域區之間的距離，並示於以下表 2。

【0267】此外，使用於實施例 1 至 5 與比較例 1 至 3 製備的樹脂組成物以藉由以下方式製備試樣，並測量衝擊強度，其示於以下表 2。

【0268】* 小角度 X 光散射 (SAXS) 分析：使用賽諾普公司 (Xenocs Co.) 製造的 Xeuss 2.0 SAXS/WAXS 儀器進行分析。具體地，將試樣形式之樣品附接於樣品架，並在 2.5 m SDD 中測量對應的樣品為時 10,800 秒，並使用在相同時間測量的空氣散射強度作為背景。以波束終止為基準 (beam stop basis) 對從實驗獲得的 2D MIDI 圖像進行圓形平均 (circularly averaged) 並轉換為 1D 圖像。使用此，對主要相位 (major phase) 與次要相位 (minor phase) 的每個相位進行假設及模型化以獲得域區的形狀、域區的大小、以及域

區之間的距離。

【 0269 】 * 低溫衝擊強度 (kgf·m/m)：依照 ASTM D256，於 6 巴的壓力於 210℃ 將於實施例與比較例製備的各個樹脂組成物射出至模具中 10 秒，並模塑成大小為 63.5 mm×10.16 mm×3.2 mm 的缺口型。於此時，所製備之試樣的缺口長度為 5 mm。對於所製備之試樣，依照 ASTM D256，藉由使用天氏歐森公司 (Tinius Olsen Co.) 製造的 Model IT 504 衝擊測試機透過應用兩個垂擺 (Pendulum 2025) 於低溫 (-50℃) 測量夏皮 (Charpy) 衝擊強度。藉由將所製備之試樣置入設為 -50℃ 之低溫腔室中，並將試樣暴露於 -50℃ 為時 12 小時或更久，接下來在將試樣取出低溫腔室後於 3 秒內測量衝擊強度而測量低溫 (-50℃) 衝擊強度。

【 0270 】

[表2]

分類	域區的形狀	域區的大小 (nm)	複數域區之間的距離 (nm)	低溫衝擊強度 (kgf·m/m)
實施例 1	球形	11.7	36.1	14.6
實施例 2	球形	12.3	35.5	7.0
實施例 3	球形	12.0	36.8	16.1
實施例 4	球形	14.5	41.3	19.5
實施例 5	球形	10.1	32.8	19.2
比較例 1	圓柱狀	7.9	30.1	2.0
比較例 2	圓柱狀	8.0	30.7	1.6
比較例 3	球形	9.0	29.5	10.3
比較例 4	球形	10.2	19.7	8.6
比較例 5	球形	14.7	63.6	2.5

【0271】如表2所示，由於域區的形狀為球形並且滿足域區的大小與複數個域區之間的距離，已確認藉由使用於本發明製備例1至4製備的嵌段共聚物而製備的實施例1至5的樹脂組成物具有極佳的低溫衝擊強度，由此能夠預期樹脂組成物亦具有極佳的室溫衝擊強度。

【0272】另一方面，使用科騰公司所製造的G1645(其為商業上可獲得的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))而非使用於本發明製備例1至4製備的嵌段共聚物)而製備的比較例1與2的樹脂組成物，已確認具有圓柱狀域區形狀、小的域區大小、以及窄的複數個域區之間的距離。在結果上，已確認比較例1(其在樹脂組成物中包含與於本發明實施例1及3至5製備的樹脂組成物中於製備例1至4製備的嵌段共聚物相同含量之苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))具有極差的低溫衝擊強度。在結果上，亦已確認比較例2(其在樹脂組成物中包含與於本發明實施例2製備的樹脂組成物中於製備例1製備的嵌段共聚物相同含量之苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))具有極差的低溫衝擊強度。

【0273】此外根據實施例1及3至5以及比較例3，已確認的是即使若域區的形狀為球形並且複數個域區之間的距離受到控制，若域區的大小不夠大，低溫衝擊強度變差，即使包含相同含量的嵌段共聚物。

【0274】此外根據實施例1及3至5以及比較例4，已確認的是即使若域區的形狀為球形，以及域區的大小受到控

制，若複數個域區之間的距離窄於本發明限定的範圍，低溫衝擊強度變差，即使包含相同含量的嵌段共聚物。

【0275】此外根據實施例1及3至5以及比較例5，已確認的是即使若複數個域區的形狀為球形並且域區的大小受到控制，若域區之間的距離寬於本發明限定的範圍，低溫衝擊強度變差，即使包含相同含量的嵌段共聚物。

【0276】從這些結果，已確認的是樹脂組成物(其中嵌段共聚物的分散性藉由控制域區的大小與複數個域區之間的距離而受到控制)具有極佳的室溫與低溫衝擊強度，並因此已確認本發明的樹脂組成物具有極佳的室溫與低溫耐衝擊性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種樹脂組成物，其包含：

基質區；以及分散於該基質區中的複數個域區，
其中該基質區包含聚烯烴系樹脂；

該域區包含嵌段共聚物，該嵌段共聚物包含芳香族乙烯基系聚合物嵌段與烯烴系聚合物嵌段；

該域區的大小為10 nm至15 nm；及

該複數個域區之間的距離為20 nm至60 nm。

【請求項2】如請求項1的樹脂組成物，其中該域區具有球形或橢球形之形狀。

【請求項3】如請求項1的樹脂組成物，其中該聚烯烴系樹脂為聚丙烯。

【請求項4】如請求項1的樹脂組成物，其中該烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元與 α -烯烴系單體單元。

【請求項5】如請求項1的樹脂組成物，其中該烯烴系聚合物嵌段包含乙烯單體單元與C3至C20 α -烯烴系單體單元。

【請求項6】如請求項4的樹脂組成物，其中該 α -烯烴系單體為選自於由1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二乙基-1-己烯、與3,4-二甲基-1-己烯所組成之群組中的一個或多個。

【請求項7】如請求項1的樹脂組成物，其中該樹脂組

成物包含 40 wt% 至 80 wt% 之該聚烯烴系樹脂與量為 20 wt% 至 60 wt% 之該嵌段共聚物。

【請求項 8】一種製備樹脂組成物的方法，該方法包含，

(S10) 在鏈轉移劑的存在下，藉由使用包含過渡金屬催化劑的催化劑組成物聚合一個或多個烯烴系單體以製備烯烴系聚合物嵌段中間物；

(S20) 在於該步驟 S10 製備的該烯烴系聚合物嵌段中間物的存在下，引入及聚合聚合起始劑與芳香族乙烯基系單體以製備嵌段共聚物；以及

(S30) 摻合於該步驟 S20 製備的該嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂。

【請求項 9】如請求項 8 的方法，其中該催化劑組成物包含鋁氧烷(aluminoxane)系化合物與三烷基鋁。

【請求項 10】如請求項 9 的方法，其中該三烷基鋁為三辛基鋁。

【請求項 11】如請求項 9 的方法，其中該催化劑組成物包含莫耳比為 1:0.01 至 10.0 之該鋁氧烷系化合物與該三烷基鋁。