

公告本

397843

修正  
補充  
85年9月16日

申請日期	83. 4. 26
案 號	83103726
類 別	C08F 210/16

A4  
C4

397843

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙 烯 與 $\alpha$ - 烯 烴 類 之 彈 性 體 共 聚 物 及 彼 等 之 製 法
	英 文	Elastomeric copolymers of ethylene with alpha-olefins and process for their preparation
二、發明 人 創作	姓 名	1. 毛 瑞 茲 歐 加 林 伯 提 Maurizio Galimberti 2. 路 吉 瑞 斯 柯 尼 Luigi Resconi 3. 厄 瑞 柯 歐 畢 薩 弟 Enrico Albizzati
	國 籍	1-3 皆 為 義 大 利
三、申請人	住、居所	1. 義 大 利 米 蘭 20137 弗 托 伊 巴 4 號 2. 義 大 利 弗 拉 拉 44100 門 提 希 43 號 3. 義 大 利 阿 羅 納 28041 羅 馬 64 號
	姓 名 (名稱)	蒙 帝 爾 工 業 技 術 股 份 有 限 公 司 Montell Technology Company bv.
代 表 人 姓 名	國 籍	荷 蘭
	住、居所 (事務所)	荷 蘭 赫 夫 道 普 2132 MS 荷 艾 克 路 66 號
	代 表 人 姓 名	傑 歐 夫 瑞 H. 加 迪 Geoffrey H. Gandy

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

397843

修正  
補充  
85年9月16日

申請日期	83. 4. 26
案 號	83103726
類 別	C08F 210/16

A4  
C4

397843

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙烯與 $\alpha$ -烯烴類之彈性體共聚物及彼等之製法
	英 文	Elastomeric copolymers of ethylene with alpha-olefins and process for their preparation
二、發明人 創作	姓 名	1. 毛瑞茲歐加林伯提 Maurizio Galimberti 2. 路吉瑞斯柯尼 Luigi Resconi 3. 厄瑞柯歐畢薩弟 Enrico Albizzati
	國 籍	1-3皆為義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利米蘭 20137 弗托伊巴 4號 2. 義大利弗拉拉 44100 門提希 43號 3. 義大利阿羅納 28041 羅馬 64號
	姓 名 (名稱)	蒙帝爾工業技術股份有限公司 Montell Technology Company bv.
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭赫夫道普 2132 MS 荷艾克路 66號
	代 表 人 姓 名	傑歐夫瑞 H. 加迪 Geoffrey H. Gandy

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

C6  
D6

本案已向：

義大利國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權  
 1993年5月11日 MI93A 000943

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

88.11.25-修正  
補充

## 五、發明說明(1)

本發明係關於乙烯與 $\alpha$ -烯烴類之共聚物及彼等之製法。更特定言之，本發明係關於乙烯與一種或多種具有4個或更多的碳原子之 $\alpha$ -烯烴類和選擇性的少量多烯類之實質非晶形共聚物。

乙烯與 $\alpha$ -烯烴類和選擇性的少量多烯類共聚物是眾所皆知的，其在硫化後能顯示彈性體類型之性質。最普通的此等共聚物是乙烯與丙烯共聚物(EPR)，其能包含少量非共軛二烯單體(EPDM)。

由於彼等具有優良的耐高溫性、抗化學性和抗大氣劑性及優良的介電性質，而使得此等彈性體能於多種應用領域發現用途。原則上彼等能用作為潤滑油之添加劑、建築物之覆蓋材料、電絕緣體、汽車工業之零組件或在與熱塑性聚合物之混合物中的改質劑。

乙烯與不同於丙烯之 $\alpha$ -烯烴類的彈性體共聚物，直到本發明之日期為止，仍然未能具有令人感到興趣的工業應用。

前述之乙烯共聚物通常是在威格勒-納他(Ziegler-Natta)觸媒之存在下所製得。

例如，Natta等人在"La Chimica e l'Industria, 41, 769 (1959)"中，描述乙烯與1-丁烯在鹵化鈮和三烷基鋁化合物之存在下的共聚反應。

所獲得的共聚物於鏈中具有高度趨向產生 $\alpha$ -烯烴共單體之嵌段，此會使得結晶性提高而負面地影響到產物之最後特性。因此，欲能獲得具有優良彈性體性質的硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

88.11.25-修正  
補充

## 五、發明說明(1)

本發明係關於乙烯與 $\alpha$ -烯烴類之共聚物及彼等之製法。更特定言之，本發明係關於乙烯與一種或多種具有4個或更多的碳原子之 $\alpha$ -烯烴類和選擇性的少量多烯類之實質非晶形共聚物。

乙烯與 $\alpha$ -烯烴類和選擇性的少量多烯類共聚物是眾所皆知的，其在硫化後能顯示彈性體類型之性質。最普通的此等共聚物是乙烯與丙烯共聚物(EPR)，其能包含少量非共軛二烯單體(EPDM)。

由於彼等具有優良的耐高溫性、抗化學性和抗大氣劑性及優良的介電性質，而使得此等彈性體能於多種應用領域發現用途。原則上彼等能用作為潤滑油之添加劑、建築物之覆蓋材料、電絕緣體、汽車工業之零組件或在與熱塑性聚合物之混合物中的改質劑。

乙烯與不同於丙烯之 $\alpha$ -烯烴類的彈性體共聚物，直到本發明之日期為止，仍然未能具有令人感到興趣的工業應用。

前述之乙烯共聚物通常是在威格勒-納他(Ziegler-Natta)觸媒之存在下所製得。

例如，Natta等人在"La Chimica e l'Industria, 41, 769 (1959)"中，描述乙烯與1-丁烯在鹵化鈮和三烷基鋁化合物之存在下的共聚反應。

所獲得的共聚物於鏈中具有高度趨向產生 $\alpha$ -烯烴共單體之嵌段，此會使得結晶性提高而負面地影響到產物之最後特性。因此，欲能獲得具有優良彈性體性質的硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(3)

化合物觸媒之存在下進行聚合反應時，則能製得共單體於聚合鏈中之分布極均勻的乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物或乙烯/ $\alpha$ -烯烴/二烯三聚體。

因此，本發明之目的是一種乙烯與一種或多種具化學式(I)所示 $\alpha$ -烯烴類之實質非晶形共聚物：



其中R是一種含有2至10碳原子之烷基，和選擇性之一種或多種的多烯類，而該共聚物的乙烯衍生之單元含量係介於約35莫耳%與85莫耳%之間， $\alpha$ -烯烴衍生之單元係介於約10莫耳%與60莫耳%之間，且多烯衍生之單元含量係介於約0莫耳%與5莫耳%之間，而且具有下列之特徵：

(A) 在共聚物中 $\alpha$ -烯烴之莫耳%含量( $\% \alpha$ )和在共聚物中之 $\alpha$ -烯烴二元組莫耳含量與 $\alpha$ -烯烴莫耳含量之間的比率( $\alpha \alpha / \alpha$ )，滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

(B) 在聚合物鏈中少於2%之 $\text{CH}_2$ 基是呈 $(\text{CH}_2)_n$ 序列，其中n為一偶數。

乙烯衍生之單元莫耳含量較佳為介於約50%與85%之間，且更佳為介於60%與80%之間。

$\alpha$ -烯烴衍生之單元莫耳含量較佳為介於約15%與50%之間，且更佳為介於20%與40%之間。

多烯衍生之單元莫耳含量較佳為介於約0%與4%之間，且更佳為介於0%與3%之間。

## 五、發明說明(2)

化共聚物，非常重要重要的是單體單元在鏈中的分布是愈均勻愈好。

Zambelli等人，於 "Makromol. Chem., 115, 73 (1968)" 中，描述在包含  $VCl_4$ 、 $AlEt_2Cl$  和甲氧苯的觸媒系統之存在下，製造乙烯與 1-丁烯共聚物的方法。所獲得的共聚物具有共單體交替分布的趨向。

近來此類型的乙烯共聚物已經能在從金屬雙環戊二烯化合物 (metallocenes) 和鋁氧烷 (aluminoxane) 化合物製得的均質觸媒之存在下而製得。

例如，在美國專利第 5,001,205 號中描述製造乙烯與  $\alpha$ -烯烴類之彈性體共聚物的方法，其中該產物係藉由甲基鋁氧烷 [methylaluminoxane (MAO)] 與一種鈷、鈦、或鉛之雙-環戊二烯化合物，例如二氯化雙(四氫節基)鈷、二氯化乙烯-雙(四氫節基)鈷、或二氯化二甲基矽烷二基-雙(四氫節基)鈷反應後所獲得的產物，用作為觸媒所製得。具體實例係僅關於乙烯-丙烯共聚物。

在此等類型之觸媒下操作所獲得的共聚物中之  $\alpha$ -烯烴單體單元分布之均勻性，雖然能比獲自威格勒-納他觸媒的共聚物較有改善，但是仍然無法令人完全滿意。

因此，能切實地改善  $\alpha$ -烯烴單體單元分布之均勻性的乙烯，與不同於丙烯之  $\alpha$ -烯烴類和選擇性之少量多烯的共聚物將是極有利的。

未能預期地，已發現若藉由在特定的金屬雙環戊二烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( b )

$$(\% \alpha) - 9(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

較佳為：

$$(\% \alpha) - 10(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

更佳為：

$$(\% \alpha) - 11(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

若考慮到在  $\alpha$ -烯烴二元組之莫耳數量和在共聚物中  $\alpha$ -烯烴之莫耳數量之間的比率，則本發明之共聚物是能滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

較佳為：

$$(\% \alpha) - 300(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

更佳為：

$$(\% \alpha) - 350(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

第 1 和第 2 圖是指根據本發明之製法，在二氯化二甲基矽烷二基-雙(萘基)鋯 ( $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{ZrCl}_2$ ) 之存在下所製得的乙烯/1-丁烯共聚物，和在二氯化乙烯-雙(4, 5, 6, 7-四氫萘基)鋯 ( $\text{EBTHIZrCl}_2$ ) 之存在下所製得的乙烯/1-丁烯共聚物。此等圖示顯示 1-丁烯二元組於聚合鏈中之含量。

特定言之，在第 1 圖中揭示 1-丁烯二元組之莫耳 % 含量 (%BB) 是隨在共聚物中所包含的 1-丁烯之莫耳 % (%B) 而變化，同時在第 2 圖中揭示比率 (BB/B) 是隨 1-丁烯之莫耳 % 含量 (%B) 而變化。若 1-丁烯單元之數量是相同，則本發明共聚物之 1-丁烯二元組 (%BB) 和比率 (BB/B) 值皆總是低於其他聚合物之值，此是 1-丁烯單元於鏈中之分布已經改善的例證。

## 五、發明說明(3)

化合物觸媒之存在下進行聚合反應時，則能製得共單體於聚合鏈中之分布極均勻的乙烯/ $\alpha$ -烯烴共聚物或乙烯/ $\alpha$ -烯烴/二烯三聚體。

因此，本發明之目的是一種乙烯與一種或多種具化學式(I)所示 $\alpha$ -烯烴類之實質非晶形共聚物：



其中R是一種含有2至10碳原子之烷基，和選擇性之一種或多種的多烯類，而該共聚物的乙烯衍生之單元含量係介於約35莫耳%與85莫耳%之間， $\alpha$ -烯烴衍生之單元係介於約10莫耳%與60莫耳%之間，且多烯衍生之單元含量係介於約0莫耳%與5莫耳%之間，而且具有下列之特徵：

(A) 在共聚物中 $\alpha$ -烯烴之莫耳%含量(% $\alpha$ )和在共聚物中之 $\alpha$ -烯烴二元組莫耳含量與 $\alpha$ -烯烴莫耳含量之間的比率( $\alpha\alpha/\alpha$ )，滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha\alpha/\alpha) \geq 10$$

(B) 在聚合物鏈中少於2%之 $\text{CH}_2$ 基是呈 $(\text{CH}_2)_n$ 序列，其中n為一偶數。

乙烯衍生之單元莫耳含量較佳為介於約50%與85%之間，且更佳為介於60%與80%之間。

$\alpha$ -烯烴衍生之單元莫耳含量較佳為介於約15%與50%之間，且更佳為介於20%與40%之間。

多烯衍生之單元莫耳含量較佳為介於約0%與4%之間，且更佳為介於0%與3%之間。

84.11.16 修正  
年 月 日 補充

A7  
B7

### 五、發明說明 ( )

一 偶數。

從實施例 1 和 3 ~ 5 中之共聚合反應數據，根據 Finemann-Ross 方法已經計算出下列反應性比率：

$$r_1 = 0.00987 \quad r_2 = 5.19 \quad r_1 \cdot r_2 = 0.0512$$

比較例 1-5 及 A

根據如在實施例 1 中所揭述的步驟操作，但是不同的是使用添加入 2,090 毫升正 - 己烷，容積為 4.25 公升的熱壓器，且於比較例 1 ~ 5 中使用 EBTHI、於比較例 A 中使用二氯化二甲基矽烷二基 - 雙 (四氫呋基) 鎢，而非 DMSBF。

聚合反應之條件如表 1 所示。所獲得聚合物之特性數據是揭述於表 2 及表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(4)

根據本發明能在共聚物中用作為共單體之 $\alpha$ -烯烴的非限制實例是：1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯。

能在本發明之共聚物中用作為共單體之多烯係包括下列種類：

- 能進行環聚合反應之非共軛二烯烴類，例如1,5-己二烯、1,6-庚二烯、2-甲基-1,5-己二烯；
- 能提供不飽和單體單元之二烯類，特別是指共軛二烯類例如丁二烯和異戊二烯，和線形非共軛二烯類例如反1,4-己二烯、順1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、11-甲基-1,10-十二碳二烯。

本發明之特別令人感興趣的具體實例是乙烯與1-丁烯之實質非晶形共聚物。

根據本發明之共聚物是實質上缺乏結晶性。彼等之熔化焓( $\Delta H_f$ )低於約20焦耳/克，且較佳為低於約10焦耳/克。但是例外的是，若共聚物含有乙烯衍生之單元含量是接近85莫耳%之上限，則根據本發明之共聚物通常其熔化焓為0焦耳/克。

根據本發明之共聚物的特徵為：在聚合鏈中之共單體分布是極均勻，且更精確而言，其含有許多兩個或更多連續的 $\alpha$ -烯烴衍生之單元的序列單元數目是極低，而且無論如何此總是比直到本發明日期為止習知的共聚物還要低。

五、發明說明 ( )

表 3

實例	1-丁烯 (莫耳%)	核磁共振術				
		EE (莫耳%)	EB (莫耳%)	BB (莫耳%)	BB/B	%B - 250 (BB/B)
1	18.4	63.4	36.6	0	0	18.4
2	33.9	32.9	66.2	$8.03 \cdot 10^{-1}$	$2.37 \cdot 10^{-1}$	28.0
3	30.4	40.0	59.2	$7.63 \cdot 10^{-1}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$	24.1
4	37.1	27.3	71.2	1.45	$3.92 \cdot 10^{-1}$	27.3
5	43.8	15.1	82.2	2.66	$6.08 \cdot 10^{-1}$	28.6
比較例1	18.6	64.0	34.8	1.18	$6.33 \cdot 10^{-1}$	2.8
比較例2	19.0	63.4	35.2	1.37	$7.23 \cdot 10^{-1}$	0.9
比較例3	24.8	52.7	45.1	2.22	$8.96 \cdot 10^{-1}$	2.4
比較例4	30.2	43.0	53.6	3.37	$1.11 \cdot 10^{-1}$	2.4
比較例5	36.0	32.9	62.3	4.84	$1.34 \cdot 10^{-1}$	2.5
比較例A	42.1	31.7	52.2	16.1	$3.81 \cdot 10^{-1}$	-53.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

## 五、發明說明（5）

在本發明共聚物中之 $\alpha$ -烯烴分布的分析是已利用 $^{13}\text{C}$ -核磁共振術（ $^{13}\text{C}$ -NMR）來進行。在乙烯/1-丁烯共聚物之個例中，分配（assignments）是根據如J.C. Randall於“Macromolecules, 15, 353-360 (1982)”中來執行。

光譜圖是分為下列八區域：

(A1) 從 40.0 至 38.9 ppm,

(A2) 37.2 ppm,

(A3) 從 34.8 至 34.16 ppm,

(A4) 從 34.16 至 33.5 ppm,

(A5) 從 31.0 至 29.0 ppm,

(A6) 從 27.5 至 26.8 ppm,

(A7) 從 26.8 至 26.5 ppm,

(A8) 從 25.0 至 24.0 ppm。

二元組之濃度（莫耳分率）是從下列方程式獲得：

$$EE = 0.5 [A5 + 0.5(A6 - A2)] / Z$$

$$EB = 0.5 [A1 + A3 + A4 + 0.5(A6 - A2) + A8] / Z$$

$$BB = 0.5 (A2 / Z)$$

而  $Z = EE + EB + BB$ ，其中 EE、EB 和 BB 分別代表在共聚物中之乙烯/乙烯、乙烯/1-丁烯和 1-丁烯/1-丁烯序列。

$\alpha$ -烯烴序列之數目是視存在於鏈中之 $\alpha$ -烯烴單體單元的含量而定。

特定言之，在共聚物中 $\alpha$ -烯烴之莫耳%含量（% $\alpha$ ）和 $\alpha$ -烯烴二元組之莫耳%含量（% $\alpha\alpha$ ）滿足下列關係：

## 五、發明說明( )

## 追加的聚合例

在室溫下將 700ml 己烷、1.8 毫莫耳的水、100 克 1-丁烯、37 克 乙烯及 14 克 1,4-己二烯添加到一種容積為 2.6 公升之配備攪拌器、壓力計、溫度指示計、觸媒承載系統及單體進料管線及恆溫套箱，且以 80℃ 之 乙烯 滌洗之熱壓器中。然後將熱壓器之溫度引介至低於聚合反應溫度 5℃ 之溫度。之後，依照例 1 所述之程序所製造之觸媒溶液（其體積相對應於 0.00355 毫莫耳之 Zr 及 3.6 毫莫耳之 Al），在 乙烯 / 1-丁烯 混合物的壓力下（其在溶液中之比例應維持為前述之相對濃度），被注入熱壓器中。之後，迅速提升溫度至 30℃，並進行聚合化作用 60 分鐘，得到 63 克 聚合物。自所得之聚合物中除去未反應之單體而予以分離，之後藉真空乾燥。所得聚合物之特徵資料如下。然在 C-N.M.R. 光譜中，未觀察到顯示在二個三級碳原子間有  $-(CH_2)_n-$  序列存在的尖峰（其中 n 為偶數）。

## 鑑定

丁烯 (%莫耳)	二烯 (%莫耳)	NMR			
		EE (%莫耳)	EB (%莫耳)	BB (%莫耳)	BB/B
19.1	1.9	62.6	37.4	0	0
-	-	-	-	-	-

## 五、發明說明 ( b )

$$(\% \alpha) - 9(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

較佳為：

$$(\% \alpha) - 10(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

更佳為：

$$(\% \alpha) - 11(\% \alpha \alpha) \geq 10$$

若考慮到在  $\alpha$ -烯烴二元組之莫耳數量和在共聚物中  $\alpha$ -烯烴之莫耳數量之間的比率，則本發明之共聚物是能滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

較佳為：

$$(\% \alpha) - 300(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

更佳為：

$$(\% \alpha) - 350(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

第 1 和第 2 圖是指根據本發明之製法，在二氯化二甲基矽烷二基-雙(萘基)鋯 ( $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{ZrCl}_2$ ) 之存在下所製得的乙烯/1-丁烯共聚物，和在二氯化乙烯-雙(4, 5, 6, 7-四氫萘基)鋯 ( $\text{EBTHIZrCl}_2$ ) 之存在下所製得的乙烯/1-丁烯共聚物。此等圖示顯示 1-丁烯二元組於聚合鏈中之含量。

特定言之，在第 1 圖中揭示 1-丁烯二元組之莫耳 % 含量 (%BB) 是隨在共聚物中所包含的 1-丁烯之莫耳 % (%B) 而變化，同時在第 2 圖中揭示比率 (BB/B) 是隨 1-丁烯之莫耳 % 含量 (%B) 而變化。若 1-丁烯單元之數量是相同，則本發明共聚物之 1-丁烯二元組 (%BB) 和比率 (BB/B) 值皆總是低於其他聚合物之值，此是 1-丁烯單元於鏈中之分布已經改善的例證。

## 五、發明說明(7)

在根據本發明之共聚物中，根據 "Finemann H., Ross S.D., J. Poly. Sci., 5(2), 259 (1950)" 所計算獲得之產物的反應性比率 ( $r_1 \cdot r_2$ ) 是顯示其值非常低，其中  $r_1$  是  $\alpha$ -烯烴之反應性比率，而  $r_2$  是乙烯之反應性比率，而且在乙烯 / 1-丁烯共聚物之個例中，該值是低於 0.1，較佳為低於 0.08，且更佳為低於 0.06。

根據本發明之共聚物結構是具有高度區域規律性 (regioregular)。事實上，根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 之分析結果，並未出現衍生自  $(\text{CH}_2)_n$  序列之訊號，其中  $n$  是一偶數。較佳的是在鏈中包含於  $(\text{CH}_2)_n$  序列中之  $\text{CH}_2$  基是少於 1%，其中  $n$  是一偶數。

本發明共聚物之固有黏度值 (I.V.) 通常是高於 1.0 分升 / 克，且較佳為高於 1.5 分升 / 克。固有黏度能達到 2.0 分升 / 克及更高。

通常本發明之聚合物能具有一種狹幅分子量分布。分子量分布之表示方法是以  $M_w / M_n$  之比率來代表，而對本發明之共聚物而言，該值通常是低於 4，較佳為低於 3.5，且更佳為低於 3。

本發明之共聚物通常是能溶解於例如氯仿、己烷、庚烷和甲苯之普通溶劑中。

本發明之另一目的是將根據本發明的共聚物進行硫化製程所獲得的彈性體共聚物。

本發明之共聚物是能藉由在 EPR 與 EPDM 橡膠中習知的技術與方法來進行硫化作用，例如在過氧化物或硫之存

## 五、發明說明(8)

在下來操作。

本發明之次一目的是一種獲自前述該彈性體共聚物之成形產品。

從本發明之共聚物所獲得的橡膠是能藉由標準的熱塑性材料加工法(模製法、擠製成形法、射出成形法、等等)而轉變為成形產品,且相關的成形產品具有令人感興趣的彈性體性質。

此外,本發明之產品能於典型的彈性體 $\alpha$ -烯烴類,例如EPR與EPDM之應用領域中發現其用途。

本發明之共聚物能藉由一種構成本發明再一目的的製法來製備,而該製法係包括將含有乙烯和一種或多種如化學式(I)之 $\alpha$ -烯烴類:



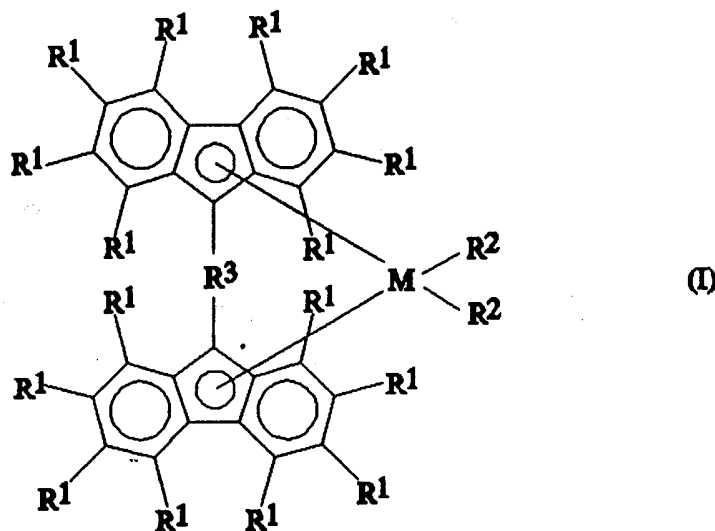
其中R是一種含有2至10碳原子之烷基,和選擇性地與一種或多種多烯的混合物,在一種由下列化合物之間的反應產物所組成的觸媒之催化劑量存在下,進行聚合反應的製法:

(A) 一種具化學式(I)之金屬雙環戊二烯化合物的化合物:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(9)



其中諸取代基  $R^1$  (彼此相同或各自不同) 是：氫原子、 $C_1 - C_{20}$  烷基、 $C_3 - C_{20}$  環烷基、 $C_2 - C_{20}$  烯基、 $C_6 - C_{20}$  芳基、 $C_7 - C_{20}$  烷芳基、或  $C_7 - C_{20}$  芳烷基，選擇性的兩個鄰近的取代基  $R^1$  能形成一種包含 5 至 8 個碳原子的環，而且諸取代基  $R^1$  能進一步含有矽原子或鋅原子；

M 是鈦、鋳或鉛；

諸取代基  $R^2$  (彼此相同或各自不同) 是：鹵素原子、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $R^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1_2$ 、或  $PR^1_2$ ，其中  $R^1$  之定義同上；

$R^3$  基是選自： $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$ 、 $>GeR^1_2$ 、 $>NR^1$  或  $>PR^1$ ，其中  $R^1$  之定義同前，而且視情況而決定，當  $R^3$  是  $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$  或  $>GeR^1_2$  時，則兩個取代基  $R^1$  能形成一種包含 3 至 8 個碳原子的環，選擇性地為與一種具化學式  $AlR^4_3$  或  $Al_2R^4_6$  之鋁

## 五、發明說明 (10)

有機金屬化合物的反應產物，其中諸取代基  $R^4$  (彼此相同或各自不同) 是  $R^1$  或鹵素，以及

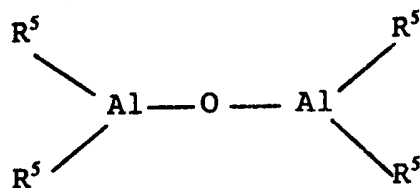
(B) 一種鋁氧烷，選擇性地與一種具化學式  $AlR^4_3$  或  $Al_2R^4_6$  之鋁有機金屬化合物混合，其中諸取代基  $R^4$  (彼此相同或各自不同) 之定義同上，或一種或多種能提供一種金屬雙環戊二烯化合物烷基陽離子之化合物。

用作為成份 (B) 之鋁氧烷是能藉由將水和一種具化學式  $AlR_3$  或  $Al_2R^4_6$  之鋁有機金屬化合物反應而製得，其中諸取代基  $R^4$  (彼此相同或各自不同) 之定義同上，而附帶條件為至少一個  $R^4$  是不同於鹵素。在該情況下，此等是在鋁/水之莫耳比率為介於約 1:1 與 100:1 之間的條件下進行反應。

在鋁和金屬雙環戊二烯化合物的金屬之間的莫耳比率是介於約 10:1 與約 5,000:1 之間，且較佳為介於 100:1 與 4,000:1 之間。

具化學式 (I) 之金屬雙環戊二烯化合物特別適用的是：其中  $M=Zr$ 、諸取代基  $R^1$  是氫原子、諸取代基  $R^2$  是氯或甲基且  $R^3$  是一種  $>Si(CH_3)_2$  基例如二氯化二甲基矽烷二基雙(萘基)鋯。

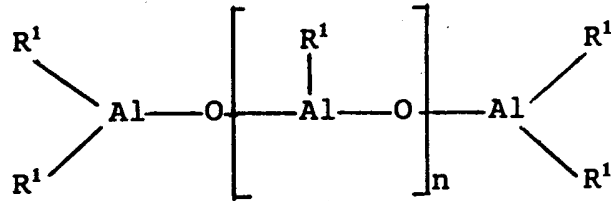
根據本發明使用於觸媒之鋁氧烷是一種線形、分枝或環狀化合物，且含有至少一基之類型如下：



### 五、發明說明(11)

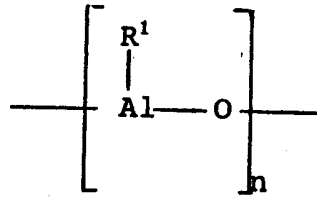
其中諸取代基  $R^5$  (彼此相同或各自不同) 是  $R^1$  或為一種  $-O-Al(R^5)_2$  基, 且選擇性地一些  $R^5$  能為鹵素或氫原子。

特定言之, 若為線形化合物, 則能使用具下列化學式之鋁氧烷類:



其中  $n$  為 0 或介於 1 與 40 之間的整數,

或若為環狀化合物, 則能使用具下列化學式之鋁氧烷類:



其中  $n$  為 0 或介於 2 與 40 之間的整數。

較佳的自由基  $R^1$  是甲基、乙基或異丁基。適用於本發明之鋁氧烷的實例是甲基鋁氧烷(MAO)和異丁基鋁氧烷(TIBAO)。

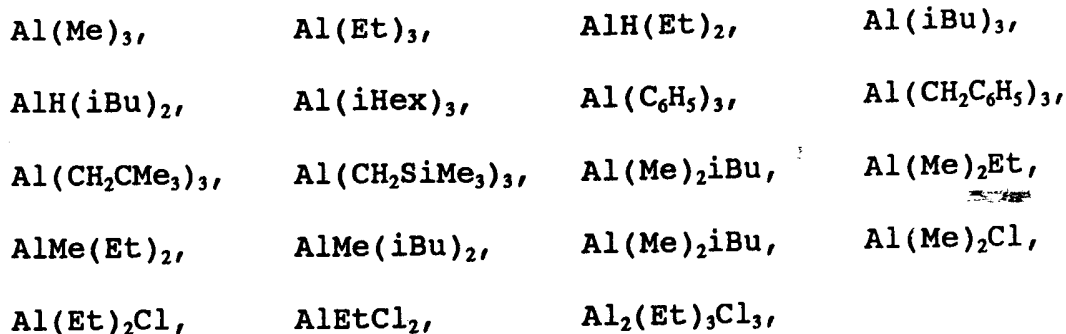
如化學式  $AlR_3$  或  $Al_2R_6$  之鋁化合物之非限制性實例是:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(12)



其中 Me=甲基、Et=乙基、iBu=異丁基、iHex=異己基。

在前述之鋁化合物中，較佳的是三甲基鋁和三異丁基鋁。

能形成一種金屬雙環戊二烯化合物烷基陽離子之化合物的非限制實例，是具化學式  $\text{Y}^+ \text{Z}^-$  之化合物，其中  $\text{Y}^+$  是一種布忍斯特酸 (Bronsted Acid)，其能提供一質子，且與具化學式 (I) 金屬雙環戊二烯化合物之取代基  $\text{R}^2$  的反應是不可逆的，而且  $\text{Z}^-$  是一種能相容陰離子，其並不配位，且能穩定起源於兩種化合物之反應的活性觸媒物種，且其容易從烯烴系基質上被移除。較佳的陰離子  $\text{Z}^-$  是一種具化學式  $\text{BAr}^{(-)}_4$  之陰離子，其中諸取代基 Ar (彼此相同或各自不同) 是芳基例如苯基、五氟苯基、雙(三氟甲基)苯基。特佳的是肆-五氟苯基硼化物。此外，也適於使用具化學式  $\text{BAr}_3$  之化合物。

使用於本發明製法之觸媒也能使用在惰性撐體上。此是藉由將金屬雙環戊二烯化合物 (A)、或其與成份 (B) 反應之產物、或成份 (B) 與金屬雙環戊二烯化合物 (A) 再反應之產物，沉積在惰性撐體例如矽石、鋁、苯乙烯-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 13 )

乙烯基苯共聚物或聚乙烯。

藉此所獲得的固體化合物，結合進一步再添加的烷基鋁化合物，以其本來形式使用或若需要的話與水預反應後再使用，是能有利地使用於氣相聚合物反應。

在前述觸媒之存在下的乙烯共聚合反應製法是能在液相中，在包含或不含有惰性芳香族碳氫溶劑例如甲苯中，或在氣相中進行。

聚合反應之溫度通常是介於 0°C 與 250°C 之間，更佳為介於 20°C 與 150°C 之間，特佳為介於 40°C 與 90°C 之間。

共聚物之分子量能祇藉由變化聚合反應的溫度、觸媒成份的類型或濃度、或藉由使用分子量調節劑例如氫而改變。

分子量分布是能藉由使用不同金屬雙環戊二烯化合物之混合物而改變，或將聚合反應在具有不同聚合反應溫度和 / 或分子量調節劑之濃度的更多個步驟來進行。

聚合反應之產率是視觸媒之金屬雙環戊二烯化合物成份的純度而定。因此，獲自本發明製法之金屬雙環戊二烯化合物能以其本來形式使用，或再經歷純化的處理後再使用。

觸媒之成份是能在聚合反應之前彼此接觸。接觸之時間通常是介於 1 與 60 分鐘之間，較佳的介於 5 與 20 分鐘之間。

下列之具體實例是用於舉例說明本發明，但是並不限制本發明之範圍。

## 五、發明說明(14)

### 特性分析

在共聚物中之1-丁烯的含量和在鏈中隔離之1-丁烯單元的數量是藉由 $^{13}\text{C}$ -核磁共振分析法( $^{13}\text{C}$ -NMR)來測定。

共聚物之 $^{13}\text{C}$ -核磁共振分析是利用Bruker AC300儀器，在溫度為 $120^{\circ}\text{C}$ ，且在藉由將約300毫克聚合物溶解於2.5立方公分之3:1三氯苯/ $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 之混合物中所獲得的試樣來進行測試。光譜圖是根據下列參數來記錄：

- 鬆弛遲延 = 12秒，
- 掃瞄之數目 =  $2,000 \div 2,500$ 。

差示掃瞄量熱法測量是在一種Perkin-Elmer Co.之DSC-7裝置根據下列步驟來測定。將約10毫克試樣在溫度為 $200^{\circ}\text{C}$ ，掃瞄速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下進行加熱。將試樣維持在 $200^{\circ}\text{C}$ 為期5分鐘，然後以掃瞄速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 加以冷卻。然後再根據與第一次相同的方式進行第二次掃瞄。所報導的數值是在第一次掃瞄所獲得的數值。

固有黏度 $[\eta]$ 是在溫度為 $135^{\circ}\text{C}$ 之四氫萘中來測量。

分子量分布之測定是藉由凝膠透層析術(GPC)，利用一種WATERS 150儀器，在溫度為 $135^{\circ}\text{C}$ 之鄰-二氯苯中來進行。

共聚物之物理-機械特性分析是使用將下列組成物加以壓延所獲得的混合物：

- 100克共聚物、
- 30克碳黑550、

## 五、發明說明 ( 15 )

5克 氧化鋅、

1克 硬脂酸、

1克 Sartomer 206, ANCOMER之商業產品、

4.5克 Peroximon F40, ATOCHEM之商業產品。

將所獲得的混合物利用 35 噸壓機在壓力為 200 公斤 / 平方公分，溫度為 165°C 為期 30 分鐘加以壓製成薄板。將從試樣所製得的 200×120×2 毫米薄板加以拉伸以測定其抗拉伸性 (200%) 和應力-應變曲線。測量是在牽引速率為 500 毫米 / 分鐘之條件下執行。

### 觸媒成份之製備

#### 二甲基矽烷二基雙(萘基)二氧化銦 (DMSBF)

##### (A) 配位子之合成

在藉由將 50 克 (0.30 莫耳) 銦溶解於 400 毫升四氫呋喃 (THF) 所獲得的溶液中，溫度維持在為 0°C 且持續攪拌，將 120 毫升 (0.30 莫耳) 之 2.5 莫耳濃度之正-丁基鋰於己烷的溶液逐滴添加入。當添加完成後，將溶液維持在室溫並再持續攪拌 5 分鐘，直到不再產生氣體為止。

將所獲得含有萘陰離子的溶液逐滴添加到一種藉由將 19.4 克 (0.15 莫耳) 二甲基二氮矽烷溶解於 100 毫升四氫呋喃所獲得的溶液中，將溫度維持在 0°C 並持續攪拌。當添加完成後，將溶液維持在室溫並再持續攪拌 17 小時。

藉由添加 150 毫升水而將反應中斷，並將有機層在硫

## 五、發明說明 (16)

酸鎂下加以乾燥。在將溶劑移除後，再使用抽真空而將所收集的固體從己烷中再結晶。

最後獲得 37.8 克具化學式  $(CH_3)_2 Si(Flu)_2$  之二甲基雙氟基矽烷，其中該 Flu= 氟基，而其結構和化學純度是藉由 GC-MS 和  $^1H-NMR$  來證實。

### (B) 金屬錯合物之合成

在藉由將 8.5 克 (0.0219 莫耳) 獲自階段 (A) 之配位子  $(CH_3)_2 Si(Flu)_2$  溶解於 75 毫升二乙醚 ( $Et_2O$ ) 所獲得的溶液中，溫度維持在為  $0^\circ C$  且持續攪拌，將 31.25 毫升之 1.4 莫耳濃度之甲基鋰於二乙醚的溶液逐滴添加入。當添加完成後，將所獲得的懸浮液維持在室溫並再持續攪拌 5 小時，直到不再產生氣體為止。

然後將懸浮液過濾後，獲得一種亮黃色粉，並以二乙醚和戊烷沖洗。

將所獲得的二陰離子配位子再懸浮於 100 毫升之二乙醚中，然後再逐滴添加到一種含有 5.1 克 (0.0219 莫耳) 二氧化鋯懸浮於 150 毫升戊烷的懸浮液中，並在溫度為  $-78^\circ C$  下快速攪拌。

當添加完成後，將所獲得的懸浮液在室溫下再持續攪拌 17 小時。

然後再將懸浮液乾燥，最後獲得 13.56 克之產品。

### 乙炔-雙(四氫節基)二氧化鋯 (EBTHI)

此是根據揭述於 "H.H. Brintzinger 等人, J. Organomet. Chem., 288, p.63 (1985) 的製法來製備。

## 五、發明說明(17)

### 四異丁基二鋁氫烷(TIBAO)

此是根據揭述於歐洲專利第A-384171號實施例2中的製法來製備。

### 聚合反應

#### 實施例1

將1.8毫莫耳之水、700毫升之正-己烷和如表1所示用量之1-丁烯與乙烯添加到一種容積為2.6公升且配備有攪拌器、壓力計、溫度指示計、觸媒進料裝置、單體輸入管道與在80°C以乙烯滌洗之恆溫套箱之鋼熱壓器中。然後將熱壓器之溫度引介至比聚合反應溫度低5°C之溫度。

觸媒溶液之製備法如下所揭述。將一種三異丁基鋁(TIBAL)於甲苯之溶液(0.2克TIBAL/毫升溶液)添加到一種二甲基矽烷二基雙(萘基)二氧化鋁(DMSBF)於甲苯(3毫升甲苯/毫克DMSBF)之溶液中。將此維持在溫度為20°C並持續攪拌為期5分鐘，然後將溶液注入熱壓器中，在乙烯/1-丁烯混合物之壓力下，使得此比率在溶液中能維持如前述所揭述的相對濃度。然後再將溫度迅速引介到聚合反應所需要的溫度值。

聚合反應之條件如表1所示。

將所獲得聚合物藉由移除未反應之單體後而分離出，然後在抽真空下加以乾燥。

所獲得的聚合物之特性數據是揭述於表2。

根據差示掃描量熱計(DSC)之分析顯示熔點為40.4°C

## 五、發明說明(18)

，此相當於熔化焓( $\Delta H_f$ )為3.6焦耳/克。

在 $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖中，未觀察到由介於兩個三級碳原子間的 $-(\text{CH}_2)_n$ -序列所顯示之尖峰，其中 $n$ 是一偶數。

### 實施例 2

根據如在實施例 1 中所描述的步驟操作，但是例外的是不包含正-己烷，並將3.5毫升之水和如表 1 所示用量之1-丁烯、乙烯、氫氣與觸媒添加到熱壓器中。

聚合反應之條件如表 1 所示。所獲得聚合物之特性數據是描述於表 2。

根據差示掃描量熱計(DSC)之分析，未出現熔點。

在 $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖中，未觀察到由介於兩個三級碳原子間的 $-(\text{CH}_2)_n$ -序列所顯示之尖峰，其中 $n$ 是一偶數。

### 實施例 3-5

根據如在實施例 2 中所描述的步驟操作，但是例外的是不包含水，並不使用TIBAL而是使用TIBAO，且是將如表 1 所示用量之1-丁烯、乙烯、氫氣與觸媒添加到熱壓器中。

聚合反應之條件如表 1 所示。所獲得聚合物之特性數據是描述於表 2。

根據差示掃描量熱計(DSC)之分析，未出現熔點。

在 $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖中，未觀察到由介於兩個三級碳原子間的 $-(\text{CH}_2)_n$ -序列所顯示之尖峰，其中 $n$ 是

84.11.16 修正  
年 月 日 補充

A7  
B7

### 五、發明說明 ( )

一 偶數。

從實施例 1 和 3 ~ 5 中之共聚合反應數據，根據 Finemann-Ross 方法已經計算出下列反應性比率：

$$r_1 = 0.00987 \quad r_2 = 5.19 \quad r_1 \cdot r_2 = 0.0512$$

比較例 1-5 及 A

根據如在實施例 1 中所揭述的步驟操作，但是不同的是使用添加入 2,090 毫升正 - 己烷，容積為 4.25 公升的熱壓器，且於比較例 1 ~ 5 中使用 EBTHI、於比較例 A 中使用二氯化二甲基矽烷二基 - 雙 (四氫呋基) 鎢，而非 DMSBF。

聚合反應之條件如表 1 所示。所獲得聚合物之特性數據是揭述於表 2 及表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (20)

表 1

實例	鉛 (毫莫耳 · 10 <sup>-3</sup> )	鋁 (毫莫耳)	鋁/水 (莫耳)	鋁/鉛 (莫耳)	C <sub>2</sub> 液相		C <sub>4</sub> 液相		E <sub>2</sub> 液相 (重量%)	總壓力 (巴)	溫度 (°C)	時間 (分鐘)	產率 (克)	活性 公斤 <sub>Zn</sub> /時 克 <sub>Pb</sub> /時
					(克)	(重量%)	(克)	(重量%)						
1	3.55	3.6	2	1013	37	5.57	100	16.33	/	9.0	30	60	68	209.8
2	6.97	6.97	2	1000	76.2	7.08	1000	92.9	0.017	13.1	50	120	67	52.7
3	9.45	9.61	/	1017	123	12.0	900	88.0	0.016	18.2	50	60	145	168.2
4	15.3	15.3	/	1017	76.2	7.08	1000	92.9	0.017	13.1	50	60	276	197.4
5	8.36	8.36	/	1000	13.35	3.23	400	96.7	/	8.7	50	60	75	98.3
比較例1	1.875	1.875	2	1000	30	1.86	435	24	/	5.9	50	60	17	99.4
比較例2	1.88	1.88	2	1000	37	1.7	630	31.7	/	4.5	50	60	42	245.6
比較例3	3.75	3.75	2	1000	30	1.52	630	31.8	/	4.6	50	60	35	102.3
比較例4	7.5	7.5	2	1000	20.1	1.00	630	32	/	4.2	50	60	97	141.0
比較例5	7.5	7.5	2	1000	13.5	0.7	630	32.1	/	3.4	50	60	209	305.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 ( 21 )

表 2

實例	1-丁烯 (莫耳%)	核磁共振術				固有黏度 (分升/克)	M/M <sub>n</sub>	密度 (克/立方公分)	拉伸 200% (%)	斷裂 負載 (Mpa)	拉伸 延長度 (%)
		EE (莫耳%)	EB (莫耳%)	BB (莫耳%)	BB/B						
1	18.4	63.4	36.6	0	0	2.74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
2	33.9	32.9	66.2	8.03.10 <sup>-1</sup>	2.37.10 <sup>-2</sup>	1.61	n.d.	0.8652	n.d.	n.d.	
3	30.4	40.0	59.2	7.63.10 <sup>-1</sup>	2.51.10 <sup>-2</sup>	1.84	n.d.	0.8642	12.2	350	
4	37.1	27.3	71.2	1.45	3.92.10 <sup>-2</sup>	1.54	2.4	0.8634	n.d.	n.d.	
5	43.8	15.1	82.2	2.66	6.08.10 <sup>-2</sup>	1.45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
比較例 1	18.6	64.0	34.8	1.18	6.33.10 <sup>-2</sup>	3.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
比較例 2	19.0	63.4	35.2	1.37	7.23.10 <sup>-2</sup>	4.17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
比較例 3	24.8	52.7	45.1	2.22	8.96.10 <sup>-2</sup>	2.07	2.1	n.d.	n.d.	n.d.	
比較例 4	36.2	49.0	53.6	3.37	1.11.10 <sup>-1</sup>	1.53	2.0	n.d.	12.1	465	
比較例 5	36.0	32.9	62.3	4.84	1.34.10 <sup>-1</sup>	1.16	2.3	n.d.	9.4	440	

n.d. = 未測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

(ZZ5188 EP)

五、發明說明 ( )

表 3

實例	1-丁烯 (莫耳%)	核磁共振術				
		EE (莫耳%)	EB (莫耳%)	BB (莫耳%)	BB/B	%B - 250 (BB/B)
1	18.4	63.4	36.6	0	0	18.4
2	33.9	32.9	66.2	$8.03 \cdot 10^{-1}$	$2.37 \cdot 10^{-1}$	28.0
3	30.4	40.0	59.2	$7.63 \cdot 10^{-1}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$	24.1
4	37.1	27.3	71.2	1.45	$3.92 \cdot 10^{-1}$	27.3
5	43.8	15.1	82.2	2.66	$6.08 \cdot 10^{-1}$	28.6
比較例1	18.6	64.0	34.8	1.18	$6.33 \cdot 10^{-1}$	2.8
比較例2	19.0	63.4	35.2	1.37	$7.23 \cdot 10^{-1}$	0.9
比較例3	24.8	52.7	45.1	2.22	$8.96 \cdot 10^{-1}$	2.4
比較例4	30.2	43.0	53.6	3.37	$1.11 \cdot 10^{-1}$	2.4
比較例5	36.0	32.9	62.3	4.84	$1.34 \cdot 10^{-1}$	2.5
比較例A	42.1	31.7	52.2	16.1	$3.81 \cdot 10^{-1}$	-53.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

## 五、發明說明( )

## 追加的聚合例

在室溫下將 700ml 己烷、1.8 毫莫耳的水、100 克 1-丁烯、37 克 乙烯及 14 克 1,4-己二烯添加到一種容積為 2.6 公升之配備攪拌器、壓力計、溫度指示計、觸媒承載系統及單體進料管線及恆溫套箱，且以 80℃ 之 乙烯 滌洗之熱壓器中。然後將熱壓器之溫度引介至低於聚合反應溫度 5℃ 之溫度。之後，依照例 1 所述之程序所製造之觸媒溶液（其體積相對應於 0.00355 毫莫耳之 Zr 及 3.6 毫莫耳之 Al），在 乙烯 / 1-丁烯 混合物的壓力下（其在溶液中之比例應維持為前述之相對濃度），被注入熱壓器中。之後，迅速提升溫度至 30℃，並進行聚合化作用 60 分鐘，得到 63 克 聚合物。自所得之聚合物中除去未反應之單體而予以分離，之後藉真空乾燥。所得聚合物之特徵資料如下。然在 C-N.M.R. 光譜中，未觀察到顯示在二個三級碳原子間有  $-(CH_2)_n$ - 序列存在的尖峰（其中 n 為偶數）。

## 鑑定

丁烯 (%莫耳)	二烯 (%莫耳)	NMR			
		EE (%莫耳)	EB (%莫耳)	BB (%莫耳)	BB/B
19.1	1.9	62.6	37.4	0	0
-	-	-	-	-	-

## 五、發明說明( )

### 圖式簡單說明：

第 1 圖報告 1-丁烯二元組之莫耳 % 含量 (%BB) 是隨在共聚物中所包含的 1-丁烯之莫耳 % (%B) 而變化，其係就用二氯化二甲基矽烷二基-雙(萘基)鋯及二氯化乙烯-雙(4,5,6,7-四氫萘基)鋯所獲得的乙烯/1-丁基共聚物而言。

第 2 圖報告比率 (BB/B) 是隨 1-丁烯之莫耳 % 含量 (%B) 而變化，其係就用二氯化二甲基矽烷二基-雙(萘基)鋯及二氯化乙烯-雙(4,5,6,7-四氫萘基)鋯所獲得的乙烯/1-丁基共聚物而言。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 乙烯與  $\alpha$ -烯烴類之彈性體共聚物  
及彼等之製法

本發明係描述一種乙烯與  $\alpha$ -烯烴類和選擇性之少量多烯類之非晶形共聚物，其具有下列之特徵：

(A) 在共聚物中  $\alpha$ -烯烴之莫耳%含量( $\% \alpha$ )和在共聚物中之  $\alpha$ -烯烴二元組莫耳含量與  $\alpha$ -烯烴莫耳含量之間的比率( $\alpha \alpha / \alpha$ )，滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha \alpha / \alpha) \geq 10$$

(B) 在聚合物鏈中少於2%之  $\text{CH}_2$  基是呈  $(\text{CH}_2)_n$  序列，其中  $n$  為一偶數。

此等共聚物是能藉由在含有經由一橋聯基而連接在一起之兩個萸基的特殊金屬雙環戊二烯型觸媒之存在下，進行共聚反應而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: Elastomeric copolymers of ethylene with  
alphaolefins and process for their  
preparation

Amorphous copolymers of ethylene with  $\alpha$ -olefins and optionally minor amounts of polyenes are disclosed, having the following characteristics:

- (A) the % by mole content of  $\alpha$ -olefin in the copolymer ( $\% \alpha$ ) and the ratio between the molar amount of  $\alpha$ -olefin diads and the molar content of  $\alpha$ -olefin in the copolymer ( $\alpha/\alpha$ ) satisfy the following relationship:

$$(\% \alpha) - 250 (\alpha/\alpha) \geq 10$$

- (B) less than 2% of the  $\text{CH}_2$  groups in the polymeric chain are in sequences  $(\text{CH}_2)_n$ , wherein n is an even number.

These copolymers are obtainable by operating in the presence of particular metallocene-based catalysts having two fluorenyl groups joined together through a bridging group.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

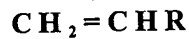
線

## 六、申請專利範圍

第 83103726 號「乙烯與  $\alpha$ -烯烴類之彈性體共聚物及彼等之製法」專利案 (88 年 11 月修正)

## 六申請專利範圍

1. 一種乙烯與至少一種具化學式 (I) 所示  $\alpha$ -烯烴之實質非晶形共聚物：



其中 R 是一種含有 2 至 10 個碳原子之烷基，該共聚物的乙烯衍生之單元含量係介於約 35 莫耳%與 85 莫耳%之間，且  $\alpha$ -烯烴衍生之單元含量係介於 10 莫耳%與 60 莫耳%之間，且具有下列之特徵

- (A) 在共聚物中  $\alpha$ -烯烴之莫耳%含量 (% $\alpha$ ) 和在共聚物中之  $\alpha$ -烯烴二元組莫耳含量與  $\alpha$ -烯烴莫耳含量之間的比率 ( $\alpha\alpha/\alpha$ ) 滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha\alpha/\alpha) \geq 10$$

- (B) 在聚合物鏈中少於 2% 之  $\text{CH}_2$  基是呈  $(\text{CH}_2)_n$  序列，其中 n 為一偶數。

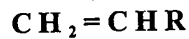
2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，係包括衍生自至少一種多烯之單元的含量為高至 5 莫耳%者
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，其中產物的反應性比率  $r_1 \cdot r_2$  是低於 0.1，其中  $r_1$  是  $\alpha$ -烯烴之反應性比率，而  $r_2$  是乙烯之反應性比率。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，係具有固有黏度  $[\eta]$  大於 1.5 者。

## 六、申請專利範圍

第 83103726 號「乙烯與  $\alpha$ -烯烴類之彈性體共聚物及彼等之製法」專利案 (88 年 11 月修正)

## 六申請專利範圍

1. 一種乙烯與至少一種具化學式 (I) 所示  $\alpha$ -烯烴之實質非晶形共聚物：



其中 R 是一種含有 2 至 10 個碳原子之烷基，該共聚物的乙烯衍生之單元含量係介於約 35 莫耳% 與 85 莫耳% 之間，且  $\alpha$ -烯烴衍生之單元含量係介於 10 莫耳% 與 60 莫耳% 之間，且具有下列之特徵

- (A) 在共聚物中  $\alpha$ -烯烴之莫耳% 含量 (%  $\alpha$ ) 和在共聚物中之  $\alpha$ -烯烴二元組莫耳含量與  $\alpha$ -烯烴莫耳含量之間的比率 ( $\alpha\alpha/\alpha$ ) 滿足下列關係：

$$(\% \alpha) - 250(\alpha\alpha/\alpha) \geq 10$$

- (B) 在聚合物鏈中少於 2% 之  $\text{CH}_2$  基是呈  $(\text{CH}_2)_n$  序列，其中 n 為一偶數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，係包括衍生自至少一種多烯之單元的含量為高至 5 莫耳% 者
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，其中產物的反應性比率  $r_1 \cdot r_2$  是低於 0.1，其中  $r_1$  是  $\alpha$ -烯烴之反應性比率，而  $r_2$  是乙烯之反應性比率。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，係具有固有黏度  $[\eta]$  大於 1.5 者。

## 六、申請專利範圍

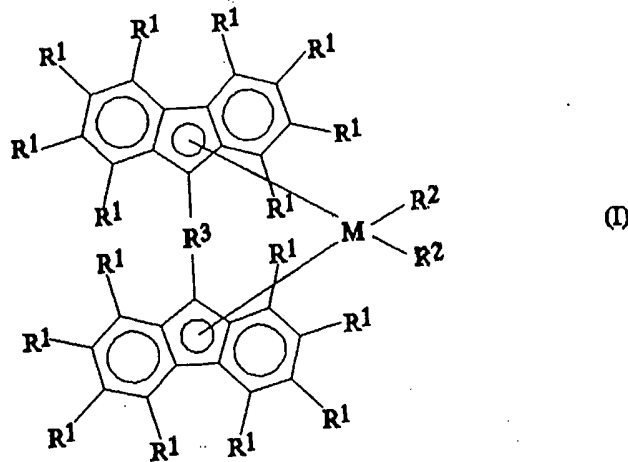
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，係具有  $M_w/M_n$  比率低於 3 者。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，其中具化學式 (I) 之  $\alpha$ -烯烴是 1-丁烯。
7. 一種彈性體共聚物，係藉由將如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物進行硫化製程而獲得。
8. 一種成形物品，係獲自如申請專利範圍第 7 項中之彈性體共聚物。
9. 一種製造如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物的方法，係包括將含有乙烯、一或多種具化學式 (I) 之  $\alpha$ -烯烴類的混合物，



[ 其中 R 是一種含有 2 至 10 個碳原子之烷基 ]

在一種由下列化合物之間的反應產物所組成的觸媒之催化劑量存在下，進行聚合反應：

(A) 一種具化學式 (I) 之金屬雙環戊二烯化合物：



## 六、申請專利範圍

其中諸取代基  $R^1$  (彼此相同或各自不同) 是：氫原子、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_7-C_{20}$  烷芳基、或  $C_7-C_{20}$  芳烷基，兩個鄰近的取代基  $R^1$  能形成一種包含 5 至 8 個碳子的環；

M 是鋅；

諸取代基  $R^2$  (彼此相同或各自不同) 是：鹵素原子或  $R^1$ ，其中  $R^1$  之定義同上；

$R^3$  基是選自： $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$  及  $>GeR^1_2$ ，其中  $R^1$  之定義同上，且兩個取代基  $R^1$  能形成一種包含 3 至 8 個碳原子之環，

選擇性地為與一種具化學式  $AlR^4_3$  或  $Al_2R^4_6$  之鋁有機金屬化合物的反應產物，其中諸取代基  $R^4$  (彼此相同或各自不同) 是  $R^1$  或鹵素，以及

(B) 一種鋁氧烷，選擇性地與一種具化學式  $AlR^4_3$  或  $Al_2R^4_6$  之鋁有機金屬化合物混合，其中諸取代基  $R^4$  (彼此相同或各自不同) 之定義同上，或一種或多種能提供一種金屬雙環戊二烯烷基陽離子之化合物。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中觸媒包含下列兩化合物之間的反應產物：

(A) 化二甲基矽烷二基-雙(苈)鋅，和

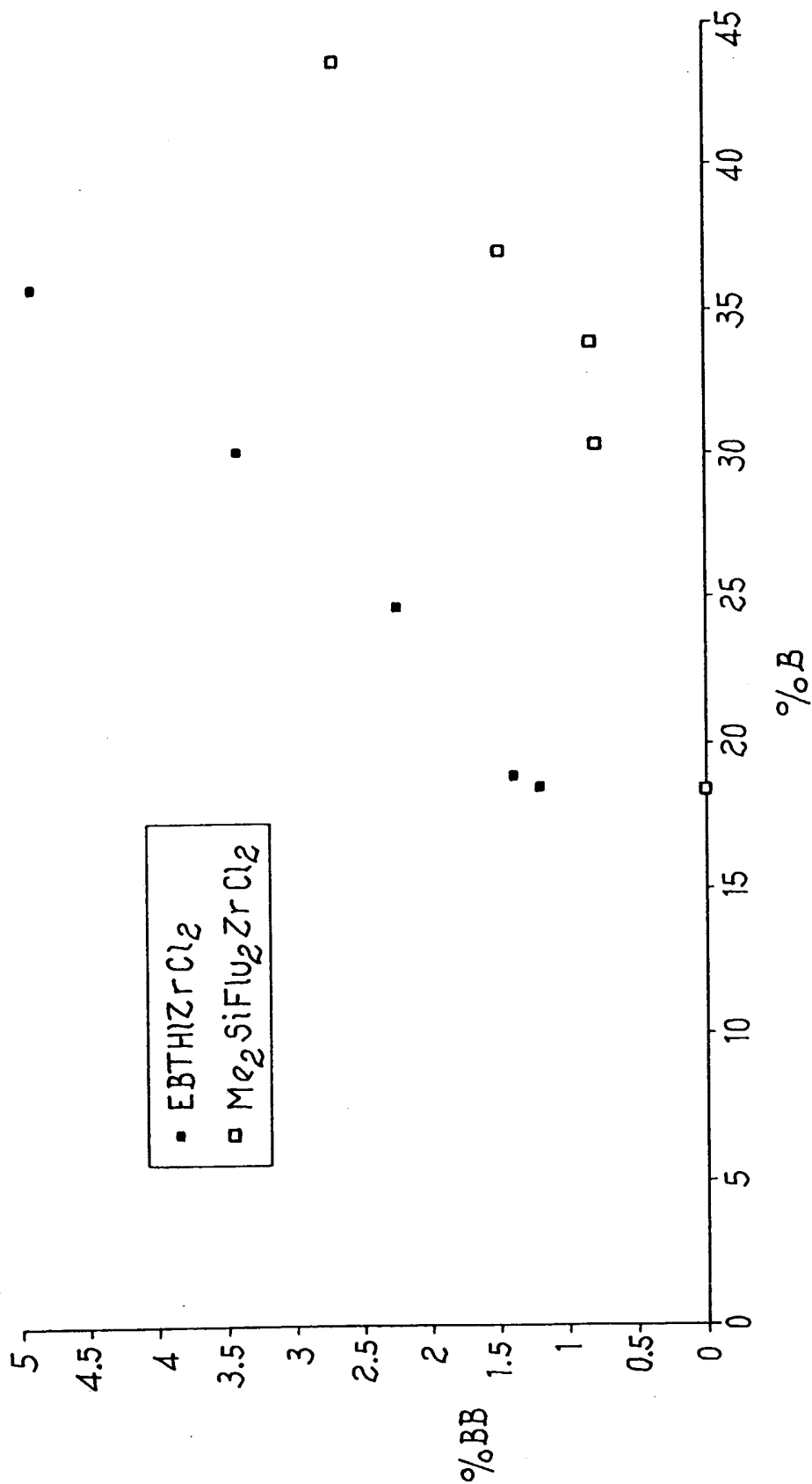
(B) 一種選自四異丁基-二鋁氧烷 (TIBAO) 和三異丁基鋁 (TIBAL) 與水之反應產物的化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

第1圖



第 2 圖

