

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：97101452

※ 申請日期：97.1.15

※IPC 分類：D01F 6/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由乙烯/ α -烯烴共聚物製成的纖維

FIBERS MADE FROM COPOLYMERS OF ETHYLENE/ α -OLEFINS

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 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 彭宏 / PENG, HONG

2. 陳紅宇 / CHEN, HONGYU

3. 齊元元 / CHIU, YUEN-YUEN D.

4. 賴世耀 / LAI, SHIH-YAW

5. 嘉西亞-麥汀 艾迪 I. / GARCIA-MEITIN, EDDY I.

6. 戴荷 查理斯 F. / DIEHL, CHARLES F.

國籍：(中文/英文)

1. 3.-6. 美國 / U.S.A.

2. 中國 / CHINA

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、 11/654,349

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案的交互參照

本申請案聲稱擁有2007年1月16日提出之美國專利序號11/654,349的權利，其為2006年3月15日提出之美國專利序號11/376,873的部份延續申請案以及聲稱擁有2006年3月15日提出之美國專利序號11/376,835的優先權。為美國專利實務之目的，將這些申請案的內容以全文併入於此以供參考。

發明領域

本發明係關於混合乙烯/ α -烯烴共聚物與至少一種丙烯化聚合物所製成的纖維；製造該纖維的方法；以及由該纖維製成的產品。

【先前技術】

發明背景

纖維一般根據其直徑被分類。單絲纖維通常被定義為具有大於約15丹尼(denier)直徑之獨立纖維，通常每纖維大於約30丹尼。細丹尼纖維通常指每纖維具有小於約15丹尼直徑的纖維。微丹尼纖維通常被定義為具有小於100微米直徑的纖維。亦可根據其製程分類纖維，例如單絲纖維、連續纏繞細絲、短纖或超短纖、紡黏和熔噴纖維。

具有極佳彈性的纖維為製造用於無數耐用品如運動服和室內家具的各種織物所必需。彈性為一種性能的屬性，以及其為測定纖維之服裝舒適度或物件外框符合度的指

標。該纖維較佳為於身體重複使用、拉延和收縮以及高溫(如纖維的清洗和烘乾)時仍能維持其適配度。

纖維若在施予偏動力之後仍具有高彈性回復率(亦即，低永久變形百分率)時一般被稱為具有彈性。理想上，彈性材料具有三種主要的性能：(i)低永久變形百分率；(ii)在應變時具有低應力或負荷；以及(iii)低應力或負荷鬆弛百分率。換言之，彈性材料具有下列的性能：(i)伸展該材料所需的低應力或負荷；(ii)材料被伸展後的無或低應力或解載鬆弛；以及(iii)伸展、偏動或應變終止後能完全或高度回復至原始尺寸。

伸縮布(spandex)為一種已知具有接近理想彈性的嵌段聚胺酯彈性材料。然而，彈性布在許多應用上受到成本的限制。同樣，伸縮布對環境的臭氧、氯和高溫特別是在潮濕下較不具抗性。此類特別是對氯缺乏抗性的性質致使伸縮布在應用於服裝如泳裝及需氯漂白之白袍時具有明顯的缺點。

已從熱塑性塑料製成各種的纖維和織物，例如聚丙烯、一般於高壓聚合反應中製成的高分支低密度聚乙烯(LDPE)、線性異質性分支聚乙烯(例如，利用齊格勒(Ziegler)催化製成的線性低密度聚乙烯)、聚丙烯和線性異質性分支聚乙烯的混合、線性異質性分支聚乙烯的混合，以及乙烯/乙醇共聚物。

儘管在技術上的進步，對具有柔軟和順應體動的聚烯烴化彈性纖維仍具有持續性的需求。此類纖維較佳為具有

極高的彈性回復率以及可被大量製造。此外，較佳為在不需煩索的製程步驟之下仍可產生具有高品味的柔軟、舒適纖維。

【發明內容】

發明概要

如上所述需求符合本發明的各種態樣。在一態樣中，本發明係關於一種獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物及至少一種乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物在交聯之前的特徵為具有一或多種下列的性能：

(a) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 、至少一攝氏熔點 T_m ，以及克/西西的密度 d ，其中 T_m 和 d 的值具有如下的關係：

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

(b) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n ，以及特徵為當溫度差異在最高微差掃描熱量(DSC)峰與最高結晶分級分析(CRYSTAF)峰之間時具有焦耳/克的熔化熱 ΔH 和攝氏 δ 量 ΔT ，其中 ΔT 和 ΔH 值具有如下的關係：

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 \quad \text{當 } \Delta H \text{ 大於 } 0 \text{ 和高至 } 130 \text{ 焦耳/克時}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C} \quad \text{當 } \Delta H \text{ 大於 } 130 \text{ 焦耳/克時；}$$

其中利用至少5%的累積聚合物測定該CRYSTAF峰，以及若可鑑別CRYSTAF峰小於5%的聚合物時，則該CRYSTAF溫度為 30°C ；或

(c) 以異種共聚物之壓塑薄膜測定時具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中當該異種共聚物實質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$$Re > 1481 - 1629(d) ; \text{ 或}$$

(d) 當利用升溫洗提分級技術(TREF)分離時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵為該分率具有高於洗提於相同溫度之類似隨機乙烯異種共聚物分率至少5%的莫耳共聚單體含量，其中該類似隨機乙烯異種共聚物具有在該異種共聚物10%範圍內的相同共聚單體和熔融指數、密度以及莫耳共聚單體含量(根據完全聚合物)；或

(e) 具有在25°C的儲存模數 $G'(25^\circ\text{C})$ 以及在100°C的儲存模數 $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 與 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例為從約1:1至約10:1；

(f) 當利用升溫洗提分級技術分離時具有洗提於40和130°C之間的至少一分子分率，其特徵為該分率具有至少0.5和高至約1的嵌段指數以及大於約1.3的分子量分佈 M_w/M_n ；或

(g) 具有大於0和高至約1.0的平均嵌段指數以及大於約1.3的分子量分佈 M_w/M_n 。

在另一態樣中，本發明係關於獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物及至少一種乙烯和 $C_3 \sim C_{20}$ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維，其中該異種共聚物具有從約0.860至約0.895克/西西的密度以及在70°C低於約70%的壓縮變形。在

一些具體實施例中，該壓縮變形在70°C時為低於約60%、低於約50%、低於約40%，或低於約30%。

在一些具體實施例中，該異種共聚物滿足下列的關係：

$$Re > 1491 - 1629(d); \text{ 或}$$

$$Re > 1501 - 1629(d); \text{ 或}$$

$$Re > 1511 - 1629(d)。$$

在其他具體實施例中，該異種共聚物根據ASTM D-1238於190°C/2.16公斤條件下測定的熔融指數為從約0.1至約2000克/10分鐘，從約1至約1500克/10分鐘，從約2至約1000克/10分鐘，從約5至約500克/10分鐘。在一些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物的 M_w/M_n 為從1.7至3.5以及係為一種含有至少一硬鏈段和至少一軟鏈段的隨機嵌段共聚物。該乙烯/ α -烯烴異種共聚物的密度較佳為介於約0.86至約0.96克/西西或約0.86至約0.92克/西西。

此處“乙烯/ α -烯烴異種共聚物”或“乙烯/ α -烯烴/二烯異種共聚物”內之“ α -烯烴”一詞指 C_3 和較高的 α -烯烴。在一些具體實施例中，該 α -烯烴係苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯，或其組合以及該二烯係降冰片烯(norbornene)、1,5-己二烯，或其組合。

該纖維為彈性或非彈性。該纖維有時可交聯。在一些具體實施例中，該纖維係藉由光子輻射、電子束照射，或交聯劑被交聯。在一些具體實施例中，本發明之交聯聚合物當藉由形成凝膠重量%測定時係至少20%，例如從約20至約80%或從約35至約50%。該纖維有時為一種雙組分纖

維。該雙組分纖維具有皮芯構造；海島構造；並排構造；基質-原纖構造；或分割餅構造。該纖維可為短纖維或黏合纖維。在一些具體實施例中，該纖維具有低於約1.2的磨擦係數，其中該異種共聚物未與任何充填劑相混合。

在一些具體實施例中，該纖維具有約0.1至約1000丹尼的直徑以及該異種共聚物具有從約0.5至約2000的熔融指數和從約0.865至約0.955克/西西的密度。在其他具體實施例中，該纖維具有約0.1至約1000丹尼的直徑以及該異種共聚物具有從約1至約2000的熔融指數和從約0.865至約0.955克/西西的密度。在又其他具體實施例中，該纖維具有約0.1至約1000丹尼的直徑以及該異種共聚物具有從約3至約1000的熔融指數和從約0.865至約0.955克/西西的密度。

在又另一態樣中，本發明係關於含有根據本發明各種具體實施例製成之纖維的一種織物。該織物可被紡黏、熔噴、凝膠紡、溶液紡等。該織物可為彈性或非彈性、梭織、非織造或針織布。在一些具體實施例中，該織物在100應變率下具有至少50%的MD回收率。

在又另一態樣中，本發明係關於含有根據本發明各種具體實施例製成之纖維的一種粗梳織物或粗梳紗。該紗可被包覆或未包覆。當被包覆時，其可被棉紗或尼龍紗所包覆。

在仍又另一態樣中，本發明係關於一種製造纖維的方法。該方法包括(a) 熔解至少一種丙烯化聚合物和至少一種乙烯/ α -烯烴異種共聚物(如此處所述)的混合物；以及將該

混合物擠壓成絲。可藉由熔紡、黏紡、熔噴法等形成該纖維。在一些具體實施例中，該織物形成自實質上無條痕(roping)的纖維。該纖維較佳為在異種共聚物之峰熔融溫度之下進行拉延。

下列的說明將可更瞭解本發明的其他態樣以及本發明各種具體實施例的特徵和性能。

圖式簡單說明

第1圖為本發明聚合物(星形)與傳統隨機共聚物(圓形)和齊格勒-納塔共聚物(三角形)比較的熔點/密度關係。

第2圖為各種聚合物之以 δ DSC-CRYSTAF 為函數的 DSC 熔解焓。星形為隨機乙烯/辛烯共聚物；方形為實例 1~4 的聚合物；三角形為實例 5~9 的聚合物；以及圓形為實例 10~19 的聚合物。“X”符號為實例 A*~F* 的聚合物。

第3圖為本發明異種共聚物(方形和圓形)和傳統共聚物(代表各種 AFFINITY[®] 聚合物(道氏化學公司)的三角形)製成之無定向膜在彈性回復上的密度效應。方形為本發明乙烯/丁烯共聚物；以及圓形為本發明乙烯/辛烯共聚物。

第4圖為 TREF 分離乙烯/1-辛烯共聚物分率的辛烯含量對分離自實例 5(圓形)及比較聚合物 E 和 F(“X”符號)之聚合物分率的 TREF 洗提溫度。星形為傳統隨機乙烯/辛烯共聚物。

第5圖為 TREF 分離乙烯/1-辛烯共聚物分率的辛烯含量對分離自實例 5(曲線 1)及比較聚合物 F(曲線 2)之聚合物分率的 TREF 洗提溫度。方形為實例 F* 以及三角形為實例 5。

第6圖為以儲存模數之對數為函數比較乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)和丙烯/乙烯共聚物(曲線3)及以不同數量鏈穿梭劑製成之本發明兩種乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)的溫度。

第7圖為一些本發明聚合物之彈性模數與一些已知聚合物比較的熱機械性能分析(TMA)(1毫米)。三角形為各種VERSIFY[®]聚合物(道氏化學公司)；圓形為各種隨機乙烯/苯乙烯共聚物；以及方形為各種AFFINITY[®]聚合物(道氏化學公司)。

第8圖以隨機乙烯/ α -烯烴共聚物為DSC峰熔點溫度或ATREF峰值溫度倒數為函數的自然對數乙烯莫耳分率。實方形為獲得自ATREF之隨機均質分支乙烯/ α -烯烴共聚物的資料點；以及空心方形為獲得自DSC之隨機均質分支乙烯/ α -烯烴共聚物的資料點。“P”為乙烯莫耳分率；“T”為開氏(Kelvin)溫度。

第9圖為利用隨機乙烯/ α -烯烴共聚物的佛利(Flory)方程式說明“嵌段指數”的定義。“A”代表完全、理想隨機共聚物；“B”代表純“硬鏈段”；以及“C”代表具有與“A”相同共聚單體含量的完全、理想嵌段共聚物。A、B和C所形成的三角形區域內為大部分TREF分率的落點。

第10圖為測量動態摩擦係數的裝置。

第11圖為實例19A、實例19B、實例19K和實例19L之交聯聚合物的動態機械熱反應。“19A”的曲線代表聚合物實例19A；“19B”的曲線代表聚合物實例19B；“19K”的曲線代表

AFFINITY[®] EG8100樹脂(道氏化學公司);以及“19L”的曲線代表40丹尼XLA[®]纖維(道氏化學公司)的市售產品。

第12圖為軸向退繞張力的設置。

第13圖為本發明和比較實例於(a)21°C儲存1天和(b) 40°C儲存12小時之後的纖維軸向退繞行為。“退繞張力”的單位為克力(gram force)。

第14圖為本發明一些具體實施例中所使用吸引器/活動篩系統的配置圖。

第15圖為非織造實例所獲得的各種纖維網。A為聚合物實例19I製成的織物;B為聚合物實例19O製成的織物;以及C為聚合物實例19N製成的織物。

第16圖為在100%應變的滯後性測試時各種纖維的瞬間變形。

第17圖為在100%應變的滯後性測試時各種纖維在60%應變的保留負荷。

第18圖為纖維1、纖維4和纖維5的DSC熱力行為。

第19圖為纖維1、纖維4和纖維5的DSC冷卻行為。

第20圖為纖維1CL、纖維4CL和纖維5CL的動態機械熱反應。

第21圖為纖維4垂直切割樣本在放大約3000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第22圖為纖維4縱向切割樣本在放大約3000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第23圖為第21圖樣本在放大約30000x的穿透式電子顯

微鏡(TEM)影像圖。

第24圖為第22圖樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第25圖為纖維4樣本表面在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第26圖為纖維4樣本中央在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第27圖為纖維5垂直切割樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第28圖為纖維5縱向切割樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第29圖為兩種聚合物組成物之熔融強度對拉延性的圖。

第30圖為耐磨性試驗之後由實例20製成的纖維。

第31圖為耐磨性試驗之後由實例20和聚丙烯混合物製成的纖維。

第32圖為三種纖維的TMA測試結果。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

一般定義

“纖維”指長徑比大於約10的一種材料。纖維的分類一般係根據其直徑。長纖維一般指個別纖維直徑大於約15丹尼的纖維，其通常大於約30丹尼。細丹尼纖維通常指每纖維直徑小於約15丹尼的纖維。微丹尼纖維通常指每纖維直

徑小於約100微米丹尼的纖維。

“長纖維”或“單絲纖維”指無限(即，不確定)長度的連續絲材料，其與有限(即，被切割或分成預定長度的片段)長度的不連續絲材料之“短纖”相反。

“彈性”指在第一至第四次拉伸至100%應變(兩倍長度)之後可回復至少約50%其拉伸長度的纖維。彈性亦可被定義為纖維的“永久變形”。永久變形具有與彈性相反的意義。該纖維被拉伸至特定點及釋回至拉伸前的原始位置，然後再次進行拉伸的動作。該纖維開始施予一拉力負荷的點被稱為永久變形百分率。“彈性材料”在技術中亦被稱為“彈性體”和“彈性橡膠”。彈性材料(有時稱為彈性物件)包括聚合物或聚合物本身的混合物以及，但並侷限於纖維、薄膜、條、帶、絲帶、薄板、塗料、模製件等。較佳的彈性材料為纖維。該彈性材料可為固化或非固化、輻射或未輻射，及/或交聯或未交聯。

“非彈性材料”指未具有上述之彈性的材料，例如纖維。

“實質上交聯”及類似名詞指具有低於或等於70重量%(即，大於或等於30重量%凝膠含量)，較佳為低於或等於40重量%(即，大於或等於60重量%凝膠含量)可萃取二甲苯之成形或物件型的聚合物或混合聚合物。根據ASTM D-2765測定可萃取二甲苯(及凝膠含量)。

“單組分纖維”指具有單聚合物區或結構域的纖維，以及其不具有任何其他不同聚合物區(如同雙組分纖維)。

“雙組分纖維”指具有二或多種不同聚合物區或結構域

的纖維。雙組分纖維亦稱為複合或多組分纖維。雖然二或多種組分可能含有相同聚合物，但其通常為相互不同的聚合物。該聚合物在雙組分纖維的橫切面中通常配置於實質上不同的區域，以及經常連續沿著雙組分纖維的長度而延伸。該雙組分纖維的構造可為例如皮/芯配置(一聚合物圍繞另一聚合物)、並排配置、餅狀配置或“海島狀”配置。雙組分纖維進一步描述於美國專利案6,225,243；6,140,442；5,382,400；5,336,552和5,108,820。

“熔噴纖維”為藉由壓出熔融熱塑性聚合物組成物通過複數個細小、通常為圓形之毛細管鑄模所產生熔線或熔絲進入使線或絲變細之縮小直徑的收斂高速氣流(即，空氣)內而形成的纖維。該絲或線被高速氣流所攜帶及沈積於收集表面而形成平均直徑通常小於10微米的隨機分散纖維網。

“熔紡纖維”為藉由熔化至少一聚合物然後拉延熔融纖維至小於鑄模直徑(或其他截面形狀)之直徑所形成的纖維。

“紡黏纖維”為藉由壓出熔融熱塑性聚合物組成物通過複數個細小、通常為圓形的毛細管鑄模紡嘴所形成的纖維。該擠出纖維絲的直徑被迅速縮小，然後被沈積於收集表面而形成平均直徑通常介於約7和約30微米之間的隨機分散纖維網。

“非織造”指具有被隨機層疊個別纖維或線之構造的纖維網或織物，但非如針織布的可辨識。根據本發明具體實施例的彈性纖維可混合非彈性材料被用於製造非織造及複合

構造的彈性非織造布。

“紗”指可用於製造梭織或針織布和其他物件的連續長度捻或纏結纖維。紗可為包覆或未包覆。包覆紗為至少部分被包覆於一般為天然纖維如棉或羊毛之另一纖維或材料內的紗。

“聚合物”指藉由聚合相同或不同類型之單體所製造的聚合化合物。“聚合物”的通用名詞包括“均聚物”、“共聚物”、“三共聚物”以及“異種共聚物”。

“丙烯化聚合物”指含有至少50重量%丙烯的聚合化合物。

“異種共聚物”指藉由聚合至少兩種不同類型單體所形成的聚合物。“異種共聚物”的通用名詞包括“共聚物”(通常指製備自兩種不同單體的聚合物)以及“三共聚物”(通常指製備自三種不同單體的聚合物)。其亦包括聚合四或多種類型單體的聚合物。

“乙烯/ α -烯烴異種共聚物”通常指含乙烯和具有3或多個碳原子之 α -烯烴的聚合物。較佳為乙烯包含完全聚合物的主要莫耳分率，即乙烯包含完全聚合物的至少約50莫耳分率。更佳為乙烯包含至少約60、至少約70或至少約80莫耳分率，聚合物的其餘部分包含至少一種較佳為具有3或多個碳原子之 α -烯烴的其他共聚單體。對許多乙烯/辛烯共聚物而言，較佳組成物含有完全聚合物之大於約80莫耳分率的乙烯含量以及含有完全聚合物之從約10至約15，較佳為從約15至約20莫耳分率的辛烯含量。在一些具體實施例

中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物不含有低產量或微量或化學製程的副產物。乙烯/ α -烯烴異種共聚物雖然可摻混一或多種聚合物，但是原製造的乙烯/ α -烯烴異種共聚物為實質純化以及通常含有聚合過程中反應產物的主要成分。

該乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含乙烯和一或多種聚合型的可共聚合 α -烯烴共聚單體，其特徵為具有不同化學或物理性能之二或多種聚合單體的多重嵌段或鏈段。亦即，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物為嵌段異種共聚物，較佳為多嵌段異種共聚物或共聚物。“異種共聚物”和“共聚物”一詞於此處可互用。在一些具體實施例中，可藉由下式代表該多嵌段共聚物：



其中 n 為至少1，較佳為大於1的整數例如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100或更大，“A”代表硬嵌段或鏈段以及“B”代表軟嵌段或鏈段。A和B較佳為以實質上為線性的方式相連接，其與實質上分支或實質上星形的方式相反。在其他具體實施例中，A嵌段和B嵌段係沿著聚合物鏈隨機分佈。換言之，該嵌段共聚物通常不具有下列的構造。



在又其他具體實施例中，該嵌段共聚物通常不具有含不同共聚單體的第三種類型嵌段。在仍其他具體實施例中，嵌段A和嵌段B各具有實質上隨機分佈於嵌段內的單體

或共聚單體。換言之，嵌段A或嵌段B均不含有二或多種不同組成物的次鏈段(或次嵌段)，例如與其餘嵌段實質上不同組成物的尖段。

該多嵌段聚合物一般含有不同量的“硬”和“軟”鏈段。“硬”鏈段指根據該聚合物的重量其乙烯含量大於約95重量%之聚合單位的嵌段，以及較佳為大於約98重量%。換言之，根據該聚合物的重量硬鏈段內該共聚單體含量(除乙烯外的單體含量)為低於約5重量%，以及較佳為低於約2重量%。在一些具體實施例中，該硬鏈段包含完全或實質上全部的乙烯。另一方面，“軟”鏈段指根據該聚合物的重量其共聚單體含量(除乙烯外的單體含量)為大於約5重量%，較佳為大於約8重量%，大於約10重量%，或大於約15重量%。在一些具體實施例中，軟鏈段內的該共聚單體含量可大於約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%。

嵌段異種共聚物內的軟鏈段含量通常為該嵌段異種共聚物總重量的從約1至約99重量%，較佳為從約5至約95重量%，從約10至約90重量%，從約15至約85重量%，從約20至約80重量%，從約25至約75重量%，從約30至約70重量%，從約35至約65重量%，從約40至約60重量%，或從約45至約55重量%。反之，該硬鏈段的含量可在類似的範圍內。可根據獲得自DSC或NMR的數據計算該軟鏈的重量百分比及該硬鏈段的重量百分比。此類方法和計算揭示於2006年3

月15日提出之美國專利申請序號11/376,835，將其揭示併入於此以供參考。

當出現“結晶”一詞時指一聚合物當藉由微差掃描熱量法(DSC)或等效技術測定時具有一級轉化溫度或結晶熔點(T_m)。該名詞可與“半結晶”一詞互用。“非晶形”一詞指當藉由微差掃描熱量法(DSC)或等效技術測定時無結晶熔點的聚合物。

“多嵌段共聚物”或“鏈段共聚物”一詞指含有二或多種化學上不同區或鏈段(稱為“嵌段”)的聚合物，其較佳為以線性方式相連接，亦即含有以聚合乙烯官能基而非懸垂或接枝方式端至端相連接之化學上不同單任的聚合物。在一較佳具體實施例中，該嵌段的差異為併入其中的共聚單體數量或類型、密度、結量數量、形成此類組成物之聚合物的晶粒、立體異構性的類型或程度(全同或間同立體異構性)、區域規則性或區域不規則性、分支的數量，包括長鏈分支或高度分支、均質性，或任何其他的化學或物理性能。該多嵌段共聚物的特徵為具有獨特分佈的多分散性指數(PDI或 M_w/M_n)、嵌段長度分佈，及/或由於製造該共聚物之獨特製程的嵌段數分佈。更明確而言，當於連續製程中製造時，該聚合物可具有從1.7至2.9的PDI，較佳為從1.8至2.5，更佳為從1.8至2.2，以及最佳為從1.8至2.1。當於批次或半批次製程中製造時，該聚合物具有從1.0至2.9的PDI，較佳為從1.3至2.5，更佳為從1.4至2.0，以及最佳為從1.4至1.8。

在下列的說明中，此處所揭示的全部數目不論為“大

約”或“接近”均指其近似值。視此處描述此類值的上下文，以及除非另有明述，否則此類值的差異可為1、2、5%，或有時為10至20%。當揭示具有低限值 R^L 和高限值 R^U 的數值範圍時必需特別指明落於該範圍內的任何數目。明確而言，在該範圍內的下列數目特別揭示為： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中 k 為1、2、3、4、5、...、50、51、52、...、95、96、97、98、99%，或100%。此外，亦明確指明藉由如上述以二個 R 數定義之範圍內的任何數目。當提及一特定文獻(例如，一專利或期刊文章)時，應瞭解此類文獻係被完整併入於此以供參考而不管此類語詞是否與其有關。

本發明之具體實施例提供獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物與至少一種具有獨特性能之乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維，以及製造自此類纖維的織物和其他產品。該纖維具有極佳的耐磨性；低磨擦係數；高上限工作溫度；高回復/回縮力；低應力鬆弛(高和低溫)；伸縮性；高斷裂伸長率；抗化學性；及/或抗紫外線。該纖維可在極高旋紡速率和較低溫度下進行熔紡。此外，該纖維的黏性較低，因此具有較佳的退繞性能及較佳的儲藏期限，以及從該纖維製成的織物實質上無條痕(即，纖維束)。由於該纖維可在較高旋紡速率下被熔紡，因此具有高纖維產量。此類纖維亦具有寬廣的形成窗口及寬廣的加工窗口。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物

用於本發明具體實施例的乙烯/ 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”)含有乙烯和一

或多種聚合型可共聚合 α -烯烴共聚單體，其特徵為含有不同化學或物理性能的二或多種聚合單體單位之多嵌段或鏈段(嵌段異種共聚物)，較佳為多嵌段共聚物。該乙烯/ α -烯烴異種共聚物的特徵為具有下列所述的一或多種態樣。

在一態樣中，用於此處提供之避震纖網構造的該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 以及至少一攝氏熔點 T_m 和克/立方公分的密度 d ，其中該變數的值具有如下的關係：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 以及較佳為}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2; \text{ 以及更佳為}$$

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

此熔點/密度關係說明於第1圖。不似熔點隨著密度降低而降低的乙烯/ α -烯烴之傳統隨機共聚物，本發明的異種共聚物(以鑽石為代表)具有特別當密度介於約0.87至約0.95克/西西時實質上與密度無關的熔點。例如，此類聚合物當密度從0.875至約0.945克/西西時的熔點在約110至約130°C之間。在一些具體實施例中，此類聚合物當密度從0.875至約0.945克/西西時的熔點在約115至約125°C之間。

在另一態樣中，該聚合型的乙烯/ α -烯烴異種共聚物含有乙烯和一或多種 α -烯烴及其特徵為具有定義為最高微差掃描熱量(DSC)峰溫度減最高結晶分級分析(CRYSTAF)峰溫度之攝氏 ΔT 和焦耳/克的熔化熱 ΔH ，以及 ΔT 和 ΔH 滿足下列的關係：

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ；以及較佳為

$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$ ；以及更佳為

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

ΔH 高至130焦耳/克。此外， ΔH 大於130焦耳/克時 ΔT 等於或大於48°C。利用至少5%的累積聚合物(亦即，該尖峰必需代表至少5%的該累積聚合物)測定其CRYSTAF峰，以及若小於5%的聚合物具有可辨識CRYSTAF峰時該CRYSTAF為30°C，以及 ΔH 為焦耳/克熔化熱的數值。該最高CRYSTAF峰更佳為含有至少10%的累積聚合物。第2圖為本發明聚合物以及比較實例的標繪數據。藉由供應自Instrument Maker公司的電腦繪圖軟體計算完整峰面積和峰值溫度。對角線為對應方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 的隨機乙烯辛烯比較聚合物。

在又另一態樣中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物的特徵為以乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓塑薄膜測定時具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中當乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；以及較佳為

$Re \geq 1491 - 1629(d)$ ；以及更佳為

$Re \geq 1501 - 1629(d)$ ；以及又更佳為

$Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

第3圖為本發明異種共聚物和傳統隨機共聚物製成之無定向膜在彈性回復上的密度效應。就相同密度而言，本

發明異種共聚物具有實質上較高的彈性回復率。

在一些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約10毫帕(MPa)的抗拉強度，較佳為抗拉強度 ≥ 11 毫帕，更佳為抗拉強度 ≥ 13 毫帕及/或在11公分/分鐘的十字頭分離率時至少600%的斷裂伸長率，更佳為至少700%，又更佳為至少800%，以及最佳為至少900%。

在其他具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有(1)從1至50的儲存模數比 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，較佳為從1至20，更佳為從1至10；及/或(2)在 70°C 時低於80%的壓縮變形，較佳為低於70%，特別指低於60%、低於50%或低於40%，低至0%的壓縮變形。

在又其他具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有在 70°C 時低於80%、低於70%、低於60%，或低於50%的壓縮變形。該異種共聚物在 70°C 的壓縮變形較佳為低於40%、低於30%、低於20%，以及可低至約0%。

在一些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有低於85焦耳/克的熔化熱及/或等於或小於100磅/平方呎(4800帕)的球粒嵌段強度，較佳為等於或小於50磅/平方呎(2400帕)，特別指等於或小於5磅/平方呎(240帕)，以及低至0磅/平方呎(0帕)。

在其他具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物含有至少50莫耳分率的聚合型乙烯以及具有在 70°C 時低於80%的壓縮變形，較佳為低於70%或低於60%，最佳為低於40至50%以及低至接近0%。

在一些具體實施例中，該多嵌段共聚物具有配適 Schultz-Flory 分佈而非泊松(Poisson)分佈的 PDI。該共聚物的進一步特徵為具有多分散嵌段分佈和多分散分佈的嵌段尺寸以及具有最可能分佈的嵌段長度。多嵌段共聚物較佳為含有 4 或多個包括終端嵌段的嵌段或鏈段者。該共聚物更佳為含有至少 5、10 或 20 個包括終端嵌段的嵌段或鏈段。

可利用任何適當的技術測定共聚單體含量，該技術以利用核磁共振(NMR)光譜較佳。此外，就聚合物或具有極廣 TREF 曲線之聚合物的混合物而言，該聚合物較佳為先利用 TREF 分餾成各具有 10°C 或以下之洗提溫度的分餾物。亦即，各洗提分餾物具有 10°C 或以下的收集溫度範圍。利用此技術，該嵌段異種共聚物具有至少一種較類似異種共聚物對應分餾物為高之莫耳共聚單體含量的此類分餾物。

就乙烯和 1-辛烯異種共聚物而言，該嵌段異種共聚物較佳為具有洗提於 40 和 130 °C 之間大於或等於數量 $(-0.2013)T + 20.07$ 之 TREF 分餾物的共聚單體含量，更佳為大於或等於數量 $(-0.2013)T + 21.07$ ，其 T 為被比較 TREF 分餾物之測量 °C 的峰洗提溫度值。

第 4 圖以圖解說明乙烯和 1-辛烯嵌段異種共聚物的一具體實施例其為共聚單體含量對各種類似乙烯/1-辛烯異種共聚物(隨機共聚物)之 TREF 洗提溫度適配代表直線 $(-0.2013)T + 20.07$ (實線)的圖。以虛線代表方程式 $(-0.2013)T + 21.07$ 的直線。亦描述本發明數種嵌段乙烯/1-辛烯異種共聚物(多嵌段共聚物)之分餾物的共聚單體含量。全部嵌段異

種共聚物的分餾物具有明顯較高於等效洗提溫度之直線的1-辛烯含量。此結果為本發明異種共聚物的特徵以及被認為由於存在聚合物鏈內的差異化嵌段而同時具有結晶和非結晶性質。

第5圖以圖解說明下述實例5和比較聚合物F之聚合物分餾物的TREF曲線和共聚單體含量。從40至130°C較佳為從60至95°C峰洗提溫度將兩種聚合物分餾成三部分，各部分的洗提溫度低於10°C。以三角形代表實例5的實際數據。熟練之工匠瞭解構建含不同共聚單體之異種共聚物的適當校正曲線以及用於比較獲得自相同單體之比較異種共聚物，較佳為利用茂金屬(metallocene)或其他均質催化劑組成物製成之隨機共聚物的適配TREF值之直線。本發明異種共聚物的特徵為在相同TREF洗提溫度時具有大於測定自校正曲線之值的莫耳共聚單體含量，較佳為大於至少5%，更佳為大於至少10%。

除了上述的態樣和性能之外，本發明聚合物的特徵在於一或多種其他附加性能。在一態樣中，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳為含有乙烯和一或多種聚合型的可共聚合共聚單體，其特徵為具有不同化學或物理性能(嵌段異種共聚物)的二或多種聚合單體單位之多嵌段或鏈段，最佳為一種多嵌段共聚物，該嵌段異種共聚物當利用TREF增量分餾時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵在於該分餾物具有較洗提於相同溫度之類似隨機乙烯異種共聚物分餾物為高的莫耳共聚單體含量，較佳為高

於至少5%，更佳為高於至少10、15、20或25%，其中該類似隨機乙烯異種共聚物含有相同的共聚單體，其較佳為同一共聚單體以及其熔融指數、密度和莫耳共聚單體含量(根據完全聚合物)為在該嵌段異種共聚物的10%內。該類似異種共聚物的 M_w/M_n 較佳為亦在該嵌段異種共聚物的10%內及/或該類似異種共聚物具有在該嵌段異種共聚物10重量%內的總共聚單體含量。

上述異種共聚物較佳為乙烯和至少一種 α -烯烴的異種共聚物，特別指具有全聚合物密度從約0.855至約0.935克/立方公分的異種共聚物，以及更特別指具有多於約1莫耳分率共聚單體的聚合物，該嵌段異種共聚物具有洗提於40和130°C之間大於或等於數量 $(-0.1356)T+13.89$ 之TREF分餾物的共聚單體含量，更佳為大於或等於數量 $(-0.1356)T+14.93$ ，以及最佳為大於或等於數量 $(-0.2013)T+21.07$ ，其T為被比較TREF分餾物之測量°C的峰ATREF洗提溫度值。

上述乙烯和至少一種 α -烯烴的異種共聚物較佳為特別指具有全聚合物密度從約0.855至約0.935克/立方公分的異種共聚物，以及更特別指具有多於約1莫耳分率共聚單體的聚合物，該嵌段異種共聚物具有洗提於40和130°C之間大於或等於數量 $(-0.2013)T+20.07$ 之TREF分餾物的共聚單體含量，更佳為大於或等於數量 $(-0.2013)T+21.07$ ，其T為被比較TREF分餾物之測量°C的峰洗提溫度值。

在又另一態樣中，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚

物，較佳為含有乙烯和一或多種聚合型的可共聚合共聚單體，其特徵為具有不同化學或物理性能的二或多種聚合單體單位之多嵌段或鏈段(嵌段異種共聚物)，最佳為一種多嵌段共聚物，該嵌段異種共聚物當利用TREF增量分餾時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵在於每一分餾物具有至少約6莫耳分率的共聚單體含量以及大於約100°C的熔點。對具有共聚單體含量從約3至約6莫耳分率的分餾物而言，每一分餾物具有約110°C或更高的DSC熔點。該聚合物分餾物更佳為具有至少1莫耳分率的共聚單體，具有相當於下列方程式的DSC熔點：

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{分餾物內莫耳分率共聚單體}) + 135.90$$

在又另一態樣中，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳為含有乙烯和一或多種聚合型的可共聚合共聚單體，其特徵為具有不同化學或物理性能的二或多種聚合單體單位之多嵌段或鏈段(嵌段異種共聚物)，最佳為一種多嵌段共聚物，該嵌段異種共聚物當利用TREF增量分餾時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵在於具有大於或等於約76°C之ATREF洗提溫度的每一分餾物具有相當於下列方程式之藉由DSC測定的溶解焓(熔化熱)：

$$\text{熔化熱(焦耳/克)} \leq (3.1718)(\text{攝氏ATREF洗提溫度}) - 136.58$$

本發明嵌段異種共聚物當利用TREF增量分餾時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵在於具有介於40°C和低於約76°C之ATREF洗提溫度的每一分餾物具有相當

於下列方程式之藉由DSC測定的熔解焓(熔化熱)：

$$\text{熔化熱(焦耳/克)} \leq (1.1312)(\text{攝氏ATREF洗提溫度}) + 22.97$$

藉由紅外線偵測器測量的ATREF峰共聚單體組成物

利用供應自西班牙Valencia市Polymer Char.公司的IR4紅外線偵測器 (<http://www.polymerchar.com/>) 可測定出ATREF峰的共聚單體組成物。

偵測器的“組成物模式”配備有在2800~3000公分⁻¹區域固定窄頻紅外線濾光器的檢測感應器(CH₂)及組成物感測器(CH₃)。該檢測感應器係偵測聚合物上的甲烯(CH₂)碳(其與溶液內聚合物濃度有直接的關係)同時組成物感測器係偵測聚合物的甲基(CH₃)。組成物信號(CH₃)除以檢測信號(CH₂)的數學比例對溶液內受測聚合物的共聚單體含量敏感及以已知標準乙烯 α -烯烴共聚物計算其反應。

在TREF過程中當偵測器與ATREF儀使用時可產生洗提聚合物的濃度(CH₂)和組成物(CH₃)信號反應。藉由測定含已知共聚單體含量之聚合物的CH₃對CH₂區域比可進行聚合物的特性定標(較佳為藉由NMR進行測定)。藉由利用個別CH₃和CH₂反應之區域比的參考定標可測定聚合物之ATREF峰的共聚單體含量(即，區域比CH₃/CH₂對共聚單體含量)。

以適當基線整合來自TREF層譜儀的個別信號反應之後利用半幅值全寬(FWHM)計算峰面積。該半幅值全寬的計算係根據來自ATREF紅外線偵測器之甲基對甲烯反應區[CH₃/CH₂]的比例，其中從基線鑑定其尖峰(最高峰)然後測

定FWHM區域。利用ATREF峰測定其分佈時，該FWHM區域定義為T1和T2之間的曲線下區域，其T1和T2為在ATREF峰的左和右邊藉由峰高除以2然後繪一條平行線至基線之後與ATREF曲線的左和右邊交叉所測得的點。

利用紅外線光譜測定此ATREF紅外線法中之聚合物的共聚單體含量基本上類似下述參考文獻中的GPC/FTIR系統：Markovich, Ronald P.；Hazlitt, Lonnie G.；Smith, Linley；“定性乙烯化聚烯烴共聚物之凝膠滲透色譜-傅立葉轉換紅外光譜的發展”，*聚合材料科學和工程*(1991)，65：98~100；以及Deslauriers, P.J.；Rohlfing, D.C.；Shieh, E.T.；“利用體積排阻色譜法和傅立葉轉換紅外光譜法(SEC-FTIR)定量乙烯-1-烯烴共聚物內的短鏈分支微構造”，*Polymer* (2002)，43：59~170，將其內容完整併入於此以供參考。

在其他具體實施例中，本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物的特徵為具有大於0和高至約1.0的平均嵌段指數(ABI)以及大於約1.3的分子量分佈 M_w/M_n 。該平均嵌段指數(ABI)為從20°C和110°C在5°C增量下於製備級TREF中獲得之各聚合物分率的重量平均嵌段指數(BI)：

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

其 BI_i 為獲得自製備級TREF中乙烯/ α -烯烴異種共聚物之第i分率的嵌段指數，以及 w_i 為第i分率的重量百分率。

就各聚合物分率而言，藉由下列其一方程式定義BI(兩者均可獲得相同的BI值)：

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

其 T_X 為第 i 分率的 ATREF 洗提溫度 (較佳以開氏溫度表示)， P_X 為第 i 分率的乙烯莫耳分率，其測定可藉由上述的 NMR 或 IR。 P_{AB} 為全部乙烯/ α -烯烴異種共聚物的乙烯莫耳分率 (分餾前)，其測定亦可藉由 NMR 或 IR。 T_A 和 P_A 分別為 ATREF 洗提溫度和純“硬鏈段” (其指異種共聚物的結晶鏈段) 的乙烯莫耳分率。在第一階近似值時，若無法獲得“硬鏈段”的實際值則將其設定在用於高密度聚乙烯均聚物的值。就此處的計算而言， T_A 為 372°K ， P_A 為 1。

T_{AB} 為相同組成物之隨機共聚物的 ATREF 溫度以及具有 P_{AB} 的乙烯莫耳分率。可從下列方程式計算 P_{AB} ：

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

其 α 和 β 為可藉由許多已知隨機乙烯共聚物測定的兩個常數。必需指出 α 和 β 可能因儀器而不同。此外，需使用針對標的聚合物組成物的自身校正曲線及以類似分子量範圍作為分率。其具有輕微的分子量效應。若從類似分子量範圍獲得其校正曲線，則基本上可忽略此效應。在一些具體實施例中，隨機乙烯共聚物滿足下列的關係：

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

T_{XO} 為相同組成物之隨機共聚物的 ATREF 溫度以及具有 P_X 的乙烯莫耳分率。可從 $\ln P_X = \alpha / T_{XO} + \beta$ 計算 T_{XO} 。反之， P_{XO} 為相同組成物之隨機共聚物的乙烯莫耳分率以及具

有 T_x 的 ATREF 溫度，其可從 $\ln P_{x0} = \alpha / T_x + \beta$ 計算而得。

一旦獲得各製備級 TREF 分率的嵌段指數 (BI) 可計算完全聚合物的重量平均嵌段指數 ABI。在一些具體實施例中，ABI 為大於 0 但小於約 0.3 或從約 0.1 至約 0.3。在其他具體實施例中，ABI 為大於約 0.3 及高至約 1.0。ABI 較佳為應在從約 0.4 至約 0.7、從約 0.5 至約 0.7，或從約 0.6 至約 0.9 的範圍內。在一些具體實施例中，ABI 為在從約 0.3 至約 0.9、從約 0.3 至約 0.8，或從約 0.3 至約 0.7、從約 0.3 至約 0.6、從約 0.3 至約 0.5，或從約 0.3 至約 0.4 的範圍內。在其他具體實施例中，ABI 為在從約 0.4 至約 1.0、從約 0.5 至約 1.0，或從約 0.6 至約 1.0、從約 0.7 至約 1.0、從約 0.8 至約 1.0，或從約 0.9 至約 1.0 的範圍內。

本發明 乙烯/ α -烯烴異種共聚物的另一特徵為本發明之 乙烯/ α -烯烴異種共聚物含有藉由製備級 TREF 獲得的至少一種聚合物分率，其中該分率具有大於約 0.1 和高至約 1.0 的嵌段指數以及大於約 1.3 的分子量分佈 M_w/M_n 。在一些具體實施例中，該聚合物分率具有大於約 0.6 和高至約 1.0、大於約 0.7 和高至約 1.0、大於約 0.8 和高至約 1.0，或大於約 0.9 和高至約 1.0 的嵌段指數。在其他具體實施例中，該聚合物分率具有大於約 0.1 和高至約 1.0、大於約 0.2 和高至約 1.0、大於約 0.3 和高至約 1.0、大於約 0.4 或高至約 1.0，或大於約 0.5 和高至約 1.0 的嵌段指數。在又其他具體實施例中，該聚合物分率具有大於約 0.1 和高至約 0.5、大於約 0.2 和高至約 0.5、大於約 0.3 和高至約 0.5，或大於約 0.4 和高至約 0.5 的嵌

段指數。在仍其他具體實施例中，該聚合物分率具有大於約0.2和高至約0.9、大於約0.3和高至約0.8、大於約0.4和高至約0.7，或大於約0.5和高至約0.6的嵌段指數。

就乙烯和 α -烯烴的共聚物而言，本發明聚合物較佳為具有(1)至少1.3的PDI，更佳為至少1.5、至少1.7，或至少2.0，以及最佳為至少2.6、高至5.0的最大值，更佳為高至3.5的最大值，以及特別指高至2.7的最大值；(2) 80焦耳/克或更低的熔化熱；(3)至少50重量%的乙烯含量；(4)低於-25°C的玻璃轉變溫度 T_g ，更佳為低於-30°C；及/或(5)獨一無二的 T_m 。

再者，本發明聚合物可單獨或結合上述任何其他性能而具有一儲存模數 G' ，其對數(G')在100°C溫度時為大於或等於400仟帕，較佳為大於或等於1.0毫帕。此外，本發明聚合物在0至100°C的溫度範圍具有嵌段共聚物特徵之相對平坦的儲存模數(說明於第6圖)，其為烯烴共聚物特別指乙烯和一或多種 C_{3-8} 脂族 α -烯烴之共聚物所迄今未知(本文中“相對平坦”一詞意指在50和100°C之間，較佳為在0和100°C之間其對數 G' (帕氏單位)的降低小於一個量級的幅度)。

本發明異種共聚物的進一步特徵為在至少90°C時具有1毫米的熱機械分析穿透深度以及從3 kpsi (20毫帕)至13 kpsi (90毫帕)的彈性模數。或者，本發明異種共聚物在至少104°C時具有1毫米的熱機械分析穿透深度以及至少3 kpsi (20毫帕)的彈性模數。其特徵為具有低於90立方毫米的耐磨性(或容積損失)。第7圖為比較本發明聚合物與其他已知聚

合物的TMA(1毫米)對彈性模數。本發明聚合物明顯較其他聚合物具有較佳的彈性-耐熱性平衡。

此外，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有從0.01至2000克/10分鐘的熔融指數 I_2 ，較佳為從0.01至1000克/10分鐘、更佳為從0.01至500克/10分鐘，以及特別指從0.01至100克/10分鐘。在某些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有從0.01至10克/10分鐘、從0.5至50克/10分鐘、從1至30克/10分鐘、從1至6克/10分鐘，或從0.3至10克/10分鐘的熔融指數 I_2 。在某些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴聚合物的熔融指數為1克/10分鐘、3克/10分鐘，或5克/10分鐘。

該聚合物具有從1,000至5,000,000克/莫耳的分子量 M_w ，較佳為從1,000至1,000,000克/莫耳，更佳為從10,000至500,000克/莫耳，以及最佳為從10,000至300,000克/莫耳。本發明聚合物的密度可從0.80至0.99克/立方公分，以及較佳為從0.85至0.97克/立方公分的含乙烯聚合物。在某些具體實施例中，該乙烯/ α -烯烴聚合物的密度為在0.860至0.925克/立方公分或0.867至0.910克/立方公分的範圍。

製造該聚合物的方法已述於下列的專利申請案中：2004年3月17日提出之美國臨時申請案60/553,906；2005年3月17日提出之美國臨時申請案60/662,937；2005年3月17日提出之美國臨時申請案60/662,939；2005年3月17日提出之美國臨時申請案60/5662938；2005年3月17日提出之PCT申請案PCT/US2005/008916；2005年3月17日提出之PCT申請案PCT/US2005/008915；以及2005年3月17日提出之PCT申

請案PCT/US2005/008917，將其全部內容併入於此以供參考。例如，其一此類方法包括在加成聚合條件下使乙烯和選擇性一或多種除乙烯之外的附加可共聚合單體與催化劑組成物相接觸；

其混合物或反應產物為形成自混合：

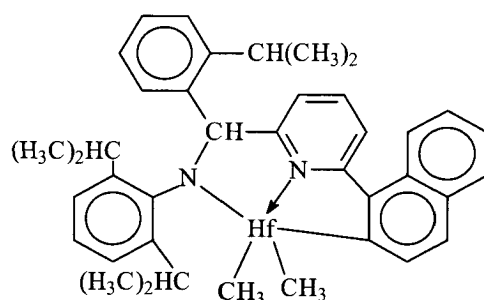
(A) 具有高共聚單體摻入指數的第一烯烴聚合催化劑；

(B) 具有共聚單體摻入指數低於90%的第二烯烴聚合催化劑，其較佳為低於50%之催化劑的共聚單體摻入指數(A)，更佳為低於5%；以及

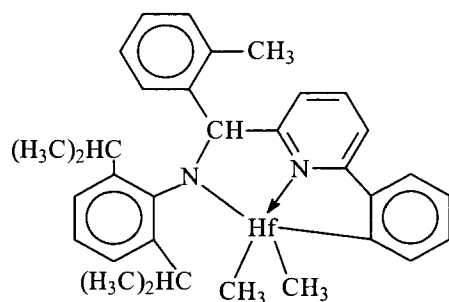
(C) 鏈穿梭劑。

下列為代表性催化劑和鏈穿梭劑。

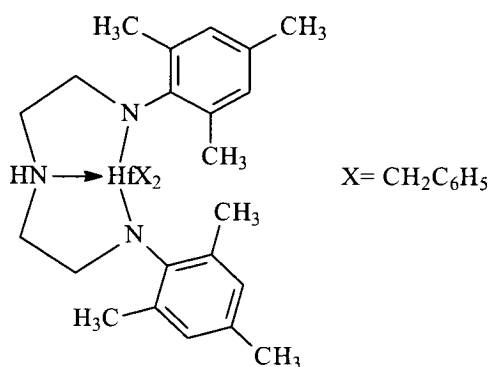
催化劑(A1)為[N-(2,6-雙(1-甲基乙基)苯基)醯胺基(2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基鈐，其製備係根據於2003年5月2日提出之WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024，以及WO 04/24740。



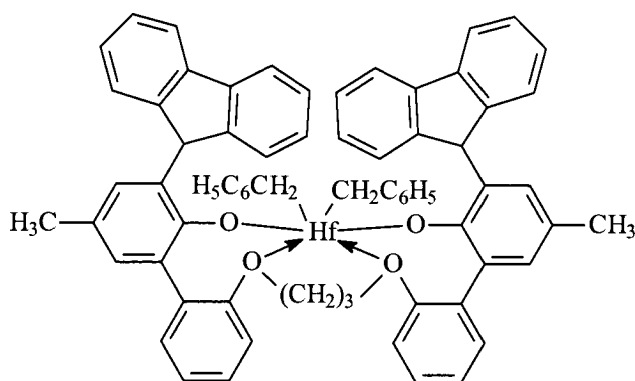
催化劑(A2)為[N-(2,6-雙(1-甲基乙基)苯基)醯胺基(2-甲基苯基)(1,2-亞苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基鈐，其製備係根據於2003年5月2日提出之WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024，以及WO 04/24740。



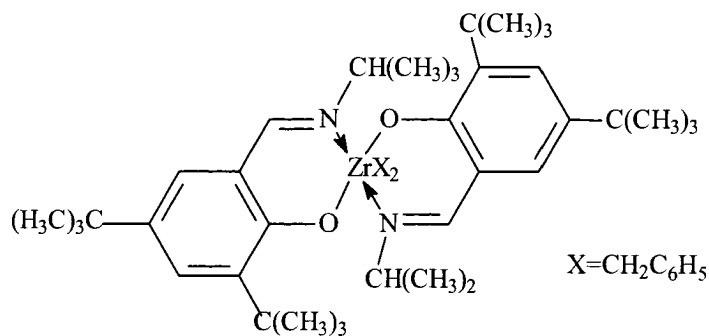
催化劑(A3)為雙[N,N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)醯胺基)伸
乙二胺]二苄基鈦。



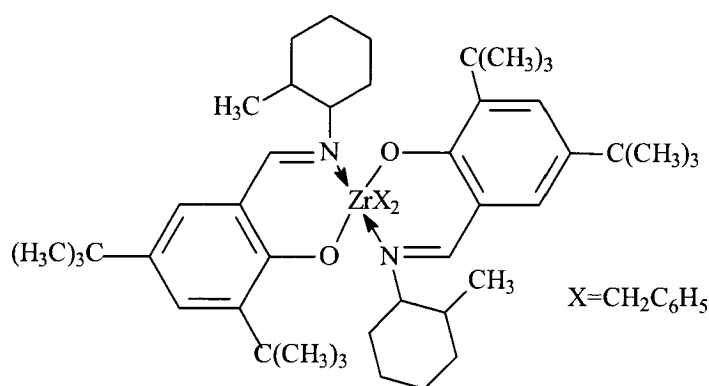
催化劑(A4)為雙(2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-
基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧甲基)環己烷-1,2-二基二苄基鈦
(IV)，其製備實質上係根據US-A-2004/0010103。



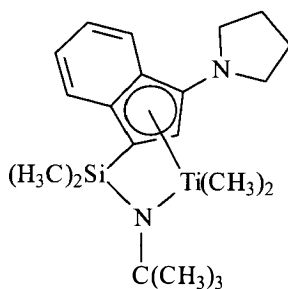
催化劑(B1)為1,2-雙(3,5-二-第三丁基亞苯)(1-(N-(1-甲
基乙基)亞胺基)甲基)(2-氧基)二苄基鈦。



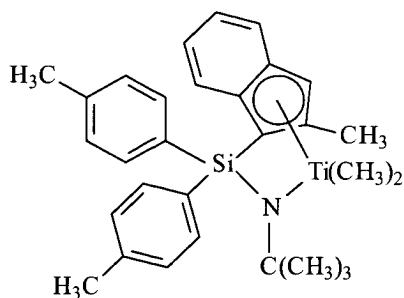
催化劑(B2)為1,2-雙(3,5-二-第三丁基亞苯)(1-(N-(2-甲基環己基)亞胺基)甲基)(2-氧基)二苄基鋇。



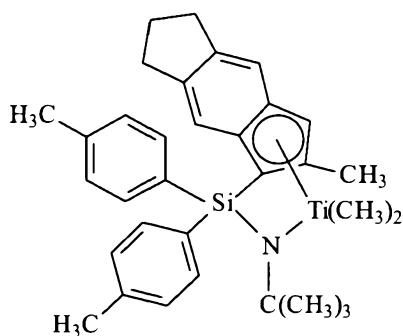
催化劑(C1)為(第三丁基醯胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a- η -節-1-基)鈦二甲基矽烷，其製備實質上係根據美國專利案6,268,444的技術。



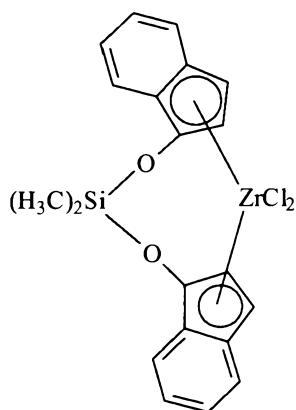
催化劑(C2)為(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苄基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a- η -節-1-基)鈦二甲基矽烷，其製備實質上係根據US-A-2003/004286的技術。



催化劑(C3)為(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a- η -對稱-氫茚烯-1-基)鈦二甲基矽烷，其製備實質上係根據US-A-2003/004286的技術。



催化劑(D1)為供應自 Sigma-Aldrich 公司的雙(二甲基二矽氧烷)(氫茚烯-1-基)二氯化鋇。



穿梭劑。使用的穿梭劑包括二乙基鋅、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(正苯基)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烷)、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-氮環庚烷醯胺)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物)、乙基鋅(2,6-二苯基苯氧化物)，以及乙基鋅(第三丁氧化物)。

上述方法較佳為利用無法互換之多重催化劑的連續溶液製程以形成特別指多嵌段共聚物的嵌段共聚物，較佳為二或多種單體，更佳為乙烯和 $C_{3\sim 20}$ 烯烴或環烯烴，以及最佳為乙烯和 $C_{4\sim 20}$ α -烯烴的線性多嵌段共聚物。亦即，該催化劑為在化學上相異。在連續溶液聚合條件下，此方法適合單體混合物以高單體轉化率進行聚合反應。在這些聚合條件下，與鏈增長比較從鏈穿梭劑至催化劑的穿梭具有其益處，以及能在高效率下形成多嵌段共聚物，其特別指線性多嵌段共聚物。

本發明異種共聚物不同於習知的隨機共聚物、機械共混聚合物，以及經由依序添加單體、瞬變催化劑、陰離子或陽離子之活性聚合技術所製備的嵌段共聚物。明確而言，在等效結晶度或模數下比較相同單體和單體含量的隨機共聚物時，本發明異種共聚物具有藉由熔點測定的較佳(較高)耐熱性，較高的TMA穿透溫度，較高的高溫抗拉強度，及/或藉由動態機械分析所測定的較高之高溫撓曲儲存模數。與含有相同單體和單體含量的隨機共聚物比較，本

發明異種共聚物特別在高溫下具有較低的壓縮變形、較低的應力鬆弛、較高的抗蠕變性、較高撕裂強度、較高抗黏連性、由於較高結晶(固化)溫度的快速固化、較高回收率(特別指高溫)、較佳耐磨性、較高回縮力，以及較佳油和填料接受度。

本發明異種共聚物亦呈現獨特的結晶和分枝分佈的關係。亦即，本發明之異種共聚物在以熔化熱為函數利用CRYSTAF和DSC測定的最高峰溫度具有極大的差異，其特別指比較含相同單體和單體含量或機械共混聚合物之隨機共聚物，例如在相等整體密度下混合高密度聚合物與一較低密度共聚物。已認為本發明異種共聚物的此獨特性能係由於聚合物主鏈之嵌段內的獨特單體分佈。明確而言，本發明異種共聚物含有不同共聚單體含量(包括均聚物嵌段)的交替嵌段。本發明異種共聚物亦含有不同密度或共聚單體含量之聚合物嵌段的數目及/或嵌段大小分佈，其係為一種Schultz-Flory型分佈。此外，本發明異種共聚物亦具有實質上與聚合物密度、模數和形態無關的獨特峰熔點和結晶溫度曲線。在一較佳具體實施例中，聚合物的微晶級證明甚至低於1.7，或甚至低於1.5、低於1.3的PDI值時仍具有可與隨機或嵌段共聚物分辨的球晶和片晶。

此外，可利用影響嵌段效應度或程度的技術(即，一特定分率或完全聚合物的嵌段指數幅度)製備本發明異種共聚物。亦即藉由控制催化劑和穿梭劑以及聚合溫度和其他聚合反應變數可改變共聚單體含量和各聚合嵌段或鏈段的

長度。此現象的驚奇效益為發現增加嵌段效應程度可改善其光學性能、撕裂強度，以及合成聚合物在高溫下的回復性。明確而言，當增加聚合物內的平均嵌段數時可降低清徹時的混濁度，以及增加撕裂強度和高溫的回復性。藉由選擇具有所欲鏈轉移能力(以低程度鏈終止作用進行高速度穿梭)的穿梭劑和催化劑組合可有效抑制其他型式的聚合物終止作用。因此，根據本發明具體實施例之乙烯/ α -烯烴共聚單體混合物的聚合反應中若發現任何 β -氫消除反應時仍極為有限，以及可獲得具有高度或實質上完全線性並且不具有或極少長鏈分支的結晶嵌段。

根據本發明的具體實施例可選擇性地製備具有高結晶鏈端的聚合物。在彈性體的應用中，減少以非晶形嵌段終止之聚合物的相對數量可降低對結晶區分子間的稀釋效應。藉由選擇對氫或其他鏈終止劑具有適當反應的鏈穿梭劑和催化劑可獲得此結果。明確而言，若該產生高度結晶聚合物的催化劑對鏈終止(例如藉由使用氫)較負責產生低結晶聚合物鏈段(例如經由併入較高的共聚單體、區域錯誤，或無規立構聚合物)的催化劑更為敏感時，則該高度結晶聚合物鏈段將優先地充滿聚合物的終端部分。其不僅導致終端基的結晶亦在終止時該高度結晶聚合物再一次形成可引發形成聚合物的催化位點。因此該最初形成的聚合物為另一種高度結晶的聚合物鏈段。因此，合成之多嵌段共聚物的兩端均具有高度的結晶。

用於本發明具體實施例的乙烯/ α -烯烴異種共聚物較

佳為乙烯與至少一種 $C_{3\sim 20}$ α -烯烴的異種共聚物。其最佳為乙烯與 $C_{3\sim 20}$ α -烯烴的異種共聚物。該異種共聚物可進一步含有 $C_{4\sim 18}$ 雙烯烴及/或烯基苯。用於與乙烯聚合的適當不飽和共聚單體包括，例如乙烯化不飽和單體、共軛或非共軛二烯、多烯、烯基苯等。此類共聚單體的實例包括 $C_{3\sim 20}$ α -烯烴例如丙烯、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。最佳為1-丁烯和1-辛烯。其他適合的單體包括苯乙烯、鹵素-或烷基-取代苯乙烯、乙烯苯并環丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯，以及環烷類(例如，環戊烯、環己烯和環辛烯)。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物雖然為較佳的聚合物，但是亦可使用其他的乙烯/烯烴聚合物。此處使用的烯烴指具有至少一碳-碳雙鍵的不飽和碳烴型化合物家族。視所選擇的催化劑，任何烯烴均可被用於本發明的具體實施例。適合的烯烴較佳為含有不飽和乙烯基的 $C_{3\sim 20}$ 脂族和芳族化合物，以及環狀化合物例如環丁烯、環戊烯、雙環戊二烯和降冰片烯(norbornene)包括但不侷限於在5和6位置被 $C_{1\sim 20}$ 烴基或環烴基取代的降冰片烯。亦包括此類烯烴的混合物以及此類烯烴與 $C_{4\sim 40}$ 二烯化合物的混合物。

烯烴單體的實例包括但不侷限於丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，和1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-環己烯乙烯、環己烷乙烯、降冰片二烯、亞

乙基降冰片烯、環戊烯、環己烯、雙環戊二烯、環辛烯； $C_{4\sim40}$ 二烯包括但不侷限於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；其他 $C_{4\sim40}$ α -烯烴等。在某些具體實施例中，該 α -烯烴為丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或其組合。本發明具體實施例中雖然可使用含乙烯基的碳烴化合物，但是由於單體過大的分子量而使例如單體的可取得性、成本以及從合成聚合物移除未反應單體的方便性成為實務上重要的問題。

此處所述的聚合方法極適合用於製造含有單亞乙烯基芳族單體包括苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯等的烯烴聚合物。明確而言，可藉由下列所述的技術製備含乙烯和苯乙烯的異種共聚物。可製備已改良性能之視需要含有乙烯、苯乙烯和 $C_{3\sim20}$ α -烯烴，視需要含有 $C_{4\sim40}$ 二烯的共聚物。

適當的非共軛二烯單體可為具有6至15個碳原子的直鏈、支鏈或環狀碳烴二烯。適當非共軛二烯的實例包括但不侷限於直鏈非環狀二烯例如1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯；支鏈非環狀二烯例如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-辛二烯和二氫十四烯和二氫辛烯的混合異構物；單環脂環族二烯例如1,3-環戊二烯、1,4-環己二烯、1,5-環辛二烯和1,5-環二二碳二烯；以及多環脂環族稠環和橋接環二烯例如四氫茚、甲基四氫茚、雙環戊二烯、雙環-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、亞烷基、環烯基和環亞烷基降冰片烯例如5-亞甲基-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-乙基-2-降冰片烯，和降冰片二烯。這些二烯一般用於製備EPDMs，較佳的二烯為1,4-己二烯(HD)、5-亞乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亞乙基-2-降冰片烯(VNB)、5-亞甲基-2-降冰片烯(MNB)，和雙環戊二烯(DCPD)。最佳的二烯為5-亞乙基-2-降冰片烯(ENB)和1,4-己二烯(HD)。

可根據本發明具體實施例製備的一類所欲聚合物為乙烯、特別指丙烯之 C_{3-20} α -烯烴，和視需要一或多種二烯單體的彈性異種共聚物。用於本發明具體實施例的較佳 α -烯烴被表示為式 $CH_2=CHR^*$ ，其 R^* 為從1至12個碳原子的直鏈或支鏈烷基。適當 α -烯烴的實例包括但不侷限於丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，和1-辛烯。最佳的 α -烯烴為丙烯。該丙烯化聚合物在技術中通常被稱為EP或EPDM聚合物。用於製備特別指多嵌段EPDM型聚合物之此類聚合物的適合二烯包括含有4至20個碳原子的共軛或非共軛、直鏈或支鏈、環或多環二烯。較佳的二烯包括1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亞乙基-2-降冰片烯、雙環戊二烯、環己二烯，和5-亞丁基-2-降冰片烯。最佳的二烯為5-亞乙基-2-降冰片烯。

由於該含二烯聚合物含有較多或較少量的二烯(或無)和 α -烯烴(或無)的交替鏈段或嵌段，因此可在不喪失聚合物性能之下減少二烯和 α -烯烴的總量。亦即，由於二烯和 α -烯烴單體被優先併入聚合物的一類嵌段內而非均勻或

隨機分佈於該聚合物，因此其可被有效地利用以及其後聚合物的交聯密度可被較佳地控制。此類交聯彈性體及其固化產物具有利性能，包括較高抗拉強度和較佳彈性回復率。

在一些具體實施例中，本發明異種共聚物係以兩種併入不同共聚單體數量的催化劑所製成其具有從95：5至5：95的嵌段重量比。該彈性聚合物根據聚合物的總重量較佳為具有從20至90%的乙烯含量，從0.1至10%的二烯含量，以及從10至80%的 α -烯烴含量。該多嵌段彈性聚合物根據聚合物的總重量更佳為從60至90%的乙烯含量，從0.1至10%的二烯含量，以及從10至40%的 α -烯烴含量。較佳聚合物為具有從10,000至約2,500,000之平均分子量的高分子量聚合物，較佳為從20,000至50,000、更佳為從20,000至350,000；以及低於3.5的分散度，較佳為低於3.0；以及從1至250的門尼(Mooney)黏度(ML(1+4)125°C)。此類聚合物更佳為具有從65至75%的乙烯含量，從0至6%的二烯含量，以及從20至35%的 α -烯烴含量。

該乙烯/ α -烯烴異種共聚物可藉由在其聚合物構造內併入至少一種官能基而被功能化。舉例性的官能基包括例如乙烯化不飽和單-和雙-功能羧酸、乙烯化不飽和單-和雙-羧酸酐，其鹽和酯類。此類官能基可被接枝至乙烯/ α -烯烴異種共聚物，或其可與乙烯和選擇性添加共聚單體被共聚合而形成乙烯、該功能共聚單體和選擇性其他共聚單體的異種共聚物。官能基接枝於聚乙烯的方法述於例如美國專利案4,762,890、4,927,888和4,950,541，將這些專利的揭示

完整併入於此以供參考。一種特別有用的官能基為蘋果酸酐。

功能化異種共聚物內具有不同數量的官能基。一般在共聚物型功能化異種共聚物內的官能基含量為至少約1.0重量%，較佳為至少約5重量%，以及最佳為至少約7重量%。一般在共聚物型功能化異種共聚物內的官能基含量為低於約40重量%，較佳為低於約30重量%，以及更佳為低於約25重量%。

更多關於嵌段指數

隨機共聚物滿足下列的關係。請看P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, 51: 848(1955)，將其完整併入於此以供參考。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P \quad (1)$$

方程式1中，結晶單體的莫耳分率 P 與共聚物的熔解溫度 T_m 以及純結晶均聚物的熔解溫度 T_m^0 有關。此方程式類似第8圖中以乙烯之莫耳分率之自然對數作為乙烯和烯烴之各種均質分支共聚物的ATREF洗提溫度(°K)倒數之函數的關係。

如第8圖所示，乙烯莫耳分率與各種均質分支共聚物之ATREF峰洗提溫度和DSC熔解溫度的關係類似佛利方程式。同樣，接近完全隨機共聚物和隨機共聚物混合物的製備級TREF分餾物除了小分子量效應之外同樣落於此直線。

根據佛利方程式，若乙烯的莫耳分率 P 等於一乙烯單位將居先或跟隨另一乙烯單位的條件機率，則該聚合物為隨

機。另一方面若連續發生的任何2乙烯單位為大於 P 時，則該共聚物為一嵌段共聚物。其餘情況當條件機率小於 P 時則產生交替共聚物。

隨機共聚物內的乙烯莫耳分率主要決定乙烯鏈段的特性分佈其結晶行為同樣受在一已知溫度下的最小平衡結晶厚度所支配。因此，本發明嵌段共聚物的共聚物熔解和TREF結晶溫度與偏離第8圖之隨機共聚物的幅度有關，以及此類偏離係相對其隨機等效共聚物(或隨機等效TREF分餾物)定量一已知TREF分餾物之“嵌段度”的有效方法。“嵌段度”一詞指一特定聚合物分率或含聚合單體或共聚單體之聚合物的程度。有兩種隨機等效物，一種相當於恒溫及另一種相當於固定莫耳分率的乙烯。此可形成示於第9圖中之直角三角形的邊，其為定義嵌段指數的圖解。

第9圖中，點 (T_x, P_x) 代表製備級TREF分餾物，其ATTEF洗提溫度 T_x 以及NMR乙烯莫耳分率 P_x 為實測值。完全聚合物的乙烯莫耳分率 P_{AB} 亦藉由NMR測定。可測定“硬鏈段”的洗提溫度和莫耳分率 (T_A, P_A) 或者將乙烯共聚物設定於其乙烯均聚物。該 T_{AB} 值相當於根據實測 P_{AB} 的計算隨機共聚物等效ATREF洗提溫度。亦可從實測ATREF洗提溫度 T_x 計算對應的隨機乙烯莫耳分率 P_{x0} 。嵌段指數的平方被定義為三角形 (P_x, T_x) 和三角形 (T_A, P_{AB}) 之區域的比例。由於均為正三角形，因此該區域比亦為從 (T_A, P_{AB}) 和 (T_x, P_x) 至隨機曲線之距離的平方比。此外，由於為類似的正三角形因此其比例可利用對應邊的長度代替該區域。

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

必需指出由於此類聚合物將保留“硬鏈段”內的乙烯鏈段分佈但仍含有全部可用辛烯(推測操作中其幾乎與藉由軟鏈段催化劑所產生者相同)，因此最佳嵌段分佈將相當於在點(T_A , P_{AB})具有單一洗提分率的完全聚合物。大部分情況下，該“軟鏈段”在ATREF(或製備級TREF)中將不被結晶。

提供下列實例以說明本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物的合成方法。以一些現成聚合物進行某些比較。

測定方法

在下列實例中，利用下列的分析技術：

實例1~4和A~C利用GPC法

利用設定至160°C之配備熱針的自動液體處理機加入以300 ppm紫羅蘭醇(ionol)穩定化各乾燥聚合物樣本而獲得30毫克/毫升終濃度的足夠1,2,4-三氯苯。將小玻璃攪棒置入各試管內然後在以250 rpm旋轉之加熱、迴轉式振盪器上於160°C加熱2小時。接著利用自動液體處理機及設定至160°C的熱針將濃縮聚合物溶液稀釋至1毫克/毫升。

利用Symyx快速GPC系統測定各樣本的分子量。利用設定於2.0毫升/分鐘流速的Gilson 350泵浦將以300 ppm紫羅蘭醇穩定化之作為流動相的氦吹掃1,2-二氯苯通過三支串聯的Plgel 10微米(μm)混合型B 300毫米x7.5毫米管柱然後加熱至160°C。利用聚合物Labs ELS 1000偵測器，其蒸發器設定在250°C，噴霧器設定在165°C，以及氦流速於60~80 psi

(400~600 kPa) N_2 的壓力下設定至1.8 SLM。該聚合物樣本被加熱至160°C 以及利用自動液體處理機和熱針將各樣本注入一250微升迴路內。聚合物樣本的序列分析為使用雙向開關迴路和重疊注入。收集該樣本數據以及利用Symyx Epoch™軟體分析。以人工整合尖峰以及根據聚苯乙烯標準校正曲線記錄未修正的分子量資料。

標準CRYSTAF法

利用供應自西班牙Valencia市PolymerChar公司之結晶分析分級儀(CRYSTAF)的CRYSTAF 200裝置測定分支的分佈。將樣本溶解於160°C (0.66毫克/毫升)的1,2,4-三氯苯內1小時然後在95°C 穩定化45分鐘。樣本溫度以0.2°C/分鐘的速率從95冷卻至30°C。使用紅外線偵測器測定聚合物溶液的濃度。在聚合物結晶的溫度下降過程中測定其累積可溶液劑。累積曲線的分析性導數為該聚合物的短鏈分佈。

藉由包括在CRYSTAF軟體(第2001.b版, 西班牙Valencia市PolymerChar公司)內的峰值分析模組鑑定CRYSTAF峰溫度和面積。該CRYSTAF尋峰軟體鑑定出dW/dT曲線中最大峰溫度以及微分曲線中確認峰兩邊上最大正反折間的面積。為計算CRYSTAF曲線, 較佳處理參數為溫度限制在70°C 以及具有0.1溫度限制以上, 和低於0.3溫度限制的平滑參數。

DSC標準法(除了實例1~4和A~C之外)

利用配備RCS冷卻配件和自動取樣機之TAI模型Q1000 DSC測定微差掃描熱量法的結果。使用50毫升/分鐘的氮吹

掃氣流。該樣本被壓入薄膜內以及熔壓於約175°C然後空氣冷卻至室溫(25°C)。切割3~10毫克的材料然後置入6毫米直徑的盤內，準確地稱取重量，置於輕質鋁皿(約50毫克)內，然後摺皺封口。以下列的溫度曲線觀察樣本的熱力行為。將該樣本快速地加熱至180°C然後保持3分鐘的等溫以除去先前的受熱歷程。然後以10°C/分鐘的冷卻速率將該樣本冷卻至-40°C並且在-40°C保持3分鐘。然後以10°C/分鐘的加熱速率將該樣本加熱至150°C。記錄其冷卻和第二次的加熱曲線。

在-30°C和熔解結束之間所繪出之就線性基線的最大熱流量(W/g)測定其DSC熔化峰。在-30°C和熔解結束之間利用線性基線就熔解曲線下面積測定其熔化熱。

GPC法(除了實例1~4和A~C之外)

凝膠滲透色譜分析系統係由聚合物實驗室模型PL-210或聚合物實驗室模型PL-220儀器所構成。在140°C操作該管柱和轉盤艙。使用三支聚合物實驗室10-微米混合型-B管柱。其溶劑為1,2,4-三氯苯。將0.1克濃度的聚合物置入含200 ppm之丁基羥基甲苯(BHT)的50毫升溶劑內以製備該樣本。製備樣本過程中在160°C下緩和攪拌2小時。注入體積為100微升以及流速為1.0毫升/分鐘。

以具有從580至8,400,000分子量範圍的21種窄分子量分佈聚苯乙烯標準品置入在各別分子量之間至少分離十次的6種“混合”液內進行GPC管柱組的校正。該標準品係購自聚合物實驗室(英國Shropshire市)。該聚苯乙烯標準品的製

備為分子量等於或大於1,000,000時以0.025克置入50毫升溶劑內，以及分子量小於1,000,000時以0.05克置入50毫升溶劑內。在溫和攪拌30分鐘之下將該聚苯乙烯標準品溶解於80°C。為減少最高分子量成分至最小量的分解先處理窄標準品混合物。該聚苯乙烯標準品峰分子量被轉換成利用下列方程式的聚苯乙烯分子量(述於Williams和Ward, J. Polym. Sci. Let., 6: 621(1968)): $M_{\text{聚苯乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

利用第3.0版的Viscotek TriSEC軟體進行聚苯乙烯均等分子量的計算。

壓縮變形

根據ASTM D 395測定其壓縮變形。藉由3.2、2.0和0.25毫米厚度至達到12.7毫米總厚度的重疊25.4毫米直徑圓盤製備該樣本。該圓盤在下列條件下以熱壓機被從12.7x12.7公分的壓塑模板進行切割：在190°C時以0壓力3分鐘，接著在190°C以86 MPa進行2分鐘，接著在86 MPa下以冷流動水冷卻壓板內部。

密度

樣本密度的測量係根據ASTM D 1928。在利用ASTM D 792方法B熱壓樣本的1小時內進行測定。

彈性/正割模數/儲存模數

利用ASTM D 1928壓塑樣本。根據ASTM D-790測量彈性和2%正割模數。根據ASTM D 5026-01或等效技術測量其儲存模數。

光學性能

利用熱壓機(Carver模型#4095-4PR1001R)將0.4毫米厚薄膜壓縮成形。將顆粒置於聚四氟乙烯板之間，在190℃的55 psi (380 kPa)下加熱3分鐘，接著在1.3 MPa下3分鐘，然後在2.6 MPa下3分鐘。在1.3 MPa的流動冷水熱壓機內將薄膜冷卻1分鐘。利用該壓塑薄膜進行光學測定、拉伸行為、回復，和應力鬆弛。

利用ASTM D 1746中指定的BYK Gardner霾度計測量其澄清度。

利用ASTM D-2457中指定的BYK Gardner光澤度儀Microgloss 45°測量其45°光澤。

利用根據ASTM D 1003程序A的BYK Gardner霾度計測量其內部濁度。將礦物油塗抹於薄膜表面以除去表面刮痕。

機械性能-拉力、遲滯性和撕裂強度

利用ASTM D 1708微拉伸樣品測量單軸張力的應力-應變行為。在21℃的500%分鐘⁻¹以Instron拉伸樣本。以5件樣本的平均記錄抗拉強度和斷裂伸長率。

利用ASTM D 1708微拉伸樣品以Instron™儀從循環荷載至100%和300%應變測量100%和300%遲滯性。在21℃的267%分鐘⁻¹使樣本荷載和卸載3次循環。利用環控室進行在300%和80℃的循環試驗。在80℃的試驗中，測試前允許該樣本在測試溫度下平衡45分鐘。在21℃的試驗中，記錄300%應變試驗中在150%應變從第一卸載循環的回縮應變力。利用荷載回復至其基線的應變從第一卸載循環計算全

部試驗的回收率。該回收率定義為：

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

其 ε_f 為取自循環荷載的應變以及 ε_s 為荷載回復至第一卸載循環之基線的應變。

利用配備環控室的 Instron™ 儀 12 小時之 50% 應變和 37°C 測量其應力鬆弛。測量儀形狀為 76x25x0.4 毫米。在 37°C 的環控室內平衡 45 分鐘之後，該樣本在 333% 分鐘⁻¹ 被拉伸至 50% 應變。記錄應力作為 12 小時的時間函數。利用下式計算 12 小時後的應力鬆弛百分比：

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

其 L_0 為荷載在 50% 應變在 0 時間以及 L_{12} 為荷載在 12 小時之後的在 50% 應變。

利用 Instron™ 儀進行密度為 0.88 克/西西或更低之樣本的拉伸撕裂切口試驗。樣本在一半樣品長度處將測量截面切成 76x13x0.4 毫米切口的形狀。在 21°C 的 508 毫米分鐘⁻¹ 拉伸樣本直至斷裂為止。在高至最大荷載應變的應力伸長曲線下面積計算其撕裂能量。記錄至少 3 件樣本的平均值。

TMA

在 180°C 和 10MPa 成形壓力下 5 分鐘然後風冷所形成的 30 毫米直徑 x 3.3 毫米厚度壓塑圓盤上進行熱機械性能分析 (貫穿溫度)。使用的儀器為供應自 Perkin-Elmer 公司的 TMA 7。在試驗中，以 1.5 毫米半徑尖端 (P/N N519-0416) 施予 1 牛

頓力至樣本盤表面。以5°C/分鐘從25°C上升溫度。測量探針穿入距離作為溫度的函數。當探針刺入樣本1毫米時結束試驗。

DMA

動態機械分析(DMA)的測量為在180°C之壓塑圓盤上於10 MPa壓力下熱壓5分鐘然後在90°C/分鐘的壓模內水冷。利用配備用於扭力試驗之雙懸臂梁夾具的ARES可控應變流變儀(TA儀)進行試驗。

將1.5毫米薄板壓和切成一條32x12毫米的尺寸。將樣本夾於相隔10毫米(握距 ΔL)之夾具的兩端然後進行從-100°C至200°C(每階段5°C)的連續溫度階段處理。測量各溫度在10每秒弧度(rad/s)之角頻率的扭力模數 G' ，該應變幅度被維持在0.1和4%之間以確保足夠的扭力以及測量保持在線性區。

維持10克的初步靜力(自動張力模式)以避免熱膨脹發生時樣本的鬆弛。因而，握距 ΔL 特別是當在聚合物樣本的熔點或軟化點以上時將隨著溫度而增加。測試中止於最高溫度或當夾具間隙達65毫米時。

融熔指數

根據ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤測量融熔指數，或 I_2 。亦根據ASTM D 1238，條件190°C/10公斤測量融熔指數，或 I_{10} 。

ATREF

升溫分析洗提餾分(ATREF)的分析係根據美國專利案

4,798,081和Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; 聚乙烯和乙烯共聚物內分支分佈的測定, *J. Polym. Sci.*, 20: 441~455 (1982), 將其完整併入於此以供參考。將被分析組成物溶解於三氯苯內以及藉由0.1°C/分鐘冷卻速率下緩慢降低溫度至20°C允許其在含惰性載體(不銹鋼珠)的管柱內結晶。該管柱配備紅外線偵測器。然後藉由以1.5°C/分鐘的速率從20至120°C緩慢增加管柱之洗提溶劑(三氯苯)的溫度所洗提出之結晶聚合物樣本而產生ATREF層析曲線。

¹³C NMR分析

該樣本的製備係藉由將約3克之四氯乙烷-d²/鄰二氯苯的50/50混合物至10毫米NMR管內0.4克樣本。藉由將試管及其內容物加熱至150°C而溶解和均質化樣本。利用相當於100.5 MHz之¹³C共振頻率的JEOL Eclipse™ 400MHz光譜儀或Varian Unity Plus™ 400MHz光譜儀收集其數據。利用每資料檔具有6秒脈波重複延遲的4000次暫態獲得數據。為達到定量分析的最小信號雜音比, 將多資料檔加在一起。譜寬為具有32 K資料點之最小檔案大小的25,000 Hz。在130°C的10毫米寬頻探頭內分析該樣本。併入共聚單體的測定係利用Randall's三元素法(Randall, J.C.; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29: 201~317 (1989)), 將其完整併入於此以供參考。

藉由TREF分離聚合物

藉由在160°C之下將溶解於2升1,2,4-三氯苯(TCB)內的

15~20克聚合物攪拌4小時進行大規模的TREF分餾。該聚合物溶液被15 psig(100 kPa)氮氣推置於3吋乘4呎(7.6x12公分)鋼柱上，其被充填30~40纖網(600~425微米)球狀、技術級玻璃珠(供應自Potters Industries公司，HC 30 Box 20，Brownwood市，德州76801)以及不銹鋼，0.028”(0.7毫米)直徑鋼絲球(供應自Pellets公司，63 Industrial Drive, North Tonawanda市，紐約14120)之60：40(體積：體積)混合物。該鋼柱被浸入初設定至160°C的熱控油套內。該鋼柱先被彈道式冷卻至125°C然後以每分鐘0.04°C的速度緩慢冷卻至20°C並維持1小時。當以每分鐘0.167°C增溫時加入約65毫升/分鐘的新鮮TCB。

來自製備級TREF塔的約2000毫升洗提液被收集於16站加熱分餾收集器內。利用旋轉蒸發器將聚合物濃縮於各分餾液內直至剩餘約50至100毫升的聚合物溶液時為止。在加入過量甲醇、過濾和洗滌(包括最後洗淨約300~500毫升甲醇)之前將該濃縮溶液靜置隔夜。

在利用塗佈5.0微米聚四氟乙烯之過濾紙(供應自Osmonics公司，目錄號Z50WP04750)的3點真空輔助過濾站上進行該過濾步驟。該過濾分餾液在60°C的真空乾燥箱內被乾燥隔夜以及在進一步測試之前於分析天秤上稱重。

催化劑

若使用“隔夜”一詞時係指約16~18小時的時間；“室溫”一詞指20~25°C的溫度；以及“混合烷”指供應自艾克森美孚石油化學公司(ExxonMobil)商品名為Isopar[®] E之C₆₋₉脂族

煙混合物。此處化合物名稱若不符合其所代表構造時必需控制其結構表示法。在乾氮氣內利用乾燥箱技術進行全部金屬複合物的合成及全部篩選試驗的製備。全部溶劑為使用HPLC級及在使用前被乾燥。

MMAO指供應自Akzo-Noble公司的鋁改性甲基鋁氧烷，一種三異丁基鋁改性甲基鋁氧烷。

依如下方法製備催化劑(B1)。

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

將3,5-二第三丁基柳醛(3.00克)加入10毫升異丙胺內。該溶液立即變成淡黃色。於室溫攪拌3小時之後，在真空下移除揮發物而產生淡黃色的結晶固體(97%產量)。

(b) 製備1,2-雙(3,5-二第三丁基亞苯)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-氧基)二苄基鋇

將5毫升甲苯內的(1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺溶液(605毫克，2.2毫莫耳)緩慢加入50毫升甲苯內的 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 溶液(500毫克，1.1毫莫耳)。將獲得的暗黃色溶液攪拌30分鐘。在減壓下移除溶劑而產生紅褐色固體的所欲產物。

依如下方法製備催化劑(B2)。

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

將2-甲基環己胺(8.44毫升，64.0毫莫耳)溶解於甲醇(90毫升)內，然後加入二第三丁基柳醛(10.00克，42.67毫莫

耳)。將反應混合物攪拌3小時然後至-25°C冷卻12小時。藉由過濾收集產生的黃色固體沈澱物及以冷甲醇(2x15毫升)沖洗，然後在減壓下乾燥。產生11.17克黃色固體。其¹H NMR與所欲產物的異構混合物一致。

(b) 製備雙(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)二苄基鋅

將200毫升甲苯內的(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(7.63克，23.2毫莫耳)緩慢加入600毫升甲苯內的Zr(CH₂Ph)₄溶液(5.28毫克，11.6毫莫耳)。獲得的暗黃色溶液在25°C攪拌1小時。進一步以680毫升甲苯稀釋該溶液而獲得具有0.00783克分子濃度的溶液。

催化劑1 藉由長鏈三烷基胺(Armeen™ M2HT，供應自Akzo-Nobel公司)、HCl和Li[B(C₆F₅)₄]的反應製備四(戊氟苯基)硼酸鹽(下文中稱為硼酸銨)的甲基雙(C_{14~18}烷基)銨鹽混合物，其揭示於美國專利案5,919,9883之實例2。

催化劑2 根據美國專利案6,395,671之實例16製備雙(三(戊氟苯基)鋁烷)-2-十一咪唑的混合C_{14~18}烷基二甲基銨鹽。

穿梭劑 使用的穿梭劑包括二乙基鋅(DEZ, SA1)、二(異丁基)鋅(SA2)、二(正己基)鋅(SA3)、三乙基鋁(TEA, SA4)、三辛基鋁(SA5)、三乙基鎂(SA6)、異丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)(SA7)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)(SA8)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、雙(正十八烷基)異丁鋁(SA10)、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)

(SA11)、正辛基鋁雙(2,6-二第三丁基苯酚)(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-氮環庚烷醯胺)(SA16)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮環庚烷醯胺)(SA17)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物)(SA18)、乙基鋁(2,6-二萘基苯酚)(SA19)，以及乙基鋁(第三丁基)(SA20)。

實例1~4，比較實例A~C

通用高產量平行聚合條件

利用Symyx科技公司提供及實質上根據美國專利案6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658和6,316,663的方法進行高產量平行聚合反應(PPR)。根據總催化劑用量(存在MMAO時1.1當量)使用1.2當量助催化劑以所需乙烯在130°C和200 psi(1.4 MPa)進行乙烯共聚合反應。在適配預稱重玻璃管之具有6x8陣列之48個獨立反應槽的平行壓力反應器(PPR)內進行一系列的聚合反應。各反應槽內的的工作體積為6000微升。利用攪拌漿的攪拌控制各槽的溫度和壓力。單體氣體和驟冷氣被直接泵入PPR裝置內然後以自動閥控制。藉由針筒和混合烷的溶劑容器將液體試劑自動加入各反應槽。加入的順序為烷溶劑(4毫升)、乙烯、1-辛烯共聚單體(1毫升)、助催化劑1或助催化劑1/MMAO混合物、穿梭劑，和催化劑或催化劑混合物。當使用助催化劑1和MMAO或兩種催化劑的混合物時，在即將加入反應器之前

先在小玻璃瓶內預混合該試劑。當試驗中省略該試劑時，仍維持上述的加入順序。聚合反應進行約1~2分鐘直至達到預定的乙烯消耗量時為止。在以CO冷卻之後，該反應器被冷卻以及取出該玻璃管。將該試管置入離心/真空裝置，然後在60°C下乾燥12小時。稱取該含乾燥聚合物之試管的重量，此重量減去容器重量即為聚合物的淨產量。其結果列於表1。表1和內文中的比較化合物以星號(*)表示。

實例1~4證明根據本發明一些具體實施例所合成的線性嵌段共聚物可於存在DEZ時形成極窄MWD之基本上為單峰的共聚物以及無DEZ時形成雙峰、寬分子量分佈的產物(分開產生聚合物的一種混合物)。由於催化劑(A1)已知較催化劑(B1)可併入更多的辛烯，可根據分支或密度區分本發明獲得之共聚物的不同嵌段或鏈段。

表 1

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

1 C₆或每1000個碳較高的鏈含量

2 雙峰分子量分佈

可看出根據本發明某些具體實施例所製備的聚合物具有極窄的多分散性(M_w/M_n)以及比無穿梭劑時所製備之聚

合物具有較大的嵌段共聚物含量(三聚體、四聚體或更大)。

藉由參考圖示測定表1聚合物的其他特徵資料。更明確而言將其DSC和ATREF結果示於下：

實例1之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)115.7°C 具有熔化熱158.1焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在34.5°C 最高峰的峰面積為52.9%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為81.2°C。

實例2之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)109.7°C 具有熔化熱214.0焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在46.2°C 最高峰的峰面積為57.0%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為63.5°C。

實例3之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)120.7°C 具有熔化熱160.1焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在66.1°C 最高峰的峰面積為71.8%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為54.6°C。

實例4之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)104.5°C 具有熔化熱170.7焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在30°C 最高峰的峰面積為18.2%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為74.5°C。

比較A實例的DSC曲線顯示在熔點(T_m)90.0°C 具有熔化熱86.7焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在48.5°C 最高峰的峰面積為29.4%。這些值與低密度樹脂具有一致性。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為41.8°C。

比較B實例的DSC曲線顯示在熔點(T_m)129.8°C 具有熔

化熱237.0焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在82.4°C最高峰的峰面積為83.7%。這些值與高密度樹脂具有一致性。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的差異為47.4°C。

- 5 比較C聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)125.3°C具有
 5 熔化熱143.0焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在81.8°C最高
 峰的峰面積為34.7%以及在52.4°C的較低結晶峰值。分離該
 兩種峰值可獲得高度結晶和低度結晶聚合物。DSC T_m 和
 $T_{crystaf}$ 之間的差異為43.5°C。

實例5~19，比較實例D~F，連續溶液聚合反應，催化劑

10 A1/B2+DEZ

- 在配備內部攪拌器的電腦控制高壓聚合反應器內進行
 連續溶液聚合反應。將精製烷烴溶劑(供應自美孚石油公司
 的Isopar™ E)、乙烯以2.70磅/小時(1.22公斤/小時)、1-辛烯
 和氫(適用領域)加入配備溫控襯套和內部熱電耦的3.8升反
 15 應器。藉由質流控制器測量加入反應器的溶劑。以變速薄
 膜幫浦控制溶劑流速及至反應器的壓力。在泵浦的排出口，
 以側流提供催化劑和助催化劑1注入管線以及反應器攪
 拌器的溢流。利用微動質量流量計測量其流動以及藉由控
 制閥或針閥的手動調節進行控制。將其餘溶劑混合1-辛
 20 烯、乙烯和氫(適用領域)然後充填入反應器。需要時利用質
 流控制器輸送氫至該反應器。在進入反應器之前利用熱交
 換器控制溶劑/單體溶液的溫度。此液流進入反應器的底
 部。利用泵浦和質量流量計測量催化劑組分溶液並與催化
 劑流動溶劑相混合然後被導入反應器的底部。反應器在

- 500psig (3.45 MPa)滿液的激烈攪拌下進行運轉。從反應器頂部的出口管線取出產物。全部出口管線以蒸汽伴熱並且被絕緣。藉由將少量水與任何穩定劑或其他添加物加入出口管線內並使混合物通過靜態混合機以中止聚合反應。然後該產品流在液化作用之前藉由通過熱交換器進行加熱。藉由去揮發擠壓機的壓出以及水冷式造粒機收集其聚合物產物。表2為其流程描述和結果。選定聚合物的性能述於表3。

表 2 製備舉例性聚合物的流程描述

實例	C_6H_6 公斤/小時	溶劑 公斤/小時	H_2 ccm ¹	溫度 °C	Cat Al ² ppm	Cat Al ² 流量 公斤/小時	Cat B2 ³ ppm	B2 流量 公斤/小時	DEZ 濃度 %	DEZ 流量 公斤/小時	助催化劑 濃度 ppm	助催化劑 流量 公斤/小時	$[C_2H_4]/[DEZ]$ ⁴	聚合速率 ⁵ 公斤/小時	轉換 % ⁶	固體 % ⁷	效率 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，非本發明的實例

¹ 標準立方公分/分鐘

² [N-(2,6-雙(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)]二甲基鉛

³ 雙(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基二苄基鉛

⁴ 反應器內的莫耳比率

⁵ 聚合物製造速率

⁶ 反應器內乙烯轉換 %

⁷ 效率，公斤聚合物/克M，其克M=克鉛+克鎢

表3 舉例性聚合物的性能

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

如先前實例藉由DSC和ATREF測定獲得的聚合物。其結果如下：

實例5之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)119.6°C具有熔化熱60.0焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在47.6°C最高峰的峰面積為59.5%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為72.0°C。

實例6之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)115.2°C具有熔化熱60.4焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在44.2°C最高峰的峰面積為62.7%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為71.0°C。

實例7之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)121.3°C具有熔化熱69.1焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在49.2°C最高峰的峰面積為29.4%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為72.1°C。

實例8之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)123.5°C具有熔化熱67.9焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在80.1°C最高峰的峰面積為12.7%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為43.4°C。

實例9之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)124.6°C具有熔化熱73.5焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在80.8°C最高峰的峰面積為16.0%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為43.8°C。

實例10之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)115.6°C具有熔化熱60.7焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在40.9°C最高峰的峰面積為52.4%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為74.7°C。

實例11之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)113.6°C具有熔化熱70.4焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在39.6°C最高峰的峰面積為25.2%。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為74.1°C。

實例12之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)113.2°C具

有熔化熱48.9焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示無等於或高於30°C的峰。(因此進一步計算的 T_{crystaf} 設定在30°C)。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為83.2°C。

實例13之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)114.4°C具有熔化熱49.4焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在33.8°C最高峰的峰面積為7.7%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為84.4°C。

實例14之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)120.8°C具有熔化熱127.9焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在72.9°C最高峰的峰面積為92.2%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為47.9°C。

實例15之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)114.3°C具有熔化熱36.2焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在32.3°C最高峰的峰面積為9.8%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為82.0°C。

實例16之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)116.6°C具有熔化熱44.9焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在48.0°C最高峰的峰面積為65.0%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為68.6°C。

實例17之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)116.0°C具有熔化熱47.0焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在43.1°C最高峰的峰面積為56.8%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為72.9°C。

實例18之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)120.5°C具有熔化熱141.8焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在70.0°C最高峰的峰面積為94.0%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為50.5°C。

實例19之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)124.8°C具有熔化熱174.8焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在79.9°C最高峰的峰面積為87.9%。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之間的 δ 為45.0°C。

比較實例D之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m)37.3°C具有熔化熱31.6焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示無等於或高於30°C的峰。這些值與低密度樹脂具有一致性。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為7.3°C。

- 5 比較實例E之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m) 124.0°C具有熔化熱179.3焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在79.3°C最高峰的峰面積為94.6%。這些值與高密度樹脂具有一致性。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為44.6°C。

- 比較實例F之聚合物的DSC曲線顯示在熔點(T_m) 124.8
10 °C具有熔化熱90.4焦耳/克。對應CRYSTAF曲線顯示在77.6°C最高峰的峰面積為19.5%。分離該兩種峰值可獲得高度結晶和低結晶聚合物。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之間的 δ 為47.2°C。

物理性能的測定

- 評估聚合物樣本的物理性能例如經TMA溫度測試的耐
15 高溫性能、球粒嵌段強度、高溫復原、高溫壓縮變形和儲存模數比 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ 。此試驗中包括數種市售聚合物：比較實例G*為使用線性乙烯/1-辛烯共聚物(供應自道氏化學公司的AFFINITY®)；比較實例H*為彈性、實質上線性乙烯/1-辛烯共聚物(供應自道氏化學公司的AFFINITY® EG8100)；比
20 較實例I為實質上線性乙烯/1-辛烯共聚物(供應自道氏化學公司的AFFINITY® PL1840)；比較實例J為氫化乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(供應自KRATON聚合物LLC的Kraton™ G1652)；比較實例K為熱塑性vulcanizate(TPV，含交聯彈性體分散其中的聚烯烴混合物)。結果示於表4。

表4 高溫機械性能

實例	TMA-1毫米 貫穿(°C)	球粒嵌段強度 磅/平方呎(kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	應變回復 (80°C)(%)	壓縮變形 (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

在表4中，比較實例F(其為利用催化劑A1和B1同時共聚合所產生之兩種聚合物的機械混合物)具有約70°C的1毫米貫穿溫度，同時實例5~9具有100°C或更高的1毫米貫穿溫

度。此外，實例10~19全部具有大於85°C的貫穿溫度，最高為具有大於90°C或甚至大於100°C的1毫米TMA溫度。此顯示該新穎聚合物在較高溫時具有比機械混合物較佳的尺寸穩定性。比較實例J(市售SEBS)具有約107°C的良好1毫米
5 TMA溫度，但其具在約100%極差(70°C高溫)的壓縮變形以及其在高溫(80°C)的300%應變回復期間亦無法恢復。因此該舉例性聚合物具有甚至一些市售高性能熱塑性彈性體無法獲得的獨特組合性能。

同樣，表4顯示具有低(良好)儲存模數比 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ 的本發明聚合物為6或更低，同時機械混合物(比較
10 實例F)的儲存模數為9以及類似密度之隨機乙烯/辛烯共聚物(比較實例G)的儲存模數比則更大(89)。一聚合物的儲存模數比最好儘可能接近1。此類聚合物將極不受到溫度的影響，以及由此類聚合物製成的物件可被使用於寬廣的溫度
15 範圍。此低儲存模數比及與溫度無關的特性特別適合被應用作為彈性體例如被用於壓感膠粘劑配方中。

表4中的數據亦證明本發明之聚合物具有改良的球粒嵌段強度。明確而言，實例5具有0 MPa的球粒嵌段強度，亦即其在受測條件下與具有相當嵌段性的比較實例F和G相
20 比較可自由流動。嵌段強度極為重要因為具有大嵌段強度的聚合物在散裝運輸時會導致產品於儲藏或輸送過程中的結塊或相互黏著而變得不易處理。

本發明聚合物通常具有良好的高溫(70°C)壓縮變形，其一般低於約80%，較佳為低於約70%以及最佳為低於約

60%。對照之下，比較實例F、G、H和J均具有100%的70℃壓縮變形(其最大可能值表示未回復)。良好高溫壓縮變形(低數值)最適合應用於例如墊片、窗框系列、密封圈等。

表5 環境溫度的機械性能

實例	彈性模數 (MPa)	拉伸模數 (MPa)	抗拉強度 ¹ (MPa)	斷裂 伸長率 ¹ (%)	抗拉強度 (MPa)	斷裂 伸長率 (%)	磨擦： 容積損失 (毫米 ³)	拉伸斷裂 切口強度 (毫焦耳)	100%應 變回復 21 °C (%)	300% 應變回復 21°C (%)	150% 應變的回 縮應變力 (kPa)	21°C 的壓縮 變形 (%)	50% 應變的應 力鬆弛 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹ 測試於51公分/分鐘

² 在38°C測定12小時

表5為新穎聚合物以及各種比較聚合物在室溫下的機械性能。可看出根據ISO 4649測定時本發明聚合物具有極佳的耐磨性，通常具有低於約90立方毫米的體積損失，較佳為低於約80立方毫米，以及最佳為低於約50立方毫米。

- 5 在此測試中，較大數目表示較高的體積損失以及造成較低的耐磨性。

如表5所示，藉由拉伸撕裂切口強度所測定之本發明聚合物的撕裂強度通常為1000毫焦耳或更高。本發明聚合物的撕裂強度可高至3000毫焦耳，或甚至高至5000毫焦耳。

- 10 比較聚合物通常具有不超過750毫焦耳的撕裂強度。

- 表5示顯示本發明聚合物具有在150%應變較一些比較樣本更佳的回縮應變力(具有較高的回縮應變值)。比較實例F、G和H在150%應變具有400 kPa或更低的回縮應變值，同時本發明聚合物在150%應變具有500 kPa(實例11)至高至約
- 15 1100 kPa(實例17)的回縮應變值。具有高於150%回縮應變值的聚合物極適合彈性的應用上，例如彈性纖維和織物，其特別指非織造布。其他應用包括尿布、衛生用品，以及束腰式醫護服如袖袂和鬆緊帶。

- 表5亦顯示本發明聚合物當與例如比較實例G相比較時
- 20 亦具有較佳(低)的應力鬆弛。較低的應力鬆弛意指該聚合物在處於長時間體溫之下仍保持其彈性之例如尿布和其他服裝的應用時仍可保留有較佳的彈性。

光學測試

表6 聚合物的光學性能

實例	內部霧度(%)	澄清度(%)	45°光澤度(%)
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

- 記錄於表6中的光學性能係根據實質上無定向的壓塑
- 5 薄膜。由於聚合反應中鏈穿梭劑的使用數量可產生不同結晶尺寸而使聚合物的光學性能具有寬廣的範圍。

多嵌段共聚物的萃取

進行實例5、7和比較實例E之聚合物的萃取試驗。在該試驗中，將聚合物樣本稱取入玻璃燒結萃取殼筒然後置入Kumagawa型萃取器內。以氮氣吹掃該含有樣本的萃取器，以及將350毫升二乙醚置入500毫升的圓底燒瓶。然後將燒瓶置入該萃取器內。在攪拌過程中加熱該乙醚。應注意乙醚開始冷凝入殼筒內的時間，以及在氮氣下允許該萃取進行24小時。此時，停止加熱以及冷卻該溶液。將任何殘留於萃取器內的乙醚置回燒瓶。在室溫的真空下揮發燒瓶內的乙醚，然後以乾燥氮氣吹掃獲得的固體。利用己烷的連續沖洗將任何殘留物轉置於稱重瓶內。然後以另外氮氣的吹掃揮發該混合的己烷，以及在40°C的真空下將殘留物乾燥隔夜。將萃取器內的任何殘留乙醚以氮氣吹掃乾燥。

將充填350毫升己烷的第二乾淨圓底燒瓶連接至該萃取器。己烷在攪拌下回流加熱以及在己烷初次被冷凝入殼筒內之後維持24小時的回流。停止加熱然後冷卻該燒瓶。將萃取器內任何留存的己烷放回燒瓶內。在室溫的真空下藉由揮發移除己烷，以及利用己烷的連續沖洗將燒瓶內的任何殘留物置入稱重瓶。藉由氮氣吹掃揮發燒瓶內的己烷，以及殘留物在40°C真空乾燥隔夜。

萃取後殼筒內留存的聚合物樣本被從殼筒轉置入稱重瓶然後在40°C真空乾燥隔夜。其結果記錄於表7。

表 7

樣本	重量 (克)	醚溶液 (克)	醚溶液 (%)	C ₈ 莫耳 % ¹	己烷溶液 (克)	己烷溶液 (%)	C ₈ 莫耳 % ¹	殘留C ₈ 莫耳% ¹
比較 實例F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
實例5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
實例7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ 藉由¹³C NMR測定

附加聚合物實例19A~J，連續溶液聚合反應，催化劑A1/

5 B2+DEZ

實例19A~I

在電腦控制均勻混合反應器內進行連續溶液聚合反應。混合精製烷溶劑(供應自美孚石油公司的Isopar™ E)、
 10 乙烯、1-辛烯和氫(適用領域)然後被充填入27加侖反應器
 內。藉由質流控制器測量被充填至反應器的物料。在進入
 反應器之前利用低溫水冷熱交換器控制進料流的溫度。利
 用泵浦和質量流量計測量催化劑組分溶液。反應器在550
 psig壓力的滿液下進行運轉。在被送出反應器時，將水和添
 15 加物注入聚合物溶液內。水將水解催化劑而終止聚合反
 應。加熱後反應器溶液以準備進行兩階段液化。在液化過
 程中移除溶劑和未反應單體。將熔化聚合物泵至進行水下
 切粒的鑄模內。

實例19J

在配備內部攪拌器的電腦控制高壓反應器內進行連續
 20 溶液的聚合反應。將精製烷烴溶劑(供應自美孚石油公司的
 Isopar™ E)、乙烯以2.70磅/小時(1.22公斤/小時)、1-辛烯和

氫(適用領域)加入配備溫控襯套和內部熱電耦的3.8升反應器內。藉由質流控制器測量加入反應器的溶劑。以變速薄膜幫浦控制溶劑流速及至反應器的壓力。在幫浦的排出口，以側流提供催化劑和助催化劑注入管線以及反應器攪拌器的溢流。利用微動質量流量計測量其流動以及藉由控制閥或針閥的手動調節進行控制。將其餘溶劑混合1-辛烯、乙烯和氫(適用領域)然後充填入反應器。需要時利用質流控制器輸送氫至該反應器。在進入反應器之前利用熱交換器控制溶劑/單體溶液的溫度。此液流進入反應器的底部。利用幫浦和質量流量計測量催化劑組分溶液並與催化劑流動溶劑相混合然後被導入反應器的底部。反應器在500 psig(3.45 MPa)滿液的激烈攪拌下進行運轉。從反應器頂部的出口管線取出產物。全部來自反應器的出口管線以蒸汽伴熱並且被絕緣。藉由將少量水與任何穩定劑或其他添加物加入出口管線內並使混合物通過靜態混合機以中止聚合反應。然後該產品流在液化作用之前藉由通過熱交換器進行加熱。藉由去揮發擠壓機的壓出以及水冷式造粒機收集其聚合物產物。

表8為其流程描述和結果。選定聚合物的性能述於表9A~B。

表9B中，本發明之實例19F和19G顯示在伸長500%之後具有約65~70%應變的低瞬間變形。

表 8 聚合反應的條件

實 例	C ₂ H ₄ 磅/小時	C ₈ H ₁₆ 磅/小時	溶劑 磅/小時	H ₂ scm ¹	溫度 °C	Cat Al ² 濃度 pm	Cat A1		Cat B2 ³		Cat B2		DEZ		助催化劑 1		助催化劑 2		聚合 物 內[Zn] ⁴ ppm	聚合速率 ⁵ 磅/小時	轉換 %	聚合 物 重 量 %	效率 ⁷
							流量 磅/小時	濃度 ppm	流量 磅/小時	濃度 ppm	濃度 重量%	流量 磅/小時	濃度 ppm	濃度 ppm	濃度 ppm	濃度 ppm	濃度 ppm	濃度 ppm					
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	200	0.42	200	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	200	0.55	200	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	200	0.609	200	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	200	0.63	200	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	200	0.61	200	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	200	0.60	200	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	200	0.59	200	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	200	0.66	200	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	200	0.74	200	3.0	1.72	4500	0.70	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	76.7	0.36	76.7	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ 標準立方公分/分鐘
² [N-(2,6-雙(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)]二甲基鉛
³ 雙(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基二苄基鉛
⁴ 藉由質量平衡計算之終產物內的 ppm
⁵ 聚合物製造速率
⁶ 反應器內 乙烯轉換重量 %
⁷ 效率，公斤聚合物/克 M，其克 M=克鉛+克鉛

表 9A 聚合物的物理性能

實例	密度 (克/西西)	I ₂	I ₁₀	I ₂ /I ₁₀	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔化熱 (焦耳/克)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面積(重量%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

表 9B 壓塑薄膜的聚合物之物理性能

實例	100%應變後 的瞬間變形 (%)	300%應變後 的瞬間變形 (%)	500%應變後 的瞬間變形 (%)	100%應變後 的瞬間變形 (%)	300%應變後 的瞬間變形 (%)	500%應變後 的瞬間變形 (%)
19A	15	63	131	85	79	74
19B	14	49	97	86	84	81
19F	-	-	70	-	87	86
19G	-	-	66	-	-	87
19H	-	39	-	-	87	-

表 9C 舉例性聚合物¹的平均嵌段指數

實例	$Zn/C_2^{1,2}$	平均嵌段指數
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

1.有關計算各種聚合物之嵌段指數的其他資訊揭示於2006年3月15日 Colin L.P. Shan；Lonnie Hazlitt,等人提出之標題為”乙烯/ α -烯烴嵌段異種共聚合物”的美國專利申請序號11/376,835，將其完整併入於此以供參考。

2. $Zn/C_2^{1,2} \times 1,000 = (Zn \text{ 進料流量} \times Zn \text{ 濃度} / 1,000,000 / Zn \text{ 的分子重量}) / (\text{總乙烯進料流量} \times (1\text{-分餾乙烯轉換率}) / \text{乙烯分子重量}) \times 1,000$ 。應注意” $Zn/C_2^{1,2} \times 1,000$ ”之”Zn”指用於聚合反應過程中之二乙基鋅(DEZ)的數量，以及” C_2 ”指用於聚合反應過程中之乙烯的數量。

纖維和物件的製造

可從本發明嵌段異種共聚物(下文中稱為“共聚物”)製造各種的單組分纖維包括短纖維、紡黏纖維或熔噴纖維(利用例如揭示於美國專利案4,340,563、4,663,220、4,668,566
5 或4,322,027的系統),以及凝紡纖維(例如,揭示於美國專利案4,413,110中的系統)。短纖維可在不另外拉延之下被直接熔紡成最終纖維直徑,或其可被熔紡成較大直徑以及其後利用習知纖維拉延技術被熱或冷拔至所欲直徑。

亦可根據本發明的一些具體實施例從該嵌段共聚物製造雙組分纖維。此類雙組分纖維在至少一部分纖維中含有本發明的嵌段異種共聚物。例如,在皮/芯型雙組分纖維(即,其外鞘包圍著其核心)中混合嵌段異種共聚物的本發明可為其皮或芯。共聚物混合物通常及較佳為該雙組分纖維的外鞘組分,但若為芯組分時則其鞘組分需為不阻止核心
10 交聯的材料,即該外鞘組分對紫外線而言為透明或半透明而使其能通過足夠交聯核心聚合物的紫外線。相同纖維內亦可獨立使用不同共聚物作為其鞘和芯,其兩種組分較佳為均具有彈性以及鞘組分特別具有較芯組分為低的熔點。其他類型的雙組分纖維亦屬於本發明的範圍以及包括並列
15 型複合纖維的構造(例如,具有分開區聚合物的纖維,其中本發明嵌段異種共聚物包含至少部分的該纖維表面)。

纖維的形狀並無限制。例如,典型的纖維具有圓形截面,但纖維有時具有不同的形狀例如三葉型或扁平(即,帶狀)的形狀。此處揭示的纖維並不僅侷限於上述纖維的形

狀。

可測量纖維的直徑並以各種方法記錄。通常，以每纖維丹尼(denier)記錄纖維的直徑。丹尼為紡織名詞其定義為每9,000米纖維長度的纖維克數。單纖通常指具有大於15通
 5 常為大於30之每纖維丹尼的擠出絞線。細丹尼纖維通常指具有約15或更小之丹尼的纖維。微丹尼(aka超細纖維)通常指具有直徑不大於約100微米的纖維。就本發明一些具體實施例的纖維而言，其具有極大直徑範圍但不影響彈性的纖維。然而，該纖維丹尼可被調整至適合物件成品的範圍以
 10 及其較佳為：從約0.5至約30丹尼/熔噴纖維；從約1至約30丹尼/紡黏纖維；以及從約1至約20,000丹尼/連續纏繞纖維。雖然如此，該丹尼較佳為大於或等於65。這些偏愛歸因於耐用衣服通常使用大於約40丹尼的纖維。

彈性共聚物亦可被模壓或製成彈性薄膜、塗料、板、
 15 片、帶、條帶等。可藉由技術中習知的方法包括吹泡法(例如簡單氣泡以及雙取向技術如禁錮氣泡、雙重氣泡和拉幅框架)、鑄擠法、射出成形法、加熱成形法、擠出塗佈法、定型壓出法和片材擠出法製成此類的彈性薄膜、塗料和板。簡單吹泡薄膜法述於例如化學技術百科節三版，
 20 Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, 紐約1981, 第16卷第416~417頁和第18卷第191~192頁。鑄擠法述於例如現代塑料1989年10月中旬百科, 第66卷第11號第256~257頁。射出成形法、加熱成形法、擠出塗佈法、定型壓出法和片材擠出法等則述於例如塑膠材料和製法, Seymour S. Schwartz

和Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold公司, 紐約
1982, 第527~563頁、第632~647頁和第596~602頁。

可藉由任何已知技術製造彈性片、帶和條帶, 包括直接擠壓法或擠壓後剪切法、剪切或沖壓法。定型壓出法為
5 適合用於製造條、帶、條帶等之主要擠壓法的一實例。

根據本發明具體實施例的纖維可併用其他纖維例如PET、尼龍、綿、Kevlar™等以製造彈性纖維。其優點為某些纖維的耐熱(潮濕)性可使聚酯PET纖維在一般PET染色條件下被染色。其他特別指spandex(例如, Lycra™)的常用纖
10 維僅能被用於較不嚴苛的PET染色條件以防止性能的劣化。

由本發明具體實施例之纖維所製成的織物包括梭織布、非織造布和針織布。可藉由各種的方法製成非織造布, 例如水織(或水動力纏結)布揭示於美國專利案3,485,706和4,939,016; 梳理和熱黏合短纖維; 連續紡織作業中的紡黏
15 連續纖維; 或將纖維熔噴或紡成織物及後續滾壓或熱黏合該形成的纖維。這些非織造布的製造技術已為熟習本技術者所習知以及所披露內容並未限制於任何特定的方法。本發明之範圍亦包括由此類纖維製成的其他構造, 包括例如這些新穎纖維與其他纖維(例如, 聚(乙烯對苯二甲酸酯)或
20 綿)的混合物。

可從本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物的溶液紡絲或閃蒸紡絲所獲得纖維製成非織造布。溶液紡絲包括濕紡和乾紡。在兩者方法中, 聚合物的黏稠溶液被泵經濾器然後通過紡嘴的細孔。其後移除溶劑而留下纖維。

- 在一些具體實施例中，下列方法被使用於閃蒸紡絲纖維以及形成本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物的薄板。基本系統已於先前揭示於美國專利案3,860,369和6,117,801，將其完整併入於此以供參考。此方法係於有時被稱為自旋池
- 5 (spin cell)的艙內進行，其具有一蒸汽排出孔和取出過程中製成之非織造布的一開口。聚合物溶液(或旋液)在高溫和壓力下連續或成批地被製造並經由導管輸送至旋池。該溶液的壓力大於霧點壓力，其為聚合物完全溶解於旋劑(spin agent)內形成均質單相混合物的最低壓力。
- 10 單相聚合物溶液通過下泄節流孔而進入減壓(或降壓)艙內。在減壓艙內，該溶液被分離成兩相液-液分散體。分散體的一相為主要含有旋劑的富含旋劑相以及分散體的其他相為含有大部分聚合物的富含聚合物相。此兩相液-液分散體被強迫通過紡嘴而進入旋劑被快速揮發(閃蒸)之較低
- 15 壓力(較佳為大氣壓力)的區域，以及該聚合物以紗(或叢絲)的形式從紡嘴出現。該紗被拉伸至通道內及直接撞擊在一旋轉擋板。該旋轉擋板可將紗轉變成約5~15公分寬之平纖網的形狀，以及分開細纖維而打開該纖網。該旋轉擋板進一步能以形成寬來回刈幅之足夠幅度的來回擺動。該纖網
- 20 被置於紡嘴約50公分下方的移動絲鋪設帶，以及該來回擺動大抵上可穿過該絲帶而形成薄板。

當纖網在擋板移動向移動帶而被彎曲時，其進入固定式多針離子槍和接地旋轉標靶板之間的電暈充電區。該多針離子槍被適當電壓源充填DC電位。該充電纖網被高速紡

劑蒸氣流攜帶通過包含兩部分的擴散器：前段和後段。該擴散器控制纖網的膨脹及使其速度減慢。擴散器的後段可被固定及與標靶板分開，或其可與其相整合。當後段與標靶板整合時，其為共同旋轉。擴散器的後段鑿有抽氣孔以

5 確保移動網和擴散器後段之間氣體的適當流動以避免移動網黏著於擴散器後段。移動帶經由滾輪連接地面而使充電纖網以靜電被附著於移動帶而固定其上。重疊纖網刈幅被收集於移動帶上以及被靜電力所固定而形成以移動帶速度控制厚度的薄板。該薄板被擠壓於移動帶和凝固滾輪之間

10 而形成具有足夠被從艙內取出之強度的構造然後被收集於艙外的收捲滾輪上。

因此，本發明的一些具體實施例提供一種含有此處所述本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物的軟聚合閃紡超細纖維材料。該乙烯/ α -烯烴異種共聚物較佳為具有從約0.1至約

15 50克/10分鐘或從約0.4至約10克/10分鐘的熔融指數，以及從約0.85至約0.95克/西西或從約0.87至約0.90克/西西的密度。該異種共聚物的分子量分佈較佳為大於約1但小於約4。此外，該閃紡超細纖維材料具有大於約2平方米/克或大於約8平方米/克的BET表面積。可從該軟聚合閃紡超細纖維

20 材料製造軟閃紡非織造片材。該軟閃紡非織造片材可被紡黏、面黏合，或點狀黏合。本發明其他具體實施例提供含有乙烯/ α -烯烴異種共聚物(此處所述)混合高密度聚乙烯聚合物的一種軟聚合閃紡超細纖維材料，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有介於約0.4和約10克/10分鐘之間的熔

融指數，介於約0.87和約0.93克/西西之間的密度，以及小於約4的分子量分佈，以及其中該超細纖維材料具有大於約8平方米/克的BET表面積。該軟閃紡非織造片材具有至少85%的混濁度。

- 5 藉由上述或類似方法所製成的閃紡非織造片材可被用於取代Tyvek[®]紡黏烯烴片材以作為空氣過濾器的用途，其可作為例如航空快遞信封的包裝、作為醫藥包裝、作為旗幟，以及用於防護衣和其他用途。

- 利用本發明具體實施例之纖維和織物製成的製造件包括具有彈性部分的彈性複合物件(例如，尿布)。例如，彈性部分通常為尿布的腰部以避免鬆脫以及腿部以避免滲漏(如示於美國專利案4,381,781，將其揭示於此以供參考)。通常，該彈性部分具有較佳的適配性及/或固定性而增加其舒適和可靠性。本發明之纖維和織物亦可被製成具有彈性和透氣性的構造。例如，本發明的纖維、織物及/或薄膜可被併入揭示於1998年5月1日提出之美國臨時專利申請案60/083,784中的構造。亦可形成含有本發明纖維之非織造布的膠合層以及可被用於各種的物件，包括消費產品如持久性和可拋式消費產品例如衣服、尿布、手術衣、衛生用品、
20 傢俬布等。

本發明之纖維、薄膜和織物亦可被用於揭示於美國專利案2,957,512內的各種構造。例如，述於先前專利的層50構造(即，其彈性組分)可被本發明的纖維和織物所取代，特別是當其為扁平、折疊、綳折和捲邊等時該非彈性材料被

製成彈性構造。藉由熔融黏合或以黏合劑可將本發明的纖維及/或織物貼附於非纖維、織物或其他構造。可從本發明之纖維及/或織物和貼附前藉由折疊非彈性組分之非彈性組分(如述於美國專利案2,957,512)、貼附前預拉伸該彈性組分，或貼附後熱收縮該彈性組分以製造密或褶裙的彈性構造。

本發明纖維亦可被用於水刺法(或水動力纏結)以製成新穎的構造。例如，美國專利案4,801,482所揭示的彈性片材(12)，其可利用此處所述新穎纖維/薄膜/織物被製成。

此處所述連續彈性絲亦可被用於製造需高韌性的梭織布或針織布。

美國專利案5,037,416中描述藉由利用鬆緊帶形成適合上蓋的優點(請看美國專利案5,037,416的元件19)。本發明纖維具有美國專利案5,037,416之元件19的功能，或被用於提供所欲彈性的織物。

在美國專利案4,981,747(Morman)中，此處所述的本發明纖維及/或織物可用於取代彈性板122，其形成包括可逆頸部材料的複合彈性材料。

本發明纖維亦可為如美國專利案4,879,170之參考6圖示所述的熔噴彈性組分。

本發明此處所述的纖維和織物亦可被製成彈性板，以及可被用於例如美國專利案4,940,464的元件18、20、14及/或26。本發明此處所述的纖維和織物亦可被用作為複合側板的彈性組分(例如，專利中的層86)。

該彈性材料亦可藉由技術中已知的任何方法賦予通透性或“可透氣性”，包括孔徑作用、開槽、微穿孔、混合纖維或泡沫，或其類似方法及其組合。此類方法的實例包括 Crowe, Jr.的美國專利案3,156,242；Hartwell的美國專利案 5 3,881,489；Sisson的美國專利案3,989,867，以及Buell的美國專利案5,085,654。

根據本發明某些具體實施例的纖維包括包覆纖維。包覆纖維包含芯和外鞘。通常，該芯包含一或多條彈性纖維，以及該外鞘包含一或多條非彈性纖維。在構建包覆纖維時 10 及在未伸長的狀態下，該外鞘一般明顯較芯纖維更長。該外鞘以習知的方法圍繞著其芯，其一般為螺旋包繞的構造。未包覆纖維為無外鞘的纖維。通常，未包覆纖維為編織纖維或紗，即包含二或多條在未伸長狀態下相互纏繞之約等長纖維束或絲的纖維(彈性及/或無彈性)。然而，這些 15 紗可被用作為包覆纖維的芯和外鞘。在另一具體實施例中，包覆纖維包含被包裹於一彈性外鞘內的一彈性芯。

熱定形伸長的完全或實質上可逆性賦予纖維或織物製成具有用性質的纖維。例如，若包覆纖維在染色及/或編織之前可被熱定形時，則由於纖維較不可能在捲撓作業中伸 20 長而可更有效地被染色及/或編織。此同樣可被用於第一次捲繞於線軸上之纖維的染色和編織作業中。一旦完成染色及/或編織，則可鬆開該包含包覆纖維的包覆纖維或織物。此技術不僅可減少用於特定編織作業所需纖維的數量亦可防止其後的收縮。此類可逆、熱定形彈性纖維，及製造該

纖維和該纖維製成物件的方法揭示於美國專利申請序號
10/507,230(公告為US20050165193)，將其完整併入於此以
供參考。此類方法亦可在有或無改良之下被用於本發明的
具體實施例中以製造可逆、熱定形彈性纖維、織物及其製
5 成之物件。

根據美國專利案5,226,992、4,981,747(KCC, Morman)
和5,354,597所述可製造預活化物件，將其全部完整併入於
此以供參考。

根據美國專利案6,113,656、5,846,654和5,840,234所述
10 可製造高韌性纖維，將其全部完整併入於此以供參考。

可從本發明異種共聚物製造包括微丹尼纖維的低丹尼
纖維。

本發明纖維的較佳用途為形成編織和非織造的織物。
已發現形成自纖維的織物具有極佳的彈性而使其適於許多
15 服裝的應用上。其亦具有極佳的懸垂性。

可根據拉伸模數和永久變形表示纖維和織物的一些所
欲性能。就根據本發明某些具體實施例的紡黏織物而言，
下列為其較佳的性能：

拉伸模數(克)(ASTM-1682)(100%拉伸，6循環，縱向
20 (MD))：較佳為小於900，更佳為小於800，最佳為從100至
400；及/或

拉伸模數(克)(50%拉伸，6循環，MD)：較佳為小於
700，更佳為小於600，最佳為從100至300；及/或

拉伸模數(克)(100%拉伸，6循環，橫向(TD))：較佳為

小於600，更佳為小於500，最佳為從50至300；及/或

拉伸模數(克)(50%拉伸，6循環，TD)：較佳為小於370，更佳為從40至200；及/或

- 永久變形(%)(藉使用改良ASTM D-1682所獲得，其中
5 該拉伸為藉由循環而非連續致織物失效)(50%拉伸，6循環，MD)：較佳為小於30，更佳為在約5至約25%的範圍，最佳為小於10~20；及/或

永久變形(%)(50%拉伸，6循環，TD)：較佳為小於35%，更佳為在約5至約25%的範圍；及/或

- 10 永久變形(%)(100%拉伸，6循環，MD)：較佳為小於40%，更佳為在約5至約35%的範圍，最佳為8~20%；及/或

永久變形(%)(100%拉伸，6循環，TD)：較佳為小於40%，更佳為在約5至約35%的範圍，最佳為在約5~25%的範圍；及/或

- 15 黏合溫度(°C)小於110，更佳為在約35至約105的範圍，最佳為從40~80。這些為較佳的性能並且具有用於全部本發明織物的設備，以及藉由例如從本發明某些具體實施例之纖維所製成以及具有基重約70至約80克/平方米的織物可獲得證明，其較佳為約70克/平方米以及形成自具有直徑約
20 25~28微米的纖維。

就熔噴織物而言，下列為本發明某些具體實施例的較佳性能：

永久變形(%)(50%拉伸，6循環，MD)：較佳為小於25%，更佳為在約10至約20的範圍，更佳為15~18；及/或

永久變形(%)(50%拉伸，6循環，TD)：較佳為小於約25，更佳為在約10至約20的範圍，最佳為15~18；及/或

拉伸模數(克)(50%拉伸，6循環，MD)：較佳為不大於約300，更佳為在約200至約300的範圍；及/或

- 5 拉伸模數(克)(50%拉伸，6循環，TD)：較佳為小於約300，更佳為在約50至約150的範圍，或約150；及/或

總手感(克)：較佳為小於約75，更佳為小於約70，最佳為在約10至約20的範圍。

- 這些為較佳的性能並且具有用於本發明一些具體實施
10 例製成之某些織物的設備，例如藉由具有額定基重約70克/平方米及從8~10微米直徑纖維製成的熔噴織物。

混合另一種聚合物

- 該乙烯/ α -烯烴嵌段異種共聚物可混合至少另一種例如聚烯烴(如聚丙烯)之聚合物以製成例如上述的纖維。此第
15 二種聚合物與該乙烯/ α -烯烴嵌段異種共聚物有不同的組分(共聚單體類型、共聚單體含量等)、構造、性質，或其組合。例如，嵌段乙烯/辛烯共聚物不同於隨機乙烯/辛烯共聚物，儘管其具有相同數量的共聚單體。嵌段乙烯/辛烯共聚物不管其是否為隨機或嵌段共聚物或是否具有相同的共聚
20 單體含量仍然不同於乙烯/丁烯共聚物。兩種聚合物若具有不同的分子量則儘管具有相同的構造和組分仍被視為不同的聚合物。

聚烯烴為衍自二或多種烯烴(即，鏈烯)的聚合物。烯烴(即，鏈烯)為含有至少一個碳-碳雙鍵的碳氫化合物。烯烴

可為單烯(即，具有單一碳-碳雙鍵的烯烴)、雙烯(即，具有兩個碳-碳雙鍵的烯烴)、三烯(即，具有三個碳-碳雙鍵的烯烴)、四烯(即，具有四個碳-碳雙鍵的烯烴)，以及其他聚烯。

該例如單烯、雙烯、三烯、四烯和其他聚烯的烯烴或鏈烯

- 5 可具有3或多個碳原子、4或多個碳原子、6或多個碳原子、8或多個碳原子。在一些具體實施例中，該烯烴具有從3至約100個碳原子、從4至約100個碳原子、從6至約100個碳原子、從8至約100個碳原子、從3至約50個碳原子、從3至約25個碳原子、從4至約25個碳原子、從6至約25個碳原子、
- 10 從8至約25個碳原子，或從3至約10個碳原子。在一些具體實施例中，該烯烴為具有從2至約20個碳原子的直鏈或支鏈、環狀或非環狀單烯。在其他具體實施例中，該鏈烯為雙烯例如丁二烯和1,5-己二烯。在進一步具體實施例中，該鏈烯的至少一氫原子被烷基或芳基所取代。在特定的具體
- 15 實施例中，該鏈烯為乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、丁二烯、1,5-己二烯、苯乙烯，或其組合。

- 製造纖維之摻混聚合物內的聚烯烴含量為該摻混聚合物總重量的從約0.5至約99重量%、從約10至約90重量%、
- 20 從約20至約80重量%、從約30至約70重量%、從約5至約50重量%、從約50至約95重量%、從約10至約50重量%，或從約50至約90重量%。

熟習本技術者所習知的任何聚烯烴可被用於製造此處所述的摻混聚合物。該聚烯烴可為烯烴均聚物、烯烴共聚

物、烯烴三共聚物、烯烴四共聚物等，及其組合。

5 在一些具體實施例中，至少兩種聚烯烴中其一為烯烴均聚物。該烯烴均聚物可衍自一烯烴。可使用熟習本技術者所習知的任何烯烴均聚物。烯烴均聚物的非限制性實例包括聚乙烯(例如，超低、低、線性低、中、高和超高密度聚乙烯)；聚丙烯；聚丁烯(例如，聚丁烯-1)；聚戊烯-1；聚己烯-1；聚辛烯-1；聚癸烯-1；聚-3-甲基丁烯-1；聚-4-甲基戊烯-1；聚異戊二烯；聚丁二烯；聚-1,5-己二烯。

10 在進一步具體實施例中，該聚烯烴為一種丙烯化聚合物。熟習本技術者所習知的任何丙烯化聚合物可被用於製造此處所揭示的摻混聚合物。丙烯化聚合物的非限制性實例包括聚丙烯(LDPP)、高密度聚丙烯(HDPP)、高熔融強度聚丙烯(HMS-PP)、高抗衝聚丙烯(HIPP)、等規聚丙烯(iPP)、間同聚丙烯(sPP)等，及其組合。

15 摻混聚合物內的丙烯化聚合物含量為該摻混聚合物總重量的從約0.5至約99重量%、從約10至約90重量%、從約20至約80重量%、從約30至約70重量%、從約5至約50重量%、從約2.5至約20重量%、從約5至約15重量%、從約50至約95重量%、從約10至約50重量%，或從約50至約90重量%。

20 交聯

該纖維可藉由熟習本技術者所習知的任何方法被交聯，包括但不侷限於電子束照射、 β 射線照射、 γ 射線照射、輻射冠(corona irradiation)、矽烷、過氧化物、烯丙基化合物以及有或無交聯催化劑的UV照射。本發明的具體實

施例可使用美國專利案6,803,014和6,667,351所揭示的電子束照射法。

照射可利用高能、電離電子、紫外線、X-射線、 γ 射線、 β 射線等，及其組合。電子較佳為使用70百萬拉德
5 (megarads)劑量。此幅射源可為操作於約150仟伏特至約6百萬伏特範圍之能供應所欲劑量之能量輸出的任何電子束產生器。該電壓可被調整至適當的程度，其可為例如100,000、300,000、1,000,000、2,000,000、3,000,000、6,000,000，或較高或較低。其他許多用於照射聚合材料的
10 裝置已為技術中所習知。該照射劑量通常在約3至約35百萬拉德之間，較佳為在約8至約20百萬拉德之間。此外，該照射通常在室溫下進行，但亦可在例如0°C至約60°C之較高和較低溫度下進行。該照射較佳為在物件成形或被製造後進行。同樣，在一較佳具體實施例中，以約8至約20百萬拉德的
15 電子束照射該已併入pro-rad加成物的纖維。

可利用交聯催化劑及具有此功能的任何催化劑促進該交聯反應。合適催化劑通常包括有機鹼、羧酸，以及有機金屬化合物包括有機鈦及鉛、鈷、鐵、鎳、鋅和錫的複合物或羧酸鹽例如二月桂酸二丁基錫、馬來酸二辛基錫、二
20 醋酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、醋酸亞錫、辛酸亞錫、環烷酸鉛、辛酸鋅、環烷酸鈷等。最佳為羧酸錫，其特別指二月桂酸二丁基錫和馬來酸二辛基錫。該催化劑(或催化劑混合物)的催化量特別指介於約0.015和約0.035份/100份樹脂(phr)之間。

代表性pro-rad加成物包括，但不侷限於偶氮化合物、有機過氧化物和多功能乙烯基或丙烯基化合物舉例如氰脲酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯、赤藻糖醇四甲基丙烯酸酯、戊二醛、乙二醇二甲基丙烯酸酯、馬來酸二丙烯基酯、馬來酸二炔丙基酯、氰脲酸二炔丙基單丙烯基酯、二異丙苯過氧化物、二第三丁基過氧化物、過苯甲酸第三丁酯、苯甲醯基過氧化物、氫過氧茴香素、過氧化辛酸第三丁酯、過氧化甲基乙基酮、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷、過氧化月桂酯、過醋酸第三丁酯、亞硝酸偶氮二異丁酯等，及其組合。用於本發明一些具體實施例中的較佳pro-rad加成物為具有例如C=C、C=N或C=O之多功能(即，至少二)基團的化合物。

可藉由技術中習知的方法將至少一pro-rad加成物加入聚合物。然而，該pro-rad加成物較佳為藉由包含相同或不同基體樹脂作為乙烯異種共聚物的高濃度母料被加入。用於母料的該pro-rad加成物具有極高的濃度，例如約25重量%(根據該濃縮物的總重量)。

該至少一種pro-rad加成物以任何有效量被加入該聚合物。該至少一種pro-rad加成物的加入量較佳為從約0.001至約5重量%，更佳為從約0.005至約2.5重量%，及最佳為從約0.015至約1重量%(根據該摻混料的總重量)。

除了電子束照射之外，亦可藉由紫外線照射而有效被交聯。美國專利案6,709,742揭示一種可用於本發明具體實施例之藉由紫外線照射的交聯方法。該方法包括在形成纖

維之前、期間或之後將光引發劑在有或無光交聯劑之下混合聚合物然後將該纖維與光引發劑暴露於足夠的紫外線照射以使該聚合物交聯至所欲程度。用於本發明實務中的光引發劑為芳族酮例如1,2-二酮的苯甲酮或單縮醛。單縮醛的主要光反應為 α -鍵的均裂而產生醯基和二烷氧烷基。此類型的 α -斷裂被稱為Norrish第I型反應，其被詳細說明於W. Horspool和D. Armesto，有機光化學：綜合處理法，Ellis Horwood有限公司，英國Chichester市，1992；J. Kopecky，有機光化學：視覺法，VCH出版公司，紐約NY 1992；N.J. Turro等人，Acc. Chem. Res.，1972，5：92；以及J.T. Banks等人，J. Am. Chem. Soc.，1993，115：2473。芳族1,2-二酮之單縮醛 $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar'}$ 的合成述於美國專利案4,190,602及德國專利案2,337,813。此類較佳的化合物為2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ，其係供應自Ciba-Geigy公司的Irgacure 651。用作為光引發劑的其他芳族酮實例為Irgacure 184、369、819、907和2959，其全部供應自Ciba-Geigy公司。

在本發明的一具體實施例中，該光引發劑係混合光交聯劑。可使用在產生自由基時藉由與該主鏈形成共價鍵連接二或多種烯烴聚合物主鏈的任何光交聯劑。這些光交聯劑較佳為具有多功能性，即其在被活化時含有能與聚合物主鏈上作用點形成共價鍵的二或多個作用點。代表性光交聯劑包括，但不侷限於多功能乙烯或丙烯基化合物舉例如氰脲酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯、赤藻糖醇四甲基丙

烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、馬來酸二丙烯基酯、馬來酸二炔丙基酯、氰脲酸二炔丙基單丙烯基酯等。用於本發明一些具體實施例的較佳光交聯劑為具有多功能(即，至少兩個)基團的化合物。最佳的光交聯劑為氰脲酸三烯丙酯

5 (TAC)和異氰脲酸三烯丙酯(TAIC)。

某些化合物可同時作為光引發劑和光交聯劑。這些化合物的特徵為在暴露於紫外線及其後與二聚合物鏈共價鍵結時能產生二或多個活性物種(例如，自由基、亞烷基、氮烯基等)。可執行此兩種功能的任何化合物可被用於本發明

10 的一些具體實施例中，以及代表性化合物包括述於美國專利案6,211,302和6,284,842中的磺醯疊氮化物。

在本發明的另一具體實施例中，該聚合物被進行第二次交聯，即進行除了光交聯之外的交聯反應。在此具體實施例中，使用該光引發劑及混合一種非光交聯劑如矽烷，

15 或該共聚物進行第二次交聯程序，例如暴露於電子束照射。矽烷交聯劑的代表性實例述於美國專利案5,525,257和5,324,576。此具體實施例中可視需要使用光交聯劑。

藉由技術中習知的任何方法將光引發劑和視需要之光交聯劑的至少一種光加成物加入共聚物。然而，該光加成物較佳為藉由包含相同或不同基體樹脂作為該共聚物的高

20 濃度母料被加入。用於母料的該光加成物具有極高的濃度，例如約25重量%(根據該濃縮物的總重量)。

該至少一種光加成物以任何有效量被加入該聚合物。該至少一種光加成物的加入量較佳為從約0.001至約5重量

%，更佳為從約0.005至約2.5重量%，及最佳為從約0.015至約1重量%(根據該共聚物的總重量)。

可在製造纖維或薄膜過程中的不同階段加入該光引發劑和視需要的光交聯劑。若光加成物可忍受其擠壓溫度
5 時，烯烴聚合物樹脂可在例如藉由母料加入而被充填入擠壓機內之前與加成物相混合。在另一方法中，烯烴聚合物纖維可在無光加成物之下被拉伸，以及光引發劑及/或光交聯劑可經由接觸輥、噴灑、浸入含加成物的溶液內，或藉由利用於後處理的其他工業方法被塗佈至該擠壓纖維。然
10 後將含有光加成物的獲得纖維經由連續或批式加工的電磁輻射被固化。該光加成物利用習知的混合設備包括單和雙螺桿擠壓機被與烯烴聚合物混合。

選擇電磁輻射的強度和照射時間而使其在不產生聚合物裂解及/或維缺陷之下充分地交聯。較佳的方法述於EP 0
15 490 854 B1。具有足夠熱穩定性的光加成物被與烯烴聚合物樹脂預混合，擠壓入纖維，以及利用能源或連接成串的裝置進行連續加工的照射。與批式加工比較利用連續加工法固化收捲於線軸上針織物的纖維或片材具有許多優點。

可利用紫外線輻射進行照射。紫外線輻射較佳為使用
20 高至100焦耳/平方公分的強度。該輻射源可為能供應所欲劑量之輸出功率在約50瓦至約25,000瓦範圍操作下的任何紫外線光產生器。可將瓦數調節至適當的程度其可為例如1000瓦或4800瓦或6000瓦，或更高或更低。用於紫外線照射聚合材料的許多其他設備已為技術中所習知。該輻射的

劑量通常在約3至約500焦耳/平方公分之間，較佳為在約5至約100焦耳/平方公分之間。此外，該輻射通常在習知的室溫下進行照射，但亦可在約例如0至約60°C的較高和較低溫度下進行。在較高溫度下有較快的光交聯速率。該照射較佳為在物件成形或被製造之後進行。在一較佳具體實施例中，已被併入光加成物的該共聚物為在約10至約50焦耳/平方公分之下進行紫外線照射。

其他加成物

例如Ciba Geigy公司製造之Irgafos 168、Irganox 1010、Irganox 3790和Chimassorb 944的抗氧化劑可被加至該乙烯聚合物以避免在成形或製造過程中被裂解及/或控制接枝或交聯的程度(即，抑制過度的凝膠化)。例如硬脂酸鈣、水、含氟聚合物等之製程中的加成物亦可被用於例如殘留催化劑的去活化及/或改善可加工性之目的。Tinuvin 770(取自Ciba-Geigy公司)可被用作為光穩定劑。

該共聚物可被充填或未充填。若充填時，則充填劑的數量不應超過在高溫度下影響耐熱性或彈性的數量。若存在時，通常充填劑的數量根據該共聚物總重量為介於0.01和80重量%之間(或若為共聚物與一或多種其他聚合物的混合物時，則為該混合物的總重量)。代表性充填劑包括白陶土、氫氧化鎂、氧化鋅、二氧化矽和碳酸鈣。在一較佳具體實施例中，則存在充填劑時則該充填劑被塗佈可防止或遲緩充填劑干擾交聯反應的材料。硬脂酸為此類的舉例性充填劑塗料。

為減低纖維的磨擦係數，可使用各種的紡絲油劑配方，例如分散於紡織用油內的金屬肥皂(請看例如美國專利案3,039,895或6,652,599)；基油內的表面活性劑(請看例如美國公告案2003/0024052)以及聚烷基矽氧烷(請看例如美國專利案3,296,063或4,999,120)。美國專利申請案10/933,721(公告為US20050142360)揭示亦可被使用的紡絲油劑組成物。

下列實例為本發明的舉例性具體實施例但本發明非僅侷限於該說明的特定具體實施例。除非另有相反的說明，否則全部零件和百分比均為重量比。全部數值均為近似值。當給定一數值範圍時，應瞭解在所陳述範圍之外的具體實施例仍屬於本發明的範圍內。各實例中的特定詳細說明不得因此推論其為本發明所必需的性能。

實例

纖維

在配備24個25x1毫米紡嘴、260℃紡絲頭溫度、302℃熔融溫度和70米/分鐘捲繞機速度的纖維紡絲生產線(Fourne)內將取自實例11、實例17和比較實例G的聚合物樣本紡成具有24條圓形截面纖維的多絲纖維束。其他紡絲條件列於表10。獲得纖維束的丹尼為約95至100丹尼(克/9000米)。

表 10

泵尺寸(立方米/轉)	1.12
泵速(rpm)	10
篩孔大小，網狀(微米)	325 (45)
擠壓機排放壓力(MPa)	2

藉由通過六次在32 KGy/pass電子束劑量操作下的電子束交聯機而獲得192 KGy總劑量的方法進行纖維的交聯。在各次通過之間，該纖維被冷卻至-10℃。

- 根據原彈性紗的BISFA檢測法第6章：利用選擇C夾具和選擇A測試速度的拉伸性能測量獲得之未交聯和交聯纖維的拉伸行為。以5次重複的平均值記錄其韌性和斷裂伸長率。亦利用原彈性紗的BISFA檢測法第7章：纖維周期載荷至300應變率的黏彈性能程序A測量交聯纖維的回復行為。在該檢測法所述的第六次循環時開始計算其永久變形率。
- 10 在21℃和40℃的變動溫度從10應變率檢測交聯纖維的應力鬆弛。在此試驗中，將324毫米周圍長度的13條纖維束環藉由2個鉤子固定於Instron測試機而形成162毫米的標距長度。該樣本在21℃以100拉伸率/分鐘被伸長至10應變率然後維持10分鐘。其後的熱處理為：在40℃水浴10分鐘，
- 15 在21℃空氣10分鐘，在40℃水浴10分鐘，以及在21℃空氣10分鐘。樣本在水浴和空氣冷卻室之間的轉換時間為6秒。在全部過程中，監控其負載。利用下列方程式計算從35分鐘至45分鐘改變的負載率：

$$\% \text{負載改變} = \frac{L(t=35 \text{分鐘}) - L(t=45 \text{分鐘})}{L(t=65 \text{分鐘})}$$

- 20 其L(t=35分鐘)和L(t=45分鐘)為在35分鐘和45分鐘分別相當於中期之最後40℃水浴和暴露於21℃空氣的負載。纖維性能亦被記錄於表11。

表11 纖維性能

實例	未交聯		交聯			
	韌性 (克力/丹尼)	斷裂 伸長率 (%)	韌性 (克力/丹尼)	斷裂 伸長率 (%)	永久變形 (%)	負載率 改變
11	3.7	720	5.0	669	133	4
G*	6.4	423	7.7	382	137	25

製備自實例11和比較實例G的纖維中，交聯可增加韌性及損失一些伸長率。兩者實例顯示約135%的類似永久變形。實例11與比較實例G相比顯示較低的應力鬆弛以及較低溫感性。在40°C (35分鐘)和21°C (35分鐘)之間的負載率改變列於表9。製備自實例11聚合物的纖維顯示僅改變4%負載率同時比較實例G的纖維顯示25%的改變。應力鬆弛的低溫敏感性對維持纖維筒管的較長壽命極為重要。應力鬆弛的高溫敏感性當纖維交替鬆弛及因溫度波動而收縮時會導致貯藏於非氣候控制儲存設備期間的筒管缺陷。此將導致例如不良纖維退繞行為及後續纖維下游製程中之纖維斷裂的問題。

纖維的生產

將2.7x0.9毫米紡嘴製成之本發明實例19A和實例19B和比較實例19K(AFFINITY® EG8100(道氏化學公司))的40丹尼單絲纖維熔紡入100至300克筒管內。以ASTM D-792測定具有類似實例19A和實例19B、實例19K之密度和熔融指數的乙烯-辛烯共聚物之密度為0.870克/西西以及根據ASTM D-1238在190°C /2.16公斤條件下測定的MI為1。實例

19A和實例19B的紡絲溫度為從280°C至290°C的範圍。實例19K由於紡絲於較低溫度會導致纖維斷裂而在290°C和300°C進行紡絲。紡嘴和捲繞輥之間具有用於固化該纖維之2米長的一冷空氣冷卻室。在該纖維被固化之後藉由紡絲油劑塗佈器將Lurol 8517(Goulston科技)的矽膠化紡絲油劑以2重量%塗佈於纖維表面。之後，以從400至600米/分鐘的速度將該纖維捲繞入筒管。利用各種的紡絲溫度和捲繞速度進行處理以調整該合成纖維的張力反應。在紡絲之前，將各實例的樹脂混合作為抗氧化劑之3000 ppm的Cyanox 1790(Cytec工業公司)和3000 ppm的Chimasorb 944(Ciba Specialty化學公司)。

實例1：機械性能

根據原彈性紗的BISFA檢測法第6章：拉伸性能選擇A測量紡自實例19A、實例19B和實例19K之纖維的拉伸行為。以100毫米標距長度在500毫米/分鐘測定F纖維。使用氣動夾(型號2712-001，Instron公司)。以5次重複的平均值記錄其韌性、斷裂伸長率和在300%伸長的負載。

亦利用原彈性紗的BISFA檢測法第7章：纖維周期載荷至300應變率的黏彈性能程序A測量纖維的回復行為。如檢測法中所述在負載曲線的第1和第5次循環之後計算其%永久變形。亦測量市售交聯40丹尼XLA[®]纖維(道氏化學公司)的張力和回復行為以作為比較。

市售產品40丹尼XLA[®]纖維(道氏化學公司)之紡自實例19A、實例19B、比較實例19K和比較實例19L之纖維的機械

性能示於表12。選擇實例19A、實例19B、實例19K的紡絲條件而使其斷裂伸長率相當於實例19L的市售產品。為了達到類似的斷裂伸長率，實例19A和實例19B的數據顯示與實例19K和實例19L相比需在較低溫 and 較高速度下進行紡
5 絲。依此認為利用本發明的實例可增加其生產速率。

通常，下游纖維加工需要較高的張力。在纖維正向退繞(於恒定拉伸比之下退繞)的應用中，當纖維通過各種的導輥和元件時由於磨擦力而降低線張力。表12顯示實例19A和實例19B於維持類似斷裂伸長率時在300%應變之下比實
10 例19K和實例19L具有較高的負載。明確而言，實例19A在300%時具有明顯較高的負載(實例19A為10.2克對實例19L的7.0克)。

就彈性纖維而言，在伸長後較佳為具有高度的回復率。實例19A和實例19B與比較實例19K和實例19L相比較均
15 具有較低的永久變形(較高回復率)，實例19B明顯有較低的永久變形(在5次循環後實例19B為48%對實例19L的117%)。

就本發明具體實施例的一些彈性纖維而言，本發明的嵌段異種共聚物具有例如大於約2.5以及高達約5，較佳為高達約4的較高 M_w/M_n ；對比本發明嵌段異種共聚物製成之
20 纖維較低永久變形而言則具有低於約2.5的 M_w/M_n 。在300%伸長的永久變形在一遲滯循環之後這些由較高 M_w/M_n 聚合物製成的纖維不超過60%，較佳為不超過約50%，更佳為不超過約40%，以及可低至0%。已發現用作為穿梭劑的二乙基鋅與 M_w/M_n 有關，用於聚合該多嵌段聚合物的二乙基鋅

若濃度較高時可導致較窄的 M_w/M_n 以及較高的永久變形。

實例2：陶瓷和金屬針的動態摩擦

利用電子恒張輸送機或ECTT(Lawson Hemphill)測量磨擦性能。其設置的圖解說明於第10圖。ECTT由電腦(未顯示)獨立控制的進料輥(1)和捲繞輥(2)所構成。利用導紗器(3)(KTF100HP型，BTSR)以恒定張力供給纖維及以100米/分鐘捲繞於另一端。以兩只25 cN測力器(Perma Tens 100p/100cN，Rothschild公司)測量摩擦銷(4)前和後的張力。測力器之間，纖維以90°包角通過6.4毫米直徑的摩擦銷。使用兩種不同摩擦銷以模擬纖維在紡絲加工後所接觸的表面範圍。第一類為具有0.32微米 Ra表面粗糙度的陶瓷針(R.250S P2，Heany工業公司)。第二類為由鎳板拋光鋼製成之具有相當平滑0.14微米Ra的金屬針。利用歐拉(Euler)公式計算其磨擦係數：

$$\frac{T_2}{T_1} = e^{\mu\theta}$$

其 μ 為磨擦係數， T_2 為銷後張力， T_1 為銷前張力，以及 θ 為包角($\pi/2$)。

動態磨擦係數(COF)的結果列於表13。該資料顯示本發明實例19A和實例19B與陶瓷和金屬銷的實例19K和實例19L比較具有較小的磨擦。由於高磨擦力常導致紡織和針織過程中纖維的斷裂，因此以低COF較佳。就本發明的一些較佳纖維而言，拋光金屬的COF極低，其可低至約1.15或更低、較佳為1.1或更低，更佳為1或更低，以及低至約0.8。

表13的數據顯示本發明纖維與比較纖維相比即使全部纖維具有相同數量和類型的紡絲油劑仍具有較低的COF。

實例3：交聯

- 紡絲後，纖維在氮氣內被包裝以及藉由電子束(e-beam)
- 5 被交聯以賦予高耐熱性。紡絲纖維以每次32 KGy劑量通過六次一系列電子束(Ionmed，西班牙)之192 KGy總劑量的照射。在各次通過之間，由於電子束照射的熱源而將該纖維冷卻至-10°C。

- 在RSA III拉伸流變儀(TA儀器公司)上進行動態機械光
- 10 譜分析(DMS)以測量耐熱性。將一束60條的40丹尼纖維固定於相隔10毫米之夾具的兩端。然後將樣本進行從25°C至200°C之3°C間距的連續溫度處理。在10拉德/秒的應變頻率及介於0.1%和5%之間的應變幅度循環測量各溫度的儲存模數E'。施予5克的初靜力以避免樣本的鬆弛。當溫度達到
- 15 200°C結束試驗。

- 第11圖顯示實例19A、實例19B、實例19K和實例19L之交聯的動態機械熱反應。該圖顯示實例19A和實例19B在75°C和110°C之間具有比實例19L較高10倍的模數。E'(25°C)/E'(100°C)的儲存模數比列於表14。來自本發明聚合物的纖維具有3或更低的儲存模數比，反之比較實例具有10和
- 20 以上的儲存模數比。該纖維的儲存模數比較佳為儘可能接近1。此類纖維較不受到溫度的影響以及具有例如儲存和電子束照射期間改善耐熱性的性能優點。

實例4：退繞行為

彈性纖維的一種重要性能為該纖維能在不斷裂之下從筒管被退繞。在紗和織物機械作業中，可利用退繞張力、其變化和筒管內的張力梯度推斷筒管的退繞性能。利用ECTT測量在200米/分鐘收線速度的結速退繞張力，其示於第12圖。利用5分鐘期間的最後3分鐘掃描收集資料以獲得退繞張力的平均值和標準偏差。此兩種儲存條件的測試中使用300克的筒管。紡絲後在21°C約儲存1天或在40°C的烘箱內儲存12小時以模擬加速老化的環境。在線軸的3個位置點測定其退繞張力：表面、約一半纖維被剝離的0.5公分，和大部分纖維被剝離的0.5公分。

結果示於第13圖，其退繞張力係對線軸尺寸繪圖。第13a圖顯示實例19A和實例19L在21°C的儲存溫度具有對線軸尺寸極為恒定的退繞張力，實例19A在約1.6克與實例19L在約1.0克比較顯示具有較高的張力。在40°C儲存12小時之後，兩種樣本均增加退繞張力但實例19L呈現較大的程度(第13b圖)。實例19A在2.0至2.3克線軸尺寸時呈現極恒定的退繞張力。就實例19L而言，表面具有1.4克的退繞張力以及明顯增加至在1.5公分線軸尺寸的幾乎3.0克。由於本發明實例具有較高的熔融溫度，因此其儲存期間的退繞性能較不受溫度影響以及其與比較實例相比具有較長的儲藏期限。

表12 纖維的機械性能

實例	紡絲條件		斷裂伸長率(%)		韌性(克/丹尼)		300%時負載(克)		永久變形(%)	
	溫度(°C)	速度(米/分鐘)	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	1 循環	5 循環
19A	290	500	534	22	1.0	0.1	10.2	0.2	64	93
19B	280	500	540	10	1.0	0.0	8.3	0.4	38	48
19K	300	400	536	10	1.2	0.1	6.3	0.0	89	103
19L	300	450	528	16	1.3	0.2	7.0	0.2	102	117

表13 動態磨擦係數

實例	COF	
	陶瓷	金屬
19A	0.63	1.09
19B	0.62	1.01
19K	0.81	1.21
19L	0.73	1.28

表14 儲存模數比E'(25°C)/E'(100°C)

實例	E'(25°C)/E'(100°C)
19A	3
19B	2
19K	10
19L	14

非織造布

下表所列舉的樹脂被用於下列的實例中。

實例	樹脂	等級	熔液流動	密度 (克/西西)	備註
19C	本發明聚合物		5MI	0.877	
19E	本發明聚合物		5MI	0.877	
19D	本發明聚合物		5MI	0.877	
19J	本發明聚合物		5.5MI	0.900	
19I	本發明聚合物		10MI	0.877	
19M	AFFINITY [®]	EG8200G	5MI	0.870	
19N	AFFINITY [®]		10MI	0.870	
19O	VERSIFY [®]	DE4300	25MFR	0.8665	等於 8.3MI*
19P	VERSIFY [®]	ED3300	8MFR	0.8665	等於 2.7MI*

紡絲條件

- 5 利用Hill雙組分纖維生產線製造纖維樣本。該纖維紡絲生產線由兩具1”單螺桿擠出機、兩具Zenith齒輪泵、減少可用孔至72之阻板的一只144-孔紡嘴、纖維冷卻箱，以及一捲繞台。紡嘴的毛細管孔為具有L/D比=3.85：1的0.65米直徑。其熔融溫度設定於245℃。每孔每分鐘的產出率為0.6
- 10 克(ghm)。纖維利用兩種不同方法進行紡絲，即利用捲繞機收集用於性能測試之纖維包裝的空氣拉絲和機械拉絲。

發黏點的測定

- “發黏點”被定義為纖維不黏著至物件之足夠固化的紡絲點。通常藉由以固定速度(例如，1000、2000、3000米/
- 15 分鐘)拉動纖維的方法測量發黏點(stickpoint)，然後以玻離棒壓住纖維箱底部的纖維束前端。發黏點為從紡嘴至箱內

玻璃棒黏著至纖維之點的距離。此測量在各紡絲速度被重複三次，然後平均其發黏點。當測量該發黏點或收集該單組分彈性纖維時，僅使用A-side擠壓機於壓紡纖維。

繞繩試驗之抽吸器/活動篩的設置

5 第14圖為可能發生繞繩(roping)之紡黏生產線中模擬條件設置的示意圖。其為構建通過抽吸器(3)之空氣拉延纖維(1A)的抽吸器(3)/活動篩(4)設置。該纖維(1B)在通過抽吸器(3)之後形成纖維網(2)。此設置使用具有1.625英寸直徑開口

10 的抽吸器(3)(空氣放大器，Transvector公司的ITW Vortex 912/952型)。其位於纖維(1B)出口的模式(未顯示)下方60英寸(約150公分)。其亦容許抽吸器(3)低於紡絲生產線之預測發黏點(標的丹尼估計約35英寸)。0.3 ghm產量使用100 psi的入口壓力。

 在抽吸器(3)下方約10英寸安裝人工移動篩架系統(4)

15 以連續收集纖維網(2)。此目的為模擬成絲機或成網機。在抽吸器(3)內，該局限空間和空氣湍流可認為可產生高度的纖維-纖維接觸。假設此使纖維有成段的機會。碰撞及未明顯黏著的纖維(1B)在抽吸器出口當減速時具有分開的機會。對照之下，繁衍足夠強度之黏接的纖維被拉延通過抽

20 吸器(3)。此被認為通沿著纖維軸產生連續黏合而形成已知繩索的構造。

測定瞬間變形和保留負載的100%滯後性試驗

製備包含72條細絲的纖維絲束以及夾於具有3"標距長度的Instron內。衝頭速度設定在每分鐘10英寸。上舉該衝

頭直至施予100%應變時為止，然後在相同速度下將該衝頭回復至0%應變。在回復至0%應變之後，如原來3英寸長度的計算該衝頭以每分鐘10英寸被拉伸至100%應變。所產生的負載即為其瞬間變形。

- 5 樣本在30%應變的第一次拉伸和第一次回縮時測量降低的負載。保留負載的計算為第一次回縮期間在30%應變的降低負載除以第一次拉伸期間在30%應變的降低負載然後乘以100。

發黏點的測定

- 10 發黏點代表拉延期間在應力誘導/加強結晶下產生的融解冷凍點。較低發黏點(接近鑄模)較佳以避免繞繩。

表15 各種纖維的發黏點

實例	發黏點(公分)
19I	42
19N	53
19O	62

表16 類似纖網的視覺排序

實例	視覺纖網形成排序
19I	A
19N	C
19O	B

15

在纖網形成的視覺排序試驗中，A為最佳具有最少的繞繩，同時C為最差具有最多的繞繩。第15圖為實例19I、實

例19N和實例19O的三種纖網。

因此，含有由本發明嵌段共聚物或異種共聚物製成之纖維的非織造布將具有比類似隨機共聚物之纖維製成的非織造布(例如，紡黏或熔噴)更少的繞繩。同樣，其意指熔融指數和密度相互在10%範圍內以及各共聚物包含相同單體。藉由繞繩的改善，可最小化纖維/纖維的聚集(成束)數目。纖維聚集係由以平行方向相互融合的多重纖維所構成。形成良好纖維(即，最少繞繩)的定量，測量每2公分長度的纖維聚集數目。各聚集纖維至少具有10倍纖維的寬度和長度。在2公分長度內必需避免含有熱和壓黏合點。在2公分長度的隨機方向進行纖維聚集的線性線計數。就形成良好纖網而言，纖維聚集的數數低於30/2公分，較佳為低於20/2公分，以及可低至約5/2公分，較佳為低至約1/2公分，最佳為低至0/2公分(即，無繞繩)。

15 瞬間變形和保留負載

第16圖顯示根據本發明具體實施例製成的纖維在100%應變的一遲滯循環測試之後亦具有低瞬間變形。該瞬間變形可低至20%，較佳為低至約10%以及可低至0%的瞬間變形，特別是由本發明嵌段共聚物或異種共聚物製成之纖維具有約0.9克/立方公分或更低的密度，較佳為約0.895克/立方公分或更低，更佳為0.89克/立方公分或更低，以及可低至約0.85克/立方公分。

從第17圖可看出由本發明聚合物製成的纖維比AFFINITY[®]和VERSIFY[®]纖維具有較低的瞬間變形。較高密

度纖維如預期具有較高的瞬間變形。在60%應變時，由第17圖和表17可證明本發明纖維具有比AFFINITY[®]和VERSIFY[®]較高的保留負載。其原因為本發明纖維具有較低的延展力。

5 表17 類似纖維的瞬間變形和保留負載

實例	樹 脂	紡絲速度 (米/分鐘)	瞬間變形 (%)	保留負載 (%)
19C	本發明聚合物	750	8	14.6
19C	本發明聚合物	1000	10	12.1
19E	本發明聚合物	750	12	13.5
19E	本發明聚合物	1000	17	12.1
19D	本發明聚合物	750	15	10.7
19D	本發明聚合物	1000	20	8.1
19M	AFFINITY [®] EG8200G	750	20	6.0
19M	AFFINITY [®] EG8200G	1000	23.2	5.4
19P	VERSIFY [®] DE3300	750	21	6.1
19P	VERSIFY [®] DE3300	1000	26	5.5

附加實例

聚合物實例20

在電腦控制均混反應器內進行連續溶液聚合反應。混合精製烷烴溶劑(供應自美孚石油公司的Isopar[™] E)、乙
 10 烯、1-辛烯和氫(適用領域)然後充填入40加侖反應器內。藉由質流控制器測量反應器內的充填物。在進入反應器之前利用甘醇冷卻熱交換器控制反應器的進料流溫度。利用泵浦和質量流量計測量催化劑組分溶液。反應器在約725 psig
 15 壓力的滿液下進行運轉。在反應器的出口，將水和添加物

注入聚合物溶液內。加熱後反應器溶液以準備進行兩階段液化。在液化過程中移除溶劑和未反應單體。將熔化聚合物泵至進行水下切粒的鑄模內。反應器的條件示於表18。

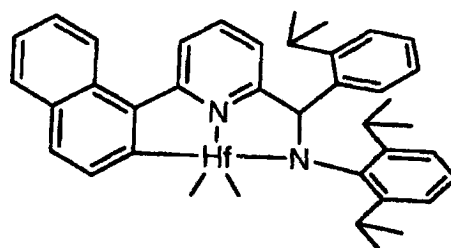
- 在穩定反應器條件下收集主要產品。在數小時之後，
- 5 該產物樣本顯示在熔融指數或密度無實質上的變化。利用 IRGANOX[®] 1010、IRGANOX[®] 1076和IRGAFOS[®] 176混合物穩定化該產物。

表 18

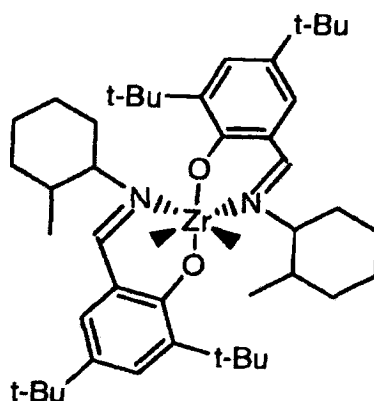
實 例	C ₂ H ₄ 磅/小時	C ₆ H ₁₀ 磅/小時	溶劑 磅/小時	H ₂ scm ¹	溫度 °C	Cat A1 ² 濃度 ppm	Cat A1 流量 磅/小時	Cat B2 ³ 濃度ppm	Cat B2 流量 磅/小時	DEZ 濃度 重量%	DEZ 流量 磅/小時	助催化劑1 濃度 ppm	助催化劑1 流量 磅/小時	助催化劑2 濃度 ppm	助催化劑2 流量 磅/小時	聚合物內 [IDEZ] ⁴ ppm	聚合速率 ⁵ 磅/小時	轉換 ⁶ 重量%	聚合物 重量 %	效率 ⁷
21	130.7	196	713	1767	120	500	1.06	299	0.57	4.81	0.48	5634	1.24	402	0.478	131	177	89	16.94	252

¹ 標準立方公分/分鐘
² [N-(2,6-雙(1-甲基乙基)苯基)吡啶基(2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基鎂
³ 雙(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-萘基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基二苄基鎂
⁴ 質量平衡計算的終產物 ppm
⁵ 聚合物製造速率
⁶ 反應器內乙烯轉換 %
⁷ 效率，公斤聚合物/克 M，其克 M=克鉛+克鎂

下列為用於上述程序之兩種催化劑(即，催化劑A1和A2)的構造：



催化劑A1



催化劑A2

- 聚合物實例20為一種乙烯/1-辛烯嵌段共聚物其具有
- 5 11.1莫耳%(33重量%)的複合物1-辛烯含量、0.880克/西西的複合物密度、123°C的DSC峰熔點、0.4莫耳%(1.6重量%)之根據DSC測定的硬嵌段度、91°C的ATREF結晶溫度、43,600克/莫耳的數量平均分子量、119,900克/莫耳的重量平均分子量，以及在190°C/2.16公斤的熔融指數為約1分克/分鐘。
- 10 由實例20聚合物所製成的纖維1、2和3分別為40丹尼、70丹尼和140丹尼。單絲纖維在約300°C紡絲溫度被熔紡入具有0.8毫米圓形紡嘴的100至300克筒管內。紡嘴和捲繞輥之間具有用於固化該纖維之2米長的一冷空氣冷卻室。在該纖維被固化之後藉由紡絲油劑塗佈器將 Lurol 8517

(Goulston科技)的矽膠化紡絲油劑以2重量%塗佈於纖維表面。之後，以從400至600米/分鐘的速度將該纖維捲繞入筒管。利用各種的紡絲溫度和捲繞速度進行處理以調整該合成纖維的張力反應。在紡絲之前，將各實例的樹脂混合作為抗氧化劑之3000 ppm的Cyanox 1790 (Cytec工業公司)和3000 ppm的Chimasorb 944 (Ciba Specialty化學公司)。

PP1為一種聚丙烯均聚物其在230°C /2.16公斤的熔體流動指數為38分克/分鐘、164°C 的DSC熔點，以及0.90克/西的密度。

PP2為一種聚丙烯均聚物其在230°C /2.16公斤的熔體流動指數為9.5分克/分鐘、164°C 的DSC熔點，以及0.90克/西的密度。

PP3為一種聚丙烯均聚物其在230°C /2.16公斤的熔體流動指數為8.0分克/分鐘、166°C 的DSC熔點，以及0.90克/西的密度。

PP4為一種聚丙烯均聚物其在230°C /2.16公斤的熔體流動指數為35分克/分鐘、166°C 的DSC熔點，以及0.90克/西的密度。

如表19~21所示，從聚合物實例20和聚丙烯的各種摻混合物進行纖維的紡絲。

表19 40丹尼纖維

纖維	實例20聚合物份數	聚丙烯(PP)份數
4	90份	10份PP1
5	90份	10份PP2

表 20 70丹尼纖維

纖維	實例20聚合物份數	聚丙烯(PP)份數
6	90份	10份PP3
7	90份	10份PP4
8	85份	15份PP4

表 21 140丹尼纖維

纖維	實例20聚合物份數	聚丙烯(PP)份數
9	90份	10份PP3
10	90份	10份PP3

實例20之聚合物及其與聚丙烯之摻混物的纖維性能

- 在纖維紡絲之前利用雙螺桿擠壓機熔紡列於表19~21
- 5 的配方。在混紡之前用滾筒混合摻合物。在下列條件下利用適合混紡聚丙烯摻合物的標準螺桿設計於ZSK-25(25毫米)對旋雙螺桿擠壓機上進行熔融混合：螺旋長徑比(L/D)=35、鑄模溫度=235°C、螺旋速度=300 rpm，以及扭矩級數=65至70%。
- 10 利用約300°C的0.8毫米圓身鑄模進行纖維4和5的紡絲。利用約290°C的0.8毫米圓身鑄模進行纖維6~8的紡絲。利用290°C的5：1矩形鑄模進行纖維9和10的紡絲。其他條件列於下表22。

表 22

泵浦尺寸(立方公分/轉)	1.12
泵浦速度(rpm)	10
篩孔大小，網狀(微米)	325(45)
擠壓機出口壓力(MPa)	2

藉由通過六次電子束交聯機交聯纖維1、4和5而獲得176 KGy的總劑量。在各次通過之間，該纖維被冷卻至-10℃。該交聯纖維將分別被稱為纖維1CL、纖維4CL和纖維5CL。

5 凝膠含量

藉由ASTM D2765-95a的二甲苯萃取法測量該交聯纖維的凝膠含量比率，將其併入於此以供參考。由於在電子束下聚丙烯的優勢鏈斷裂反應纖維4和5的摻混纖維如所預期具有較纖維1較低的凝膠含量。然而，當與纖維1比較時纖維4摻混物比與纖維5比較其減少的凝膠含量較低，以及此凝膠減少程度低於其物理混合比。此認為一些聚丙烯已被交聯。表23為其凝膠含量。

表23 纖維1 CL、纖維4CL和纖維5CL的凝膠含量

	凝膠含量%重量	與纖維1凝膠含量差%重量
纖維1 CL	63.3	-
纖維4 CL	60.8	2.5
纖維5 CL	57.3	6.0

15 熱力行為

藉由DSC研究纖維1、4和5的熱力行為。第18和19圖分別顯示其加熱和冷卻的行為。在第18圖中，混合纖維中清楚出現聚丙烯在164℃的熔融峰。已認為聚丙烯的較高熔融溫度將可改善以PET/棉CSY在錐筒染色過程中的性能，其需要130℃的染色溫度。第19圖，於混合冷卻過程中在125℃的原始聚丙烯結晶峰已消失。在不拘泥於任何特定理論

之下，假設摻合物內導致聚丙烯組分之結晶峰的過冷卻效應已被降低。

拉伸行為

利用 Instron 萬用測試機(Instron 公司)在具有 102 毫米標距長度之 508 毫米/分鐘測量未交聯纖維的拉伸行為。利用具有 60 psi (約 413 kPa) 抓力的氣動夾(型號 2712-001，Intron 公司)。以 5 次重複的平均值記錄其韌性、斷裂伸長率和在 300% 伸長的負載。表 24~27 為其在 23℃ 的拉伸數據。

表 24 未交聯 40 丹尼摻合纖維的拉伸性能

	纖維1	纖維4	纖維5
在300%的負載(克)	10.5	9.3	13.4
斷裂伸長率(%)	475	508	458
斷裂時負載(克)	40.1	39.1	39.8

10 表 25 未交聯 70 丹尼摻合纖維的拉伸性能

	纖維2	纖維6	纖維7	纖維8
在300%的負載(克)	6.8	10.6	9.7	11.3
斷裂伸長率(%)	614	606	598	532
斷裂時負載(克)	51	63.3	59.6	50.8

表 26 未交聯 140 丹尼纖維的拉伸性能

	纖維3	纖維9	纖維10
在400%的負載(克)	19.8	26.5	25.2
斷裂伸長率(%)	630	637	635
斷裂時負載(克)	97	127.4	114.3
永久變形重量/300%應變	44	64	-

在Instron的環控室內進行高溫下的拉伸試驗。纖維在鐵氟龍板上被拉長至一給定拉伸比(例如, 3x)然後在預設溫度(例如, 95℃)下加熱10分鐘以模擬其流動過程。然後將卡紙板窗(1英寸長)置於拉伸纖維上。使用3M透明膠帶將纖維

5 固定紙板而可於包芯紗內在模擬纖維伸張狀態下容許纖維不被收縮。然後夾住具有纖維的紙板。在張力伸長之前, 切割紙板窗的腰部而拉伸纖維。錐筒染色溫度(例如, 95℃)下測定纖維的性能。

表27 40丹尼纖維的高溫拉伸性能

		纖維1	纖維4	纖維5
95℃	斷裂時負載(克)	10.2	11.2	7.6
95℃	斷裂伸長率(%)	148	115	75
120℃	斷裂時負載(克)	5.7	7.7	6.3
120℃	斷裂伸長率(%)	102	113	124

10

金屬銷的動態磨擦

利用電子恒張傳遞機或ECTT ST200 (Lawson Hemphill)測量磨擦性能。第12圖為其設置的圖解。ECTT ST200係由彈性紗線供給機(EYF)(1)以及電腦(未顯示)獨立控制的捲

15 繞輥(2)所構成。將其拉伸至1.5x(介於捲繞線性速度和EYF線性速度之間的比例)。此拉伸值為獲得自市售整經機之歷史拉伸分割資料的參考值。將市售標準筒架型23E-1100 82毫米LIBA退繞輥(LIBA Maschinefabrik GmbH)置於EYF和捲繞輥(磨擦元件)之間。以單只25 cN測力器(Perma Tens

20 100p/100cN, Rothschild公司)測量張力。

在相同1.5X速度比之下利用ECTT內的兩種構造計算
LIBA動態磨擦係數(COF)：

- (a) 長絲線不包括磨擦元件(第12圖的間斷線)。測力器
的張力表示為 T_0 ，亦即在磨擦元件之前假設的張力；以及
- 5 (b) 該絲在磨擦元件上以180°包角。測力器上的張力讀
數為 T_1 ，磨擦元件後的張力亦稱為“可用張力”。

利用Euler公式計算其磨擦係數：

$$\frac{T_0}{T_1} = e^{\mu\theta}$$

其 μ 為磨擦係數。

- 10 動態磨擦係數(COF)的結果列於表28。由於高磨擦力常
導致紡織和針織過程中纖維的斷裂，因此以低COF較佳。
就本發明的一些較佳纖維而言，拋光金屬的COF極低，其
可低至約0.6或更低、較佳為0.5或更低，更佳為0.4或更低，
以及低至約0.3。COF較佳為不高於1.0，更佳為不高於0.9，
15 以及最佳為不高於0.7。

表 28

	纖維1 CL	纖維4 CL	纖維5 CL
動態COF	0.521	0.433	0.389

- 在RSA III拉伸流變儀(TA儀器公司)上進行動態機械光
譜分析(DMS)以測量耐熱性。將一束60條的40丹尼纖維固
20 定於相隔10毫米之夾具的兩端。然後將樣本進行從25°C至
200°C之3°C間距的連續溫度處理。在10拉德/秒的應變頻率

及介於0.1%和5%之間的應變幅度測量各溫度的儲存模數 E' 。施予5克的初靜力以避免樣本的鬆弛。當溫度達到200°C 結束試驗。

第20圖為纖維1CL、纖維4CL和纖維5CL的動態機械熱反應。此圖顯示纖維4CL和纖維5CL高於纖維1CL的儲存模數。

聚合物實例20和與聚丙烯摻合物之纖維的形態

利用穿透式電子顯微鏡(TEM)藉由鈦(ruthenium)染色觀察纖維的形態。聚丙烯不被鈦所染色。以刀片修整纖維以分開選定區段。就垂直截面而言，該纖維被置於平包埋板內然後充填Epofix環氧樹脂並在40°C 固化16小時。就縱向截面而言，染色之前在甲醇內先超音波振盪該纖維束。使纖維乾燥然後利用雙面膠帶使其懸吊於膠帶相反邊而被置於載玻片上。在室溫下以 RuO_4 蒸汽將纖維預染色1小時。染色液的製備為將0.2克氯化鈦(III)水合物置入具有旋蓋的玻璃瓶內然後加入10毫升之5.25%的次氯酸鈉水溶液($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。將帶有纖維的載玻片置入染色瓶內而使該鬆散纖維懸浮於染色液上方約1吋。

染色之後，從瓶中取出纖維然後置入去離子水燒瓶內並超音波振盪約2分鐘以從樣本移除任何殘留的 RuO_4 。為了標定纖維的方向可縱向收集纖維的區段，切下約3毫米長的小段染色纖維然後置入平包埋板內。將一塊雙面膠置於包埋板上端然後將纖維黏於膠帶以使其在包埋過程中保持固定。以Epofix環氧樹脂包埋單條纖維然後使其在38°C 固化16

小時。固化時，從包埋板取下該段然後從暴露單條纖維的包埋板頂端撕下該雙隨膠帶。在包埋樹脂中央將帶有纖維的片段修整至約0.1毫米至0.3毫米。

利用Gatan 791和794數位相機於100仟伏特加速電壓下
5 在JEOL JEM 1230上收集亮視野TEM影像。利用7.0版Adobe Photoshop後處理該影像。

第21和22圖分別為垂直和縱向切割纖維4實例之低(約3,000X)倍放大纖維方向的TEM影像。意外地，TEM影像內白色區域的摻合物內之聚丙烯組分係以垂直方向之奈米柱
10 狀的均勻分佈，以及如同在縱向的長桿。第23和24圖為較高倍數(約30,000X)下的影像。這些影像進一步顯示摻合物內的聚丙烯組分為在奈米級(<50微米)內。此為新穎的奈米級聚合物摻合構造以及在不受限於任何特定理論之下，其已被認為具有改良的性能。

15 第25和26圖顯示纖維4之實例在放大約30,000X的TEM影像，其被垂直切割至纖維取向方向以及分別比較表面和中央區段之聚丙烯區域分散度的形態。該影像顯示纖維表面無濃縮聚丙烯。纖維截面中的表面和中央區域之間的形態並無差異。

20 第27和28圖顯示分別在垂直和縱向切割之纖維5實例在放大約30,000X的TEM影像。可看到具有較高分子量的聚丙烯，仍可觀察到奈米聚丙烯相。

用於纖維實例之聚合物實例20和與聚丙烯摻合物在200℃之熔融強度對拉延性的性能

在200°C測量用於纖維6、9和10之聚合物實例20和與聚丙烯摻合物的熔融強度和拉延性。其結果示於第29圖。該摻合物較聚合物實例20具有較高的熔融強度以及類似的拉延性。

5 耐磨試驗

將聚合物實例20及用於纖維5之摻合物的樣本擠壓入2.5毫米直徑的桿內。將銅線壓於桿上然後以8000次循環重複強迫刮其表面。刮桿樣本的表面示於第30和31圖。如所示兩種樣本均具有某種程度耐磨性，然而，含有聚丙烯的樣本較僅含聚合物實例20的樣本有較少的表面損傷。

TMA抗凹陷力結果

於被加壓成形的交聯斑上進行TMA抗凹陷力的測量。纖維1、4和5在固定負載下對溫度的穿透深度示於第32圖。如所示，全部三種纖維均具有良好性能，然而，纖維4和5具有改良的抗凹陷力。此特性可改善加工性能，例如在對刮傷和接觸硬紗而斷裂更具抗性之纖維的錐筒染色法中。

如上所證明，本發明之具體實施例提供由乙烯、 α -烯烴和聚丙烯化聚合物摻合物之獨特多嵌段共聚物所製成的纖維。該纖維具有一或多種下列的優點：良好耐磨性；低磨擦係數；高上限工作溫度；高回復率/收縮力；低應力縮弛(高和低溫)；伸縮性；高斷裂伸長率；無活性；化學抗性；紫外線抗性。該纖維可在相對高紡速和較低溫下被熔紡。該纖維可藉由電子束或其他照射法被交聯。此外，該纖維

黏性較低而具有較佳的退繞性能和較長的保存期限，以及實質上不繞繩(即，纖維成束)。由於該纖維可被紡於較高紡速之下，因此具有較高的纖維產量。此類纖維亦具有寬形成窗口以及寬加工窗口。其他優點和特性已為熟習本技術者所習知。

本發明雖然已利用有限數目的具體例進行說明，但是一具體實施例的特性不應被歸因於本發明的其他具體實施例。無單一具體實施例能代表本發明的全部態樣。在一些具體實施例中，其組成物或方法可能包括此處未述及的許多化合物或步驟。在其他具體實施例中，其組成物或方法不包括，或實質上無未列舉於此處的任何化合物或步驟。一些具體實施例雖然以包含“至少”一種組分或步驟作為描述，但是其他具體實施例可能包括獨一無二的此類組成或步驟。所述具體實施例存在各種的變化和改良。製造該樹脂的所述方法包含許多的動作或步驟。除非另有明述否則可依任何順序或次序執行這些動作或步驟。最後，此處所揭示的任何數目不論是否使用“約”或“接近”之字詞描述該數目均應被推論指其近似值。意圖涵蓋全部這些改良和變化的申請專利範圍附件亦屬於本發明的範圍內。

20 【圖式簡單說明】

第1圖為本發明聚合物(星形)與傳統隨機共聚物(圓形)和齊格勒-納塔共聚物(三角形)比較的熔點/密度關係。

第2圖為各種聚合物之以 δ DSC-CRYSTAF 為函數的 DSC 溶解焓。星形為隨機乙烯/辛烯共聚物；方形為實例 1~4

的聚合物；三角形為實例5~9的聚合物；以及圓形為實例10~19的聚合物。“X”符號為實例A*~F*的聚合物。

第3圖為本發明異種共聚物(方形和圓形)和傳統共聚物(代表各種AFFINITY[®]聚合物(道氏化學公司)的三角形)製成之無定向膜在彈性回復上的密度效應。方形為本發明乙

5 烯/丁烯共聚物；以及圓形為本發明乙烯/辛烯共聚物。

第4圖為TREF分離乙烯/1-辛烯共聚物分率的辛烯含量對分離自實例5(圓形)及比較聚合物E和F(“X”符號)之聚合物分率的TREF洗提溫度。星形為傳統隨機乙烯/辛烯共

10 聚物。

第5圖為TREF分離乙烯/1-辛烯共聚物分率的辛烯含量對分離自實例5(曲線1)及比較聚合物F(曲線2)之聚合物分率的TREF洗提溫度。方形為實例F*以及三角形為實例5。

第6圖為以儲存模數之對數為函數比較乙烯/1-辛烯共

15 聚物(曲線2)和丙烯/乙烯共聚物(曲線3)及以不同數量鏈穿梭劑製成之本發明兩種乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)的溫度。

第7圖為一些本發明聚合物之彈性模數與一些已知聚合物比較的熱機械性能分析(TMA)(1毫米)。三角形為各種

20 VERSIFY[®]聚合物(道氏化學公司)；圓形為各種隨機乙烯/苯乙烯共聚物；以及方形為各種AFFINITY[®]聚合物(道氏化學公司)。

第8圖以隨機乙烯/ α -烯烴共聚物為DSC峰熔點溫度或ATREF峰值溫度倒數為函數的自然對數乙烯莫耳分率。實

方形為獲得自 ATREF 之隨機均質分支乙烯/ α -烯烴共聚物的資料點；以及空心方形為獲得自 DSC 之隨機均質分支乙烯/ α -烯烴共聚物的資料點。“P”為乙烯莫耳分率；“T”為開氏(Kelvin)溫度。

5 第9圖為利用隨機乙烯/ α -烯烴共聚物的佛利(Flory)方程式說明“嵌段指數”的定義。“A”代表完全、理想隨機共聚物；“B”代表純“硬鏈段”；以及“C”代表具有與“A”相同共聚單體含量的完全、理想嵌段共聚物。A、B和C所形成的三角形區域內為大部分 TREF 分率的落點。

10 第10圖為測量動態摩擦係數的裝置。

第11圖為實例19A、實例19B、實例19K和實例19L之交聯聚合物的動態機械熱反應。“19A”的曲線代表聚合物實例19A；“19B”的曲線代表聚合物實例19B；“19K”的曲線代表 AFFINITY[®] EG8100 樹脂(道氏化學公司)；以及“19L”的曲線

15 代表40丹尼 XLA[®] 纖維(道氏化學公司)的市售產品。

第12圖為軸向退繞張力的設置。

第13圖為本發明和比較實例於(a)21°C 儲存1天和(b) 40°C 儲存12小時之後的纖維軸向退繞行為。“退繞張力”的單位為克力(gram force)。

20 第14圖為本發明一些具體實施例中所使用吸引器/活動篩系統的配置圖。

第15圖為非織造實例所獲得的各種纖維網。A為聚合物實例19I製成的織物；B為聚合物實例19O製成的織物；以及C為聚合物實例19N製成的織物。

第16圖為在100%應變的滯後性測試時各種纖維的瞬間變形。

第17圖為在100%應變的滯後性測試時各種纖維在60%應變的保留負荷。

5 第18圖為纖維1、纖維4和纖維5的DSC熱力行為。

第19圖為纖維1、纖維4和纖維5的DSC冷卻行為。

第20圖為纖維1CL、纖維4CL和纖維5CL的動態機械熱反應。

10 第21圖為纖維4垂直切割樣本在放大約3000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第22圖為纖維4縱向切割樣本在放大約3000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第23圖為第21圖樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

15 第24圖為第22圖樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第25圖為纖維4樣本表面在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

20 第26圖為纖維4樣本中央在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第27圖為纖維5垂直切割樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第28圖為纖維5縱向切割樣本在放大約30000x的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像圖。

第29圖為兩種聚合物組成物之熔融強度對拉延性的圖。

第30圖為耐磨性試驗之後由實例20製成的纖維。

第31圖為耐磨性試驗之後由實例20和聚丙烯混合物製
5 成的纖維。

第32圖為三種纖維的TMA測試結果。

【主要元件符號說明】

3...抽吸器

4...活動篩

2...纖維網

1A...拉延纖維

1B...纖維

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物及至少一種乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維其特徵為具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中該彈性回復率和密度滿足下列的關係： $Re > 1481 - 1629(d)$ 。此類異種共聚物亦具有其他性能的特徵。由其製成的纖維具有極高的彈性回復率以及極低的磨擦係數。該纖維在需要時可被交聯。可從此類纖維製成梭織布、針織布或非織造布。

六、英文發明摘要：

A fiber is obtainable from or comprises a blend of a propylene based polymer and an ethylene/ α -olefin interpolymer characterized by an elastic recovery, Re , in percent at 300 percent strain and 1 cycle and a density, d , in grams/cubic centimeter, wherein the elastic recovery and the density satisfy the following relationship: $Re > 1481 - 1629(d)$. Such interpolymer can also be characterized by other properties. The fibers made therefrom have a relatively high elastic recovery and a relatively low coefficient of friction. The fibers can be cross-linked, if desired. Woven, knitted or non-woven fabrics can be made from such fibers.

十、申請專利範圍：

1. 一種獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物及至少一種
 5 乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維，其中該乙烯/
 α -烯烴異種共聚物在交聯之前的特徵為具有一或多種
 下列的性能：

(a) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 、至少一攝氏熔點
 T_m ，以及克/西西的密度 d ，其中 T_m 和 d 的值具有如下的
 關係：

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

- 10 (b) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n ，以及特徵為當溫
 度差異在最高DSC峰與最高CRYSTAF峰之間時具有焦
 耳/克的熔化熱 ΔH 和攝氏 δ 量 ΔT ，其中 ΔT 和 ΔH 值具
 有如下的關係：

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 \quad \text{當 } \Delta H \text{ 大於 } 0 \text{ 和高至 } 130 \text{ 焦耳/克時；}$$

- 15 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ 當 ΔH 大於130焦耳/克時；

其中利用至少5%的累積聚合物測定該CRYSTAF
 峰，以及若可鑑別CRYSTAF峰小於5%的聚合物時，則
 該CRYSTAF溫度為 30°C ；或

- 20 (c) 以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓塑薄膜測定
 時具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有
 克/西西的密度 d ，其中當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實
 質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$$Re > 1481 - 1629(d) ; \text{ 或}$$

(d) 當利用TREF分離時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵為該分率具有高於洗提於相同溫度之類似隨機乙烯異種共聚物分率至少5%的莫耳共聚單體含量，其中該類似隨機乙烯異種共聚物具有在該乙烯/ α -烯烴異種共聚物10%範圍內的相同共聚單體和熔融指數、密度以及莫耳共聚單體含量(根據完全聚合物)。

2. 如申請專利範圍第1項之纖維，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物的特徵為以異種共聚物之壓塑薄膜測定時具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中當該異種共聚物實質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$$Re > 1481 - 1629(d)。$$

3. 如申請專利範圍第1項之纖維，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有至少一攝氏熔點 T_m ，以及克/西西的密度 d ，其中 T_m 和 d 的值具有如下的關係：

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

以及其中該異種共聚物具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 。

4. 如申請專利範圍第1項之纖維，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n ，以及該異種共聚物的特徵為當溫度差異在最高DSC峰減去最高CRYSTAF峰之間時具有焦耳/克的熔化熱 ΔH 和攝氏 δ 量 ΔT ，其中 ΔT 和 ΔH 值具有如下的關係：

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 當 ΔH 大於 0 和高至 130 焦耳/克；或

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ 當 ΔH 大於 130 焦耳/克；

其中利用至少 5% 的累積聚合物測定該 CRYSTAF 峰，以及若可鑑別 CRYSTAF 峰小於 5% 的聚合物時，則該 CRYSTAF 溫度為 30°C 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該異種共聚物具有從約 0.860 至約 0.895 克/西西的密度以及在 70°C 低於約 70% 的壓縮變形。
6. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該 α -烯烴係苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯，或其組合。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該丙烯化聚合物的含量為介於約 2.5 重量% 至約 20 重量%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該纖維被交聯。
9. 如申請專利範圍第 8 項之纖維，其中該纖維係藉由光子輻射、電子束照射，或交聯劑被交聯。
10. 如申請專利範圍第 8 項之纖維，其中該本發明之交聯聚合物當藉由形成凝膠重量% 測定時係至少 20%。
11. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該丙烯化聚合物係高度結晶聚丙烯。
12. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該纖維係雙組分纖維。
13. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中該纖維具有低於約 0.6 的磨擦係數，其中該異種共聚物未混合任何充填劑。

14. 一種含有如申請專利範圍第1項之纖維的織物。
15. 如申請專利範圍第14項之織物，其中該織物係由溶液紡或溶紡製成之纖維的非織造片。
16. 如申請專利範圍第14項之織物，其中該織物具有彈性。
- 5 17. 如申請專利範圍第14項之織物，其中該織物為梭織布。
18. 如申請專利範圍第14項之織物，其中該織物為針織布。
19. 如申請專利範圍第18項之織物，其中該織物為圓筒針織布、經編針織布或平板針織布。
20. 如申請專利範圍第14項之織物，其中該織物在100應變
10 率下具有至少50%的MD回收率。
21. 一種含有如申請專利範圍第1項之纖維的紗。
22. 如申請專利範圍第21項之紗，其中該紗被包覆。
23. 如申請專利範圍第22項之紗，其中該紗被棉紗或尼龍紗所包覆。
- 15 24. 一種獲得自或含有至少一種丙烯化聚合物及至少一種
乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的纖維，其中該乙烯/
 α -烯烴異種共聚物在交聯之前的特徵為具有一或多種
下列的性能：(a) 當利用TREF分離時具有洗提於40和
130°C之間的至少一分子分率，其特徵為該分率具有至
20 少0.5和高至約1的嵌段指數以及大於約1.3的分子量分
佈 M_w/M_n ；或(b) 具有大於0和高至約1.0的平均嵌段指數
以及大於約1.3的分子量分佈 M_w/M_n 。
25. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該 α -烯烴係苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、

1-癸烯，或其組合。

26. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該丙烯化聚合物的含量為介於約2.5重量%至約20重量%。

27. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該纖維被交聯。

5 28. 如申請專利範圍第27項之纖維，其中該纖維係藉由光子輻射、電子束照射，或交聯劑被交聯。

29. 如申請專利範圍第27項之纖維，其中該交聯聚合物的比例當藉由形成凝膠重量%測定時係至少20%。

10 30. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該丙烯化聚合物係高度結晶聚丙烯。

31. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該纖維係雙組分纖維。

32. 如申請專利範圍第24項之纖維，其中該纖維具有低於約0.6的磨擦係數，其中該異種共聚物未混合任何充填劑。

15 33. 一種含有如申請專利範圍第24項之纖維的織物。

34. 如申請專利範圍第33項之織物，其中該織物係由溶液紡或溶紡製成之纖維的非織造片。

35. 如申請專利範圍第33項之織物，其中該織物具有彈性。

36. 如申請專利範圍第33項之織物，其中該織物為梭織布。

20 37. 如申請專利範圍第33項之織物，其中該織物為針織布。

38. 如申請專利範圍第37項之織物，其中該織物為圓筒針織布、經編針織布或平板針織布。

39. 如申請專利範圍第33項之織物，其中該織物在100應變率下具有至少50%的MD回收率。

40. 一種含有如申請專利範圍第24項之纖維的紗。

41. 如申請專利範圍第40項之紗，其中該紗被包覆。

42. 如申請專利範圍第41項之紗，其中該紗被棉紗或尼龍紗所包覆。

5 43. 一種製造纖維或織物的方法，包含：

熔融混合至少一種丙烯化聚合物和乙烯/ α -烯烴異種共聚物的摻合物；以及

將該摻合物擠壓成纖維，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物在交聯之前的特徵為具有一或多種下列的性能：

10 (a) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 、至少一攝氏熔點 T_m ，以及克/西西的密度 d ，其中 T_m 和 d 的值具有如下的關係：

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2 ; \text{ 或}$$

15 (b) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n ，以及特徵為當溫度差異在最高DSC峰與最高CRYSTAF峰之間時具有焦耳/克的熔化熱 ΔH 和攝氏 δ 量 ΔT ，其中 ΔT 和 ΔH 值具有如下的關係：

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 \quad \text{當 } \Delta H \text{ 大於0和高至130焦耳/克時}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C} \quad \text{當 } \Delta H \text{ 大於130焦耳/克時；}$$

20 其中利用至少5%的累積聚合物測定該CRYSTAF峰，以及若可鑑別CRYSTAF峰小於5%的聚合物時，則該CRYSTAF溫度為30°C；或

(c) 以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓塑薄膜測定

時具有在300應變率和1循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$$Re > 1481 - 1629(d) ; \text{ 或}$$

- 5 (d) 當利用TREF分離時具有洗提於40和130°C之間的分子分率，其特徵為該分率具有高於洗提於相同溫度之類似隨機乙烯異種共聚物分率至少5%的莫耳共聚單體含量，其中該類似隨機乙烯異種共聚物具有在該乙烯/ α -烯烴異種共聚物10%範圍內的相同共聚單體和熔融指數、密度以及莫耳共聚單體含量(根據完全聚合物)。

44. 如申請專利範圍第43項之方法，其進一步包含從該纖維形成織物，其中該織物實質上不繞繩。

45. 一種含有丙烯化聚合物和至少一種乙烯/ α -烯烴異種共聚物之摻合物的組成物，其中該乙烯/ α -烯烴異種共聚物在交聯之前的特徵為具有一或多種下列的性能：

(a) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n 、至少一攝氏熔點 T_m ，以及克/西西的密度 d ，其中 T_m 和 d 的值具有如下的關係：

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

- 20 (b) 具有從約1.7至約3.5的 M_w/M_n ，以及特徵為當溫度差異在最高DSC峰與最高CRYSTAF峰之間時具有焦耳/克的熔化熱 ΔH 和攝氏 δ 量 ΔT ，其中 ΔT 和 ΔH 值具有如下的關係：

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 當 ΔH 大於 0 和高至 130 焦耳/克時

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ 當 ΔH 大於 130 焦耳/克時；

其中利用至少 5% 的累積聚合物測定該 CRYSTAF 峰，以及若可鑑別 CRYSTAF 峰小於 5% 的聚合物時，則該 CRYSTAF 溫度為 30°C ；或

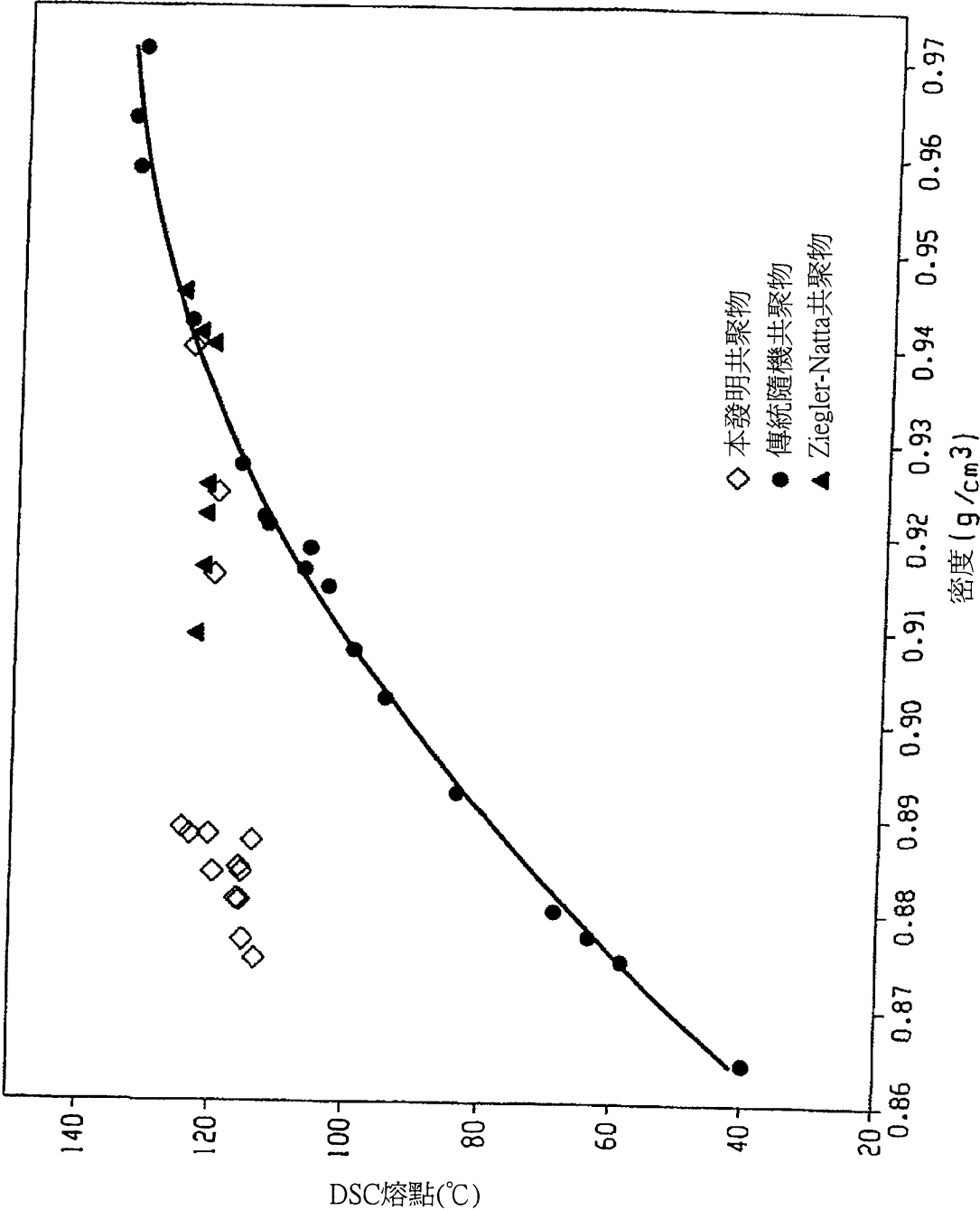
(c) 以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓塑薄膜測定時具有在 300 應變率和 1 循環的彈性回復率 Re ，以及具有克/西西的密度 d ，其中當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時 Re 和 d 之值滿足下列的關係：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；或

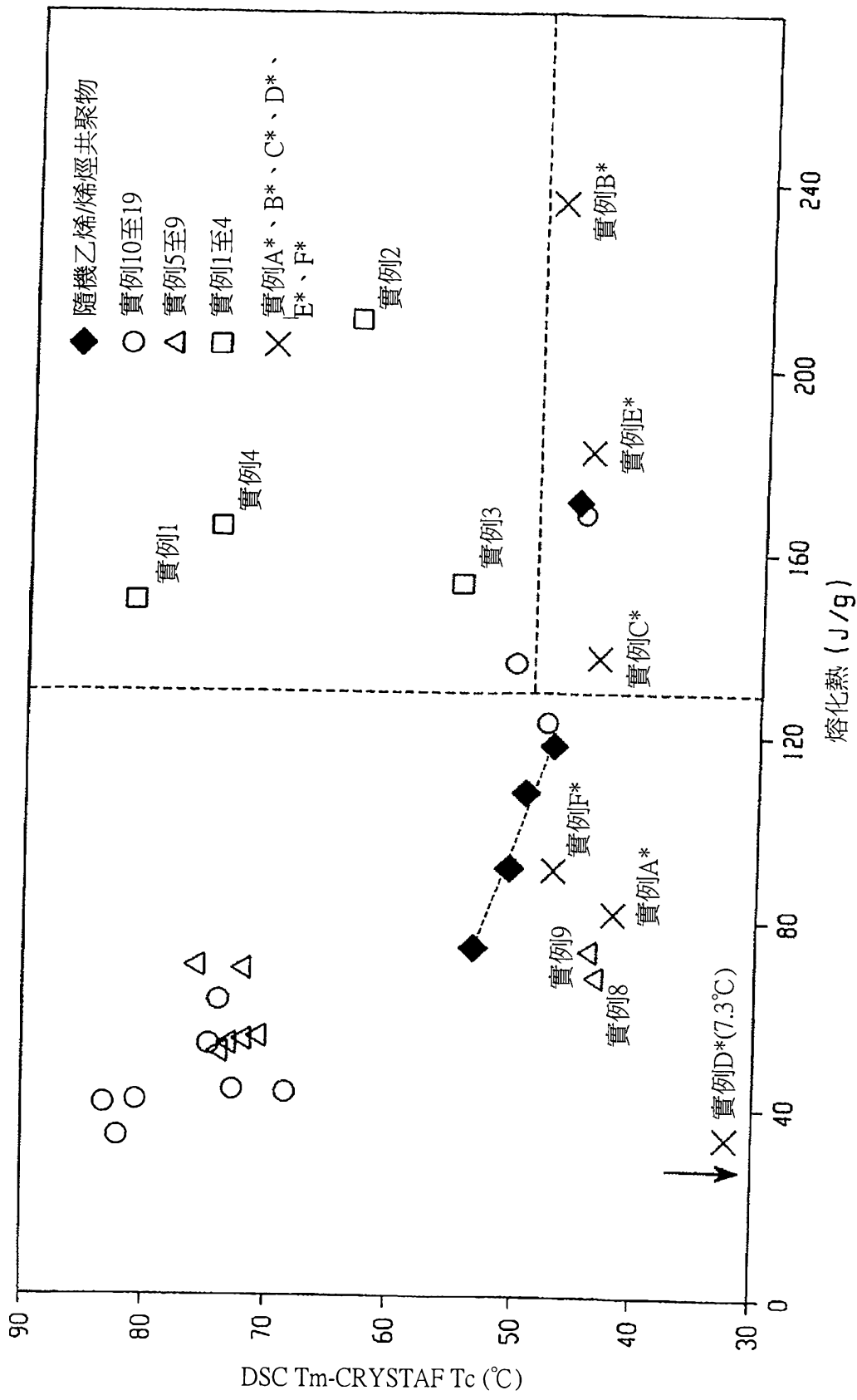
(d) 當利用 TREF 分離時具有洗提於 40 和 130°C 之間的分子分率，其特徵為該分率具有高於洗提於相同溫度之類似隨機乙烯異種共聚物分率至少 5% 的莫耳共聚單體含量，其中該類似隨機乙烯異種共聚物具有在該乙烯/ α -烯烴異種共聚物 10% 範圍內的相同共聚單體和熔融指數、密度以及莫耳共聚單體含量(根據完全聚合物)；

其中該丙烯化聚合物係呈現奈米柱狀。

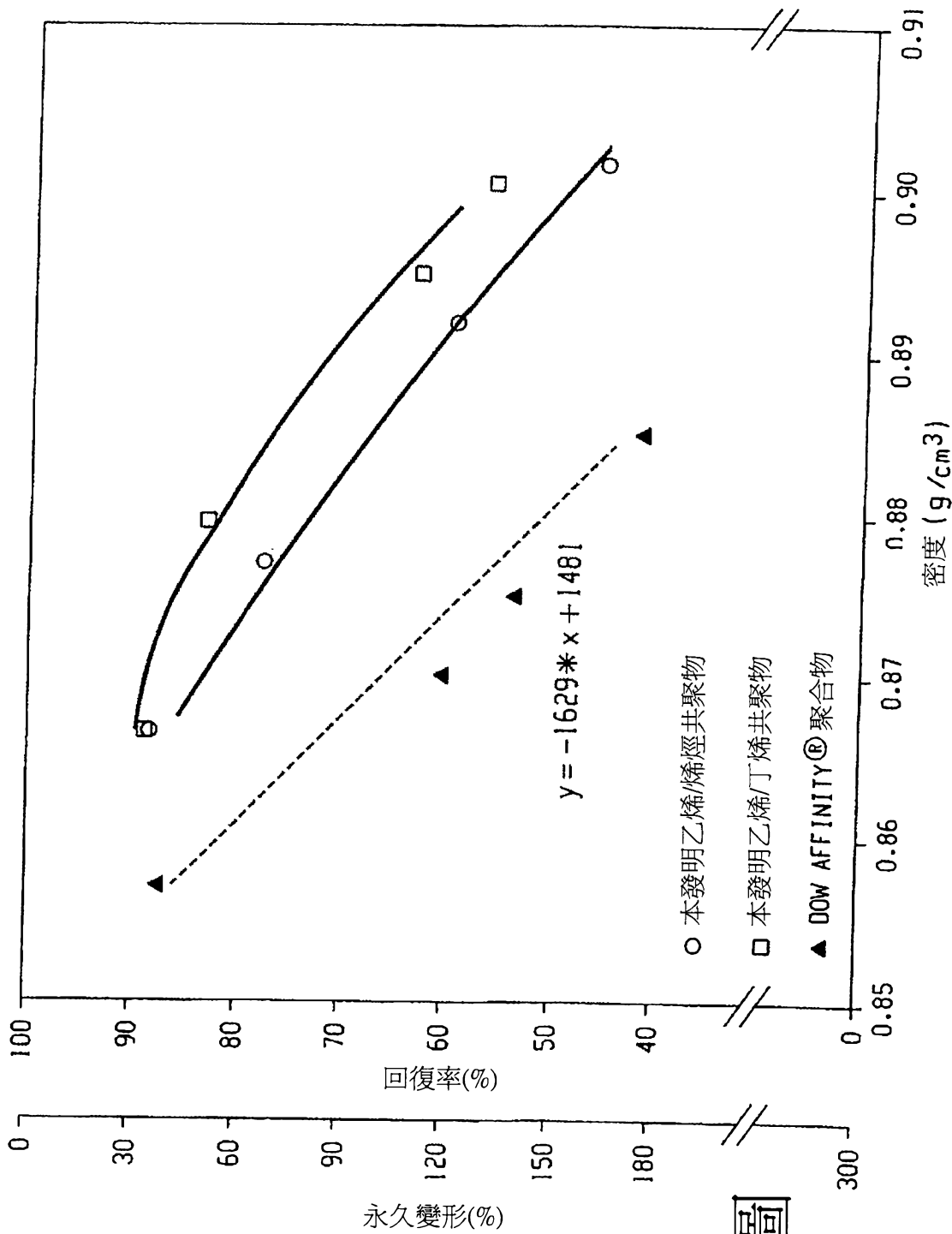
46. 如申請專利範圍第 45 項之組成物，其中該丙烯化聚合物的含量為介於約 2.5 重量% 至約 20 重量%。



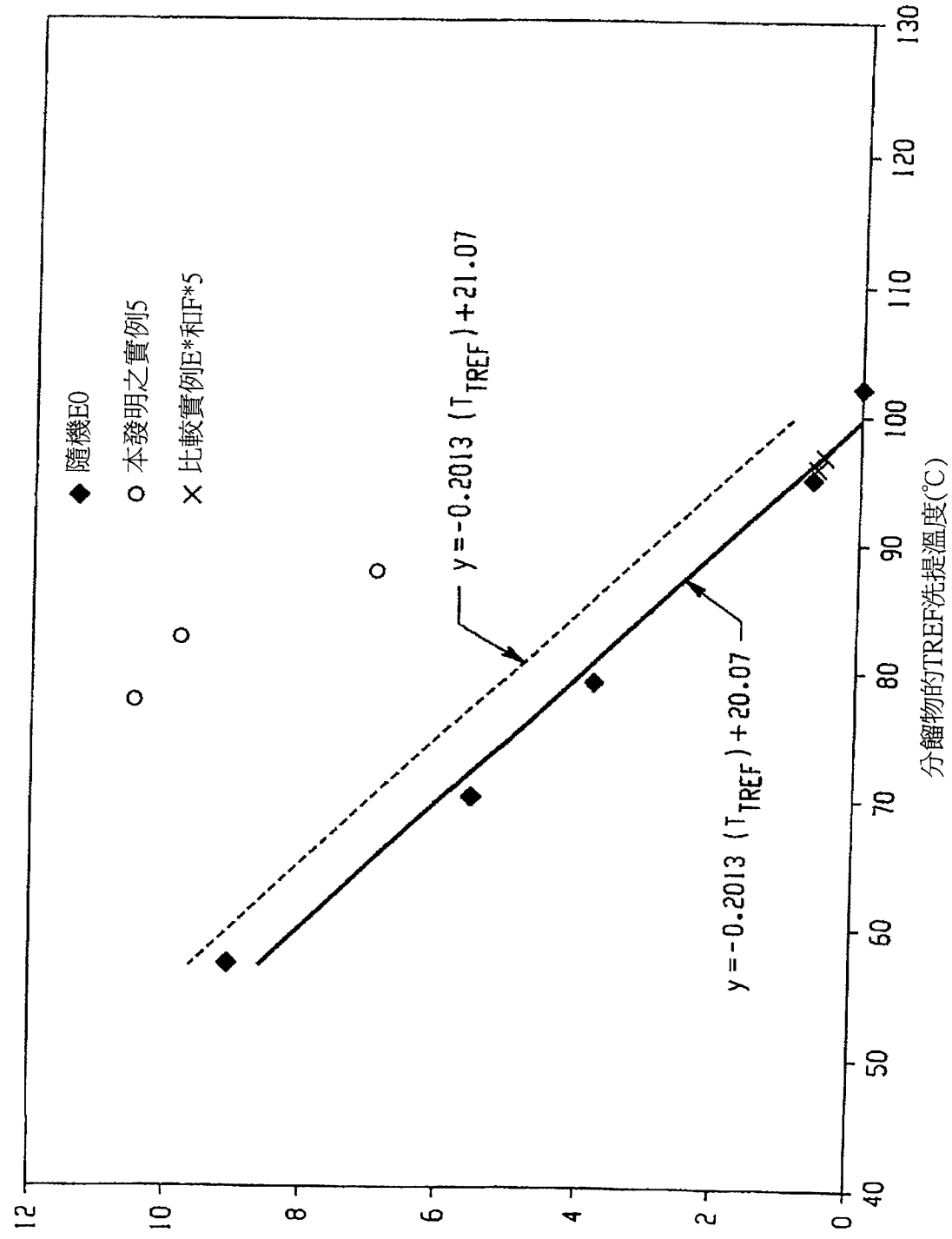
第1圖



第2圖

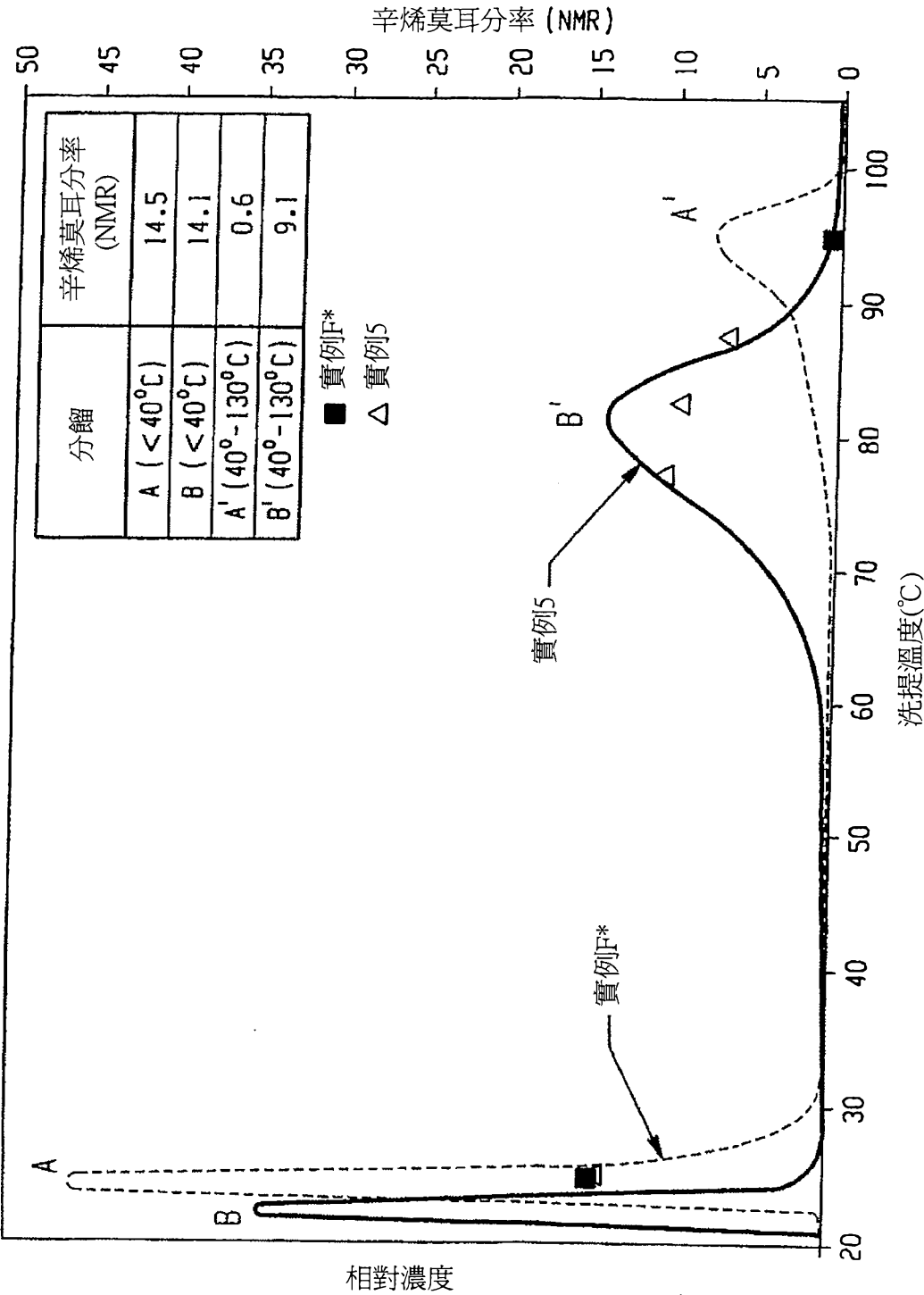


第3圖

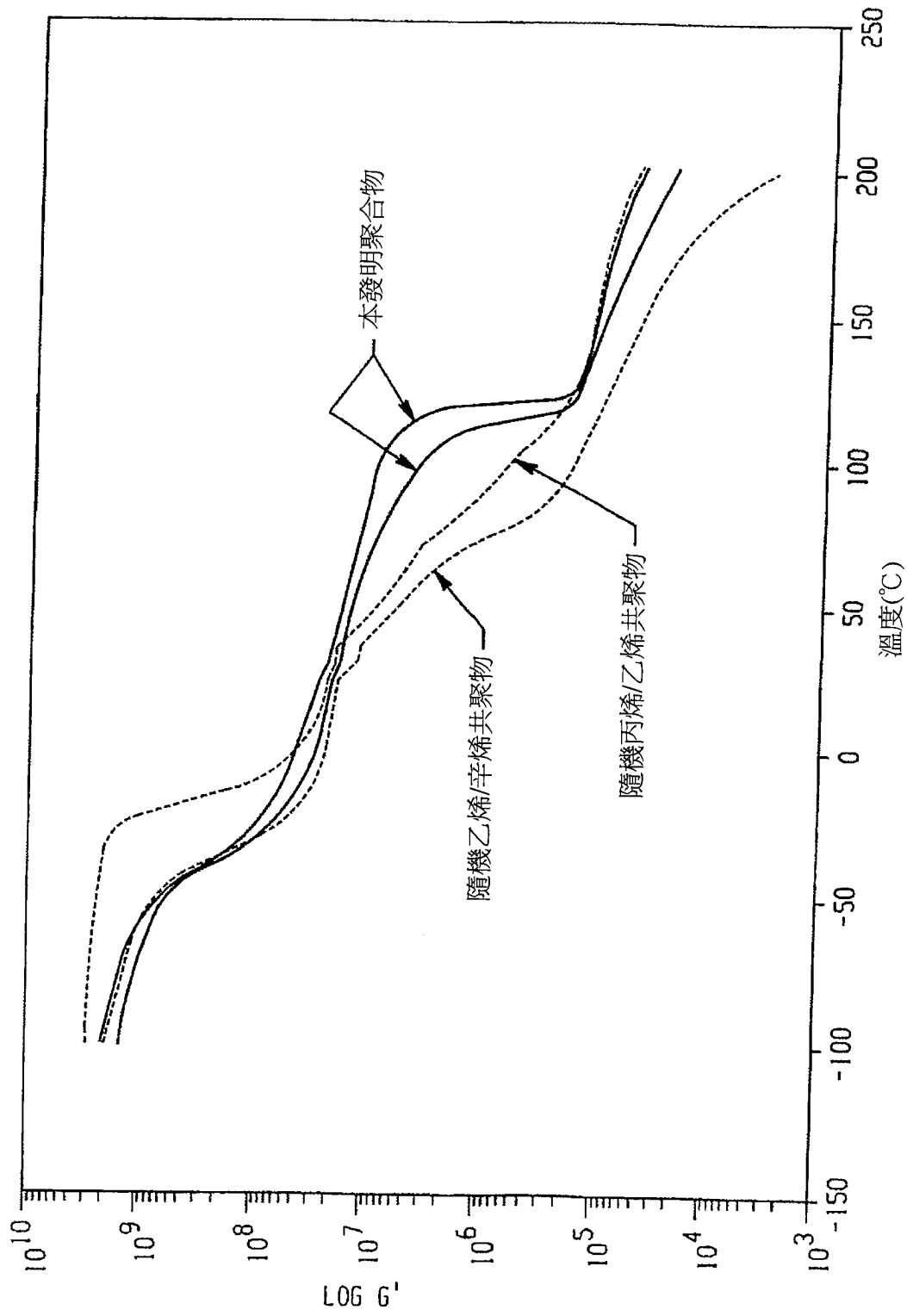


介於40和130°C之間TREF分率的
辛烯分子分率

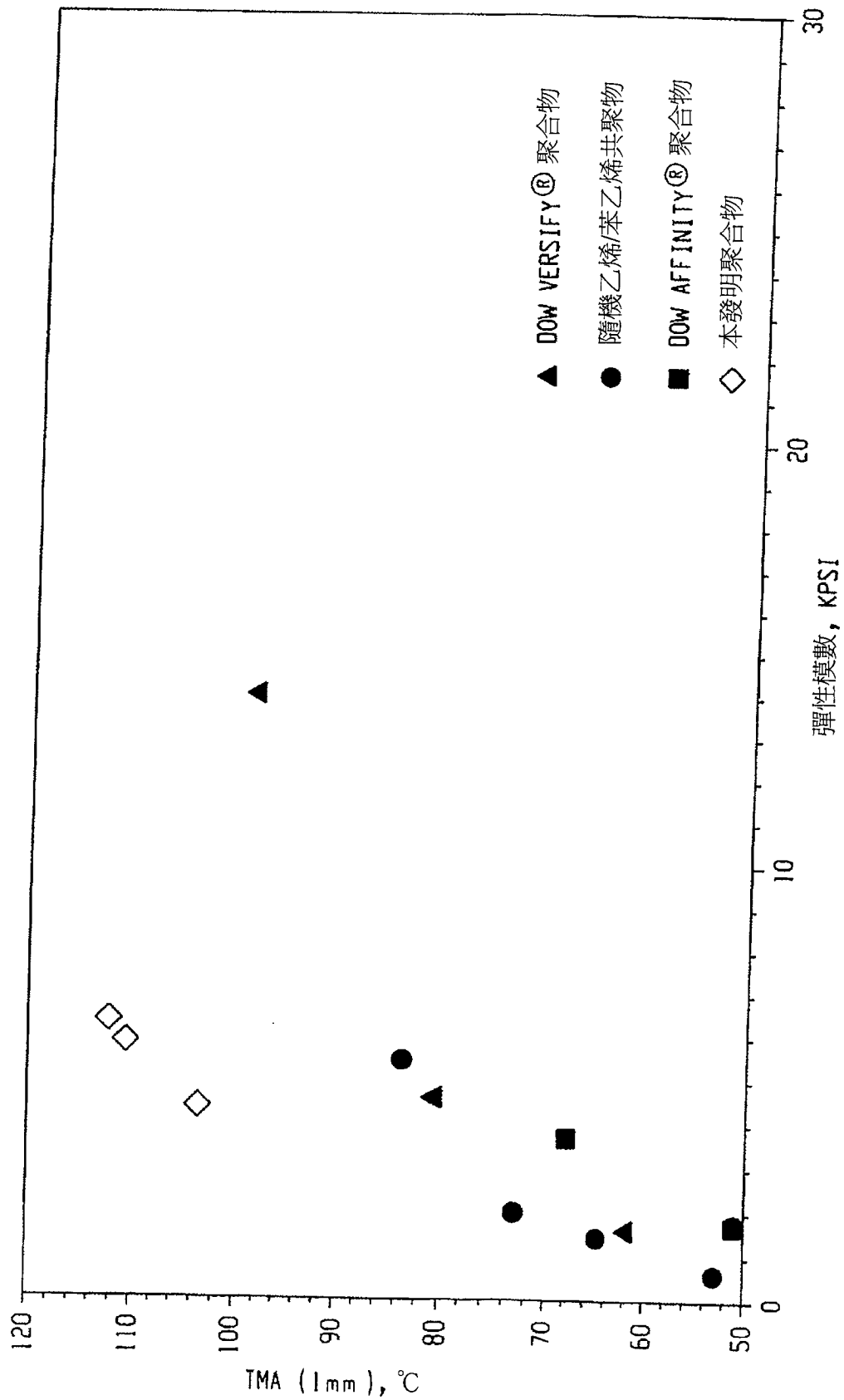
第4圖



第5圖

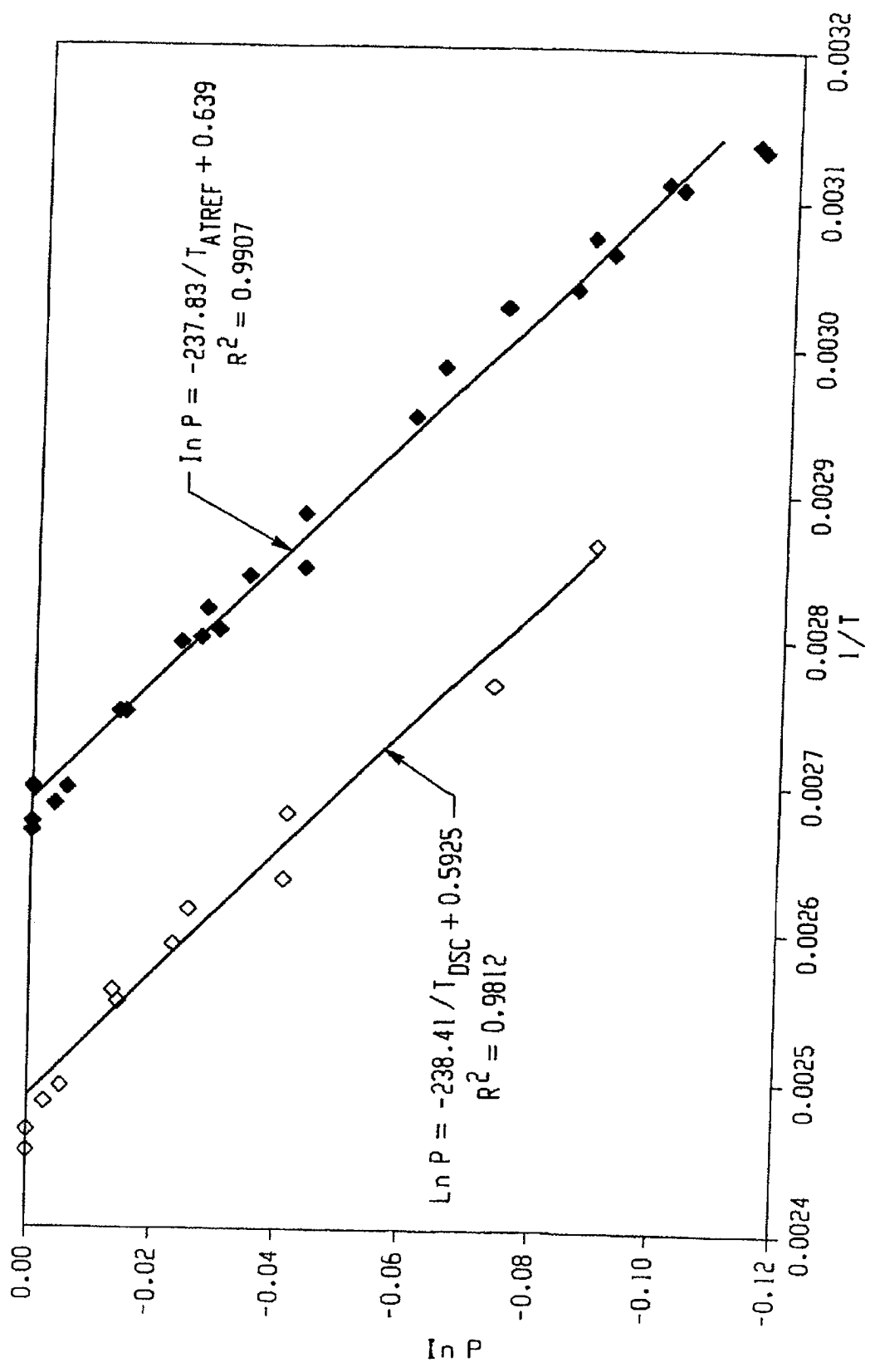


第6圖

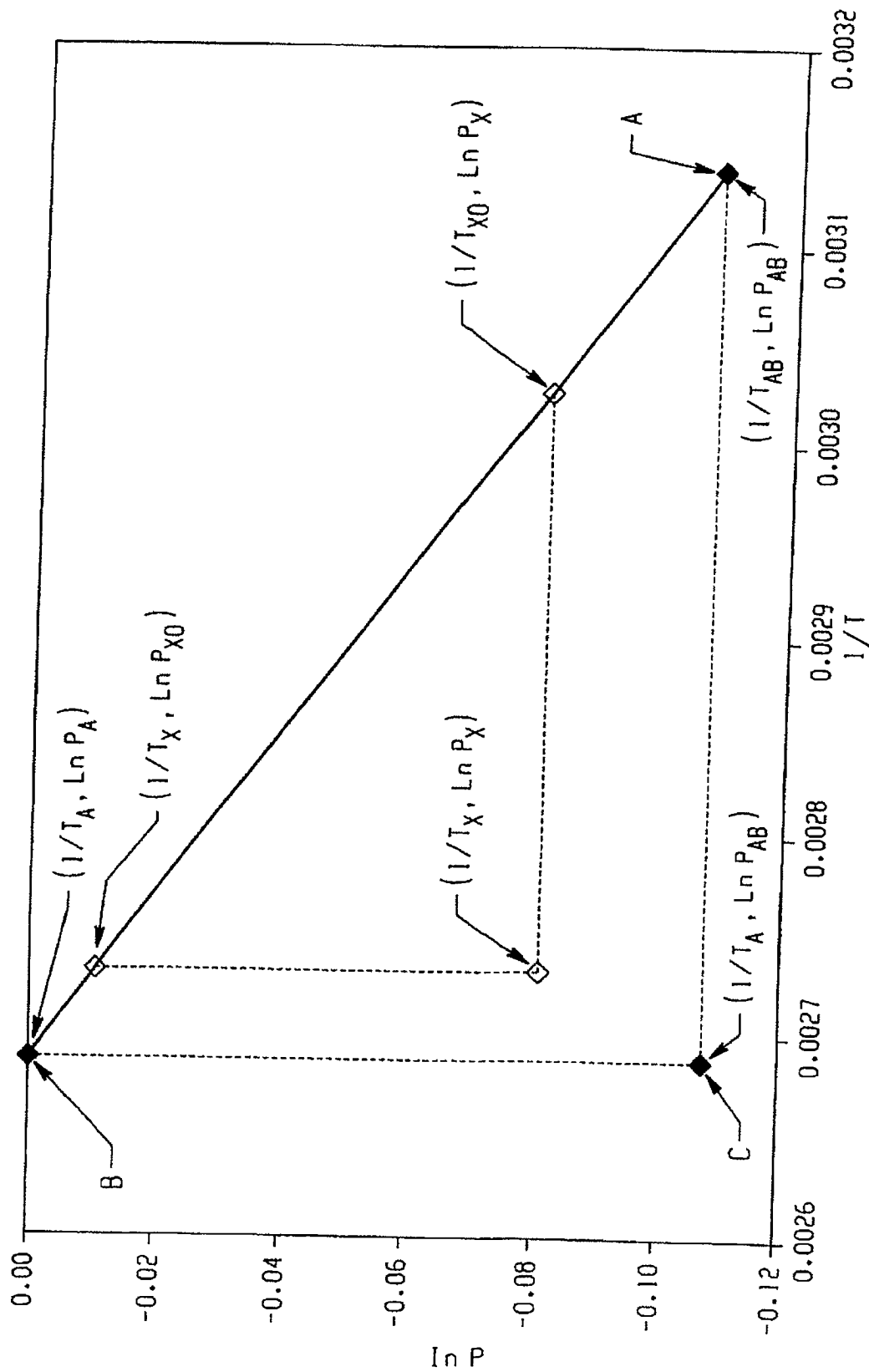


彈性模數, KPSI

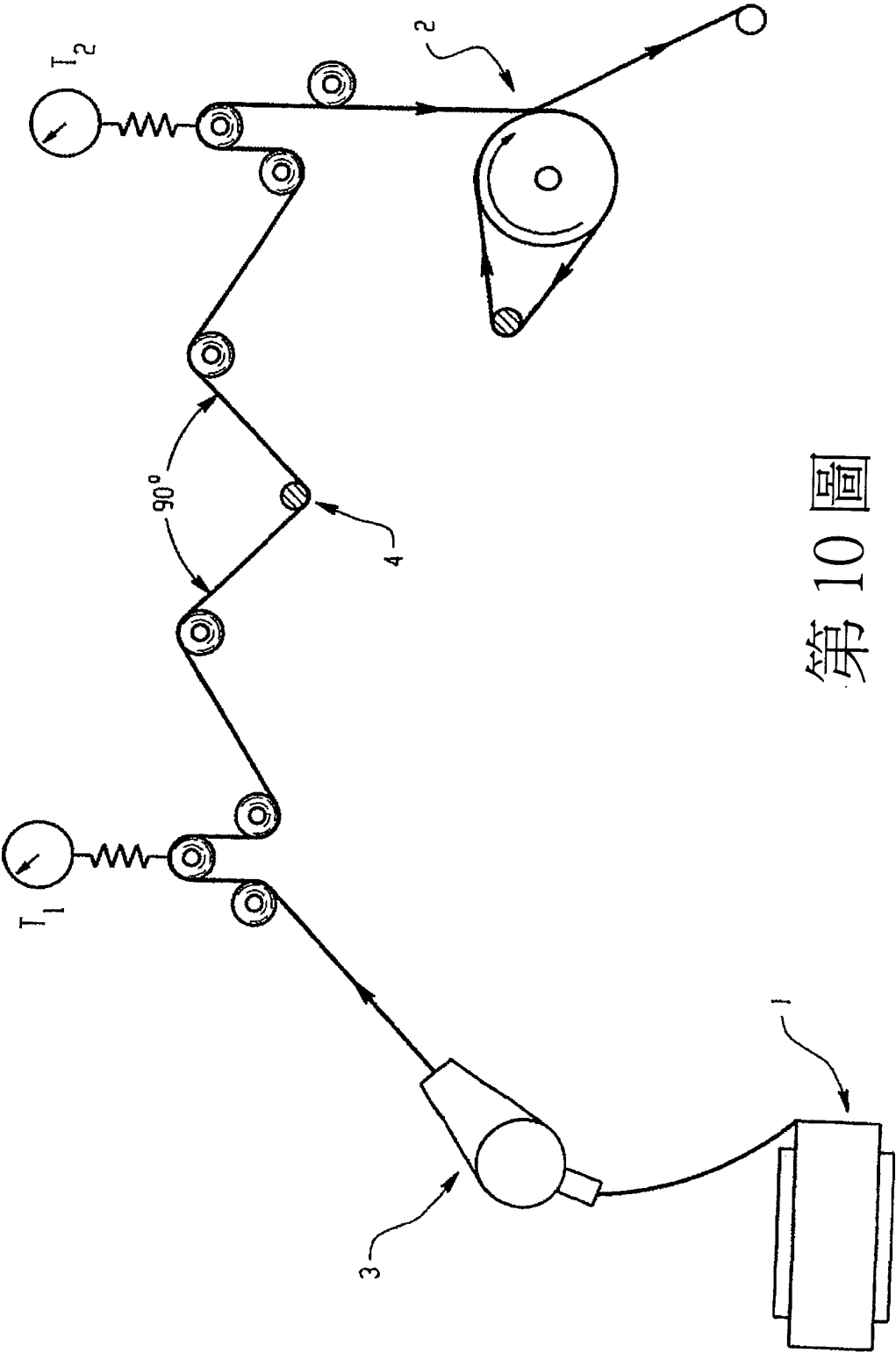
第7圖



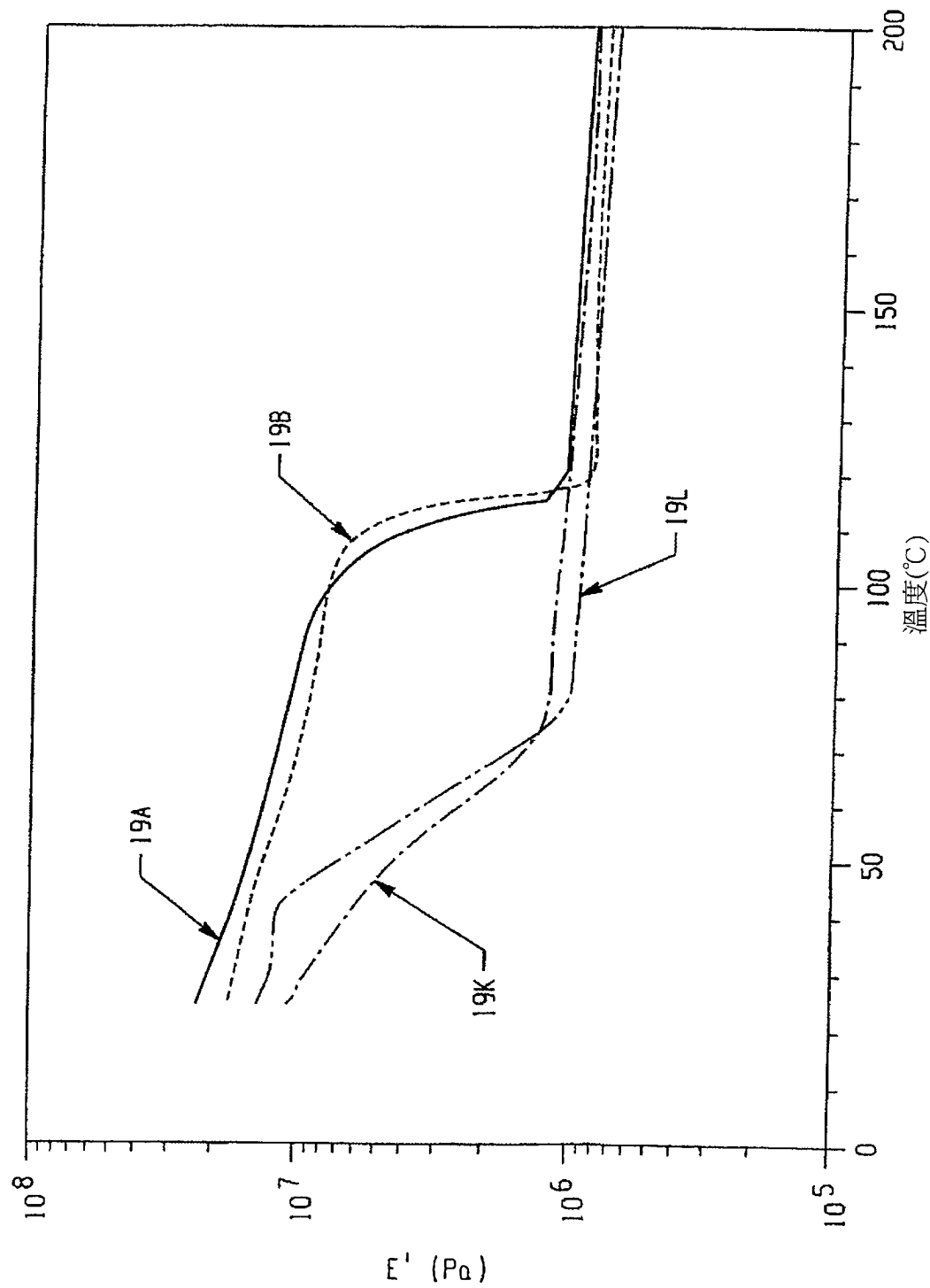
第8圖



第9圖

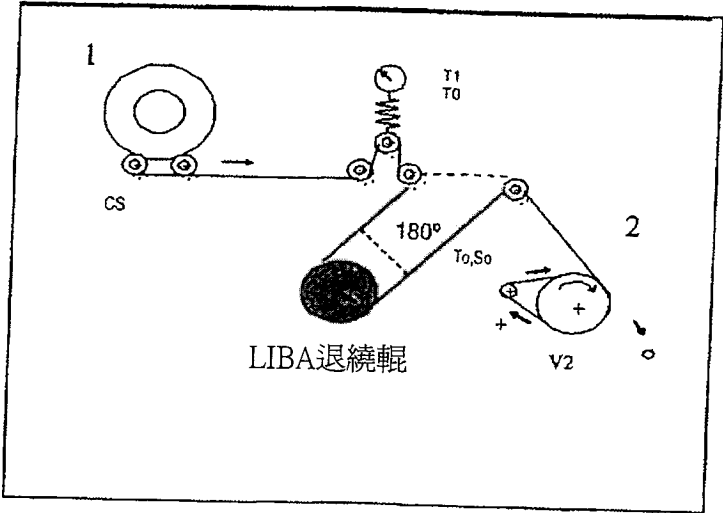


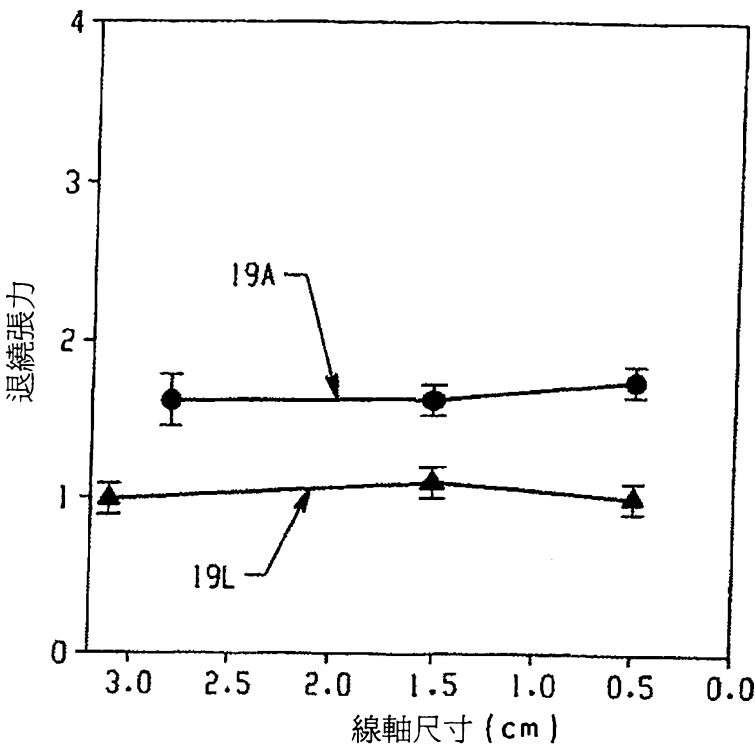
第10圖



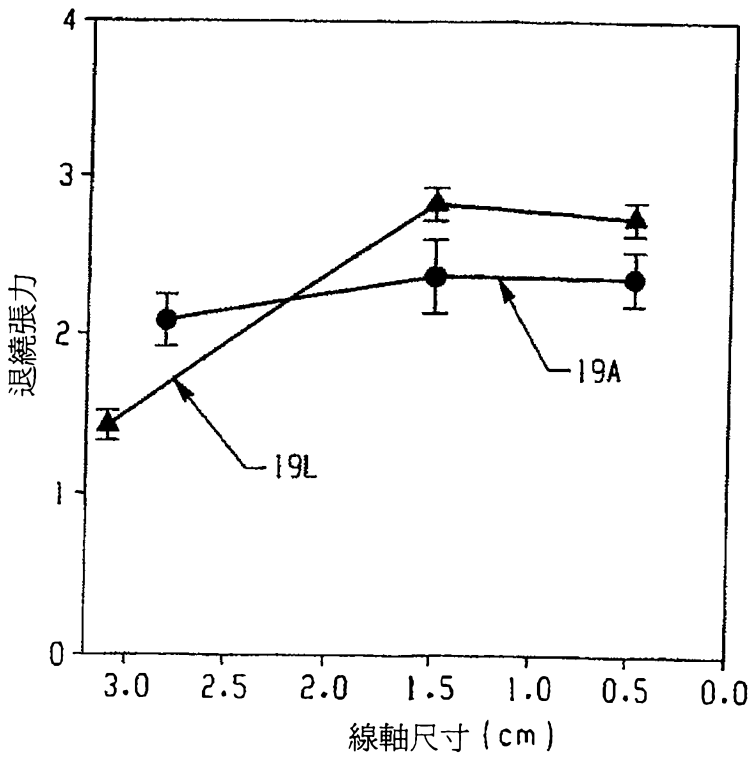
第11圖

第 12 圖

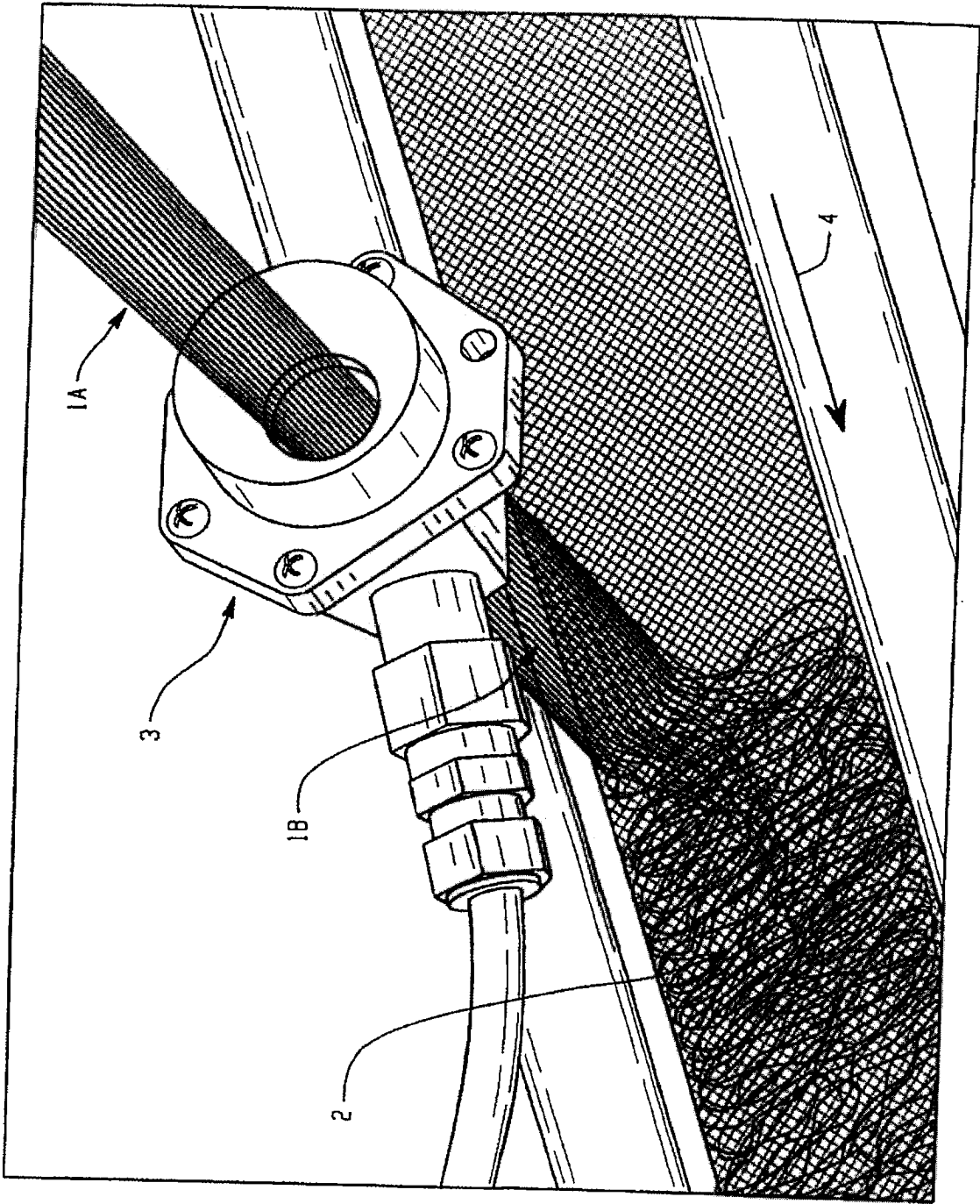




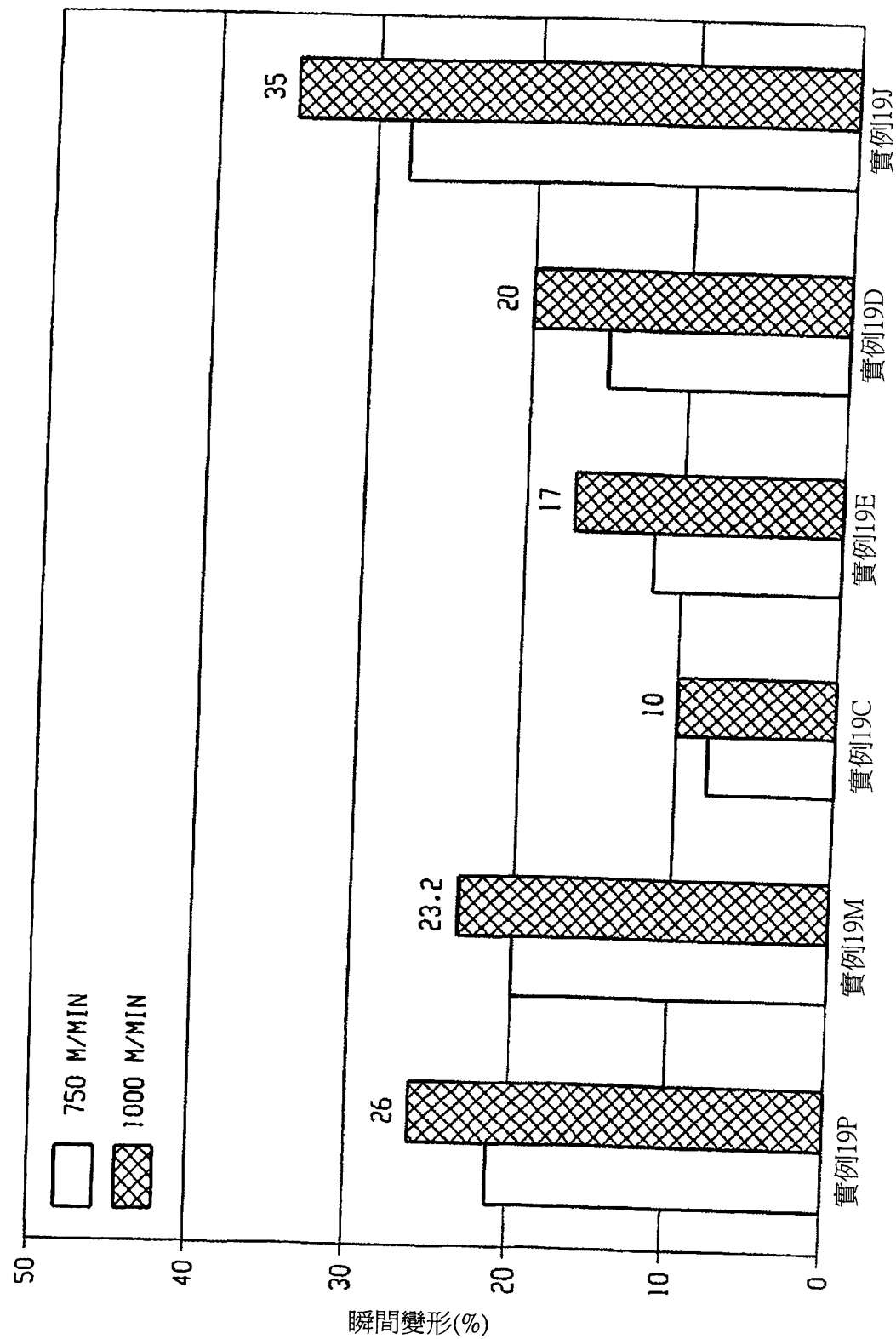
第 13a 圖



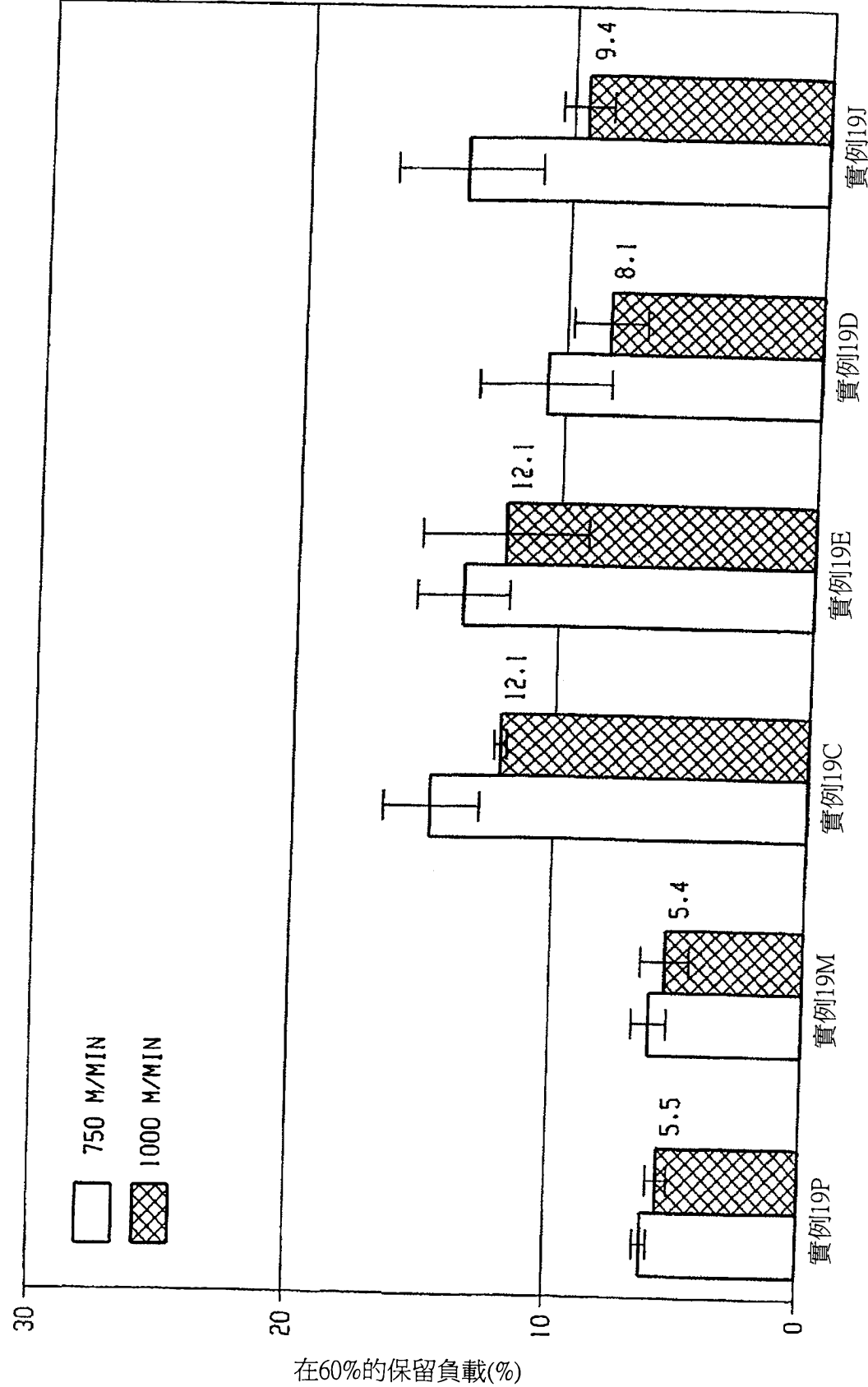
第 13b 圖



第14圖

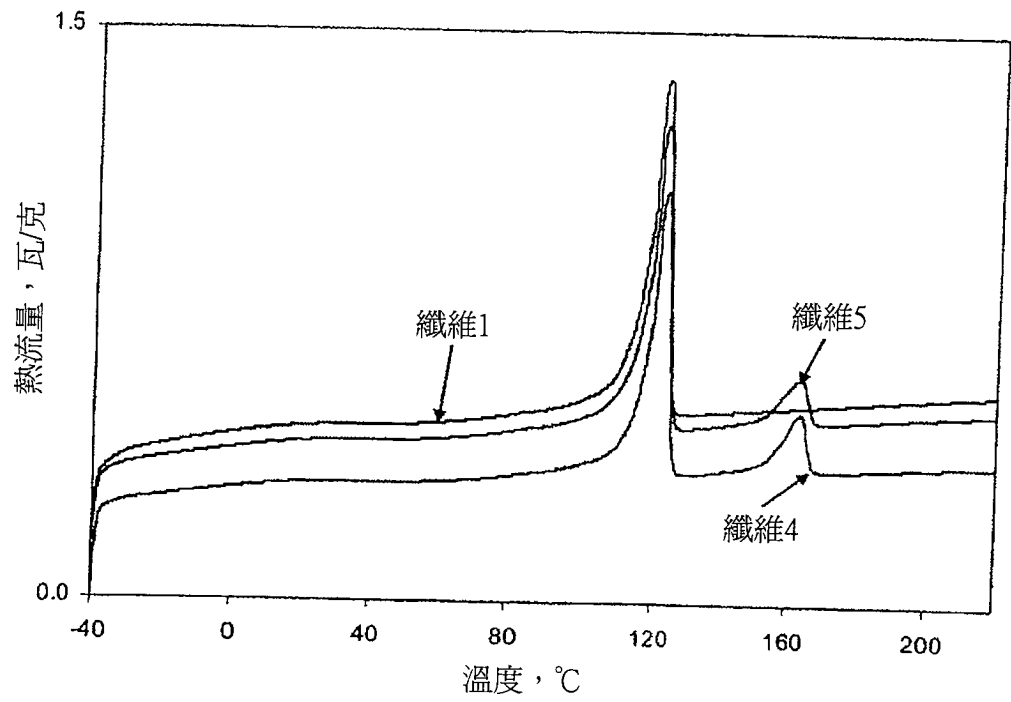


第16圖

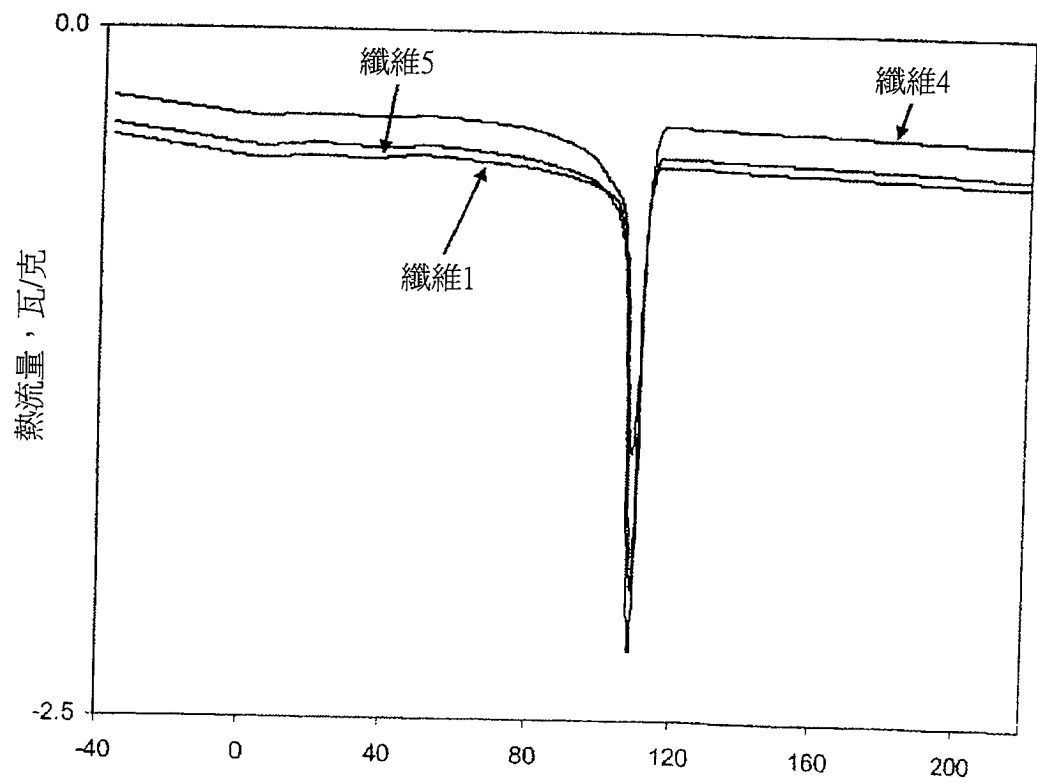


第17圖

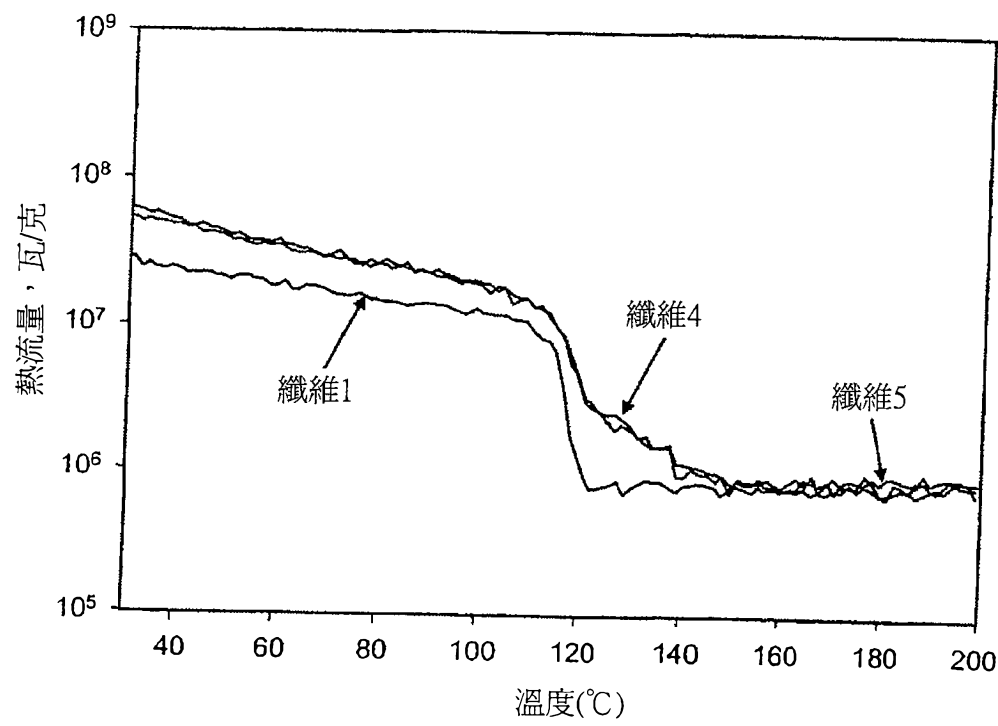
第 18 圖



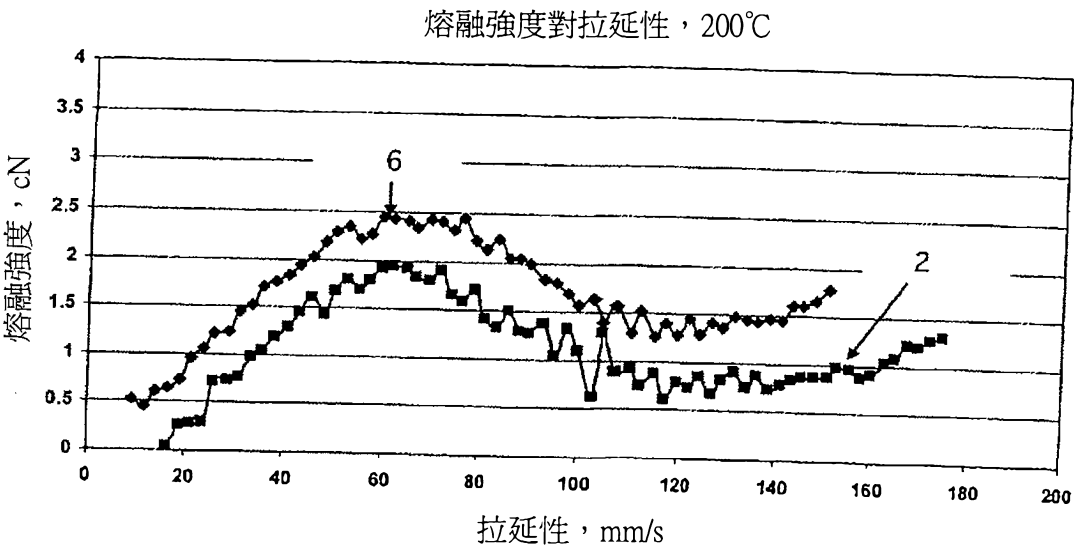
第 19 圖



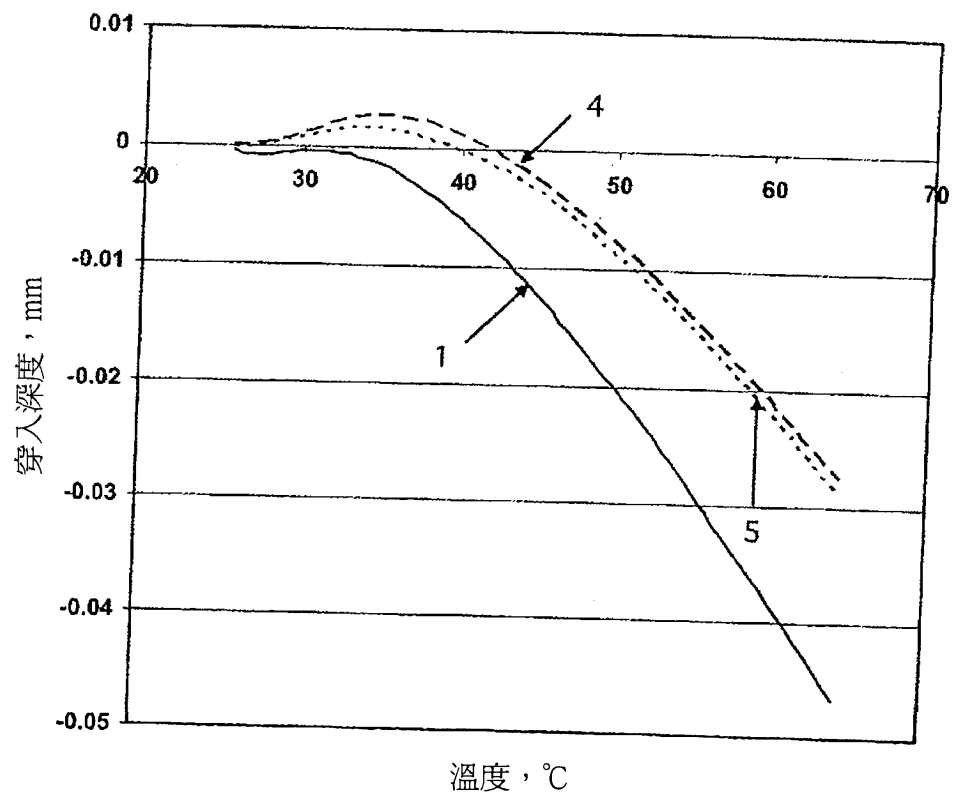
第 20 圖



第 29 圖



第 32 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：