

87年8月8日 修正

申請日期	84 年 12 月 12 日
案 號	84113241
類 別	W824/ai > 12/16

A4
C4

383313

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法、由彼所獲得之共聚物及該共聚物之用途
	英 文	Process for preparing ethylene-olefin-nonconjugated polyene random copolymer, copolymer obtained thereby, and uses of the copolymer
二、發明 人	姓 名	(1) 相根敏裕 (2) 筒井俊之 (3) 川崎雅昭
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井石油化學工業株式會社內 (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井石油化學工業株式會社內 (3) 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地三井石油化學工業株式會社內
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 三井化學股份有限公司 三井化學株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區霞が関三丁目二番五號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 佐藤彰夫

裝

訂

線

87年8月8日 修正

申請日期	84 年 12 月 12 日
案 號	84113241
類 別	W824/ai > 12/16

A4
C4

383313

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法、由彼所獲得之共聚物及該共聚物之用途
	英 文	Process for preparing ethylene-olefin-nonconjugated polyene random copolymer, copolymer obtained thereby, and uses of the copolymer
二、發明 人	姓 名	(1) 相根敏裕 (2) 筒井俊之 (3) 川崎雅昭
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井石油化學工業株式會社內 (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井石油化學工業株式會社內 (3) 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地三井石油化學工業株式會社內
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 三井化學股份有限公司 三井化學株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區霞が関三丁目二番五號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 佐藤彰夫

裝

訂

線

383313

申請日期	84 年 12 月 12 日
案 號	84113241
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人 創 作	姓 名	(4) 岡田圭司 (5) 仲濱秀齊 (6) 東條哲夫
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地 三井石油化学工業株式會社內
	住、居所	(5) 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地三井石油 化學工業株式會社內
		(6) 日本國千葉縣市原市千種海岸三番地三井石油 化學工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

日本
日本
日本

1994 年 12 月 20 日
1995 年 12 月 6 日
1995 年 3 月 17 日

316951/1994
318400/1995
59289/1995

☒無主張優先權
☒無主張優先權
☒無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(¹)

發明領域

本發明係關於一種製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法，且更特定地，關於一種製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法，藉此方法可在高產率及高的 α -烯烴轉化率下，得到一具有窄的組成分佈和優良低溫可撓性和耐熱老化性之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。本發明亦關於藉本發明所得共聚物。

本發明進一步關於此乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之用途。

發明之背景

乙烯- α -烯烴橡膠如乙烯-丙烯共聚物橡膠(EPM)(其乙烯和丙烯之無規共聚物)及乙烯-丙烯-二烯共聚物橡膠(EPDM)(其進一步含有亞乙基原冰片烯為二烯)，其分子結構在主鏈上不含有不飽和鍵，且在耐熱性及耐候性上優於一般用途之共軛二烯橡膠。因此，其已廣泛地作為汽車零件之材料，電線材料，建築和公共工程材料及工業用材料。

乙烯- α -烯烴橡膠通常在硫化後使用，且經硫化後之橡膠的性質依乙烯含量，分子量，碘值等而變化，以致在這些性質上有差異之各橡膠依其用途而合適地被使用。

例如，具有高乙烯含量之EPM或EPDM之使用使高耐熱性經硫化產物之獲得成為可能，或具低乙烯含量之EPM或EPDM的使用良好低溫可撓性之經硫化產物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

獲得成為可能。

然而，即使變化了乙烯含量值，分子量，碘值等，亦難以獲得在耐熱性和低溫可撓性上令人滿意之經硫化產物，該二性質對於由一般已知之EPM或EPDM製之橡膠振動絕緣體是需要的。

因此，現在想要在上述問題上有改良且在耐熱性和低溫可撓性上優越的乙烯- α -烯烴-非共軛多烯共聚物和其經硫化產物之出現。

雖然此種共聚物，特別是乙烯- α -烯烴(C₄以上)-非共軛多烯共聚物之出現是需要的，此種共聚物迄今尚未存在。

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物(EPDM)普通藉釩型觸媒之使用而製備。然而，難以藉一般已知之釩觸媒而工業化地製備乙烯-C₄以上 α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物，因為若乙烯，4個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯如亞乙基原冰片烯(有時在下文稱為“ENB”)或7-甲基-1,6-辛二烯(有時在下文稱為“MOD”)，在釩觸媒存在下共聚合，分子量不提升且，與製備EPDM之情況相比，聚合活性顯著地降低。

在乙烯、 α -烯烴如丙烯和ENB或MOD，於已知為供聚乙烯或聚丙烯製備用之觸媒的固態鈦觸媒的存在下被共聚合的例子中，所得共聚物具有寬的組成分佈且顯出差的硫化性。並且，在溶液聚合方法中，高乙烯含量之成份被沈澱，且因此其變得難以在均勻溶液態中進行聚合作

五、發明說明(3)

用。

日本專利公開公報第 5 1 5 1 2 / 1 9 9 0 揭示：一種不飽和乙烯- α -烯烴無規共聚物，其異於一般之不飽和乙烯- α -烯烴無規共聚物，可受到高速硫化作用；且日本專利公開公報第 6 4 1 1 1 / 1 9 9 0 揭示：一種使用一種包括鈦、鋯或鉛之二茂金屬及鋁氧烷之觸媒，藉淤漿聚合而製備低結晶度及高分子量之 EPDM 的方法。

然而，在任一公報中，皆未描述：藉乙烯，4 個碳原子以上之 α -烯烴和高活性之非共軛多烯的共聚合，以製備具有窄的組成分佈及優良之機械性，低溫可撓性及耐熱老化性之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

再者，在使用普通已知之觸媒，以共聚合乙烯，3 個碳以上之 α -烯烴和非共軛多烯之情況下，有下述問題：難以獲得含有高含量 3 個碳原子以上之 α -烯烴的乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物，因為 3 個碳原子以上之 α -烯烴的反應比（轉化比）低於乙烯。

因此，現在需要一製備乙烯- C_3 以上 α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法，其中乙烯，3 個碳原子以上之烯烴及非共軛多烯可以在高活性，及高的 α -烯烴轉化比情況下共聚合，且可得到一具有窄的組成分佈，高分子量及優良之低溫可撓性及耐熱老化性之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

發明目的

五、發明說明(4)

在上述狀況下，本發明已完成且本發明之一目的是要提供一種製備具高分子量之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物的方法，其中乙烯，3個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯可在高活性，高的 α -烯烴轉化比，和優良無規度之情況下被共聚合。

本發明之另一目的是要提供一種藉該方法所得之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物，其具有窄的組成分佈及優良之機械強度，低溫可撓性和耐熱老化性。

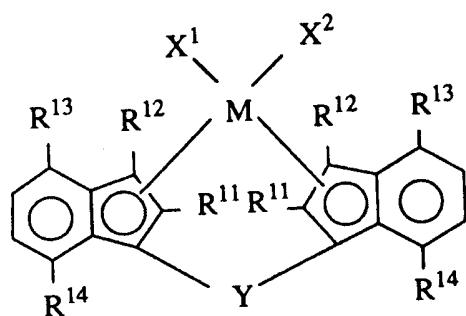
本發明進一步目的是要提供此乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之用途，特別是要提供一種含此共聚物之可硫化橡膠組成物，其不僅有優良之機械性，耐候性和耐臭氧性，更具有優良之耐低溫性（低溫可撓性）和耐熱性。

發明摘述

依本發明之製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法是一種製備以下敘之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物的方法，包括在一含有以下式(I)或(I I)之二茂金屬化合物之二茂金屬觸媒存在下，無規共聚物(a)乙烯，(b)3個碳原子以上之 α -烯烴和(c)非共軛多烯。

在本發明中所用之二茂金屬化合物由以下式(I)或(I I)所示：

五、發明說明 (5)



(I)

其中 M 是周期表第 I V B 族過渡性金屬，

R^{11} 和 R^{12} 相同或互異，各為氫，鹵原子， C_{1-20} 烴基， C_{1-20} 鹵化烴基，含矽基團，含氧基團，含硫基團，含氮基團或磷基團，

R^{13} 是 C_{1-20} 烷基，

R^{14} 是 C_{1-20} 烷基，

X^1 和 X^2 相同或不同，各為氫，鹵原子， C_{1-20} 烴基， C_{1-20} 鹵化烴，含矽基團，含氧基團或含硫基團，且

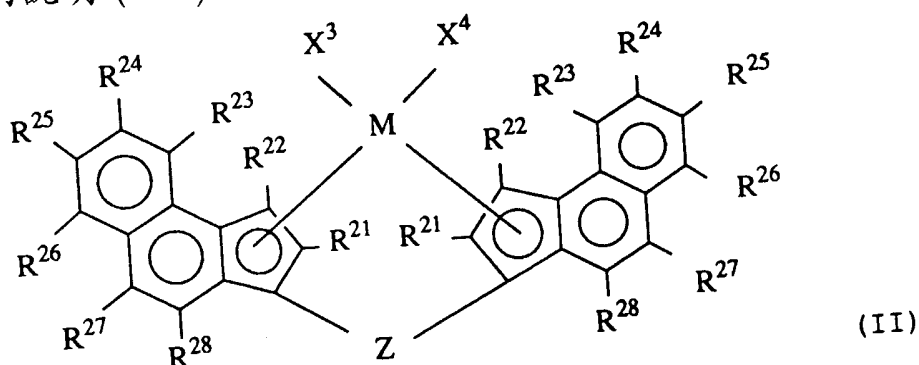
Y 是 C_{1-20} 二價烴基， C_{1-20} 二價鹵化烴，二價含矽基團，二價含鋅基團，二價含錫基團， $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， $-NR^{15}$ ， $-P(R^{15})-$ ， $-P(O)(R^{15})-$ ， $-BR^{15}-$ 或 $ArR^{15}-$ (R^{15} 是氫，鹵原子， C_{1-20} 烴基或 C_{1-20} 鹵化烴基)；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)



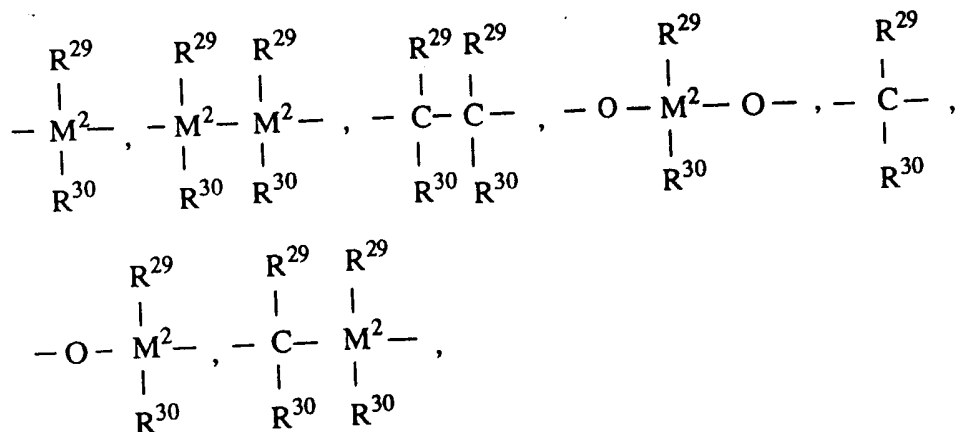
其中 M 是周期表 I V B 過渡性金屬，

X^3 和 X^4 可相同或不同，各為氫， C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基， C_{6-10} 芳基， C_{6-10} 芳氧基， C_{2-10} 烯基， C_{7-40} 芳烷基， C_{7-40} 烷芳基， C_{8-40} 芳烯基，OH 基或鹵原子；

多個 R^{21} 可相同或不同，各為氫，鹵原子，可被鹵化之 C_{1-10} 烷基， C_{6-10} 芳基， $-NR_2-$ ， $-SR$ ， $-OSiR_3$ ， $-SiR_3$ 或 $-PR_2$ (R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基)，

R^{22} 至 R^{28} 各相同於 R^{21} 或鄰近之 R^{22} 至 R^{28} 之二者可與所結合之原子一同形成芳族或脂環；且

Z 是



(R^{29} 和 R^{30} 可相同或不同，各為氫，鹵原子， C_{1-10} 烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

基， C_{1-10} 氟烷基， C_{6-10} 芳基， C_{6-10} 氟芳基， C_{1-10} 烷氧基， C_{2-10} 烯基， C_{7-40} 芳烷基， C_{8-40} 芳烯基或 C_{7-40} 烷芳基，或 R^{29} 和 R^{30} 與所結合之原子一同形成一環，且 M^2 是矽，鋳或錫)。

藉本發明方法所得乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物，較好具有以下性質：

(i) 該共聚物含有莫耳比為 $40/60$ 至 $95/5$ 之衍生自乙烯(a)之單元和衍生自3個碳原子以上之 α -烯烴[(a)/(b)]，

(ii) 碘值在1至50之範圍間，

(iii) 如在 135°C 之十氫化萘中所測得者，特性粘度是在 0.1 至 8.0 dl/g 之範圍內，

(iv) ^{13}C -NMR 光譜中， $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度比 $D(T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha})$ 不大於 0.5 ，

(V) 如 ^{13}C -NMR 光譜和下式所測定者，B 值是在 1.00 至 1.50 範圍內，

$$B \text{ 值} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

其中 $[P_E]$ 是在無規共聚物中衍生自乙烯(a)之單元的莫耳分率， $[P_O]$ 是在無規共聚物中衍生自 α -烯烴(b)之單元的莫耳分率，且 $[P_{OE}]$ 是 α -烯烴-乙烯敘列的數目對在無規共聚物中所有二價敘列的數目的比例，

五、發明說明(8)

(v i) 如 D S C 所測量者，玻璃轉化溫度不高於 -50°C ，且

(v i) 以上定義之無規共聚物之特性粘度 (η) 對一線性乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物 (其具有與此乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物相同之重量平均分子量 (藉光散射方法) 且具有 70 mol % 之乙烯含量) 之特性粘度 (η)_{blank} 之比 $g\eta = (\eta) / (\eta)_{\text{blank}}$ 是大於 0.9。

供形成乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之 α -烯烴 (b) 較佳是 C_{4-10} α -烯烴。

依本發明之可硬化橡膠組成物含有上述乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

本發明之可硬化橡膠組成物進一步可含有其它非乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之成份。例如，以 100 重量份之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物計，此橡膠組成物可含有一強化劑和 / 或無機填料，其量為 10 至 200 重量份，及一軟化劑，其量為 10 至 200 重量份。

依本發明之經硫化的橡膠是由上述橡膠組成物得。

圖之簡述

圖 1 是一說明性概略圖，顯示製備 I V B 族過渡性金屬化合物觸媒之方法，該觸媒用於製備依本發明之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法。

五、發明說明(9)

發明之詳細描述

在依本發明之製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法中，(a) 乙烯，(b) 3 個碳原子以上之 α -烯烴和(c) 非共軛多烯在後述之特定二茂金屬觸媒存在下被共聚合，以製備一具有下述性質之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

首先，詳述藉本發明所製備之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物(有時稱為“無規共聚物”)由(a) 乙烯，(b) 3 個碳原子以上之 α -烯烴和(c) 一特定非共軛多烯。

3 個碳原子以上之 α -烯烴特定地是 C_{3-20} α -烯烴。 C_{3-20} α -烯烴之實例包括丙烯，1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯及1-廿碳烯。這些 α -烯烴可結合使用。

在這些中，較佳者為 C_{4-10} α -烯烴，且特佳者為 1

五、發明說明 (¹⁰)

— 丁烯、1—己烯及1—辛烯。

非共軛多烯 (c) 之實例包括：

脂族多烯，如 1，4—己二烯、1，5—己二烯、1，6—庚二烯、1，6—辛二烯、1，7—辛二烯、1，8—壬二烯、1，9—癸二烯、1，13—十四碳二烯、1，5，9—癸三烯、3—甲基—1，4—己二烯、4—甲基—1，4—己二烯、5—甲基—1，4—己二烯、4—乙基—1，4—己二烯、3—甲基—1，5—己二烯、3，3—二甲基—1，4—己二烯、3，4—二甲基—1，5—己二烯、5—甲基—1，4—庚二烯、5—乙基—1，4—庚二烯、5—甲基—1，5—庚二烯、6—甲基—1，5—庚二烯、5—乙基—1，5—庚二烯、3—甲基—1，6—庚二烯、4—甲基—1，6—庚二烯、4，4—二甲基—1，6—庚二烯、4—乙基—1，6—庚二烯、4—甲基—1，4—辛二烯、5—甲基—1，4—辛二烯、4—乙基—1，4—辛二烯、5—乙基—1，4—辛二烯、5—甲基—1，5—辛二烯、6—甲基—1，5—辛二烯、5—乙基—1，5—辛二烯、6—乙基—1，5—辛二烯、6—甲基—1，6—辛二烯、7—甲基—1，6—辛二烯、6—乙基—1，6—辛二烯、6—丙基—1，6—辛二烯、6—丁基—1，6—辛二烯、4—甲基—1，4—壬二烯、5—甲基—1，4—壬二烯、4—乙基—1，4—壬二烯、6—甲基—1，5—壬二烯、5—乙基—1，5—壬二烯、6—乙基—1，5—壬二烯、6—

五、發明說明(11)

甲基-1, 6-壬二烯、7-甲基-1, 6-壬二烯、6-乙基-1, 6-壬二烯、7-乙基-1, 6-壬二烯、7-甲基-1, 7-壬二烯、8-甲基-1, 7-壬二烯、7-乙基-1, 7-壬二烯、5-甲基-1, 4-癸二烯、5-乙基-1, 4-癸二烯、5-甲基-1, 5-癸二烯、6-甲基-1, 5-癸二烯、5-乙基-1, 5-癸二烯、6-乙基-1, 5-癸二烯、6-甲基-1, 6-癸二烯、6-乙基-1, 6-癸二烯、7-甲基-1, 6-癸二烯、7-乙基-1, 6-癸二烯、7-甲基-1, 7-癸二烯、8-甲基-1, 7-癸二烯、7-乙基-1, 7-癸二烯、8-乙基-1, 7-癸二烯、8-甲基-1, 8-癸二烯、9-甲基-1, 8-癸二烯、8-乙基-1, 8-癸二烯、6-甲基-1, 6-十一碳二烯和9-甲基-1, 8-十一碳二烯；

脂環多烯如乙烯基環己烯、乙烯基原冰片烯、5-亞乙基-2-原冰片烯、二環戊二烯、環辛二烯、2, 5-原冰片二烯、1, 4-二乙烯基環己烷、1, 3-二乙烯基環己烷、1, 3-二乙烯基環戊烷、1, 5-二乙烯基環辛烷、1-烯丙基-4-乙烯基環辛烷、1, 5-二烯丙基環辛烷、1-烯丙基-4-異丙烯基環己烷、1-異丙烯基-4-乙烯基環己烷及1-異丙烯基-3-乙烯基環戊烷；

芳族多烯如二乙烯基苯和乙烯基異丙烯基苯。

這些非共軛多烯可二或多種結合使用。

五、發明說明 (¹²)

在這些中，具有 7 個碳原子以上之非共軛多烯如 7 - 甲基 - 1, 6 - 辛二烯 (MOD)、5 - 亞乙基 - 2 - 原冰片烯 (ENB) 和二環戊二烯 (DCPD) 較佳被用於本發明中。

(i) (a) 乙烯成份對 (b) α - 烯烴成份之比 [(a) / (b)]

本發明所提供之乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物含有衍生自乙烯 (a) 之單元和衍生自 3 個碳原子以上之 α - 烯烴 (b) 之單元 (有時在下文中僅簡稱為 ' α - 烯烴 (b)')，其莫耳比為 40 / 60 至 95 / 5 [(a) / (b)]，較佳 55 / 45 至 90 / 10。

當此無規共聚物與共軛二烯橡膠一同使用以成為一摻合物時，(a) / (b) 莫耳比較佳在 65 / 35 至 80 / 20 範圍內。由此比例之無規共聚物 and 此共軛二烯橡膠，可得到具有高的機械強度和甚至顯現在低溫下之橡膠特性的橡膠組成物。

(ii) 碘值

乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之碘值，即非共軛多烯成份之量的一指數，是在 1 至 50，較佳 5 至 40 之範圍內。

(iii) 特性粘度 (η)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (¹³)

如在 135 °C 之十氫化萘中所測，乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之特性粘度 (η) 是在 0.1 至 8.0 d l / g，較佳 0.2 d l / g 至 6 d l / g 範圍內。

當此無規共聚物與共軛二烯橡膠一同使用以成爲一摻合物時，特性粘度 (η) 特別佳是 0.3 d l / g 至 5 d l / g。具有此範圍之特性黏度的無規共聚物在與共軛二烯橡膠上之摻合性 (相容性) 是優良的，且由此無規共聚物和共軛二烯橡膠，可以得到一可硫化橡膠組成物，其不僅有優良之機械強度，亦有優良之耐熱性和耐候性。

(i v) $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$

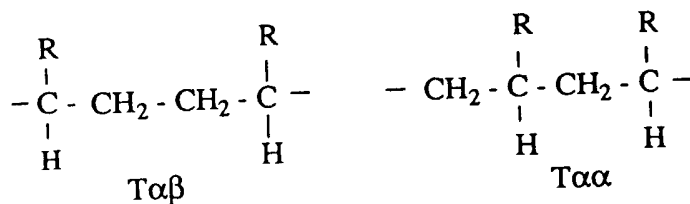
在 ¹³C - N M R 光譜中，乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之 $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度 (面積) 比 D ($T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$) 不大於 0.5。無規共聚物之強度比 D 依 α -烯烴 (b) (其用以構成無規共聚物) 之種類而變化，但其較佳不大於 0.1。更佳不大於 0.05。

在 ¹³C - N M R 光譜中之 $T_{\alpha\beta}$ 及 $T_{\alpha\alpha}$ 各爲衍生自 3 個碳原子以上之 α -烯烴的單元中 C H₂ 峰之強度，且其意謂：在相對於三級碳之不同位置上，二種類之 C H₂，如以下所示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (¹⁴)

無規共聚物之強度比 D 可依以下方式測定。

使用樣品之六氯丁二烯 / d₆-苯 (2 / 1 , 按體積計) 之混合溶液 (濃度 : 5 w t %) , 在 25 °C 及 67 . 8 m H z 下 , 以 d₆-苯 (128 p p m) 為基礎 , 藉 N M R 測量裝置 (如 J E O L - G X 270 ; 由 Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd) 來測量無規共聚物之 ¹³C - N M R 光譜。

由此測量之 ¹³C - N M R 光譜基本上依 Lindemann Adams (Analysis Chemistry 43, p 1,245 (1971)) 及 J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989)) 之建議來分析。

強度比 D 現在更加詳細地 , 藉參考乙烯 - 1 - 丁烯 - 7 - 甲基 - 1 , 6 - 辛二烯無規共聚物而描述。

在乙烯 - 1 - 丁烯 - 7 - 甲基 - 1 , 6 - 辛二烯無規共聚物之 ¹³C - N M R 光譜中 , 在 39 至 40 p p m 所出現的峰定為 T α α , 且在 31 至 32 p p m 出現的峰定為 T α β 。

強度比 D 計算成這些峰面積之積分值間的比。

由此獲得之強度比 D 被認為是 : 在 1 , 2 - 插入反應後、1 - 丁烯之 2 , 1 - 插入反應發生的比例的指數或在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

2, 1 - 插入反應後、1, 2 - 插入反應發生的比例的指數。因此，隨著強度比 D 之增大， α - 烯烴 (1 - 丁烯) 之鍵結指導變得更不規則。相反地，隨著 D 值之變小， α - 烯烴 (1 - 丁烯) 之鍵結指導變得更規則。當規則度是高的時，分子鏈易於被集合且無規共聚物易於具有高强度，且在本發明中是較佳的。

在本發明中，具有不大於 0.5 之強度比 D 的無規共聚物藉著使用一如下述之含 I V B 族二茂金屬化合物的觸媒以共聚合乙烯，3 個碳原子以上之 α - 烯烴和非共軛多烯而得到。然而，即使乙烯，1 - 丁烯和 7 - 甲基 - 1, 6 - 辛二烯在 V B 族二茂金屬 (如鈱) 觸媒之存在下被共聚合，仍無法得到一具有不大於 0.5 之強度比 D 的乙烯 - 1 - 丁烯 - 7 - 甲基 - 1, 6 - 辛二烯共聚物。相同情形可應用在其它非 1 - 丁烯之 α - 烯烴上。

(v) B 值

如 ^{13}C - NMR 光譜和下式所測定的，乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之 B 值是在 1.00 至 1.50，較佳 1.02 至 1.50 更佳 1.02 至 1.45，特佳 1.02 至 1.40 之範圍內。

$$B \text{ 值} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

其中 $[P_E]$ 是無規共聚物中衍生自乙烯 (a) 之單

五、發明說明 (16)

元， $[P_o]$ 是無規共聚物中衍生自 α -烯烴 (b) 之單元，且 $[P_{oe}]$ 是 α -烯烴-乙烯敘列數目對無規共聚物中所有二價敘述數目之比例。

此 B 值是無規共聚物中乙烯 (a) 及 α -烯烴 (b) 分佈態的指數，且其可基於 J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)) 和 J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)) 之報告而測定。

隨著 B 值之增大，乙烯 (a) 或 α -烯烴 (b) 之嵌段狀敘列變得更短，且此意味二乙烯和 α -烯烴之敘列分佈是均勻的且無規共聚物之組成分佈是窄的。隨著 B 值之變小 (特別是小於 1)，無規共聚物之組成分佈加寬，且此無規共聚物當硫化時，不足以顯出其性質，如強度，而異於窄組成分佈之無規共聚物。

在本發明中，具有 1.00 至 1.50 之 B 值的無規共聚物藉著使用如後述之 I V B 族二茂金屬化合物觸媒以共聚合乙烯，3 個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯而得到。然而，即使乙烯，3 個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯，非二茂金屬型鈦觸媒存在下被共聚合，亦無法得到一具有上述範圍之 B 值的乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

(v i) 玻璃轉化溫度 T_g

如 D S C 所測量的，乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之玻璃轉化溫度 T_g 不高於 -50°C 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明¹⁷)

由一具有不高於 -50°C 之玻璃轉化溫度 T_g 的無規共聚物，可以得到具有良好低溫可撓性的可硫化橡膠組成物。

藉本發明所提供之無規共聚物，如乙烯，1-丁烯和亞乙基原冰片烯 (ENB) 之無規共聚物具有之玻璃轉化溫度 T_g 比乙烯-丙烯-ENB 無規共聚物 (EPDM) (其具有與前述無規共聚物相同之乙烯， α -烯烴和多烯單體比) 者低約 5 至 10°C ，且此無規共聚物顯出優良之低溫性質。

(v i i) $g \eta^*$ 值

$g \eta^*$ 值定義為以上測量之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之特性粘度 (η) 對線性乙烯-丙烯共聚物 (其具有與乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物相同之重量平均分子量 (藉光散射法) 且具有 70 mol % 之乙烯含量) 之特性粘度 (η)_{blank} 之比 ($g \eta^* = (\eta)_{\text{blank}}$)。

特定地，(η)_{blank} 藉以下方式測定：將由光散射法所測量之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之重量平均分子量 M_w 換成粘度平均分子量 M_v ，而後將所得之 M_v 引入下式 (1) 中。

$$(\eta)_{\text{blank}} = 7.2 \times 10^{-4} M_v^{0.667} \quad (1)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (¹⁸)

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之 $g \eta'$ 值較佳超過 0.9。

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物可用極性單體來修飾，且經修飾之產物稍後將詳加描述。

乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之製備

在本發明中，上述特定之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物藉著在一特定之二茂金屬觸媒存在下，無規共聚合 (a) 乙烯 (b) 3 個碳原子以上之 α -烯烴及 (c) 非共軛多烯而得到。

在本發明中所用之二茂金屬觸媒含有下述之特定二茂金屬化合物 (A)。

除了二茂金屬觸媒含有二茂金屬化合物 (A) 之外，本發明中所用之二茂金屬觸媒並不特別限制。例如，二茂金屬觸媒可以由 (A) 二茂金屬化合物和 (B) 有機鋁氧化合物和 / 或 (C) 一種與二茂金屬化合物 (A) 反應以形成一離子對之化合物而形成，或此觸媒可以由成份 (A)，成份 (B) 和 / 或成份 (C) 及 (D) 有機鋁化合物而形成。

這些成份將在以下詳細描述。

圖 1 顯示一製備本發明中所用之二茂金屬觸媒之方法一實例的各步驟及一製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法的一實例的各步驟。

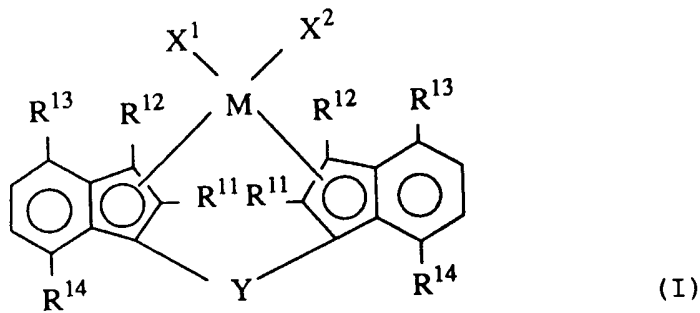
裝

訂

五、發明說明(19)

(A) 二茂金屬化合物

在本發明中，使用下式 (I) 或 (II) 所示之化合物以作為二茂金屬化合物 (A)。



在式 (I) 中，M 是周期表 I V B 族過渡金屬原子，特別是銦，鈦或鉛，較佳是銦。

R¹¹ 和 R¹²

R¹¹ 和 R¹² 可彼此相同或不同，各為氫，鹵原子，可被鹵化之 C₁₋₂₀ 烷基，含矽基團，含氧基團，含硫基團，含氮基團或含磷基團。

C₁₋₂₀ 烷基之實例包括：

烷基，如甲基、乙基、丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、特丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、十二烷基、廿烷基、原冰片烷基 (norbornyl) 及金剛烷基；

烯基，如乙烯基、丙烯基及環己烯基；

芳烷基，如苄基、苯乙基及苯丙基；及

芳基，如苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、乙苯

五、發明說明(20)

基、丙苯基、聯苯基、 α -或 β -萘基，甲萘基、蒽基、苯並蒽基、苊基苯基、芘基、蒽基、phenalenyl、醋蒽烯基、四氫萘基、茚基和聯苯基。這些烴基可用鹵原子如氟、氯、溴和碘；及有機甲矽烷基如三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基和三苯基甲矽烷基來取代。

含矽基團之實例包括經單烴取代之甲矽烷基類如甲基甲矽烷基和苯基甲矽烷基；經二烴取代之甲矽烷基類如二甲基甲矽烷基及二苯基甲矽烷基；經三烴取代之甲矽烷基類，如三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、三丙基甲矽烷基、三環己基甲矽烷基、三苯基甲矽烷基、二甲基苯基甲矽烷基、甲基二苯基甲矽烷基、三甲苯基甲矽烷基及三萘基甲矽烷基；經烴取代之甲矽烷基類之甲矽烷基醚，如三甲基甲矽烷基醚；經矽酮取代之烷基，如三甲基甲矽烷基甲基；經矽酮取代之芳基，如三甲苯基。

除了以上基團之外，含矽基團進一步包括由 $-SiR_3$ 所示之基團（R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基）。

含氧基團包括烴基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基，如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；及芳烷氧基，如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含氧基團進一步包括由 $-OSiR_3$ 所示之基團（R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基）。

含硫基團之實例包括藉著在以上例示之含氧基團中以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (²¹)

硫代替氧而得之取代基；磺酸根基，如甲磺酸根基、三氟甲磺酸根基、苯基磺酸根基、苄基磺酸根基、對甲苯磺酸根基、三甲基苯磺酸根基、三異丁基苯磺酸根基、對氯苯磺酸根基和五氟苯磺酸根基；及亞磺酸根基，如甲基亞磺酸根基、苯基亞磺酸根基、苯亞磺酸根基、對甲苯亞磺酸根基、三甲基苯亞磺酸根基和五氟苯亞磺酸根基。

除了以上基團之外，含硫基團進一步包括由 $-SR$ 所示之基團（ R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基）。

含氮基團之實例包括胺基；烷胺基，如甲胺基、二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基及二丁胺基、二環己胺基；芳胺基，如苯胺基、二苯胺基、二甲苯胺基和二苯胺基；及烷基芳基胺基如甲基苯基胺基。

除了以上基團之外，含氮基團進一步包括由 $-NR_2$ 所示之基團（ R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基）。

含磷基團之實例包括二甲基膦基和二苯基膦基。

除了以上基團之外，含磷基團進一步包括由 $-PR_2$ 所示之基團（ R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基）。

在這些中，作為 R^{11} 之較佳者是烴基，特別是 C_{1-3} 烴基，即甲基、乙基或丙基。

在這些中，作為 R^{12} 之較佳者是烴基，特別是氫或 C_{1-3} 烴基，即甲基、乙基或丙基。

五、發明說明 (²²)

R¹³和 R¹⁴

R¹³和 R¹⁴各為 C₁₋₂₀烷基，且其實例為上述者。
R¹³較佳是二級或三級烷基。R¹⁴可含有一雙鍵或三鍵。

X¹和 X²

X¹和 X²可彼此相同或不同，且各為氫、鹵原子，
C₁₋₂₀烴基，C₁₋₂₀鹵化烴基，含矽基團，含氧基團，或
含硫基團。這些基團之實例同於上述供 R¹¹之基團。在這
些基團中，較佳者是 C₁₋₂₀烴基。

Y

Y 是 C₁₋₂₀二價烴基、C₁₋₂₀二價鹵化烴基、二價含
矽基團、二價含鍺基團、二價含錫基團、-O-、-CO
-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁵-、
-P(R¹⁵)-、-P(O)(R¹⁵)-、-BR¹⁵-或
-AR¹⁵- (R¹⁵是氫、鹵原子，可被鹵素取代之
C₁₋₂₀烴基或烷氧基)。

以上基團之特別實例包括：

C₁₋₂₀二價烴基，如伸烷基（如伸甲基、二甲基伸甲
基、1,2-伸乙基、二甲基-1,2-伸乙基、1,3
-三伸甲基、1,4-四伸甲基、1,2-伸環己基及 1
,4-伸環己基），及芳基伸烷基（如二苯基伸甲基和二
苯基-1,2-伸乙基）；

藉著鹵化以上例示之 C₁₋₂₀二價烴基而得二價鹵化烴

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(23)

基，如氯伸甲基；

二價含矽基團，如烷基伸甲矽烷基、烷基芳基伸甲矽烷基和芳基伸甲矽烷基（如伸甲矽烷基、甲基伸甲矽烷基、二甲基甲矽烷基、二乙基甲矽烷基、二（正丙基）伸甲矽烷基、二（異丙基）伸甲矽烷基、二（環己基）伸甲矽烷基、甲基苯基伸甲矽烷基、二苯基伸甲矽烷基、二（對甲苯基）伸甲矽烷基及二（對氯苯基）伸甲矽烷基），及烷基乙矽烷基、烷基芳基乙矽烷基及芳基乙矽烷基（如四甲基-1,2-乙矽烷基及四苯基-1,2-乙矽烷基）；及

藉著在以上例示之二價含矽基團中以鍺取代矽而得之二價含鍺基團。

二價含矽基團、二價含鍺基團及二價含錫基團之實例包括在下式(I I)中如Z之實例的後述基團間的含矽、鍺或錫基團。

在以上基團中，較佳者是經取代之伸甲矽烷基如二甲基伸甲矽烷基、二苯基伸甲矽烷基和甲基苯基伸甲矽烷基。

R¹⁵是如上述相同之鹵原子，C₁₋₂₀烷基或C₁₋₂₀鹵化烷基。

在這些中，較佳者是二價含矽基團和二價含鍺基團。更佳者是二價含矽基團，且特別佳者是烷基伸甲矽烷基、烷基芳基伸甲矽烷基和芳基伸甲矽烷基。

在本發明所用之二茂金屬化合物中，具有一環戊二烯基主幹之二配位體藉由Y而彼此連接，可以彼此相同或不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(²⁴)

同。

以下所列者是由以上式 (I) 所示之二茂金屬化合物的實例。

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞乙基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞正丙基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞正丁基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞第二丁基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞特丁基) } 鋇二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞正戊基) } 鋇二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明²⁵

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－亞正己基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－亞環己基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－甲基亞環己基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－苯基亞乙基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－苯基二氯亞乙基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－氯亞甲基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－三甲基甲矽烷基亞甲基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－三甲基甲矽氧基亞甲基) } 銨二氯化物，

五、發明說明 (²⁶)

消旋 - 二乙基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 二 (異丙基) 甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 二 (正丁基) 甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 二 (環己基) 伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞特丁基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞特丁基) } 鋇二氯化物 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 7 - 二甲基 - 4 - 亞異丙基) } 鋇二氯化物 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

消旋－二苯基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－亞乙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二(對甲苯基)伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－亞異丙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二(對氯苯基)伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，7－二甲基－4－亞異丙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異丙基－7－亞乙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲基－4－亞乙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲基－4－亞正丙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲基－4－亞異丙基) } 鋇二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲基－4－亞正丙基) } 鋇二氯化物，

裝

訂

五、發明說明(²⁸)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 亞第三丁基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 亞特丁基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 亞正戊基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 亞正己基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 亞環己基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 甲基亞環己基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 三甲基甲矽烷亞甲基) } 銻二氯化物 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 7 - 三甲基 - 4 - 三甲基甲矽氧亞甲基) } 銻二氯化物 ,

五、發明說明(29)

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－苯基亞乙基)}鋁二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－苯基二氯亞甲基)}鋁二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－氯亞甲基)}鋁二氯化物，

消旋－二乙基伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－亞異丙基)}鋁二氯化物，

消旋－二(異丙基)伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－亞異丙基)}鋁二氯化物，

消旋－二(正丁基)伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－亞異丙基)}鋁二氯化物，

消旋－二(環己基)伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－亞異丙基)}鋁二氯化物，

消旋－甲基苯基伸甲矽烷基－雙{1－(2, 3, 7－三甲基－4－亞異丙基)}鋁二氯化物，

五、發明說明(30)

消旋－甲基苯基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三
甲基－4－亞特丁基) } 銨二氯化物，

消旋－二苯基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲
基－4－亞特丁基) } 銨二氯化物，

消旋－二苯基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲
基－4－亞異丙基) } 銨二氯化物，

消旋－二苯基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，7－三甲
基－4－亞乙基) } 銨二氯化物，

消旋－二(對甲苯基)伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，
7－三甲基－4－亞異丙基) } 銨二氯化物，

消旋－二(對氯苯基)伸甲矽烷基－雙 { 1－(2，3，
7－三甲基－4－亞異丙基) } 銨二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異
丙基－7－亞甲基) } 銨二甲基化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異
丙基－7－亞甲基) } 銨二甲基化氯，

五、發明說明(31)

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鋯－雙 (甲磺酸鹽)，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鋯－對 (對苯基亞硫酸鹽)，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－3－甲基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鋯二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－乙基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鋯二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－苯基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鋯二氯化物，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鈦二氯化物，及

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙 { 1－(2－甲基－4－異丙基－7－亞甲基) } 鉛二氯化物。

亦可使用者為藉著在以上例示之化合物中以鈦或鉛取代鋯所得者。

在這些中，特佳者為具有分枝烷基如異丙基、第二丁

五、發明說明 (³²)

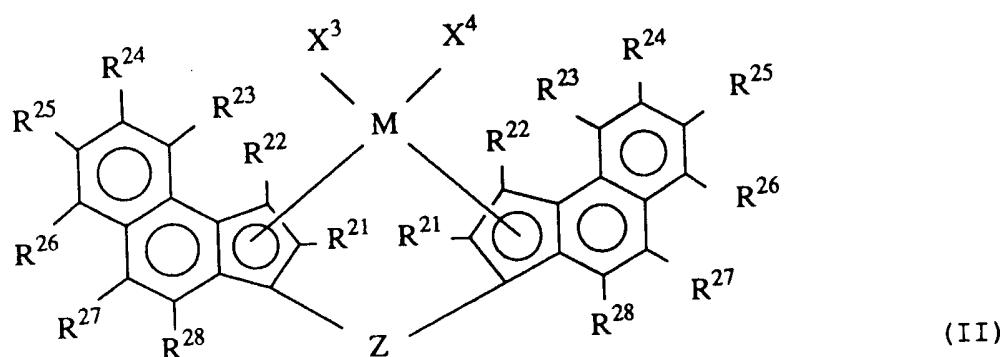
基或特丁基，於第 4 位置上之化合物。

在本發明中，上述二茂金屬化合物之消旋修飾一般作為烯烴聚合觸媒成份，但 R 型或 S 型亦可使用。

二茂金屬化合物可二種以上結合使用。

二茂金屬化合物可由茚衍生物，藉已知，例如，日本專利公開公告第 2 6 8 3 0 7 / 1 9 9 2 中所述之方法製備。

在本發明中，由下式 (I I) 所示之化合物是述於歐洲專利第 5 4 9 , 9 0 0 及加拿大專利第 2 , 0 8 4 , 0 1 7 中，亦可使用以作為二茂金屬化合物 (A) 。



在式 (I I) 中，M 是周期表 I V B 族過渡性金屬原子，特定地，鈦、鋯或鉛，特別佳地，鋯，

X³ 和 X⁴ 可相同或互異，各為氫，C₁₋₁₀ 烷基，C₁₋₁₀ 烷氧基，C₆₋₁₀ 芳基，C₆₋₁₀ 芳氧基，C₂₋₁₀ 烯基，C₇₋₄₀ 芳烷基，C₇₋₄₀ 烷芳基，C₈₋₄₀ 芳烯基，OH 基或鹵原子，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

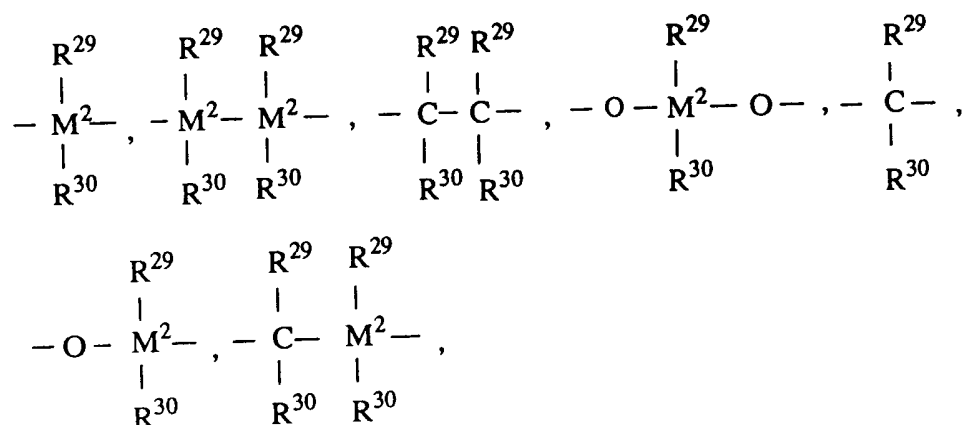
訂

五、發明說明 (33)

多個 R^{21} 可相同或互異，各為氫、鹵原子，可被鹵化之 C_{1-10} 烷基， C_{6-10} 芳基， $-NR_2$ ， $-SR$ ， $-OSiR_3$ ，或 $-PR_2$ (R 是鹵原子， C_{1-10} 烷基，或 C_{6-10} 芳基)，

R^{22} 至 R^{28} 各同於 R^{21} 或 R^{22} 至 R^{28} 之鄰近二者可與所連接之原子一同形成一芳族或脂族環，且

Z 是



(R^{29} 和 R^{30} 可相同或互異，各為氫，鹵原子， C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 氟烷基， C_{6-10} 芳基， C_{6-10} 氟芳基， C_{1-10} 烷氧基， C_{2-10} 烯基， C_{7-40} 芳烷基， C_{8-40} 芳烯基或 C_{7-40} 烷芳基，或 R^{29} 和 R^{30} 可與所連接之原子一同形成一環，且 M^2 是矽，鋳或錫)。

烷基是直鏈或分枝烷基，且鹵素 (鹵化) 是氟、氯、溴或碘，較佳氟或氯。

二胺基配位體之取代基 R^{22} 至 R^{28} 可相同或互異 (參見： R^{21} 之定義)。

X^3 和 X^4 可相同或互異，各為氫， C_{1-10} ，較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

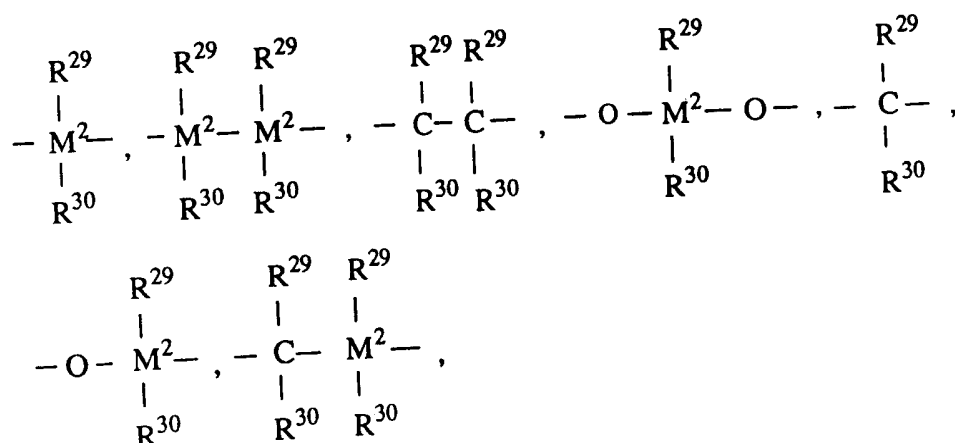
訂

五、發明說明 (34)

C₁₋₃烷基，C₁₋₁₀，較佳C₁₋₃烷氧基，C₆₋₁₀，較佳C₆₋₈芳基，C₆₋₁₀，較佳C₆₋₈芳氧基，C₂₋₁₀，較佳C₂₋₄烯基，C₇₋₄₀，較佳C₇₋₁₀芳烷基，C₇₋₄₀，較佳C₇₋₁₂烷芳基，C₈₋₄₀，較佳C₈₋₁₂芳烯基，或鹵原子，較佳氯。

殘基R²¹至R²⁸可相同或互異，各為氫，鹵原子，較佳氟、氯或溴，可被鹵化之C₁₋₁₀，較佳C₁₋₄烷基，C₆₋₁₀，較佳C₆₋₈芳基，-NR₂，-SR，-OSiR₃，-SiR₃或-PR₂。R是鹵原子，較佳氯，C₁₋₁₀，較佳C₁₋₃烷基，或C₆₋₁₀，較佳C₆₋₈芳基。

Z 是



R²⁹和R³⁰可相同或互異，各為氫，鹵原子，C₁₋₁₀，較佳C₁₋₄烷基，更佳甲基，C₁₋₁₀氟烷基，較佳CF₃，C₆₋₁₀，較佳C₆₋₈芳基，C₆₋₁₀氟芳基，較佳五氟苯基，C₁₋₁₀，較佳C₁₋₄烷氧基，更佳甲氧基，C₂₋₁₀，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

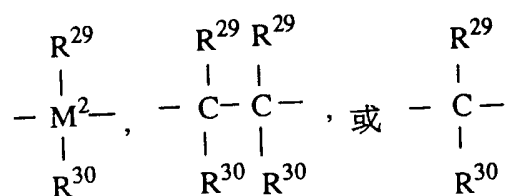
訂

五、發明說明 (35)

佳 C₂₋₄ 烯基，C₇₋₄₀，較佳 C₇₋₁₀ 芳烷基，C₈₋₄₀，較佳 C₈₋₁₂ 芳烯基，C₇₋₄₀，較佳 C₇₋₁₂ 烷芳基，或 R²⁹ 和 R³⁰ 可與所連接之原子一同形成一環。

M² 是矽、鍺或錫，較佳矽或鍺。

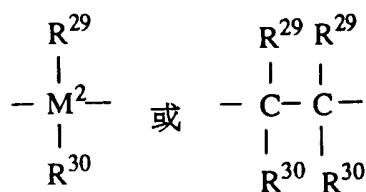
在式 (I I) 之化合物中，有利者為諸化合物，其中 M 是鍺或鉛；X³ 和 X⁴ 可相同或互異，各為 C₁₋₃ 烷基或鹵原子；殘基 R₂₁ 可相同或互異，各為 C₁₋₄ 烷基；R²² 至 R²⁸ 可相同或互異，各為氫或 C₁₋₄ 烷基；且 Z 是



(M² 是矽，且 R²⁹ 和 R³⁰ 可相同或互異，各為 C₁₋₄ 烷基或 C₆₋₁₀ 芳基) 。

在這些化合物中，較佳者為其中取代基 R²² 和 R²⁸ 各為氫，且 R²³ 至 R²⁷ 各為 C₁₋₄ 烷基或氫之化合物。

更有利者是諸化合物，其中 M 是鍺；X³ 和 X⁴ 各為氫；諸殘基 R²¹ 彼此相同，各為 C₁₋₄ 烷基，R²² 和 R²⁸ 各為氫；R²³ 至 R²⁷ 可相同或互異，各為 C₁₋₄ 烷基或氫；且 Z 是



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

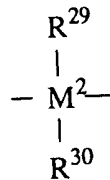
裝

訂

五、發明說明 (36)

(M^2 是矽，且 R^{29} 和 R^{30} 可相同或互異，各 C_{1-4} 烷基或 C_{6-10} 芳基)。

在式 (I I) 化合物中，特別有利者是諸化合物，其中 M 是鋅， X^3 和 X^4 是氯；諸殘基 R^{21} 各為甲基； R^{22} 至 R^{28} 各為氫；且 Z 是



(M^2 是矽，且 R^{29} 和 R^{30} 可相同或互異，各為甲基或苯基)。

由式 (I I) 所示之化合物的某些較佳實例描述於下。

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 , 5 - 苯並茚基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 , 5 - 茕並環戊二烯基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 6 - 三甲基 - 4 , 5 - 苯並茚基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 ,

裝

訂

五、發明說明 (37)

5 - 苯並茛基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 ,
5 - 茛並環戊二烯基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (4 , 5 - 苯並茛
基) } 鋅二氯化物，

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 6 - 二甲基
- 4 , 5 - 苯並茛基) } 鋅二氯化物，及

消旋 - 二甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 , 3 , 6 -
三甲基 - 4 , 5 - 苯並茛基) } 鋅二氯化物。

二種以上之如上述之二茂金屬化合物可結合使用。

(B) 有機鋁氧化物

本發明中所用之有機鋁氧化物可以是習知之鋁氧烷或
可以是如日本專利公開公報第 7 8 6 8 7 / 1 9 9 0 中所
例示之不溶於苯之有機鋁氧化物。

習知之鋁氧烷可以藉，例如，以下步驟製備。

(1) 添加有機鋁化合物，如三烷基鋁於一含有吸附
水之化合物或一含有結晶水之塩，如氯化鎂水合物，硫酸
銅水合物，硫酸鋁水合物，硫酸鎳水合物或氯化鋁水合物

五、發明說明 (38)

，之烴介質懸浮液以進行反應，接著回收烴溶液型之鋁氧烷的步驟。

(2) 使水，冰或水蒸汽直接作用在一含於介質如苯，甲苯，乙醚或四氫呋喃中之有機鋁化合物如三烷基鋁上，接著回收烴熔液型式之鋁氧烷的步驟。

(3) 使有機錫氧化物如二甲基錫氧化物或二丁基錫氧化物與有機鋁化合物如三烷基鋁在一介質如癸烷、苯或甲苯中反應之步驟。

鋁氧烷可含有少量之有機金屬成份。進一步地，溶劑或未反應之有機鋁氧化物可能由鋁氧烷經回收溶液中蒸出且殘餘物再溶於一溶劑中。

供製備鋁氧烷所用之有機鋁化合物之實例包括：

三烷基鋁類，如三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁、三第二丁基鋁、三特丁基鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三辛基鋁及三癸基鋁；

三環烷基鋁類，如三環己基鋁及三環辛基鋁；

二烷基鋁鹵化物類，如二甲基鋁氯化物，二乙基鋁氯化物，二乙基鋁溴化物和二異丁基鋁氯化物；

二烷基鋁氫化物，如二乙基鋁氫化物和二異丁基鋁氫化物；

二烷基鋁烷氧化物，如二甲基鋁甲氧化物和二乙基鋁乙氧化物；及

二烷基鋁芳氧化物，如二乙基鋁苯氧化物。

在這些中，特別佳者是三烷基鋁類和三環烷基鋁類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

亦可被使用以作為供製備鋁氧烷所用之有機鋁化合物者是由式 $(i - C_4H_9)_x A l_y (C_5H_{10})_z$ 所示之異戊間二烯基鋁 (其中 x, y 和 z 各為一正數, 且 $z \geq 2x$)。

二種以上之上述有機鋁化合物可結合使用。

供製備鋁氧烷用之溶劑的實例包括：

芳族烴，如苯、甲苯、二甲苯、枯烯和甲基、異丙基苯；

脂族烴，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；

脂環族烴，如環戊烷、環己烷、環辛烷和甲基環戊烷；

石油餾份，如汽油、煤油和瓦斯油；及

這些芳族、脂族和脂環族烴之鹵化物，特別是其氯化物和溴化物。

醚類，如乙醚和四氫呋喃亦可使用。在這些溶劑中，特別佳者是芳族烴。

二種以上之上述有機鋁氧化合物可以結合使用。

與二茂金屬化合物 (A) 反應以形成離子對之 (C) 化合物

與二茂金屬化合物 (A) 反應以形成離子對之化合物 (C) 包括，路易士酸，離子性化合物，硼烷化合物和碳烷 (carborene) 化合物，如述於國際專利第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂

五、發明說明(⁴⁰)

5 0 1 9 5 0 / 1 9 8 9 和第 5 0 2 0 3 6 / 1 9 8 9 號
之國家公報，日本專利公開公報第 1 7 9 0 0 5 /
1 9 9 1，第 1 7 9 0 0 6 / 1 9 9 1，第 2 0 7 7 0 3
/ 1 9 9 1 及 2 0 7 7 0 4 / 1 9 9 1 號及美國專利第
5 4 7 . 7 1 8 號。

路易士酸包括含鎂路易士酸，含鋁路易士酸及含硼路
易士酸。在這些中，含硼路易士酸是較佳的。

含硼原子之路易士酸是，例如，下式所示之化合物：



其中 R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自獨立示一可具有取代基，
如氟、甲基及三氟甲基之苯基或氟原子。

由上式所示之化合物的實例包括：三氟硼、三苯基硼
、參(4-氟苯基)硼、參(3, 5-二氟苯基)硼、參
(4-氟甲基苯基)硼、參(五氟苯基)硼、參(對甲苯
基)硼、參(鄰甲苯基)硼，及參(3, 5-二甲苯基)
硼。在這些中，特別佳者是參(五氟苯基)硼。

本發明中可用之離子性化合物是一包括陽離子性化
物和一陰離子性化合物之塩。陰離子與二茂金屬化合物(
A)反應以使化合物(A)成為陽離子性且以形成一離子
對以將過渡性金屬陽離子種晶安定。此種陰離子之實例包
括有機硼化合物陰離子，有機砷化合物陰離子和有機鋁化
合物陰離子。較佳者是較膨鬆且將過渡性金屬陽離子種晶

裝

訂

42)

再者，亦可使用以下化合物。（在以下說明之離子性化合物中，抗衡離子是三（正丁基）鉍，但抗衡離子絕不限於此）。

[illegible]

再者，亦可使用硼烷化合物和碳硼烷（carborane）化合物。這些化合物被使用以作為路易士酸或離子性化合物。

包括：實物之烴化烴和烴烴

硼 烷 和 碳 烷 錯 合 物 及 碳 烷 陰 離 子 之 塩， 如 十 硼 烷 (1
4) 、 7 ， 8 — 二 碳 十 一 硼 烷 (1 3) 、 2 ， 7 — 二 碳 十
一 硼 烷 (1 3) 、 十 一 氫 化 物 — 7 ， 8 — 二 甲 基 — 7 ， 8
— 二 碳 十 一 硼 烷 、 十 二 氫 化 物 — 1 1 — 甲 基 — 2 ， 7 —
二 碳 十 一 硼 烷 、 三 (正 丁 基) 鉍 — 6 — 碳 十 一 硼 酸 塩 (1 4
) 、 三 (正 丁 基) 鉍 — 6 — 碳 十 一 硼 酸 塩 (1 2) 、 三 (正
丁 基) 鉍 — 7 — 碳 十 一 硼 酸 塩 (1 3) 、 三 (正 丁 基) 鉍 —
7 ， 8 — 二 碳 十 一 硼 酸 塩 (1 2) 、 三 (正 丁 基) 鉍 —

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (⁴³)

2, 9 - 二碳十一硼酸塩 (1 2)、三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 8 - 甲基 - 7, 9 - 二碳十一硼酸塩、三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 8 - 乙基 - 7, 9 - 二碳十一硼酸塩、三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 8 - 丁基 - 7, 9 - 二碳十一硼酸塩、三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 8 - 烯丙基 - 7, 9 - 二碳十一硼酸塩、三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 9 - 三甲基甲矽烷基 - 7, 8 - 二碳十一硼酸塩及三 (正丁基) 鉍十一氫化物 - 4, 6 - 二溴 - 7 - 碳十一硼酸塩 ; 及

碳硼烷和碳硼烷塩, 如 4 - 碳九硼烷 (1 4)、1, 3 - 二碳九硼烷 (1 3)、6, 9 - 二碳十硼烷 (1 4)、十一氫化物 - 1 - 苯基 - 1, 3 - 二碳九硼烷、十二氫化物 - 1 - 甲基 - 1, 3 - 二碳九硼烷及十一氫化物 - 1, 3 - 二甲基 - 1, 3 - 二碳九硼烷。

並且, 亦可使用以下化合物。(在以下說明之離子性化合物中, 抗衡離子是三 (正丁基) 鉍, 但抗衡離子絕非限於此)。

亦即, 可提及金屬性碳硼烷和金屬性硼陰離子, 例如, 三 (正丁基) 鉍雙 (九氫化物 - 1, 3 - 二碳九硼酸塩) 鈷酸塩 (I I I)、三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫化物 - 7, 8 - 二碳十一硼酸塩) 鐵酸塩 (I I I)、三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫化物 - 7, 8 - 二碳十一硼酸塩) 鈷酸塩 (I I I)、三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫化物 - 7, 8 - 二碳十一硼酸塩) 鎳酸塩 (I I I)、三 (正丁基) 鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（⁴⁴）

雙（十一氫化物－7，8－二碳十一硼酸塩）銅酸塩（I I I）、三（正丁基）鉍雙（十一氫化物－7，8－二碳十一硼酸塩）金酸塩（I I I）、三（正丁基）鉍雙（九氫化物－7，8－二甲基－7，8－二碳十一硼酸塩）鐵酸塩（I I I）、三（正丁基）鉍雙（九氫化物－7，8－二甲基－7，8－二碳十一硼酸塩）鉻酸塩（I I I）、三（正丁基）鉍雙（三溴八氫化物－7，8－二碳十一硼酸塩）鈷酸塩（I I I）、三（正丁基）鉍雙（十二氫化物二碳十二硼酸塩）鈷酸塩（I I I）、雙〔三（正丁基）鉍〕雙（十二氫化物十二硼酸塩）鎳酸塩（I I I）、參〔三（正丁基）鉍〕雙（十一氫化物－7－碳十一硼酸塩）鉻酸塩（I I I）、雙〔三（正丁基）鉍〕雙（十一氫化物－7－碳十一硼酸塩）錳酸塩（I V）、雙〔三（正丁基）鉍〕雙（十一氫化物－7－碳十一硼酸塩）鈷酸塩（I I I）及雙〔三（正丁基）鉍〕雙（十一氫化物－7－碳十一硼酸塩）鎳酸塩（I V）。

與二茂金屬化合物（A）反應以形成離子對之化合物（C）可單獨使用或二種以上結合使用。

（D）有機鋁化合物

本發明中所用之有機鋁化合物（D）可由，例如，下式（a）所示：



五、發明說明 (⁴⁵)

其中 R^{40} 是 C_{1-12} 烴基，X 是鹵原子或氮，且 n 是 1 至 4。

在以上式 (a) 中， R^{40} 是 C_{1-12} 烴基，如烷基，環烷基或芳基。其特別的實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、異丁基、戊基、己基、辛基、環戊基、環己基、苯基及甲苯基。

此種有機鋁化合物之實例包括：

三烷基鋁類，如三甲基鋁、三乙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三辛基鋁和三-2-乙基己基鋁；

烯基鋁類，如異戊間二烯基鋁；

二烷基鋁鹵化物類，如二甲基鋁氯化物、二乙基鋁氯化物、二異丙基鋁氯化物、二異丁基鋁氯化物和二甲基鋁溴化物。

烷基鋁一倍半鹵化物類，如甲基鋁一倍半氯化物、乙基鋁一倍半氯化物、異丙基鋁一倍半氯化物、丁基鋁一倍半氯化物及乙基鋁一倍半溴化物；

烷基鋁二鹵化物類，如甲基鋁二氯化物、乙基鋁二氯化物、異丙基鋁二氯化物及乙基鋁二溴化物；及

烷基鋁氮化物，如二乙基鋁氮化物和二異丁基鋁氮化物。

亦可被使用以作為有機鋁化合物 (D) 者之由下式 (b) 所示之化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (⁴⁶)

(b)

其中 R^{40} 同於上； Y 是 $-OR^{41}$ 基， $-SiR^{43}_3$ 基、 $-OAR^{43}_2$ 基、 $-NR^{44}_2$ 基、 $-SiR^{45}_3$ 基或 $-N(R^{46})A\ell R^{47}_2$ 基； n 是 1 至 2； R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 和 R^{47} 各為甲基、乙基、異丙基、環己基、苯基、或其類似物； R^{44} 是氫、甲基、乙基、異丙基、苯基、三甲基甲矽烷基或其類似物；且 R^{45} 及 R^{46} 各為甲基、乙基或其類似物。

此種有機鋁化合物之實例包括：

(i) 式 $R^{40}_n A \ell (OR^{41})_{3-n}$ 之化合物，如二甲基鋁甲氧化物、二乙基鋁乙氧化物及二異丁基鋁甲氧化物；

(i i) 式 $R^{40}_n A \ell (OSiR^{42}_3)_{3-n}$ 之化合物，如 $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)_3$ 、 $(i\text{so}-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)_3$ 及 $(i\text{so}-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_3)_3$ ；

(i i i) 式 $R^{40}_n A \ell (OAlR^{43}_2)_{3-n}$ 之化合物，如 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 及 $(i\text{so}-C_4H_9)_2Al(OAl(i\text{so}-C_4H_9)_2)_2$ ；

(i v) 式 $R^{40}_n A \ell (NR^{44}_2)_{3-n}$ 之化合物，如 $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))_3$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(47)

$(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5))$ 、

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ 及

$(\text{i so} - \text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ 及

(v) 式 $\text{R}^{40}_n\text{Al}(\text{SiR}^{45}_3)_{3-n}$ 之化合物，如

$(\text{i so} - \text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ 。

在這些中，較佳者式 R^{40}_3Al 、 $\text{R}^{40}_3\text{Al}(\text{OR}^{41})_{3-n}$ 及 $\text{R}^{40}_n\text{Al}(\text{OAlR}^{43}_2)_{3-n}$ 之有機鋁化合物。特別佳者為該式之化合物，其中 R^{40} 是異烷基且 n 是 2。上述有機鋁化合物可二種以上結合使用。

在本發明中所用之特定二茂金屬觸媒含有二茂金屬化合物 (A)，且此觸媒可由二茂金屬化合物 (A) 和有機鋁氧化物 (B) 製備。再者，二茂金屬觸媒可由二茂金屬化合物 (A) 和會與化合物 (A) 反應以形成離子對之化合物 (C) 形成，或此觸媒可由二茂金屬化合物 (A)，有機鋁氧化合物 (B) 和會形成離子對之化合物 (C) 形成。在這些實體中，特別佳者是結合使用一有機鋁化合物 (D)。

在本發明中，每一升聚合體積中，二茂金屬化合物 (A) 用量，以過渡性金屬原子角度看，通常約 0.00005 至 0.1 毫莫耳，較佳約 0.0001 至 0.05 毫莫耳。

使用有機鋁氧化合物 (B)，其量使鋁原子之量變得通常約 1 至 10,000 莫耳，較佳 10 至 5,000 莫耳／每莫耳過渡性原子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(48)

使用會與二茂金屬化合物(A)反應，以形成離子對之化合物(C)，其量使硼原子之量變得通常約0.5至20莫耳，較佳約1至10莫耳／每莫耳過渡性原子。

若想要，使用有機鋁化合物(D)，其量通常約0至1,000莫耳，較佳約0至500莫耳／每莫耳之有機鋁氧化合物(B)中之鋁原子或會形成離子對之化合物(C)中之硼原子。

當乙烯(a)，3個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯(c)，使用上述二茂金屬觸媒而共聚合時，可以在高聚合活性和高 α -烯烴轉化比之下，得到乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物。

然而，即使乙烯(a)，3個碳原子以上之 α -烯烴(b)和非共軛多烯(c)使用VB族過渡性金屬化合物觸媒和鈮觸媒而共聚合，亦不可能在高聚合活性下得到一無規共聚物。再者，在使用VB族過渡性金屬化合物觸媒之EPDM製備中，可使用以作為非共軛多烯之多烯型式通常限於含有原冰片烯環之多烯類，如ENB。另一方面，當IVB族二茂金屬觸媒用於本發明中時，可使用以作為非共軛多烯之多烯型式不限於含原冰片烯環之多烯類，且上述不同型式之多烯類，包括鏈非共軛多烯類，如MDD，亦可被共聚合。

在乙烯(a)，3個碳原子以上之 α -烯烴(b)和非共軛多烯(c)共聚合中，二茂金屬化合物(A)，有機鋁氧化合物(b)及會與化合物(A)反應以形成一離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(49)

子對之化合物(c)，且若想要，有機鋁化合物(D)(所有這些構成了二茂金屬觸媒)可分開饋至聚合反應器中，或初步製備之含有二茂金屬化合物(A)的二茂金屬觸媒可加至聚合反應系統中。

在二茂金屬觸媒之製備中，可使用烴介質，其對觸媒成份是惰性的。惰性烴介質之實例包括脂族烴，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂環族烴，如環戊烷、環己烷和甲基環戊烷；芳族烴，如苯、甲苯和二甲苯；及鹵化烴，如二氯乙烷、氯苯和二氯甲烷。這些烴可結合使用。

I V B族二茂金屬化合物(A)，有機鋁氧化合物(B)，會形成離子對之化合物(C)及有機鋁化合物(D)可以在，通常-100至200°C，較佳-70至100°C溫度下彼此接觸。

在本發明中，乙烯(a)，3個碳原子以上之 α -烯烴和非共軛多烯共聚合可以在通常40至200°C，較佳50至150°C，特佳60至120°C溫度，及大氣壓至100 kg/cm²，較佳大氣壓至50 kg/cm²，特佳大氣壓至30 kg/cm²壓力條件下進行。

雖然共聚合反應可以藉不同方法進行，此反應較佳藉溶液聚合方法進行。在溶液聚合方法中，可使用上述烴類以作為聚合溶劑。

共聚合可以用批式，半連續或連續方式進行，但較佳連續地進行。聚合可以在二種以上具有不同反應條件之階

五、發明說明(50)

段中實施。

以上描述之特定無規共聚物藉本發明而獲得，且此無規共聚物之分子量可以藉改變聚合條件，如聚合溫度或控制氫的量（分子量調節劑）而調節。

在聚合後之反應產物藉已知之分離作用或回收方法而由聚合器溶液中回收，而後乾燥以得固態無規共聚物。

經修飾之無規共聚物

在本發明中，乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物可用極性單體來接枝修飾。

極性單體包括含羥基之乙烯不飽和化合物，含胺基之乙烯不飽和化合物，含環氧基之乙烯不飽和化合物，芳族乙烯基化合物，不飽和羧酸或其衍生物，乙烯基酯化合物和乙烯基氯。

含羥基之乙烯不飽和化合物之實例包括：

（甲基）丙烯酸酯類，如（甲基）丙烯酸羥乙酯、（甲基）丙烯酸2-羥丙酯、（甲基）丙烯酸3-羥丙酯、（甲基）丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、（甲基）丙烯酸3-氯-2-羥丙酯、單（甲基）丙烯酸甘油酯、單（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、單（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、單（甲基）丙烯酸四羥甲基乙烷酯、單（甲基）丙烯酸丁二醇酯、單（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯及丙烯酸2-（6-羥己酰氧基）乙酯；及

10-十一烷-1-醇、1-辛烯-3-醇、2-甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

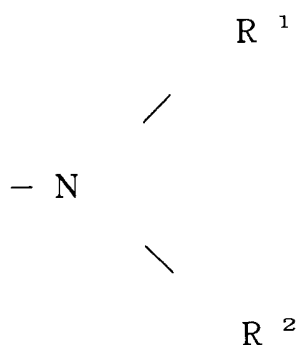
裝

訂

五、發明說明 (51)

醇原冰片烯、羥苯乙烯、羥乙基乙烯基醚、羥丁基乙烯基醚、N-羥甲基丙烯醯胺、2-(甲基)丙烯醯氧乙基酸磷酸酯、甘油單烯丙基醚、烯丙基醇、烯丙氧乙醇、2-丁烯-1,4-二醇和甘油單醇。

含胺基之乙烯不飽和化合物是，例如，具有至少一胺基或由下式所示之經取代胺基的乙烯基單體：



其中 R^1 是氫、甲基或乙基，且 R^2 是氫， C_{1-12} (較佳 C_{1-8}) 烷基或 C_{6-12} (較佳 C_{6-8}) 環烷基。烷基和環烷基可以具有一取代基。

含胺基之乙烯不飽和化合物的實例包括：

丙烯酸或甲基丙烯酸之烷酯衍生物，如 (甲基) 丙烯酸胺乙酯、(甲基) 丙烯酸胺丙胺乙酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、(甲基) 丙烯酸胺丙酯、甲基丙烯酸苯胺乙酯和甲基丙烯酸環己胺乙酯；

乙烯基胺衍生物，如 N-乙烯基二乙胺及 N-乙醯基乙烯基胺；

烯丙基胺衍生物，如烯丙基胺、甲基丙烯胺、N-甲

五、發明說明 (52)

基丙烯胺、N，N-二甲基丙烯胺及N，N-二甲胺基丙烯胺；

丙烯醯胺，如丙烯醯胺及N-甲基丙烯醯胺；

胺基苯乙烯，如對胺基苯乙烯；及

6-胺基己基丁二醯亞胺和2-胺基乙基丁二醯亞胺。

可用於本發明中之含環氧基之乙烯不飽和化合物是一具有至少一可聚合不飽和鍵和至少一環氧基於分子中之單體。

此種含環氧基乙烯不飽和化合物之實例包括：

縮水甘油丙烯酸酯及縮水甘油甲基丙烯酸酯；

二羧酸單一和烷基縮水甘油酯類（在單縮水甘油酯之情況中，烷基之碳原子數：1-12），如馬來酸之單一和二縮水甘油酯、富馬酸之單一和二縮水甘油酯、巴豆酸之單一和二縮水甘油酯、四氫酞酸之單一和二縮水甘油酯、衣康酸之單一和二縮水甘油酯、丁烯三羧酸之單一和二縮水甘油酯、檸康酸之單一和二縮水甘油酯、橋-順式-二環〔2，2，1〕庚-5-烯-2，3-二羧酸之單一或和二縮水甘油酯（nadic acidTM）、橋-順式-二環〔2，2，1〕庚-5-烯-2-甲基-2，3-二羧酸之單一和二縮水甘油酯（methylnadic acidTM），及烯丙基丁二酸之單一和二縮水甘油酯；及

對苯乙烯羧酸之烷基縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚、2-甲基烯丙基縮水甘油醚、苯乙烯-對縮水甘油醚、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

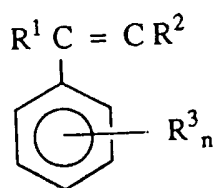
裝

訂

五、發明說明 (53)

3, 4-環氧基-1-丁烯、3, 4-環氧基-3-甲基-1-丁烯、3, 4-環氧基-1-戊烯、3, 4-環氧基-3-甲基-1-戊烯、5, 6-環氧基-1-己烯和乙烯基環己烯單氧化物。

芳族乙烯基化合物由下式所示：



其中 R^1 和 R^2 各自獨立是氫或 C_{1-3} 烷基（如，甲基、乙基、丙基或異丙基）。

R^3 是 C_{1-3} 烴基（如甲基、乙基、丙基或異丙基）或鹵原子（如氯、溴或碘），且

n 通常是 0 至 5，較佳是 1 至 5 之整數。

芳族乙烯基化合物之實例包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯甲基苯乙烯、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、5-乙基-2-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-異丙烯基吡啶、2-乙烯基喹啉、3-乙烯基異喹啉、N-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮。

可使用以作為不飽和羧酸類者為不飽和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、四氫酞酸、衣康酸、檸檬酸、巴豆酸、異巴豆酸、原冰片烯二羧酸及二環〔2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (⁵⁴)

， 2 ， 1] 庚 - 2 - 烯 - 5 ， 6 - 二羧酸；及這些酸之衍生物（如酸酐類，酸鹵化物類、醯胺類、亞醯胺酸和酯類）。

衍生物之特別實例包括馬來酸氯化物、馬來醯亞胺、馬來酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、四氫酞酸酐、二環 [2 ， 2 ， 1] 庚 - 2 - 烯 - 5 ， 6 - 二羧酸酐、馬來酸二甲酯、馬來酸單甲酯、馬來酸二乙酯、富馬酸二乙酯、衣康酸二甲酯、檸康酸二乙酯、四氫酞酸二甲酯、二環 [2 ， 2 ， 1] 庚 - 2 - 烯 - 5 ， 6 - 二羧酸二甲酯、（甲基）丙烯酸羥乙酯、（甲基）丙烯酸羥丙酯、縮水甘油（甲基）丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸胺丙脂。

在這些中，較佳者是（甲基）丙烯酸、馬來酸酐、（甲基）丙烯酸羥乙酯、縮水甘油甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸胺丙酯。

乙烯基酯之實例包括乙酸乙烯酯、丙烯乙烯酯、正丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、維爾沙酸乙烯酯（vinyl versatate）、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、對特丁基苯甲酸乙烯酯、水楊酸乙烯酯及環己羧酸乙烯酯。

經修飾之無規共聚物的製備

經修飾之無規共聚物藉著接枝共聚合此無規共聚物以極性單體而獲得。在以極性單體對無規共聚物的接枝聚合中，極性單體用量，以 100 重量分之無規共聚物計，通

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (55)

常是 1 至 1 0 0 重量份，較佳 5 至 8 0 重量分。

接枝聚合通常在自由基起始劑之存在下進行。

自由基起始劑是，例如，有機過氧化物或偶氮化合物。

有機過氧化物之實例包括：二枯基過氧化物、二特丁基過氧化物、2，5-二甲基-2，5-雙（特丁基過氧基）己烷、2，5-二甲基-2，5-雙（特丁基過氧基）己炔-3、1，3-雙（特丁基過氧基異丙基）苯、1，1-雙（特丁基過氧基）己酸酯、苯甲醯過氧化物、過氧基苯甲酸特丁酯、乙醯過氧化物、異丁醯過氧化物、辛醯過氧化物、癸醯過氧化物、月桂醯過氧化物、3，5，5-三甲基己醯過氧化物、2，4-二氯苯醯過氧化物和間甲苯醯過氧化物。

偶氮化合物之實例包括：偶氮異丁腈和二甲基偶氮異丁腈。

自由基起始劑想要之用量，以 1 0 0 重量分之無規共聚物計，約 0 . 0 0 1 至 1 0 重量分。

自由基起始劑可以藉著將其混以無規共聚物和極性單體而使用，或可以在將此溶於少量有機溶劑中之後而使用。作為有機溶劑，可使用任何溶劑而無特別限制，共要其可以溶解自由基起始劑。例如，可使用芳族烴溶劑，如苯、甲苯和二甲苯；脂族烴溶劑，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷和癸烷；脂環族烴溶劑，如環己烷、甲基環己烷和十氫苯；氯化烴溶劑如氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (56)

烷、氯仿、四氯化碳和四氯乙烯；醇溶劑如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇和特丁醇；酮溶劑如丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮；酯溶劑，如乙酸乙酯及酞酸二甲酯；及醚溶劑如二甲醚、乙醚、二正戊醚、四氫呋喃和二氧基茴香醚。

在以極性單體對無規共聚物之接枝聚合中，可使用還原材料。藉使用還原材料，可增加極性單體之接枝量。

還原材料不僅包括鐵 (I I) 離子、鉻離子、鈷離子、鎳離子、鈹離子、亞硫酸根、羥基胺和胼，亦包括含如 $-SH$ 、 SO_3H 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ 基之化合物。

此種還原材料之實例包括氯化亞鐵、重鉻酸鉀、氯化鈷、環烷酸鈷、氯化鈹、乙醇胺、二乙醇胺、N，N-二甲基苯胺、胼、乙基硫醇、苯磺酸和對甲苯磺酸。

還原材料用量，以 100 重量份之無規共聚物計，通常約 0.001 至 5 重量份，較佳 0.1 至 3 重量份。

以極性單體對無規共聚物之接枝修飾可藉習知之方法來進行。例如，無規共聚物溶於有機溶劑中，且在此溶液中加入極性單體和自由基起始劑，以在 70 至 200℃，較佳 80 至 190℃ 溫度下進行反應歷 0.5 至 1.5 小時，較佳 1 至 10 小時之反應時間。

作為有機溶劑，只要可溶解無規共聚物，可使用任何有機劑而無特定限制。例如，可使用芳族烴溶劑，如苯、甲苯和二甲苯、及脂族烴溶劑，如戊烷、己烷及庚烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

經修飾之無規共聚物亦可以藉著使無規共聚物與極性單體，在不存在任何溶劑之下，使用一擠出機或類似物。以反應而製備。在此情況下，反應想要在不低於無規共聚物之熔點以下之溫度下，特定地在 120 至 250 °C 溫度下進行 0.5 至 10 分鐘。

由此所得之經修飾無規共聚物之修飾量（即極性單體之接枝量）想要在，通常 0.1 至 50 wt %，較佳 0.2 至 30 wt % 之範圍中。

可硫化之橡膠組成物

含有上述乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之本發明的可硫化橡膠組成物可在未硫化態下使用，但若此組成物以其經硫化形式使用，可具有更改良之性質。

本發明之可硫化橡膠組成物可以藉使用一硫化劑，將其加熱而硫化或藉著以電子線照射，欲無使用一硫化劑而硫化。

本發明之可硫化橡膠組成物依用途可合適地含有其它非乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之成份，且乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物含量需不少於 20 wt %，較佳不少於 25 wt %，以橡膠組成物之總量計。

其它成份之實例包括不同之化學物質如強化劑、無機填料、軟化劑、抑制老化劑（安定劑）、加工助劑，構成發泡系統之化合物（如發泡劑和發泡助劑）、增塑劑、顏

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (58)

料、吹製劑和其它橡膠。這些成份之種類和份量依用途而合適地決定。在這些中，較佳使用強化劑，無機填料及軟化劑。這些成份之細節描述於下。

強化劑和無機填料

強化劑之實例包括碳黑，如 S R F、G P F、F E F、M A F、H A F、I S A F、S A F、F T 和 M T，表面以矽烷藕合劑處理之碳黑、矽石，經活化碳酸鈣、粉末狀滑石和粉末狀矽酸塩。

無機填料之實例包括輕碳酸鈣、重碳酸鈣、滑石和粘土。

在本發明之橡膠組成物中，強化劑和／或無機填料含量是 1 0 至 3 0 0 重量份，較佳 1 0 至 2 0 0 重量份，以 1 0 0 重量份之乙烯 - α - 烯烴 - 無規共聚物計。

由含有上述量之強化劑的橡膠組成物，可以得到在機械性如抗張強度，撕裂強度和耐磨損性上有改良之經硫化橡膠。

若加入上述量之無機填料，硬度會升高，欲不會使經硫化橡膠之其它性質變差且成本可降低。

軟化劑

作為軟化劑，可廣泛地使用一般添加至橡膠者，且其實例包括：

石油型軟化劑，如加工油、潤滑劑、石蠟、液態石蠟

裝

訂

五、發明說明(60)

一〔伸甲基—3—(3,5—二—特丁基—4—羥
苯基)丙酸鹽〕甲烷；

硫醚型安定劑，如雙〔2—甲基—4—(3—正烷基
硫丙鹽氧)—5—特丁基苯基〕亞硫化物；

苯並咪唑型安定劑，如2—巯基苯並咪唑；

二硫氨基甲酸酯型安定劑，如二丁基二硫氨基甲酸鋁
；及

噻啉型安定劑，如2,2,4—三甲基—1,2—二
氫噻啉之聚合物。

這些安定劑可二種以上結合使用。
抑制老化劑可被使用，其量不超過5wt%，較佳不
超過3wt%，以100重量份乙烯— α —烯烴—非共軛
多烯無規共聚物。

加工助劑

作為加工助劑，可廣泛地使用一般添加至橡膠者。其
實例包括不同酸，如蓖麻酸、硬脂酸、棕櫚酸和月桂酸；
這些高級脂肪酸之鹽，如硬脂酸鋁、硬脂酸鋅和硬脂酸鈣
；及酯。

加工助劑可被使用，其量不超過10wt%，較佳不
超過5wt%，以100重量份乙烯— α —烯烴—非共軛
多烯無規共聚物計。

硫化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (61)

當本發明之橡膠組成物藉加熱而硫化時，構成硫化系統之化合物，如硫化劑、硫化加速劑和硫化助劑一般被加至橡膠組成物中。

本文中所用之硫化劑的實例包括硫、硫化合物和有機過氧化物。

對硫之型式並無特定限制，且，例如粉末狀硫，經沈澱之硫、膠態硫、經表面處理之硫及不可溶之硫可被使用。

硫化合物之實例包括氯化硫、二氯化硫、高分子量聚硫醚、嗎啉二硫醚、烷基酚二硫醚、四甲基秋蘭姆二硫醚和二甲基二硫代氨基甲酸硒。

有機過氧化物之實例包括：

烷基過氧化物，如二枯基過氧化物、二特丁基過氧化物、二特丁基過氧基-3,3,5-三甲基環己烷、特丁基枯基過氧化物、二特戊基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧基)己烷-3,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧基)己烷、 α, α' -雙(特丁基過氧基-間異丙基)苯和特丁基氫過氧化物；

過氧基酯，如過氧基乙酸特丁酯、過氧基異丁酸特丁酯、過氧基特戊酸特丁酯、特丁基過氧基馬來酸、過氧基新癸酸特丁酯、過氧基苯甲酸特丁酯和過氧基酞酸二特丁酯；及

酮過氧化物，如二環己酮過氧化物。

五、發明說明(62)

這些硫化劑可二種以上結合使用。

在這些中，較佳者為具有在 130 - 200 °C 之溫度下半生期相當於 1 分鐘的有機過氧化物，如二枯基過氧化物、二特丁基過氧化物、二特丁基過氧基 - 3, 3, 5 - 三甲基環己烷、特丁基枯基過氧化物、二特戊基過氧化物和特丁基氫過氧化物。

當硫化劑是硫或硫化合物時，其用量以 100 重量份乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 0.1 至 10 wt %，較佳 0.5 至 5 wt %。當硫化劑是有機過氧化物時，其用量以 100 克乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 0.0003 至 0.05 莫耳，較佳 0.001 至 0.03 莫耳。

硫化加速劑

當使用硫或硫化合物以作為硫化劑時，較佳結合使用一硫化加速劑。

硫化加速劑之實例包括：

亞磺醯胺化合物，如 N - 環己基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺、N - 氧基二仲乙基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺和 N，N - 二異丙基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺；

噻唑化合物，如 2 - 巯基苯並噻唑、2 - (2, 4 - 二硝基苯基) 巯基苯並噻唑、2 - (2, 6 - 二乙基 - 4 - 嗎啉硫基) 苯並噻唑、二苯並噻唑基二硫醚及 2 - (4 - 嗎啉二硫基) 苯並噻唑；

五、發明說明 (63)

胍化合物，如二苯基胍、三苯基胍、二鄰脛胍、鄰脛二胍和二苯基胍酞酸酯；

醛胺類和醛氮化合物，如乙醛－苯胺反應產物、丁醛－苯胺縮合物、伸己基四胺和乙醛氮；

咪唑啉化合物，如2－巰基咪唑啉（伸乙基硫脲）；

硫脲化合物，如硫代碳醯替苯胺、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲和二鄰甲苯基硫脲；

秋蘭姆化合物，如四甲基秋蘭姆單硫醚、四甲基秋蘭姆二硫醚、四乙基秋蘭姆二硫醚、四丁基秋蘭姆二硫醚及伸戊基秋蘭姆四硫醚；

二硫代酸塩化合物，如二甲基二硫代氨基甲酸鋅、二乙基二硫代氨基甲酸鋅、二正丁基二硫代氨基甲酸鋅、乙基苯基二硫代氨基甲酸鋅、丁基苯基二硫代氨基甲酸鋅、二甲基二硫代氨基甲酸鈉、二甲基二硫代氨基甲酸硒及二甲基二硫代氨基甲酸碲；

黃原酸塩化合物，如二丁基黃原酸鋅；及

鋅白。

硫化加速劑所需用量，以100重量份乙烯－ α －烯烴－非共軛多烯無規共聚物計，為0.1至20wt%，較佳0.2至10wt%硫化助劑（多官能單體）。

當使用有機過氧化物以作為硫化劑時，較佳結合使用一硫化助劑（多官能單體），其量以1莫耳有機過氧化物計，為0.5至2莫耳，較佳幾乎等莫耳量。

硫化助劑實例包括；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (64)

硫；

醌二肟化合物，如對醌二肟；

(甲基)丙烯酸酯化合物，如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯；

烯丙基化合物，如酞酸二烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯；

馬來醯亞胺化合物，如對伸苯基雙馬來醯亞胺；及
二乙烯基苯。

在上述硫化劑中，硫或硫化合物較佳被用於本發明中，因為可顯現本發明橡膠組成物之性質。

起泡劑

當本發明之橡膠組成物含有一構成起泡系統之化合物，如起泡劑或起泡助劑時，組成物可受到起泡模製。

作為起泡劑，可廣泛地使用那些一般被用於橡膠之起泡模製中者。其特別實例包括：無機起泡劑，如碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸氫銨、碳酸銨和亞硝酸銨；亞硝基化合物，如 N，N' - 二甲基 - N，N' - 二亞硝基對酞醯胺及 N，N' - 二亞硝基伸戊基四胺；偶氮化合物，如偶氮二羧醯胺、偶氮雙異丁腈、環氮環己腈、偶氮二胺苯和偶氮二羧酸鋇；磺醯肼化合物，如苯磺醯肼、甲苯磺醯肼、P，P' - 氧雙(苯磺醯肼)及二苯基碓 - 3，3' - 二磺醯肼；及疊氮化合物，如疊氮化鈣、4，4 - 二苯基二磺醯疊氮化物，及對甲苯磺醯疊氮化物。

在這些中，較佳者是亞硝基化合物，偶氮化合物和疊

裝

訂

五、發明說明(⁶⁵)

氮化合物。

起泡劑可被使用，其量以 1 0 0 重量份乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 0 . 5 至 3 0 w t %，較佳 1 至 2 0 w t %。由含有上述量之起泡劑的橡膠組成物，可以得到具有 0 . 0 3 至 0 . 8 g / c m ³ 表現比重的經起泡產物。

起泡助劑可與起泡劑結合使用。當結合使用起泡助劑時，可受到不同之效果，如降低起泡劑之分解溫度，其分解之加速及所得泡體之均勻性。起泡助劑之實例包括：有機酸，如水楊酸、酞酸、硬脂酸及草酸、尿素及其衍生物。

起泡助劑可被使用，其量以 1 0 0 重量份乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 0 . 0 1 至 1 0 w t %，較佳 0 . 1 至 5 w t %。

其它橡膠

在不會不利於本發明之目的的限制內，本發明之橡膠組成物可摻以其它橡膠而使用。

此種橡膠之實例包括：天然橡膠 (N R)；異戊間二烯型橡膠，如異戊間二烯橡膠 (I R)；及共軛二烯型橡膠 (S B R)，如丁二烯橡膠 (B R)、苯乙烯 - 丁二烯橡膠 (S B R)、丙烯腈 - 丁二烯橡膠 (N B R) 和氯戊間二烯橡膠 (C R)。

除了上述乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之

五、發明說明(66)

外，亦可使用習知之乙烯- α -烯烴-共聚物，例如，乙烯-丙烯無規共聚物。

本發明之可硫化橡膠組成物可藉一般製備橡膠摻合物之方法，由乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物和上述其它成份製備。例如，使用內混合機如 Banbury 混合機，捏合機和內混機，在 80 至 170 °C 下將乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物和其它成份捏合 3 至 10 分鐘，而後，若需要，加入硫化劑及硫化加速劑或硫化助劑，且使用輥（如開輥）或一捏合機，在 40 至 80 °C 輥溫下，捏合所得混合物 5 至 30 分鐘，接著滾壓。因此，通常可得到帶或薄板型之橡膠組成物（橡膠摻合物）。若使用內混機之捏合方法中的溫度是低的，則可同時捏合硫化劑，硫化加速劑及起泡劑。

經硫化橡膠

本發明之橡膠組成物的硫化物（經硫化橡膠）可以藉一通常包括下述步驟之方法而得到：使用不同工具如擠出成形機、壓延機輥、壓製機、噴射成形機和傳輸成形機，以將未經硫化之橡膠組成物預先成形成一所要之形狀，且同時或之後，在一硫化浴中加熱所得之預成形物或以電子束照射，以進行硫化。

當橡膠組成物藉加熱而硫化時，較佳使用一熱空氣之加熱浴，玻璃珠流化床、UHF（超高頻率電磁波）、硫或 LCM（熔鹽浴），在 150 至 270 °C 溫度下加熱 1

五、發明說明 (67)

至 30 分鐘。

在上述本發明之此種共聚物橡膠組成物中，含有有機過氧化物作為硫化劑之共聚物橡膠組成物較佳被使用以作為熱空氣交聯共聚物橡膠組成物。

含有乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物和特定量（以無規共聚物計）之有機過氧化物之熱空氣交聯共聚物橡膠組成物可藉熱空氣而充份地交聯，藉此可得到一具有低表面膠粘性且內部不含有異常泡體之經交聯產物。再者，由熱空氣交聯共聚物橡膠組成物，可得到一經熱空氣交聯產物，其亦有優良之耐固性（永久壓縮固定）及耐熱老化性（耐熱性）。

熱空氣交聯橡膠組成物含有上述量有機過氧化物，以乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物計。除了有機過氧化物之外，此組成物可以含有其它成份，且此組成物較佳含有硫化助劑（多官能單體）。

熱空氣交聯橡膠組成物之硫化物（經硫化橡膠）通常可以藉一包括下述步驟之方法而得到：藉不同方法，如使用擠出成形機或壓延機輥，以預成形上述未硫化橡膠摻合物，而得到所需形狀之預成形物且同時加熱此預成形物，或之後將預成形物引入一硫化浴且在其中加熱。

供在硫化浴中加熱此經預成形之硫化橡膠摻合物，可使用一使用熱空氣、玻璃珠流化床、UHF（超高頻率電磁波），流或LCM（熔鹽浴），且加熱較佳在120-270℃下進行1至30分鐘。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(⁶⁸)

在預成形和硫化中，可使用或可不使用一模。若不使用模，通常連續地進行橡膠組成物之預成形和硫化。

當橡膠組成物藉電子束照射而硫化，欲不使用硫化劑時，以具有 0 . 1 至 1 0 M e V，較佳，0 . 3 至 2 M e V 之能量之電子線，在 0 . 5 至 3 5 M r a d，較佳 0 . 5 至 1 0 M a r d 之吸收劑量下，照射經預成形之橡膠組成物。

在預成形和硫化中，可使用或可不使用一模。若不使用模，則橡膠組成物之預成形和硫化通常連續地進行。

可使用如以上經預成形和硫化之橡膠組成物（經硫化橡膠），以供自動工業零件如塞眼片、門玻璃跑槽、窗框、冷卻器管、剎車零件及雨刷片；工業橡膠產物如橡膠輥、帶、包裝及管；電絕緣材料如陰極鞘及金屬扣眼；公共工程及建築材料如建築墊圈及公共工程薄片；及橡膠化織品。

藉著將含有發泡劑之橡膠摻合物，在加熱下發泡所得之經硫化發泡產物可被使用以作為熱絕緣材料，緩衝材料，密封材料等。

發明功效

依本發明之製備乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物方法，可以在高活性，高的 α - 烯烴轉化率和高無規共聚性之狀況下，使乙烯，3 個碳原子以上之 α - 烯烴和非共軛多烯共聚合，以提供一具有高分子量之共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (69)

，雖然此種共聚合無法藉一般方法而達成。再者，本發明之方法具有高溫下之高的聚合活性，且因此，可有效地製備乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物。

因本發明所製備之乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物具有如上文所述之特性，此無規共聚物具有窄的組成分佈且在耐熱老化性，耐候性及耐臭氧性上，且在機械性強度和低溫可撓性上是優越的。

含有乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之可硫化橡膠組成物在機械強度、耐候性、耐臭氧性、加工性、耐低溫性（低溫可撓性）和耐熱性上是優越的。

由本發明之橡膠組成物，可以得到一特別在那些性質上是優越的經硫化橡膠成形產物或發泡產物。

實例

參考以下實例，本發明將進一步描述，但應被解釋成：本發明絕不受限於那些實例。

乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之玻璃轉化溫度 T_g 藉微分掃描卡計 (D S C) 而測量。此玻璃轉化溫度 T_g 是乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物之低溫可撓性的指數。

D S C 之 T_g 測量

樣品首先由室溫 (25 °C)，以 20 °C / 分鐘之速率，加熱至 180 °C，保持在 180 °C 下 2 分鐘，而後以一

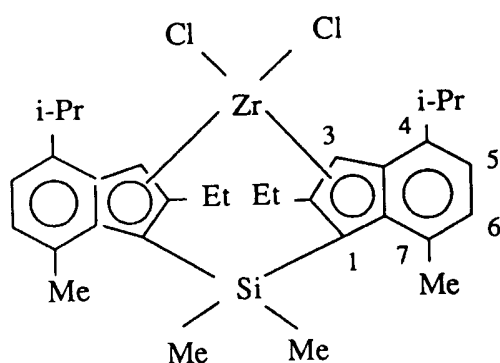
五、發明說明 (70)

20 °C / 分鐘之速率冷卻至 - 80 °C，保持在 - 80 °C 下 2 分鐘且再次以 20 °C 之速率加熱，以測定樣品之 T_g。

以下描述用於以下實例之鋆化合物。

鋆化合物 A

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 (1 - (2 - 乙基 - 4 - 異丙基 - 7 - 甲基萘基)) 鋆二氯化物



鋆化合物 B

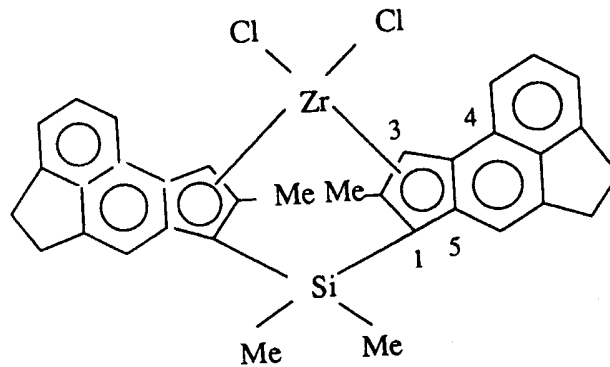
消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 (1 - (2 - 甲基 - 4, 5 - 茚並環戊二烯基)) 鋆二氯化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

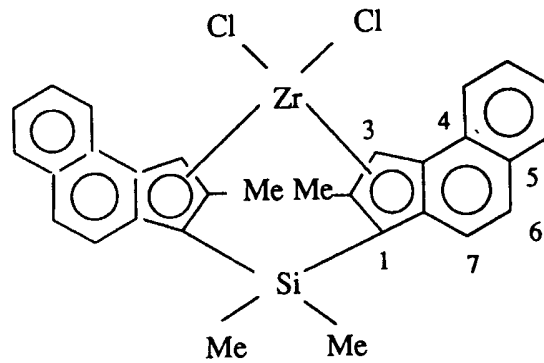
訂

五、發明說明 (71)



銑化合物 C

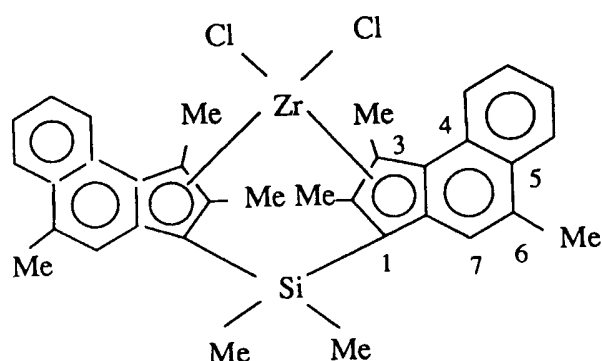
消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 , 5 - 苯並茚基) } 銑二氯化物



銑化合物 D

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 (1 - (2 , 3 , 6 - 二甲基 - 4 , 5 - 苯並茚基)) } 銑二氯化物

五、發明說明 (72)



實例 1

鋯化合物與甲基鋁氧烷之預先接觸及觸媒溶液之製備

特定量之鋯化合物和甲基鋁氧烷之甲苯溶液 (1 . 2 毫克 · 原子 / 毫升 , 以鋁原子計) 藉著在一暗處 , 室溫下攪拌 3 0 分鐘而混合 , 以製備一含有鋯化合物 A 和甲基鋁氧烷之甲苯溶液。在甲苯溶液中之鋯濃度是 0 . 0 0 4 毫莫耳 / 毫升 , 且在溶液中之甲基鋁氧烷溶液以鋁原子計 , 1 . 2 毫克 · 原子 / 毫升。

伴著攪拌 , 將甲苯體積之 5 倍量的己烷加至甲苯溶液中 , 以製備具有以下 Z r 濃度和甲基鋁氧烷濃度之觸媒溶液。使用觸媒溶液以作為供稍後聚合反應用之觸媒。

鋯濃度 : 0 . 0 0 0 6 7 毫莫耳 / 毫升 (即 0 . 6 7 毫莫耳 / 升) 。

甲基鋁氧烷濃度 (以 A l 原子計) : 0 . 2 0 毫莫耳 / 毫升 (即 2 0 0 毫莫耳 / 升) 聚合。

在一備有攪拌器之 1 5 升不銹鋼聚合反應器中 , 以下列方式連續共聚合乙烯、1 - 丁烯及 7 - 甲基 - 1 , 6 - 辛二烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (73)

首先，經由反應器頂部，以 3 . 1 8 5 升 / 小時之饋送速率之脫水和純化己烷，以 0 . 0 1 5 升 / 小時之饋送速率之以上所得觸媒溶液，以 0 . 3 升 / 小時之饋送速率之三異丁基鋁的己烷溶液（濃度：1 7 毫莫耳 / 升及 1 . 5 升 / 小時饋送速率之 7 - 甲基 - 1 , 6 - 辛二烯（下文有時簡稱“MOD”）之己烷溶液（濃度：0 . 1 5 升 / 升）被連續饋送至聚合反應器中。

並且，經由反應器頂部，以 2 0 0 升 / 小時饋送速率之乙烯及以 1 5 5 升 / 小時饋送速率之 1 - 丁烯，連續饋送至反應器。

在 9 0 °C 溫度及 1 小時之平均停留時間（即聚合規模：5 升）之條件下，進行共聚合反應。

而後，在經由反應器頂部所引出之聚合溶液中，加入少量甲醇，以結束聚合反應。聚合溶液受到汽提處理，以將共聚物由溶劑中分離出，且共聚物在 1 0 0 °C 減壓（1 0 0 m g ）下乾燥 2 4 小時。

因此，得到乙烯 - 1 - 丁烯 - MOD 無規共聚物，其量 2 8 0 克 / 小時。

在所得無規共聚物中，含有 7 9 / 2 1 莫耳比之衍生自乙烯之單元和衍生自 1 - 丁烯之單元，及量 2 . 3 m o l % 之衍生自 7 - 甲基 - 1 , 6 - 辛二烯（MOD）之單元。

至於此無規共聚物，碘值是 1 6 ，如在 1 3 5 °C 之十氫化萘中測量之特性黏度（ η ）為 2 . 4 d l / g ，在

五、發明說明 (⁷⁴)

¹³C - NMR 光譜中之 T α β 對 T α α 之強度比少於 0 . 0 1 , B 值為 1 . 0 8 , 玻璃轉化溫度 T _g 為 - 5 8 °C , 且 g η 值為 1 . 0 5 。結果列於表 2 中。

實例 2 - 9

以實例 1 中之相同方式，製備乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物，除了在表 1 中所示之聚合條件取代實例 1 之條件下，進行共聚合反應。結果列於表 2 。

實例 1 0

以實例 3 中之相同方式，製備乙烯 - 丙烯 - 亞乙基原冰片烯 (E N B) 無規共聚物，除了使用丙烯，以取代 1 - 丁烯。結果列於表 2 中。

裝

訂

五、發明說明(7)

表 1

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5
己烷流速(ℓ /hr)	3.185	3.185	3.185	3.185	1.685
Zr化合物甲基鋁氧烷之混合溶液					
Zr化合物種類	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A
Zr濃度(mmol/ℓ)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
Al原子濃度(mmol/ℓ)	200	200	200	200	200
觸媒溶液之流速(ℓ /hr)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
三異丁基鋁/己烷溶液(ℓ /hr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(c)非共軛多烯之己烷溶液					
非共軛多烯種類	MOD*1	MOD	ENB*2	ENB	MOD
多烯濃度(ℓ/ℓ)	0.15	0.15	0.20	0.20	0.15
流速(ℓ /hr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(a)乙烯流速(ℓ /hr)	200	200	200	200	200
(b) α -烯烴					
種類	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	1-辛烯
流速*3(ℓ /hr)	155	250	100	250	1.5
(c)聚合溫度($^{\circ}\text{C}$)	90	90	90	90	70

*1:MOD;7-甲基-1,6-辛二烯,

*2:ENB:亞乙基原冰片烯,

*3:1-丁烯以氣相饋送(氣體體積流速)且1-丁烯以液相饋送(液相體積流速)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(76)

表 1(續)

	實例6	實例7	實例8	實例9	實例10
己烷流速(ℓ /hr)	1.685	3.185	3.185	3.185	3.185
Zr化合物甲基鋁氧烷之混合溶液					
Zr化合物之種類	化合物A	化合物B	化合物C	化合物D	化合物A
Zr濃度(mmol/ℓ)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
Al原子濃度(mmol/ℓ)	200	200	200	200	200
觸媒溶液之流速(ℓ /hr)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
三異丁基鋁/己烷溶液(ℓ /hr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(c)非共軛多烯之己烷溶液					
非共軛多烯種類	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
多烯濃度(ℓ/ℓ)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15
流速(ℓ /hr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(a)乙烯流速(ℓ /hr)	200	200	200	200	200
(b) α -烯烴					
種類	1-辛烯	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	丙烯
流速*3(ℓ /hr)	1.5	100	100	100	100
(c)聚合溫度($^{\circ}\text{C}$)	70	90	90	90	90

*1:MOD;7-甲基-1,6-辛二烯,

*2:ENB:亞乙基原冰片烯,

*3:1-丁烯以氣相饋送(氣體體積流速)且1-辛烯以液相饋送(液體體積流速)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(77)

表 2

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5
經共聚合橡膠之產量(g/hr)	280	130	250	105	130
聚合活性 (g/聚合物/mmol Zr · hr)	28,000	13,000	25,000	10,500	13,000
經共聚合橡膠之成份 (a) 乙烯/(b) α -烯烴(分子比) (b) 非共軛多烯含量(mole%)	Et. /1-Bu. / MOD 79/21 2.3	Et. /1-Bu. / MOD 64/36 2.0	Et. /1-Bu. / ENB 88/12 1.9	Et. /1-Bu. / ENB 62/38 1.8	Et. /1-0c. / MOD 89/11 2.5
碘值	16	13	15	11	16
特性粘度(η)(dl/g)	2.4	1.5	2.6	1.4	2.0
$T\alpha\beta/T\alpha\alpha(=D)$	少於0.01	少於0.01	少於0.01	少於0.01	少於0.01
B值	1.08	1.04	1.01	1.12	1.11
$T_g(^{\circ}C)$	-58	-67	-53	-57	-66
$g\eta^*$	1.05	1.09	0.99	1.10	1.00

Et. : 乙烯

1-0c. : 1-辛烯

ENB: 亞乙基原冰片烯

1-Bu. : 1-丁烯,

MOD: 7-甲基-1,6-辛二烯,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(78)

表 2(續)

	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10
經共聚合橡膠之產量(g/hr)	95	295	280	330	365
聚合活性 (g/聚合物/mmol Zr · hr)	9,500	29,500	28,000	33,000	36,500
經共聚合橡膠之成份 (a) 乙烯/(b) α -烯烴(分子比) (b) 非共軛多烯含量(mole%)	Et. /1-0c. / ENB 87/13 2.7	Et. /1-Bu. / ENB 84/14 1.8	Et. /1-Bu. / ENB 87/13 1.9	Et. /1-Bu. / ENB 84/16 2.2	Et. /Pr. / ENB 78/22 2.9
碘值	17	14	14	16	22
特性粘度(η)(dl/g)	2.2	2.4	2.0	2.3	3.9
Ta β /Ta α (=D)	少於0.01	少於0.01	少於0.01	少於0.01	少於0.01
B值	1.04	1.00	1.05	1.09	1.03
Tg(°C)	-55	-54	-53	-50	-49
g η^*	1.04	1.07	1.18	1.15	0.96

Et.: 乙烯

1-0c.: 1-辛烯

ENB: 亞乙基原冰片烯

1-Bu.: 1-丁烯,

MOD: 7-甲基-1,6-辛二烯,

Pr: 丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (79)

比較實例 1

在一備有一攪拌器之 2 升聚合反應器中，以下列方式連續共聚合乙烯，1-丁烯和 7-甲基-1，6-辛二烯。

經由反應器頂部，以 0.5 升/小時饋送速率之 7-甲基-1，6-辛二烯 (MOD) 之己烷溶液 (濃度：36 克/升)，以 0.5 升/小時饋送速率之作爲觸媒之 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 之己烷溶液 (濃度：8 毫莫耳/升)，以 0.5 升/小時饋送速率之乙基鋁一倍半氯化物 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}]$ 之己烷溶液 (濃度：64 毫莫耳/升) 及以 0.5 升/小時饋送速率之己烷，連續饋送至聚合反應器中，同時經由反應器底部連續引出聚合溶液，以使反應器中之聚合溶液量常是 1 升。

再者，使用一泡沫管，以 130 升/小時饋送速率之乙烯，以 200 升/小時饋送速率之 1-丁烯和以 20 升/小時之氫，饋送至反應器中。

藉著經由一提供於反應器外部之套管，循環一冷媒，而進行共聚合反應，並保持溫度在 20 °C 下。

而後，此含有藉共聚合反應而得之乙烯-1-丁烯-MOD 無規共聚物之聚合溶液使用氫氯酸而脫灰，加入大量甲醇以沈澱聚合物，接著在 100 °C 下真空乾燥 24 小時。

因此，獲得乙烯-1-丁烯-MOD 無規共聚物，其量 280 克/小時。

裝

訂

五、發明說明(80)

在所得之無規共聚物(橡膠)中,含有74/26莫耳比之衍生自乙烯之單元和衍生自1-丁烯之單元(乙烯單元/1-丁烯),且含有量為2.1莫耳%之衍生自7-甲基-1,6-辛二烯(MOD)之單元。

至於此無規共聚物,碘值為14,在135℃十氫化苯中所測量之特性粘度(η)為0.13 d l / g,在 ^{13}C -NMR光譜中之 $T_{\alpha\beta}$ 至 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度比為1.54,及 g_{η^*} 值為1.03。

藉使用鈳觸媒系統所得反應產物(無規共聚物)具有如上述之顯著低分子量,且確認:此無規共聚物無法被使用以作為橡膠。

實例 1 1聚合

以下列方式,在一備有一攪拌器之15升不銹鋼聚合反應器中,連續共聚合乙烯、1-丁烯和亞乙基原冰片烯(ENB)。

首先,經由反應器頂部,以3.185升/小時饋送速率之脫水且純化之己烷,以0.015升/小時饋送速率之實例1中所得之含鋯化合物A和甲基鋁氧烷之觸媒溶液,以1.3升/小時饋送速率之三異丁基鋁的己烷溶液(濃度:17毫莫耳/升)及以1.5升/小時饋送速率之ENB的己烷溶液(濃度:0.02升/升),連續饋送至聚合反應器中。

五、發明說明 (81)

並且，經由反應器頂部，以 200 升／小時饋送速率之乙烯和以 155 升／小時饋送速率之 1-丁烯，連續饋送至反應器中。

在 80 °C 溫度及 1 小時平均停留時間（即反應規模：5 升）之條件下，進行共聚合反應。

而後，在經由反應器底部所引出之聚合溶液中，加入少量甲醇，以終結聚合反應。聚合溶液受到汽提處理，以將共聚物由溶劑分出，且共聚物在 100 °C，減壓（100 mm Hg）下乾燥 24 小時。

因此，獲得乙烯-1-丁烯-ENB 共聚物，其量為 250 克／小時。

在所得之共聚物中，含有 80 / 20 莫耳比衍生自乙烯之單元和衍生自 1-丁烯之單元（乙烯單元 / 1-丁烯單元）。

至於此共聚物，以 ENB 為基之碘值為 15，如在 135 °C 之十氫化萘中所測之特性粘性（ η ）為 2.7 d l / g，在 ^{13}C -NMR 光譜中之 $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度比為少於 0.01，B 值為 1.1，玻璃轉化溫度 T_g 為 -56 °C，且 g_{η} 為 1.05。結果列於表 3 中。

實例 12 - 16

以實例 11 中之相同方式，獲得乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物，除了藉改變聚合條件，以進行共聚合反應。結果列於表 3 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(82)

表 3

	實例11	實例12	實例13	實例14	實例15	實例16
無規共聚物編號	11	12	13	14	15	16
α -烯烴	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯	1-辛烯
非共軛多烯	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB	DCPD
乙烯/ α -烯烴(按mol)	80/20	76/24	74/26	65/35	72/28	78/22
碘值	15	17	14	12	22	12
$(\eta)(d\ell/g)$	2.7	1.9	2.1	1.6	2.2	1.9
$T\alpha\beta/T\alpha\alpha$	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B 值	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0
$T_g(^{\circ}C)$	-56	-60	-60	-62	-57	-59
$g\eta^*$	1.04	1.12	0.99	1.08	1.14	1.03

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

ENB:5-亞乙基-2-原冰片烯

DCPD:二環戊二烯

五、發明說明 (⁸³)

實例 1 7 - 2 2

獲得一含有各於實例 1 1 至 1 6 中所製備之乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物及其它表 4 中所示之量之其它成份的橡膠摻合物 (橡膠組成物) 之經交聯產物。詳言之, 使用 1, 7 - 升 Banbury 混合機 (由 Kobe Seikoshō K.K. 所製), 捏合乙乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物, 硬脂酸, 鋅白, 石蠟油及碳黑 1 0 分鐘。在一 6 吋輥中 ($F / B = 50 / 50^{\circ}\text{C}$), 硫化劑和硫化加速劑進一步添加至捏合物中且其被捏合以得到一橡膠摻合物。

藉著在 100°C 在壓縮 1 0 分鐘, 以硫化橡膠摻合物, 獲得一具有 2 mm 厚之經交聯薄片。

供永久壓縮固定 (C S) 測試之樣品藉著在 160°C 下硫化一正圓柱形橡膠摻合物 1 5 分鐘而獲得。

橡膠組成物和以上所得之經硫化產物 (經交聯薄片) 藉以下測試方法而評估。未經硫化之橡膠組成物之成份列於表 4 中, 且經硫化產物之測試結果列於表 5 中。

(1) 抗張測試 (T_B 及 E_B)

由經硫化之橡膠薄片, J I S - K - 6 3 0 1 中所述之第 3 啞鈴樣品被打孔。此樣品依 J I S - K - 6 3 0 1, 第 3 部所定義之方法, 在 25°C 之測量溫度及 5 0 0 毫米 / 分鐘之抗張速率之條件下, 受到抗張測試, 以測量在破裂時之抗張應力和在破裂時之抗張伸長度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (⁸⁴)

(2) 硬度測試 (H_s 硬度)

依 J I S - K - 6 3 0 1 進行硬度測試，以測量彈簧硬度 H_s (J I S A 硬度) 。

(3) 老化測試 (A R (T_B) 、 A R (E_B) 及 A_H)

樣品在 1 2 5 °C 下受到空氣烘箱老化測試 7 0 小時，且測量老化後之性質對老化前之性質的停留比，即抗張強度停留比 A R (T_B)，伸長度停留比 A R (E_B) 及硬度 A_H (J I S A) 之改變。

(4) 永久壓縮固定測試 (C S)

依 J I S - K - 6 3 0 1，進行永久壓縮固定測試，以在 2 2 小時後，在 - 4 0 °C 下測量低溫之永久壓縮固定 (C S)。隨著低溫永久固定變小，低溫可撓性變佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(85)

表 4

成 份	重量分
乙烯- α -烯烴非共軛多烯無規共聚物	1 0 0
FEF-HS 碳(Niteron #10, Shinnittetsu Kagaku K.K.)	5 5
石蠟油 (P-300, Japan Energy K.K.)	6 0
硬脂酸	1
硫	0 . 5
鋅白No. 1	5
MBT(Sunseller M, Sanshin Kagaku K.K.)	0 . 2
CBS((Sunseller CZ, Sanshin Kagaku K.K.)	0 . 3
TMTD(Sunseller TT, Sanshin Kagaku K.K.)	0 . 8
DPTT(Sunseller TRA, Sanshin Kagaku K.K.)	0 . 8

M B T : 2 - 巰基苯並噻唑

C B S : N - 環己基 - 2 - 苯並噻唑基亞磺醯胺

T M T D : 四甲基秋蘭姆化二硫

D P T T : 二伸戊基秋蘭姆化四硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(86)

表 5

	實例17	實例18	實例19	實例20	實例21	實例22
無規共聚物編號	11	12	13	14	15	16
T _B (kg/cm ²)	132	105	91	86	112	93
E _B (%)	600	560	580	550	480	510
硬度(JIS A)	54	52	49	48	52	48
AR(T _B)(%)	94	104	94	89	106	92
AR(E _B)(%)	69	61	56	54	48	60
A _H (JIS A)	+7	+10	+12	+13	+16	+11
CS (-40°C, 22小時)(%)	83	65	54	38	56	71

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯
無規共聚物之方法、由彼所獲得之
共聚物及該共聚物之用途

揭示一種製備乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物之方法，包括在一含有特定二茂金屬化合物之二茂金屬觸媒存在下，無規共聚物(a)乙烯，(b)3個碳原子以上之 α -烯烴和(c)非共軛多烯。藉此方法製之乙烯- α -烯烴-非共軛多烯無規共聚物具有之性質使(i)此共聚物含有莫耳比為40/60至95/5之衍生自乙炔(a)的單元和衍生自3個碳原子以上之 α -烯烴(b)的單元，(ii)碘值為1至50，(iii)特性黏度(η)大於0.1 dl/g且小於8.0 dl/g，(iv)在 ^{13}C -NMR光譜中， $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 強度比D($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)不大於0.5，(v)B值是1.00至1.50，(VI)玻璃轉化溫度 T_g 不高於-50°C，且(VII)以上定義之此共聚物的特性黏度(η)對一具有與此無規共聚物相同重量平均分子量的且有70 mol%乙烯含量之直鏈乙烯-丙烯共聚物的特性

英文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

黏度 (η) blank ((η) / (η) blank) 大於 0 . 9 。
並且揭示一種含有此無規共聚物之可硫化橡膠組成物。此
乙烯 - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物 and 此橡膠組成物
在機械強度，耐磨損性，耐臭氧性，可加工性，低溫可撓
性和耐熱性上是優越的。

英文發明摘要(發明之名稱：

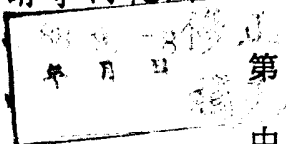
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



第 84113241 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月 呈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種乙烯 - C_{8-10} - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物，具有以下性質：

(i) 該共聚物含有莫耳比為 $40 / 60$ 至 $95 / 5$ 之衍生自乙烯 (a) 之單元和衍生自 C_{8-10} - α - 烯烴 (b) [(a) / (b)]，

(ii) 碘值在 1 至 50 之範圍間，

(iii) 如在 $135^{\circ}C$ 之十氫化萘中所測得者，特性粘度是在 0.1 至 8.0 dl/g 之範圍內，

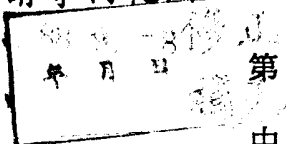
(iv) 在 ^{13}C - NMR 光譜中， $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度比 $D(T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha})$ 不大於 0.5 ，

(v) 如 ^{13}C - NMR 光譜和下式所測定者，B 值是在 1.00 至 1.50 範圍內，

$$B \text{ 值} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

其中 $[P_E]$ 是在無規共聚物中衍生自乙烯 (a) 之單元的莫耳分率， $[P_O]$ 是在無規共聚物中衍生自 C_{8-10} - α - 烯烴 (b) 之單元的莫耳分率，且 $[P_{OE}]$ 是 C_{8-10} - α - 烯烴 - 乙烯敘列的數目對在無規共聚物中所有二價敘列的數目的比例，

六、申請專利範圍



第 84113241 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月 呈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種乙烯 - C_{8-10} - α - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物，具有以下性質：

(i) 該共聚物含有莫耳比為 $40 / 60$ 至 $95 / 5$ 之衍生自乙烯 (a) 之單元和衍生自 C_{8-10} - α - 烯烴 (b) [(a) / (b)]，

(ii) 碘值在 1 至 50 之範圍間，

(iii) 如在 $135^{\circ}C$ 之十氫化萘中所測得者，特性粘度是在 0.1 至 8.0 dl/g 之範圍內，

(iv) 在 ^{13}C - NMR 光譜中， $T_{\alpha\beta}$ 對 $T_{\alpha\alpha}$ 之強度比 $D(T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha})$ 不大於 0.5 ，

(v) 如 ^{13}C - NMR 光譜和下式所測定者，B 值是在 1.00 至 1.50 範圍內，

$$B \text{ 值} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_O])$$

其中 $[P_E]$ 是在無規共聚物中衍生自乙烯 (a) 之單元的莫耳分率， $[P_O]$ 是在無規共聚物中衍生自 C_{8-10} - α - 烯烴 (b) 之單元的莫耳分率，且 $[P_{OE}]$ 是 C_{8-10} - α - 烯烴 - 乙烯敘列的數目對在無規共聚物中所有二價敘列的數目的比例，

六、申請專利範圍

(v i) 如 D S C 所測量者，玻璃轉化溫度不高於 -50°C ，且

(v i) 以上定義之無規共聚物之特性粘度 (η) 對一線性乙烯 - $\text{C}_{8-10} - \alpha$ - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物 (其具有與此乙烯 - $\text{C}_{8-10} - \alpha$ - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物相同之重量平均分子量 (藉光散射方法) 且具有 70 mol % 之乙烯含量) 之特性粘度 (η)_{blank} 之比 $g \eta^* ((\eta) / (\eta)_{\text{blank}})$ 是大於 0.9。

2. 一種可硫化之橡膠組成物，其含有如申請專利範圍第 1 項之乙烯 - $\text{C}_{8-10} - \alpha$ - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之可硫化之橡膠組成物，其進一步含有強化劑和 / 或無機填料，其量以 100 重量份之乙烯 - $\text{C}_{8-10} - \alpha$ - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 10 至 200 重量份。

4. 如申請專利範圍第 2 項之可硫化之橡膠組成物，其進一步含有軟化劑，其量以 100 重量份之乙烯 - $\text{C}_{8-10} - \alpha$ - 烯烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，為 10 至 200 重量份。

5. 一種經硫化之橡膠，其獲自如申請專利範圍第 2 至 4 項中任一項之可硫化之橡膠組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

第1圖

