

I238830

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☒ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
1998,05,18 60/086,059

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於一交聯的耐熱彈性物品，它具升高溫度之彈性，包括一熱固的、經照射的、或交聯的乙烯聚合物，並製造一交聯的、耐熱彈性物品之方法。本發明特別是有關於一成形的物品(例如，薄膜或纖維)，其特徵在於耐熱和在升溫中有改良的彈性，並包括一基本上為熱固的、經照射的、或交聯的均勻分枝的乙烯聚合物。本發明之改良彈性物品特別適用於在升溫中須保持良好彈性的應用中，諸如，例如，個人衛生用品和在約100°F(38°C)的體溫下可丟棄的防感染衣物。

在製造許多可丟棄的和耐用的物品，諸如，例如，失禁護墊、可丟棄之尿布、訓練褲、運動服裝和傢具飾物，所需的材料必須具最優伸展性和彈性。伸展性和彈性是表現屬性，它的作用是實踐緊密適貼於穿著者的身體或物體的架構。也希望當重覆使用時，它能保持適貼，在體溫下有伸縮性。更者，對於失禁物體，伸展性和彈性要特別合意，為確保舒適並為不必要的外漏提供安全性。

可丟棄的物體是典型的彈性組合材料，從聚合物薄膜、纖維、薄片和吸收性材料之結合，並由製造技術之結合來製成。雖然纖維是由熟知的方法，諸如紡合、熔吹、熔紡和連續絲纏技術來製備，薄膜和薄片的形成過程通常包括已知的擠壓和共擠壓技術，例如，吹膜、塑膜、輪廓擠壓、注射模製、擠壓塗覆、和擠壓成片。

彈性材料之典型特徵是在施加斜向力後，它具有高百分率之彈性恢復(即，低百分率的永久固定)。理想地，彈性

五、發明說明(2)

材料之特徵在於三個重要性質之結合，即，低百分率的永久固定、應變中的低應力或負載，和低百分應力或負載鬆弛。亦即，它應當是(1)拉伸材料只需低應力或負載，(2)一旦材料被拉伸，不需要或只要低的應力鬆弛或去負載，(3)在拉伸、斜向力或應變不再繼續後，能完全或高恢復至原來大小。

Lycra(spandex彈性纖維)是分段的聚胺甲酸酯彈性材料，已知它呈現近乎理想的彈性性質。但Lycra在許多應用中因其價昂而令人不敢問津。也因Lycra類似天然橡膠，對臭氣、氯和高溫，特別在潮濕中，呈現低環境抗力。

天然橡膠，如Ferdinand Rodriguez在Principles of Polymer Systems，242-43頁，McGraw-Hill(1982)中所討論的，通常顯示增加交聯度會降低其拉長性而斷裂。更者，天然橡膠高度交聯時，甚至斷裂時的韌度會降低。

包括至少一種基本上為直線型乙烯聚合物之彈性材料，諸如薄膜、細條、塗料、帶狀物、和薄片，已揭露於Obijeski等人的美國專利案第5,472,775中。但美國專利案第5,472,725中並未揭露這些材料在升溫中(即，溫度高於室溫)的表現。

WO 94/25647(Knight等人)，揭露了從均勻分枝的基本上為線型的乙烯聚合物製得的彈性纖維和織物。據說纖維在100%應變下具有至少50%恢復(即，低於或等於50%永久固定)。但在WO 94/25647中並無揭示有關這些纖維在升溫中的彈性，也無任何揭示關於對高溫的耐性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

Davey等人在美國專利案第5,322,728中揭露了包括單一位置觸媒的乙烯聚合物之彈性纖維。但聚合物是未經熱固、照射或交聯，因此相信它在升溫中呈現不良的彈性。

WO 95/29197(Penfold等人)揭露了可固化的矽烷接枝的基本上為乙烯的聚合物，它們適用於使用在耐氣候的電線和電纜塗覆中，和纖維。WO 95/29197報告了的例中包括密度為0.868 g/cm³的0.870 g/cm³的由矽烷接枝的基本上為乙烯的聚合物之纖維。雖然例舉之纖維呈現升溫中改良的彈性恢復，但並未揭露有關升溫中百分應力或負載鬆弛表現。

Reed等人在美國專利第5,324,576中揭露照射交聯的乙烯/ α -烯烴共聚物之微纖維的一彈性非纖網，理想地密度為小於0.9 g/cm³。在美國專利第5,324,576中所報告的諸例是包括聚合物密度大於或等於0.871 g/cm³的乙烯聚合物，它們經受電子束照射。但Reed等人並未提供有關這些照射的聚合物在升溫中之彈性表現的揭露。

Kurtz等人在美國專利第5,525,257中揭露了以低於2 megarad的低照射量的齊氏觸媒之線型低密度乙烯聚合物，其結果是有改良的拉伸性和氣泡穩定性而無可測量的膠凝。

Benedyk等人在美國專利第4,425,393中揭露了直徑範圍為0.5至3 mils(約1至約40丹尼)的低模數纖維。

Hardy等人在加拿大專利第935,598中揭露了包括各種乙烯聚合物的彈性纖維，其中的纖維是在張力下後拉的(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

拉伸的)和交聯的。

Warren在美國專利第4,957,790中揭露了使用 pro-rad 化合物，並照射來製備熱可縮的線型低密度聚乙烯薄膜，它在製造中能提高取向率。Warren在其中所提供的例中，使用齊氏觸媒的乙烯聚合物，它們的密度大於或等於 0.905 g/cm^3 。

儘管在有關於彈性乙烯聚合物物體的各種揭露中，包括由可固化的、照射的和/或交聯的乙烯聚合物製成的物體，目前仍需要在有效價值上的彈性物體，它們有良好的耐熱性和在升溫中，特別是約 100°F 之人體溫中的良好彈性。也需要在升溫中具良好彈性的彈性物體之製造方法。我們發現藉本文所述之發明的這些和其它目標能完全符合所需。

我們發現了包括基本上固化的，經照射的或交聯的乙烯聚合物的彈性物品，其中聚合物之特徵在於具聚合物的密度低於 0.89 g/cm^3 ，特別是低於 0.865 g/cm^3 ，(或在 23°C 的示差掃描量熱法(DSC)結晶度低於10%重量，特別是8.5%重量)。這些新穎的物品在室溫中和升溫中呈現最優的彈性。依照本發明的潤度觀點，提供了一耐熱的、固化成形的、經照射的或交聯的乙烯異種共聚物，它包括乙烯與至少一它種單體的異種共聚合，其特徵在於：

a)一聚合物，其密度低於 0.89 g/cm^3 ，或它在成形、固化、照射或交聯前，用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的DSC結晶度是低於10%重量，和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

b)在熔燃絲纖維形式中，對下式，其值小於0.75

$$[\Delta E^2 + \Delta T^2] / \text{百分凝膠含量} \times 25$$

其中 ΔE 和 ΔT 取自應力-應變作圖，用一Instron張力計在十字頭速度為10mm/min，並從5個纖維試樣的4次重覆之平均來測定； ΔE 是取自固化的、照射的或交聯的聚合物和未固化的、照射的或未交聯的聚合物之間，在韌度為0.4克/丹尼下拉長百分率之差； ΔT 取自固化的、照射的或交聯的聚合物和未固化的、照射的或未交聯的聚合物之間，在拉長百分率為300%下，韌度(單位克/丹尼)之差；而點凝膠含量依照ASTM 2765在二甲苯中測定。

本發明的另一方面是一耐熱的、固化的、經照射或交聯之彈性纖維，包括乙烯與至少一它種單體之異種共聚合作用，其中異種共聚物之特徵在於：

a)一聚合物，其密度低於0.89 g/cm³，或它在成形、固化、照射或交聯前，用示差掃描量熱法測定，在23℃的DSC結晶度是低於10%重量，和

b)在熔燃絲纖維形式中，對下式，其值小於0.75

$$[\Delta E^2 + \Delta T^2] / \text{百分凝膠含量} \times 25$$

其中 ΔE 和 ΔT 取自應力-應變作圖，用一Instron張力計在十字頭速度為10mm/min，並從5個纖維試樣的4次重覆之平均來測定； ΔE 是取自固化的、照射的或交聯的聚合物和未固化的、照射的或未交聯的聚合物之間，在韌度為0.4克/丹尼下拉長百分率之差； ΔT 取自固化的、照射的或交聯的聚合物和未固化的、照射的或未交聯的聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

之間，在拉長百分率為300%下，韌度(單位克/丹尼)之差；而點凝膠含量依照ASTM 2765在二甲苯中測定。

本發明的第三方面是一耐熱成形的彈性物體，它包括至少一乙烯異種共聚物，它經固化、經照射或交聯的，其中的異種共聚物包括乙烯與至少一它種單體的異種共聚合作用，其特徵在於：

(a)一聚合物，在成形、固化、照射或交聯之前，其密度小於或等於 0.865 g/cm^3 ，

(b)經成形、固化、照射或交聯後，用一Instron張力計測量2密耳厚度，在 23°C 和200%應變中，低於或等於25的百分永久固定，

(c)經成形、固化、照射或交聯後，用一Instron張力計測量2密耳厚度，在 23°C 和200%應變中，低於或等於25百分應力鬆弛，和

(d)此後，用一Instron張力計測量2密耳厚度，在 38°C 和200%應變中，低於或等於55的百分應力鬆弛。

本發明的第四方面是製造一彈性物品的方法，包括步驟為

(a)提供密度為小於或等於 0.865 g/cm^3 的一乙烯異種共聚物，

(b)從異種共聚物製造物品，

(c)製造後，使物品經受熱或離子照射。

本發明的第五方面是製造一彈性物品的方法，包括步驟為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

(a)提供密度為小於或等於 0.865 g/cm^3 的一乙烯異種共聚物，

(b)向異種共聚物結合入一pro-rad交聯的添加物，

(c)從異種共聚物製造物品，

(d)製造後，使物品經受熱和/或離子照射。

理想地，用一擠壓技術來製造物品(即，包括熔化異種共聚物的方法)。適用的擠壓技術包括，但不限於，纖維熔紡、纖維熔吹、膜吹、塑膜、注射模製、或轉動模製技術。理想地，擠出物，細絲、網或部分，在施以外加熱或離子照射之前，使之冷卻或驟冷至室溫(即，使之基本上固化)。

本發明一理想實體中，乙烯聚合物是一均勻分枝的乙烯聚合物，特別是一基本上為線型的乙烯聚合物。在另一理想實體中，由電子束照射來提供離子照射。

我們發現了(與天然橡膠不同)，對聚合物密度小於 0.89 g/cm^3 的均勻分枝之乙烯聚合物，固化、照射或交聯(增加交聯密度)並不會降低斷裂的拉長性或斷裂的韌性，而固化的，經照射的或交聯的均勻分枝之乙烯聚合物的纖維呈現基本上改良之耐熱性。

我們也發現有一子集的乙烯聚合物，當固化、照射或交聯時，它們提供完全意外的彈性表現。特別是，我們發現密度在 0.865 g/cm^3 以上和以下的廣範圍聚合物，固化、照射或交聯，會劇烈地降低百分永久變形的表現(即，改良的彈性或彈性恢復)，對室溫百分應力或負載鬆弛表現

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

無實質之影響。但雖對具密度等於或大於 0.865 g/cm^3 的聚合物傾向於相反影響(即，增加)或在升溫中不影響其百分應力或負載鬆弛；令人驚訝的，對聚合物密度小於 0.865 g/cm^3 或在 23°C 的DSC結晶度少於8.5%重量的乙烯異種共聚物，固化、照射和交聯降低了(即改良了)升溫百分應力或負載鬆弛表現。即，固化、照射或交聯是一有效方法來提供彈性材料和物品，其特徵為有極優升溫應力鬆弛特性。

不僅在其本身對照射或交聯有令人驚訝的劇烈的不同回應，這些結果在其它原因中也同樣令人驚訝。例如，這些結果令人驚訝和意外，因為在密度為 0.87 g/cm^3 的乙烯聚合物基本上已經是無定形的。即，由固化、照射或交聯所引起的在彈性表現中的局部交換或過渡，通常期盼與聚合物之無定形有關，但根據在 50°C 以己烷萃取的數據，由食品和藥物管理局(FDA)在21 37 C.F.R. § § 177.1520 (d)(3)(ii)列出的測試方法，密度在 0.89 g/cm^3 和以下的乙烯聚合物基本上是無定形的。無定形或結晶度中如此小的差別，實在不是一般能期盼經照射或交聯能產生劇烈的彈性差異。

按此，與傳統的彈性材料，例如，天然橡膠和彈性纖維比較，本發明的成形彈性物品呈現性質上獨特的結合，諸如斷裂時之韌性、拉長性、彈性回復、抗氯和芳香的/極性溶劑、抗濕性、熱老化和極優的高溫機械表現。

第1圖是本發明例1和2及比較實驗3、4和5，在 23°C 百

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 9 ）

分應力鬆弛對電子束照射megarads之作圖。

第2圖是本發明例1和2及比較實驗3、4和5，在23℃百分永久固定對電子束照射megarads之作圖。

第3圖是本發明例1及比較實驗4，在38℃百分應力鬆弛對電子束照射megarads之作圖。

第4圖是本發明例6及比較實驗7之間應力-應變之比較。

第5圖是本發明例6的百分彈性回復(百分固定伸長)對百分伸長(應變)之作圖。

本文所用術語“彈性”是指在200%應變下，材料之永久固定小於或等於25%(即，大於或等於87.5%回復)，並且是可拉伸的，至拉伸的，斜向長度比它在鬆弛未拉伸時長度至少大於150%。在技術中彈性材料也指“彈性體”和“彈性體的”。

本文所用術語“非彈性”意指材料或物品不是彈性的，如本文所定義的(即，材料或物品之百分永久固定大於25)。

彈性材料和物品包括固化的，經照射的和/或交聯的乙烯異種共聚物本身，和，但不限於，包括由固化的、經照射的和/或交聯的乙烯異種共聚物的一纖維、薄膜、細條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料、和模製品。理想的彈性物品是纖維和薄膜。

本文所用術語“照射的”或“經照射的”意指乙烯聚合物、成型的乙烯異種共聚物或包括乙烯聚合物的物品經過至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

少 3 megarads(或與其等同的)離子能量，無論是否在二甲苯可萃取物百分率上有可量度之降低(即，不溶性凝膠之增加)。即，基本的交聯不一定是經照射的結果。

本文所用術語“交聯的”和“基本上交聯的”意指乙烯聚合物、成型的乙烯異種共聚物或包括乙烯聚合物的物品，其特徵在於二甲苯可萃取物之量是少於或等於70%重量(即，大於或等於30%重量之凝膠含量)，理想地大於或等於40%重量(即，大於或等於60%重量之凝膠含量)，而二甲苯可萃取物(和凝膠含量)是依照ASTM D-2765來測定。

本文所用術語“固化的”和“基本上固化的”是指乙烯異種共聚物、成型的乙烯異種共聚物或包括乙烯異種共聚物的物品是經過或曝露於能誘發交聯的處理中。如本文所用，術語係有關於包括一接枝的矽烷之乙烯異種共聚物。

本文所用術語“可固化的”和“可交聯的”意指乙烯異種共聚物、成型的乙烯異種共聚物或包括乙烯異種共聚物的物品是未交聯的，和並未經受或曝露於能誘發交聯的處理下，雖然乙烯異種共聚物、成型的乙烯異種共聚物或包括乙烯異種共聚物的物品，包括添加物或官能度，它們在經受或曝露於這類處理時會實行交聯。

在本發明的實踐中，固化、照射或交聯之完成可藉技術中任何已知方法，包括，但不限於，電子束照射、伽瑪照射、電暈照射、過氧化物、烯丙化合物和紫外線照射。理想的是電子束照射。

適用的電子束照射儀器可得自Energy Services, Inc.,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

Wilmington, Mass.,其操作加速電壓至少在100-300 KeV範圍內，劑量超過15 megarads。

本文所用術語“pro-rad添加物”是指一化合物，在正常製造或處理乙烯異種共聚物時並不會活化，然而，它能藉使用溫度(熱)至基本上高於正常製造或處理溫度和/或離子能量來活化使發生一些可量度的凝膠或理想地，基本上發生交聯。

本文所用術語“homofil”指有單一聚合物區域或領域之纖維，它無任何其它清楚的聚合物區域(如雙組分纖維所有的)。

本文所用術語“熔吹”，在習用觀念中是指將一熔融的熱塑性聚合物組成物擠壓通過一個有許多細小，通常為圓形的，模毛細孔所形成的纖維成為熔融的線或絲，進入匯聚的高速氣流(例如，空氣)其作用是使線或絲變細，減低其直徑。此後，絲或線藉高速氣流帶走，沈積在一收集表面上形成一無規分佈的熔吹纖維網，纖維平均直徑一般小於10微米。

本文所用術語“撚合”，在習用觀念中是指將一熔融熱塑性聚合物組成物擠壓形成的纖維，當絲通過一個有許多細小，通常為圓形的模毛細孔之絲囊，然後擠出的絲之直徑迅速被減低，此後將細絲沈積在一收集表面上形成一無規分佈的撚合纖維網，纖維平均直徑通常在7和30微米之間。

本文所用術語“非織的”，在習用觀念中意指一網或織

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

品，其結構中個別纖維或線是無規交疊，但並不是在可認定的狀態，如在一編織品的情況。本發明的彈性纖維可應用來製備非織織品和包括與非彈性材料結合的彈性非織織品之組成物結構。

術語“共軛的”指纖維的形成是從至少兩種聚合物分別從擠壓機中擠出但熔吹或撚在一起形成一纖維。共軛的纖維有時指技術中的多組分或雙組分纖維。通常聚合物是彼此不同的，雖然共軛的纖維也可以是單組分纖維。聚合物之排列基本上經常位於橫過共軛纖維剖面的清楚之區域，並連續地沿共軛纖維的長度方向延伸。共軛纖維之組態能是，例如，鞘/核心之排列(其中一種聚合物被另一種包圍)，並排的排列，餡餅(pie)式排列、或“海中島”式排列。共軛的纖維述於Kaneko等人在美國專利案第5,108,820號；Strack等人在美國專利案第5,336,552號；和Pike等人在美國專利第5,382,400號。本發明的彈性纖維能有一共軛的組態，例如核心或鞘，或二者。

被照射、固化或交聯的乙烯異種共聚物在23℃的密度小於0.89 g/cm³，理想地小於或等於0.865 g/cm³，理想地在0.865 g/cm³至0.855 g/cm³範圍內，依照ASTM D792測定。當密度高於0.89 g/cm³，不能獲得預期的改良高溫彈性表現(特別是低百分應力或負載鬆弛)。密度低於0.855 g/cm³也不理想，由於它們的低韌性，很低的熔點和預交聯handing困難(堵塞和黏性)。

理想地，乙烯異種共聚物之特徵在於其DSC結晶度低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

約

五、發明說明 (13)

於10%重量，理想地，低於或等於8.3%重量，更理想為低於或等於8%重量，而最理想是低於或等於6%。

理想地，乙烯異種共聚物之特徵在於其熔化指數小於50，更理想是小於10 g/10min，是依照ASTM D-1238測定，條件是190℃/2.16仟克。

在熔撚紡纖維形態中，本發明經照射的、固化的或交聯的乙烯聚合物對下式而言，通常其值為小於0.75，理想地小於0.6，更理想是小於0.45：

$$[\Delta E^2 + \Delta T^2] / \text{百分凝膠含量} \times 25。$$

本發明經照射的、固化的或交聯的乙烯聚合物(和從其製成之物品)之特徵在於當用一Instron張力計測量2密耳厚度時，在23℃，其百分永久固定是小於或等於25，在23℃和38℃，和200%應變下，理想地小於或等於20，而更理想是小於或等於15，或在23℃和100%應變下，百分固定伸長是小於或等於25，理想地為20，更理想為15。

本發明經照射的、固化的或交聯的乙烯聚合物(和從其製成之物品)之特徵在於用一Instron張力計測量2密耳厚度時，其百分應力鬆弛在23℃和200%應變中是小於或等於25，在38℃和200%應變中是小於或等於55，理想地小於或等於50，更理想是小於或等於30，最理想是小於或等於20。

可藉使用高能量、離子化電子、紫外線、X-射線、伽瑪射線、和貝塔粒子或其組合來完成照射。理想地，使用高達70 megarads劑量的電子。照射源可以是任何電子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

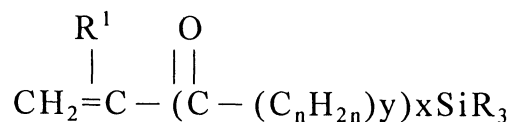
線

五、發明說明 (14)

束發生器，操作範圍是150仟伏至6百萬伏，用一可能提供預期劑量之能量輸出器。可以調整電壓至適當程度，它可以是，例如，1,000,000或2,000,000或3,000,000或6,000,000或更高或更低。在技術上已知有許多其它照射聚合物材料的儀器。通常進行照射的劑量在3 megarads至35 megarads之間，理想地在8至20 megarads之間。更者，可在室溫中方便地進行照射，雖然也可使用較高和較低溫度，例如0℃至60℃。理想地在成形或製造物品後進行照射。在一理想實體中，已與一pro-rad添加物結合的乙烯異種共聚物用8至20 megarads之電子束輻射來照射。

乙烯異種共聚物之交聯或固化可以先在其聚合物主鏈上接枝一矽烷，然後使矽烷接枝的乙烯異種共聚物經受或曝露於水或大氣的濕氣中。理想地，矽烷接枝的乙烯聚合物經受或曝露於水或大氣的濕氣中是在成形或製造操作之後。

適用於矽烷交聯的乙烯異種共聚物之矽烷包括具以下通式的那些



其中R'是一氫原子或甲基；x和y是0或1，條件是當x是1時，y是1；n是從1至12(內含)的一整數，理想地是1至4；和各R分別為一可水解的有機基團，諸如一有從1至12個碳原子的烷氧基(例如，甲氧基、乙氧基、丁氧基)，芳氧基(例如，苯氧基)，芳烷氧基(例如，苄氧基)、有1至12

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

個碳原子的脂族鹼氧基(例如，甲鹼氧基、乙鹼氧基、丙鹼氧基)，胺基或取代的胺基(烷基胺基、芳基胺基)，或有1至6個(內含)碳原子之較低烷基，條件是在三個R基中不超過一個烷基。

在成形或製造操作之前或當時，藉使用適當量之有機過氧化物，適當之矽烷可接枝至一適當之乙烯聚合物上。然而，理想地，在成形或製造操作之前使矽烷接枝到乙烯異種共聚物上。在任何情況中，繼成形或製造操作之後，藉接枝的矽烷基和水之間的作用，來發生固化或交聯作用。水從大氣中或水浴或蒸汽浴中滲透入整快聚合物內。創造交聯時的過程之相通常指“固化相”，而過程本身通常指“固化”。

能有效接枝至和與乙烯異種共聚物交聯的任何矽烷都能用於本發明。適用之矽烷包括不飽和的矽烷，它包括一乙烯基的不飽和烴基，諸如一乙烯基、烯丙基、異丙烯基、丁烯基、環己基或 γ -(甲基)丙烯鹼烯丙基、和一可水解的基，諸如，例如，烴氧基、羧氧基或烴胺基。可水解的基之例包括甲氧基、乙氧基、甲鹼氧基、乙鹼氧基、丙鹼氧基、和烷基或芳胺基。理想的矽烷是能接枝到聚合物的不飽和烴氧基矽烷。這些矽烷及其製備方法更詳細述於Meverden等人的USP 5,266,627。乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯鹼烯丙基三甲氧基矽烷和這些矽烷之混合物是適用於本發明的理想矽烷交聯劑。若出現填充料，則理想的交聯劑包括乙烯基三乙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

矽烷。

用於本發明的矽烷交聯劑之量能大幅度變化，決定於一些因素，諸如，矽烷本身、處理條件、接枝效率、有機過氧化物之選擇、最終用途、和類似的因素。然而，通常使用的是每100份樹脂中至少有0.5份，理想地至少為0.7份。為方便和經濟考量，通常使用矽烷交聯劑的最大用量有二個主要限制，矽烷交聯劑的最大用量通常不超過5 phr，理想地，它不超過2 phr。在每百份樹脂中的份數，或phr，“樹脂”意指乙烯異種共聚物。

可藉任何習用方法將矽烷交聯劑接枝到乙烯異種共聚物上，典型地在一游離基引發劑存在下，例如，過氧化物或偶氮化合物，或藉離子化輻射，等。一適用之接枝方法揭露於WO 95/29197中。

然而為有效的矽烷接枝，有機引發劑是理想的，諸如任何一種過氧化物引發劑，例如，二異丙苯基過氧化物、二叔丁基過氧化物、過苯甲酸叔丁酯、過氧化苯甲醯、過氧氯化異丙苯、過辛酸叔丁酯、甲乙酮過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧化)己烷、過氧化月桂基、和過乙酸叔丁酯。適用之偶氮化合物是亞硝酸偶氮雙異丁酯。引發劑之量可改變，但典型出現的量是至少0.04，理想地至少是0.06 phr。典型地，引發劑不超過0.15，理想地不超過0.10 phr。矽烷交聯劑對引發劑的比例也能有大幅度變化，但典型的交聯劑：引發劑比例在10：1至30：1之間，理想地在18：1和24：1之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

雖然任何習用方法能用來將矽烷交聯劑接枝到基本上為線型的乙烯聚合物上，一個理想方法是在一反應器擠壓機中，諸如一Buss捏合機在第一階段時將此二者與引發劑摻合。接枝的條件也能變化，但熔化溫度典型地在160和260C之間，理想地在190和230C之間，決定於停駐時間和引發劑之半衰期。

以一交聯觸媒來促進固化，可用具此功能的任何觸媒。適用之觸媒通常包括有機鹼、羧酸、和有機金屬化合物，包括有機鈦酸鹽和鉛、鈷、鐵、鎳、鋅和錫的錯合物或羧酸鹽。二月桂酸二丁基錫、馬來酸二辛基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、乙酸錫、辛酸錫、環烷酸鉛、辛酸鋅、和環烷酸鈷。羧酸錫，特別是二月桂酸二丁基錫和馬來酸二辛基錫對本發明是特別有效。觸媒(或觸媒混合物)以一觸媒量出現，典型地在0.015和0.035 phr之間。

代表性的pro-rad添加物包括，但不限於，偶氮化合物，有機過氧化物和多官能的乙烯或烯丙基化合物，諸如，例如，三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基異三聚氰酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、戊二醛、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基馬來酸酯、二烯丙基馬來酸酯、二烯丙基單烯丙基三聚氰酸酯、二異丙苯基過氧化物、二叔丁基過氧化物、過苯甲酸叔丁酯、過氧化苯甲醯、過氧化異丙苯、過辛酸叔丁酯、甲乙酮過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧化)己烷、過氧化月桂基、過乙酸叔丁酯、亞硝酸偶氮雙異丁酯，和其組合。用於本發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

明的理想pro-rad添加物是有多官能度(即，至少二個)部分，諸如C=C、C=N或C=O的化合物。

可藉技術中任何已知方法將至少一個pro-rad添加物引入乙烯異種共聚物中。然而，pro-rad添加物之引入理想地是經由主批濃縮物，它包括相同的或不同的基本樹脂，如乙烯異種共聚物。理想地，對於主批的pro-rad添加物濃度是相當高，例如，25%重量(基於濃縮物的總重量)。

至少一種pro-rad添加物以任何有效量引入乙烯聚合物中。理想地，該至少一種pro-rad添加物引入之量是從0.001至5%重量，更理想是從0.005至2.5%重量，而最理想是從0.015至1%重量(基於乙烯異種共聚物之總重量)。

本文所用術語“聚合物”是指一聚合物的化合物，由聚合單體來製備，無論是同類的或異類的。本文所用，一般性術語“聚合物”涵蓋術語“同元聚合物”、“共聚物”、“三元聚物”和“異種共聚物”。

本文所用術語“異種共聚物”乃指由至少二種不同類單體經聚合反應製備的聚合物。本文所用一般性術語“異種共聚物”包括術語“共聚物”(它通常用來指從二種不同單體製備的聚合物)和“三元聚物”(它通常用來指從三種不同單體製備的聚合物)。

本文所用術語“均勻分枝的乙烯聚合物”，在習用觀念中是指一乙烯異種共聚物，其中共聚單體是無規地分佈在一給定的聚合物分子內部，且其中基本上所有聚合物分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

具相同的乙烯對共聚單體莫爾比率。術語是指一乙烯異種共聚單體，其製造是用在技術上已知的所謂均勻的或單位置觸媒體系，諸如齊格勒釩、鈐和鋳觸媒體系和金屬錯合物觸媒體系，例如一約束的幾何觸媒體系，將在本文以下另述。

用於本發明的均勻分枝的乙烯聚合物也能描述為有少於15%重量，理想地少於10%重量，更理想是少於5%重量，而最理想是0%重量的聚合物，其中短鏈分枝度是小於或等於10甲基/1000碳原子。即，聚合物不含可測量的高密度聚合物部份組(例如，不含密度等於或大於 0.94 g/cm^3 的部分組)，例如升溫溶析分級(TREF)技術和紅外或BC核磁共振(NMR)分析來測定。

理想地，均勻分枝的乙烯聚合物之特徵在於它有狹窄的，基本上單一熔化的TREF輪廓/曲線，且基本上缺乏可量得的高密度聚合物部分，用升溫溶析分級技術(本文縮寫為“TREF”)測定。

乙烯異種共聚物之組成物分佈已經可從上述的TREF測定，例如，Wild等人的Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., 卷20，441頁(1982)，或在美國專利第4,798,081號，第5,008,204號，或L.D. Cody., “The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance”，SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, October 1-2， pp.107-119(1985)。

異種共聚物的組成物(單體)分佈也可用 ^{13}C NMR分析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

測定，依照美國專利第5,292,845，美國專利第4,798,081，美國專利第5,089,321和J.C. Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, pp.201-317中所述的技術。

在分析的升溫溶析分級分析中(如述於美國專利第4,798,081，本文簡寫為“ATREF”)，欲分析之薄膜或組成物溶解在一適當的熱溶劑中(例如，三氯代苯)，並容許它在一含有惰性載體的柱中(不銹鋼shot)，在緩慢降溫下結晶。柱裝配了一折射率偵測器和一差式黏度計(DV)偵測器。藉緩慢升高溶析溶劑(三氯代苯)的溫度將結晶的聚合物試樣從柱中洗析產生一ATREF-DV層析曲線。ATREF曲線也常被稱為短鏈分枝分佈(SCBD)或組成物分佈(CD)曲線，因它指出共聚單體(例如辛烯)遍布在試樣中的分佈均勻性，在其中當溶析溫度降低時，共聚單體含量增加。折射率偵測器提供短鏈分佈資料，而差示黏度計偵測器提供黏度平均分子量之估計。組成物分布與其它組成資料也能用結晶分析分級來測定，諸如CRYSTAF分級分析組合，可購自Polymerchar, Valencia, Spain。

理想的均勻分枝的乙烯聚合物(諸如，但不限於，基本上為直線型乙烯聚合物)當用差式掃描熱量計(DSC)測定時，在-30和150°C之間有單一熔化峰，與傳統的齊格勒聚合的不均勻分枝的乙烯聚合物(例如，LLDPE和ULDPE或VLDPE)相反，它們有二個或多個熔化點。

單一熔化峰是用以鈹和脫離子水標定的差示掃描熱量計來測定。方法包括的試樣大小為5-7毫克，“第一次加熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

”至180℃並維持4分鐘，以10℃/分鐘冷卻至-30℃並維持3分鐘，再以10℃/分鐘加熱至150℃來提供“第二次加熱”的熱流量對溫度曲線。聚合物之總熔化熱從曲線下之面積來計算。

用於本發明的均勻分枝的乙烯聚合物可以是一基本上為線型的乙烯聚合物或一均勻分枝的線型乙烯聚合物。

本文所用“線型的”術語意指乙烯聚合物沒有長鏈分枝。亦即，包括整塊線型乙烯聚合物之聚合物鏈缺少長鏈分枝，如在傳統的用齊格勒聚合反應方法製得的(例，USP 4,076,698(Anderson等人))線型低密度乙烯聚合物或線型高密度乙烯聚合物的情況中，有時被稱為不勻聚合物。術語“線型的”並不指整塊高壓分枝的聚乙烯，乙烯/乙酸乙烯共聚物，或乙烯/乙烯醇共聚物，熟意技術人士已知它們有許多長鏈分枝。

術語“均勻分枝的線型乙烯聚合物”指有窄的短鏈分枝分佈和缺乏長鏈分枝的聚合物。這類“線型的”一致分枝的或均勻的聚合物包括那些如述於USP 3,645,992(Elston)所製成的和那些由所謂在一分批反應器中有相當高乙烯濃度的單部位觸媒所製成的(如述於US專利5,026,798(Canich)或US專利5,055,438(Canich))，或那些由在一分批反應器中亦有相當高烯烴濃度之約束的幾何觸媒所製成的(如述於US專利5,064,802(Stevens等人)，或在EP O 416 815 A2(Stevens等人))。

通常，均勻分枝的線型乙烯聚合物是乙烯/ α -烯烴異

五、發明說明 (22)

種聚合物，其中 α -烯烴至少是一個 C_3-C_{20} α -烯烴(例如，丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-己烯、和1-辛烯)，而理想地至少一個 C_3-C_{20} α -烯烴是1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。最理想的，乙烯/ α -烯烴異種聚合物是乙烯和一 C_4-C_{20} α -烯烴的共聚物，而特別是乙烯/ C_4-C_8 α -烯烴共聚物，諸如乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-戊烯共聚物，或乙烯/1-己烯共聚物。

適用於本發明的均勻分枝的線型乙烯聚合物是售自 Mitsui Chemical Corporation 稱為 TAFMER 的和 Exxon 化學公司稱為 EXACT 和 EXCEED 的樹脂。

用於本文的術語“基本上線型的乙烯聚合物”意指整塊乙烯聚合物是由平均為 0.01 長鏈分枝/1000 總碳原子至 1 長鏈分枝/1000 總碳原子所取代(其中“總碳原子”包括主鏈和分枝的碳)。理想的聚合物是由 0.01 長鏈分枝/1000 總碳原子至 1 長鏈分枝/1000 總碳原子，更理想是從 0.05 長鏈分枝/1000 總碳原子至 1 長鏈分枝/1000 總碳原子，而特別是從 0.3 長鏈分枝/1000 總碳原子至 1 長鏈分枝/1000 總碳原子。

如本文所用，術語“主鏈”是指一個別的分枝，而術語“聚合物”或“整塊聚合物”在習用觀念中是指在一反應器內所形成的聚合物。對於“基本上為線型的乙烯聚合物”之聚合物，該聚合物必須至少有足夠的具長鏈分枝的分子，使在整塊聚合物中的平均長鏈分枝至少是從 0.01/1000 總碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

原子至3長鏈分枝/1000總碳原子。

本文所用術語“整塊聚合物”意指從聚合反應所產生的聚合物是聚合物分子之混合物，和，對於基本上為線型的乙烯聚合物，包括缺乏長鏈分枝的分子和有長鏈分枝的分子。因此一“整塊聚合物”包括在聚合反應中所生成的所有分子。必須明白，對基本上為線型的聚合物，並非所有分子有長鏈分枝，但有足量分子使整塊聚合物的平均長鏈分枝含量會正面影響其熔化流變學(即，切變黏度和熔化斷裂性質)，如本文以下和其它文獻所述。

本文所定義的長鏈分枝(LCB)是鏈長比在共聚單體中碳的數目至少少一個碳，而短鏈分枝(SCB)在本文中定義為鏈長度與共聚單體在結合入聚合物分子主鏈後的殘餘中有相同數目的碳原子。例如，一基本上為線型的乙烯/1-辛烯聚合物之主鏈有長度為至少7個碳原子的長鏈分枝，但它也有長度只有6個碳之短鏈分枝。

用 ^{13}C 核磁共振譜(NMR)可將長鏈分枝與短鏈分枝區分，但有一限制範圍，例如對乙烯同元聚合物，可用Randall方法來定量(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), P.285-297)。然而實際上，目前的 ^{13}C 核磁共振譜無法測定長度超過約6個碳原子的長鏈分枝，為此，此分析技術無法區別7個碳原子至70個碳原子的分枝。長鏈分枝的長度可有約與聚合物主鏈相同的長度。

雖然習用的 ^{13}C 核磁共振譜無法測定長度超過6個碳原子的長鏈分枝，有其它已知技術可用於定量或測定在乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

聚合物中出現的長鏈分枝，包括乙烯/1-辛烯異種共聚物。例如，US專利第4,500,648號教導了長鏈分枝頻率(LCB)可由方程式 $LCB=b/M_w$ 代表，其中b是每分子中長鏈分枝的重均數，而 M_w 是重均分子量。分子量平均和長鏈分枝的特徵可藉膠透層析術和固有黏度法分別測定。

定量和測定在乙烯聚合物，包括乙烯/1-辛烯異種共聚物中長鏈分枝出現的其它二有用方法是膠透層析術與一低角度雷射光散射偵測器之耦合(GPC-LALLS)和膠透層析術與一差式黏度計偵測器之耦合(GPC-DV)。使用這些技術來偵測長鏈分枝及其根本理論已在文獻中引證。參考，例如，Zimm, G. H.和Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301(1949)和Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York(1991) pp.103-112。

A. Willem deGroot和P. Steve Chum,二人皆為Dow化學公司，於1994年10月4日在密蘇里州聖路易市舉行的Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society(FACSS)大會中提出呈現GPC-DV的數據對基本上為線型的乙烯聚合物中出現的長鏈分枝之定量實在是一有用的技術。特別是，deGroot和Chum發現了用Zimm-Stockmayer方程式測得在基本上為線型的乙烯同元聚合物試樣中長鏈分枝之程度與用 ^{13}C NMR測得的長鏈分枝程度有良好之吻合。

更者，deGroot和Chum發現辛烯之出現並不會改變聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

乙烯試樣在溶液中的流體動力學體積，因此從知道在試樣中辛烯的莫爾百分率就能說明歸因於辛烯短鏈分枝所造成的分子量增加。deGroot和Chum藉deconvoluting因1-辛烯短鏈分枝造成的分子量增加，他們指出可以用GPC-DV來定量在基本上為線型的乙烯/丁烯共聚物之長鏈分枝程度。

DeGroot和Chum由GPC-DV測定的，也指出以 $\text{Log}(I_2)$ ，熔化指數)對 $\text{Log}(\text{LPC重均分子量})$ 的函數作圖說明了基本上線型乙烯聚合物的長鏈分枝形勢(但不是長鏈分枝程度)與高壓高度分枝的低密度聚乙烯(LDPE)的長鏈分枝形態可以相比，而與用齊格勒型觸媒，諸如鈦錯合物和一般均相觸媒，諸如鈐和鈳錯合物所製得的乙烯聚合物有明顯的區別。

對基本上為線型的乙烯聚合物，長鏈分枝呈現的實驗效應是以增強的流變性質呈現的，它可以氣體擠出流變學(GER)的結果和/或熔流 I_{10}/I_2 增加方式表示並定量化。

用於本發明的基本上為線性的乙烯聚合物是一特定級的化合物，它們進一步在US專利第5,272,236號，申請號07/776,130，1991年10月15日申請；US專利第5,278,272號，申請號07/939,280，1992年9月2日申請；和US專利第5,665,800號，申請號08/730,766，1996年10月16日申請中有所定義。

基本上為線型的乙烯聚合物與上述慣知的均勻分枝的線型乙烯聚合物和例如在Elston美國專利3,645,992中的那

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

類聚合物是顯然不同的。一個重要區別在於基本上為線型的乙烯聚合物並沒有如在均勻分枝的線型乙烯聚合物的情況中的術語“線型”的慣用意義之線型聚合物主鏈。

基本上線型的乙烯聚合物與已知慣用的非均勻分枝的傳統的齊格勒聚合的線型乙烯異種共物的聚合物類別也顯著不同，(例如，使用以Anderson等人在US專利4,076,698所揭露的技術所製得的超低密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯或高密度聚乙烯，其中基本上線型的乙烯異種聚合物是均勻分枝的聚合物。更者，基本上線型的乙烯聚合物也與非均勻分枝的乙烯聚合物類不同，其中基本上線型的乙烯聚合物之特徵在於當用升溫溶析分級技術測定時，它基本上缺乏可測量的高密度或結晶的聚合物部分組。

用於本發明的均勻分枝的基本上線型的乙烯聚合物之特徵是它有

(a)熔流比例， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ，

(b)用膠透層析術測定的分子量分佈， M_w/M_n ，由下式定義：

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63，$$

(c)氣體擠壓流變學是，基本上線型的乙烯聚合物在表面熔裂開始的臨界切變率比一線型乙烯聚合物在表面熔裂開始的臨界切變率至少大50%，其中基本上為線型的乙烯聚合物和線型乙烯聚合物包括相同的一個共聚單體或數個共聚單體，線型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 在基本上為線型乙烯聚合物的10%以內，而其中基本上為線型的乙烯聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

合物和線型的乙烯聚合物之對應臨界切變率是用一氣體擠出流變計在相同熔化溫度中測量的，

(d)在-30℃和150℃之間有一單一的示差掃描量熱計DSC的熔化峯，和

(e)密度小於或等於0.865 g/cm³。

測定有關於熔裂和其它流變學性質，諸如“流變加上指數”(PI)的臨界切變率和臨界切應力，是用一氣體擠出流變計(GER)來進行。氣體擠出流變計述於M. Shida, R.N. Shroff和L.V. Cancio在Polymer Engineering Science, Vol.17, No.11, p.770(1977)和John Dealy在Rheometers for molten plastics，由Van Nostrand Reinhold Co.出版(1982)，97-99頁。

加工指數(PI)是在溫度為190℃，在氮氣壓力為2500 psig下，使用一0.0296吋(752微米)直徑(對高流動聚合物，例如，50-100 I₂熔化指數或更高，理想地用一直徑為0.0143吋模)，20：1 L/D模，其入口角度為180°。GER加工指數從下列方程式計算，單位為毫泊：

$$PI = 2.15 \times 10^6 \text{ 達因/cm}^2 / (1000 \times \text{切變率}),$$

其中：2.15 × 10⁶達因/cm²是在2500 psi的切應力，而切變率是在壁上的切變率，由以下方程式表之：

$$32Q' / (60 \text{ 秒/分鐘}) (0.745) (\text{直徑} \times 2.54 \text{ cm/吋})^3,$$

其中：

Q'是擠出率(克/分鐘)，

0.745是聚乙烯的熔化密度(克/cm³)，和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

直徑是毛細管的銳孔直徑(吋)。

PI是在表觀切變率為 2.15×10^6 達因/cm²所測得的材料之表觀黏度。

對基本上為線型的乙烯聚合物的PI，是習用線性乙烯聚合物的PI之70%或以下，習用線型乙烯聚合物之 I_2 ， M_w/M_n 和密度各在基本上為線型的乙烯聚合物的10%以內。

表觀切應力對表觀切變率作圖可用來鑑定氮氣壓力從5250至500 psig範圍內，使用前述之模式GER測試儀器的熔裂現象。依照Ramamurthy在Journal of Rheology 30(2)，337-357，1986，超過某一臨界流動率，觀察的擠出體之不規則性可廣泛地分類成二主要型態：表面熔裂和總熔裂。

表面熔裂發生在表觀穩流條件下，詳細範圍是從失去鏡光澤至更嚴重的“鯊魚皮”形態。在本揭露中，表面熔裂開始之特徵在於擠出體開始失去光澤，那時擠出體之表面粗糙度僅能被40倍放大鏡偵測得。基本上為線型的乙烯聚合物在表面熔裂開始時的臨界切變率比具約相同 I_2 和 M_w/M_n 之線型乙烯聚合物之表面熔裂開始之臨界切變率至少大50%。理想地，本發明的基本上為線型的乙烯聚合物之表面熔裂開始之臨界切應力是大於 2.8×10^6 達因/cm²。

總熔裂發生在不穩流狀態，詳細範圍是從一般性(粗糙和光滑交錯、螺旋的、等)至無規變形。為商業可接納

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

性(例如在吹膜產品中)，表面缺點應減至最低，若不可避免。在表面熔裂開始(OSMF)之臨界切變率和在總熔裂開始(OGMF)之臨界切應力在本文中之應用是基於由一GER擠壓之擠出體的表面粗糙度和形態之改變。對用於本發明的基本上為線型之乙烯聚合物，總熔裂開始之臨界切應力理想地大於 4×10^6 達因/cm²。

對於加工指數之測定和對於GER熔裂之測定，基本上為線型的乙烯聚合物之測試是不含無機填料和不含超過20 ppm鋁觸媒殘餘。然而理想地，對加工指數和熔裂測試，基本上為線型的乙烯聚合物不含抗氧化劑，諸如酚類，受阻的酚類、亞磷酸酯或次膦酸酯，理想地是一酚或受阻的酚與一亞磷酸酯或一次膦酸酯之組合。

乙烯聚合物之分子量分佈由膠透層析術(GPC)在Waters的150C高溫層析單位上配以一示差折射儀和三支混合多孔性柱來測定。柱由Polymer Laboratories提供，通常以微孔大小為 10^3 、 10^4 、 10^5 和 10^6 Å來填充。溶劑是1,2,4-三氯苯，從它製備0.3%重量之注射用溶液試樣。流速為1.0毫升/分鐘，單位操作溫度為140℃，注射量為100微升。

對應於聚合物主鏈的分子量測定是用窄分子量分布之聚苯乙烯標準(得自Polymer Laboratories)連同溶析體積來推算。相當的聚乙烯分子量之測定是用適當的聚乙烯和聚苯乙烯之Mark-Houwink係數(由Williams和Ward述於Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol.6, p.621, 1968)推導的下列方程式：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

$$M_{\text{聚乙烯}} = a \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^b。$$

在此方程式中， $a=0.4316$ 和 $b=1.0$ 。重均分子量 M_w 之計算是用一般的情況，依照下列方程式： $M_j = (\sum W_i (M_i^j))^j$ 。其中 W_i 是從GPC柱溶析的部分組I有分子量為 M_i 的分子之重量部分組，而當計算 M_w 時 $j=1$ ，當計算 M_n 時 $j=-1$ 。

對用於本發明中至少一種均勻分枝的乙烯聚合物，其 M_w/M_n 理想地小於3.5，更理想小於3.0，最理想小於2.5，而特別是從1.5至2.5範圍內，且最特別是從1.8至2.3範圍內。

已知基本上為線型的乙烯聚合物有特優的加工性，縱使具一相當窄的分子量分布(即， M_w/M_n 比例通常小於3.5)。令人驚訝的，不像均勻的和非均勻的分枝線型乙烯聚合物，基本上線型的乙烯聚合物之熔流率(I_{10}/I_2)之變化，可基本上不隨分子量分布， M_w/M_n ，而改變。為此，在特別希望有良好的擠壓加工性時，用於本發明的理想乙烯聚合物是一均勻分枝的，基本上為線型的乙烯異種共聚物。

適用於製造基本上線型乙烯聚合物之約束幾何觸媒包括那些約束幾何觸媒，如揭露於US申請編號07/545,403，於1990年7月3日申請的；US申請編號07/758,654，於1991年9月12日申請的；US專利第5,132,380(申請編號07/758,654)；US專利第5,064,802(申請編號07/547,728)；US專利第5,470,993(申請編號08/241,523)；US專利第5,453,410(申請編號08/108,693)；US專利第5,374,696(申請編號08/08,003)；US專利第5,532,394(申請編號

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

08/295,768)；US專利第5,494,874(申請編號08/294,469)；
和US專利第5,189,192(申請編號07/647,111)。

適用之觸媒錯合物也可依照WO 93/08199和從它申請的專利中之教導來製備。更者，在USP 5,026,798中所教導的單環戊二烯基過渡金屬烯烴聚合反應觸媒也相信能適用於製備本發明的聚合物，只要聚合反應條件基本上遵從那些述於US專利第5,272,236；US專利第5,278,272和US專利5,665,800，特別要嚴格遵守連續聚合反應的要求。這類聚合反應方法也述於PCT/US 92/08812(於1992年10月15日申請)。

前述的觸媒能進一步敘述為包括一金屬配位錯合物，它包括元素週期表中第3-10族中一金屬或一鑰系金屬，和一以一誘導約束的部分取代的一非定域 β -鍵接的部分，該錯合物在金屬原子周圍有一約束的幾何，使金屬在非定域的取代的 π -鍵接的部分之質心與至少一個留下的取代基的中心之間的角度小於在含有相似的 π -鍵部分但缺乏這類誘導約束的取代基的一相似錯合物之角度，另外對包括多於一個非定域的、取代的 π -鍵接部分的這類錯合物，對錯合物的每一金屬原子中僅有一個是環狀、非定域的、取代的 π -鍵接部分。觸媒進一步包括一活化的共觸媒。

適用於此的共觸媒包括聚合的或低聚合的鋁噁烷，特別是甲基鋁噁烷，和惰性的、相容的、非配位的、離子形成化合物。所謂的改質甲基鋁噁烷(MMAO)也適用作共觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

媒。製備這類改質的鋁喹烷的一技術揭露於US專利第5,041,584中。

製造鋁喹烷也可如揭露於US專利5,218,071號；US專利5,086,024號；US專利5,041,585號；US專利5,041,583號；US專利5,015,749號；US專利4,960,878號；和US專利4,544,762號。

鋁喹烷，包括改質的甲基鋁喹烷，當用於聚合反應中，其理想使用量是使留在(最終的)聚合物中觸媒之殘餘的理想範圍是從0至20 ppm鋁，特別是從0至10 ppm鋁，而更理想是從0至5 ppm鋁。為測定整塊聚合物的性質(例如，PI或熔裂)，用HCl水溶液來萃取聚合物中的鋁喹烷。然而，理想的共觸媒是惰性的、非配位的硼化合物，諸如述於EP 520732中的那些。

基本上線型乙烯之製造是經一連續的(相反於分批的)控制的聚合反應方法，使用至少一個反應器(例，揭露於WO 93/07187，WO 93/07188，和WO 93/07189中)，但也可以使用多反應器來製造(例如，使用一多反應器形態，如述於USP 3,914,342中)，聚合反應溫度和壓力是足以製得有預期性質之異種共聚物。多反應器之操作可以是串聯的或並聯的，在至少一個反應器中應用至少一種約束的幾何觸媒。

基本上為線型的乙烯聚合物之製備可經連續的溶液、淤漿或氣相聚合反應，在一約束的幾何觸媒存在下，諸如在EP416,815-A中所揭露的方法。聚合反應通常在技術中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

已知的任何反應器體系中進行，包括，但不限於，桶反應器、球形反應器、循環的環狀反應器，或其組合，任何反應器或所有反應器之操作是部分的或完全的絕熱、非絕熱或二者之組合。理想地，使用一連續的環狀反應器溶液聚合反應方法來製造用於本發明的基本上為線型的乙烯聚合物。

通常，製造基本上線型的乙烯聚合物所需的連續聚合反應可以在已知的以前技術中齊-納或Kaminsky-Sinn型聚合反應條件下完成，即，溫度從0至250°C而壓力從大氣壓至1000大氣壓(100Mpa)。若希望，也可用懸浮液、溶液、淤漿、氣相或其它處理條件。

在聚合反應中可使用一載體，但理想地，觸媒是用均勻(即可溶的)狀態。當然，若觸媒和共觸媒成份是要直接加入聚合反應過程中，且有適當的溶劑或稀釋劑，包括濃縮的單體會用在該聚合反應過程中，最好活性觸媒體系能在原位生成。然而，理想地，將活性觸媒加入聚合反應混合物之前，在一分別步驟中在一適當溶劑中生成活性觸媒。

用於本發明的基本上為線型的乙烯聚合物是乙烯與至少一個C₃-C₂₀ α-烯烴和/或C₄-C₁₈二烯烴之異種共聚物。乙烯和C₃-C₂₀碳原子的α-烯烴之共聚物是特別理想的。以上討論的術語“異種共聚物”用於此來表示共聚物或三元聚合物，其中，至少一種其它共聚單體與乙烯或丙烯聚合成異種共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

用於與乙烯聚合的適用不飽和共聚單體包括，例如，乙烯基的不飽和單體、共軛的或非共軛的二烯、多烯、等。這類共聚單體之例包括 C_3-C_{20} α -烯烴，諸如丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、和1-癸烯。理想的共聚單體包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯，而1-辛烯是特別理想的。其它適用的單體包括苯乙烯、鹵取代或烷基取代的苯乙烯、乙基苯并環丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和環烯(例，環戊烯、環己烯和環辛烯)。

乙烯的異種共聚物能與其它聚合物摻合。與乙烯異種共聚物摻合的適合聚合物是可從市面購自許多廠商的，包括，但不限於，乙烯的聚合物(例如，低密度聚乙烯、超低或極低密度聚乙烯、中等密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、均勻分枝的線型乙烯聚合物、基本上線型的乙烯聚合物、聚苯乙烯、乙烯苯乙烯異種共聚物、乙烯醋酸乙烯酯異種共聚物、乙烯丙烯酸異種共聚物、乙烯醋酸乙酯異種共聚物、乙烯甲基丙烯酸異種共聚物、和乙烯甲基丙烯酸ionomer)，聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯(例如同元聚合聚丙烯、聚丙烯共聚物、和無規嵌段聚丙烯異種共聚物)、熱塑性聚胺甲酸酯、聚醯胺、聚乳酸異種共聚物、熱塑性嵌段聚合物(例如，苯乙烯丁二烯共聚物、苯乙烯丁二烯苯乙烯三嵌段共聚物、和苯乙烯乙烯-丁烯苯乙烯三嵌段共聚物)、聚醚嵌段共聚物(例如，PEBAX)、共聚酯聚合物、聚酯/聚醚嵌段共聚物(例如，HYTEL)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

、乙烯一氧化碳異種共聚物(例如，乙烯/一氧化碳(ECO)二共聚物、乙烯/丙烯酸/一氧化碳(EAACO)三元聚合物、乙烯/甲基丙烯酸/一氧化碳(EMAACO)三元共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳(EVACO)三元聚合物和苯乙烯/一氧化碳(SCO)聚乙烯對酞酸酯(PET)、氯化的聚乙烯、和其混合物。

在一理想實體中，乙烯異種共聚物與一聚丙烯樹脂摻合。適用於本發明的聚丙烯聚合物，包括無規嵌段丙烯乙烯聚合物，可購自一些製造商，諸如，例如 Montell Polyolefins 和 Exxon Chemical Company。在 Exxon，適用之聚丙烯聚合物是以 ESCORENE 和 ACHIEVE 名稱提供的。

適用於本發明的聚乳酸(PLA)聚合物在文獻已為人熟知(例如，參 D.M. Bigg 等人的“Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polyactic Acid Copolymers”，ANTEC '96，2028-2039 頁；WO 90/01521；EP O 515203A；和 EP O 748846A2)。適用的聚乳酸聚合物由 Cargill Dow 供應市面，名稱為 EcoPLA。

適用於本發明的熱塑性聚胺甲酸酯可市購自 Dow 化學公司，名稱為 PELLATHANE。

適用的聚烯烴一氧化碳異種共聚物可用熟知的高壓游離基聚合反應方法來製造。然而，它們也可用傳統的齊-納觸媒，甚至用所謂均勻的觸媒體系，諸如在上文敘述和參考的那些，來製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

適用的自由基引發的高壓含羰基的乙烯聚合物，諸如
乙烯丙烯酸異種共聚物可藉技術上已知的任何技術來製造
，包括由 Thomson 和 Waples 在 US 專利 3,520,861 號和由
Mokinney 等人在 US 專利第 4,988,781 ； 4,599,392 ； 和
5,384,373 號所教導的方法。

適用於本發明的乙烯醋酸乙烯酯異種共聚物可市購自
不同廠商，包括 Exxon 化學公司和 Dupont 化學公司。

適用的乙烯/烷基丙烯酸酯異種共聚物可市購自許多
廠商。適用的乙烯/丙烯酸異種共聚物可市購自 Dow 化學
公司，名稱為 PRIMACOR。適用的乙烯/甲基丙烯酸異種
共聚物可市購自 DuPont 化學公司，名稱為 NUCREL。

氯化的聚乙烯 (CPE)，特別是氯化的基本上為線型的
乙烯聚合物，可依照熟知技術由氯化聚乙烯來製備。理想
地，氯化的聚乙烯包括相等於或大於 30% 重量的氯。適用
於本發明的氯化的聚乙烯可購自 Dow 化學公司，名為
TYRIN。

可向乙烯聚合物加入添加物，例如 Ciba Geigy Corp.
製造的 Irgafos[®] 168 或 Irganox[™] 1010 來保護防止在成形
或製造操作中降解和/或更好控制接枝或交聯的程度(即，
抑制過度凝膠化)。也可採用處理中添加物，例如，硬脂
酸鈣、水、氯化聚合物等，目的有諸如殘留觸媒之去活化
和/或改良加工性。

乙烯異種共聚物能填充的或非填充的。若為填充的，
填料出現之量不得超過一量是會負面影響升溫時的彈性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

通常出現的填料量是基於異種共聚物的總重量，在20和80重量百分率(%重量)之間，理想地在50和70之間。代表性的填料包括高嶺土、氫氧化鎂、矽石、碳酸鈣。在一理想實體中，其中出現一填料，填料以一材料塗覆，它能防止或阻緩任何使填料可能與交聯反應干擾的趨向。硬脂酸是這一填料塗覆之例證。

本發明的彈性乙烯異種共聚物的彈性物體使用在多種用途中。適用之應用包括，例如，但不限於，可丟棄的個人衛生產品(例如，訓練褲、尿布、吸收性內褲、失禁產品、和女性衛生用品)；可丟棄的衣物(例如，工裝、工作罩衫、頭罩、內褲、長褲、襯衫、手套、和襪子)；感染控制/清潔室產品(例如，手術袍和簾子、面罩、頭罩、手術帽和罩、鞋罩、靴套、裹傷紗布、繃帶、消毒包、擦拭布、實驗袍、罩衫、長褲、圍裙、外套、床上用品和床單)、和運動服。

從本發明的彈性乙烯異種共聚物能製得各種單纖纖維，包括staple纖維，撚紡纖維或熔吹纖維(例如，用如USP 4,340,563(Appel等人)、USP 4,663,220(Wisneski等人)、USP 4,668,566(Braun)或USP 4,322,027(Reba)所揭露的體系，和凝膠紡紗纖維(例如，揭露於USP 4,413,110(Kavesh等人))。staple纖維能熔紡(即，它們能直接擠成最終纖維直徑無需另外拉曳)，或它們能熔紡成較粗直徑，繼而用習用的纖維拉曳技術經熱拉或冷拉成預期的直徑。

本文中本發明的彈性staple纖維也能用作黏合纖維，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

特別是本發明的彈性纖維比周圍母體纖維有較低的熔點。在黏合纖維應用中，黏合纖維通常與另外母體纖維摻合，並使整個結構經加熱，使黏合纖維熔化並與周圍母體纖維黏合。能有利使用在此揭露的本發明彈性纖維之典型母體纖維包括，但不限於，聚(乙烯對酞酸酯)纖維、棉花纖維、尼龍纖維、聚內烯纖維、非均勻分枝的聚乙烯纖維、均勻分枝的乙烯聚合物纖維、線型聚乙烯同元聚合物纖維及其組合。決定於最終用途，母體纖維的直徑能有變化。

二組分纖維也能從新穎的均勻分枝的基本上為線型的乙烯聚合物製成。這類二組分纖維中有至少一部分的纖維是本發明的彈性乙烯異種共聚物。例如，在一鞘/芯雙組分纖維(即，是一個其中的鞘以同心圓包圍著芯)，彈性乙烯異種共聚物可以是鞘或是芯。也可分別使用本發明不同的彈性乙烯異種共聚物作為同一纖維之鞘和芯，理想地二個組分皆為彈性的，特別是鞘組分比芯組分有較低的熔點。其它類型的雙組分纖維也在本發明範疇內，也包括並排共軛纖維的這類結構(例如，纖維有分別區域的聚合物，其中本發明的彈性乙烯異種共聚物包括至少一部分的纖維表面)。

纖維的形狀並無限制。例如，典型的纖維有圓形橫截面，但有時纖維有不同形狀，諸如有三裂片形狀、平的形狀(如“絲帶”狀)。本文所揭露的彈性纖維並不受纖維形狀之限制。

本發明的耐熱彈性纖維能與其它纖維同用，諸如PET

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

、尼龍、棉花等來製成彈性織物。附加的優點是本發明彈性纖維之耐熱(和耐潮濕)使聚酯PET纖維能在一般的PET染色條件下染色。其它常用的彈性纖維，特別是Spandex只能用較溫和的PET染色條件為防止性質之降低。

可測量纖維直徑，並以許多形式報告。通常，纖維直徑之測量是每纖維絲之丹尼。丹尼是一紡織術語，它的定義是纖維長度為9000公尺的纖維克數。單絲通常指一擠出的絲縷，每絲的丹尼為大於15，通常大於30。細丹尼纖維通常指丹尼為15或以下之纖維。微丹尼(aka微纖維)通常指纖維直徑不大於約100微米。本文揭露的本發明彈性纖維，其直徑能有很大變化但對纖維的彈性無重大影響。但纖維的丹尼能調整來適合最終物件的能力，為此理想地：對熔吹的是從0.5至30丹尼/絲；對撚紡的是從1至30丹尼/絲，對連續繞絲，是從1至20,000丹尼/絲。無論如何，理想地，丹尼要大於40，更理想是大於或等於55，而最理想是大於或等於65。這些選擇是由於典型耐用服裝所使用是丹尼大於約40的纖維之事實。

從本文揭露的本發明彈性纖維製成的織品包括織成的和非織成的織品。非織成的織品能製成多種，包括撚絲的(或水力糾結的)織品，如USP 3,485,706(Evans)和USP 4,939,016(Radwanski等人)所揭露的；藉梳毛的熱黏合staple纖維；藉在一次連續操作中撚合連續的纖維；或藉熔吹纖維成織品，並繼續研光成熱黏合結果之網。這許多非織織物的製造技術對那些技術人士是熟知的，而本揭露

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

包括在本發明的範疇內，包括，例如，這些新穎的纖維與其它纖維(例如，聚(乙烯對酞酸酯)(PET)或棉花)之摻合物。

用本文揭露的本發明之彈性纖維和織品製成的織物物品包括彈性組成物物品(例如，尿布)，它有彈性的部分。例如，彈性部分通常結構在尿布的腰帶部分以防止尿布掉落，和腿帶部分以防止滲漏(如在USP 4,381,781(Sciaraffa)中所示)。彈性部分改良了形狀之適合和/或繫縛體系，為了能有舒適和安全性之良好組合。本文揭露的本發明彈性纖維和織物也能產生結合彈性與呼吸性的結構。例如，本發明的彈性纖維、織品和/或本發明的薄膜可結合入揭露於US臨時專利申請案60/083,784，以Mangans等人之名申請於1998年5月1日的結構中。

本文揭露的本發明之彈性纖維和織品也能用於許多結構中，如述於USP 2,957,512(Wade)。例如，在USP '512中所述結構之層50(即，彈性組分)能以本發明的彈性纖維和織品取代，特別是當平的、打摺的、縐紋的、緊縮的等，將非彈性材料製成彈性結構。本文揭露的能用熔接或黏著劑將本發明彈性纖維和/或織品與非彈性纖維、織品或其它結構附著。從本文揭露的本發明彈性纖維和/或織品製成打摺的或鬆緊的彈性結構，而非彈性組分是在附著之前先將非彈性組分摺成摺(如述於USP '512中)，在附著前先預拉伸彈性組分，或在附著後以熱收縮彈性組分。

本文所述本發明的彈性纖維也能用於一spunlaced(或水力糾結的)過程中來製成新穎結構物。例如USP 4,801,482(Goggans)揭露了一彈性片12，它現在能與本文所述的新穎彈性纖維/織品一起製成。

如本文所述的連續彈性纖維也能用於當希望有高彈力的織物用途中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

本文揭露的本發明彈性纖維和織品，當調整異種共聚物之熔化指數和/或交聯度或照射程度，也能具可調整的黏著力和回縮力。這些能力和特性能有廣大的設計適應性，例如，若需要，在同一件衣服上能提供多種回縮力，例如，如述於US專利5,196,000號(Clear等人)。

US專利5,037,416號(Allen等人)敘述了用彈性帶(參USP '416中元件19)所形成的貼身頂片層之優點。本發明的彈性纖維能有如USP '416元件19的功用，或能以織物形式來提供所預期的彈性。

使用十分高分子量的線型聚乙烯或共聚物聚乙烯之組成物也從本文所揭露的本發明之彈性纖維獲益。例如，本發明的彈性纖維有低熔點(以聚合物之熔點與聚合物之密度的關係，基本上為線型的)，使得本文揭露的本發明彈性纖維和如述於US專利4,584,374(Harpell等人)的十分高分子量聚乙烯纖維(例如Allied Chemical製的Spectra™纖維)之摻合物中，較低熔化的彈性纖維與高分子量聚乙烯纖維黏合時不需熔化高分子量的纖維，因此保存了高分子量纖維之高強度和完整性。

在US專利4,981,747(Morman)中，本文所揭露的本發明之彈性纖維和/或織品能取代彈性片層122，形成一合成的彈性材料，它包括一雙面頸狀的材料。

本文揭露的本發明彈性纖維也能是一熔吹的彈性成分，如US專利4,879,170號(Radwanski)的圖示參考6，US專利'170一般性地敘述了彈性共形成材料和製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

從本文揭露的本發明彈性纖維和織品也能製成彈性板，並能用於，例如US專利4,940,464號(Van Gompel)的元件18、20、14和/或26。本文所述的本發明彈性纖維和織物也能用作組成物側板之彈性組分(例如USP '464的層86)。

彈性乙烯聚合物也能成形或製成彈性薄膜、塗料、薄片、細條、細帶或帶狀物。本發明的彈性薄膜、塗料和薄片可藉技術上任何已知方法製造，包括吹泡方法(例如，簡單的氣泡和雙軸定向技術，諸如陷捕的氣泡、雙氣泡和帳篷結構)、澆鑄擠壓、注射模製方法、熱形成法、擠出塗覆法、輪廓擠壓、和片擠壓法。簡單吹泡薄膜法述於，例如，在The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3rd ed., John-Wiley & Sons, New York, 1981, 卷16，416-417頁和卷18，191-192頁。澆鑄擠出法述於，例如，Modern Plastics Mid-October 1989 Encyclopedia Issue, 66卷11期256-257頁。注射模製、熱形成、擠出塗覆、輪廓擠出、和片擠出法述於，例如，Plastics Materials and Processes, Seymour S. Schwartz和Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1982，527-563頁，632-647頁和596-602頁。

本發明的彈性細條、細帶和帶狀物由任何已知方法製備，包括直接擠出法或後擠出割裂、切割或壓平技術。輪廓擠壓是一基本擠出法，特別適用於製造細帶、寬帶和帶狀物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

本發明的彈性材料也能藉技術上任何熟知方法，包括刺孔、割裂、微穿孔、與纖維或泡沫混合，並其組合，來賦於透水性或“呼吸性”。這類方法之例包括Crowe, Jr.的US專利第3,156,242號、Hartwell的US專利3,881,489號、Sisson的US專利3,989,867號和Buell的US專利5,085,654號。

使用由本文揭露的本發明彈性物品所製成的物件包括組成的織品物件(例如，可丟棄的失禁用衣物和尿布)，它們包括一種或多種彈性組分或部分。本文揭露的本發明彈性物品也能製成織品組成的結構的，藉使用能賦予彈性材料透水性或“呼吸性”的技術，諸如由Lippert等人在US專利4,861,652和上列的專利中的建議，使結構物具彈性與呼吸性的結合。

本文揭露的本發明彈性物品可在多種結構物中使用，如述於US專利2,957,512(Wade)中。例如，述於USP '512的結構物之層50(即彈性組分)也能以新穎的彈性材料取代，特別是平的、摺成摺的、綳縮的等非彈性材料要製成彈性的或半彈性的結構物。新穎彈性材料附著於非彈性或少量彈性材料可藉熱黏合或以黏合劑來完全。附著前，將從本文所述的新穎彈性材料製得打摺的或縮緊的組成材料，而非彈性組分則藉將非彈性組分摺成摺(如述於USP '512)，附著前預拉伸彈性組分，或在附著後將彈性組分熱收縮。

熱收縮後的回覆能藉在製造中使本發明的彈性物品有效地高度定向得到進一步增強。藉應用許多已知技術，諸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

如高爆發吹膜製造、塑膜之 tenter framing、和“雙氣泡”或“陷捕的氣泡”吹膜製造可完成顯著的定向。

本文所述本發明的彈性物品也能用於製造其它新穎結構物。例如，US專利4,801,482(Goggans)揭露一彈性薄片12，它現在可用本文所述的本發明彈性物品製成。

本文所述的本發明彈性物品也能用以製成呼吸性的部分或呼吸性的彈性組成材料。例如，US專利5,085,654號(Buell)揭露一腿帶15它有一可呼吸的部分45，一可呼吸的頂片26，一可呼吸的背層25，彈性元件31和64，一可呼吸的元件54，和一可呼吸的子元件96，其中所有部分或任何組合現在都能由本文揭露的本發明彈性物品，以透水的或不透水的形式製成。

US專利第5,037,416(Allen等人)敘述了藉使用彈性帶(元件12)和一彈性背片(元件16)來形成合身的頂片之優點。本文所述透水的本發明彈性物品能起元件12的作用，而本發明的不透水彈性材料能有元件16般的作用，或揭露的彈性材料能用於彈性組成的織品之形式。

US專利4,981,747號(Morman)中的彈性片12、122和232能由本文揭露的本發明彈性物品取代來構成一彈性組成物材料，它包括一雙面的頸狀材料。

彈性鑲板、元件、或部分也能由本文揭露的本發明彈性物品製成，也能用作，例如，US專利4,940,464(Van Gompel)中元件18、20、24、和/或26。本文所述的本發明彈性物品也能用作，例如，彈性組成物之側鑲板(例如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

層)或用作彈性帶42和/或44。

提供以下諸例為進一步闡述和說明本發明，但並不意圖將本發明限制於所陳示的特定實體。

例

在測定各種乙烯聚合物回應於照射或交聯之彈性表現的評鑑中，將五個不同之乙烯異種共聚物經過不同程度的電子束照射，在室溫中測量它們2密耳塑膜之彈性性質。聚合物密度和乙烯聚合物之熔化指數示於表1中。所有聚合物皆為均勻分枝的乙烯/1-辛烯異種共聚物，由Dupont Dow Elastomers, Ltd.供應市場，並用一約束的幾何觸媒體系製成的。然而，DDE 8190也含經摻合的4-5%重量之聚丙烯。各種聚合物密度之測定是依照ASTM D-792，熔化指數之測定是依照ASTM D-1238，條件為190°C /2.16仟克。

表1

聚合物	密度(g/cm ³)	熔化指數(克/10分鐘)	名稱
A	0.863	0.5	ENGAGE EG 8180
B	0.859	1.0	DDE 8190
C	0.870	1.0	ENGAGE EG 8100
D	0.870	5.0	ENGAGE EG 8200
E	0.870	10	XU-58380.00

表1中所列各聚合物的2密耳(50mm)塑製膜是用習用的塑膜擠壓設備在熔點為430°-500°F(221-260°C)中製成。膜製成後，塑膜用類似於述於US專利5,324,576號中的設備以各種劑量的電子束照射。各種膜之彈性性質(應力-應變數據)用設定於10吋/分鐘(25.4 cm/分鐘)的Instron張力計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

來測定，除了另有註明。

對於在 23°C 的永久固定測定，量規長度為 2 吋 (5.1cm)，而十字頭速度為 20 吋/分鐘 (51cm/分鐘)。測試包括將薄膜試樣拉至 200% 應變 (伸長)，並維持 30 秒，然後使試樣回至 0% 應變 (伸長) 並在 0% 應變中維持 60 秒，再拉試樣來測定負荷開始上升至零以上的點。所取的永久固定百分率是當負荷升至零以上的百分應變。測量是一個循環之測定，但作雙重測定。

在 23°C 的百分應力或負荷鬆弛測定，量規長度為 2 吋，十字頭速度為 20 吋/分鐘。此測試包括將薄膜試樣拉至 200% 應變 (伸長)，將它維持 30 秒。在 200% 應變開始時的應力取為極大應力，維持 30 秒時段後的應力取作極小應力。百分應力或負荷鬆弛作雙重試驗，以下列式子計算：

$$\frac{\text{極大應力} - \text{極小應力}}{\text{極大應力}} \times 100$$

表 2 報告的是彈性性質 (應力 - 應變) 數據，作為各膜試樣之永久固定和應力鬆弛數據。

以表 2 中的數據作圖，示於第 1 和 2 圖。第 1 圖指出電子來照射至 8-12 百萬 rad，對各種聚合物的百分應力鬆弛表現沒有實質上的影響。相反的，第 2 圖顯示照射對乙烯聚合物的百分永久固定表現有劇烈的影響。然而，第 2 圖 (如第 1 圖和示於 WO 95/29197 中的結果) 顯示各聚合物間無特別分別，當聚合物密度主導百分永久固定回應和照射同等地影響各種聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

在另一評鑑中，樹脂A和樹脂D的2密耳(50mm)之塑製膜經受不同劑量的電子束照射並評估測定其38℃中對應的百分應力或負荷鬆弛表現。此測定之進行如上述，除了溫度以38℃代替23℃，而試樣在200%應變中維持1小時代替了30秒。表3顯示此評估之結果，而第3圖是用重覆試樣之平均結果，和對樹脂D是在5和8megarads的電子束照射之4-數據點之平均。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

第 2 表

	*	本發明例 1				*	本發明例 2				比較例 3				比較例 4				比較例 5			
樹脂	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	D	E	E	E	E	
電子束，megarad	0	3	5	8	0	3	5	8	0	3	5	8	0	5	8	12	0	5	8	12		
100% 應變負載(克/吋)	232	242	254	259	191	170	211	214	330	315	318	327	331	328	329	397	327	325	303	317		
200% 應變負載(克/吋)	269	290	318	354	226	211	235	238	409	384	380	395	387	357	423	379	367	430	382	385		
斷裂吋%應變	762	651	785	491	1109	896	973	860	667	676	697	410	812	780	883	784	909	869	809	773		
200%應變時之%永久固定	21	9	10	22	17	11	75	66	41	28	20	23	42	24	35	22	50	24	24	26		
200%應變時%應力鬆弛	19	18	16	19	20	17	19	20	22	20	25	21	23	18	23	19	23	23	22	21		
%二甲苯萃取物	NA	98.7	91.04	68.2	NA	99.6	99.1	99.6	NA	99.6	99.8	13.9	NA	99.7	99.3	815	NA	99.6	99.4	77.5		

*非本發明之例，提供僅為比較的目的

五、發明說明 (48)

五、發明說明 (49)

表 3

電子束megarads	極大應力，psi	極小應力，psi	%應力鬆弛
樹脂 D (比較例 4)			
0	192	127	33.9
0	181	125	30.9
5	235	112	52.3
5	230	108	53.0
8	231	132	42.9
8	245	136	44.5
12	250	120	52.0
12	227	115	49.3
樹脂 A (本發明例 1)			
0	126	55	56.3
0	120	53	55.8
3	120	57	52.5
3	134	59	56.0
5	134	64	52.2
5	142	69	51.4
8	137	70	48.9
8	145	78	46.2

令人驚訝地在表3和第3圖中的數據顯示了對密度低於或等於 0.865 g/cm³的乙烯異種共聚物照射能實質上降低升溫百分應力鬆弛表現，而相反地，對特徵為密度大於0.865 g/cm³的乙烯異種共聚物，顯示了照射並不影響或增加升溫應力鬆弛表現。表3中的數據也顯示對特徵為密度小於或等於0.865 g/cm³的乙烯異種共聚物之極小應力是預期地在較高劑量程度中會增加。第3圖的外推

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

法指出電子束照射劑量程度約為20 megarads，這類異種共聚物呈現的百分應力鬆弛，在38℃時小於20。

在另一評鑑中，評估一均勻分枝的乙烯聚合物來測定它因交聯的伸長一黏著的穩定性。為此評鑑所選擇的均勻分枝的乙烯聚合物是一基本上為線型的乙烯/1-辛烯異種共聚物，由Dow化學公司提供，名為AFFINITY™ EG 8200。此異種共聚物有5 I₂熔化指數和0.87 g/cc密度。異種共聚物也含200 ppm IRGANOX™ 1010，2000 ppm Chimassorb 944(二者由Ciba-Geigy Corporation提供)和800 ppm Standostab PEPQ™(由Sandox Chemicals提出)。聚合物熔紡成單絲纖維，標稱70-75丹尼Alex-James Corporation並捲成線軸。繼而，一些線軸以32 Mrads劑量的電子束照射。交聯的纖維(本發明例6)和未交聯的纖維(比較實驗7)二者的應力-應變性質(黏著性和百分伸長)示於第4圖。

第4圖令人驚訝地顯示了斷裂時的黏著力和斷裂時的百分伸長，對發明例6並無實質之降低，此乃高度交聯的結果(60-65百分重量之凝膠含量)。對於式子

$$[\Delta E^2 + \Delta T^2]/\text{百分凝膠含量} \times 25$$

本發明例6之值為0.41。

第5圖顯示了本發明例6的彈性回復(百分永久固定)之結果，指出此纖維在百分伸長小於100%時呈現適當之彈性回復，它能用於織品形式。

在另一評鑑中，纖維之耐熱性之評估是將纖維在一應變狀態中曝露於升高的溫度中。此試驗測定纖維經受熱固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

定和熨燙的存活可能性。因為在織品中的纖維是處於延伸狀態，此試驗是使試驗的纖維是在應變形式中來進行。

在試驗中用二種應變，1.5倍和4倍。曝露於熱是1分鐘，如在試驗是測量對熱擊的抗性。在一實驗室拉伸機中將纖維拉伸至預定的延伸度，然後將拉伸機插入溫度平衡的強制送風烘箱中使之曝露於熱中1分鐘。烘箱溫度以5°C間隔升高，每次試驗用新的試樣，直至纖維發生斷裂至少重覆2次。對各應變，1.5倍和4倍，記錄發生斷裂的溫度。

在此試驗中，對比較試驗7，纖維耐熱性在50%拉長時約為80°C，在300%拉長時約為70°C。相反地，本發明例6之耐熱性劇烈改良。即，對本發明例6之耐熱性，在50%和300%拉長時皆超過250°C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 由經照射之交聯乙烯聚合物製成之具有高溫彈性的物品及其製造方法)

本發明係有關於耐熱的彈性物品，包括一熱固的、經照射的，或交聯的或乙烯聚合物，並其製造方法。本發明特別具有關於一成形物品(例如，薄膜或纖維)，其特徵在於改良其升溫彈性，並包括一基本上為熱固的、經照射的、或交聯的均勻分枝的乙烯聚合物。本發明的改良彈性之物品特別適用於在升溫中須保持良好的彈性之應用，諸如，例如，個人衛生用品和在約100°F(38°C)的體溫下可丟棄的防感染之衣物。

英文發明摘要(發明之名稱： ARTICLES HAVING ELEVATED TEMPERATURE ELASTICITY MADE FROM IRRADIATED AND CROSSLINKED ETHYLENE POLYMERS AND METHOD FOR MAKING THE SAME)

The present invention relates to heat resistance elastic articles comprising a cured, irradiated, or crosslinked or ethylene polymer and a method for making the same. In particular, the invention relates to a shaped article (for example, film or fiber) characterized by improved elasticity at elevated temperatures and comprising a substantially cured, irradiated, or crosslinked homogeneously branched ethylene polymer. The improved elastic article of the present invention is particularly suitable for use in applications where good elasticity must be maintained at elevated temperatures such as, for example, personal hygiene items and disposable infection-control garments at body temperatures of about 100°F (38°C).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

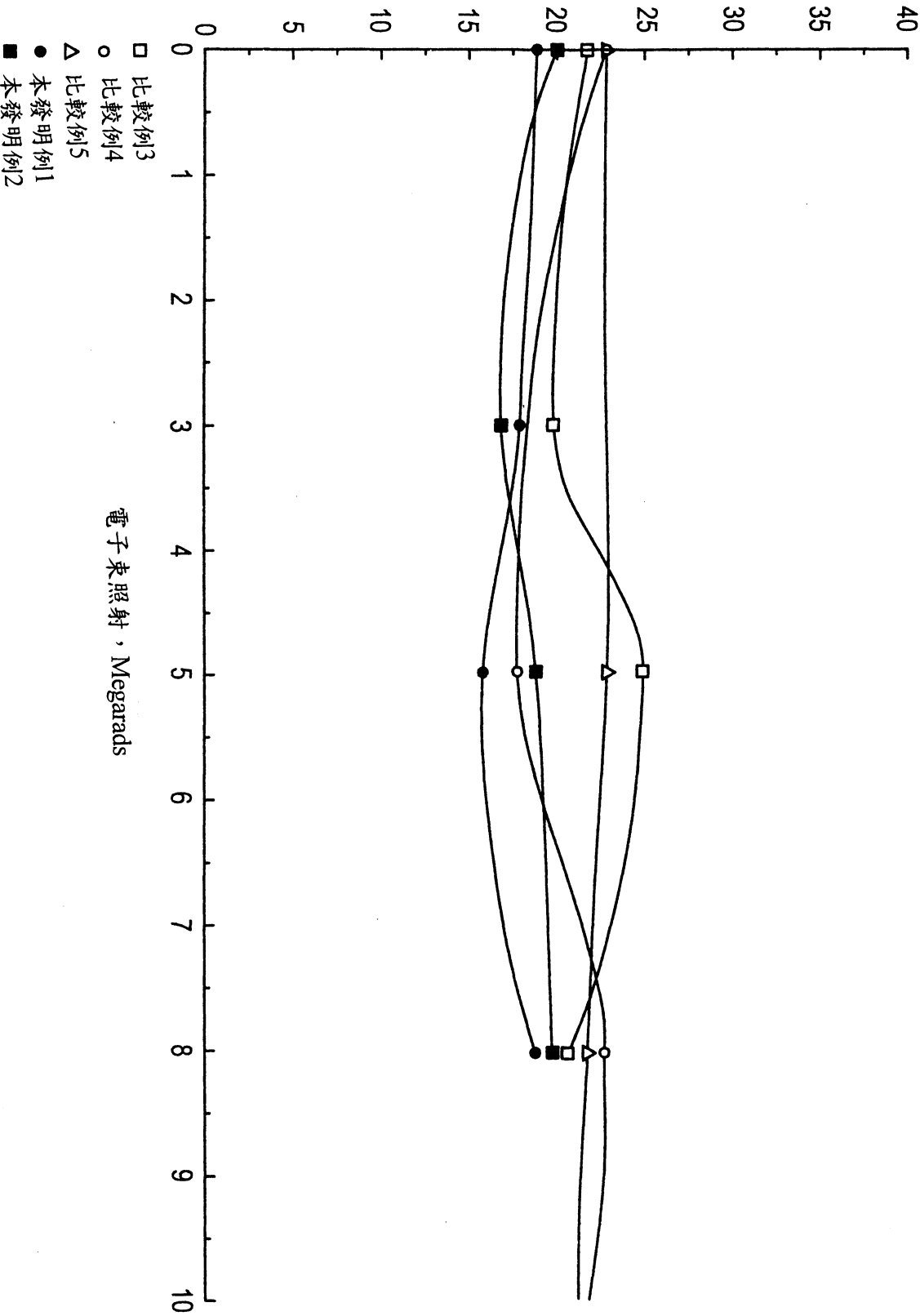
裝

訂

線

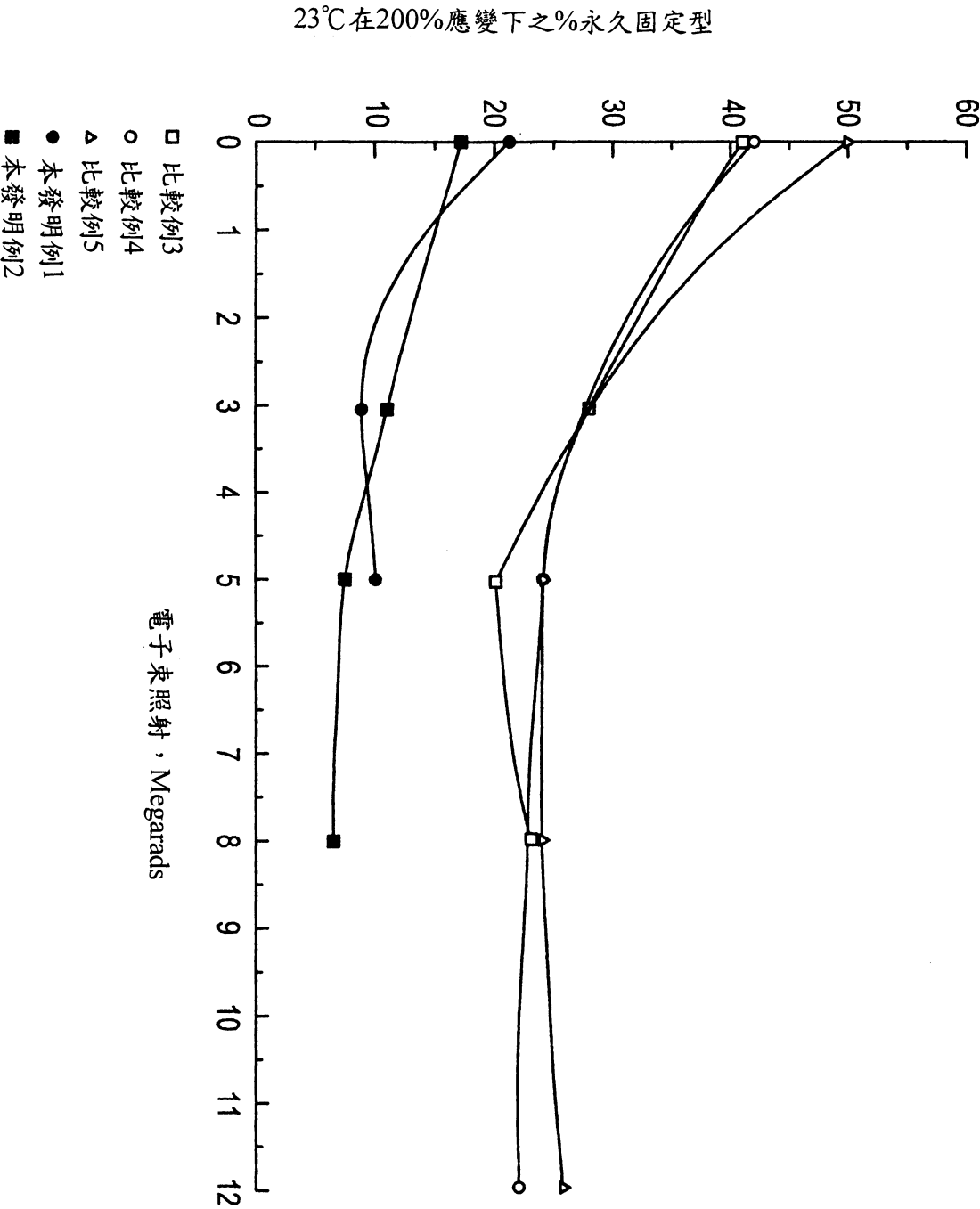
8810-963

23°C在200%應變下之%應力鬆弛

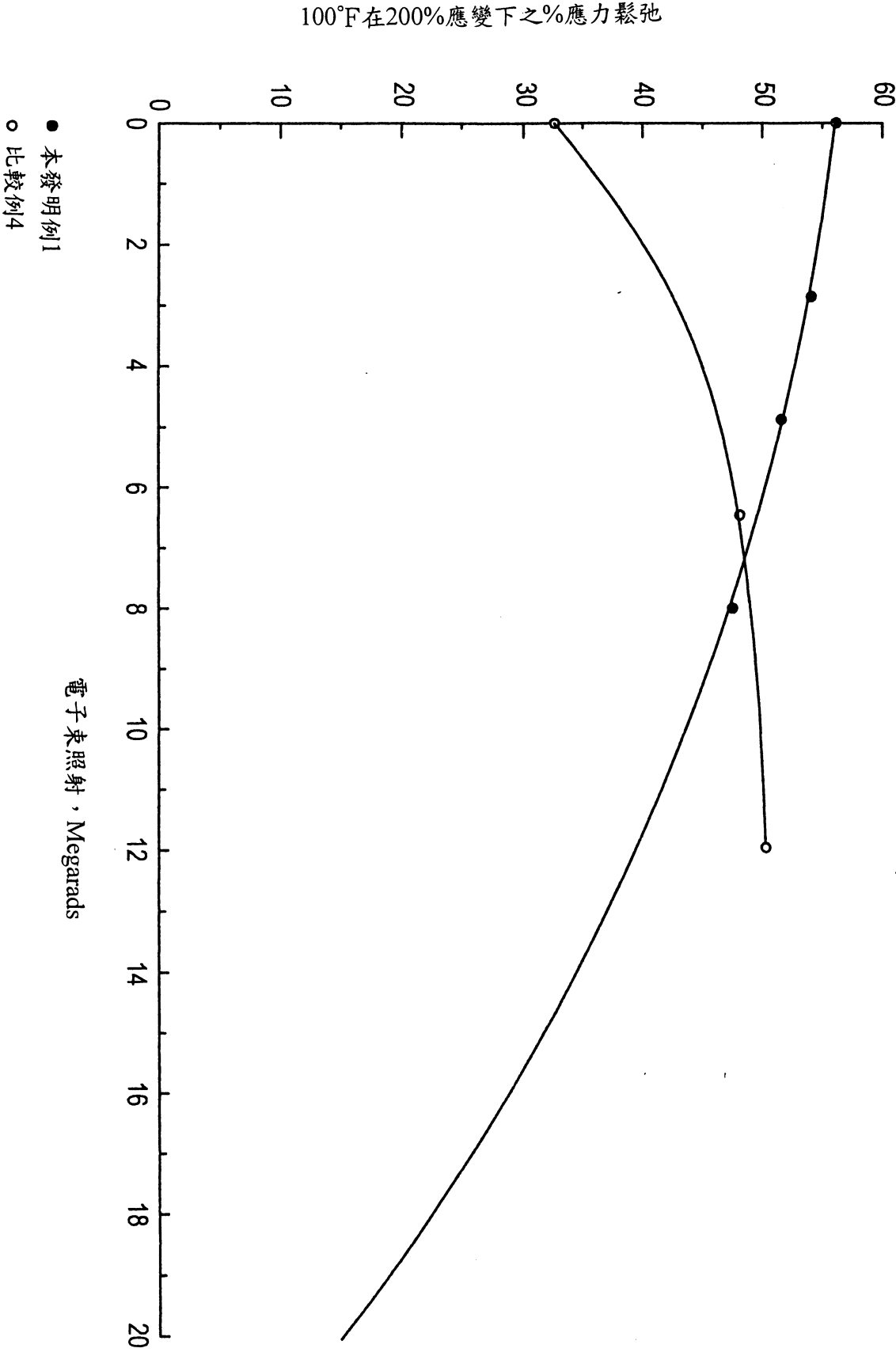


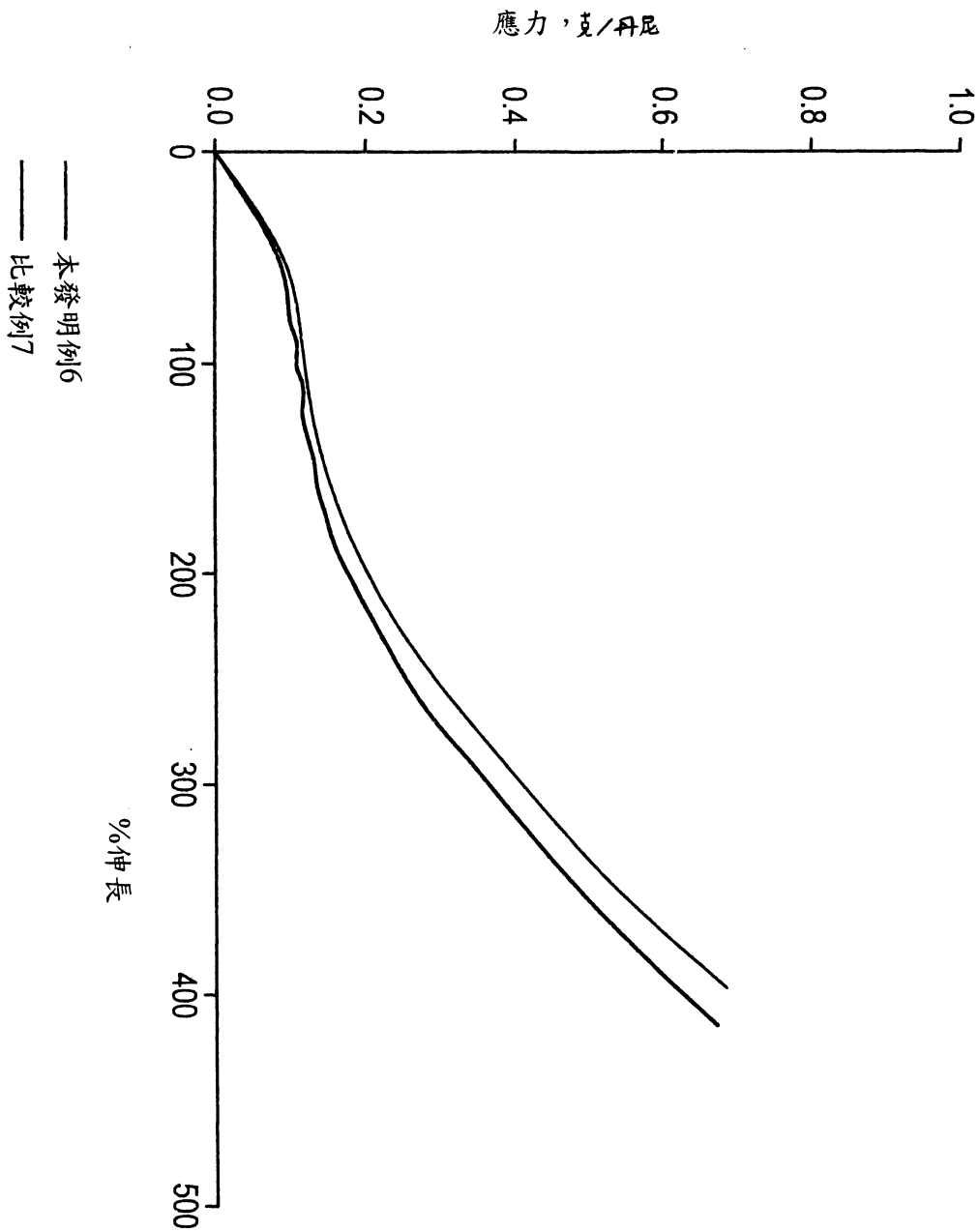
第 1 圖

第 2 圖



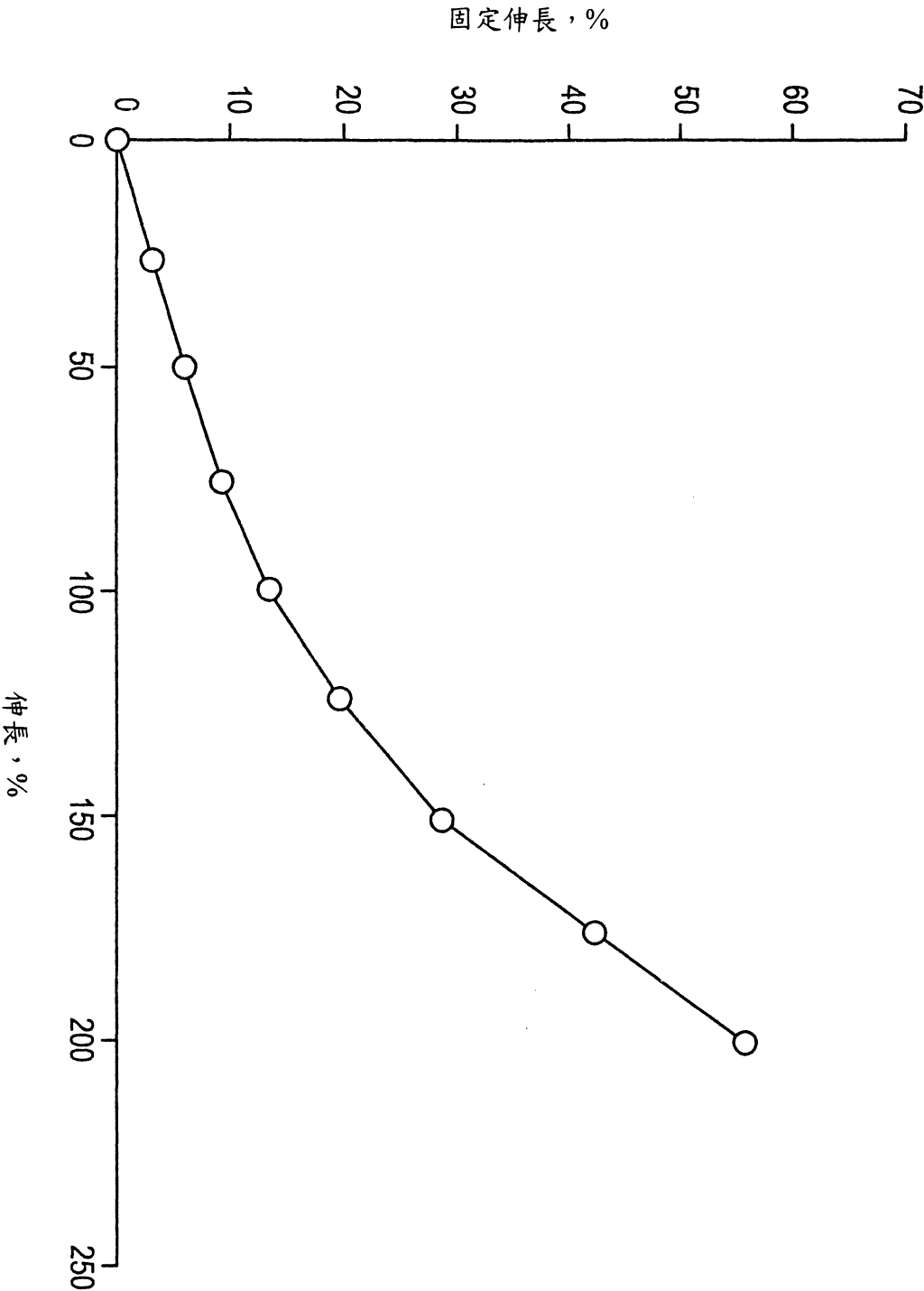
第 3 圖



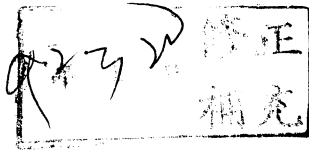


第 4 圖

第 5 圖



用5-循環測試所得之數據



I238830

申請日期	88.7.16
案號	88107963
類別	684.0102



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明名稱	中文	由經照射之交聯乙烯聚合物製成之具有高溫彈性的物品及其製造方法
	英文	ARTICLES HAVING ELEVATED TEMPERATURE ELASTICITY MADE FROM IRRADIATED AND CROSSLINKED ETHYLENE POLYMERS AND METHOD FOR MAKING THE SAME
二、發明人	姓名	1. 邁可 F. 蘭古爾 2. 拉金 M. 帕泰爾 3. 西利·班薩森 4. 吉爾 M. 瑪汀 5. 索伊 H. 何 6. 南西 J. 什羅克
	國籍	1、2、4、5、6、美國 3、土耳其
	住、居所	1.美國德州傑克森湖·海辛司105號 2.美國德州傑克森湖·紅橡木114號 3.美國德州休士頓市·塔坦巷3839號 4.美國德州皮爾蘭德·波特毛斯道827號 5.美國德州傑克森湖·蘭花巷54號 6.美國德州傑克森湖玫瑰木97號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商·陶氏全球科技股份有限公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓
	代表人 姓名	諾雷恩 D. 瓦瑞克

六、申請專利範圍

第88107963號專利申請案 申請專利範圍修正本 日期：93年8月27日

1. 一種耐熱的、成形的、經照射的及交聯的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係一不具有矽烷交聯劑者，且包含由乙烯與至少一它種單體經異種共聚合所形成之乙烯異種共聚物，且具有以下特徵：
 - a)在成形、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於 0.89 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的DSC結晶度低於10%重量；及
 - b)二甲苯可萃物低於或等於70%重量。
2. 如申請專利範圍第1項之纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，其中乙烯異種共聚物是一均勻分枝的乙烯聚合物。
3. 如申請專利範圍第2項之纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，其中均勻分枝的乙烯聚合物是一均勻分枝的線型乙烯聚合物。
4. 如申請專利範圍第3項之纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，其中均勻分枝的線型乙烯聚合物之特徵在於它用一單一示差掃描熱量計，DSC，之熔化峯在 -30°C 和 150°C 之間。
5. 如申請專利範圍第2項之纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，其中均勻分枝的乙烯聚合物是一實質上為線型的乙烯聚合物，其特徵在於具有：
 - (a)熔流比例， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ，
 - (b)用膠透層析術測定的分子量分佈， M_w/M_n ，由

六、申請專利範圍

下式定義：

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63,$$

(c)氣體擠壓流變學是，實質上線型的乙烯聚合物在表面熔裂開始的臨界切變率比一線型乙烯聚合物在表面熔裂開始的臨界切變率至少大50%，其中實質上為線型的乙烯聚合物和線型乙烯聚合物包括相同的一個共聚單體或數個共聚單體，線型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 在實質上為線型乙烯聚合物的10%以內，而其中實質上為線型的乙烯聚合物和線型的乙烯聚合物之對應臨界切變率是用一氣體擠出流變計在相同熔化溫度中測量的，及

(d)在 -30°C 和 150°C 之間有一單一的示差掃描量熱計DSC的熔化峯。

6. 一種耐熱的、成形的、經照射的及交聯的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係一不具有矽烷交聯劑者，且包含由乙烯與至少一它種單體經異種共聚合所形成之乙烯異種共聚物，且具有以下特徵：在成形、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於 0.87 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的DSC結晶度低於10%重量。
7. 一種耐熱的、成形的及彈性的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係不具有矽烷交聯劑者，其包括業經照射及交聯的至少一種乙烯異種共聚物，其中，該異種共聚物係包括一與至少一它種單體經異

六、申請專利範圍

種共聚合的乙烯且具有以下特徵：

- a)在成形、固化、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於或等於 0.89 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的DSC結晶度低於10%重量；
 - b)在成形、照射及交聯後，用一Instron張力計測量一2密耳厚度，在 23°C 和200%應變下，百分永久固定是小於或等於60，
 - c)在成形、照射及交聯後，用一Instron張力計測量一2密耳厚度，在 23°C 和200%應變下，百分應力鬆弛是小於或等於25，及
 - d)在成形、照射及交聯後，用一Instron張力計測量一2密耳厚度，在 38°C 和200%應該下，百分應力鬆弛是小於或等於55。
8. 一種耐熱的、成形的、經照射的及交聯的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係一不具有矽烷交聯劑者，且包含由乙烯與至少一它種單體經異種共聚合所形成之乙烯異種共聚物，且具有以下特徵：
- a)在成形、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於 0.89 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的DSC結晶度低於10%重量；及
 - b)二甲苯可萃物低於或等於40%重量。
9. 一種耐熱的、成形的、經照射的及交聯的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係一不具有矽烷交聯劑者，且包含由乙烯與至少一它種單體經異

六、申請專利範圍

種共聚合所形成之乙烯異種共聚物，且具有以下特徵：

a)在成形、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於 0.87 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的 DSC 結晶度低於 10% 重量；及

b)二甲苯可萃物低於或等於 70% 重量。

10.一種耐熱的、成形的、經照射的及交聯的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，係一不具有矽烷交聯劑者，且包含由乙烯與至少一它種單體經異種共聚合所形成之乙烯異種共聚物，且具有以下特徵：

a)在成形、照射及交聯前，異種共聚物的密度低於 0.89 g/cm^3 ，或者用示差掃描量熱法測定，在 23°C 的 DSC 結晶度低於 10% 重量；及

b)二甲苯可萃物低於或等於 70% 重量；

c)在 50% 及 300% 拉長下的耐熱性大於 250°C 。

11.如申請專利範圍第 1-3 及 8-10 項的纖維、薄膜、長條、薄帶、帶狀物、薄片、塗料或模製品，其係為纖維之形式。