



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I867062 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：109134471

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08F218/08 (2006.01)

C08F218/10 (2006.01)

C08F210/02 (2006.01)

(30)優先權：2019/10/04

美國

62/910,620

(71)申請人：巴西商布拉斯科股份公司 (巴西) BRASKEM S.A. (BR)

巴西

(72)發明人：漢倫 艾許里 HANLON, ASHLEY (US)；費爾南德斯 強納斯 A FERNANDES, JONAS ALVES (US)；索托歐維埃多 毛羅 A SOTO OVIEDO, MAURO ALFREDO (CL)；穆罕默迪 哈迪 MOHAMMADI, HADI (US)；小多明格斯 奈 S DOMINGUES JUNIOR, NEI SEBASTIAO (BR)；布斯奇 馬庫斯 BUSCH, MARKUS (DE)；辛頓蘭 莎夏 HINTENLANG, SASCHA (DE)；戈麥斯席曼克 安德里安 GOMES SIMANKE, ADRIANE (BR)；艾爾萬格康古蘇 馬諾耶拉 ELLWANGER CANGUSSU, MANOELA (BR)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

US 2004/0226216A1

審查人員：趙偉志

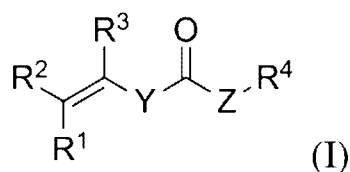
申請專利範圍項數：23 項 圖式數：10 共 53 頁

(54)名稱

聚乙烯共聚物及其產品與方法

(57)摘要

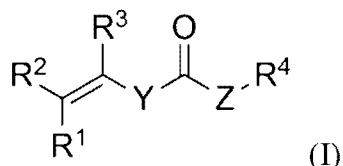
一種聚合物組成物，其可包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(I)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中 R¹、R² 及 R³ 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(carboxamino)(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及 Y 及 Z 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：O、(CR^{5a}R^{5b})、(CHR^{6a})-R^{6b}、伸苯基、CH-OR⁷ 及 NR⁸，其中 R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b} 及 R⁸ 係各自獨立地選自於由氫、鹵素、CH₂ 及烷基所組成之群，及其中 R⁷ 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚；Si(R⁹)₃，其中 R⁹ 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組

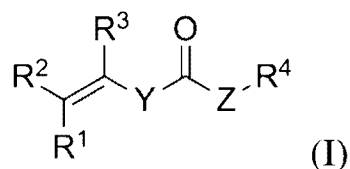
成之群；及(C=O)-R¹⁰，其中R¹⁰係烷基；及R⁴係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環，其中該聚合物組成物具有一數量平均分子量(Mn)範圍，其藉由GPC獲得係5 kDa至10000 kDa。

A polymer composition may include a polymer produced from ethylene, and one or more vinyl carbonyl monomers having the general structure (I):



where R¹, R² and R³ are independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, hydroxyl, alkyl, substituted alkyl, alkoxy, substituted alkoxy, alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, substituted alkynyl, aralkyl, (heterocyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (cyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, substituted cycloalkyl, substituted cycloalkoxy, substituted aryl, and substituted heterocycles; and Y and Z are independently selected from a group consisting of O, (CR^{5a}R^{5b}), (CHR^{6a})-R^{6b}, phenylene, CH-OR⁷, and NR⁸, wherein R^{5a}, R^{5b}, R^{6a}, R^{6b}, and R⁸ are independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, CH₂, and alkyl, and wherein R⁷ is independently selected from a group consisting of hydrogen; halogen; hydroxyl; alkyl; linear ether; cyclic ether; Si(R⁹)₃, wherein R⁹ is independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, and alkyl; and (C=O)-R¹⁰, wherein R¹⁰ is an alkyl; and R⁴ is independently selected from a group consisting of halogen, hydroxyl, alkyl, substituted alkyl, alkoxy, substituted alkoxy, alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, substituted alkynyl, aralkyl, (heterocyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (cyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, substituted cycloalkyl, substituted cycloalkoxy, substituted aryl, and substituted heterocycles, where the polymer composition has a number average molecular weight (Mn) ranging from 5 kDa to 10000 kDa obtained by GPC.

特徵化學式：





I867062

【發明摘要】

【中文發明名稱】

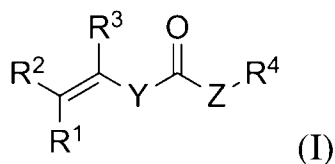
聚乙烯共聚物及其產品與方法

【英文發明名稱】

POLYETHYLENE COPOLYMERS AND PRODUCTS AND METHODS THEREOF

【中文】

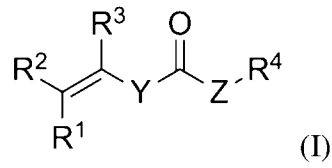
一種聚合物組成物，其可包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(I)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(carboxamino)(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及Y及Z係各自獨立地選自於由下列所組成之群： O 、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})\text{---}\text{R}^{6b}$ 、伸苯基、 CH-OR^7 及 NR^8 ，其中 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 及 R^8 係各自獨立地選自於由氫、鹵素、 CH_2 及烷基所組成之群，及其中 R^7 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚； $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ ，其中 R^9 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及 $(\text{C=O})\text{---}\text{R}^{10}$ ，其中 R^{10} 係烷基；及 R^4 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環，其中該聚合物組成物具有一數量平均分子量(Mn)範圍，其藉由GPC獲得係5 kDa至10000 kDa。

【英文】

A polymer composition may include a polymer produced from ethylene, and one or more vinyl carbonyl monomers having the general structure (I):



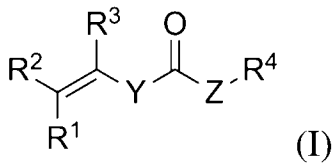
where R¹, R² and R³ are independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, hydroxyl, alkyl, substituted alkyl, alkoxy, substituted alkoxy, alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, substituted alkynyl, aralkyl, (heterocyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (cyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, substituted cycloalkyl, substituted cycloalkoxy, substituted aryl, and substituted heterocycles; and Y and Z are independently selected from a group consisting of O, (CR^{5a}R^{5b}), (CHR^{6a})-R^{6b}, phenylene, CH-OR⁷, and NR⁸, wherein R^{5a}, R^{5b}, R^{6a}, R^{6b}, and R⁸ are independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, CH₂, and alkyl, and wherein R⁷ is independently selected from a group consisting of hydrogen; halogen; hydroxyl; alkyl; linear ether; cyclic ether; Si(R⁹)₃, wherein R⁹ is independently selected from a group consisting of hydrogen, halogen, and alkyl; and (C=O)-R¹⁰, wherein R¹⁰ is an alkyl; and R⁴ is independently selected from a group consisting of halogen, hydroxyl, alkyl, substituted alkyl, alkoxy, substituted alkoxy, alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, substituted alkynyl, aralkyl, (heterocyclo)alkyl, (heteroaryl)alkyl, (amino)alkyl, (alkylamino)alkyl, (dialkylamino)alkyl, carboxamino(alkyl), (cyano)alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, heteroalkyl, substituted cycloalkyl, substituted cycloalkoxy, substituted aryl, and substituted heterocycles, where the polymer composition has a number average molecular weight (Mn) ranging from 5 kDa to 10000 kDa obtained by GPC.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚乙烯共聚物及其產品與方法

【英文發明名稱】

POLYETHYLENE COPOLYMERS AND PRODUCTS AND METHODS
THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚乙烯共聚物及其產品與方法。

【先前技術】

發明背景

【0002】 諸如聚乙烯(PE)及聚丙烯(PP)的聚烯烴材料之製造具有至今已發明的合成聚合物最高之生產量。由於這些材料的低製造成本、能量效率、低溫室氣體排放、能製造出寬範圍具有不同性質的聚合物之多用途及高聚合物製程能力，此大大地達成其成就。使用聚烯烴材料製造之寬範圍的物件包括膜、模製品、發泡體、導管、紡織品及其類似物。這些產品亦對藉由熱解成氣體及油或藉由焚化成能量來再循環具有吸引力。聚烯烴組成物之物理及化學性質可依一些因子而具有不同因應，諸如分子量、分子量分佈；共單體之成分、本質及分佈；短及/或長鏈分枝之存在及其分佈、熱及剪切過程、及界定其在某些應用中的可行性之類似因子。為了增加其用途，聚烯烴可與一些可能的共單體配製成無規及嵌段共聚物，及配製成含有一些可能的添加劑之混合物。

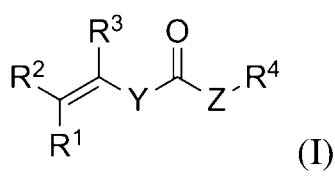
【發明內容】

發明概要

【0003】 提供此概述以便導入在下列詳細說明中進一步描述的概念之選擇。此概述不意欲認定為所主張的主題之關鍵或基本特徵，也不意欲使用作為

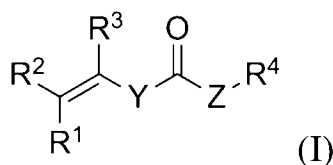
限制所主張的主題之範圍的輔助。

【0004】 在一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種聚合物組成物，其包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(I)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中R¹、R²及R³係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及Y及Z係各自獨立地選自於由下列所組成之群：O、(CR^{5a}R^{5b})、(CHR^{6a})-R^{6b}、伸苯基、CH-OR⁷及NR⁸，其中R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}及R⁸係各自獨立地選自於由氫、鹵素、CH₂及烷基所組成之群，及其中R⁷係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚；Si(R⁹)₃，其中R⁹係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及(C=O)-R¹⁰，其中R¹⁰係烷基；及R⁴係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及其中該聚合物組成物具有一數量平均分子量(Mn)範圍，其藉由凝膠滲透層析法(GPC)獲得係5 kDa至10000 kDa。

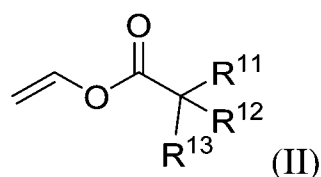
【0005】 在一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種聚合物組成物，其包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(I)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及Y及Z係各自獨立地選自於由下列所組成之群： O 、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})\text{---}\text{R}^{6b}$ 、伸苯基、 CH-OR^7 及 NR^8 ，其中 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 及 R^8 係各自獨立地選自於由氫、鹵素、 CH_2 及烷基所組成之群，及其中 R^7 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚； $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ ，其中 R^9 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及 $(\text{C=O})\text{---}\text{R}^{10}$ ，其中 R^{10} 係烷基；及 R^4 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及其中當Y係O時，Z與 R^4 之合併碳數係少於8或多於9。

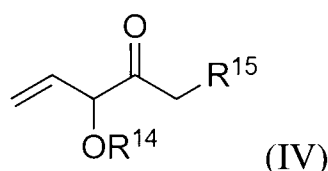
【0006】 在更另一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種聚合物組成物，其包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(II)的乙烯基羰基單體製

造之聚合物：



其中 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 具有在C3至C20之範圍內的合併碳數目及該聚合物組成物具有一數量平均分子量(Mn)範圍，其藉由GPC獲得係5 kDa至10000 kDa。

【0007】 在更另一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種聚合物組成物，其包括一自乙烯與一或多種具有通用結構(IV)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中 R^{14} 及 R^{15} 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基、經取代的雜環；及 $Si(R^9)_3$ ，其中 R^9 係選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；線性醚、環狀醚。

【0008】 在更另一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種自具有上述特徵的聚合物組成物製備之物件。

【0009】 在更另一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種製備一聚合物組成物的方法，其包括將乙烯與一或多種具有上述討論的通用結構式(I)-(IV)之乙烯基羰基單體加入至一反應器。

【0010】 將自下列說明及附加的申請專利範圍明瞭所主張的主題之其它態

樣及優點。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖1顯示出根據本揭示的具體實例之一一些樣品的 ^{13}C NMR光譜。

【0012】 圖2顯示出根據本揭示的具體實例之一一些樣品的 ^1H NMR光譜。

【0013】 圖3顯示出根據本揭示的具體實例之一一些樣品的 ^{13}C NMR光譜。

【0014】 圖4顯示出根據本揭示的具體實例之一一些樣品的 ^1H NMR光譜。

【0015】 圖5係根據本揭示的具體實例之一一些樣品所獲得的黏度計凝膠滲透層析(GPC)層析圖之圖解描繪。

【0016】 圖6A-6C係根據本揭示的具體實例之一一些樣品的二維液相層析(2D-LC)層析圖之圖解描繪。

【0017】 圖7A-7C係根據本揭示的具體實例之一一些樣品的示差掃描卡計(DSC)光譜之圖解描繪。

【0018】 圖8A-8B係根據本揭示的具體實例之一一些樣品的動態機械分析(DMA)結果之圖解描繪。

【0019】 圖9A-9B係根據本揭示的具體實例之一一些樣品的熱重量分析(TGA)溫度記錄圖之圖解描繪。

【0020】 圖10A-10B係根據本揭示的具體實例之一一些樣品的連續自成核與退火(SSA)結果之圖解描繪。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

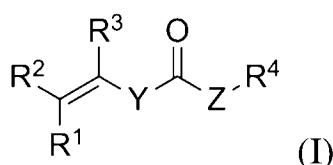
【0021】 在一個態樣中，於本文中所揭示出的具體實例係關於一種聚合物組成物，其包括一自乙烯與一或多種乙烯基羰基及/或二烯單體製備之共聚物。在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可自乙烯與一或多種分枝的乙烯基酯及/或二烯單體之反應來製備，其修改所形成的共聚物之多種性質，尤其包括結

晶性、硬度、熔化溫度、玻璃轉換溫度。

【0022】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一併入多種比率之乙烯與一或多種乙烯基酯及/或二烯單體的共聚物，其中該單體包括一或多種分枝的乙烯基酯。在某些具體實例中，該聚合物組成物可藉由於額外的共單體及一或多種自由基起始劑存在下，讓乙烯與分枝的乙烯基酯反應以形成一共聚物而製備。在其它具體實例中，可藉由讓乙烯與第一共單體反應以形成一聚合物樹脂或預聚物，然後，讓其與第二共單體反應來製備三元聚合物而製備該最後聚合物組成物，其中該第一及第二共單體可在相同反應器中或在不同反應器中加入。於一或多個具體實例中，可藉由在一或多個聚合反應階段下讓乙烯與一或多種共單體反應以獲得多種重覆單元微結構來製備一共聚物。在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可包括一自來自石油及/或可再生資源的單體產生之聚合物。

【0023】 乙烯基羰基單體

【0024】 在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可藉由通用結構(I)描述：

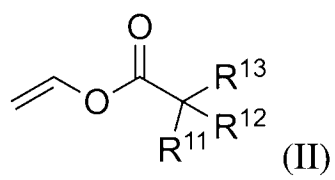


【0025】 其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及Y及Z係各自獨立地選自於由下列所組成之群：O、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})\text{-R}^{6b}$ 、伸苯基、 CH-OR^7 及 NR^8 ，其中 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 及 R^8

係各自獨立地選自於由氫、鹵素、 CH_2 及烷基所組成之群，及其中 R^7 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚； $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ ，其中 R^9 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及 $(\text{C}=\text{O})-\text{R}^{10}$ ，其中 R^{10} 係烷基；及 R^4 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羧烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環。在一或多個具體實例中，於 Z 及 R^4 內的碳原子數目之範圍可自下限2、3或4至上限12、16、20或24，其中任何下限可與任何上限組合著使用。在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可包括一自來自石油及/或可再生資源的單體產生之聚合物。在某些具體實例中，該聚合物組成物可包括二或更多種乙烯基羰基單體，包括異構物的混合物。

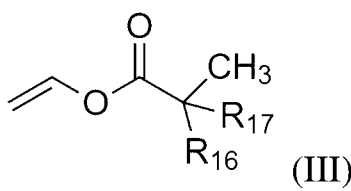
【0026】 在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可包括一自乙烯醇與羧酸的製備乙烯基酯，諸如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基丁酸乙烯酯、3-乙基戊酸乙烯酯、3-乙基己酸乙烯酯及其類似物。在一或多個具體實例中，當於上述式(I)中的 Y 係 O 時，當 Mn 係少於5 kDa時， Z 及 R^4 可選自於上述物種以便具有少於8或多於9之合併碳數(特別是，避免產生新癸酸酯及/或新壬酸酯基團)。在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可包括一自來自石油及/或可再生資源的單體產生之聚合物。

【0027】 在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可包括一分枝的乙烯基酯，其可包括一自分枝的羧酸之異構物混合物產生的分枝乙烯基酯。根據本揭示的分枝乙烯基酯可具有通用化學式(II)：



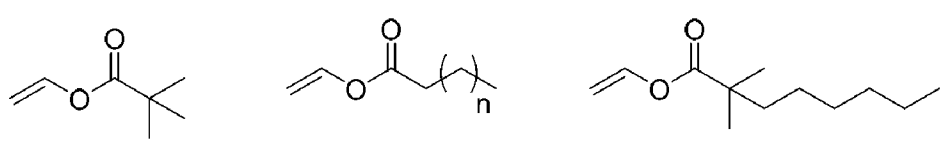
其中R¹¹、R¹²，及R¹³具有在C3至C20之範圍內的合併碳數目。於某些具體實例中，R¹¹、R¹²及R¹³可全部係烷基鏈，在某些具體實例中具有不同的分枝程度；或在某些具體實例中，R¹¹、R¹²及R¹³之子集可各自獨立地選自於由氫、烷基或芳基所組成之群。

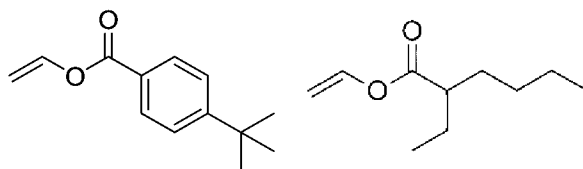
【0028】 在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可包括具有通用化學式(III)的分枝乙烯基酯：



其中R¹⁶及R¹⁷具有6或7的合併碳數目，及該聚合物組成物具有一數量平均分子量(Mn)範圍，其藉由GPC獲得係5 kDa至1000 kDa。在一或多個具體實例中，R¹⁶及R¹⁷可具有少於6或大於7的合併碳數目，及該聚合物組成物可具有Mn最高2000 kDa或10000 kDa。也就是說，當Mn係少於5 kDa時，R¹⁶及R¹⁷可具有少於6或大於7的合併碳數目；但是，若Mn係大於5 kDa時，R¹⁶及R¹⁷可包括6或7的合併碳數目。

【0029】 該分枝的乙烯基酯之實施例可包括具有下列化學結構的單體，包括其衍生物：

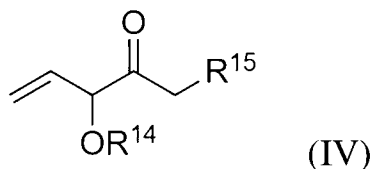




在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可包括一自來自石油及/或可再生資源的單體產生之聚合物。

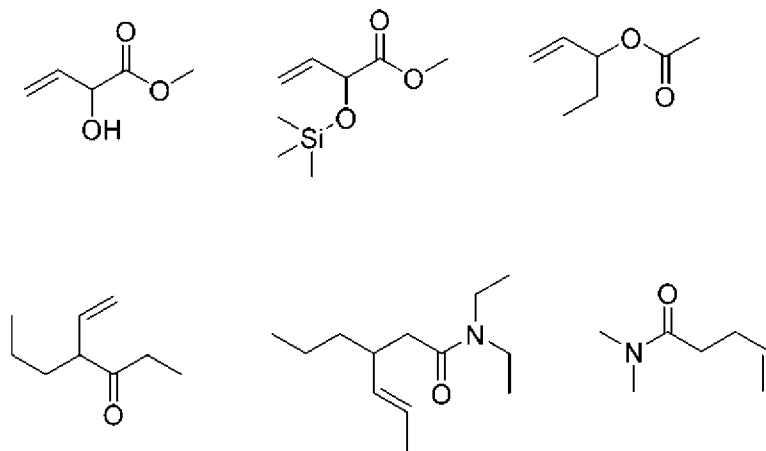
【0030】 在一或多個具體實例中，該分枝的乙烯基酯可包括一包含新壬酸、新癸酸及其類似物之乙烯基酯的單體及共單體混合物。在某些具體實例中，該分枝的乙烯基酯可包括Versatic™酸系列三級羧酸，包括可自Hexion™化學藥品商業購得藉由Koch合成製備的Versatic™酸EH、Versatic™酸9及Versatic™酸10。在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可包括一自來自石油及/或可再生資源的單體產生之聚合物。

【0031】 在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可具有通用化學式(IV)：



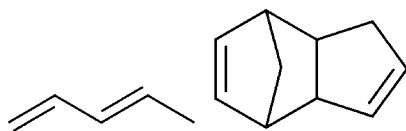
【0032】 其中R¹⁴及R¹⁵係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、經基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、經烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基、經取代的雜環；及Si(R⁹)₃，其中R⁹係選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；線性醚、環狀醚。在一或多個具體實例中，該乙烯基羰基單體可包括經乙酸烷基乙烯酯，諸如經乙酸甲基乙烯酯、經乙酸乙基乙烯酯及其類似物。

【0033】 根據式(I)及(IV)之其它乙烯基羰基單體的實施例亦包括具有下列化學結構的單體，包括其衍生物：



【0034】 二烯單體

【0035】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可選擇性包括含有乙烯及一或多種上述討論的乙烯基羰基單體之二烯單體。在某些具體實例中，該二烯單體可具有如顯現在下列的化學結構，包括其衍生物：



以修改多種聚合物性質。

【0036】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一重量百分比的乙烯，其係藉由質子核磁共振(^1H NMR)及碳13核磁共振(^{13}C NMR)測量，其範圍係自選自於0.1重量%、0.5重量%、1重量%及5重量%之一的下限至選自於90重量%、95重量%、99.9重量%及99.99重量%之一的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0037】 在某些具體實例中，根據本揭示的聚合物組成物可選擇性包括一重量百分比的醋酸乙烯酯，其係藉由 ^1H NMR及 ^{13}C NMR測量，其範圍係自選自於0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%及30重量%之一的下限至選自於60重量%、70重量%、80重量%及90重量%的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0038】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一重量百分比的乙烯基羰基單體(除了醋酸乙烯酯外)，其係藉由¹H NMR及¹³C NMR測量，其範圍係自選自於0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%及30重量%之一的下限至選自於60重量%、70重量%、80重量%及90重量%的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0039】 根據本揭示的聚合物組成物可選擇性包括一重量百分比的二烯單體，其係藉由¹H NMR及¹³C NMR測量，其範圍係自選自於0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、15重量%及20重量%之一的下限至選自於30重量%、35重量%、40重量%及50重量%的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0040】 根據本揭示的聚合物組成物可具有一以千道耳吞(kDa)計的數量平均分子量(Mn)，其係藉由該聚合物組成物之凝膠滲透層析(GPC)測量，其範圍係自選自於1 kDa、5 kDa、10 kDa、20 kDa及40 kDa之一的下限至選自於100 kDa、300 kDa、500 kDa、1000 kDa、2000 kDa、5000 kDa或10000 kDa之一的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0041】 根據本揭示的聚合物組成物可具有一以千道耳吞(kDa)計的重量平均分子量(Mw)，其係藉由該聚合物組成物的GPC測量，其範圍係自選自於1 kDa、5 kDa、10 kDa、15 kDa及20 kDa之一的下限至選自於40 kDa、50 kDa、100 kDa、200 kDa、300 kDa、500 kDa、1000 kDa、5000 kDa、10000 kDa及20000 kDa之一的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0042】 根據本揭示的聚合物組成物可具有一分子量分佈(MWD，自在Mw與Mn間之比率獲得)，其係藉由GPC測量，其具有1、2、5或10之任何的下限及20、30、40、50或60之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0043】 用於自由基聚合的起始劑

【0044】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一或多種用於自由基聚合而能在反應物混合物中產生起始共單體及預聚物的鏈聚合之自由基的起始劑。在一或多個具體實例中，該自由基起始劑可包括自然地或在藉由溫度、pH或其它觸發之刺激下降解而釋放出自由基的化學物種。

【0045】 在一或多個具體實例中，該自由基起始劑可包括過氧化物及雙官能基過氧化物，諸如過氧化苄醯基、過氧化二苄基、過氧化雙三級丁基、過氧化三級丁基苄基、三級丁基-過氧基-2-乙基-己酸酯、過氧基特戊酸三級丁酯、過氧基新癸酸三級丁酯、三級丁基-過氧基-苯甲酸酯、三級丁基-過氧基-2-乙基-己酸酯、過氧化3,5,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧基苯甲酸三級丁酯、碳酸2-乙基己酯過氧化三級丁基、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)己烷、1,1-二(過氧化三級丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)己炔-3、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧吡、戊酸丁基4,4-二(過氧化三級丁基)酯、過氧化二(2,4-二氯苄醯基)、過氧化二(4-甲基苄醯基)、過氧化物二(三級丁基過氧基異丙基)苯及其類似物。

【0046】 該自由基起始劑亦可包括過氧化苄醯基、2,5-二(苄基過氧基)-2,5-二甲基己烷、2,5-二(苄基過氧基)-2,5-二甲基己炔-3,4-甲基-4-(三級丁基過氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(三級戊基過氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(苄基過氧基)-2-戊醇、4-甲基-4-(三級丁基過氧基)-2-戊酮、4-甲基-4-(三級戊基過氧基)-2-戊酮、4-甲基-4-(苄基過氧基)-2-戊酮、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級戊基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2,5-二(三級戊基過氧基)己炔-3、2,5-二甲基-2-三級丁基過氧基-5-氫過氧基己烷、2,5-二甲基-2-苄基過氧基-5-氫過氧基己烷、2,5-二甲基-2-三級戊基過氧基-5-氫過氧基己烷、間/對- α,α -二[(三級丁基過氧基)異丙基]苯、1,3,5-三(三級丁基過氧基異丙基)苯、1,3,5-三(三級戊基過氧基異丙基)苯、1,3,5-三(苄基過氧基

異丙基)苯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁基]酯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁基]酯、碳酸二[1,3-二甲基-3-(苄基過氧基)丁基]酯、過氧化雙三級戊基、過氧化三級戊基苄基、過氧化三級丁基-異丙烯基苄基、2,4,6-三(丁基過氧基)-對稱-三吡、1,3,5-三[1-(三級丁基過氧基)-1-甲基乙基]苯、1,3,5-三-[(三級丁基過氧基)-異丙基]苯、1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁醇、1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁醇、過氧基二碳酸二(2-苯氧基乙基)酯、過氧基二碳酸二(4-三級丁基環己基)酯、過氧基二碳酸二肉豆蔻酯、過氧基二碳酸二苄酯、過氧基二碳酸二(異苄基)酯、甲基丙烯酸3-苄基過氧基-1,3-二甲基丁酯、甲基丙烯酸3-三級丁基過氧基-1,3-二甲基丁酯、甲基丙烯酸3-三級戊基過氧基-1,3-二甲基丁酯、三(1,3-二甲基-3-三級丁基過氧基丁氧基)乙烯基矽烷、N-[1-{3-(1-甲基乙基)-苄基}1-甲基乙基]胺基甲酸1,3-二甲基-3-(三級丁基過氧基)丁酯、N-[1-{3(1-甲基乙基)-苄基}-1-甲基乙基]胺基甲酸1,3-二甲基-3-(三級戊基過氧基)丁酯、N-[1-{3-(1-甲基乙基)-苄基}-1-甲基乙基]胺基甲酸1,3-二甲基-3-(苄基過氧基)丁酯、1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、4,4-二(三級戊基過氧基)戊酸正丁酯、3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸乙酯、2,2-二(三級戊基過氧基)丙烷、3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧基羰基甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷、正丁基-4,4-雙(三級丁基過氧基)戊酸酯、乙基-3,3-二(三級戊基過氧基)丁酸酯、過氧化苄醯基、OO-三級丁基-O-氫-單過氧基-琥珀酸酯、OO-三級戊基-O-氫-單過氧基-琥珀酸酯、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧基壬烷(或過氧化甲基乙基酮環狀三元聚合物)、過氧化甲基乙基酮環狀二聚物、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷、2,5-二甲基-2,5-二(苄醯基過氧基)己烷、過苯甲酸三級丁酯、醋酸三級丁基過氧基酯、己酸三級丁基過氧基-2-乙基酯、過苯甲酸三級戊酯、醋酸三級戊基過氧基酯、異丁酸三級丁基過氧基酯、己酸3-羥基-1,1-二甲基三級丁基過氧基-2-乙基酯、琥珀酸OO-三級戊基-O-氫-單

過氧基酯、琥珀酸OO-三級丁基-O-氫-單過氧基酯、二過氧基酞酸雙三級丁酯、三級丁基過氧基(3,3,5-三甲基己酸酯)、1,4-雙(三級丁基過氧基碳)環己烷、三級丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基-過氧基-(順-3-羧基)丙酸酯、丁酸烯丙基3-甲基-3-三級丁基過氧基酯、碳酸OO-三級丁基-O-異丙基單過氧基酯、碳酸OO-三級丁基-O-(2-乙基己基)單過氧基酯、1,1,1-三[2-(三級丁基過氧基-羰氧基)乙氧基甲基]丙烷、1,1,1-三[2-(三級戊基過氧基-羰氧基)乙氧基甲基]丙烷、1,1,1-三[2-(苄基過氧基-羰基氧基)乙氧基甲基]丙烷、碳酸OO-三級戊基-O-異丙基單過氧基酯、過氧化二(4-甲基苄基)醯基、過氧化二(3-甲基苄基)醯基、過氧化二(2-甲基苄基)醯基、過氧化二癸基醯基、過氧化二月桂基醯基、過氧化2,4-二溴-苄基醯基、過氧化琥珀酸、過氧化二苯基醯基、過氧化二(2,4-二氯-苄基)醯基及其組合。

【0047】 在一或多個具體實例中，該自由基起始劑可包括偶氮化合物，諸如偶氮二異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(甲脒基丙基)二鹽酸及其類似物；偶氮-過氧化物起始劑，其包括過氧化物與偶氮二腈化合物之混合物，諸如2,2'-偶氮雙(2-甲基-戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-乙基-戊腈)、2-[(1-氰基-1-甲基丙基)偶氮]-2-甲基-戊腈、2-[(1-氰基-1-乙基丙基)偶氮]-2-甲基-丁腈、2-[(1-氰基-1-甲基丙基)偶氮]-2-乙基及其類似物。

【0048】 在一或多個具體實例中，該自由基起始劑可包括碳-碳(「C-C」)自由基起始劑，諸如2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、3,4-二乙基-3,4-二苯基己烷、3,4-二苄基-3,4-二甲苯基己烷、2,7-二甲基-4,5-二乙基-4,5-二苯基辛烷、3,4-二苄基-3,4-二苯基己烷及其類似物。

【0049】 在一或多個具體實例中，根據本揭示的聚合物組成物可自一或多種自由基起始劑形成，其中該起始劑係以一該總聚合混合物的重量百分比(重量%)呈現，其範圍係自選自於0.000001重量%、0.0001重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.15重量%、0.4重量%、0.6重量%、0.75重量%及1重量%之一的下限至選

自於0.5重量%、1.25重量%、2重量%、4重量%及5重量%之一的上限，其中任何下限可與任何上限使用。已進一步設想，該自由基起始劑之濃度多少會有些與最後材料的應用相依。

【0050】 穩定劑

【0051】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一或多種穩定劑，其能防止在單體及共單體的進料線中聚合但不妨礙在反應器處聚合。

【0052】 在一或多個具體實例中，該穩定劑可包括硝鹼基衍生物，諸如2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羥基-1-哌啶基氧基、4-側氧-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基、2,2,6,6-四甲基-4-胺基-哌啶基氧基及其類似物。

【0053】 在一或多個具體實例中，根據本揭示的聚合物組成物係自一或多種穩定劑形成，其中該一或多種穩定劑係以該總聚合混合物之重量百分比(重量%)呈現，其範圍係自選自於0.000001重量%、0.0001重量%、0.01重量%、0.1重量%、0.15重量%、0.4重量%、0.6重量%、0.75重量%及1重量%之一的下限至選自於0.5重量%、1.25重量%、2重量%、4重量%及5重量%之一的上限，其中任何下限可與任何上限使用。已進一步設想，該穩定劑之濃度多少會有些與最後材料的應用相依。

【0054】 添加劑

【0055】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一充填劑及添加劑，其當在摻合期間加入至該聚合物組成物時會修改多種物理及化學性質，其包括一或多種聚合物添加劑，諸如剔除劑(kickers)、加工助劑、潤滑劑、抗靜電劑、澄清劑、成核劑、 β -成核劑、增滑劑、抗氧化劑、制酸劑、光安定劑諸如HALS、IR吸收劑、增白劑、有機及/或無機染料、防結塊劑、加工助劑、阻燃劑、塑化劑、滅菌劑及黏附促進劑。

【0056】 根據本揭示的聚合物組成物可包括一或多種無機充填劑，諸如滑

石、玻璃纖維、大理石粉塵、水泥粉塵、黏土、碳黑、長石、氧化矽或玻璃、煙製氧化矽、矽酸鹽、矽酸鈣、矽酸粉末、玻璃微球體、雲母；金屬氧化物粒子及奈米粒子，諸如氧化鎂、氧化銻、氧化鋅；無機鹽粒子及奈米粒子，諸如硫酸鋇、矽礦石、氧化鋁、矽酸鋁、氧化鈦類、碳酸鈣、多面體寡聚性倍半矽氧烷(POSS)。

【0057】 在一或多個具體實例中，根據本揭示的聚合物組成物可包括一該總組成物的重量百分比(重量%)之一或多種添加劑及/或充填劑，其範圍係自選自於0.01重量%、0.02重量%、0.05重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%及20.0重量%之一的下限至選自於25重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%及70重量%之一的上限，其中任何下限可與任何上限使用。

【0058】 聚合物組成物製備方法

【0059】 在一或多個具體實例中，根據本揭示的聚合物組成物可藉由在反應器中聚合乙烯與一或多種乙烯基羰基及/或二烯單體而製備。於自由基起始劑存在下讓共單體反應的方法可包括在技藝中任何合適的方法，包括溶液相聚合、壓力式自由基聚合、整體聚合、乳液聚合及懸浮聚合。在某些具體實例中，該反應器可係在壓力低於500巴下的批次或連續式反應器，已知為低壓聚合系統。在特別的具體實例中，該反應器壓力可大於40巴，及該反應器溫度可大於50°C，及包括已知為高壓聚合的條件。在一或多個具體實例中，該反應係以低壓聚合方法進行，其中該乙烯與一或多種乙烯基羰基係在惰性溶劑及/或一或多種液體單體的液相中聚合。在一個具體實例中，該聚合包含一量約0.0001至約0.01毫莫耳之用於自由基聚合的起始劑，其中該量係以每升的聚合區域體積之一或多種用於自由基聚合的起始劑總量來計算。在該聚合區域中的乙烯量主要將依該反應器之總壓力，其範圍係約20巴至約500巴；及溫度，其範圍係約20°C至約200°C而定。在一或多個具體實例中，於該反應器中之壓力可具有20、30、40、

50、75或100巴之任何的下限及100、150、200、250、300、350、400、450或500巴之任何的上限。根據本揭示的聚合方法之液相可包括乙烯、一或多種乙烯基羰基單體、用於自由基聚合的起始劑及選擇性一或多種惰性溶劑，諸如四氫呋喃(THF)、氯仿、二氯甲烷(DCM)、二甲亞砜(DMSO)、碳酸二甲酯(DMC)、己烷、環己烷、醋酸乙酯(EtOAc)、乙腈、甲苯、二甲苯、醚、二氧六環、二甲基-甲醯胺(DMF)、苯或丙酮。在低壓條件下製造之共聚物及三元聚合物可具有數量平均分子量1至300 kDa、重量平均分子量1至1000 kDa及MWDs 1至60。

【0060】 在某些具體實例中，該共單體與一或多種自由基聚合起始劑係以連續或批次方法，在溫度大於70°C及壓力大於1000巴下聚合，已知為高壓聚合系統。例如，可使用大於1000、1100、1200、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、3000、5000或10000巴的壓力。在高壓條件下製造之共聚物及三元聚合物可具有數量平均分子量(Mn) 1至10000 kDa、重量平均分子量(Mw) 1至20000 kDa。該分子量分佈(MWD)係自該重量平均分子量(Mw)與藉由GPC獲得的數量平均分子量(Mn)間之比率獲得。在高壓條件下製造的共聚物及三元聚合物可具有MWDs 1至60。

【0061】 在某些具體實例中，於聚合期間，在低壓聚合與高壓聚合系統中的轉換可具有0.01%、0.1%、1%、2%、5%、7%、10%之任何的下限及15%、17%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、80%、90%、99%或100%之任何的上限，其中該轉換係定義為所製造的聚合物之重量或質量流量除以該單體及共單體之重量或質量流量。

【0062】 物理性質

【0063】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一熔融流動率(MFR)，其根據ASTM D1238在190°C/2.16公斤下具有下列範圍：選自於0.01克/10分鐘、0.5克/10分鐘、1克/10分鐘及10克/10分鐘之任何的下限至選自於50克/10

分鐘、350克/10分鐘、450克/10分鐘、550克/10分鐘、1000克/10分鐘及2000克/10分鐘之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0064】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一結晶性，其係根據ASTM D3418藉由示差掃描卡計(DSC)或寬角度X射線繞射(WAXD)測量，其範圍係具有選自於0.1%、1%、10%及20%之任何的下限至選自於60%、70%及80%之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0065】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一玻璃轉換溫度(Tg)，其係藉由動態機械分析(DMA)或DSC測量，其範圍係具有選自於100°C、90°C及80°C之任何的上限至選自於-50°C、-60°C及-70°C之任何的下限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0066】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一熔化溫度(Tm)，其係根據ASTM D3418藉由DSC測量，其範圍係具有選自於20°C、30°C及40°C之任何的下限至選自於100°C、110°C、120°C、130°C、140°C及150°C之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。在某些具體實例中，該聚合物組成物可不存在有Tm，其特徵為一完全非晶相聚合物組成物。

【0067】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一結晶溫度(Tc)，其係根據ASTM D3418藉由DSC測量，其範圍係具有選自於0°C、5°C、10°C、20°C及30°C之任何的下限至選自於80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C及150°C之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0068】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一結晶熱，其係根據ASTM D3418藉由DSC測量，其範圍係具有0、10、20、30、40、50及60焦耳/克之任何的下限及140、180、200、240及280焦耳/克之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0069】 該聚合條件導致製造出具有寬範圍的分子量分佈(MWD)之聚合

物。在具體實例之一中，於此聚合方法中獲得的聚合物之MWD係約1至約60，且具有1、1.5、3、5或10之任何的下限及10、20、30、40、50或60之任何的上限，其中任何下限可與任何上限組合著使用。但是，依所併入的共單體之量而定，在高壓條件下製造的樣品顯示出約1至60之寬範圍的MWDs。在低壓條件下製造之共聚物及三元聚合物可具有數量平均分子量1至300 kDa、重量平均分子量1至1000 kDa及MWDs 1至60。另一方面，在高壓條件下製造之共聚物及三元聚合物可顯示出數量平均分子量1至10000 kDa、重量平均分子量1至20000 kDa及MWDs 1至60。

【0070】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一該聚合物組成物之硬度，如根據ASTM D2240決定其範圍係具有選自於25、35及45 Shore A之任何的下限至選自於80、90及100 Shore A之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0071】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一該聚合物組成物的硬度，如根據ASTM D2240決定其範圍係具有選自於10、20及30 Shore D之任何的下限至選自於50、60及70 Shore D之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0072】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一伸長度百分比、抗張強度及模數，如根據ASTM D368決定其範圍係具有選自於10、50及100百分比之任何的伸長度下限至選自於500、1000及2000百分比之任何的伸長度上限；選自於1、5及10 MPa之任何的抗張強度下限至選自於15、30、70、100、200及500 MPa之任何的抗張強度上限；選自於0.1、1、5、20及40 MPa之任何的模數下限至選自於100、200、300、500、1000、2000、5000及10000 MPa之任何的模數上限，及其中任何下限可與任何上限配對。

【0073】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一密度，根據

ASTM D792其範圍係具有選自於0.75克/立方公分、0.85克/立方公分及0.89克/立方公分之任何的下限至選自於1.1克/立方公分、1.2克/立方公分及1.3克/立方公分之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0074】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可具有一生物基底的碳含量，如藉由ASTM D6866-18方法B決定其範圍係具有選自於1%、5%、10%及20%之任何的下限至選自於60%、80%、90%及100%之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0075】 在一或多個具體實例中，該聚合物可具有一長鏈分枝頻率，其範圍係0至10，諸如自1、0.5、1或1.5之任何的下限至2、4、6、8或10之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0076】 在一或多個具體實例中，該長鏈分枝平均 $LCBf$ 可使用配備有IR5紅外線偵測器及四毛細管黏度計偵測器的GPC儀器，自該GPC分析進行計算，其中該二偵測器皆來自Polymer Char。使用Polymer Char的軟體進行資料收集。由IR5偵測器所測量之濃度係考慮到該色譜圖的整個面積係等同於所注入的主體100%溶析來進行計算。然後，根據下列來計算平均 $LCBf$ ：

$$LCBf = \frac{1000 B_n R}{M_w}$$

其中R係重覆單元的莫耳質量及係根據該單體及共單體的貢獻來進行計算，此貢獻係考慮到每一種藉由NMR決定的莫耳百分比。 M_w 係重量平均分子量及係根據下列方程式藉由通用校正來進行計算：

$$M_w = \left[\frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum (N_i M_i)} \right]$$

平均 B_n 常數係根據下列進行計算：

$$g = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9\pi} \right]^{-1/2}$$

平均g及g'常數係根據下列進行計算：

$$g' = \frac{IV_{Branched}}{IV_{Linear}} \quad g' = g^\varepsilon$$

ε 已知為黏度屏蔽比率及假設係常數且等於0.7。

【0077】該分枝樣品的本質黏度($IV_{branched}$)可使用來自黏度計偵測器的比黏度(η_{sp})且如下進行計算。

$$IV_{branched} = \frac{\sum_i (\eta_{sp})_i \Delta V_i}{SA} \frac{1}{10KIV}$$

其中SA係樣品量、KIV係黏度偵測器常數及體積增值(ΔV)係藉由在逐次滯留體積間之差異所決定的常數($\Delta V = RV_{i+1} - RV_i$)。

【0078】該線性對應物的本質黏度(IV_{linear})可使用Mark-Houwink方程式進行計算，然而Mark-Houwink常數係自該本質黏度且考慮到來自Stacy-Haney方法的濃度如下獲得。Stacey-Haney IV (IV_{SH})係根據Stacy-Haney濃度藉由 $IV_{SHi} = \frac{1}{KIV} \frac{\eta_{sp_i}}{C_{SHi}}$ 進行計算，其中 C_{SHi} 係自下列獲得：

$$C_{SHi} = \frac{(\ln \eta_{rel})_i K}{(hv)_i^{a/a+1}}$$

然而 η_{rel} 係相對黏度($\eta_{rel} = \eta_{sp} + 1$)， $(hv)_i$ 係來自通用校正曲線在每個溶析體積切片處的流體動力學體積；及Mark-Houwink指數， α ，係定義為0.725，此係用於線性聚乙烯同元聚合物的參考值；及常數，K，係根據下列計算：

$$K = \frac{\frac{SA}{\Delta V}}{\frac{\sum (\ln \eta_{rel})_i}{(hv)_i^{a/a+1}}}$$

亦自 IV_{SHi} 根據 $M_{SHi} = \frac{hv_i}{IV_{SHi}}$ 獲得在每個溶析體積切片上的分子量(M_{SH})。

【0079】繪製IV_{SHi}對M_{SHi}，二者係以log尺規計，此引導出用於線性聚合物之Mark-Houwink常數k及α。最後，IV_{linear}可如下進行計算：

$$IV_{linear} = kM_v^{\alpha}$$

其中M_v係藉由通用校正及藉由IR5紅外線偵測器的濃度之黏度平均分子量，且係根據下列計算：

$$M_v = \left[\frac{\sum(N_i M_i^{a+1})}{\sum(N_i M_i)} \right]^{1/a}$$

其中N_i係具有分子量M_i的第i個分子之數目。M_i係考慮到藉由IR5紅外線偵測器的濃度及來自通用校正的流體動力學體積而獲得($M_i = \frac{h v_i}{\frac{1}{KIV} \frac{\eta_{sp}}{C_{IR_i}}}$)。M_i係對著滯留體積

繪製，移除該曲線的雜訊極值，然後使用三階擬合多項式進行外插。使用來自此三階擬合多項式的方程式以滯留體積之函數來計算M_i。在一或多個具體實例中，該聚合物可具有一範圍0至10的長鏈分枝頻率，其係藉由GPC分析計算，諸如自1、0.5、1或1.5之任何的下限至2、4、6、8或10之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0080】在一或多個具體實例中，該聚合物可具有一長鏈分枝含量，其藉由¹³C NMR測量，其範圍係0至10，諸如0、0.2、0.4、0.6、0.8或1之任何的下限至2、4、6、8或10之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0081】在¹³C NMR分析中，該長鏈分枝(LCB)係定義為具有六或更多個碳的任何分枝。根據¹³C NMR光譜，在分枝的聚合物中之LCB含量(B₆₊)係自下列計算：

$$B_{6+} = S_{3, \text{聚合物}} - S_{3, \text{乙烯基羰基單體}}$$

其中S₃波峰係定位在¹³C NMR光譜上的32.2 ppm處。此方法考慮到主鏈的分枝(B₆₊)及鏈末端二者，其中該長分枝在乙烯基羰基單體中的效應係使用其¹³C NMR

光譜修正，及鏈末端的效應亦可以GPC資料修正。

【0082】 在一或多個具體實例中，該聚合物可在藉由連續自成核與退火(SSA)熱分級後具有一熱流對溫度曲線，其具有0至20個最小值，諸如0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10個最小值之任何的下限及12、14、16、18或20個最小值之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對，其中該等最小值可配置在下列之溫度範圍中：140-150°C、130-140°C、120-130°C、110-120°C、100-110°C、90-100°C、80-90°C、70-80°C、60-70°C、50-60°C、40-50°C、30-40°C、20-30°C、10-20°C及/或0-10°C。此熱分級可使用一溫度協定(一系列的加熱及冷卻循環)來產生一片晶分佈，其中該片晶的尺寸反映出在該共聚物及三元聚合物中之甲基序列長度的分佈。該熱分級可在TA Instruments Discovery DSC2500中，於氮氣下進行。全部冷卻循環可以5°C/分鐘進行及加熱循環可以20°C/分鐘進行。該樣品可自25°C加熱至150°C，保持在150°C下5分鐘，冷卻至25°C及保持在此溫度下3分鐘。隨後，可將該樣品加熱至該第一退火溫度(140°C)，保持在此溫度下5分鐘及冷卻至25°C。然後，可將該樣品加熱再次至下一個退火溫度(130°C)，保持在此溫度下5分鐘及冷卻至25°C。該程序可以10°C之步階重覆直到達到最後退火溫度(諸如但不限於0°C)。然後，該樣品可以20°C/分鐘加熱至150°C以獲得該熔融曲線。

【0083】 在一或多個具體實例中，該聚合物可具有一熱穩定性，其係藉由熱重量分析(TGA)測量，其中在250至400°C間相對於總共單體含量之重量損失比率範圍係0至2，諸如0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9及1之任何的下限及1.2、1.4、1.6、1.8或2之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0084】 在一或多個具體實例中，該聚合物可在0°C下具有1至50 GPa的儲存模數，諸如1、2、5、10、20、40、60、80或100 MPa之任何的下限及200 MPa、300 MPa、400 MPa、500 MPa、700 MPa、1 GPa、5 GPa、10 GPa、20 GPa、30

GPa、40 GPa或50 GPa之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0085】 在一或多個具體實例中，該聚合物可在 $\tan \delta$ 對溫度繪圖中，於-75至75°C間具有一至二個鬆弛最大值，其中在較高溫度處的波峰係標明為 α 及在較低溫度處的波峰係標明為 β 。在一或多個具體實例中， T_α (與 α 波峰相應的溫度)可在-75至75°C間變化，諸如-75、-60、-50、-40、-30、-20、-10或0°C之任何的下限及10、20、30、40、50、60或75°C之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。在一或多個具體實例中， T_β (與 β 波峰相應的溫度)可在-75至50°C間變化，諸如-75、-60、-50、-40、-30、-20、-10或0°C之任何的下限及10、20、30、40或50°C之任何的上限，其中任何下限可與任何上限配對。

【0086】 應用

【0087】 在一或多個具體實例中，該聚合物組成物可使用於多種模塑方法中來生產製品，包括擠出成型、注塑成型、熱成型、鑄膜擠出、吹膜擠出、發泡、擠出吹塑成型、ISBM(注拉吹成型)、3D列印、旋轉成型、拉擠成型及其類似方法。

【0088】 根據本揭示的聚合物組成物亦可配製成用於數種聚合物物件，包括製造出密封物、軟管、鞋內底、鞋中底、鞋外底、汽車零件及保險桿、密封系統、熱熔融黏著劑、膜、運送帶、運動物件、旋轉成型物件、底塗、在土木建築中作為內襯、工業地板、隔音物及其類似物。

【0089】 在一或多個具體實例中，可於含有一或多種聚合物樹脂的聚合物摻合物中包括該聚合物組成物。在某些具體實例中，該聚合物組成物可配製作為母料，對其加入1重量%至99重量%之重量百分比的聚合物樹脂。

【0090】 下列實施例全然作為例證及應該不解釋作為限制本揭示之範圍。

【0091】 實施例1

【0092】 乙烯醋酸乙烯酯(EVA)共聚物佔有乙烯共聚物市場的一大部分且

具有一與醋酸乙烯酯含量相依的性質範圍。增加併入的醋酸乙烯酯造成結晶性、玻璃轉換溫度、熔化溫度及抗化性減少，同時增加光學透明度、衝擊及應力破裂抗性、彈性及黏附力。在此實施例中，製造出以乙烯為基底而併入不同量之醋酸乙烯酯及來自Hexion™的乙烯基羧基單體VeoVa™ 10 (具有碳數目10之支鏈烷烴羧酸(versatic acid)的乙烯基酯之異構物混合物)的聚合物來分析所產生的組成物之一些聚合物性質。

【0093】 乙烯(99.95%，Air Liquide，1200 psi)、VeoVa™ 10 (Hexion)及2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN，98% Sigma Aldrich)係如收到般使用。碳酸二甲酯(DMC，無水99%，Sigma Aldrich)及醋酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)係在使用前進行蒸餾及貯存於氮氣下。

【0094】 含有乙烯、醋酸乙烯酯及VeoVa™ 10的三元聚合物之合成(樣品A1-A5)

【0095】 該聚合物組成物係在溶液中使用該共單體混合物的自由基聚合，於Parr反應器中結合80克的碳酸二甲酯(DMC)、9.97或14.98克的醋酸乙烯酯、13.5或11.48克的VeoVa™ 10及0.1克的偶氮二異丁腈(AIBN)進行製備。密封該反應器及使用乙烯以1000 psi壓力湧流3次同時攪拌。然後，在70℃下，於乙烯壓力1200 psi下加熱該系統及攪拌2小時。收集該反應混合物及以THF在60℃下清洗該反應器。藉由旋轉蒸發移除在該反應混合物及清洗液中的溶劑。將所產生的聚合物溶解在THF中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0096】 實施例2

【0097】 製造以乙烯為基底而併入不同量的特戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯的聚合物來分析所產生的組成物之一些聚合物性質。

【0098】 乙烯(99.95%，Air Liquide，1200 psi)及偶氮二異丁腈(AIBN，98% Sigma Aldrich)係如收到般使用。碳酸二甲酯(DMC，無水99%，Sigma Aldrich)、

醋酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)、特戊酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)、月桂酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)係在使用前進行蒸餾及貯存於氮氣下。

【0099】 含有乙烯、醋酸乙烯酯及特戊酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯的三元聚合物之合成(樣品B1-B3)

【0100】 該聚合物組成物係在溶液中使用該共單體混合物的自由基聚合，於Parr反應器中結合80克的碳酸二甲酯(DMC)、9.3克的醋酸乙烯酯及13.9克的特戊酸乙烯酯或24.4克的月桂酸乙烯酯或22克的4-三級丁基苯甲酸乙烯酯、及0.1克的偶氮二異丁腈(AIBN)進行製備。密封該反應器及使用乙烯與壓力1000 psi湧流3次同時攪拌。然後，在70°C下，於乙烯壓力1200 psi下加熱該系統及攪拌2小時。收集該反應混合物及以THF在60°C下清洗該反應器。藉由旋轉蒸發移除在該反應混合物及清洗液中的溶劑。將所產生的聚合物溶解在THF中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0101】 實施例3

【0102】 在高壓條件下製造以乙烯為基底而併入不同量的醋酸乙烯酯及來自Hexion™之乙烯基羧基單體VeoVa™ 10的聚合物以分析所產生的組成物之一些聚合物性質，其中VeoVa™ 10係具有碳數目10的乙烯基酯支鏈烷烴羧酸之異構物混合物。

【0103】 乙烯、VeoVa™ 10 (Hexion)、三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯、庚烷(99%，Sigma Aldrich)及醋酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)係如收到般使用。

【0104】 在高壓條件下進行含有乙烯、醋酸乙烯酯及VeoVa™ 10的三元聚合物之合成(樣品D1-D15)。

【0105】 該聚合物組成物係使用該共單體混合物的連續自由基聚合，藉由在高壓反應器中結合不同的乙烯、醋酸乙烯酯、VeoVa™ 10、庚烷及三級丁基

過氧基-2-乙基己酸酯流來製備。在每一輪聚合前，以2200-2300巴的乙烯吹洗該反應器五次。每次反應係藉由將該反應器加熱至200°C及將乙烯進料至壓力1900-2000巴開始。然後，以2000克/小時之速率將連續的乙烯流進料進該反應器中。一旦達成目標壓力及穩定的乙烯流，將共單體加入至該反應器。以2毫升/小時之流速將起始劑與庚烷的混合物引進至該系統。收集該反應混合物及以二甲苯在145°C下清洗該反應器。將所產生的聚合物溶解在二甲苯中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0106】 實施例4

【0107】 在此實施例中，藉由併入經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯來製造以乙烯為基底的聚合物以分析所產生的組成物之一些聚合物性質。

【0108】 乙烯(99.95%，Air Liquide，1200 psi)及偶氮二異丁腈(AIBN，98% Sigma Aldrich)係如收到般使用。碳酸二甲酯(DMC，無水99%，Sigma Aldrich)係在使用前進行蒸餾及貯存於氮氣下。

【0109】 含有乙烯及經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯之共聚物的合成(樣品E1)

【0110】 將8克之經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯、80克的碳酸二甲酯及0.1克的偶氮二異丁加入至300毫升Parr反應器。密封該反應器及以壓力1000 psi的氮湧流三次同時攪拌。然後，在70°C下，於乙烯壓力1200 psi下加熱該系統及允許攪拌想要的時間。收集反應混合物及以THF在60°C下清洗該反應器。藉由旋轉蒸發移除在該反應混合物及清洗液中的溶劑。將所產生的聚合物溶解在THF中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0111】 實施例5

【0112】 在此實施例中，藉由併入醋酸乙烯酯及經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯來製造以乙烯為基底的聚合物以分析所產生的組成物之一些聚

合物性質。

【0113】 乙烯(99.95%，Air Liquide，1200 psi)及偶氮二異丁腈(AIBN，98% Sigma Aldrich)係如收到般使用。碳酸二甲酯(DMC，無水99%，Sigma Aldrich)及醋酸乙烯酯(99%，Sigma Aldrich)係在使用前進行蒸餾及貯存於氮氣下。

【0114】 含有乙烯、醋酸乙烯酯及經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯的三元聚合物之合成(樣品E2)

【0115】 將5克之經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯、15克的醋酸乙烯酯、80克的碳酸二甲酯及0.1克的偶氮二異丁加入至300毫升Parr反應器。密封該反應器及以壓力1000 psi的氮湧流三次同時攪拌。然後，在70°C下，於乙烯壓力1200 psi下加熱該系統及允許攪拌想要的時間。收集反應混合物及以THF在60°C下清洗該反應器。藉由旋轉蒸發移除在該反應混合物及清洗液中的溶劑。將所產生的聚合物溶解在THF中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0116】 實施例6

【0117】 在此實施例中，於高壓條件下製造以乙烯為基底且併入羥乙酸甲基乙烯酯的聚合物以分析所產生的組成物之一些聚合物性質。

【0118】 乙烯及三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯係如收到般使用。甲苯(99%，Sigma Aldrich)係在使用前進行蒸餾及貯存於氮氣下。

【0119】 在高壓條件下含有乙烯及羥乙酸甲基乙烯酯的共聚物之合成(樣品E3-E4)

【0120】 該聚合物組成物係使用該共單體混合物之批次自由基聚合，藉由在高壓反應器中結合0.45克的羥乙酸甲基乙烯酯、甲苯及不同量的三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯進行製備。在每一輪聚合前，以2200-2300巴的乙烯吹洗該反應器五次。每次反應係藉由將該反應器加熱至200°C及將乙烯進料至壓力1900-2000巴開始。一旦達成目標壓力及穩定的乙烯流，將該共單體加入至該反應器。然

後，將起始劑與甲苯之混合物引進至該系統。收集反應混合物及以二甲苯在145℃下清洗該反應器。將所產生的聚合物溶解在二甲苯中及析出進冷甲醇中，然後真空過濾。

【0121】 聚合物特徵

【0122】 純化及標出二十七個指示為A1-A5、B1-B3、D1-D15及E1-E4之以乙烯為基底的聚合物樣品之特徵。該以乙烯為基底的聚合物包括不同量之醋酸乙烯酯及乙烯基羰基單體二者。

表1：實施例1至6的反應與NMR及GPC結果之總整理											
樣品	醋酸乙烯酯(重量%) ^{a,b}	VeoVa™ 10(重量%) ^{a,b}	特戊酸乙酯(重量%) ^{a,b}	月桂酸乙酯(重量%) ^{a,b}	4-三級丁基苯甲酸乙酯(重量%) ^{a,b}	羥乙酸甲基烯酯(重量%) ^{a,b}	經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基烯酯(重量%) ^{a,b}	M _w (kDa)	M _n (kDa)	MWD	轉換 (%)
A1	11.4	23.4	-	-	-	-	-	27.0	13.0	2.1	-
A2	10.2	18.7	-	-	-	-	-	25.9	11.3	2.3	-
A3	9.1	22.2	-	-	-	-	-	20.3	10.1	2.0	-
A4	14.4	26.1	-	-	-	-	-	18.7	8.3	2.3	-
A5	14.7	22.6	-	-	-	-	-	22.6	10.3	2.2	-
B1	11.2	-	16.7	-	-	-	-	23.4	8.1	2.9	-
B2	9.5	-	-	27.7	-	-	-	22.3	5.1	4.4	-
B3	16.0	-	-	-	47.4	-	-	11.9	4.2	2.8	-
D1	-	3.3	-	-	-	-	-	1173.3	67.7	17.3	17.5
D2	-	4.6	-	-	-	-	-	996.7	61.1	16.3	14.5
D3	-	8.3	-	-	-	-	-	537.6	48.9	11.0	15.8
D4	-	10.8	-	-	-	-	-	425.1	41.9	10.1	8.2
D5	-	19.2	-	-	-	-	-	220.6	22.7	9.7	6.7
D6	-	25.5	-	-	-	-	-	207.2	24.3	8.5	4.8
D7	4.8	23.9	-	-	-	-	-	64.2	19.0	3.4	4.2
D8	10.2	19.7	-	-	-	-	-	55.5	16.9	3.3	5.9
D9	15.7	14.2	-	-	-	-	-	57.6	20.2	2.9	15.6
D10	20.5	9.9	-	-	-	-	-	55.1	17.3	3.2	16.4
D11	25.0	1.9	-	-	-	-	-	75.3	19.8	3.8	14.2

D12	29.1	-	-	-	-	-	-	52.8	15.3	3.4	16.9
D13	-	22.4	-	-	-	-	-	52.1	10.7	4.9	5
D14	21.2	8.4	-	-	-	-	-	48.6	11.6	4.2	6
D15	25.8	5.0	-	-	-	-	-	56.5	10.5	5.4	12.2
E1	-	-	-	-	-	-	10.3	2.8	1.0	2.8	-
E2	30.1	-	-	-	-	-	1.1	3.6	1.3	2.8	-
E3	-	-	-	-	-	0.89	-	184.7	6.1	30.5	-
E4	-	-	-	-	-	5.01	-	97.3	3.9	25.1	-
M1	28 ^a	-	-	-	-	-	-	78.5	13.5	5.8	-
M2	28 ^a	-	-	-	-	-	-	59.3	14.5	4.1	-

^a自¹H NMR決定；^b自¹³C NMR決定；MW及MWD係使用配備有黏度計偵測器的GPC實測。轉換係使用單體及所製造的聚合物之質量流量來計算。

【0123】 表1提供全部的合成聚合物及二種比較用商業EVA樣品M1-M2之凝膠滲透層析(GPC)及核磁共振(NMR)資料的總整理。

【0124】 對包括該乙烯基羰基單體的聚合物樣品來說，為了準確積分，使用定量¹³C NMR來決定該併入，因為¹H NMR在羰基及烷基區域二者中包括明顯的重疊。在純EVA ¹³C NMR中未觀察到的羰基波峰係認定為來自分枝的乙烯基羰基單體單元及使用來計算該共單體之重量百分比。

【0125】 特別就圖1來說，其顯示出VeoVa™酸10單體及典型的樣品A2及M1之完整的¹³C NMR光譜(TCE-D₂，393.1 K，125 MHz)。在羰基(170-180 ppm)及烷基區域(0-50 ppm)二者中，有看見併入分枝的乙烯基酯之證據。該光譜顯示出象徵在該分枝的乙烯基酯內之羰基碳及長烷基鏈的波峰明顯增加。亦在圖1中顯示出概括的波峰指派(peak assignments)。當比較VeoVa™酸10單體與聚合物A2的光譜時，該聚合物光譜顯示出乙烯基波峰消失及與全部三種研究的共單體(乙烯、醋酸乙烯酯及VeoVa™酸10)相應之波峰出現。在二者區域中的盈數波峰可係由於在該VeoVa™酸10單體中的異構物混合物，及在聚合物樣品中出現這些波峰驗證了各別的三元聚合物形成。

【0126】 併入VeoVa™酸10單體的進一步證據係闡明在圖2中，其顯示出聚合物樣品A2及M1的 ^1H NMR光譜(TCE-D_2 ，393.2 K，500 MHz)。該光譜顯示出醋酸乙烯酯及乙烯的波峰和在象徵於該分枝的乙烯基酯單體上之長烷基鏈的烷基區域(0.5-1.5 ppm)中的額外波峰。

【0127】 A2及M1的 ^1H NMR光譜(TCE-D_2 ，393.2 K，500 MHz)顯示出一些相關聯的波峰指派。圖2顯示出在醋酸乙烯酯與該分枝的乙烯基酯單體單元間於離5 ppm稍微高磁場的波峰附近有重疊。若這些波峰純粹係醋酸乙酯的次甲基時，在5 ppm波峰與於2 ppm附近的波峰(來自醋酸乙烯酯的甲基)間之積分比率將係1：3。但是，該積分比率係1：1，此指示出醋酸乙烯酯與分枝的乙烯基酯二者之次甲基重疊，在5 ppm附近產生變寬的波峰。使用在 ^1H NMR及 ^{13}C NMR光譜中實測到的波峰之相對強度來計算在該共/三元聚合物中的乙烯基酯及VeoVa™ 10之單體併入。

【0128】 特別就圖3來說，其顯示出樣品E1及E2之完整的 ^{13}C NMR光譜(TCE-D_2 ，393.1 K，125 MHz)。已在175 ppm、125 ppm及50 ppm區域中看見併入經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯之證據。在圖3中亦顯示出概括的波峰指派。

【0129】 併入經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯單體之進一步證據係闡明在圖4中，其顯示出聚合物樣品E1及E2的 ^1H NMR光譜(TCE-D_2 ，393 K，500 MHz)。該光譜顯示出醋酸乙烯酯及乙烯的波峰和象徵經三甲基矽烷基保護的羥乙酸甲基乙烯酯單體之額外的波峰(1.8 ppm及3.8 ppm)。

【0130】 特別就表1來說，每種聚合物皆獲得一寬的轉換範圍。在聚合期間之轉換程度將影響該鏈的分枝程度及拓撲學、改變該聚合物之性質。

【0131】 特別就圖5來說，其顯示出樣品的凝膠滲透層析圖，且自此導出該三元聚合物之分子量及分佈。使用與三重偵測耦合的凝膠滲透層析法進行GPC

實驗，其使用紅外線偵測器IR5及四橋毛細管黏度計，二者皆來自PolymerChar；及來自Wyatt的八角度光散射偵測器。其在溫度140°C下使用一組來自Tosoh的13微米4管柱混合床。實驗條件係：濃度1毫克/毫升、流速1毫升/分鐘、溶解溫度及時間各別為160°C及90分鐘、及注射體積200微升。所使用的溶劑係以100 ppm BHT穩定的TCB(三氯苯)。

【0132】 包括VeoVa™ 10的聚合物A1-A5具有分子量範圍10至30 kDa及MWD約2。聚合物B1-B3及E1-E2觀察到類似的MWD。雖然該三元聚合物的圖樣係類似於比較用商業樣品(M1-M3)，它們的差異在其分子量分佈，商業等級顯示出較寬的分子量範圍與MWD範圍4-6。但是，依所併入的共單體量而定，在高壓條件下製造的樣品(聚合物D1-D15及E3-E4)顯示出約2至31之寬範圍的MWDs。在低壓條件下製造之共聚物及三元聚合物通常具有數量平均分子量1至300 kDa、重量平均分子量1至1000 kDa及MWDs 1至60。另一方面，在高壓條件下製造之共聚物及三元聚合物典型顯示出數量平均分子量1至10000 kDa、重量平均分子量1至20000 kDa及MWDs 1至60。由於在這些聚合物中存在有高分子量鏈，與其低MWD對應物比較，它們可顯示出獨特的性質(諸如較高的熔融強度、ESCR、衝擊強度等等)。

【0133】 特別就圖6A-6C來說，其各別顯示出聚合物D13-D15的二維液相層析(2D-LC)之層析圖。該2D-LC系統使用高性能液相層析(HPLC)及GPC儀器來分析這些共聚物及三元聚合物。使用PolymerChar 2D-LC高溫層析圖(Valencia, Spain)來進行2D-LC測量。該儀器配備有Hypercarb™ HPLC管柱(100x4.5毫米L x I.D., 5微米粒子尺寸)及PLgel Olexis GPC管柱(300x7.5毫米L x I.D., 13微米粒子尺寸)。該用於2D-LC的試樣環包括200微升之體積。全部實驗皆在160°C下進行。使用對整體聚合物濃度，CH₂、CH₃及C=O具有偵測能力之固定波長紅外線(IR)偵測器(IR6, PolymerChar)(帶通濾波器)達成偵測。GPC溶析時間係以聚苯乙烯(EasiCal PS-1, Agilent, Waldbronn, 德國)校正。該校正係在GPC模式下進行，

及同樣地應用至2D-LC結果。HPLC動相係1-癸醇(Merk，Darmstadt，德國)/1,2-二氯苯(ODCB，Acros Organics，Schwerte，德國)，流速係0.01毫升/分鐘。梯度條件：0-200分鐘：純1-癸醇；200-700分鐘：1-癸醇至ODCB的線性梯度；700-1100分鐘：純ODCB。之後，使用1-癸醇以0.8毫升/分鐘湧流該管柱40分鐘以便再建立該吸附平衡。GPC動相係1,2-二氯苯(ODCB，Acros Organics，Schwerte，德國)，流速係1.5毫升/分鐘。每10分鐘將來自分餾閥試樣環的HPLC溶析液(100微升)注射進該GPC中。樣品濃度係大約8毫克/毫升，藉由自動取樣器將6毫升動相自動加入至樣品小玻璃瓶(包括經稱重的聚合物)，同時同步地以氮湧流其。在注射前，於搖晃下溶解該樣品1小時。為了校正EVA的HPLC溶析時間，使用含有平均醋酸乙烯酯含量70、50、30、14及5重量%的EVA樣品。全部樣品係在單一2D-LC輪中混合(類似濃度，約2毫克)及分析。為了校正VeoVa的HPLC溶析時間，使用與樣品D1-D6類似的方法。除了低分子量餾分外，全部聚合物在莫耳質量分佈上皆顯示出均勻的醋酸乙烯酯及VeoVa™ 10分佈。在這些聚合物中，於該聚合物鏈中的醋酸乙烯酯及VeoVa™ 10濃度係在10至65重量%間變化。

【0134】 為了分析該長鏈分枝頻率(*LCBf*)，使用配備有IR5紅外線偵測器及四毛細管黏度計偵測器的GPC儀器來分析樣品，其結果係顯示在表2中。

表2： <i>LCBf</i> 結果的總整理				
樣品	<i>g'</i>	<i>g</i>	<i>B_n</i>	<i>LCBf</i>
D5	0.715	0.620	8.048	1.284
D6	0.663	0.556	11.426	1.117
D7	0.878	0.830	2.173	0.547
D8	0.852	0.795	2.815	0.717
D10	0.927	0.897	1.155	0.334
D12	0.934	0.907	1.020	0.318
D14	0.948	0.926	0.787	0.270
D15	0.853	0.797	2.779	0.634

【0135】 在數種聚合物樣品上的長鏈分枝含量係使用¹³C NMR及於本文中描述的方法進行測量，其結果係總整理在下列表3中。

表3：LCB含量結果的總整理	
樣品	<i>B</i> ₆₊
D1	1.725
D5	1.010
D7	1.065
D10	1.338
D12	1.973
D14	1.312
D15	1.182

【0136】 使用示差掃描卡計(DSC)及動態機械分析(DMA)來進行該聚合物的熱性質分析。特別就圖7A-7C來說，EVA及三元聚合物樣品的DSC分析係顯示在圖7A中，其中圖7B-7C提供一在圖7A中的波峰之放大圖。於DSC分析期間，這些樣品係在140℃下平衡5分鐘及該測量係以10℃/分鐘之冷卻速率，接著保持在-50.0℃下平衡及以10℃/分鐘之加熱速率至最高140℃進行。

【0137】 表4總整理出DSC及DMA資料。當比較包括該分枝的乙烷基酯共單體之聚合物與該比較用樣品時，該結晶溫度顯示出最受分枝的乙烷基酯共單體之併入影響。此趨勢預計係來自於在該聚合物中源自乙烷基酯共單體之引入的分枝基團所造成之結晶中斷。將乙烷基羰基共單體引入乙烯與醋酸乙烯酯之共聚物中可產生一具有與EVA共聚物不同形態學的三元聚合物。此單體可破壞結構規律性及該聚合物堆疊成結晶狀態的能力。因此，藉由增加非晶相區域，可降低所獲得的聚合物之T_g、T_m及T_c。

【0138】 在實施例1至3中製得的聚合物及商業EVA樣品之結晶熱(ΔH)、結晶溫度、熔化溫度係顯示在表4中。該分析係在TA Q2000儀器中於氮氣下進行。

以10°C/分鐘將樣品加熱至160°C，保持在此溫度下1分鐘，以10°C/分鐘向下冷卻至-20°C及保持在此溫度下1分鐘。然後，以10°C/分鐘將該樣品加熱至最高160°C。記錄該冷卻及第二加熱曲線，藉由設定該基線終點來進行分析及獲得結晶波峰溫度、熔融波峰溫度及 ΔH 。

表4：實施例1、2及3的DSC、DMA、MFI及密度結果						
樣品	T _c 波峰(°C)	T _m 波峰(°C)	吸熱 ΔH (焦耳/克)	T _g (°C)	MFI(克/10分鐘)	密度(克/立方公分)
A1	46	70	12.4	-24	-	-
A2	40	66	9.9	-25	-	-
A3	31	51	1.5	-34	-	-
A4	34	59	1.6	-35	-	-
A5	36	58	6.3	-41	-	-
B1	44	63	19.9	-17	-	-
B2	43	56	17.2	-24	-	-
B3	18	39	10.7	9.2	-	-
D1	100	111	140	50至-5	-	-
D2	99	112	136	50至-10	-	-
D3	95	107	123	47至-10	-	-
D4	92	106	117	45至-15	-	-
D5	83	97	97	50至-20	-	-
D6	79	93	83	-20	-	-
D7	67	84	69	-24	-	-
D8	63	80	62	-24	-	-
D9	62	78	61	-23	-	-
D10	58	75	57	-22	-	-
D11	59	76	63	-21	-	-
D12	53	72	60	-20	26.5	-
D13	74	90	96	-18	118	0.9129
D14	60	77	64	-22	150	0.9290
D15	57	75	56	-16	95	0.9321
M1	52	73	19.2	-19	-	-
M2	53	74	21.9	-20	-	-
M3	86	101	113	6.3	-	-

【0139】 藉由在DMA測量期間使用TA 800 DMA儀器以張力模式來測量樣品的tan δ 波峰最大值來決定樣品之玻璃轉換溫度(T_g)。將由每個樣品製得的薄膜冷卻至-150°C及透過3°C/分鐘之速率進行溫度掃視，同時以頻率1 Hz及振幅30微米施加預負載力量0.01牛頓來評估其黏彈性反應。以溫度的函數來記錄儲存模數、損耗模量及tan δ (儲存對損耗模量之比率)。選擇0°C的參考溫度來比較該樣品之儲存模數。於tan δ 對溫度繪圖中，該等樣品在-75°C至75°C的範圍內顯示出

一至二個最大值。在-75℃至75℃之範圍內有一個波峰的情況中，其係標明為 α 波峰。在-75℃至75℃之範圍內有二個波峰的情況中，於較高溫度處的最大值係標明為 α 鬆弛，同時在較低溫度處的最大值係標記為 β 鬆弛。亦可在DMA結果中識別出不同的聚合物形態學。特別就圖8A-8B來說，其顯示出D2-D7、D9及D11的DMA。D2-D6顯示出-50至75℃的寬廣鬆弛。增加分枝的乙烯基酯共單體之量減少 α 鬆弛波峰的強度，同時增加 β 鬆弛波峰的強度。D4顯示出在此區域中最寬廣的鬆弛。類似於商業EVA樣品，樣品D7、D9及D11在此範圍內顯示出單一鬆弛。

【0140】 特別就表4來說，在該等實施例中所製造之共聚物及三元聚合物亦顯示出寬範圍的MFR及密度。表5總整理出實施例3在0℃處的儲存模數結果，其依不同形態學而涵蓋寬範圍的值。

表5：實施例3的儲存模數結果	
樣品	在0℃下的儲存模數(MPa)
D1	582
D2	465
D3	366
D4	354
D5	191
D6	76
D7	40
D8	33
D9	31
D10	26
D11	43
D12	26

【0141】 藉由熱重量分析(TGA)在氮大氣氛下研究該聚合物的熱降解。將樣品放置在TA Q500 TGA儀器中及以20℃/分鐘之加熱速率自25加熱至700℃。以溫度之函數記錄重量損失。特別就圖9A-9B來說，其顯示出D7-D10的TGA。這些聚合物全部包括約30重量%的共單體。在這些聚合物的溫度記錄圖中，第一重量損失(在較低溫度下)係與來自該聚合物的酸性基團(醋酸或支鏈烷烴羧酸)之分

離相關。在較高溫度下的第二重量損失係與聚合物骨架之降解相應。在高壓聚合期間，以VeoVa™ 10置換醋酸乙烯酯導致聚合物更穩定及顯示出在較低溫度下較少的重量損失。圖9B顯示出當在共聚物及三元聚合物中之VeoVa™ 10量增加時，該第一重量遺失的強度(第一重量損失的量除以總共單體含量之比率)降低及該共聚物及三元聚合物變得更熱穩定。在400°C後發生第二降解，其中於該聚合物骨架中的碳-碳鍵開始降解。

【0142】亦讓樣品接受熱分級。該熱分級使用一溫度協定(一系列的加熱及冷卻循環)來產生一片晶分佈，其中該片晶之尺寸反映出在該共聚物及三元聚合物中的甲基序列長度之分佈。該熱分級係在TA Instruments Discovery DSC2500中，於氮氣下進行。全部冷卻循環係以5°C/分鐘進行及加熱循環係以20°C/分鐘進行。將樣品自25°C加熱至150°C，保持在150°C下5分鐘，冷卻至25°C及保持在此溫度下3分鐘。隨後，將該樣品加熱至第一退火溫度(140°C)，保持在此溫度下5分鐘及冷卻至25°C。再次，將該樣品加熱至下一個退火溫度(130°C)，保持在此溫度下5分鐘及冷卻至25°C。以10°C的步階重覆該程序直到最後退火溫度(70°C)。然後，以20°C/分鐘將該樣品加熱至150°C以獲得該熔融曲線。該退火溫度包括：140°C、130°C、120°C、110°C、100°C、100°C、90°C、80°C及70°C。藉由SSA的熱分級產生圖10A-10B。

【0143】雖然上述僅詳細地說明少數實施例具體實例，熟習該項技術者將容易地察知可在該實施例具體實例中有許多改質而沒有實質上離開本發明。此外，意欲在本揭示如於下列申請專利範圍中所定義的範圍內包括全部此等改質。在本申請專利範圍中，功能附加手段子句意欲涵蓋當進行所敘述的功能時於本文中所描述之結構，及其不僅係結構同等物而且亦係同等結構。因此，在扣緊木製零件的狀況中，雖然釘子與螺絲釘可非結構同等物，其中釘子係使用圓柱狀表面來讓木製零件牢固在一起，然而螺絲釘係使用螺旋狀表面，但釘子

及螺絲釘可係同等結構。本申請人的明示意圖係不對本文的申請專利範圍之任何援引35 U.S.C. §112(f)的任何限制，除了該申請專利範圍明確地一起使用用字「用於...手段」與相關功能的那些外。

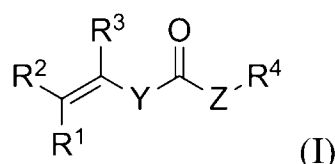
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚合物組成物，其包含：

一自乙烯與一或多種具有通用結構(I)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環； Y 係選自於由下列所組成之群： O 、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})\text{---R}^{6b}$ 、伸苯基及 CH-OR^7 ，及 Z 係選自於由下列所組成之群： O 、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})\text{---R}^{6b}$ 、伸苯基、 CH-OR^7 及 NR^8 ，其中 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 及 R^8 係各自獨立地選自於由氫、鹵素、 CH_2 及烷基所組成之群，及其中 R^7 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚； $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ ，其中 R^9 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及 $(\text{C=O})\text{---R}^{10}$ ，其中 R^{10} 係烷基；及 R^4 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；

其中該聚合物組成物具有藉由GPC獲得之在5 kDa至10000 kDa之範圍的數量平均分子量(Mn)及在1.5至60之範圍的分子量分佈。

【請求項2】 如請求項1之聚合物組成物，其中Y或Z係CH-OR⁷，其中R⁷係選自於由下列所組成之群：氫；烷基；Si(R⁹)₃，其中R⁹係選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；線性醚；環狀醚；及(C=O)-R¹⁰，其中R¹⁰係烷基。

【請求項3】 如請求項1之聚合物組成物，其中該一或多種乙烯基羰基單體包含一異構物混合物。

【請求項4】 如請求項1之聚合物組成物，其中Y係O及/或R¹、R²及R³係氫。

【請求項5】 如請求項1之聚合物組成物，其中當Y係O時，Z及R⁴之合併碳數係少於8或多於9。

【請求項6】 如請求項1之聚合物組成物，其中Z的通用結構係C(R^{5a}R^{5b})，及其中R^{5a}及R^{5b}各者係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群。

【請求項7】 如請求項1之聚合物組成物，其中該聚合物組成物進一步包含一或多種二烯單體，及其中選擇性該一或多種二烯單體係呈現出從大於0.01重量%至50重量%之範圍，以該聚合物組成物的重量百分比(重量%)計及藉由¹H NMR及/或¹³C NMR測量。

【請求項8】 如請求項7之聚合物組成物，其中該一或多種二烯單體係選自於由二環戊二烯、1,3-戊二烯及其組合所組成之群。

【請求項9】 如請求項1之聚合物組成物，其中該一或多種乙烯基羰基單體係呈現出從大於0.01重量%至90重量%之範圍，以該聚合物組成物的重量百分比(重量%)計及藉由¹H NMR及/或¹³C NMR測量。

【請求項10】 如請求項1之聚合物組成物，其中該聚合物組成物具有下列性質之一或多者：

該聚合物組成物的結晶性根據ASTM D3418藉由DSC或WAXD測量係在0.1%至80%之範圍；

該聚合物組成物的玻璃轉換溫度藉由DMA或DSC測量係在-70°C至100°C之

範圍；

該聚合物組成物的熔化溫度根據ASTM D3418藉由DSC測量係在0°C至150°C之範圍；

該聚合物組成物的結晶溫度根據ASTM D3418藉由DSC測量係在0°C至150°C之範圍；

長鏈分枝頻率範圍藉由GPC測量係0至10；

長鏈分枝含量範圍藉由¹³C NMR測量係0至10；

一熱流對溫度曲線，其藉由熱分級藉由連續自成核與退火及10°C步階測量具有0至20個最小值，其中該等最小值係在0至150°C之溫度範圍內；

在250至400°C間之第一重量損失相對於總共單體含量的比率範圍係0至2；

在0°C下之儲存模數範圍係在0.1 MPa至50 GPa；

在tan δ對溫度繪圖中於-75至75°C間1至2個鬆弛最大值，其中T_α係在-75至75°C間變化及其中T_β係在-75至50°C間變化；

硬度根據ASTM D2240決定係在35至90 Shore A之範圍內；

根據ASTM D1238在190°C/2.16公斤下之MFR係於0.01克/10分鐘至1000克/10分鐘之範圍內；及

根據ASTM D1505/D792之密度係在0.85克/立方公分至1.3克/立方公分之範圍內。

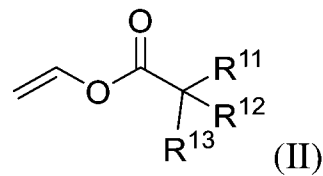
【請求項11】如請求項1之聚合物組成物，其中根據ASTM D6866-18之生物基底的碳含量係在1%至100%之範圍內。

【請求項12】如請求項1之聚合物組成物，其中該聚合物組成物的硬度根據ASTM D2240決定係在20至60 Shore D之範圍內。

【請求項13】如請求項1之聚合物組成物，其中該聚合物組成物係藉由溶液相聚合、低壓聚合、高壓聚合或伴隨著加入範圍以總組成物的重量百分比計係為

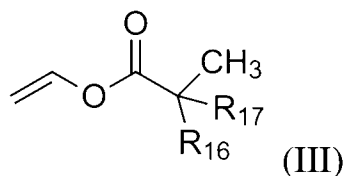
10^{-7} 重量%至5重量%之起始劑的自由基聚合來製備。

【請求項14】如請求項1之聚合物組成物，其中該一或多種乙烯基羰基單體具有通用結構(II)：



其中 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 具有在C3至C20之範圍內的合併碳數目，及該聚合物組成物具有在5 kDa至10000 kDa之範圍的數量平均分子量(Mn)，其係藉由GPC獲得。

【請求項15】如請求項14之聚合物組成物，其中該一或多種乙烯基羰基單體具有通用結構(III)：



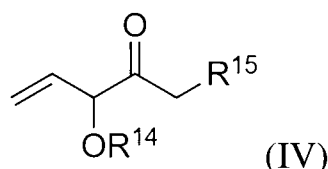
其中 R^{16} 及 R^{17} 具有6或7的合併碳數目，及該聚合物組成物具有在5 kDa至10000 kDa之範圍的數量平均分子量(Mn)，其係藉由GPC獲得。

【請求項16】如請求項1之聚合物組成物，其中該聚合物組成物進一步包含一醋酸乙烯酯單體。

【請求項17】如請求項16之聚合物組成物，其中該聚合物組成物包含一醋酸乙烯酯單體含量，其係藉由 ^1H NMR及/或 ^{13}C NMR測量，以該聚合物組成物之重量百分比(重量%)計，其範圍係從大於0.01重量%至90重量%。

【請求項18】一種聚合物組成物，其包含：

一自乙烯與一或多種具有通用結構(IV)的乙烯基羰基單體製造之聚合物：



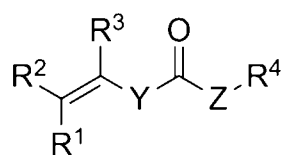
其中 R^{14} 及 R^{15} 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基、經取代的雜環；及 $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ ，其中 R^9 係選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；線性醚；環狀醚。

【請求項19】一種自如請求項1之聚合物組成物製備之物件。

【請求項20】如請求項19之物件，其中該物件係密封物、軟管、鞋內底、鞋中底、鞋外底、汽車保險桿、密封系統、熱熔融黏著劑、膜、運送帶、運動物件、旋轉成型物件、底塗、內襯、工業地板及隔音物。

【請求項21】一種製備聚合物組成物的方法，該方法包含：

將乙烯與一或多種具有下列通用結構的乙烯基羰基單體加入至一反應器：



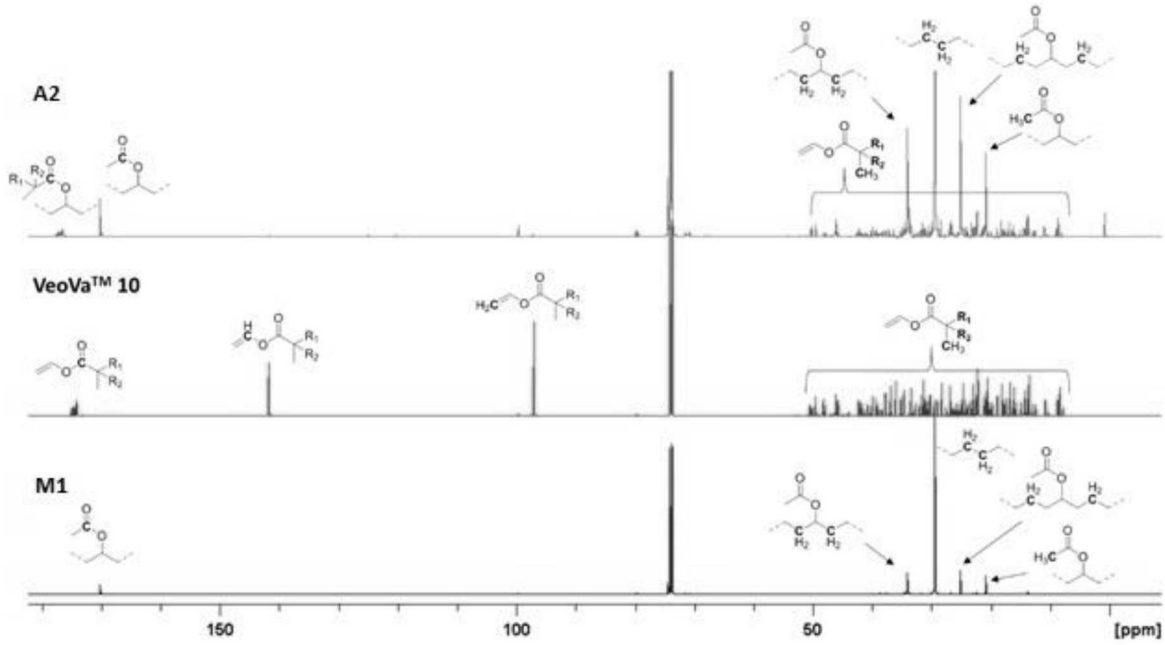
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環； Y 係選自於由下列所組成之群： O 、 $(\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b})$ 、 $(\text{CHR}^{6a})-\text{R}^{6b}$ 、伸苯基及 $\text{CH}-\text{OR}^7$ ，

及Z係選自於由下列所組成之群： O 、 $(CR^{5a}R^{5b})$ 、 $(CHR^{6a})-R^{6b}$ 、伸苯基、 $CH-OR^7$ 及 NR^8 ，其中 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 及 R^8 係各自獨立地選自於由氫、鹵素、 CH_2 及烷基所組成之群，及其中 R^7 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、鹵素、羥基、烷基、線性醚、環狀醚； $Si(R^9)_3$ ，其中 R^9 係各自獨立地選自於由氫、鹵素及烷基所組成之群；及 $(C=O)-R^{10}$ ，其中 R^{10} 係烷基；及 R^4 係各自獨立地選自於由下列所組成之群：鹵素、羥基、烷基、經取代的烷基、烷氧基、經取代的烷氧基、烯基、經取代的烯基、炔基、經取代的炔基、芳烷基、(雜環基)烷基、(雜芳基)烷基、(胺基)烷基、(烷基胺基)烷基、(二烷基胺基)烷基、甲醯胺基(烷基)、(氰基)烷基、烷氧基烷基、羥烷基、雜烷基、經取代的環烷基、經取代的環烷氧基、經取代的芳基及經取代的雜環；及讓該乙烯與一或多種乙烯基羰基單體反應以製造聚合物組成物，其具有藉由GPC獲得之在5 kDa至10000 kDa之範圍的數量平均分子量(M_n)及在1.5至60之範圍的分子量分佈。

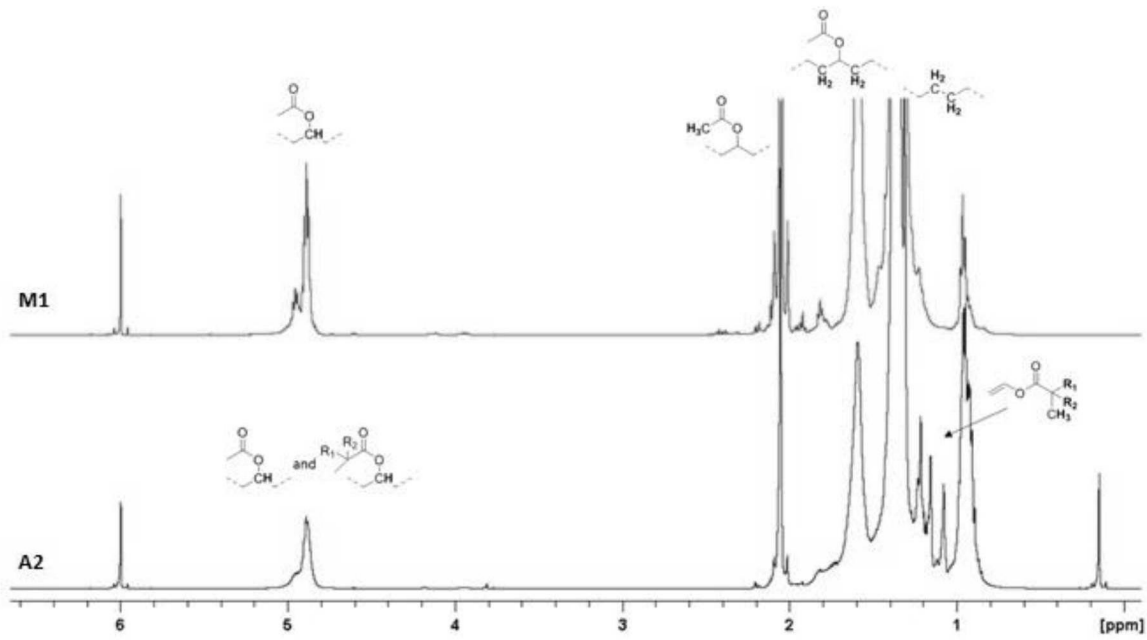
【請求項22】如請求項21之方法，其中該一或多種乙烯基羰基單體包含醋酸乙烯酯及一或多種共單體及其中選擇性該方法進一步包含將一或多種二烯共單體加入至該反應器。

【請求項23】如請求項21之方法，其中該反應器係一高壓反應器，其中選擇性施加在該反應器中的壓力係40至4,000巴及在該反應之期間於該反應器中的溫度係 50°C 至 350°C 。

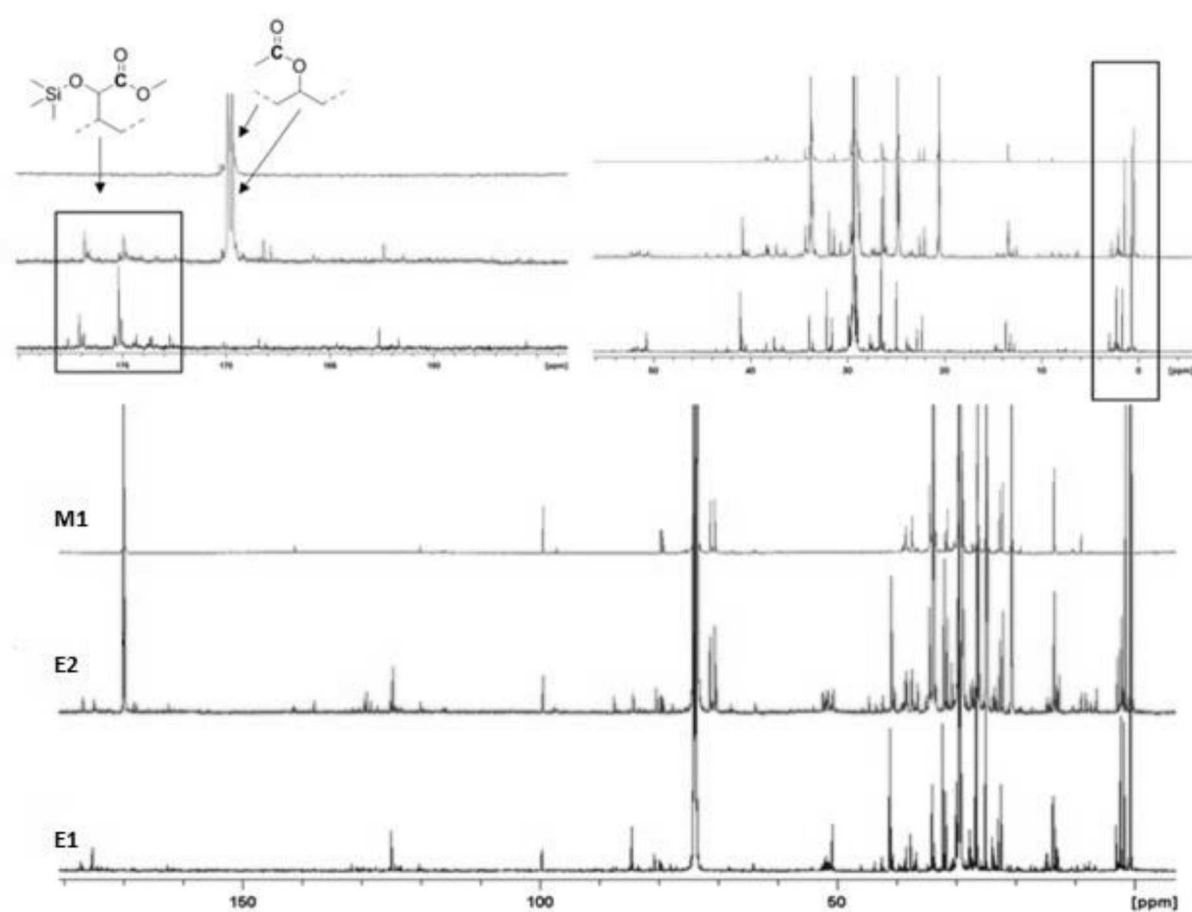
【發明圖式】



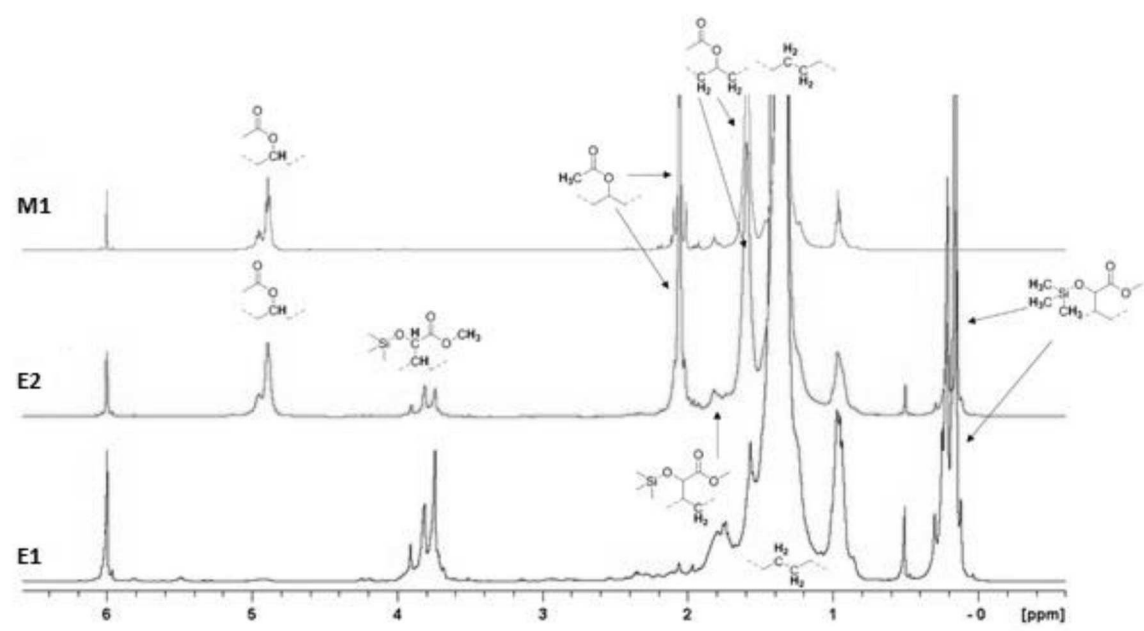
【圖1】



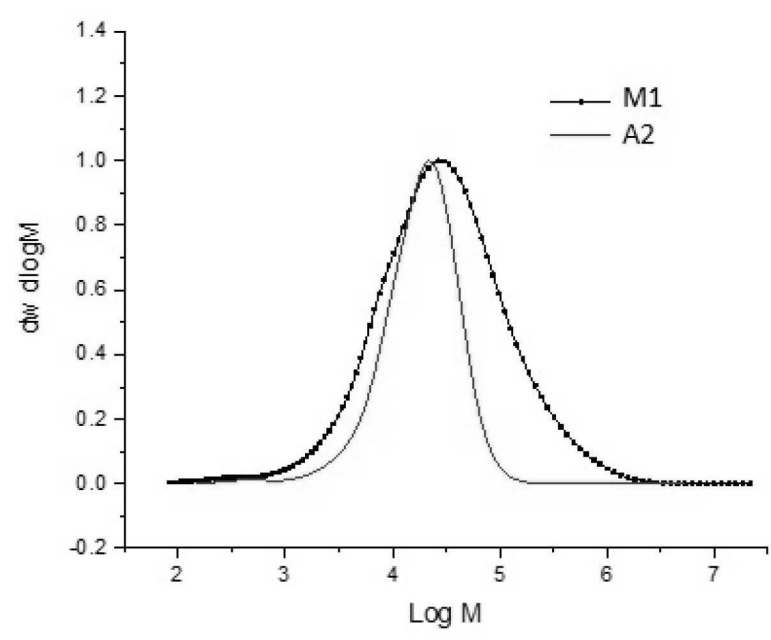
【圖2】



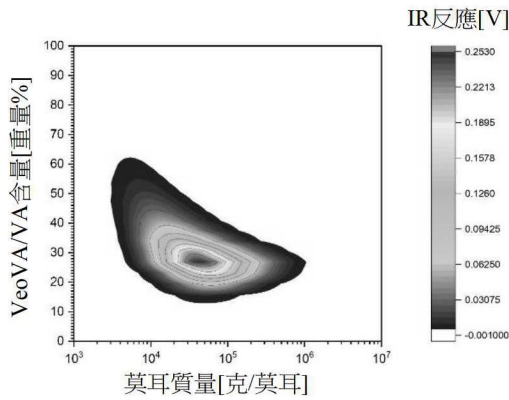
【圖3】



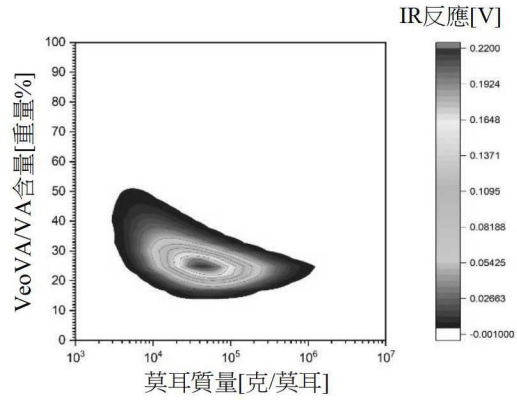
【圖4】



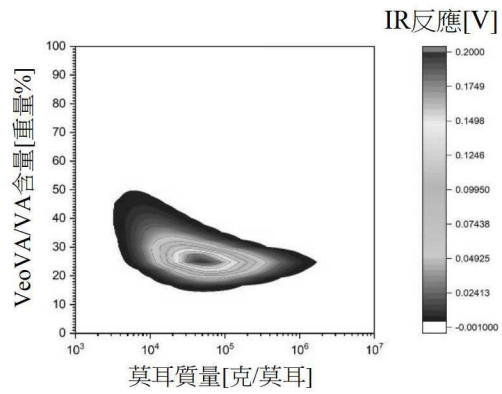
【圖5】



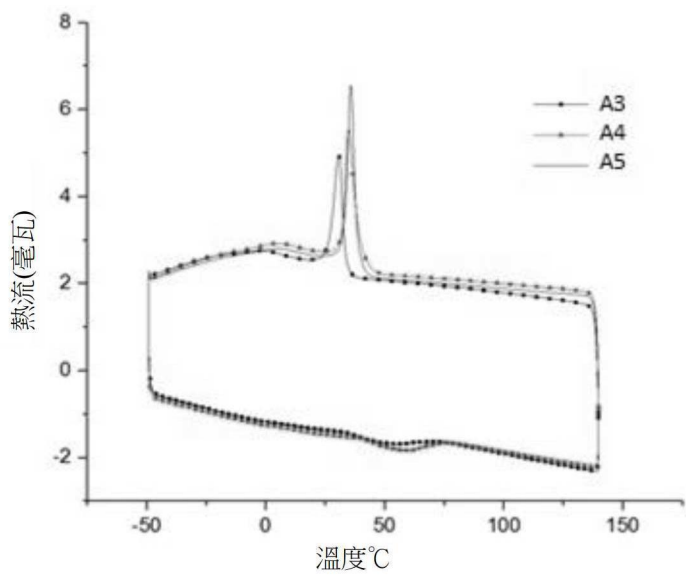
【圖6A】



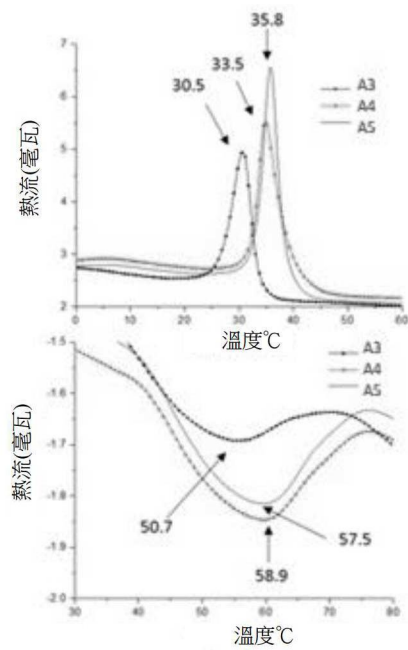
【圖6B】



【圖6C】

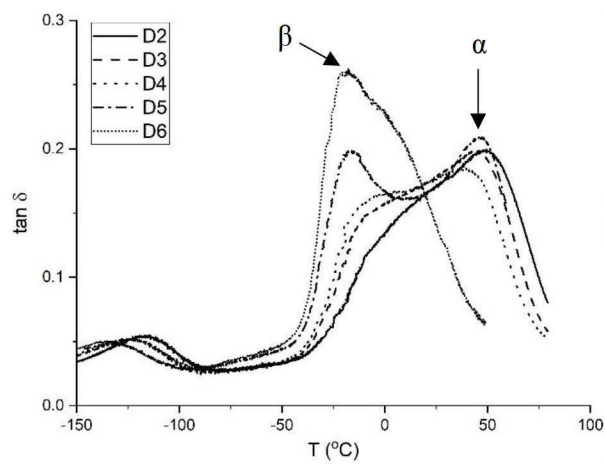


【圖7A】

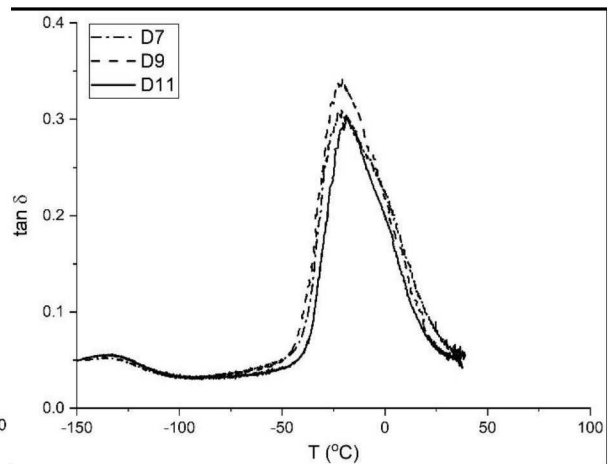


【圖7B】

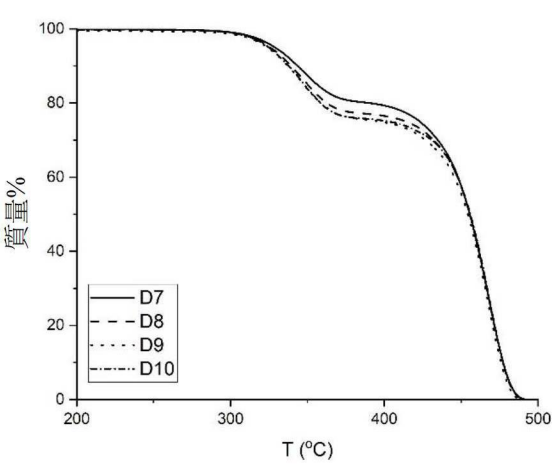
【圖7C】



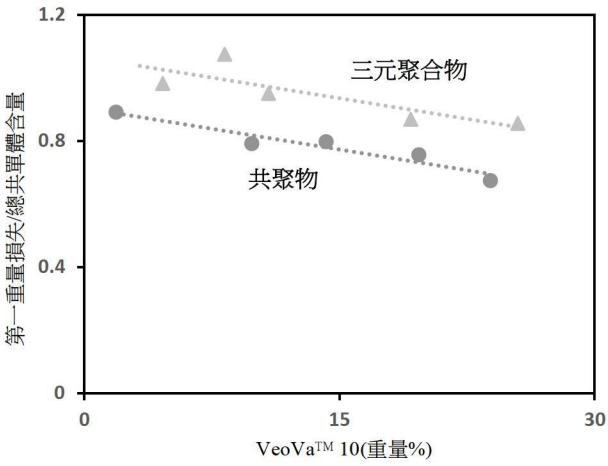
【圖8A】



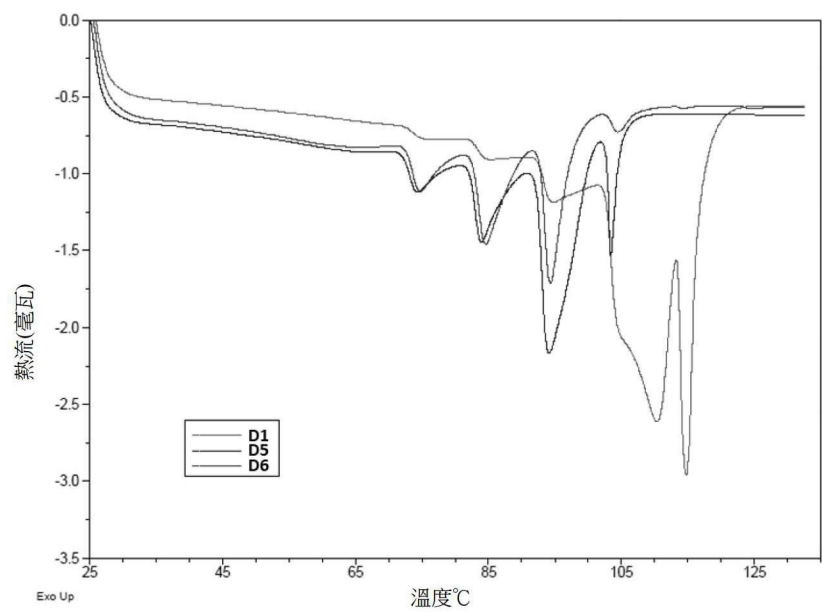
【圖8B】



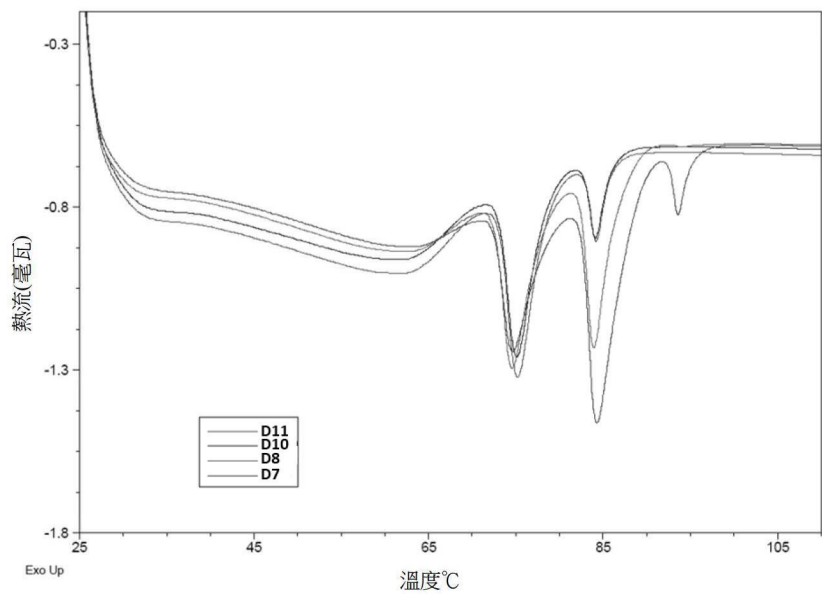
【圖9A】



【圖9B】



【圖10A】



【圖10B】