

公告本

383314

87年8月28日 修正 補充

申請日期	84年12月12日
案號	84113242
類別	U874/00, 20/15

A4
C4

383314

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物、橡膠組合物、及製備無規共聚物之方法
	英 文	Ethylene-olefin-nonconjugated polyene random copolymer, rubber composition, and process for preparing the random 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

公告本

383314

87年8月28日 修正 補充

A4
C4

383314

申請日期	84年12月12日
案號	84113242
類別	U874/00, 70/15

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物、橡膠組合物、及製備無規共聚物之方法
	英 文	Ethylene-olefin-nonconjugated polyene random copolymer, rubber composition, and process for preparing the random 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

383314

申請日期	84 年 12 月 12 日
案 號	84113242
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 岡田圭司 (5) 東條哲夫 (6) 谷崎達也
	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 化学工業株式會社內 (6) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二 號 三井石油化学工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C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 316952/1994
1995 年 12 月 6 日 318401/1995
1995 年 3 月 17 日 59290/1995

☒無主張優先權
☒無主張優先權
☒無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明係關於乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，此無規共聚物之製法及含有此無規共聚物之可硫化橡膠組成物。更特別言之，本發明係關於加工性和機械強度極佳的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，此無規共聚物之製法及機械強度，耐天候性，耐臭氧性及加工性都很好之可硫化橡膠組成物。

發明背景

乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物（下文中有時簡稱為“乙烯共聚橡膠”）（如：乙烯-丙烯-多烯三聚物（EPDM）因耐天候性，耐臭氧性及熱老化性質都很好，所以被廣泛地用來作為汽車材料，電線材料，建築和土木工程材料及工業材料。

期望用於這些應用上的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物之模製性良好，硫化速率高且硫化強度大。

在乙烯共聚橡膠中，已經知道乙烯-丙烯-亞乙基原冰片烯（ENB）共聚橡膠是一種可迅速硫化的共聚物，但是習用之已知的乙烯-丙烯-ENB共聚藥學組成物之壓出模製性欠佳。

已經知道乙烯-丙烯-二環戊二烯共聚橡膠是一種壓出模製性極佳的共聚橡膠，但此共聚物的硫化速率低，且其硫化強度也不高。

因為這些原因，希望能夠發展出加工性，硫化速率和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

機械強度(如:硫化強度)都極佳的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物及該無規共聚物之製法。

在上面所述的情況下,本發明者致力於乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物,橡膠組成物及此乙烯共聚橡膠之製法之研究。結果發現:其分子具有長鏈支鏈且(i)共聚物含有(a)衍生自乙烯的單元和(b)衍生物自具3或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且(a)和(b)的莫耳比[(a)/(b)]為40/60至95/5,(ii)碘值範圍由1至50,(iii)特性黏度(η)範圍由0.1至8.0 dl/克和(iv) $g \eta^*$ 值範圍由0.2至0.9或 $g \eta^*$ 值不高於0.9的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物及含有此無規共聚物的可硫化橡膠組成物具有上述極佳特性。本發明者亦發現:使用含有特定二茂金屬絡合物的觸媒能夠有效率地製得此無規共聚物。基於這些發現而完成本發明。

發明目的

本發明的目的是要提出一種習用方法無法製得之模製性良好,硫化速度快且機械性質極佳(如:硫化强度高)的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物,含有此無規共聚物的橡膠組成物及此無規共聚物之製法。

發明概述

本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（3）

是（a）乙烯（b）具3或更多個碳原子的 α -烯屬烴和（c）每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯之無規共聚物，它具有下列性質：

（i）共聚物含有（a）衍生自乙烯的單元和（b）衍生物自具3或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且（a）和（b）的莫耳比〔（a）／（b）〕為40／60至95／5，

（ii）碘值範圍由1至50，

（iii）特性黏度（ η ）範圍由0.1至8.0 dl／克，及

（iv）上面所定義的共聚物之特性黏度（ η ）與其重量平均分子量（以光散射法測得）與乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物相同且乙烯含量為70莫耳%的線型乙烯-丙烯共聚物之特性黏度（ η ）_{blank}之比值 $g \eta^* [(\eta) / (\eta)_{\text{blank}}]$ 範圍由0.2至0.9。

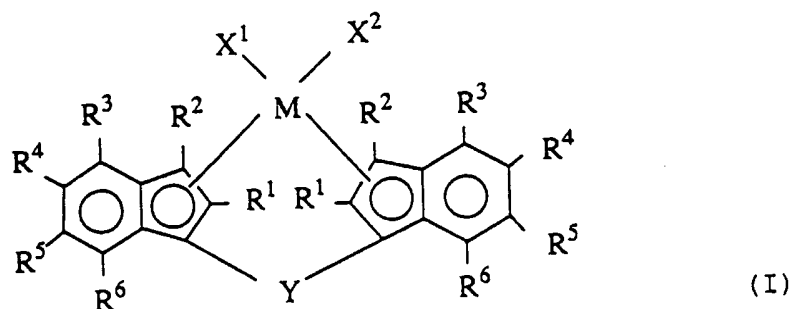
本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物之特徵在於以 $g \eta^*$ 值代替（iv） $g \eta^*$ 值。換言之，本發明之共聚物中。

（iv）前面所定義的該無規共聚物的特性黏度（ η ）與乙烯含量為70莫耳%（使乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物在鄰二氯苯中於140℃藉膠體滲透層析法（GPC）測得）的線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度（（ η ）_{blank}）比值〔（ η ）／（ η ）_{blank}〕範圍

五、發明說明(4)

由 0.2 至 0.9。

本發明之乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯烴之製法
是：使用含有以下面的式子表示之二茂金屬絡合物的二茂
金屬絡合物觸媒



其中，M 是週期表第 I V B 族的過渡金屬，

R^1 是具 1 至 6 個碳原子的烴基，

R^2 ， R^4 ， R^5 和 R^6 彼此相同或相異，分別是氫，鹵素原子或具 1 至 6 個碳原子的烴基，

R^3 是具 6 至 16 個碳原子的芳基，它可被鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基或有機甲矽烷基所取代，

X^1 和 X^2 彼此可相同或相異，分別是氫，鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基，具 1 至 20 個碳原子的鹵化烴基，含氧基或含硫基，而

Y 是具 1 至 20 個碳原子的二價烴基，具 1 至 20 個碳原子的二價鹵化烴基，含矽的二價基團，含錫的二價基團，含鋅的二價基團， $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， NR^7- ， $-P(R^7)-$ ， $-P(O)(R^7)-$ ， $-BR^7$ 或 $-AlR^7-$ (R^7 是氫，鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基或具 1 至 20 個碳原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

的鹵化烴基)。

本發明的可硫化橡膠組成物含有上述乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯。

本發明的可硫化橡膠組成物除了乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯以外，另含有他種組份。例如，以其重量相當於100份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯計，此橡膠組合物可含有以重量計其量為10至200份的強化劑和／或無機填料及以重量計其量為10至200份的柔軟劑。

本發明的可硫化橡膠得自前述的橡膠組成物。

附圖概述

圖1是製備本發明之乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯所用的二茂金屬絡合物之製程步驟圖。

發明詳述

先細述本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯。

乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物

本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物是一種彈性體，可得自(a)乙烯，(b)具3或更多碳原子的 α -烯屬烴和(c)其每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯之共聚反應，它具有如下所述的性質。

(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)

本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物(下文中有時將他稱為“無規共聚物”)衍生自(a)乙烯, (b)具3或更多個碳原子的 α -烯屬烴和(c)特定的非共軛多烯。

具3或更多個碳原子的 α -烯屬烴(b)特別是指具3至20個碳原子的 α -烯屬烴。此具3至20個碳原子的 α -烯屬烴之實例包括丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 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, 1-十八碳烯和1-二十碳烯。這些 α -烯屬烴可以併用。

其中較佳者是具3至10個碳原子的 α -烯屬烴, 特別佳者是丙烯, 1-丁烯, 1-己烯和1-辛烯。

本發明所用的非共軛多烯(c)是其每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯。此非共軛多烯(c)不包括兩個端點具乙烯基的線型多烯。位於二或多個雙鍵之間的一個雙鍵是末端乙烯基時, 另一個雙鍵最好不是末端乙烯基而是內部烯烴結構。其中, 乙烯基是指 $-CH=CH_2$ 。這些非共軛多烯(c)之實例包括脂族多烯, 如:

1, 4-己二烯, 3-甲基-1, 4-己二烯, 4-

(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)

甲基-1, 4-己二烯, 5-甲基-1, 4-己二烯, 4-乙基-1, 4-己二烯和3, 3-二甲基-1, 4-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-庚二烯和5-乙基-1, 5-庚二烯;

1, 6-辛二烯, 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-乙基-1, 6-辛二烯, 6-乙基-1, 6-辛二烯, 6-丙基-1, 6-辛二烯和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, 5-乙基-1, 4-壬二烯, 5-甲基-1, 5-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-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-壬二烯和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-

(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)

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-甲基-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-癸二烯和8-乙基-1，4-癸二烯；和6-甲基-1，6-十一碳二烯及9-甲基-1，8-十一碳二烯。

較佳的脂族環狀多烯是那些由帶有一個不飽和鍵的脂族環狀部分與帶有內部烯烴鍵的直鏈部分所構成者，其實例包括5-亞乙基-2-原冰片烯，5-異亞丙基-2-原冰片烯，6-氯甲基-5-異亞戊基-2-原冰片烯。此外，可使用三烯化合物（如：2，3-二異亞丙基-5-原冰片烯和2-伸乙基-3-異亞丙烯。這些多烯可以二或多者之混合物形式併用。

本發明中所用之特別佳者為具7或更多個碳原子的非共軛多烯，如：7-甲基-1，6-辛二烯(MOD)，5-亞乙基-2-原冰片烯(ENB)和1，4-己二烯。

(i) (a) 乙烯組份與(b) α -烯屬烴組份之比例 [(a) / (b)]

本發明所提供的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯含有(a) 衍生自乙烯的單元和(b) 衍生物自具3或多個碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

原子之 α - 烯屬烴的單元 (下文中有時稱爲 “ α - 烯屬烴 ”) , 所含有之莫耳比 [(a) / (b)] 爲 40 / 60 至 95 / 5 , 以 55 / 45 至 90 / 10 爲佳。

(i i) 碘值

此 乙 烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的碘值範圍爲 1 至 50 , 以 2 至 40 爲佳 , 5 至 35 更佳 , 最好是 7 至 30 。

碘值高於上述範圍的 乙 烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯之硫化速率高 , 可使其迅速硫化。

(i i i) 特性黏度 (η)

於 苯 烷 中 於 135 °C 測定 , 此 乙 烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的特性黏度 (η) 範圍由 0 . 1 至 8 . 0 d l / 克 , 以 0 . 2 至 6 d l / 克 爲佳。

(i v) $g \eta^*$ 值或 g' 值

$g \eta^*$ 之測定

$g \eta^*$ 值定義爲 乙 烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物之特性黏度 (η) 與其重量平均分子量 (以光散射法測得) 與此 乙 烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物相同且 乙 烯含量爲 70 莫耳 % 的線型 乙 烯 - 丙 烯共聚物之特性黏度 (η)_{blank} 之比值 [$g \eta^* = (\eta) / (\eta)_{blank}$] 。

(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)

特定言之，將藉由光繞射法測得的重量平均分子量 M_w 轉變成黏度平均分子量 M_v ，然後將所得的 M_v 值代入下面的式 (1) 中而得到 $(\eta)_{\text{blank}}$ 值。

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

此乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的 $g \eta^*$ 值範圍由 0.2 至 0.9，以 0.4 至 0.8 為佳。

 $g \eta^*$ 值測定

$g \eta^*$ 值定義為上述方法 (i i i) 所測得的特性黏度值 (η) 與乙烯含量為 70 莫耳 % (乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯在鄰二氯苯中於 140 °C 以膠體滲透層析法 (GPC) 測得) 之線型乙烯 - 丙烯共聚物 (EPR) 的特性黏度 $(\eta)_{\text{blank}}$ 之比值。 $(\eta)_{\text{blank}}$ 的測定方式如下。先計算聚苯乙烯的分子量 $M_{i-\text{PSt}}$ ，將以 GPC 法取得的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的每一餾份的 $M_{i-\text{PSt}}$ 值代入下面的計算式中，以得到 EPR 的分子量 $M_{i-\text{EPR}}$ 。

$$(\eta)_{i-\text{PSt}} \cdot M_{i-\text{PSt}} = (\eta)_{i-\text{EPR}} \cdot M_{i-\text{EPR}}$$

$$(\eta)_{i-\text{PSt}} = 1.37 \times 10^{-4} M_{i-\text{PSt}}^{0.686}, \text{ and}$$

$$(\eta)_{i-\text{EPR}} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i-\text{EPR}}^{0.667}.$$

(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)

計算得到的 M_{i-EPR} 代入下面的式 (2) 中，得到每個餾份的 $(\eta)_{i-blank}$ 值。

$$(\eta)_{i-blank} = 7.2 \times 10^{-4} M_{i-EPR}^{0.667} \quad (2)$$

其中， i 代表 G P C 的每一個餾份。

然後，將所得到的 $(\eta)_{i-blank}$ 值代入下面的式 (I I I) 以得到 $(\eta)_{blank}$ 值。

$$(\eta)_{blank} = \sum \omega_i \cdot (\eta)_{i-blank} / \sum \omega_i \quad (3)$$

其中的 ω 代表重量分率。

因此，得到 $(\eta)_{blank}$ 值，可由此得知 g' 值 $[(\eta) / (\eta)_{blank}]$ 。

乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的 g' 值 $[(\eta) / (\eta)_{blank}]$ 範圍由 0.2 至 0.9，以 0.4 至 0.85 為佳，以 0.4 至 0.8 為較佳。

如前面所述者，本發明的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯的 $g \eta^*$ 值或 g' 值比 1 小得多，此顯示分子中形成長鏈支鏈。這樣的無規共聚物之模製性極佳。

此乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯可以極性單體加以修飾，經修飾的產物詳述於如下文中。

在二茂金屬絡合物存在的情況下，將 (a) 乙烯 (b) 具 3 或更多個碳原子的 α - 烯屬烴和 (c) 非共軛多烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

予以無規共聚，可以得到乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯。

希望本發明所用的二茂金屬絡合物中含有下面所述之特定的二茂金屬絡合物 (A)。

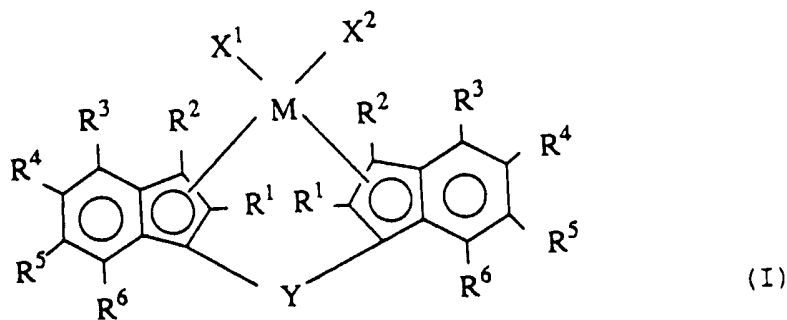
對於本發明比較喜歡使用的二茂金屬絡合物沒有特別的限制，只要此二茂金屬絡合物觸媒含有二茂金屬絡合物 (A) 即可。舉例言之，此二茂金屬絡合物觸媒可製自 (A) 二茂金屬絡合物和 (B) 有機鋁氧化合物和 / 或 (C) 能夠與二茂金屬絡合物 (A) 反應而形成離子對的化合物，或者它可得自組份 (A)，組份 (B) 和 / 或組份 (C) 和 (D) 有機鋁化合物。

這些組份詳述如下。

圖 1 是製備本發明乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯所用的二茂金屬絡合物之製程步驟圖。

(A) 二茂金屬絡合物

本發明中，使用以下面的式 (I) 表示的化合物作為二茂金屬絡合物 (A)。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

式 (I) 中，M 是週期表 I V B 族的過渡金屬原子，特定地為鈦，銻或鉛，特別佳者是銻。

取代基 R¹

R¹ 是具 1 至 16 碳原子的烴基。

此種烴基的例子包括烷基（如：甲基，乙基，正丙基，異丙基，正基，丁基，異丁基，另丁基，特丁基，正戊基，新戊基，正己基和環己基）；和鏈烯基（如：乙烯基和丙烯基）。

其中，較佳者是接在苄基上的碳是一級碳者。更佳者是具 1 至 4 個碳原子的烷基，特別佳者是甲基和乙基。

取代基 R²，R⁴，R⁵和 R⁶

R²，R⁴，R⁵和 R⁶彼此可以相同或相異，是氫，鹵素原子或與 R¹相同之具有 1 至 6 個碳原子的烴基。

鹵素原子是氟，氯，溴或碘。

取代基 R³

R³ 是具 6 至 16 個碳原子的芳基。此芳基可以被鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基或有機甲矽烷基所取代。

此芳基的例子包括苯基， α -萘基， β -萘基，蒽基，菲基，吡喃基，茚基，醋蒽基，四氫萘基，茚滿基和聯苯基。其中，較佳者是苯基，萘基，蒽基和菲基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

作為芳基之取代基之具 1 至 20 個碳原子的烴基的例包括：

烷基，如：甲基，乙基，丙基，丁基，己基，環己基，辛基，壬基，十二碳烷基，二十碳烷基，原冰片基和金鋼烷基；

鏈烯基，如：乙烯基，丙烯基和環己烯基；

芳烷基，如：苄基，苄乙基和苄丙基；

芳基，如：上述芳基，甲苯基，二甲苯基，三甲苯基，乙苯基，丙苯基，甲萘基和苄苯基。

有機甲矽烷基的例子包括三甲基甲矽烷基，三乙基甲矽烷基和三苯基甲矽烷基。

取代基 X¹和 X²

X¹和 X²彼此可相同或相異，是氫，鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基（此烴基可被鹵素所取代），含氧基或含硫基。鹵素原子和烴基的例子與前面所提到者相同。

含氧基的例子包括羥基：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）；芳基烷氧基（如：苯基甲氧基和苯基乙氧基）；及三乙氧基醋酸根絡基。

含硫基團的例子包括以硫取代上述含氧基團中的氧所得到的取代基：磺酸根絡基團（如：甲磺酸根絡，三氟甲磺酸根絡，苯磺酸根絡，苯甲磺酸根絡，對-甲苯磺酸根

五、發明說明 (15)

絡三，甲基苯磺酸根絡，三異丁基苯磺酸根絡，對氯苯磺酸根絡和五氟苯磺酸根絡）；及亞磺酸根絡基團（如：甲基亞磺酸根絡，苯亞磺酸根絡，苯甲基亞磺酸根絡，對甲苯基亞磺酸根絡，三甲基苯亞磺酸根絡及五氟苯亞磺酸根絡）。

其中，較佳者是鹵素原子及具 1 至 20 個碳原子的烴基。

Y

Y 是具 1 至 20 個碳原子的二價烴基，具 1 至 20 個碳原子的二價鹵化烴基，含矽的二價基團，含鋇的二價基團，含錫的二價基團， $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， $-SO_2-$ ， NR^7- ， $-P(R^7)-$ ， $-P(O)(R^7)-$ ， $-BR^7$ 或 $-AlR^7-$ （ R^7 是氫，鹵素原子，具 1 至 20 個碳原子的烴基或具 1 至 20 個碳原子的鹵化烴基）。

更特定言之，包含：

具 1 至 20 個碳原子的二價烴基（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-伸丙基，1，4-伸丁基，1，2-伸環己基和 1，4-伸環己基），芳基伸烷基（如：二苯基伸甲基和二苯基-1，2-伸乙基）；

具 1 至 20 個碳原子的二價鹵化烴基，將上述具 1 至 20 個碳原子的二價烴基予以鹵化而得，如：伸氯甲基。

（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)

含矽的二價基團，如：伸甲矽烷基，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：甲基伸甲矽烷基，二甲基伸甲矽烷基，二乙基伸甲矽烷基，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）伸甲矽烷基和二（對氯苯基）伸甲矽烷基），和烷基二甲矽烷基，烷基芳基二甲矽烷基及芳基二甲矽烷基（如：四甲基－1，2－二甲矽烷基和四苯基－1，2－二甲矽烷基）；及

含鋳的二價基團或含錫的二價基團，得自以鋳或錫置換上述含矽的二價基團中的矽。

R⁷是如前述之鹵素原子，具1至20個碳原子的烴基或具1至20個碳原子的鹵化烴基。

其中，較佳的Y是含矽的二價基團和含鋳的二價基團。以含矽的二價基團更佳。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。

藉由Y而彼此相連接之具環己二烯架構的兩個配位子可相同或相異。

下面所列者是上述式〔I〕的過渡金屬化合物之實例：

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙〔1－（4－苯基－1－茚基）〕二氯化鋳，

消旋－二甲基伸甲矽烷基－雙〔1－（2－甲基－4－苯基茚基）〕二氯化鋳，

五、發明說明 (17)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (β - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (1 - 萸基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (2 - 萸基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (9 - 萸基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (9 - 菲基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 氟苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (五氟苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 氯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (間 - 氯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (鄰 - 氯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (鄰 , 對 - 二氯苯基 - 1 - 茚基) } 二氯化鋅 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (18)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 溴苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 甲苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (間 - 甲苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (鄰 - 甲苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (鄰 , 鄰 ' - 二甲基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 乙苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 異丙基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 苄基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 聯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (間 - 聯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (對 - 三甲基甲矽烷基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - (間 - 三甲基甲矽烷基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二 (異丙基) 伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二 (異丁基) 伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二環己基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二 (對 - 甲苯基) 伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二 (對 - 氯苯基) 伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 苯基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 伸甲基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 伸乙基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

消旋 - 二甲基伸甲鋅烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅，

(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)

消旋 - 二甲基伸甲錫烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二溴化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二甲基鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 甲基氯化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲鍺烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } SO_2Me 氯化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } OSO_2Me 氯化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } - (三氟甲磺酸根絡) - 氯化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二 (三氟甲磺酸根絡) 化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二 (對 - 甲苯磺酸根絡) 化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二 (甲磺酸根絡) 化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二 (三氟亞甲苯磺酸根絡) 化鋯，

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茛基) } 二 (三氟乙酸) 化鋯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (21)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } (正丁氧基) - 氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } 二 (正丁氧基) 化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基蒽基) } (苯氧基) - 氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (β - 萘基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (5 - 蒞基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 蒞基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 菲基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (鄰 - 甲基苯基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (間 - 甲基苯基) 蒽基) } 二氯化鋅 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(對-甲基苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,3-二甲基苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,4-二甲基苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,5-二甲基苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,4,6-三甲基苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(鄰-氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(間-氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(對-氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,3-二氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2,6-二氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(3,5-二氯苯基)茚基)}二氯化鋯，

消旋-二甲基伸甲矽烷基-雙{1-(2-乙基-4-(2-溴苯基)茚基)}二氯化鋯，

(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)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (3 - 溴苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 溴苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 聯苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 三甲基甲矽烷基苯基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (β - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (5 - 茚基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (9 - 蒽基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (9 - 菲基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (β - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (8 - 甲基 - 9 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (5 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (9 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丙基 - 4 - (9 - 菲基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - 苯基 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (β - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (5 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (9 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 另丁基 - 4 - (9 - 菲基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正戊基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正戊基 - 4 - (α - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (α - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (β - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (5 - 茛基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (9 - 蒽基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丁基 - 4 - (9 - 菲基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (α - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (β - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (2 - 甲基 - 1 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (5 - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (9 - 蒽基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 異丁基 - 4 - (9 - 菲基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 新戊基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 新戊基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正己基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正己基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 蒽基) 茚基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 甲基苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 菲基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 蒽基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (9 - 菲基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二苯基伸甲矽烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (4 - 聯苯基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 伸甲基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 伸甲基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 苯基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 伸乙基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 伸乙基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 苯基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 伸乙基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (α - 萘基) 苯基) 茛基) } 二氯化鋅 ,

消旋 - 二甲基伸甲鎢烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - 苯基茛基) } 二氯化鋅 ,

(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)

消旋 - 二甲基伸甲鎢烷基 - 雙 { 1 - (2 - 乙基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鎢 ,

消旋 - 二甲基伸甲鎢烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - (α - 萘基) 茚基) } 二氯化鎢 , 及

消旋 - 二甲基伸甲鎢烷基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - 苯基) 茚基) } 二氯化鎢。

也可以使用上述化合物中的鎢被鈦或鉛所置換的化合物。

在本發明中，上述所提到之作爲觸媒組份的二茂金屬絡合物通常以消旋修飾形式被使用，但亦可以 R 型或 S 型被使用。

此二茂金屬絡合物可以二或多者之混合物併用。

此二茂金屬絡合物可根據 "Journal of Organometallic Chem.", 228, 63-67(1985)及 European Patent Publication No.0,320,762製得。

(B) 有機鋁氧化合物

本發明所用的有機鋁氧化合物 (B) 可以是習用的已知者，也可以是如 Japanese Patent Laid-Open Publication No.78687/1990所列之無法溶解於苯中的有機鋁氧化合物。

習知的有機鋁氧烷可製自，如，下列步驟。

(1) 將有機鋁化合物 (如：三烷基鋁) 加入含有吸

(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)

附水的化合物或含有結晶水的鹽類 (如 : 氯化鎂水合物 , 硫酸銅水合物 , 硫酸鋁水合物 , 硫酸鎳水合物或硫化銻水合物) 之烴類懸浮液中 , 以進行反應 , 然後回數烴溶液形式的鋁氧烷。

(2) 使水 , 冰或水蒸汽直接與有機鋁化合物 (如 : 三烷基鋁) 在媒質 (如 : 苯 , 甲苯 , 乙醚或四氫呋喃) 中作用 , 然後回收烴溶液形式的鋁氧烷。

(3) 使有機錫化合物 (如 : 二甲基氧化錫或二丁基氧化錫) 與有機鋁化合物 (如 : 三烷基鋁) 在媒質 (如 : 癸烷 , 苯或甲苯) 中進行反應。

此有機鋁氧烷中可能含有少量的有機渡金屬組份。此外 , 可由回收的鋁氧烷溶液中蒸出溶劑或未反應的有機鋁化合物 , 將餘者再度溶解於溶劑中。

製造有機鋁氧烷所用的有機鋁化合物之實例包括 :

三有機鋁 , 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 , 三另丁基鋁 , 三特丁基鋁 , 三戊基鋁 , 三己基鋁 , 三辛基鋁和三癸基鋁 ;

三環烷基鋁 , 如 : 三環烷基鋁和三環辛基鋁 ;

二烷基鹵化鋁 , 如 : 二甲基氯化鋁 , 二乙基氯化鋁 , 三乙基溴化鋁和二異丁基氯化鋁 ;

二烷基氫化鋁 , 如 : 二乙基氫化鋁和二異丁基氫化鋁 ;

二烷基烷氧化鋁 , 如 : 二甲基甲氧化鋁和二乙基乙氧化鋁 ; 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (30)

二烷基芳氧化鋁，如：二乙基苯氧化鋁。

其中，特別佳者是三烷基鋁和三環烷基鋁。

可使用其式為 $(i - C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (其中， x ， y 和 z 都是正直，且 $z \geq 2x$) 的有機鋁化合物來製造有機鋁氧烷。

上述有機鋁化合物可以二或多者之混合物併用。

製備有機鋁氧烷所用的溶劑之實例包括：

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，十二碳烷，十六碳烷和十八碳烷；

脂環族烴，如：環戊烷，環己烷，環庚烷和甲基環戊烷；

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，特別是其氯化物或溴化物。

也可以使用醚類，如：乙醚和四氫呋喃。這些溶劑中，特別佳者是芳族烴。

上述有機鋁氧化合物可以二或多者之混合物併用。

與二茂金屬絡合物 (A) 反應而形成離子對的化合物 (C)

與二茂金屬絡合物 (A) 反應而形成離子對的化合物

(C) 包括 National Publications of international

(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)

Patent No. 501950/1989和 No. 502036/1989, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 179005/1991, No. 179006/1991, No. 207703/1991及 U.S. Patent No. 547, 718所述的路易士酸，離子性化合物，硼烷化合物及碳硼烷化合物。

此路易士酸包括含鎂的路易士酸，含鋁的路易士酸和含硼的路易士酸。其中較佳者是含硼的路易士酸。

含硼的路易士酸的例子包括以式 $B R^{11} R^{12} R^{13}$ ，表示的化合物，其中， R^{11} ， R^{12} 和 R^{13} 分別是可以帶有取代基（如：氟，甲基和三氟甲基）的苯基或氟原子。

以上面的式子表示的化合物包括三氟化硼，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）硼和參（3，5-二甲基苯基）硼。其中特別佳者是參（五氟苯基）硼。

本發明所用的離子性化合物是包含陽離子化合物及陰離子化合物的鹽類。此陰離子與二茂金屬絡合物（A）反應，使得化合物（A）具有陽離子性而形成離子對，藉此穩定過渡金屬核。此陰離子的實例包括有機硼化物陰離子，有機砷化物陰離子和有機鋁化合物陰離子。較佳的陰離子是體積相當龐大並能穩定過渡金屬核者。陽離子的例子包括金屬陽離子，有機金屬陽離子，碳陽離子，tripium陽離子，氧陽離子，硫陽離子，磷離子和鉍離子。更特定言之，可包括三苯基碳陽離子，三丁基鉍陽離子，N，N

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明 (32)

— 二甲基鉍陽離子二茂鐵陽離子 … … … 等。

其中，較佳的離子性化合物是硼化物陰離子，其例子包括：

經三烷基取代的鉍鹽，如：三乙基鉍四（苯基）硼，三丙基鉍四（苯基）硼，三正丁基鉍四（苯基）硼，三甲基鉍四（鄰—甲苯基）硼，三丁基鉍四（五氟苯基）硼，三丙基鉍四（鄰，對—二甲基苯基）硼，三丁基鉍四（間，間—二甲基苯基）硼，三丁基鉍四（對—三氟甲基苯基）硼，三（正丁基）鉍四（鄰—甲苯基）硼和三（正丁基）鉍四（4—氟苯基）硼；

N，N—二烷基苯鉍鹽，如：N，N—二甲基苯鉍四（苯基）硼，N，N—二乙基苯鉍四（苯基）硼和N，N—2，4，6—五甲基苯鉍四（苯基）硼；

二烷基鉍鹽，如：二（正丙基）鉍四（五氟苯基）硼和二環己基鉍四（苯基）硼；及

三芳基鉍鹽，如：三苯基鉍四（苯基）硼，三（甲基苯基）鉍四（苯基）硼和三（二甲基苯基）鉍四（苯基）硼。

三苯碳陰離子肆（五氟苯基）硼酸鹽，N，N—二甲基苯鉍肆（五氟苯基）硼酸鹽和二茂鐵肆（五氟苯基）硼酸鹽也可以作為本發明之含硼原子的離子性化合物。

此外，也可以使用下列化合物。（下面所列的離子性化合物，其平衡離子是三（正丁基）鉍，但平衡離子不為此限。）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (33)

換言之，可供利用的陰離子鹽，如：雙〔三（正丁基）鉍〕九硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十一硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十二硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十氯十硼酸鹽，雙〔三（正丁基）鉍〕十二氯十二硼酸鹽，三（正丁基）鉍－1－碳十硼酸鹽，三（正丁基）鉍－1－碳十一硼酸鹽，三（正丁基）鉍－1－碳十二硼酸鹽，三（正丁基）鉍－1－三甲基甲矽烷基－1－碳十硼酸鹽和三（正丁基）溴化鉍－1－碳十硼酸鹽。

此外，也可以使用碳硼烷化合物。這些化合物作為路易士酸或離子性化合物之用。

硼烷和碳硼烷化合物的例子包括：

硼烷和碳硼烷錯合物及碳硼烷陰離子鹽，如：癸硼烷（14），7，8－二碳十一硼烷（13），2，7－二碳十一硼烷（13），十一氫－7，8－二甲基－7，8－二碳十一硼烷（13），十二氫－11－甲基－2，7－二碳十一硼烷（13），三（正丁基）鉍－6－碳癸硼烷（14），三（正丁基）鉍－6－碳癸硼烷（12），三（正丁基）鉍－7－碳十一硼烷（13），三（正丁基）鉍－7，8－二碳十一硼烷（12），三（正丁基）鉍－2，9－二碳十一硼烷（12），三（正丁基）鉍十二氫－8－甲基－7，9－二碳十一硼烷，三（正丁基）鉍十一氫－8－乙基－7，9－二碳十一硼烷，三（正丁基）鉍十一氫－8－丁基－7，9－二碳十一硼烷，三（正丁基）鉍十一氫－8－烯丙基－7，9－二碳十一硼烷，

（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)

三 (正丁基) 鉍十一氫 - 9 - 三甲基甲矽烷基 - 7 , 8 - 二碳十一硼烷和三 (正丁基) 鉍十一氫 - 4 , 6 - 二溴 - 7 - 二碳十一硼烷 ; 及

碳硼烷和碳硼烷鹽 , 如 : 4 - 碳壬硼烷 (1 4) , 1 , 3 - 二碳壬硼烷 (1 3) , 6 , 9 - 二碳癸硼烷 (1 4) , 十二氫 - 1 - 苯基 - 1 , 3 - 二碳壬硼烷 , 十二氫 - 1 - 甲基 - 1 , 3 - 二碳壬硼烷 (1 4) 和十一氫 - 1 , 3 - 二甲基 - 1 , 3 - 二碳壬硼烷。

此外 , 也可使用下列化合物。(下面所列舉的離子性化合物中 , 平衡離子是三 (正丁基) 鉍 , 但平衡離子不為此限) 。

換言之 , 可以使用金屬碳硼氧烷和金屬硼烷陰離子 , 如 :

三 (正丁基) 鉍雙 (九氫 - 1 , 3 - 二碳九硼酸鹽) 鈷酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (九氫 - 1 , 3 - 二碳九硼酸鹽) 鈷酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫 - 7 , 8 - 二碳十一碳硼酸鹽) 鐵酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫 - 7 , 8 - 二碳十一碳硼酸鹽) 鈷酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫 - 7 , 8 - 二碳十一碳硼酸鹽) 鎳酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫 - 7 , 8 - 二碳十一碳硼

五、發明說明 (35)

酸鹽) 銅酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫 - 7 , 8 - 二碳十一碳硼
酸鹽) 金酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (九氫 - 7 , 8 - 二甲基 - 7 , 8
- 二碳十一碳硼酸鹽) 鐵酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (九氫 - 7 , 8 - 二甲基 - 7 , 8
- 二碳十一碳硼酸鹽) 鉻酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (三溴八氫 - 7 , 8 二碳十一碳硼
酸鹽) 鐵酸鹽 (I I I) ,

三 (正丁基) 鉍雙 (十一氫二碳十一碳硼酸鹽) 鈷酸
鹽 (I I I) ,

雙 [三 (正丁基) 鉍] 雙 (十二氫二碳十一碳硼酸鹽
) 鎳酸鹽 (I I I) ,

雙 [三 (正丁基) 鉍] 雙 (十一氫 - 7 - 碳十一碳硼
酸鹽) 鉻酸鹽 (I I I) ,

雙 [三 (正丁基) 鉍] 雙 (十一氫 - 7 - 碳十一碳硼
酸鹽) 鎂酸鹽 (I I I) ,

雙 [三 (正丁基) 鉍] 雙 (十一氫 - 7 - 碳十一碳硼
酸鹽) 鈷酸鹽 (I I I) 及

雙 [三 (正丁基) 鉍] 雙 (十一氫 - 7 - 碳十一碳硼
酸鹽) 鎳酸鹽 (I V) 。

與二茂金屬絡合物 (A) 反應而形成離子對的化合物
(C) 可以單獨使用或以二者或多者之混合物形式併用。

(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)

(D) 有機鋁化合物

本發明所用的有機鋁化合物 (D) 之表示式如下面的式 (a) :



其中， R^{21} 是具 1 至 12 個碳原子的烴基，X 是鹵素原子或氫，n 是 1 至 3。

上面的式 (a) 中， R^{21} 是具 1 至 20 個碳原子的烴基，如：烷基，環烷基或芳基。特別佳的例子包括甲基，乙基，正丙基，異丙基，異丁基，戊基，己基，辛基，環戊基，環己基，苯基和甲苯基。

此有機鋁化合物之實例包括：

三烷基鋁，如：三甲基鋁，三乙基鋁，三異丁基鋁，三辛基鋁和三-2-乙基己基鋁；

鏈烯基鋁，如：異戊間二烯基鋁；

二烷基鹵化鋁，如：二甲基氯化鋁，二乙基氯化鋁，二異丙基氯化鋁，二異丁基氯化鋁和二甲基溴化鋁；

烷基倍半鹵化鋁，如：甲基倍半氯化鋁，乙基倍半氯化鋁，異丙基倍半氯化鋁，丁基倍半氯化鋁和乙基基倍半氯化鋁；

烷基二鹵化鋁，如：甲基二氯化鋁，乙基二氯化鋁，異丙基二氯化鋁和乙基二溴化鋁；及

(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)

烷基氫化鋁，如：二乙基氫化鋁和二異丁基氫化鋁。

也可作為有機鋁化合物 (D) 的是以下面的式 (b) 表示的化合物：



其中， R^{21} 是定義如前述者； Y 是 $-OR^{22}$ 基團， $-OSiR^{23}{}_3$ 基團， $-OAlR^{24}{}_2$ 基團， $-NR^{25}{}_2$ 基團， $-SiR^{26}{}_3$ 基團或 $-N(R^{27})AlR^{28}{}_2$ 基團， n 是1至2； R^{22} ， R^{23} ， R^{24} 和 R^{28} 是甲基，乙基，異丙基，異丁基，環己基，苯基之類； R^{25} 是氫，甲基，乙基，異丙基，苯基，三甲基甲矽烷基之類；而 R^{26} 和 R^{27} 是甲基，乙基之類。

這些有機鋁化合物之實例包括：

(i) 式 $R^{21}{}_n Al (OR^{22})_{3-n}$ 的化合物，如：二甲基甲氧化鋁，二乙基乙氧化鋁和二異丁基甲氧化鋁；

(i i) 式 $R^{21}{}_n Al (OSiR^{23}{}_3)_{3-n}$ 的化合物，如：(C_2H_5)₂Al (OSi (CH_3)₃)，(異 - C_4H_9)₂Al (OSi (CH_3)₃) 及 (異 - C_4H_9)₂Al (OSi (C_2H_5)₃)；

(i i i) 式 $R^{21}{}_n Al (OAlR^{24}{}_2)_{3-n}$ 的化合物，如：(C_2H_5)₂Al OAl (C_2H_5)₂ 和 (異 - C_4H_9)₂Al (OAl (異 - C_4H_9)₂)；

(i v) 式 $R^{21}{}_n Al (NR^{25}{}_2)_{3-n}$ 的化合物，如：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

詠

五、發明說明 (38)

(C H ₃)₂ A l (N (C ₂ H ₅)₂) , (C ₂ H ₅)₂ A l (N H (C H ₃)) , (C H ₃)₂ A l (N H (C ₂ H ₅)) , (C ₂ H ₅)₂ A l [N (S i (C H ₃)₃)₂] 和 (異 - C ₄ H ₉)₂ A l [N (S i (C H ₃)₃)₂] ; 及

(v) 式 R²¹_n A l (S i R²⁶₃)_{3-n} 的化合物 , 如 :
(異 - C ₄ H ₉)₂ A l (S i (C H ₃)₃) 。

其中 , 較佳的有機鋁化合物是式 R²¹₃ A l ,
R²¹_n A l (O R²²)_{3-n} 和
R²¹_n A l (O A l R²⁴₂)_{3-n} 者 , 特別佳者是其 R²¹ 為
異烷基且 n 為 2 者。前述有機鋁化合物可以二或多者之混
合物併用。

希望本發明所用之特定的二茂金屬絡合物觸媒中含有
二茂金屬絡合物 (A) , 所用的觸媒可得自二茂金屬絡合
物 (A) 和有機鋁氧化合物 (B) 。此外 , 此二茂金屬絡
合物觸媒可製自二茂金屬絡合物及與二茂金屬絡合物 (A)
) 反應會形成離子對化合物 (C) , 或者可製自二茂金屬
絡合物 (A) , 有機鋁氧化合物 (B) 和化合物 (C) 。
在這些實施例中 , 特別佳者是與有機鋁化合物 (D) 併用
。

本發明中 , 每一升聚合體積之二茂金屬絡合物 (A)
中的過渡金屬含量 - 通常約 0 . 0 0 0 0 5 至約 0 . 1 毫
莫耳 , 以 0 . 0 0 0 1 至 0 . 0 5 毫莫耳為佳。

每使用一莫耳過渡金屬原子 , 所用之有機鋁氧化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

(B) 的量使用鋁原子的量通常約 1 至 1 0 , 0 0 0 莫耳 , 以 1 0 至 5 , 0 0 0 莫耳為佳。

與二茂金屬絡合物 (A) 反應而形成離子對的化合物 (C) 之用量使用硼原子的量通常約 0 . 5 至 2 0 莫耳 / 莫耳過渡金屬原子 , 以 1 至 1 0 莫耳 / 莫耳過渡金屬原子為佳。

相對於有機鋁氧化合物 (B) 中的 1 莫耳鋁原子或形成離子對的化合物 (C) 中的一莫耳硼原子 , 視情況所須而使用的有機鋁化合物 (D) 的用量通常約 0 至 1 , 0 0 0 莫耳 , 以約 0 至 5 0 0 莫耳為佳。

使用前述二茂金屬絡合物觸媒使乙烯 (a) , 具 3 或更多個碳原子的 α - 烯屬烴 (b) 和非共軛多烯 (c) 共聚時 , 會得到聚合活性高的乙烯 - 烴 α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物。

使用第 V B 族過渡金屬化合物類型的觸媒 (如 : 鈮觸媒) 使乙烯 (a) , 具 3 或更多個碳原子的 α - 烯屬烴 (b) 和非共軛多烯 (c) 共聚時 , 可以得到聚合活性高的無規共聚物。此外 , 使用第 V B 族過渡金屬化合物型觸媒來製備 E P D M 時 , 可作為非共軛多烯 (c) 的多烯類型限定於含有原冰片烯環類型的多烯 (如 : E N B) 。使用第 I V B 族二茂金屬絡合物觸媒作為本發明的觸媒時 , 可作為非共軛多烯 (c) 的多烯類型不限定於含有原冰片烯環類型的多烯 , 此時可使用前述線型多烯 (包括線型非共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (40)

軛多烯，如：M O D) 。

在乙烯 (a) ，具 3 或更多個碳原子的 α - 烯屬烴 (b) 和非共軛多烯 (c) 的共聚反應中，所有構成此二茂金屬絡合物的有機鋁氧化合物 (B) 和可形成離子對的化合物 (C) 及視情況所須而使用的有機鋁化合物 (D) 可以分別送進此聚合反應器中，或者可將以將事先製得之含有二茂金屬絡合物 (A) 的二茂金屬絡合物觸媒加入此聚合反應系統中。

製備二茂金屬絡合物觸媒時，可以使用與觸媒組份不具反應性的烴媒質。惰性烴媒質的例子包括脂族烴 (如：丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷，十一碳烷和煤油) ；脂族烴 (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：伸乙基氯，氯苯和二氯甲烷) 。這些烴可以併用。

二茂金屬絡合物 (A) ，有機鋁氧化合物 (B) ，可形成離子對的化合物 (C) 和有機鋁化合物 (D) 彼此間的接觸溫度通常是 - 1 0 0 至 2 0 0 °C ，以 - 7 0 至 1 0 0 °C 為佳。

本發明中，乙烯 (a) ，具 3 或更多個碳原子的 α - 烯屬烴 (b) 和非共軛多烯 (c) 之共聚反應溫度一般為 4 0 至 2 0 0 °C ，以 5 0 至 1 5 0 °C 為佳，最好是 6 0 至 1 2 0 °C ，壓力為大氣壓至 1 0 0 公斤 / 平方公分，以大氣壓至 5 0 公斤 / 平方公分為佳，最好是 3 0 公斤 / 平方公分。

(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)

雖然此共聚反應可以各種程序進行，但較佳的方式是溶液聚合法。在溶液聚合法中，以前述烴類作為一聚合反應溶劑。

此共聚反應可以分批，半連續或連續方式進行，但以連續方式進行為佳。此聚合反應可分反應狀況不相同的二或多個階段進行。

藉本發明得到上述特定的無規共聚物，改變聚合條件（如：聚合溫度）或控制氫量（分子量調整劑）便能調整此無規共聚物的分子量。

聚合反應之後，立即藉已知的分離或回收方法自聚合反應溶液中回收反應產物，然後乾燥得到無規共聚物固體。

經修飾的無規共聚物

本發明中，此乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯可以極性單體加以接枝修飾。

此極性單體包括含羟基的烯類不飽和化合物，含胺基的烯類不飽和化合物，含環氧基的烯類不飽和化合物，芳族乙烯系化合物，不飽和羧酸或其衍生物，乙烯-酯化合物和乙烯氯。

含羟基的烯類不飽和化合物之實例包括：

（甲基）丙烯酸酯，如：羟乙基（甲基）丙烯酸酯，2-羟丙基（甲基）丙烯酸酯，3-羟丙基（甲基）丙烯酸酯，2-羟基-3-苯氧基丙基（甲基）丙烯酸酯，3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

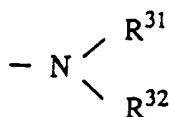
泉

五、發明說明 (42)

— 氯 — 2 — 羥基丙基 (甲基) 丙烯酸酯， — (甲基) 丙烯酸甘油酯， — (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯，三羥甲基丙烷 — (甲基) 丙烯酸酯，四羥甲基乙烷 — (甲基) 丙烯酸酯， — (甲基) 丙烯酸丁二醇酯， — (甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯和 2 — (6 — 羥基己酸基) 乙基丙烯酸酯；和

10 — 十一碳烯 — 1 — 醇，1 — 辛烯 — 3 — 醇，2 — 甲氧基原冰片烯，羥基苯乙烯，羥基乙烯基醚，羥丁基乙烯基醚，N — 羥甲基丙烯醯胺，2 — (甲基) 丙烯醯基乙基磷酸酯，甘油 — 烯丙基醚，烯丙醇，烯丙氧基乙醇，2 — 丁烯 — 1，4 — 二醇和一元醇甘油酯。

含胺基的烯類不飽和化合物，如：以下面的式子表示之胺基或經取代的胺基數不小於一的乙烯系單體：



其中， R^{31} 是氫，甲基或乙基； R^{32} 是氫，具1至12個碳原子的烷基（以具1至8個碳原子者為佳）或具6至12個碳原子的環烷基（以具6至8個碳原子者為佳）。此烷基和環烷基可以具有取代基。

含胺基的烯類不飽和化合物之實例包括：

丙烯酸或異丁烯酸的烷基酯衍生物，如：(甲基) 丙烯酸胺基乙酯，(甲基) 丙烯酸丙基胺基乙酯，(甲基) 丙烯酸二甲基胺基乙酯，(甲基) 丙烯酸胺基丙酯，異丁

五、發明說明 (43)

丙丙烯酸苯基胺基乙酯和異丁烯酸環己基胺基乙酯；

乙烯胺衍生物，如：N-乙烯基二乙胺和N-乙鹽基
乙烯胺；

烯丙胺衍生物，如：烯丙胺，異丁烯胺，N-甲基丙
烯胺，N，N-二甲基丙烯胺和N，N-二甲基胺基丙基
丙烯胺；

丙烯鹽胺衍生物，如：丙烯鹽胺和N-甲基丙烯鹽胺

胺基苯乙烯，如：對-胺基苯乙烯；及

6-胺基己基琥珀鹽胺和2-胺基乙基琥珀鹽胺。

可用於本發明之含環氧基的烯類不飽和化合物是其分
子中具有一個以上可聚合不飽和鍵和一個以上環氧基的單
體。

含環氧基的烯類不飽和化合物之實例包括：

丙烯酸縮水甘油酯和異丁烯酸縮水甘油酯；

二羧酸一縮水甘油酯和烷基縮水甘油酯（在一縮水甘
油酯中，烷基的碳原子數為1至12），如：順-丁烯二
酸的一和二縮水甘油酯，反-丁烯二酸的一和二縮水甘油
酯，丁烯酸的一和二縮水甘油酯，四氫酞酸的一和二縮水
甘油酯，衣康酸的一和二縮水甘油酯，丁烯三羧酸的一
和二縮水甘油酯，檸康酸的一和二縮水甘油酯，橋-順-
二環〔2，2，1〕庚-5-烯-2，3-二羧酸（
nadic acid™）的一和二縮水甘油酯，橋-順-二環〔2
，2，1〕庚-5-烯-2-甲基-2，3-二羧酸（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

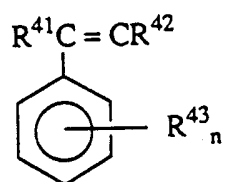
線

五、發明說明 (44)

nadic acidTM) 的一和二縮水甘油酯，橋—順—二環〔 2，2，1〕庚—5—烯—2—甲基—2，3—二羧酸 (methylnadic acidTM) 的一和二縮水甘油酯和和烯丙基琥珀酸的的一和二縮水甘油酯；及

對—苯乙烯羧酸的烷基縮水甘油酯，烯丙基縮水甘油酯，2—甲基烯丙基縮水甘油醚，苯乙烯—對—縮水甘油醚，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—己烯和一氧化乙烯基環己烯。

芳族乙烯系化合物以下面的式子表示：



其中， R^{41} 和 R^{42} 分別是氫或具1至3個碳原子的烷基，如：甲基，乙基，丙基或異丙基。

R^{43} 是具1至3個碳原子的烴基（如：甲基，乙基，丙基或異丙基）或鹵素原子（如：氯，溴或碘），而

n 通常是1至5的整數，以1至5為佳。

芳族乙烯系化合物之實例包括：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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

五、發明說明 (45)

基吡啶，2-甲基-5-乙炔基吡啶，2-異丙炔基吡啶，2-乙炔基喹啉，3-乙炔基喹啉，N-乙炔基吡啶和N-乙炔基吡咯啉酮。

可作為不飽和羧酸之用者為不飽和羧酸（如：丙烯酸，異丁烯酸，順-丁烯二酸，反-丁烯二酸，四氫酞酸，衣康酸，檸康酸，丁烯酸，異丁烯酸，原冰片烯二羧酸和二環〔2，2，1〕庚-2-烯-5，6-二羧酸）；及這些酸的衍生物（如：酸酐，鹽基鹵化物，鹽胺，鹽亞胺和酯類）。

此衍生物的特別實例包括馬來鹽基氯，馬來鹽亞胺，馬來酸酐，衣康酸酐，檸康酸酐，四氫酞酸酐，馬來酸二甲酯，馬來酸-甲酯，馬來酸二乙酯，一康酸二甲酯，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，（甲基）丙烯酸縮水甘油酯，異丁烯酸胺基乙酯和異丁烯酸胺基丙酯。

其中，較佳者是（甲基）丙烯酸，馬來酸酐，（甲基）丙烯酸羥乙酯，（甲基）丙烯酸縮水甘油酯和異丁烯酸胺基丙酯。

乙烯酯化合物之實例包括：乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，正丁酸乙烯酯，異丁酸乙烯酯，戊酸乙烯酯，己酸乙烯酯，versatate乙烯酯，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，水楊酸乙烯酯和環己羧酸乙烯酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(46)

經修飾的無規共聚物之製備

此經修飾的無規共聚物得自無規共聚物與極性單體之接枝聚合反應。在無規共聚物和極性單體之接枝聚合反應中，每使用以重量計為100份的無規共聚物時，極性單體的用量通常是1至100份（以重量計），以5至8份為佳。

此接枝聚合反應通常是在有自由基引發劑存在的情況下進行。

此自由基引發劑，如：有機過氧化物或偶氮化合物。

有機過氧化物之實例包括：二枯基化過氧，二特丁基化過氧，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）-3-己炔，1，3-雙（特丁基過氧基）戊酸酯，苯甲醯化過氧，特丁基過氧基苯甲酸酯，乙醯基化過氧，異丁醯化過氧，辛醯化過氧，癸醯化過氧，月桂醯化過氧，3，5，5-三甲基己醯化過氧，2，4-二氯苯甲醯化過氧和間-甲苯醯化過氧。

偶氮化合物的實例包括：偶氮異丁腈和二甲基偶氮異丁腈。

以重量相當於100份的無規共聚物計，此自由基引發劑的用量約0.001至約10份。

所用的自由基引發劑可與無規共聚物和極性單體混合，或者，可在溶解於少量有機溶劑中之後使用。對於所用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (47)

的有機溶劑沒有特別的限制，只要它能夠溶解此自由基引發劑即可。舉例言之，可以使用芳族烴溶劑（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，甲基環己烷和十氫萘）；氯化烴溶劑（如：氯苯，二氯苯，三氯苯，仲乙基氯，二氯甲烷，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，另丁醇和特丁醇）；酮溶劑（如：丙酮，丁酮和甲基異丁酮）；酯溶劑（如：乙酸乙酯和酞酸二甲酯）；及醚溶劑（如：二甲醚，二乙醚，二正戊醚，四氫呋喃和二氧苯甲醚）。

在無規共聚物和極性單體的接枝共聚反應中，可以使用具有還原力的物質。使用有還原力的物質可以提高極性單體的接枝量。

此具有還原力的物質不僅包括亞鐵（ II ）離子，鉻離子，鈷離子，鎳離子，鈮離子，亞硫酸，羥基胺和聯氨，也包括含有 $-SH$ ， SO_3H ， $-NHNH_2$ ， $-COCH(OH)-$ 基團的化合物。

這些具有還原力的物質之實例包括氯化亞鐵，重鉻酸鉀，氯化亞鈷，氯化鈮，乙醇胺，二乙醇胺， N,N -二甲基苯胺，肼，乙硫醇，苯磺酸和對-甲苯磺酸。

以重量相當於 100 份的無規共聚物計，此具有還原力的物質的用量約 0.001 至約 5 份。

無規共聚物和極性單體的接枝共聚反應可藉習知的方

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

覽

訂

線

五、發明說明(48)

法進行。舉例言之，此無規共聚物溶解於有機溶劑中，在此溶液中添加極性單體和具有還原力的物質，以使反應於70至200℃(以80至190℃為佳)的溫度下反應0.5至1.5小時(以1至10小時為佳)。

對於所用的有溶劑沒有特別的限制，只要它能夠溶解此無規共聚物即可。舉例言之，可以使用芳族烴溶劑(如：苯，甲苯和二甲苯)；脂族烴溶劑(如：戊烷，己烷和庚烷)。

可以藉由使此無規共聚物與極性單體在有機溶劑存在的情況下使用壓擠器或類似的裝置來進行反應的方式而製造經修飾的無規共聚物。此時，此反應溫度以不低於無規共聚物之熔點為佳(特別是120至250℃)，反應時間為0.5至10分鐘。

通常希望藉此而得到之此經修飾的無規共聚物的修飾量(即，極性單體的接枝量)為0.1至50重量%，0.2至30重量%為佳。

可硫化橡膠組成物

含有上述乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物之本發明的可硫化橡膠組成物可以經硫化處理的狀態使用，但此組成物以其硫化粒使用時會有較好的性質。

可藉由使用硫化劑來加熱或以電子射線照射但不使用硫化劑的方式將本發明的可硫化橡膠組成物予以硫化。

依其用途，除了本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛

五、發明說明 (49)

多烯無規共聚物以外，本發明的可硫化橡膠組成物可適當地含有他種組份，以橡膠組成物總重計，乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物含量不低於20重量%，以不低於25重量%為佳。

他種組份的實例包括各種化學品，如：強化劑，無機填料，柔軟劑，老化抑制劑（穩定劑），加工助劑，構成發泡系統的化合物（如：發泡劑和發泡助劑），塑化劑，著色劑，發泡劑和其他橡膠。這些組份的類型和量視其用途而定。其中，所用者以強化劑，無機填料和柔軟劑為佳。這些組份之詳述如下。

強化劑和無機填料

強化劑的實例包括碳黑（如：SRF，GPF，FEF，MAF，HAF，ISAF，SAF，FT和MT），以碳黑作過表面處理的矽烷偶合劑，二氧化矽，經活化的碳酸鈣，滑石粉末和矽酸鹽粉末。

無機填料的例子包括輕質碳酸鈣，重質碳酸鈣，滑石和黏土。

本發明的橡膠組成物中，相對於以重量計為100份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物計，強化劑和／或無機填料的用量為10至300份，以10至200份為佳。

硫化橡膠可以增進含有上述含量之強化劑的橡膠組成物之機械強度，如：抗張強度，抗撕強度和耐磨性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (50)

添加上述量的無機填料會提高此硫化橡膠的硬度，但不會損及其他性質，因此可降低成本。

柔軟劑

可以使用常添入橡膠中的柔軟劑，其例子包括：

石油類型的柔軟劑，如：加工油，液態石蠟，石油瀝青和凡士林；

煤焦油類型的柔軟劑，如：煤焦油和煤焦瀝青；

脂肪油類型的柔軟劑，如：蓖麻油，亞麻油，菜籽油和椰子油；

蠟，如：妥爾油，假橡皮，蜂蠟，巴西棕櫚油和綿羊油；

脂肪酸和脂肪酸鹽，如：蓖麻酸，棕欖酸，硬脂酸鋁，硬脂酸鈣和月桂酸鋅；

人工合成的聚合材料，如：石油樹脂，無規聚丙烯和香豆酮-萘樹脂。

其中，較佳者是石油類型的柔軟劑，特別佳者是加工油。

相對於以重量計為 100 份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物計，柔軟劑在本發明之橡膠組成物中的用量為 10 至 200 份，以 10 至 150 份為佳，最好是 10 至 100 份。

老化抑制劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (51)

因為老化抑制劑可以延長材料的壽命，所以本發明之橡膠組成物中最好含有此物劑。

老化抑制劑的例子包括：

芳族二級胺型穩定劑，如：苯基苯胺，4，4'-（ α ， α -二甲基苄基）二苯基胺和N，N'-二-2-萘基-對-苯二胺；

酚型穩定劑，如：2，6-二特丁基-4-甲基酚和肆〔仲甲基-3-（3'，5'-二特丁基-4'-羥基苯基）丙酸〕甲烷；

硫醚型穩定劑，如：雙〔2-甲基-4-（3-正烷基硫代丙酸基）-5-特丁基苯基〕硫醚；

苯並咪唑穩定劑，如：2-巰基苯並咪唑；

二硫代胺基甲酸鹽型穩定劑，如：二丁基二硫代胺基甲酸鎳；及

喹啉型穩定劑，如：2，2，4-三甲基-1，2-二氫喹啉之聚合物。

這些穩定劑可單獨使用或以二或多者之混合物形式併用。

相對於以重量計為100份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，此老化抑制劑的用量不超過5份，以不超過3份為佳。

加工助劑

所用的加工助劑是常被添入橡膠中者。其例子包括各

五、發明說明 (52)

種酸 (如 : 蓖麻酸 , 硬脂酸 , 棕欖酸和月桂酸) ; 這些碳數較多的脂肪酸之鹽類 (如 : 硬脂酸鋇 , 硬脂酸鋅和硬脂酸鈣) 及酯類。

相對於以重量計為 1 0 0 份的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物 , 此加工助劑的用量不超過 1 0 份 , 以不超過 5 份為佳。

硫化劑

本發明之橡膠組成物以加熱方式加以硫化時 , 通常將構成硫化系統的化合物 (如 : 硫化劑 , 硫化加速劑和硫化助劑) 加入此橡膠組成物中。

可用於此處的硫化劑的例子包括 : 硫 , 硫化合物和有機過氧化物。

對於硫的類型並無特別的限制 , 如 : 可使用硫粉 , 澱積的硫 , 膠態的硫 , 作過表面處理的硫和無法溶解的硫。

硫化物的例子包括氯化硫 , 二氯化硫 , 大分子量的多硫化合物 , 二硫化嗎啡啉 , 二硫化烷基酚 , 二硫化四甲基秋蘭姆和二甲基二硫代胺基甲酸硒。

有機過氧化物的例子包括 :

烷基過氧化物 , 如 : 二枯基化過氧 , 二特丁基化過氧 , 二特丁基化過氧基 - 3 , 5 , 5 - 三甲基環己烷 , 特丁基枯基化過氧 , 二特戊基化過氧 , 2 , 5 - 二甲基 - 2 , 5 - 雙 (特丁基過氧基) - 3 - 己炔 , 2 , 5 - 二甲基 - 2 , 5 - 二 (苄醯基過氧基) 己烷 , 2 , 5 - 二甲基 - 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (53)

， 5 - 二 (丁基過氧基) 己烷， α ， α' - 雙 (等丁基過氧基 - 間 - 異丙基) 苯和特丁基過氧化氫。

過氧酯類，如：過氧化乙酸特丁酯，過氧化異丁酸特丁基酯，過氧化戊酸特丁酯，過氧化馬來酸特丁酯，過氧化新癸酸特丁酯，過氧化苯甲酸特丁酯和過氧化酞酸二特丁酯；及

酮過氧化物，如：二環己酮化過氧。

這些硫化劑可單獨使用或以二或多者之混合物形式併用。

其中較佳者是在 130 至 200 °C 的溫度範圍內之半生期約 1 分鐘的有機過氧化物，如：二枯基化過氧，二特丁基化過氧，二特丁基過氧基 - 3，5，5 - 三甲基環己烷，特丁基枯基化過氧，二特戊基化過氧和特丁基過氧化氫。

當硫化劑是硫或硫化合物時，相對於以重量計以 100 份的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物，此硫化劑的用量為 0.1 至 10 份，以 0.5 至 5 份為佳。硫化劑是有機過氧化物時，相對於 100 克的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物，其用量為 0.0003 莫耳至 0.05 莫耳，以 0.001 莫耳至 0.03 莫耳為佳。

硫化加速劑

以硫或硫化合物作為硫化劑時，以與硫化加速劑併用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (54)

爲佳。

硫化加速劑的例子包括：

亞磺醯胺化合物，如：N - 環己基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺，N - 氧代二仲乙基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺和 N - 二異丙基 - 2 - 苯並噻唑亞磺醯胺；

噻唑化合物，如：2 - 巰基苯並噻唑，2 - (2 , 4 - 二硝基苯基) 巰基苯並噻唑，2 - (2 , 6 - 二乙基 - 4 - 嗎啉代) 苯並噻唑，二苯並噻唑基二硫和 2 - (4 - 嗎啉代二硫代) 苯並噻唑；

胍化合物，如：二苯基胍，三苯基胍，二腈胍，鄰腈二胍和酞酸二苯基胍；

醛 - 胺或醛 - 氨化合物，如：乙醛 - 苯胺反應產物，丁醛 - 苯胺縮合物，仲己基四胺和乙醛氨；

咪唑啉化合物，如：2 - 巰基咪唑啉 (仲乙基硫脲)

；

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：一硫化四甲基秋蘭姆，二硫化四甲基秋蘭姆，二硫化四乙基秋蘭姆，二硫代四丁基秋蘭姆和四硫化仲戊基秋蘭姆；

二硫代酸鹽化合物，如：二甲基二硫代胺基甲酸鋅，二乙基二硫代胺基甲酸鋅，二正丁基二硫代胺基甲酸鋅，乙基苯基二硫代胺基甲酸鋅，丁基苯基二硫代胺基甲酸鋅，二甲基二硫代胺基甲酸鈉，二甲基二硫代胺基甲酸硒和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (55)

二甲基二硫代胺基甲酸銻；

黃原酸鹽化合物，如：二丁基黃原酸銻；及銻白。

相對於以重量計為 100 份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，此硫化加速劑的用量為 0.1 至 20 份，以 0.2 至 10 份為佳。

硫化助劑

使用有機過氧化物作為硫化劑時，以使每莫耳的有機過氧化物與 0.5 至 2 莫耳的硫化助劑（多官能性單體）併用為佳，且其用量以約等莫耳為較佳。

硫化助劑的例子包括：

硫；

醌二肟化合物，如：對-醌二肟；

（甲基）丙烯酸化合物，如：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯和聚乙二醇二異丁烯酸酯；

烯丙系化合物，如：二烯丙基酞酸酯和三烯丙基氰尿酸酯；

馬來醯亞胺化合物，如：間-伸苯基雙馬來醯亞胺；及

二乙烯基苯。

上述硫化劑中，因為硫或硫化合物有助於本發明之橡膠組成物的性質，所以本發明以使用硫或硫化合物為佳，特別是使用硫作為硫化劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (56)

發泡劑

當本發明的橡膠組成物中含有構成發泡系統的化合物 (如 : 發泡劑或發泡助劑) 時 , 此組成物可用於發泡模製。

可使用橡膠之發泡模製法中常用的發泡劑。其中特別的例子包括無機發泡劑 (如 : 碳酸氫鈉 , 碳酸鈉 , 碳酸氫鉍 , 碳酸鉍和亞硝酸鉍) ; 亞硝基化合物 (如 : N , N ' - 二亞硝基對酞醯胺和 N , N ' - 二亞硝基戊三胺) ; 偶氮化合物 (如 : 偶氮二胺基甲醯胺 (carbonamide) , 偶氮雙異丁腈 , 偶氮環己腈偶氮二胺基苯和偶氮二羧酸銀) ; 磺醯基肼化合物 (如 : 苯磺醯基肼 , 甲苯磺醯基肼 , 對 , 對 ' - 氧雙 (苯磺醯基肼) 和二苯基砒 - 3 , 3 ' - 二磺醯基肼) ; 及疊氮化合物 (如 : 鈣疊你 , 4 , 4 - 二苯基 - 二磺醯基疊氮和對 - 甲苯磺醯基疊氮) 。

其中 , 較佳者是亞硝基化合物 , 偶氮化合物和疊氮化合物。

相對於以重量計為 100 份的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物計 , 此發泡劑的用量為 0.5 至 30 份 , 以 1 至 20 份為佳。含上述量發泡劑的橡膠組成物之發泡產物的表觀比重為 0.03 至 0.8 克 / 立方公分。

可使發泡助劑與發泡劑併用。與發泡助劑併用時 , 會產生多種效果 , 如 : 降低發泡劑的分解溫度 , 加速分解及使所得的發泡體均勻。發泡助劑的例子包括有機酸 (如 : 水楊酸 , 酞酸 , 硬脂酸和草酸) , 尿素及其衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (57)

相對於以重量計為 100 份的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物計，此發泡助劑的用量為 0.01 至 10 份，以 0.1 至 5 份為佳。

他種橡膠

只要不對本發明之目的造成負面影響，本發明之橡膠組成物可與他種橡膠併用。

這些橡膠的例子包括天然橡膠 (NR)；異戊間二烯型橡膠，如：異戊間二烯橡膠 (IR)；及共軛二烯型橡膠，如：丁二烯橡膠 (BR)，苯乙烯 - 丁二烯橡膠 (SBR)，丙烯腈 - 丁二烯橡膠 (NBR) 和氯丁二烯橡膠 (CR)。

也可以使用習知的乙烯 - α - 烯屬烴共聚物，如：乙烯 - 丙烯無規共聚物 (EPR) 和除了前述乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物以外的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物 (如：EPDM)。

利用製備橡膠摻合物常用的方法，可由乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物和前述的他種組份製得本發明的可硫化橡膠組成物。舉例言之，使用內部混合機 (如：Banbury混合機，捏和機和內部混合設備) 使乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物和他種組份於 80 至 170°C 的溫度下捏和 3 至 10 分鐘，然後視情況所須地添加硫化劑，硫化加速劑或硫化助劑，所得的混合物以滾筒 (如：開口式滾筒) 或捏和機於滾筒溫度為 40 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (58)

80 °C 的情況下捏和 5 至 30 分鐘，繼而碾壓。藉此將此橡膠組成物（橡膠摻和物）形成帶狀或板狀。如果使用內部混合機所用的捏和程序溫度不高，可以使硫化劑，硫化加速劑和發泡劑一起捏和。

硫化橡膠

得到本發明之橡膠組成物的硫化粒（硫化橡膠）通常包含：先使用各種設備（如：壓模機，研光滾筒機，加壓器和注射模製機和轉模機）將硫化橡膠組成物製成所欲的形狀，同時或在此之後，使所得的物件在硫化浴中加熱或以電子射線照射以進行硫化反應。

此橡膠組成物藉由加熱而達到硫化的目的時，橡膠組成物以使用熱氣，玻璃珠流化床，UHF（超高頻電磁波），蒸汽或 LCM（熔融離子浴）加熱槽以 150 至 270 °C 的溫度下加熱 1 至 30 分鐘為佳。

前述之本發明的這些共聚橡膠組成物中，以有機過氧化物作為硫化劑之用的共聚橡膠組成物以作為熱氣交聯共聚橡膠組成物為佳。

此含有乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物和有機過氧化物（其量為基於無規共聚物量計之特定量）的熱氣交聯橡膠組成物可藉由熱氣達到充分交聯的目的，藉此使得交聯產物的表面黏性低且內部的泡沫不會過多。此外，由此熱氣交聯共聚橡膠組成物所得的熱氣交聯產物之抗定型性質（永久壓縮）和抗熱老化性質（耐熱性）極佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (59)

此熱氣交聯共聚橡膠組成物中的有機過氧化物含量為以乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物為基礎計之上述量。此組成物除有機過氧化物以外，尚可含有他種組份，此組成物以含有硫化助劑（多官能性單體）為佳。

獲得熱氣交聯共聚橡膠組成物中的硫化粒（硫化橡膠）的方法通常包含：先利用使用壓模機或研光滾筒的方法將前述的硫化橡膠摻合物作成所欲的形狀，並同時加熱此事先成形物，或者將此事先成形物置於硫化浴中並於其中加熱。

在硫化浴中加熱此事先形成的硫化橡膠摻合物時，可以使用熱氣，玻璃珠流化床，UHF（超高頻電磁波），蒸汽或LCM（熔融離子浴）於120至270℃的溫度下加熱1至30分鐘。

實施硫化反應時，可以使用模，也可以不使用模。若使用模，橡膠組成物的事先成形和硫化反應通常是以連續方式進行。

當此橡膠組成物未使用硫化劑且以電子射線照射時，事先形成的橡膠組成物照以能量為0.1至10MeV的電子射線（以0.3至2MeV為佳），其吸收量為0.5至35Mrad（以0.5至10Mrad為佳）。

事先成形及硫化反應中，可以使用模，也可以不使用模。若使用模，橡膠組成物的事先成形和硫化反應通常是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(60)

以連續方式進行。

前述之事先成形並經硫化的橡膠組成物(硫化橡膠)可作為汽車零件(如:雨刷,窗框,收音機軟管,煞車零件和雨刷片);工業橡膠產品(如:橡膠滾筒,輪帶,包裝材料和軟管);電子工業材料(如:陽極管座和保護墊圈);土木工程和建築材料(如:建築襯墊和土木工程板);及橡膠織物。

使含有發泡劑的橡膠摻合物加熱而得到的硫化發泡產物可作為熱絕緣材料,襯墊材料,包封材料……等。

本發明之效用

本發明的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物之加工性和機械性能(如:硫化強度,耐天候性和耐臭氣性)極佳。

藉由用以製備本發明之乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物的方法,可以製得加工性和機械性質(如:硫化強度)均佳的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物,這樣的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物是習用的方法所無法製得的。此外,用以製備本發明之乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物的方法於高溫的聚合活性極佳,因此能夠有效地製得乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物。

含有上述特定乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物之本發明的可硫化橡膠組成物的機械性質,耐天候性

五、發明說明 (61)

，耐臭氧性及加工性均佳。

由本發明之橡膠組成物可製得前述性質均佳的硫化橡膠模製物或硫化橡膠發泡產物。

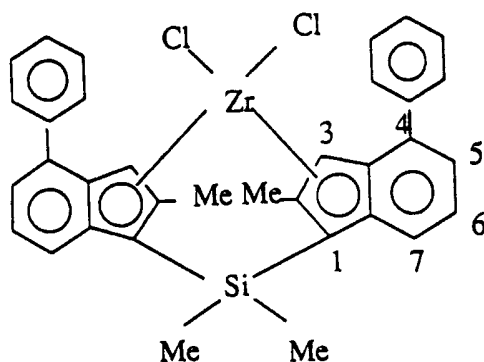
實例

將以下面的實例對本發明進一步說明，但不欲以這些實例限制本發明。

實例中使用下列二茂金屬絡合物。

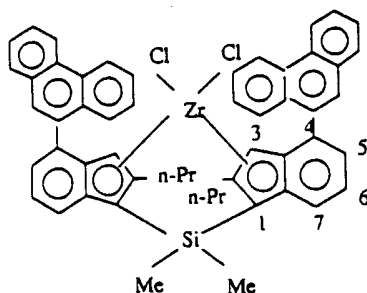
銑化合物 A

消旋 - 二甲基伸甲矽基 - 雙 { 1 - (2 - 甲基 - 4 - 苯基茚基) } 二氯化銑



銑化合物 B

消旋 - 二甲基伸甲矽基 - 雙 { 1 - (2 - 正丙基 - 4 - 苯基菲基茚基) } 二氯化銑



五、發明說明 (62)

實例 1

使銻化合物與甲基鋁氧烷先接觸並製備觸媒溶液

事先決定其量的銻化合物 A 和甲基鋁氧烷的甲苯溶劑 (1 . 2 毫克鋁原子 / 毫升) 於室溫下在暗處攪拌混合 30 分鐘，形成含有銻化合物 A 和甲基鋁氧烷的甲苯溶液。甲苯溶液中的銻濃度是 0 . 002 毫莫耳 / 毫升，甲基鋁氧烷在溶液中的濃度是 1 . 2 毫克鋁原子 / 毫升。

然後一邊攪拌一邊將其體積為甲苯體積之五倍的己烷加入其中，形成銻濃度和甲基鋁氧烷濃度如下的觸媒溶液。此觸媒溶液作為後續聚合反應的觸媒。

銻濃度：0 . 00033 毫莫耳 / 毫升 (即，
0 . 00033 毫莫耳 / 升)

甲基鋁氧烷濃度 (以鋁原子計)：0 . 20 毫莫耳 /
毫升 (即，200 毫莫耳 / 升)

聚合反應

在配備有攪拌器之 15 升容量的不銹鋼聚合反應器中，以下面所述的方式連續進行乙烯，丙烯和 7 - 甲基 - 1，6 - 辛二烯之聚合反應。

首先，由反應器頂部將經純化的無水己烷 (進料速率為 3 . 17 升 / 小時)，上面所得到之銻化合物 A 和甲基鋁氧烷的混合溶液 (進料速率為 0 . 03 升 / 小時)，三異丁基鋁的己烷溶液 (濃度為 17 毫莫耳 / 升) (進料速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (63)

率為 0.3 升/小時) 及 7-甲基-1,6-辛二烯 (簡稱為 "MOD") 的己烷溶液 (濃度為 0.15 升/升) (進料速率為 1.5 升/小時) 連續送入反應器中。

然後由反應器頂部連續送入乙烯 (進料速率: 200 升/小時) 和丙烯 (進料速率: 200 升/小時)。於 60 °C 進行共聚反應, 使得平均停留時間為 1 小時 (即, 聚合規模: 5 升)。

然後, 由反應器底部倒出的聚合反應溶液中添加少量的甲醇以中止此聚合反應。對此聚合反應溶液施以汽提處理, 以便使共所製得的共聚物與溶劑分離, 此共聚物於減低的壓力 (100 毫米汞柱) 下於 100 °C 乾燥 24 小時。

藉此每小時得到 330 克的乙烯-丙烯-7-甲基-1,6-辛二烯無規共聚物。

所得的共聚物中, 衍生自乙烯的單元與衍生自丙烯單元之間的莫耳比為 70/30 (乙烯/丙烯), 碘值是 22 (克碘/100 克聚合物), 特性黏度 (η) (在苯烷中於 135 °C 測定) 為 2/6 dl/克。此共聚物的玻璃化轉變溫度是 -61 °C, 其 $g \eta^*$ 是 g' 值分別是 0.63 至 0.70。

測定 g' 值時, 使用 Waters ALC/GPC 150C 作為 GPC, 所用的管柱是 GMH-HT 和 GMH-HTL (此二者皆由 Toso K.K. 製造)。

其結果示於下面的表 1。

五、發明說明(64)

實例 2 - 7

以與實例 1 的方法製得乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物，但以表 1 所列的聚合條件代替實例 1 所用的條件來進行共聚反應。

比較例 1

在配備有攪拌器之 2 升容量的聚合反應器中，以下面所述的方式連續進行乙烯，丙烯和亞乙基原冰片烯 (ENB) 之聚合反應。

首先，由反應器頂部將 ENB 的己烷溶液 (濃度：36 克 / 升) (進料速率為 0.5 升 / 小時)，作為觸媒之用的 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 之己烷溶液 (濃度：8 毫莫耳 / 升) (進料速率為 0.5 升 / 小時) 及乙基倍半氯化鋁 [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$] 的己烷溶液 (濃度為 64 毫莫耳 / 升) (進料速率為 0.5 升 / 小時) 和己烷 (進料速率為 0.5 升 / 小時) 連續送入反應器中，同時自反應器底部連續將聚合反應溶液引出，使得反應器中的聚合溶液量維持 1 升。

然後，使用通氣管將乙烯進料 (進料速率為 130 升 / 小時)，丙烯進料 (進料速率為 170 升 / 小時) 和氫 (進料速率為 40 升 / 小時) 輸入反應器中。

以反應器外的護套中有冷媒循環以使溫度維持於 20°C 的方式進行此共聚反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (65)

於上述反應條件下實施此共聚反應，得到含有乙烯－丙烯－亞乙基原冰片烯共聚物的聚合反應溶液。

然後使用氫氯酸除去所得的聚合反應溶液中的灰粒，添加大量的甲醇以使聚合物沈澱，繼而於 100℃ 下真空乾燥 24 小時。

藉此每小時得到 53 克的乙烯－丙烯－亞乙基原冰片烯共聚物（橡膠）。

所得的共聚物中，衍生自乙烯的單元與衍生自丙烯的單元之間的莫耳比為 72 / 28（乙烯 / 丙烯），碘值是 21（克碘 / 100 克聚合物），特性黏度（ η ）（在苯烷中於 135℃ 測定）為 2.1 dl / 克。其 $g\eta^*$ 和 g' 值分別是 0.98 和 0.99。

證實上述反應中使鈳觸媒時， $g\eta^*$ 和 g' 值接近 1，未形成長鏈支鏈。所得的結果示於下面的表 2。

實例 8

聚合反應

在配備有攪拌器之 15 升容量的不銹鋼聚合反應器中，以下面所述的方式連續進行乙烯，丙烯和 5－亞乙基－2－原冰片烯（亦稱為“ENB”）之聚合反應。

首先，由反應器頂部將經純化的無水己烷（進料速率為 3.17 升 / 小時），實例 1 所得到之鋅化合物 A 和甲基鋁氧烷的混合溶液（進料速率為 0.03 升 / 小時），三異丁基鋁（濃度：17 毫莫耳 / 克）（進料速率為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣

訂

線

五、發明說明(66)

0.03 升/小時)及 ENB 的己烷溶液(濃度為 0.015 升/小時)(進料速率為 1.5 升/小時)連續送入反應器中。

然後，由反應器頂部連續送入乙烯(進料速率：200 升/小時)和丙烯(進料速率：200 升/小時)。於 60℃ 進行共聚反應，使得平均停留時間為 1 小時(即，聚合規模：5 升)。

然後，由反應器底部倒出的聚合反應溶液中添加少量的甲醇以中止此聚合反應。對此聚合反應溶液施以汽提處理，以便使共所製得的共聚物與溶劑分離，此共聚物於減低的壓力(100 毫米汞柱)下於 100℃ 乾燥 24 小時。

藉此每小時得到 70 克的乙烯-丙烯-ENB 無規共聚物。

所得的共聚物中，衍生自乙烯的單元與衍生自丙烯的單元之間的莫耳比為 70/30(乙烯/丙烯)，碘值是 22(克碘/100 克聚合物)，特性黏度(η)(在苯烷中於 135℃ 測定)為 2.3 dl/克。其 $g\eta^*$ 和 g' 值分別是 0.65 和 0.70。

所得的結果示於表 2。

實例 9 - 11

以與實例 8 的方法製得乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，但以表 2 所列的聚合條件代替實例 8 所用

五、發明說明 (67)

的條件來進行共聚反應。

所得的結果示於表 2。

下面的實例中敘述評估乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物組成物的方法。

(1) 硫化橡膠的性質

硫化橡膠的性質依 J I K - K - 6 3 0 0 測定。

(2) 抗張試驗

使用 J I S - K - 6 3 0 1 (1 9 8 9) 所述的 3 號啞鈴由硫化的管形海棉狀橡膠的上部在海棉狀橡膠的縱向方向上打孔取得試樣。此試樣根據 J I S - K - 6 3 0 1 第 3 部分於測試溫度為 2 5 °C，拉張速率 5 0 0 毫米 / 分鐘的情況下進行抗張試驗，以測定破裂時的張力 T_B 及破裂時的拉長率 E_B 。

(3) 比重之測定

由硫化的管形海棉狀橡膠的上部打孔取得 2 0 毫米 × 2 0 毫米的試樣，試樣以表面以醇擦拭以移除銹。於 2 5 °C，大氣壓下，將試樣固定在自動比重計 (M - 1 型，由 Toyo Seiki Seisakusho 製造) 中，由在空氣中的質量和在純水中的質量差來測得此試樣的比重。

(4) 永久壓縮試驗

將此硫化管形海棉狀橡膠切成 3 0 毫米的試樣，將試樣固定於永久壓縮測量模具中。壓縮此試樣，使得其高度成為未施重之前的一半。然後，此試樣與模一起於 7 0 °C 的爐中熱處理 2 0 0 小時。使此試樣靜置冷卻 3 0 分鐘之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (68)

後，測定此試樣的高度，依下面的式子算出試樣的永久性壓縮百分比。

$$\text{永久性壓縮百分比 (\%)} = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

t_0 = 試驗之前的試樣高度

t_1 = 經過熱處理及冷卻 30 分鐘之後的試樣高度

t_2 = 試樣固定於測試模具中時的高度

(5) 形狀維持率之測定

測定此硫化管形海棉狀橡膠的截面高和截面寬，高與寬的比值為形狀維持率。

$$\text{形狀維持率 (\%)} = \frac{L}{D} \times 100$$

L : 硫化管形海棉狀橡膠的高度

D : 硫化管形海棉狀橡膠的寬度

(6) 表面糙度之測定

使用感知型的表面糙度測量裝置，以海棉狀橡膠上層表面上的凸起和凹陷來評估海棉狀橡膠的表面糙度。將此管形海棉狀橡膠切成 50 毫米長的試樣。由最突出的十個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (69)

凸起之高度總和 (h_1) 減去凹陷程度最大的十個孔洞的凹陷高度總和 (h_2) 。所得的值 ($h_1 - h_2$) 除以 10 ，將最後所得到的值視為此海棉狀橡膠的表面糙度值。

實例 1 2

實例 8 中所製得的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物與他種組份以表 3 中所示的量摻和，形成橡膠摻合物 (橡膠組成物) 。

換言之，乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物，石蠟油，碳黑，硬脂酸，二甲基二硬脂基氯化銨和活性鋅於 1 . 7 升容量的 Banbury 混合機 (由 Kobe Seikosho K . K. 製造) 中捏和 10 分鐘。在此捏和粒中添加硫化劑和他種添加物，然後於 14 英吋的開放式滾筒 ($F / B = 50 / 50^\circ C$) 中捏和，得到橡膠摻合物。

然後此橡膠摻合物以配備有管形壓模 (內徑 10 毫米，厚 1 毫米) 的 50 毫米壓出機中於壓模溫度 $80^\circ C$ ，圓筒溫度 $60^\circ C$ 的情況下擠壓，製得管狀的模製物。此模製物於空氣爐中於 $220^\circ C$ 硫化 6 分鐘，得到海棉狀的橡膠。其結果示於表 4。

實例 1 3 - 1 5

以與實例 1 2 相同的方式製得橡膠摻合物 (橡膠組成物)，但所用的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多烯無規共聚物以實例 9 至 11 所製得的乙烯 - α - 烯屬烴 - 非共軛多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明 (70)

烯無規共聚物代替。使用此橡膠摻合物，以與實例 1 2 相同的方式得到海棉狀橡膠。其結果示於表 4。

比較例 2

以與實例 1 2 相同的方式製得橡膠摻合物（橡膠組成物），但所用的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物以比較例 1 所製得的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物代替。使用此橡膠摻合物，以與實例 1 2 相同的方式得到海棉狀橡膠。其結果示於表 4。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

後

五、發明說明 (71)

表1

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7
己烷流速(升/小時)	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	1.67	3.17
銻化合物與鋁氧烷之混合溶液 (甲苯/己烷=1/5(體積比)) 銻化合物的種類	化合物A	化合物A	化合物A	化合物	化合物A	化合物A	化合物B
Zr濃度(毫莫耳/升)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
Al原子濃度(毫莫耳/升)	200	200	200	200	200	200	200
流速(升/小時)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
多烯之己烷溶劑 多烯種類	MOD*2	MOD	ENB*2	ENB	MOD	ENB	ENB
多烯濃度(升/升)	0.15	0.15	0.05	0.05	0.15	0.05	0.05
流速(升/小時)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
乙烯流速(升/小時)	200	200	200	200	200	200	200
α -烯屬烴 種類	丙烯	丙烯	丙烯	丙烯	1-丁烯	1-辛烯	丙烯
流速*1(升/小時)	200	300	200	300	200	1.5	200
聚合溫度(°C)	60	60	60	60	50	50	60

*1) 丙烯和1-丁烯以氣體形式輸入(流速:氣體體積)。

1-辛烯以液體形式輸入(流速:液體體積)。

一般狀況:三異丁基鋁的己烷溶液(17毫莫耳/升)以0.3升/小時的流速輸入。

*2) MOD: 7-甲基-1,6-辛二烯

*3) ENB: 亞乙基原冰片烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (72)

表1(續)

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7
聚合反應結果							
無規共聚物產量(克/小時)	330	140	70	30	120	20	25
聚合反應活性 (克聚合物/毫莫耳Zr·小時)	33000	14000	7000	3000	12000	2000	2500
無規共聚物的基礎性質							
組份	乙烯/丙烯 MOD	乙烯/丙烯 MOD	乙烯/丙烯 ENB	乙烯/丙烯 ENB	乙烯/1-丁烯 MOD	乙烯/1-辛烯 ENB	乙烯/丙烯 ENB
乙烯/ α -烯屬烴(莫耳比)	70/30	58/42	72/28	62/38	79/21	80/20	71/29
碘值(克碘/100克聚合物)	22	14	24	18	20	11	20
特性黏度[η](dl/克)	2.6	1.6	2.3	2.0	2.3	1.9	3.9
$g\eta^*$	0.63	0.77	0.59	0.65	0.57	0.58	0.59
g'	0.70	0.80	0.63	0.69	0.62	0.64	0.66

MOD:正-甲基-1,6-辛二烯, ENB:亞乙基原冰片烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (73)

表2

	實例8	實例9	實例10	實例11	比較例1
α -烯屬烴	丙烯	丙烯	1-丁烯	1-丁烯	丙烯
二烯	ENB	ENB	ENB	ENB	ENB
乙烯/ α -烯屬烴(莫耳比)	70/30	63/37	78/22	72/28	72/28
碘值	22	25	21	22	21
(η)(dl/克)	2.3	2.7	2.9	2.5	2.1
$g\eta^*$	0.65	0.57	0.68	0.62	0.98
g'	0.70	0.61	0.72	0.67	0.99

ENB:5-亞乙基-2-原冰片烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (74)

表3

	組份	以重量計之份數
共聚物	乙烯- α -烯屬烴-丙烯無規共聚物	100
柔軟劑	石蠟油(Nippon Sun Petroleum K.K. 的Sunflex 2280)	70
無機填料	SRF-HS碳黑(Asahi Carbon K.K. 的Asahi 50HG)	90
	氧化鈣	5
加工助劑	硬脂酸	2
	二甲基二硬脂酸基氯化銨	2
硫化劑	硫	1.5
硫化加速劑	活化鋅白	5
	2-巰基苯並噻唑	0.8
	2-(4'-噁林代二硫代)苯並噻唑	1.2
	二丁基二硫代胺基甲酸鋅	2
	乙硫脲	1
發泡劑	對, 對'-氧雙(苯磺鹽基肼)	3.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

像

五、發明說明 (75)

表4

	實例12	實例13	實例14	實例15	比較例1
T _B (公斤/平方公分)	23	25	26	22	21
E _B (%)	250	270	260	280	240
比重(克/立方公分)	0.48	0.52	0.54	0.49	0.44
永久壓縮率(%)	32	30	33	29	34
形狀維持率(%)	83	85	86	81	63
表面糙度	9	7	8	9	14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

四、中文發明摘要(發明之名稱：

乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物、橡膠組合物及製備無規共聚物之方法

所揭示者是一種乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，它是 (a) 乙烯 (b) 具 3 或更多個碳原子的 α -烯屬烴和 (c) 每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯之無規共聚物，它具有下列性質：(i) 此共聚物含有 (a) 衍生自乙烯的單元和 (b) 衍生物自具 3 或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且 (a) 和 (b) 的莫耳比 [(a)/(b)] 為 40/60 至 95/5，(ii) 碘值範圍由 1 至 50，(iii) 於 135 °C 在萘烷中測得的特性黏度 (η) 範圍由 0.1 至 8.0 dl/克，及 (iv) 前面所定義的該共聚物的特性黏度 (η) 與乙烯含量為 70 莫耳%，重量平均分子量 (以光散射法測得) 與乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物相同之線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度 ($(\eta)_{\text{blank}}$) 之比值 $g\eta^* [(\eta) / (\eta)_{\text{blank}}]$ 範圍由 0.2 至 0.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

ABSTRACT

Disclosed is an ethylene- α -olefin-nonconjugated polyene random copolymer which is a random copolymer of (a) ethylene, (2) an α -olefin of 3 or more carbon atoms and (c) a nonconjugated polyene containing, in one molecule, one carbon-to-carbon double bond polymerizable by a metallocene catalyst among carbon-to-carbon double bonds, and has such properties that (i) the copolymer contains (a) units derived from ethylene and (b) units derived from the α -olefin of 3 or more carbon atoms in a molar ratio of 40/60 to 95/5 ((a)/(b)), (ii) the iodine value is in the range of 1 to 50, (iii) the intrinsic viscosity (η), as measured in decalin at 135 °C, is in the range of 0.1 to 8.0 dl/g, and (iv) the ratio $g\eta^*$ of the intrinsic viscosity (η) of the copolymer defined above to the intrinsic viscosity (η)_{blank} of a linear ethylene-propylene copolymer having the same

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

，或者，前面所定義的無規共聚物之特性黏度(η)與乙烯含量為70莫耳%(乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物在鄰二氯苯中於140℃藉膠體滲透層析法(GPC)測得)的線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度(η)_{blank}之比值 $g'[(\eta)/(\eta)_{\text{blank}}]$ 範圍由0.2至0.9。亦提出製備此無規共聚物及含有此無規共聚物的可硫化橡膠組成物之方法。此乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物與此橡膠組成物的耐天候性，耐臭氧性，機械強度和加工性均佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

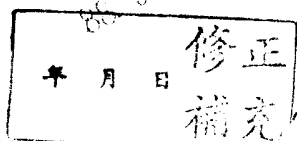
weight-average molecular weight (measured by light scattering method) as the ethylene- α -olefin-nonconjugated polyene random copolymer and having an ethylene content of 70 % by mol, $(\eta)/(\eta)_{\text{blank}}$, is in the range of 0.2 to 0.9 or the ratio g' of the intrinsic viscosity (η) of said random copolymer defined above to the intrinsic viscosity $(\eta)_{\text{blank}}$ of a linear ethylene-propylene copolymer having and ethylene content of 70 % by mol which is determined by measurement of gel permeation chromatography (GPC) of ethylene- α -olefin-nonconjugated polyene random copolymer in orthodichlorobenzene at 140 °C, $(\eta)/(\eta)_{\text{blank}}$, is in the reange of 0.2 to 0.9. Also disclosed are a process for preparing the random copolymer and a vulcanizable rubber composition containing the random copolymer. The ethylene- α -olefin-nonconjugated polyene random copolymer and the rubber composition are excellent in weathering resistance, ozone resistance, mechanical strength and processability.

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1a: 2c



第 84113242 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月修正

1. 一種可硫化橡膠組成物，其特徵為其含有一種硫化劑及一種乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，該共聚物為 (a) 乙烯 (b) 具 3 或更多個碳原子的 α -烯屬烴和 (c) 每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯所形成之無規共聚物，它具有下列性質：

(i) 該共聚物含有 (a) 衍生自乙烯的單元和 (b) 衍生物自具 3 或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且 (a) 和 (b) 的莫耳比 $[(a)/(b)]$ 為 40/60 至 95/5，

(ii) 碘值範圍由 1 至 50，

(iii) 於 135°C 在苯烷中測得的特性黏度 (η) 範圍由 0.1 至 8.0 dl/克，及

(iv) 前面所定義的該共聚物的特性黏度 (η) 與乙烯含量為 70 莫耳%，重量平均分子量 (以光散射法測得) 與乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物相同之線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度 ($(\eta)_{\text{blank}}$) 之比值 $g \eta * [(\eta)/(\eta)_{\text{blank}}]$ 範圍由 0.2 至 0.9。

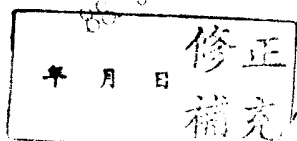
2. 一種可硫化橡膠組成物，其含有一種硫化劑及一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

附件 1a: 2c



第 84113242 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月修正

1. 一種可硫化橡膠組成物，其特徵為其含有一種硫化劑及一種乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，該共聚物為 (a) 乙烯 (b) 具 3 或更多個碳原子的 α -烯屬烴和 (c) 每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯所形成之無規共聚物，它具有下列性質：

(i) 該共聚物含有 (a) 衍生自乙烯的單元和 (b) 衍生物自具 3 或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且 (a) 和 (b) 的莫耳比 $[(a)/(b)]$ 為 40/60 至 95/5，

(ii) 碘值範圍由 1 至 50，

(iii) 於 135°C 在苯烷中測得的特性黏度 (η) 範圍由 0.1 至 8.0 dl/克，及

(iv) 前面所定義的該共聚物的特性黏度 (η) 與乙烯含量為 70 莫耳%，重量平均分子量 (以光散射法測得) 與乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物相同之線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度 ($(\eta)_{blank}$) 之比值 $g \eta * [(\eta)/(\eta)_{blank}]$ 範圍由 0.2 至 0.9。

2. 一種可硫化橡膠組成物，其含有一種硫化劑及一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

種乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物，該共聚物是 (a) 乙烯 (b) 具 3 或更多個碳原子的 α -烯屬烴和 (c) 每個分子中含有一個可以讓二茂金屬絡合物觸媒在碳-碳雙鍵間聚合之碳-碳雙鍵的非共軛多烯所形成之無規共聚物，它具有下列性質：

(i) 該共聚物含有 (a) 衍生自乙烯的單元和 (b) 衍生物自具 3 或更多個碳原子之 α -烯屬烴的單元且 (a) 和 (b) 的莫耳比 $[(a)/(b)]$ 為 40/60 至 95/5，

(ii) 碘值範圍由 1 至 50，

(iii) 於 135℃ 在苯烷中測得的特性黏度 (η) 範圍由 0.1 至 8.0 dl/克，及

(iv) 前面所定義的該共聚物的特性黏度 (η) 與乙烯含量為 70 莫耳% (乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯無規共聚物在鄰二氯苯中於 140℃ 膠體滲透層析法 (GPC) 測得) 的線型乙烯-丙烯共聚物的特性黏度 ($(\eta)_{blank}$) 之比值 $g = [(\eta)/(\eta)_{blank}]$ 範圍由 0.2 至 0.9。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之可硫化橡膠組成物，其中，以其重量相當於 100 份的乙烯- α -烯屬烴-非共軛多烯計，含有以重量計其量為 10 至 200 份的強化劑和/或無機填料

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之可硫化橡膠組成物，其中，以其重量相當於 100 份的乙烯- α -烯屬烴-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

非共軛多烯計，含有以重量計其量為 1 0 至 2 0 0 份的柔軟劑。

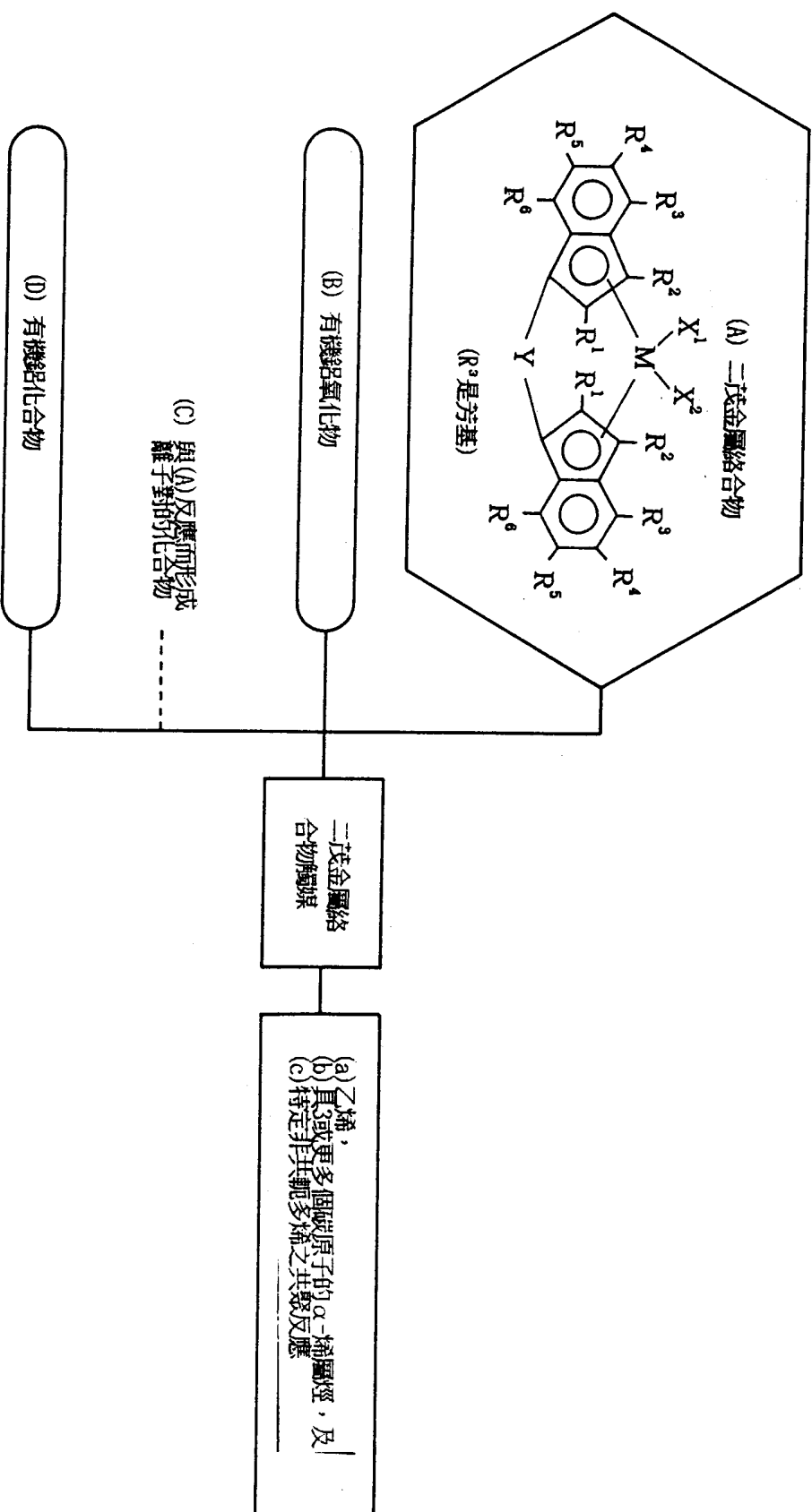
5 . 一種硫化橡膠，其特徵為得自如申請專利範圍第 1 或 2 項之可硫化橡膠組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

※

訂

第1圖



385314