

發明專利說明書

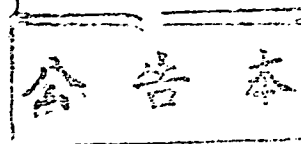
100年5月9日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95108734

※申請日期：95.3.15

※IPC 分類：



一、發明名稱：(中文/英文)

由乙烯/ α -烯烴之異種共聚物製成的黏著及標記組成物ADHESIVE AND MARKING COMPOSITIONS MADE FROM INTERPOLYMERS OF
ETHYLENE/ α -OLEFINS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技有限責任公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 卡賈拉 德瑞沙 P. / KARJALA, TERESA P.

2. 耶瓦 希林 / YALVAC, SELIM

3. 戴荷 查理斯 F. / DIEHL, CHARLES F.

4. 張潤華 / CHEUNG, YUNWA WILSON

5. 瑞奇 塞斯亞 L. / RICKEY, CYNTHIA L.

國 籍：(中文/英文)

1.-5. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. PCT、 2005/03/17、 PCT/US05/08917
2. 美國、 2005/09/16、 60/718,000

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種黏著組成物包含：(i)至少一乙烯/ α -烯烴異種共聚物，(ii)至少一黏合劑；及(iii)選擇性之至少一黏加劑，諸如，塑化劑、蠟，及抗氧化劑。較佳地，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔融(T_m ， $^{\circ}\text{C}$)，及密度(d ，克/立方公分)，其中， T_m 及 d 之數值係相對應於關係式： $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ 。組成物具有相對較高之SAFT溫度，且可用於熱熔融黏著劑、壓敏性黏著劑，及熱塑性標記漆。

六、英文發明摘要：

An adhesive composition comprises: (i) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer, (ii) at least one tackifier; and (iii) optionally at least one additive, such as a plasticizer, wax and antioxidant. Preferably, the ethylene/ α -olefin interpolymer has a M_w/M_n from about 1.7 to about 3.5, at least one melting point, T_m , in degrees Celsius, and a density, d , in grams/cubic centimeter, wherein the numerical values of T_m and d correspond to the relationship: $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$. The composition has relatively higher SAFT temperature and can be used in hot melt adhesives pressure-sensitive adhesives, and thermoplastic marking paints.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

相關申請案之對照參考資料

本申請案請求美國臨時申請案第60/718,000號案(2005年9月16日申請)之優先權。此申請案進一步請求PCT申請案第PCT/US2005/008917號案(2005年3月17日申請，其請求美國臨時申請案第60/553,906號案(2004年3月17日申請)之優先權)之優先權。為了美國專利實務，臨時申請案及PCT申請案之內容在此被全部併入以供參考之用。

【發明所屬之技術領域】

10 發明領域

本發明係有關於包含至少一乙烯/ α -烯烴異種共聚物之組成物，製造此組成物之方法，及使用此組成物於諸如熱熔融黏著劑、壓敏性黏著劑及熱塑性標記組成物之應用之方法。

15 【先前技術】

發明背景

黏著係一種能藉由表面附著使固體材料(例如，黏著劑或基材固著在一起之物質。黏著劑從古代已被廣泛使用。考古學家發現於西元前4000年於巴比倫及於西元前1500-1000年間於埃及之作為黏著劑之物質的證據。第一件黏著劑專利係於約1750年於英國頒佈之自魚製成之膠。其後，專利案授予使用天然橡膠、動物骨骼、魚、澱粉、奶蛋白或酪蛋白之黏著劑。自19世紀後期之合成黏著劑發展導致許多合成黏著劑，諸如，硝基纖維素、酚-甲醛樹脂、

尿素-甲醛樹脂、環氧樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚矽氧烷、聚氯丁二烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚胺甲酸酯、聚氰基丙烯酸酯、熱熔融黏著劑，及壓敏性黏著劑。

壓敏性黏著劑(PSA)一般係當施加必要壓力產生與黏著劑之黏著時與黏著劑接合之黏著材料。PSA可為永久性或可移除。可移除之PSA已廣泛用於可再貼性之應用，諸如，便利貼(post-it note)。壓敏性黏著劑一般係以聚合物、黏合劑及油為主。某些普遍之PSA係以諸如天然橡膠、合成橡膠(例如，苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及SIS)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，及聚- α -烯烴之聚合物為主。PSA可為以溶劑為主、以水為主，或熱熔融系統。

於環境溫度時之熱熔融黏著劑一般係固體材料，其可加熱熔融物，以於冷卻及固化時使黏著劑或基材固著在一起。於某些應用，若基材可忍受熱，接合之基材可藉由使熱熔融黏著劑再次熔融而分開。熱熔融黏著劑可用於紙產品、包裝材料、層合式木板、廚房工作檯面、交通工具、膠帶、標籤，及各種拋棄式物件，諸如，拋棄式尿片、醫院用墊材、衛生棉，及手術簾。此等熱熔融黏著劑一般係以聚合物、黏合劑，及蠟為主。某些普遍之熱熔融黏著劑係以包含以乙烯為主之半結晶聚合物(諸如，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)及線性低密度聚乙烯(LLDPE))、苯乙烯嵌段共聚物(SBC)(諸如，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)共聚物，及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物)、乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EAA)，及聚胺甲酸酯反應性黏著劑(PUR)之聚合

物組份為主。熱熔融黏著劑之一所欲性質係無液體載劑，藉此，去除與移除溶劑有關之昂貴方法。

含有聚合物、黏合劑及選擇性之至少一填料或顏料之某些組成物可作為熱塑性標記組成物。聚合物可為以矽烷改質之石油樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。無規聚丙烯；
5 羧基改質之烴樹脂、以酯改質之烴樹脂、聚烯烴共聚物，或其等之混合物。

雖然可獲得各種熱熔融黏著劑、壓敏性黏著劑，及道路塗料，但仍需要具改良性質之新穎黏著組成物。

10 【發明內容】

發明概要

前述需求係藉由本發明之各種實施例而符合。於一方面，本發明係有關於包含至少一乙烯/ α -烯烴異種共聚物及黏合劑之黏著組成物。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔融(T_m , °C)及密度(d , 克/立方公分)，其中， T_m 及 d 之數值係對應於下列關係式：

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

於某些實施例，此間提供之黏著組成物內之乙烯/ α -
20 烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(ΔH , J/g)及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量(ΔT , °C)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係 $\Delta T > -0.1299(\Delta$

H)+62.81，

對於 ΔH 大於130 J/g時係 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ，

其中，CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF

5 溫度係 30°C 。

於某些實施例，此間提供之黏著組成物內之乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於以乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(Re，%)，及一密度(d，克/立方公分)，其中，當乙烯/ α -烯烴異種共
10 聚物實質上無交聯相時，Re及d之數值滿足下列關係式：

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d), \text{Re} > 1491 - 1629(d), \text{Re} > 1501 - 1629(d), \text{或} \\ \text{Re} > 1511 - 1629(d)。$$

於某些實施例，於此間提供之黏著組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有於使用TREF分級時於 40°C 與 130°C 間
15 洗提之分子分餾物，特徵在於此分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分餾物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物
20 為基準計)。

於某些實施例，於此間提供之黏著組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有 25°C 時之貯存模量， $G'(25^\circ\text{C})$ ，及 100°C 時之貯存模量， $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1。

於某些實施例，於此間提供之黏著組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有一於使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於此分餾物具有至少0.5且最高達約1之嵌段指數。

- 5 於某些實施例，於此間提供之黏著組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有大於0且最高達約1.0之平均嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈， M_w/M_n 。

於某些實施例，此間提供之黏著組成物係一種熱熔融黏著劑、壓敏性黏著劑，或熱塑性標記組成物。

- 10 於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物中之 α -烯烴係苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯，或其等之混合物。

於某些實施例，此間提供之組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約500至約500,000之數平均分子量， M_n 。

- 15 於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1至約5000克/10分鐘，約2至約2000克/10分鐘，或約5至約1500克/10分鐘範圍之熔融指數，其係依據ASTM D-1238，條件190°C/2.16公斤測量。於其它實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約0.1至約2000克/10分鐘範圍之熔融指數，其係依
20 據ASTM D-1238，條件190°C/2.16公斤測量。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1至約1500克/10分鐘，約2至約1000克/10分鐘，或約5至約500克/10分鐘範圍之熔融指數，其係依據ASTM D-1238，條件190°C/2.16公斤測量。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約5至約

50克/10分鐘，或約10至約30克/10分鐘範圍之熔融指數，其係依據ASTM D-1238，條件190°C/2.16公斤測量。

於一實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物之整體密度係約0.85至0.88 g/cc，或約0.86至0.875 g/cc。

- 5 於某些實施例，此間提供組成物中之乙烯/ α -烯烴異種共聚物之範圍係總組成物之約10至約50重量%。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物係總組成物之約15至約30重量%範圍。

- 10 於某些實施例，黏著組成物內之黏合劑量係總組成物之約5至約70重量%之範圍。於某些實施例，黏合劑係以總組成物之約20至約70重量%之範圍存在。

- 於某些實施例，黏合劑係天然及經改質月樹脂；天然或經改質之松脂之丙三醇或季戊四醇酯；天然萜烯之共聚物或三元共聚物；聚萜烯樹脂，或氫化聚萜烯樹脂；酚醛
15 改質之萜烯樹脂，或其氫化衍生物；脂族或環脂族之烴樹脂，或其氫化衍生物；芳香族烴樹脂，或其氫化衍生物；芳香族改質之脂族或環脂族之烴樹脂，或其氫化衍生物；或其等之混合物之至少一者。當黏合劑係脂族烴樹脂時，其可具有至少5個碳原子。於某些實施例，黏合劑具有等於
20 或大於80°C之R&B軟化點。

於某此實施例，此間提供之黏著組成物包含選自塑化劑、油、蠟、抗氧化劑、紫外線安定劑、著色劑或顏料、填料、流動助劑、偶合劑、交聯劑、表面活性劑、溶劑，及其等之混合物所組成族群之添加劑。於某些實施例，添

加劑係塑化劑，諸如，礦物油、液體聚丁烯，或其等之混合物。

於某些實施例，組成物進一步包含蠟，諸如，石油蠟、低分子量聚乙烯或聚丙烯、合成蠟、聚烯烴蠟、蜂蠟、蔬菜蠟、豆蠟、棕櫚蠟、燭蠟，或具有大於25°C熔點之乙烯/ α -烯烴異種共聚物。於某些實施例，蠟係具有約400至約6,000克/莫耳之數平均分子量之低分子量之聚乙烯或聚丙烯。蠟可以總組成物之約10至約50重量%或20至40重量%之範圍存在。

10 於某些實施例，組成物進一步包含抗氧化劑。抗氧化劑可以總組成物之大於0至約1重量%，或約0.05至約0.75重量%之範圍存在。

於某些實施例，組成物進一步包含填料。填料可為總組成物之最高達80重量%之量。填料可選自砂、滑石、白雲石、碳酸鈣、黏土、矽石、雲母、矽灰石、長石、矽酸鋁、氧化鋁、水合氧化鋁、玻璃珠材、玻璃微珠、陶瓷微球、熱塑性微球、重晶石、木屑，或其等之混合物。

於某些實施例，此間提供之組成物具有至少32°C, 43°C, 54°C或66°C之剪切黏著破壞溫度。

20 於某些實施例，組成物具有至少約100 N/dm之與聚酯基材之180°剝離黏著。於某些實施例，組成物具有大於0.1磅、大於1.5磅，或大於3磅之與不銹鋼基材之180°剝離黏著。於某些實施例，組成物具有大於0.1磅、大於1.5磅，或大於3磅之之與聚丙烯基材之180°剝離黏著。

於某些實施例，組成物具有於177°C為約500至50,000 cp之布魯克菲爾德(Brookfield)黏度。於某些實施例，組成物具有約 1×10^3 至約 1×10^6 Pa，約 2×10^3 至約 5×10^5 Pa，或約 1×10^4 至約 5×10^5 Pa之 $G'(25^\circ\text{C})$ 。

5 於某些實施例，此間提供之組成物之 $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(75^\circ\text{C})$ 之比例係約1:1至約110:1，約1:1至約75:1，約1:1至約25:1，約1:1至約20:1，約1:1至約15:1，約1:1至約10:1，約1:1至約9:1，約1:1至約8:1，約1:1至約7:1，約1:1至約6:1，約1:1至約5:1，或約1:1至約4:1。

10 於某些實施例，此間提供之黏著組成物之初期黏著力(loop tack)係大於約0.5磅，大於約1磅，或大於約2磅。

於某些實施例，組成物具有大於約130°F，大於約140°F，或大於約150°F之熱熔融黏著組成物之SAFT。此間之某些組成物具有大於180°F，大於約190°F，或大於約200°F
15 之SAFT。於某些實施例，壓敏性黏著組成物之SAFT係大於54°C。於某些實施例，此間提供之壓敏性黏著組成物之SAFT係大於或等於90°F，大於或等於110°F，大於或等於130°F，或大於或等於150°F。於某些實施例，壓敏性黏著組成物之纖維撕裂於約25至約60°C之溫度係100%。

20 於某些實施例，此間提供之熱塑性標記組成物進一步包含填料或顏料。填料可包含玻璃微球或玻璃珠材。於某些實施例，熱塑性標記組成物係熱熔融擠塑道路標記、熱熔融噴灑道路標記、熱熔融以手塗敷之道路標記、經上色之熱熔融標記腳踏車道、模擬或訓練用道路標記、預形成

之擠塑交通符號或帶材、可撓性及柔軟性之運動/遊樂園之表面標記、船上之安全標記，或反射交通安全塗層之型式。

於某些實施例，包含以此間所述組成物塗覆之基材之物件被提供。此物件係選自膠帶、標籤、貼花、箱子、紙盒、托盤、醫藥裝置、繃帶，及衛生物件。

於另一方面，本發明係有關於製造組成物之方法，包含：使乙烯/ α -烯烴異種共聚物與黏合劑摻合。乙烯/ α -烯烴異種共聚物係如上及此間其它處所描述。於某些實施例，此方法進一步包含摻合選自塑化劑、油、蠟、抗氧化劑、紫外線安定劑、著色劑或顏料、填料、流動助劑、偶合劑、交聯劑、表面活性劑、溶劑，及其等之混合物所組成族群之添加劑。

於某些實施例，添加劑係塑化劑或油。於某些實施例，添加劑係蠟。於某些實施例，添加劑係抗氧化劑。於某些實施例，添加劑係顏料。於某些實施例，添加劑係填料。於某些實施例，填料包含玻璃珠材或玻璃微珠。

本發明之另外方面及本發明各實施例之特性及性質藉由下列說明而變明顯。

圖式簡單說明

第1圖顯示本發明聚合物(以菱形表示)與傳統無規共聚物(以圓形表示)及齊格勒-那塔共聚物(以三角形表示)之熔點/密度關係。

第2圖顯示各種聚合物之為DSC熔融焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。菱形表示無規乙烯/辛烯共聚物；

矩形表示聚合物實施例1-4；三角形表示聚合物實施例5-9；
且圓形表示聚合物實施例10-19。符號"X"表示聚合物例子
A*-F*。

第3圖顯示密度對由本發明異種共聚物(以矩形及圓形
5 表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係Dow AFFINITY®
聚合物)製成之非取向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發
明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚
物。

第4圖係實施例5(以圓形表示)及比較例E*及F*(以符
10 號"X"表示)之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之
辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳
統無規乙烯/辛烯共聚物。

第5圖係聚合物5(曲線1)及比較例F*(曲線2)之聚合物
之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之辛烯含量對
15 此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示例子F*，且三
角形表示實施例5。

第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及丙烯/乙
烯-共聚物(曲線3)及以不同量之鏈往復劑製得之本發明之二
20 乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模
量之對數之作圖。

第7圖顯示某些本發明聚合物(以菱形表示)與某些已知
聚合物比較時之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表
示各種Dow VERSIFY®聚合物；圓形表示各種無規乙烯/苯
乙烯共聚物；且矩形表示各種Dow AFFINITY®聚合物。

第8圖顯示與比較例L(以實心菱形表示)及M(以”X”符號表示)相比較，實施例32(以圓形表示)及33(以空心矩形表示)之貯存模量(G')對溫度之作圖。

第9圖顯示與比較例N(以實心圓形表示)、P(以實心矩形表示)及Q(以實心菱形表示)相比較，實施例34(以空心圓形表示)、35(以空心矩形表示)及36(以空心菱形表示)之貯存模量(G')對溫度之作圖。

第10圖顯示聚合物實施例之DSC第二加熱曲線。

第11圖顯示聚合物實施例31c之DSC第二加熱曲線。

第12圖顯示聚合物實施例31d之DSC第二加熱曲線。

【實施方式】

發明詳細說明

一般定義

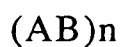
“聚合物”意指藉由使單體(相同或不同型式)聚合製得之聚合化合物。一般之”聚合物”用辭包含”同聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”與”異種共聚物”等用辭。

“異種共聚物”意指藉由聚合至少二種不同單體而製造之聚合物。”異種共聚物”一般用辭包含”共聚物”一辭(其一般係用以指自二種不同單體製造之聚合物)與”三元共聚物”一辭(其一般係用以指自三種不同單體製造之聚合物)。其亦包含藉由聚合四或更多種單體而製造之聚合物。

“乙烯/ α -烯烴異種共聚物”一辭一般係指包含乙烯及具有3或更多個碳原子之 α -烯烴之聚合物。較佳地，乙烯包含整個聚合物之主要莫耳分率，即，乙烯包含整個聚合

物之至少約50莫耳%。更佳地，乙烯包含至少約60莫耳%，至少約70莫耳%，或至少約80莫耳%，且整個聚合物之實質上剩餘者包含至少一其它共單體，其較佳係具有3或更多個碳原子之 α -烯烴。對於許多乙烯/辛烯共聚物，較佳之組成物包含大於整個聚合物之約80莫耳%之乙烯含量，及整個聚合物之約10至約15(較佳係約15至約20)莫耳%之辛烯含量。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物不包含以低產量或以微量或以化學方法之副產物製造者。雖然乙烯/ α -烯烴異種共聚物可與一或多種聚合物摻合，如此製造之乙
 5 烯/ α -烯烴異種共聚物係實質上純的，且一般係包含聚合反應方法之反應產物之主要組份。
 10

乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含呈聚合型式之乙烯及一或多種可共聚合之 α -烯烴共單體，特徵在於數個於化學或物理性質係不同之二或更多種聚合化單體單元之嵌段或區
 15 段。即，乙烯/ α -烯烴異種共聚物係嵌段異種共聚物，較佳係多嵌段之異種共聚物或共聚物。”異種共聚物”及”共聚物”等用辭在此可交換使用。於某些實施例，多嵌段共聚物可以下列化學式表示：



20 其中，n係至少為1，較佳係大於1之整數，諸如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。”A”表示一硬嵌段或區段，且”B”表示一軟嵌段或區段。較佳地，A及B係以實質上線性方式連接，其係與實質上分枝或實質上星狀之方式相反。於其它實施例，A嵌段及

B嵌段係沿聚合物鏈無規地分佈。換言之，嵌段共聚物一般不具有如下之結構。



- 於其它實施例，嵌段共聚物一般不具有包含不同共單體之第三種嵌段。於其它實施例，A嵌段及B嵌段之每一者具有於嵌段內實質上無規地分佈之單體或共單體。換言之，A嵌段或B嵌段皆不包含二或更多之不同組成之次區段(或次嵌段)，諸如，尖部區段，其具有與嵌段剩餘者實質上不同之組成。
- 10 多嵌段聚合物典型上包含各種含量之"硬"及"軟"區段。"硬"區段係指其間乙烯係以大於約95重量%且較佳係大於約98重量%(其係以聚合物重量為基準計)之量存在之聚合化單元之嵌段。換言之，硬區段之共單體含量(非乙烯之單體的含量)係少於約5重量%，且較佳係少於約2重量%(其
- 15 係以聚合物重量為基準計)。於某些實施例，硬區段包含所有或實質上所有乙烯。另一方面，"軟"區段係指其間共單體含量(非乙烯之單體的含量)係大於約5重量%，較佳係大於約8重量%，大於約10重量%，或大於約15重量%(其係以聚合物重量為基準計)之聚合化單元之嵌段。於某些實施
- 20 例，軟區段之共單體含量可大於約20重量%，大於約25重量%，大於約30重量%，大於約35重量%，大於約40重量%，大於約45重量%，大於約50重量%，或大於約60重量%。

軟區段一般可以嵌段異種共聚物總重量之約1重量%至約99重量%存在於嵌段異種共聚物，較佳係嵌段異種共

聚物總重量之約5重量%至約95重量%，約10重量%至約90重量%，約15重量%至約85重量%，約20重量%至約80重量%，約25重量%至約75重量%，約30重量%至約70重量%，約35重量%至約65重量%，約40重量%至約60重量%，或約45重量%至約55重量%。相反地，硬區段可以相似範圍存在。軟區段之重量百分率及硬區段之重量百分率可以自DSC或NMR獲得之數據為基礎計算。此等方法及計算係揭示於同時申請之美國專利申請案序號____(知道時補入)，代理人檔案編號385063-999558，發明名稱”乙烯/ α -烯烴嵌段異種共聚物”，2006年3月15日申請，以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人之名，且讓渡給Dow Global Technologies Inc.，其揭示內容在此被全部併入以供參考之用。

“結晶”一辭被使用時係指擁有第一級轉移或結晶熔融(T_m)(其係藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定)之聚合物。此用辭可與”半結晶”交換使用。”非結晶性”一辭係指缺乏藉由差式掃描量熱術(DSC)或等化技術測定之結晶熔融之聚合物。

“多嵌段共聚物”或”區段共聚物”等辭係指含有二或更多種較佳係以線性方式連接之化學上不同之區域或區段(稱為”嵌段”)之聚合物，即，具有化學上不同之單元且對於聚合化乙烯官能性係以尾對尾連接(而非側向或接枝方式)之聚合物。於一較佳實施例，嵌段係於併納於內之共單體之量或型式、密度、結晶量、由此組成物之聚合物引起之結晶尺寸、立構規整度(全同立構或間同立構)之型式或程

度、區域規則性或區域不規則性、分枝量(包含長鏈分枝或超分枝)、均質性，或任何其它化學或物理性質上不同。多嵌段共聚物特徵在於由於製造共聚物之獨特方法造成之多分散安定性指數(PDI或 M_w/M_n)之獨特分佈、嵌段長度分佈，及/或嵌段數分佈。更特別地，當以連續方法製造時，聚合物所欲地係擁有1.7至2.9之PDI，較佳係1.8至2.5，更佳係1.8至2.2，且最佳係1.8至2.1。當以批式或半批式方法製造時，聚合物擁有1.0至2.9之PDI，較佳係1.3至2.5，更佳係1.4至2.0，且最佳係1.4至1.8。

10 於下列描述，無論”約”或”大約”等字是否與其一起使用，此間揭露之所有數值係大約值。此可以1%、2%、5%，或有時，10至20%變化。當具下限 R^L 及上限 R^U 之數值範圍被揭示時，落於此範圍內之任何數值被揭別揭露。特別地，於此範圍之下列數值被特別揭露： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中，

15 k 係1%至100%範圍之變數，且以1%為增量，即， k 係1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%，或100%。再者，以如上定義之二 R 值界定之任何數值範圍亦被特別揭露。

本發明之實施例提供包含乙烯/ α -烯烴異種共聚物及黏合劑樹脂之組成物。組成物擁有適於各種應用之性質，特別是其間需要特定黏著度者。適合應用之一些非限制性例子包含熱熔融黏著劑、壓敏性黏著劑、熱塑性標記組成物等。較佳地，乙烯/ α -烯烴異種共聚物係包含至少一軟嵌段及至少一硬嵌段之多嵌段共聚物。

20

於某些實施例，組成物具有至少90°F (32°C)，至少110°F (43°C)，至少130°F (54°C)，或至少150°F (66°C)之剪切黏著破壞溫度(SAFT)。SAFT係組成物之上伺服溫度之測量，且可藉由ASTM D4498中所述方法決定，其在此被併入以供參考之用。於進一步之實施例，組成物具有至少約100 N/dm之180°剝離黏著。組成物之180°剝離黏著組成物可藉由使用壓敏性膠帶顧問委員會(Pressure Sensitive Tape Council) (PSTC)-1所述之方法(其在此被併入以供參考之用)使不銹鋼結合至聚酯薄膜(Mylar)而測量。

10 於其它實施例，黏著組成物具有低熔融黏度，如此，能於無需訴諸於使溶劑或過量塑化劑包含於組成物下而能輕易處理此組成物。組成物之熔融黏度係如ASTM D3236般藉由布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計使用適當之錠子於約350°F (177°C)測量，其在此被併入以供參考之用。於某些實施例，組成物具有於177°C時少於20,000泊，或於177°C時少於約10,000，或於177°C時少於約5,000之熔融黏度，其係依據ASTM D3236測量。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物

用於本發明實施例之乙烯/ α -烯烴異種共聚物(亦稱為“本發明異種共聚物”或“本發明聚合物”)包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之 α -烯烴共單體，特徵在於於化學或物理性質係不同之數個具二或更多種聚合化單體單元之嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，較佳係多嵌段共聚物。乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於一或多種之如下所述

之方面。

於一方面，於本發明實施例中使用之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，及至少一熔融(T_m ， $^{\circ}\text{C}$)及密度(d ，克/立方公分)，其中，此等變數之數值係對應於

5 下列關係式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 且較佳係}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2, \text{ 且更佳係}$$

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

此等熔點/密度之關係係例示於第1圖。不同於傳統之
10 乙烯/ α -烯烴之無規共聚物(其熔點係隨減少之密度而減少)，本發明異種共聚物(以菱形表示)展現實質上與密度無關之熔點，特別是當密度係於約0.87 g/cc至約0.95 g/cc之間。例如，當密度範圍為0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等聚合物之熔點係於約110 $^{\circ}\text{C}$ 至約130 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍。於某些實施
15 例，當密度範圍係0.875 g/cc至約0.945 g/cc時，此等聚合物之熔點係約115 $^{\circ}\text{C}$ 至約125 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

於另一方面，乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含含聚合化型式之乙烯及一或多種之 α -烯烴，且特徵在於以最高差式掃描量熱術(“DSC”)峰之溫度減去最高結晶化分析分級
20 (“CRYSTAF”)峰之溫度而定義之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ ，及熔融熱，J/g， ΔH ，且 ΔT 及 ΔH 滿足下列關係式：

對於 ΔH 最高達130 J/g時，

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81, \text{ 且較佳係}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38, \text{ 且更佳係}$$

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

再者，對於 ΔH 大於130 J/g時 ΔT 係等於或大於48℃。CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定(即，峰需表示至少5%之累積聚合物)，且若少於5%之聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則CRYSTAF溫度係30℃，且 ΔH 係熔融熱之數值，J/g。更佳地，最高之CRYSTAF峰含有至少10%之累積聚合物。第2圖顯示本發明聚合物及比較例之圖式數據。積分峰面積及峰溫度係以儀器製造商提供之電腦化繪圖程式計算。對於無規乙烯辛烯比較聚合物而顯示之斜線係相對應於方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

於另一方面，當使用溫度上升洗提分級(“TREF”)分級時，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有於40℃與130℃間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分餾物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10%，之莫耳共單體含量，其中，可相比擬之無規乙烯異種共聚物含有相同共單體，且具有於嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之 M_w/M_n 亦係於嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

於另一方面，乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於對乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(Re，%)，且具有一密度(d，克/立方公分)，

其中，當乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時， Re 及 d 之數值滿足下列關係式：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；且較佳係

$Re \geq 1491 - 1629(d)$ ；且更佳係

5 $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ；且更佳係

$Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

第3圖顯示密度對自某些本發明異種共聚物及傳統無規共聚物製得之非取向膜之彈性回復之作用。對於相同密度，本發明異種共聚物具有實質上較高之彈性回復。

10 於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有高於10 MPa之抗張強度，較佳係 ≥ 11 MPa之抗張強度，更佳係 ≥ 13 MPa之抗張強度，及/或於11公分/分鐘之十字頭分離速率時係至少600%之斷裂延伸率，更佳係至少700%，高度較佳係至少800%，且最高度較佳係至少900%。

15 於其它實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有(1)1至50之貯存模量比例， $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ，較佳係1至20，更佳係1至10；及/或(2)少於80%之70°C壓縮變定，較佳係少於70%，特別是少於60%，少於50%，或少於40%，至降至0%之壓縮變定。

20 於另外實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於80%，少於70%，少於60%，或少於50%之70°C壓縮變定。較佳地，異種共聚物之70°C壓縮變定係少於40%，少於30%，少於20%，且可下降至約0%。

於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有少於85

J/g之熔融熱，及/或等於或少於100磅/英呎²(4800 Pa)之丸粒黏著強度，較佳係等於或少於50磅/英呎²(2400 Pa)，特別是等於或少於5磅/英呎²(240 Pa)，及低至0磅/英呎²(0 Pa)。

於其它實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含呈聚合化
5 型式之至少50莫耳%之乙烯，且具有少於80%(較佳係少於70%或少於60%，最佳係少於40%至50%，及降至接近0%)之70°C壓縮變定。

於某些實施例，多嵌段共聚物擁有擬合Schultz-Flory分佈(而非Poisson分佈)之PDI。共聚物進一步特徵在於具有
10 多分散嵌段分佈及多分散之嵌段尺寸分佈，且擁有最可能之嵌段長度分佈。較佳之多嵌段共聚物係含有4或更多之嵌段或區段(包含終端嵌段)者。更佳地，共聚物包含至少5、10或20之嵌段或區段(包含終端嵌段)。

共單體含量可使用任何適合技術測量，且以核磁共振
15 (“NMR”)光譜術為主之技術係較佳。再者，對於具有相對較寬TREF曲線之聚合物或聚合物摻合物，聚合物所欲地係先使用TREF分級成數個分餾物，每一者具有10°C或更少之洗提溫度範圍。即，每一洗提分餾物具有10°C或更少之收集溫度窗。使用此技術，該嵌段異種共聚物具有至少一具
20 有比可相比擬異種共聚物之相對應分餾物更高莫耳共單體含量之此分餾物。

於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化

單體單元之多嵌段(即，至少二嵌段)或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之峰(但非僅一分子分餾物)(但未收集及/或隔離個別分餾物)，特徵在於該峰具有當使用全寬度/半最大值(FWHM)面積計算展開時藉由紅外線光譜術估算之共單體含量，具有比於相同洗提溫度及使用全寬度/半最大值(FWHM)面積計算展開時之可相比擬無規乙烯異種共聚物峰者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10%，之平均莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬之異種共聚物之 M_w/M_n 亦係嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10%內之總共單體含量。全寬度/半最大值(FWHM)計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲撐基回應面積 $[CH_3/CH_2]$ 之比例為基礎，其中，最高峰係自基線鑑別，然後，FWHM面積被決定。由使用ATREF峰測得之分佈，FWHM面積被定義為 T_1 及 T_2 間之曲線下之面積，其中， T_1 及 T_2 係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交而決定之點。共單體含量之校正曲線係使用無規乙烯/ α -烯烴共聚物，由NMR對TREF峰之FWHM面積比例計算共單體含量而為之。對於此紅外線方法，計算曲線係對感興趣之相同共單體型式產生。本發明聚合物之TREF峰之共單體含量

可藉由參考校正曲線使用TREF峰之其FWHM甲基：甲撐基面積比例 $[\text{CH}_3:\text{CH}_2]$ 而決定。

共單體含量可使用任何適合技術測量，且以核磁共振(NMR)光譜術為主之技術係較佳。使用此技術，該嵌段異
5 種共聚物具有比相對應可比擬異種共聚物更高之莫耳共單體含量。

較佳地，對於乙烯及1-辛烯之異種共聚物，嵌段異種共聚物具有之於40與130°C間洗提之TREF分餾物之共單體含量係大於或等於 $(-0.2013)T+20.07$ 量，更佳係大於或等於
10 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰洗提溫度，以°C測量。

第4圖係以圖說明乙烯及1-辛烯之嵌段異種共聚物之實施例，其中，數種相比擬之乙烯/1-辛烯異種共聚物(無規共聚物)之共單體含量對TREF洗提溫度之作圖被與代表
15 $(-0.2013)T+20.07$ 之線(實線)擬合。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 之線係以虛線描述。亦描述本發明之數種嵌段乙烯/1-辛烯異種共聚物(多嵌段共聚物)之分餾物之共單體含量。所有嵌段異種共聚物分餾物具有比於相等洗提溫度之任一線明顯更高之1-辛烯含量。此結果係本發明異種共聚物之特徵，
20 且被認為係由於聚合物鏈內不同嵌段存在之結果，其具有結晶及非結晶性質。

第5圖係圖示如下探討之實施例5及比較例F之聚合物分餾物之TREF曲線及共單體含量。二聚合物之40至130°C(較佳係60至95°C)洗提之峰被分級成三部份，每一部份係於

少於10°C之溫度範圍洗提。實施例5之實際數據係以三角形表示。熟習此項技藝者會瞭解適合之校正曲線可對含有不同共單體之異種共聚物建構，且作比較之線與自相同單體使用茂金屬或其它均質催化劑組成物製得之比較異種共聚物(較佳係無規共聚物)獲得之TREF值擬合。本發明之異種共聚物特徵在於比自校正曲線於相同TREF洗提溫度決定之值更大之莫耳共單體含量，較佳係大至少5%，更佳係大至少10%。

除此間所述之如上各方面及性質外，本發明聚合物特徵可在於一或多種額外特性。於一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具比於相同溫度間洗提之可相比擬無規乙烯異種共聚物分餾物者更高，較佳係高至少5%，更佳係高至少10、15、20或25%，之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物包含相同共單體，較佳地，其係相同共單體，及嵌段異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度，及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。較佳地，可相比擬異種共聚物之 M_w/M_n 亦係嵌段異種共聚物者之10%內，及/或可相比擬之異種共聚物具有嵌段異種共聚物者之10重量%內之總共單體含量。

較佳地，上述異種共聚物係乙烯及至少一 α -烯烴之異種共聚物，特別是具有約0.855至約0.935克/公分³之整體聚合物密度之異種共聚物，且更特別是具有多於約1莫耳%共單體之聚合物，嵌段異種共聚物具有之於40及130°C間洗提之 TREF 分餾物之共單體含量係大於或等於

5 (-0.1356)T+13.89量，更佳係大於或等於(-0.1356)T+14.93量，且最佳係大於或等於(-0.2013)T+21.07量，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰ATREF洗提溫度數值，以°C測量。

10 較佳地，對於上述之乙烯及至少一 α -烯烴之異種共聚物，特別是具有約0.855至約0.935克/公分³之整體聚合物密度之異種共聚物，且更特別係具有多於約1莫耳%共單體之聚合物，嵌段異種共聚物具有之於40及130°C間洗提之 TREF分餾物之共單體含量係大於或等於(-0.2013)T+20.07

15 量，更佳係大於或等於(-0.2013)T+21.07，其中，T係被比較之TREF分餾物之峰ATREF洗提溫度數值，以°C測量。

於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合

20 化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於每一分餾物具有至少約6莫耳%之共單體含量，具有大於約100°C之熔點。對於具有約3莫耳%至約6莫耳%之共單體含量之此等

分餾物，每一分餾物具有約110°C或更高之DSC熔點。更佳地，具有至少1莫耳%共單體之該等聚合物分餾物具有相對應於如下方程式之DSC熔點：

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{分餾物內之莫耳\%共單體}) + 135.90。$$

- 5 於另一方面，本發明聚合物係一種烯烴異種共聚物，較佳地係包含呈聚合化型式之乙烯及一或多種可共聚合之共單體，特徵在於化學或物理性質不同之具二或更多聚合化單體單元之多嵌段或區段(嵌段異種共聚物)，最佳係多嵌段共聚物，當使用TREF增量分餾時，該嵌段異種共聚物具有於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於每一分餾物具有大於或等於約76°C之ATREF洗提溫度，具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：

$$\text{熔融熱(J/gm)} \leq (3.1718)(\text{ATREF洗提溫度, } ^\circ\text{C}) - 136.58。$$

- 15 本發明嵌段異種共聚物具有當使用TREF增量分餾時於40°C及130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於具有於40°C且少於約76°C間之ATREF洗提溫度之每一分餾物具有相對應於下列方程式之藉由DSC測量之熔融焓(熔融熱)：

$$\text{熔融熱(J/gm)} \leq (1.1312)(\text{ATREF洗提溫度, } ^\circ\text{C}) + 22.97。$$

藉由紅外線檢測器測量ATREF峰共單體組成

- 20 TREF峰之共單體組成可使用可得自Polymer Char, Valencia, Span(<http://www.polymerchar.com/>)之IR4紅外線檢測器測量。

檢測器之"組成模式"係裝設測量感應器(CH₂)及組成感應器(CH₃)，其等係2800-3000公分⁻¹區域之固定式窄譜帶

紅外線過濾器。測量感應器檢測聚合物上甲撐基之碳(其與溶液內之聚合物濃度直接相關)，而組成檢測器檢測聚合物之甲基(CH_3)。組成訊號(CH_3)除以測量訊號(CH_2)之數學比例係對溶液內測量之聚合物之共單體含量具敏感性，且其
5 回應係以已知乙烯 α -烯烴共聚物標準物校正。

檢測器當與ATREF儀器使用時提供TREF方法期間洗提聚合物之濃度(CH_2)及組成(CH_3)訊號回應。聚合物特定校正可藉由具已知共單體含量之聚合物之 CH_3 對 CH_2 之面積比例而產生(較佳係以NMR測量)。聚合物之ATREF峰之
10 共單體含量可藉由應用個別 CH_3 及 CH_2 回應之面積比例之參考校正而估算(即， CH_3/CH_2 面積比例對共單體含量)。

峰之面積可於應用適當基線後使用全寬度/半最大值(FWHM)計算積分TREF色譜之個別訊號回應而計算。全寬度/半最大值之計算係以ATREF紅外線檢測器之甲基對甲
15 撐基回應面積比例 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 為基礎，其中，最高峰係自基線鑑別，然後，FWHM面積被決定。對於使用ATREF峰測量之分佈，FWHM面積係定義為T1與T2間曲線下之面積，其中，T1及T2係於ATREF峰之左右，藉由使峰高度除以2，然後繪一與基線呈水平之線與ATREF曲線之左右部份相交
20 而決定之點。

於此ATREF紅外線方法中應用紅外線光譜術測量聚合物之共單體含量原則上係相似於下列參考文獻中所述之GPC/FTIR系統者：Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley;" 用於描述以乙烯為主之聚烯烴共聚物之凝

膠滲透色譜術-傅立葉轉換紅外線光譜術之發展”，Polymer Materials Science and Engineering (1991)，65，98-100；及 Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.;"使用尺寸排除色譜術及傅立葉轉換紅外線光譜術(SEC-FTIR)量化乙烯-1-
5 烯烴共聚物內之短鏈分枝微結構”，Polymer (2002)，43，59-170，二者在此皆被全部併入以供參考之用。

於其它實施例，本發明之乙烯/ α -烯烴異種共聚物特徵在於大於0且最高達1.0之平均嵌段指數(ABI)，及大於約1.3之分子量分佈(Mw/Mn)。平均嵌段指數(ABI)係於20℃及
10 110℃(5℃增量)之製備TREF獲得之每一聚合物分餾物嵌段指數("BI")之重量平均：

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

其中，BI_i係於製備TREF獲得之本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之第i分餾物之嵌段指數。

15 對於每一聚合物分餾物，BI係以下列二方程式(二者皆產生相同BI值)之一定義：

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

其中，Tx係第i分餾物之製備ATREF洗提溫度(較佳係以°K(Kelvin)表示)，Px係第i分餾物之乙烯莫耳分率，其
20 可藉由如上所述之NMR或IR測量。P_{AB}係整個乙烯/ α -烯烴異種共聚物(分級前)之乙烯莫耳分率，其亦可藉由NMR或IR測量。T_A及P_A係純"硬區段"(其係指異種共聚物之結晶區段)之ATREF洗提溫度及乙烯莫耳分率。以第一級近似法，

若”硬區段”之實際值不可獲得時， T_A 及 P_A 值設定為高密度聚乙烯同聚物者。對於此間實施之計算， T_A 係 372°K ， P_A 係1。

T_{AB} 係相同組成且具有 P_{AB} 乙烯莫耳分率之無規共聚物之ATREF溫度。 T_{AB} 可自下列方程式計算：

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

其中， α 及 β 係可藉由使用數種已知無規乙烯共聚物校正而決定。需注意 α 及 β 可隨儀器而改變。再者，需以感興趣之聚合物組成且亦因分餾物以相似分子重量範圍產生其本身之校正曲線。具有些微分子量作用。若校正曲線係自相似分子重量範圍獲得，此作用基本上被忽略。於某些實施例，無規乙烯共聚物滿足下列關係式：

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

T_{XO} 係相同組成且具有 P_X 乙烯莫耳分率之無規共聚物之ATREF溫度。 T_{XO} 可自 $\ln P_X = \alpha / T_{XO} + \beta$ 計算。相反地， P_{XO} 係相同組成且具有 T_X 之ATREF溫度之無規共聚物之乙烯莫耳分率，其可自 $\ln P_{XO} = \alpha / T_X + \beta$ 計算。

一旦每一製備TREF分餾物之嵌段指數(BI)被獲得，整個聚合物之重量平均嵌段指數(ABI)可被計算。於某些實施例，ABI係大於0但少於約0.3，或約0.1至約0.3。於其它實施例，ABI係大於約0.3且最高達約1.0。較佳地，ABI需於約0.4至約0.7，約0.5至約0.7，或約0.6至約0.9，之範圍。於某些實施例，ABI係於約0.3至約0.9，約0.3至約0.8，或約0.3至約0.7，約0.3至約0.6，約0.3至約0.5，或約0.3至約0.4，

之範圍。於其它實施例，ABI係約0.4至約1.0，約0.5至約1.0，或約0.6至1.0，約0.7至約1.0，約0.8至約1.0，或約0.9至約1.0，之範圍。

本發明乙烯/ α -烯烴異種共聚物之另一特徵係本發明

5 乙烯/ α -烯烴異種共聚物包含至少一可藉由製備TREF獲得之聚合物分餾物，其中，此分餾物具有大於約0.1且最高達約1.0之嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈(Mw/Mn)。於某些實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.6且最高達約1.0，大於約0.7且最高達約1.0，大於約0.8且最高達約1.0，

10 或大於約0.9且最高達約1.0，之嵌段指數。於其它實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.1且最高達約1.0，大於約0.2且最高達約1.0，大於約0.3且最高達約1.0，大於約0.4且最高達約1.0，或大於約0.4且最高達約1.0，之嵌段指數。於其它實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.1且最高達約

15 0.5，大於約0.2且最高達約0.5，大於約0.3且最高達約0.5，或大於約0.4且最高達約0.5，之嵌段指數。於其它實施例，此聚合物分餾物具有大於約0.2且最高達約0.9，大於約0.3且最高達約0.8，大於約0.4且最高達約0.7，或大於約0.5且最高達約0.6，嵌段指數。

20 對於乙烯及 α -烯烴之共聚物，本發明聚合物較佳地擁有(1)至少1.3(更佳係至少1.5，至少1.7，或至少2.0，且最佳係至少2.6)，最高達5.0之最大值(更佳係最高達3.5之最大值，特別是最高達2.7之最大值)之PDI；(2)80 J/g或更少之熔融熱；(3)至少50重量%之乙烯含量；(4)少於-25°C(更佳

係少於 -30°C)之玻璃轉移溫度(T_g)；及/或(5)僅一 T_m 。

再者，本發明聚合物可，單獨或與此間所揭露之任何其它性質結合地，具有於 100°C 之貯存模量(G')係使 $\log(G')$ 大於或等於400 kPa，較佳係大於或等於1.0 MPa。再者，本發明聚合物擁有於0至 100°C 範圍為溫度之函數之相對較平直之貯存模量(於第6圖例示)，此係嵌段共聚物之特徵，且係烯烴共聚物(特別是乙烯及一或多種C3-8脂族 α -烯烴之共聚物)所未知。(此內容中之“相對較平直”一辭係意指於50與 100°C 間(較佳係0與 100°C 間) $\log G'$ (巴斯卡)係以少於一級之量減少。

本發明異種共聚物進一步特徵在於於至少 90°C 之溫度時之1mm熱機械分析透入深度，及3 kpsi(20 MPa)至13 kpsi(90 MPa)之撓曲模量。另外，本發明異種共聚物可具有於至少 104°C 之溫度時之1mm熱機械分析透入深度，及至少3 kpsi(20 MPa)之撓曲模量。其等之特徵可在於具有少於 90 mm^3 之耐磨性。第7圖顯示本發明聚合物与其它已知聚合物相比較之TMA(1 mm)對撓曲模量。本發明聚合物具有比其它聚合物顯著較佳之可撓性-耐熱性平衡。

另外，乙烯/ α -烯烴異種共聚物可具有0.01至2000克/10分鐘，較佳係0.01至1000克/10分鐘，更佳係0.01至500克/10分鐘，且特別是0.01至100克/10分鐘，之熔融指數(I_2)。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有0.01至10克/10分鐘，0.5至10克/10分鐘，1至30克/10分鐘，1至6克/10分鐘，或0.3至10克/10分鐘，之熔融指數(I_2)。於某些實施例，乙

烯/ α -烯烴異種共聚物之熔融指數係1克/10分鐘，3克/10分鐘，或5克/10分鐘。

聚合物可具有1,000克/莫耳至5,000,000克/莫耳，較佳係1000克/莫耳至1,000,000克/莫耳，更佳係10,000克/莫耳至500,000克/莫耳，且特別是10,000克/莫耳至300,000克/莫耳，之分子量(Mw)。本發明聚合物之密度可為0.80至0.99克/公分³，且對於含乙烯之聚合物較佳係0.85克/公分³至0.97克/公分³。於某些實施例，乙烯/ α -烯烴聚合物之密度範圍係0.860至0.925克/公分³，或0.867至0.910克/公分³。

製造此等聚合物之方法已描述於下列專利申請案：美國臨時申請案第60/553,906號案，2004年3月17日申請；美國臨時申請案第60/662,937號案，2005年3月17日申請；美國臨時申請案第60/662,939號案，2005年3月17日申請；美國臨時申請案第60,566,293號案，2005年3月17日申請；PCT日請案第PCT/US2005/008916號案，2005年3月17日申請；PCT申請案第PCT/US2005/008915號案，2005年3月17日申請；及PCT申請案第PCT/US2005/008917號案，2005年3月17日申請，此等全部在此被完全併入以供參考之用。例如，一此種方法包含使乙烯及選擇性之一或多種非乙烯之可加成聚合之單體於加成聚合反應條件下與包含下述之催化劑組成物接觸：

自混合下述而形成之混合物或反應產物：

- a. 具有高共單體併納指數之第一烯烴聚合反應催化劑，
- b. 具有催化劑(A)之共單體併納指數之少於90%，較佳

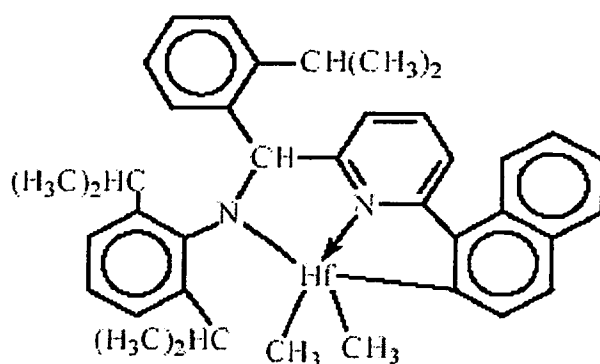
係少於50%，最佳係少於5%之共單體併納指數之第二烯烴聚合反應催化劑，及

c.鏈往復劑。

代表性之催化劑及往復劑係如下。

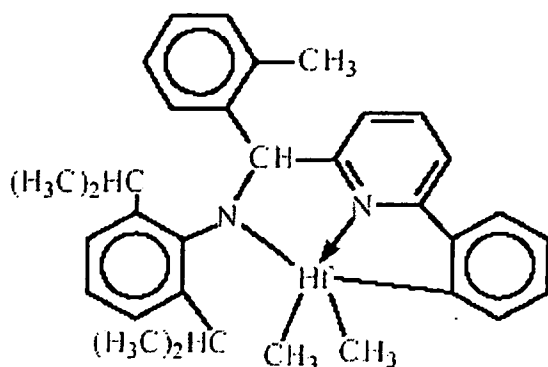
- 5 催化劑(A1)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]鈦二甲基，其係依據 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日申請)及 WO 04/24740之教示製造。

10

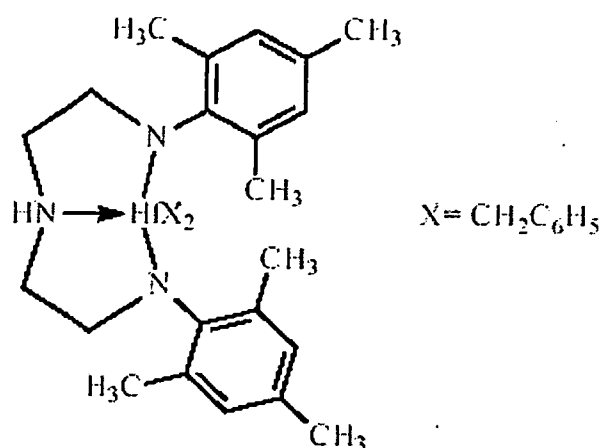


- 催化劑(A2)係[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-甲基苯基)(1,2-苯撐基-(6-吡啶-2-二基)甲基)鈦二甲基，其係依據 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日申請)及 WO 04/24740之教示製造。

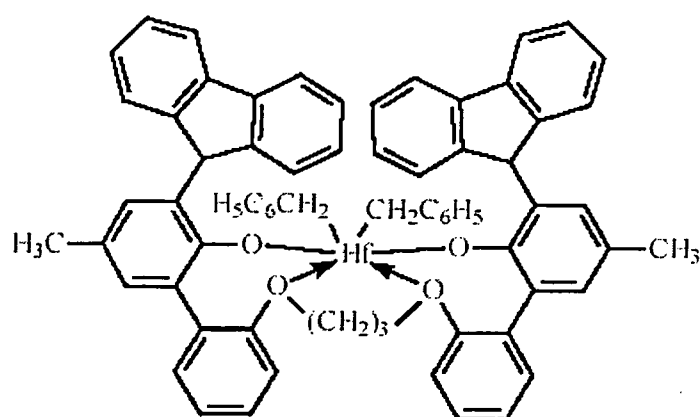
15



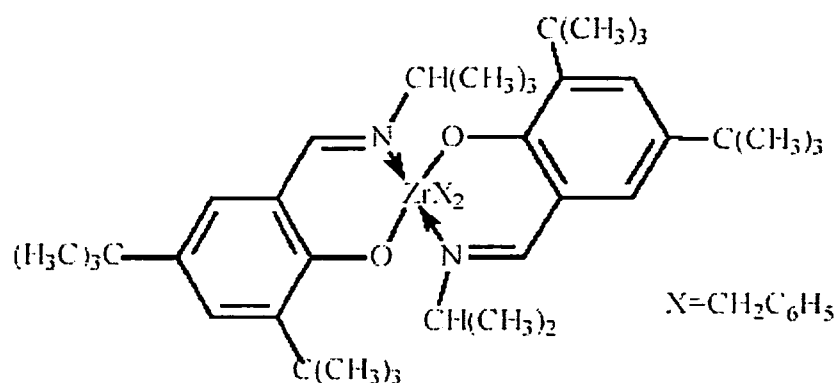
催化劑(A3)係雙[N,N'"]-(2,4,6-三(甲基苯基)醯胺基)苯二胺]鈐二苯甲基。



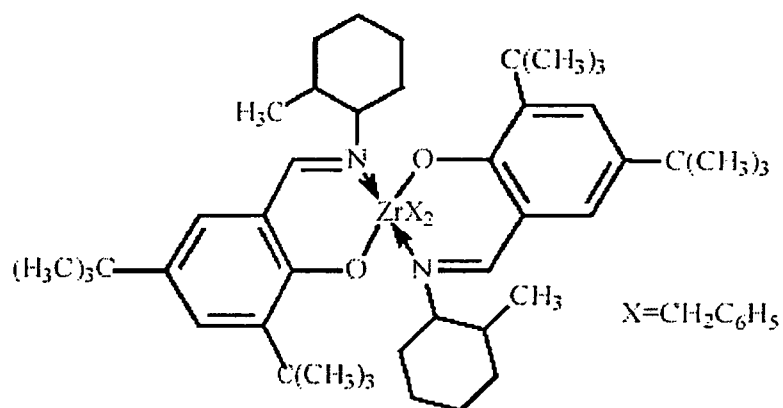
催化劑(A4)係雙(2-醯氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)環己烷-1,2-二基鋇(IV)二苯甲基，其實質上係依據US-A-2004/0010103之教示製備。



催化劑(B1)係1,2-雙-(3,5-二-第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基

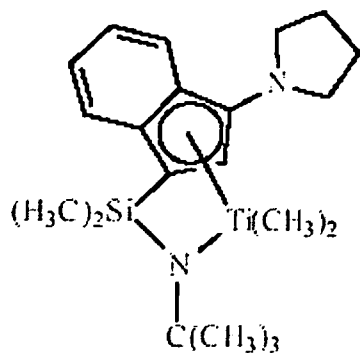


催化劑 (B2) 係 1,2- 雙 -(3,5- 二 - 第三丁基苯撐基)(1-(N-(2-甲基環己基)-亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基



5

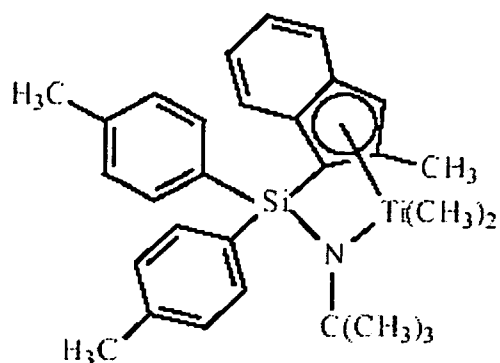
催化劑 (C1) 係 (第三丁基醯胺基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-節-1-基) 矽烷鈦二甲基，其實質上依據 USP 6,268,444 號案之教示製造。



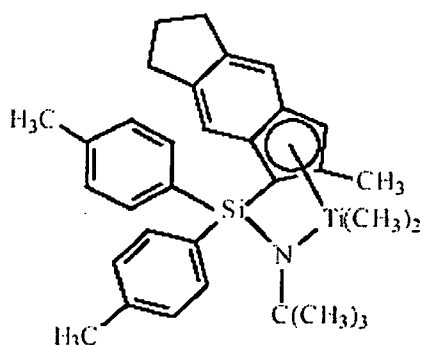
10

催化劑 (C2) 係 (第三丁基醯胺基) 二(4-甲基苯基)(2-甲

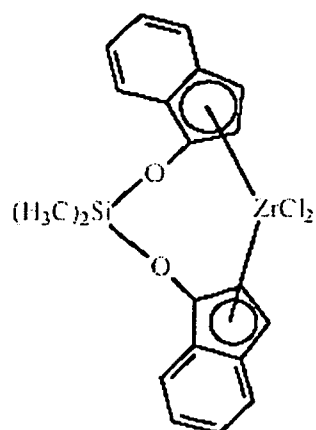
基-1,2,3,3a,7a- η -節-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上依據
US-A-2003/004286之教示製造。



催化劑(C3)係(第三丁基醯胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲
5 基-1,2,3,3a,8a- η -s-節基-1-基)矽烷鈦二甲基，其係實質上
依據US-A-2003/004286之教示製造。



催化劑(D1)係雙(二甲基二矽氧烷)(節-1-基)鋇二氯化
物，可得自Sigma-Aldrich：



往復劑 使用之往復劑包含二乙基鋅、二(異丁基)鋅、二(正己基)鋅、三乙基鋁、三辛基鋁、三乙基鎂、異-丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)、雙(正十八烷基)異丁基鋁、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)、正辛基鋁雙(2,6-二-第三丁基苯氧化物、正-辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯胺)、乙基鋁雙(第三丁基二甲基矽氧化物)、乙基鋁二(雙(三甲基矽烷基)醯胺)、乙基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環戊烷醯胺)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物、乙基鋁(2,6-二苯基苯氧化物)，及乙基鋁(第三丁氧化物)。

較佳地，前述方法係採用連續溶液方法，使用不能相互轉化之數種催化劑形成嵌段共聚物，特別是多嵌段共聚物，較佳係二或更多種單體(特別是乙烯及C₃₋₂₀烯烴或環烯烴，且最特別係乙烯及C₄₋₂₀ α -烯烴)之線性多嵌段共聚物。即，催化劑係於化學上不同。於連續溶液聚合反應條件下，此方法理想上係適於以高單體轉化率聚合單體混合物。於此等聚合反應條件下，與鏈生長相比，自鏈往復劑至催化劑之往復變有利，且多嵌段共聚物(特別是線性多嵌段共聚物)以高效率形成。

本發明異種共聚物可與經由依序之單體添加、流動性催化劑、陰離子性或陽離子性活聚合反應技術製造之傳統無規共聚物、聚合物之物理摻合物，及嵌段共聚物不同。特別地，與於相等結晶性或模量之相同單體及單體含量之

無規共聚物相比，本發明異種共聚物具有較佳(較高)之耐熱性(以熔點測量)、較高TMA透入溫度、較高之高溫抗張強度，及/或較高之高溫扭矩貯存模量(藉由動態機械分析決定)。與含有相同單體及單體含量之無規共聚物相比，本發明異種共聚物具有較低之壓縮變定(特別是於高溫時)、較低之應力鬆弛、較高之耐蠕變性、較高之撕裂強度、較高之耐黏著性、由於較高結晶化(固化)溫度造成之較快變定、較高回復性(特別是於高溫時)、較佳之耐磨性、較高之回縮力，及較佳之油及填料接受性。

10 本發明異種共聚物亦展現獨特之結晶化及分枝分佈之關係。即，本發明異種共聚物於使用CRYSTAF及DSC測量之最高峰溫度(其係熔融熱之函數)間具有相對較大之差異，特別是與於相等整體密度之含有相同單體及單體含量之無規共聚物或聚合物之物理摻合物(諸如，高密度聚合物及較低密度共聚物之摻合物)相比時。認為本發明異種共聚物之獨特特徵係由於聚合物主幹內嵌段中之共單體之獨特分佈。特別地，本發明異種共聚物可包含交錯之具不同共單體含量之嵌段(包含同聚物嵌段)。本發明異種共聚物亦可包含具不同密度或共單體含量之聚合物嵌段之數量及/或
15 嵌段尺寸之分佈，其係Schultz-Flory型分佈。此外，本發明異種共聚物亦具有獨特之峰熔點及結晶溫度分佈，其實質上係與聚合物密度、模量及形態無關。於一較佳實施例，聚合物之微結晶順序證明可與無規或嵌段共聚物可區別之特性球晶及薄片，即使於少於1.7或甚至少於1.5，降至少於
20

1.3之PDI值時。

再者，本發明異種共聚物可使用影響嵌段程度或量之技術製造。即，每一聚合物嵌段或區段之共單體量及長度可藉由控制催化劑及往復劑之比例及型式與聚合反應溫度及其它聚合反應變數而改變。此現象之一驚人益處係發現當嵌段度增加時，形成聚合物之光學性質、撕裂強度，及高溫回復性質被改良。特別地，當聚合物之平均嵌段數增加時，濁度減少，而清晰度、撕裂強度及高溫回復性質增加。藉由選擇具有所欲鏈轉移能力(高往復速率具低鏈終結度)之往復劑及催化劑之組合，其它型式之聚合物終結可有效地被抑制。因此，極少(若有的話)之 β -氫化物去除於依據本發明實施例之乙烯/ α -烯烴共單體混合物之聚合反應中觀察到，且形成之結晶嵌段係高度(或實質上完全)之線性，擁有極少或無長鏈分枝。

具高結晶鏈端部之聚合物可依據本發明實施例選擇性地製造。於彈性體之應用，降低以非結晶性嵌段終結之聚合物量會降低結晶區域上之分子間稀釋作用。此結果可藉由選擇對氫或其它鏈終結劑具適當回應之鏈往復劑及催化劑而獲得。特別地，若產生高結晶性聚合物之催化劑比造成產生較低結晶性聚合物區段(諸如，經由較高共單體併納，區域性錯誤，或無規立構聚合物之形成)之聚合物更易鏈終結(諸如，藉由使用氫)，高度結晶之聚合物區段會優先位於聚合物之終端部份。不僅形成之端基係結晶，而且於終結時，形成高結晶性聚合物之催化劑位置再次可用於重

新起始聚合物形成。因此，起始形成之聚合物係另一高結晶性之聚合物區段。因此，形成之多嵌段共聚物之二端優先地係高結晶性。

用於本發明實施例之乙烯 α -烯烴異種共聚物較佳係
 5 乙烯與至少一 C_3 - C_{20} α -烯烴之異種共聚物。乙烯與 C_3 - C_{20} α -烯烴之共聚物係特別佳。異種共聚物可進一步包含 C_4 - C_{18} 二烯烴及/或烯基苯。用於與乙烯進行聚合反應之適當不飽和共單體包含，例如，乙烯不飽和單體、共軛或非共軛之二烯、聚烯、烯基苯等。此等共單體之例子包含 C_3 - C_{20}
 10 α -烯烴，諸如，丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。1-丁烯及1-辛烯係特別佳。其它適合之單體包含苯乙烯、以鹵基或烷基取代之苯乙烯、乙烯基苯并環丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯，及環烷(例如，環戊烯、環己烯，及環辛烯)。

15 雖然乙烯/ α -烯烴異種共聚物係較佳聚合物，但其它之乙烯/烯烴聚合物亦可被使用。此間使用之烯烴係指具有至少一碳-碳雙鍵之以不飽和烴為主之化合物家族。依催化劑選擇而定，任何烯烴可用於本發明實施例。較佳地，適當之烯烴係含有乙烯基不飽和之 C_3 - C_{20} 脂族及芳香族化合物，與環狀化合物，諸如，環丁烯、環戊烯、二環戊二烯，
 20 及降冰片烯，不受限地包含於5及6位置以 C_1 - C_{20} 烴基或環烴基取代之降冰片烯。亦包含者係此等烯烴之混合物，與此等烯烴與 C_4 - C_{20} 二烯烴化合物之混合物。

烯烴單體之例子不受限地包含丙烯、異丁烯、1-丁烯、

1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，及1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基環己烷、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、環戊烯、環己烯、二環戊二烯、環辛烯、C₄-C₄₀二烯，不受限地包含 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，其它C₄-C₂₀ α -烯烴等。於某些實施例， α -烯烴係丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，或其等之混合物。雖然任何含有乙烯基之烴可能可用於本發明實施例，但實際上之問題(諸如，單體可獲得性、成本，及使未反應單體輕易自形成聚合物移除之能力)於單體之分子量變太高時會變得更有問題。

此間所述之聚合反應方法係適於製造包含單偏乙烯基芳香族單體(包含苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯基、對-甲基苯乙烯基、第三丁基苯乙烯等)之烯烴聚合物。特別地，包含乙烯及苯乙烯之異種共聚物可依循此間之技術製造。選擇性地，具有改良性質之包含乙烯、苯乙烯及C₃-C₂₀ α 烯烴，選擇性地包含C₄-C₂₀二烯，之共聚物可被製造。

適合之非共軛二烯單體可為具有6至15個碳原子之直鏈、分枝或環狀之烴二烯。適合之非共軛二烯之例子不受限地包含直鏈非環狀二烯，諸如，1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，分枝鏈非環狀二烯，諸如，5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛

二烯，及二氫楊梅烯及二氫萼烯之混合異構物，單環脂環二烯，諸如，1,3-環戊二烯；1,4-環己二烯；1,5-環辛二烯，及1,5-環十二碳二烯，多環脂環稠合及橋接之環二烯，諸如，四氫茚、甲基四氫茚、二環戊二烯、二環-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、烷叉基、環烯基及環烷叉基之降冰片烯，諸如，5-甲撐基-2-降冰片烯(MNB)；5-丙烯基-2-降冰片烯、5-異丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-環戊烯基)-2-降冰片烯、5-環己叉基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯，及降冰片二烯。典型上用以製造EPDM之二烯中，特別佳之二烯係1,4-己二烯(HD)、5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)、5-偏乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-甲撐基-2-降冰片烯(MNB)，及二環戊二烯(DCPD)。特別佳之二烯係5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)，及1,4-己二烯(HD)。

一類可依據本發明實施例製造之所欲聚合物係乙烯、
 C_3-C_{20} α -烯烴(特別是丙烯)及選擇性一或多種二烯單體之彈性體異種共聚物。用於本發明實施例之較佳 α -烯烴係以化學式 $CH_2=CHR^*$ 指示，其中， R^* 係1至12個碳原子之線性或分枝之烷基。適合之 α -烯烴之例子不受限地包含丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，及1-辛烯。特別較佳之 α -烯烴係丙烯。以丙烯為主之聚合物於此項技藝一般係稱為EP或EPDM聚合物。用於製造此等聚合物(特別是多嵌段EPDM型聚合物)之適合二烯包含含有4至20個碳原子之共軛或非共軛之直鏈或分枝鏈狀、環狀，或多環狀之二烯。較佳之二烯包含1,4-戊二烯、1,4-己二烯、

5-乙叉基-2-降冰片烯、二環戊二烯、環己二烯，及5-丁叉基-2-降冰片烯。特別較佳之二烯係5-乙叉基-2-降冰片烯。

因為含有二烯之聚合物包含交替式之含有較大或較小量之二烯(包含無)及 α -烯烴(包含無)之區段或嵌段，二烯及 α -烯烴之總量可於未損失其後聚合物性質而被降低。即，因為二烯及 α -烯烴單體係優先被併納於聚合物之一型式嵌段內，而非均勻或隨機地併納於整個聚合物內，因此，可被更有效率地利用，且其後，聚合物之交聯密度可被較佳地控制。此等可交聯彈性體及固化產物具有有利性質，包含較高之抗張強度及較佳之彈性回復。

於某些實施例，以二催化劑製造之併納不同共單體量之本發明異種共聚物具有95:5至5:95之藉此形成之嵌段重量比例。彈性體聚合物所欲地具有20至90%之乙烯含量，0.1至10%之二烯含量，及10至80%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。進一步較佳地，多嵌段彈性體聚合物具有60至90%之乙烯含量，0.1至10%之二烯含量，及10至40%之 α -烯烴含量，其係以聚合物總重量為基準計。較佳之聚合物係高分子量聚合物，其具有10,000至約2,500,000，較佳係20,000至500,000，更佳係20,000至350,000之重量平均分子量(Mw)，及少於3.5，更佳係少於3.0之多分散性，及1至250之幕尼(Mooney)黏度(ML (1+4) 125°C)。更佳地，此等聚合物具有65至75%之乙烯含量，0至6%之二烯含量，及20至35%之 α -烯烴含量。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物可藉由於其聚合物結構內併

- 納至少一官能基而官能化。例示之官能基可不受限地包含
乙烯不飽和單及二官能性之羧酸、乙烯不飽和單及二官能
性羧酸酐、其鹽及其酯。此等官能基可接枝至乙烯/ α -烯烴
異種共聚物，或可與乙烯及選擇性之額外共單體共聚合形
5 成乙烯、官能性共單體及選擇性之其它共單體之異種共聚
物。用於使官能基接枝至聚乙烯上之手段係描述於，例如，
美國專利第4,762,890、4,927,888及4,950,541號案，此等專
利案之揭示內容在此被全部併入以供參考之用。一特別有
用之官能基係馬來酸酐。
- 10 存在於官能性異種共聚物內之官能基之量可改變。官
能基典型上可以至少約1.0重量%，較佳係至少約5重量%，
且更佳係至少約7重量%之量存在於共聚物型之官能化異
種共聚物。官能基典型上係以少於約40重量%，較佳係少
於約30重量%，且更佳係少於約25重量%之量存在於共聚物
15 型式之官能化異種共聚物。

其它組份

- 除異種共聚物外，組成物可包含至少一另一組份，以
改良及/或控制黏度、黏著性質、貯存期限、安定性，及成
本。另外組份之非限制性例子包含黏合劑、塑化劑(塑化油
20 或增充劑油)、蠟、抗氧化劑、紫外線安定劑、著色劑或顏
料、填料、流動助劑、偶合劑、交聯劑、表面活性劑、溶
劑，及其等之混合物。用於黏著組成物之某些組份已描述
於美國專利第5,750,623及5,143,968號案，二者在此皆被併
入以供參考之用，其所有係於改質或未改質下用於本發明

之實施例。

於某些實施例，此間揭露之組成物可包含黏合劑，或黏合樹脂，或黏合劑樹脂。黏合劑可改質組成物之性質，諸如，黏彈性質(例如，tan delta)、流變性質(例如，黏度)、黏合性(即，黏合能力)、壓敏性，及濕潤性。於某些實施例，黏合劑被用以改良組成物之黏合性。於其它實施例，黏合劑被用以降低組成物之黏度。於進一步實施例，黏合劑被用以使組成物成為壓敏性黏著劑。於特別之實施例，黏合劑被用以濕潤黏著表面及/或改良與黏著表面之黏著性。

熟習此項技藝者所知之任何黏合劑可用於此間揭露之黏著組成物。適於此間揭露之組成物之黏合劑於室溫可為固體、半固體，或液體。黏合劑之非限制性例子包含(1)天然及改質之松脂(例如，膠松脂、木松脂、妥爾油松脂、蒸餾松脂、氫化松脂、二聚合松脂，及聚合松脂)；(2)天然及改質松脂之丙三醇及季戊四醇酯(例如，淡木松脂之丙三醇酯、氫化松脂之丙三醇酯、聚合松脂之丙三醇酯、氫化松脂之季戊四醇酯，及松脂之酚醛改質之季戊四醇酯)；(3)天然萜烯之共聚物及三元共聚物(例如，苯乙烯/萜烯及 α 甲基苯乙烯/萜烯)；(4)聚萜烯樹脂及氫化聚萜烯樹脂；(5)酚醛改質之萜烯樹脂，及其氫化衍生物(例如，自於酸性介質中之二環萜烯及酚之縮合反應產生之樹脂)；(6)脂族或環脂族之烴樹脂，及其氫化衍生物(例如，自主要由烯烴及二烯烴組成之單體之聚合反應產生之樹脂)；(7)芳香族烴樹脂，及其氫化衍生物；(8)芳香族改質之脂族或環脂族烴樹脂，

及其氫化衍生物；及其等之混合物。組成物內之黏合劑量可為組成物總重量之約5至約70重量%，約10至約65重量%，或約15至約60重量%。

於其它實施例，黏合劑包含以松脂為主之黏合劑(例如， Arizona Chemical, Jacksonville, FL 之AQUATAC® 9027, AQUATAC® 4188, SYLVALITE®, SYLVATAC®及SYLVAGUM®松脂)。於其它實施例，黏合劑包含聚萜烯或萜烯樹脂(例如， Arizona Chemical, Jacksonville, FL之SYLVARES®萜烯樹脂)。於其它實施例，黏合劑包含脂族煙樹脂，諸如，自由烯烴及二烯烴組成之單體之聚合反應形成之樹脂(例如，ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex.之ESCOREZ® 1310LC, ESCOREZ® 2596)，及其氫化衍生物；脂環狀石油煙樹脂，及其氫化衍生物(例如，ExxonMobil Chemical Company 之ESCOREZ® 5300及5400系列；Eastman Chemical, Kingsport, Tenn.之EASTOTAC®樹脂)。於進一步之實施例，黏合劑係以包含芳香族化合物(例如，ExxonMobil Chemical Company.之ESCOREZ® 2596)及低軟化點樹脂(例如， Arizona Chemical, Jacksonville, FL之AQUATAC 5527)之黏合劑改質劑改質。於某些實施例，黏合劑係具有至少5個碳原子之脂族煙樹脂。於其它實施例，黏合劑具有等於或大於80°C之環與球(R&B)軟化點。環與球(R&B)軟化點可藉由ASTM E28所述方法測量，其在此被併入以供參考之用。

於某些實施例，此間揭露之組成物內之黏合劑之性能

特性係與其與乙烯/ α -烯烴異種共聚物之相容性直接相關。較佳地，具所欲黏著性質之組成物可以可與異種共聚物相容之黏合劑獲得。例如，當可相容之黏合劑以正確濃度添加至異種共聚物，所欲之黏性可被產生。雖然不可相容之黏合劑不會產生所欲黏性，但其可用以衝擊其它所欲性質。例如，組成物之性質可藉由添加具有限制性相容性之黏合劑微調，以降低黏度及/或增加黏結強度特性。

於進一步實施例，此間揭露之組成物選擇性地可包含可降低黏度及/或改良黏性之塑化劑，或塑化油，或增充劑油。熟習此項技藝者所知之任何塑化劑可用於此間揭露之黏著組成物。塑化劑之非限制性例子包含具有約350與約10,000間之平均分子量之烯烴寡聚物、低分子量聚烯烴(諸如，液體聚丁烯)、酞酸酯、礦物油(諸如，環烷烴、鏈烷烴或氫化(白)油(例如，Kaydol油))、蔬菜及動物油及其衍生物、石油衍生之油，及其等之混合物。於某些實施例，塑化劑包含聚丙烯、聚丁烯、氫化聚異戊二烯、氫化聚丁二烯、聚茈及茈及異戊二烯之共聚物等。於其它實施例，塑化劑包含一般脂肪酸之丙三酯，及其聚合反應產物。

於某些實施例，適合之不可溶塑化劑可選自包含二丙甘醇二苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯；聚乙二醇400-二-2-乙基己酸酯；2-乙基己基二苯基磷酸酯；丁基苯甲酸酯酞酸酯、二丁基酞酸酯、二辛基酞酸酯、各種取代之檸檬酸酯，及甘油酸酯之族群。適合之二丙甘醇二苯甲酸酯及季戊四醇四苯甲酸酯可購自Chicago, Ill 之Velsicol Chemical

Company之商品名個別為"Benzoflex 9-88及S-552"者。再者，適合之聚乙二醇400-二-2-乙基己酸酯可購自Chicago, Ill.之C.P. Hall Company之商品名為"Tegmer 809"。適合之2-乙基己基二苯基酞酸酯，及丁基苯甲基酞酸酯可購自St. Louis, Mo.之Monsanto Industrial Chemical Company之商品名個別為"Santicizer 141及160"者。當Benzoflex被作為黏著組成物內之塑化劑時，其可延遲尿片芯部安定化黏著劑之結晶作用，其可用以使尿片及成人尿失禁產品之較薄芯部安定化。

- 10 於進一步實施例，此間揭露之組成物選擇性地可包含蠟，其除降低成本外可降低熔融黏度。熟習此項技藝者所知之任何蠟可用於此間揭露之黏著組成物內。適合蠟之非限制性例子包含石油蠟、聚烯烴蠟(諸如，低分子量聚乙烯或聚丙烯)，合成蠟、具有約55至約110°C熔點之鏈烷烴及微
- 15 結晶蠟、Fischer-Tropsch蠟，及其等之混合物。於某些實施例，蠟係具有約400至約6,000克/莫耳之數平均分子量之低分子量聚乙烯同聚物或異種共聚物。特別地，除較高分子量之本發明聚合物作為聚合物組份外，具有此一平均分子量之本發明異種共聚物可作為蠟。若被使用，組成物內之
- 20 蠟含量可為組成物總重量之大於0至約50重量%，約10至約45重量%，或約25至約40重量%。

於進一步實施例，此間揭露之組成物選擇性地可包含抗氧化劑或安定劑。熟習此項技藝者所知之任何抗氧化劑可用於此間揭露之黏著組成物。適合抗氧化劑之非限制性

例子包含以胺為主之抗氧化劑，諸如，烷基二苯基胺、苯基- α -萘基胺、以烷基或芳烷基取代之苯基- α -萘基胺、烷基化之對-苯二胺、四甲基-二胺基二苯基胺等；及位阻酚化合物，諸如，2,6-二-第三丁基-4-甲基酚；1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯甲基)苯；四[(甲撐基(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫肉桂酸酯))甲烷(例如，IRGANOXTM 1010，係得自 Ciba Geigy, New York)；十八烷基-3,5-二-第三丁基-4-羥基肉桂酸酯(例如，IRGANOXTM 1076，其可購自 Ciba Geigy)；及其等之混合物。若被使用，組成物中之

5 抗氧化劑量可為組成物總重量之約大於0至約1重量%，約0.05至約0.75重量%，或約0.1至約0.5重量%。

於進一步實施例，此間揭露之組成物選擇性地可包含紫外線安定劑，其可避免或降低組成物受紫外線輻射而降解。熟習此項技藝者所知之任何紫外線安定劑可添加至此

15 間揭露之黏著組成物。適合之紫外線安定劑之非限制性例子包含二苯酮、苯并三唑、芳基酯、N,N'-草醯二苯胺、丙烯酸酯、甲脒、碳黑、位阻胺、鎳猝滅劑、位阻胺、酚醛抗氧化劑、金屬鹽、鋅化合物，及其等之混合物。使用時，組成物內之紫外線安定劑之量可為組成物總重量之約大於

20 0至約1重量%，約0.05至約0.75重量%，約0.1至約0.5重量%，或約0.1至約1重量%。

於進一步之實施例，此間揭露之組成物選擇性地包含著色劑或顏料。熟習此項技藝者所知之任何著色劑或顏料可用於此間揭露之黏著組成物。適合之著色劑或顏料之非

限制性例子包含無機顏料，諸如，二氧化鈦及碳黑，酞菁顏料，及其它有機顏料，諸如，IRGAZIN®，CROMOPHTAL®，MONASTRAL®，CINQUASIA®，IRGALITE®，ORASOL®，其等皆可得自 Ciba Specialty Chemicals，Tarrytown, NY。若使用，組成物內之著色劑或顏料之量可為組成物總重量之約大於0至約10重量%，約0.1至約5重量%，或約0.5至約2重量%。

於進一步實施例，此間揭露之組成物選擇性地可包含填料。熟習此項技藝者所知之任何填料可用於此間揭露之黏著組成物。適合填料之非限制性例子包含砂、滑石、白雲石、碳酸鈣、黏土、矽石、雲母、矽灰石、長石、矽酸鋁、氧化鋁、水合氧化鋁、玻璃珠材、玻璃微珠、陶瓷微球、熱塑性微球、重晶石、木屑，或其等之混合物。使用時，組成物內之填料量可為組成物總重量之約大於0至約60重量%，約1至約50重量%，或約5至約40重量%。

於配製組成物，較佳係使每一添加劑可與此間揭露之乙烯/ α -烯烴異種共聚物相容，如此，添加劑不會與乙烯/ α -烯烴異種共聚物相分離，特別是於熔融態時。一般，添加劑與乙烯/ α -烯烴異種共聚物相容性係隨其可溶性參數（諸如，Hildebrand可溶性參數）間之差異減少而增加。一些Hildebrand可溶性參數對於溶劑係表列於：Barton, A. F. M., 可溶性及其它黏結參數手冊 (*Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters*), 第2版, CRC Press, Boca Raton, FL (1991); 對於單體及代表性聚合物係於聚合物手冊

(*Polymer Handbook*), 第3版, J. Brandrup & E. H. Immergut, Eds. John Wiley, NY, 519-557頁(1989); 且對於許多可購得之聚合物係於Barton, A. F. M., *聚合物-液體交互作用參數及可溶性參數手冊* (*Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*), CRC Press, Boca Raton, FL (1990), 所有在此皆被併入以供參考之用。共聚物之Hildebrand可溶性參數可使用共聚物所含每一單體之個別Hildebrand可溶性參數之體積分率重量, 以如Barton A. F. M., *可溶性參數及其它黏結參數手冊* (*Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*), CRC Press, Boca Raton, 第12頁 (1990)中對於二共聚物所述般計算。聚合物材料之Hildebrand可溶性參數之數值亦已知如Barton第446-448頁所示般薄弱地依聚合物分子量而定。因此, 對於特定之乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有較佳分子量範圍, 且黏著強度係藉由操縱乙烯/ α -烯烴異種共聚物或作為黏合劑之添加劑之分子量而另外控制。於某些實施例, 乙烯/ α -烯烴異種共聚物及添加劑(諸如, 黏合劑、塑化劑或油, 及蠟)間之Hildebrand可溶性參數絕對差異係落於大於0至約10 MPa^{1/2}, 約0.1至約5 MPa^{1/2}, 約0.5至約4.0 MPa^{1/2}, 或約1至約3.0 MPa^{1/2}範圍內。

添加劑與乙烯/ α -烯烴異種共聚物之相容性亦可藉由濁點測量及動態機械分析而決定。濁點溫度係組份從澄清液體相至固體相冷卻時開始固化或"濁化"時之溫度。例如, 對於蠟, 濁點一般係接近蠟之熔點。一般, 濁點溫度

愈低，相容性愈大。濁點之測量係揭示於國家蒸餾器及化學公司(National Distillers and Chemical Corporation)之”黏著劑及塗料目錄”(Adhesives and Coatings Manual)(1983)，其在此被併入以供參考之用。

- 5 動態機械分析(DMA)可為鑑定添加劑與乙烯/ α -烯烴異種共聚物之相容性特性之另一技術。當添加劑(諸如，具有第一玻璃轉移溫度(Tg)之黏合劑)可與具有第二Tg之乙烯/ α -烯烴異種共聚物相容時，DMA一般係顯示一單一玻璃轉移區域，但第二Tg由於第一Tg之助益而位移至不同溫度。此指示黏合劑及乙烯/ α -烯烴異種共聚物間之緻密混合(可相溶)。於不可相容之情況，DMA可檢測黏合劑及乙烯/ α -烯烴異種共聚物之每一者之個別相轉移。

包含乙烯/ α -烯烴異種共聚物之組成物之製造

- 15 於某些實施例，此間揭露之組成物係包含乙烯/ α -烯烴異種共聚物、黏合劑，及選擇性之其它添加劑之黏著性及/或熱塑性標記組成物。乙烯/ α -烯烴異種共聚物與添加劑之摻合可藉由可造成黏著劑之組份實質上均質分佈之任何已知方法為之。組成物之成份可使用熟習此項技藝者所知之方法摻合。適合摻合方法之非限制性例子包含熔融摻合、
20 溶劑摻合等。

於某些實施例，組成物之成份係藉由Guerin等人於美國專利第4,152,189號案所述之方法熔融摻合。即，所有溶劑(若使用)係於約5托耳至約10托耳之壓力加熱至約100°C至約200°C或約150°C至約175°C之適當高溫而自成份移

除。然後，各成份以所欲比例稱重於容器內。然後，摻合物藉由使容器內容物於攪拌時加熱至約150°C至約175°C而形成。

於其它實施例，組成物之成份係使用溶劑摻合而處理。摻合物之成份係實質上可溶於所用之溶劑。

提供分散混合、分佈混合，或分散及分佈混合之組合之物理摻合裝置可用於製造均質摻合物。批式及連續式之物理性摻合方法皆可被使用。批式方法之非限制性例子包含使用BRABENDER®混合設備(例如，BRABENDER PREP CENTER®，可得自C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.)或BANBURY®內部混合及軋式研磨(可得自Farrel Company, Ansonia, Conn.)設備之方法。連續方法之非限制性例子包含單螺桿擠塑、雙螺桿擠塑、碟式擠塑、往復式單螺桿擠塑，及帶針套簡單螺桿擠塑之方法。

15 乙烯/ α -烯烴異種共聚物之含水分散液亦可用以配製各種組成物。美國專利第5,574,091號案(在此被全部併入以供參考之用)教示於安定化及乳化含量之適合表面活性劑(諸如，乙氧基化酚之硫酸鹽，例如，聚(氧-1,2-乙烷二基) α -磺基- ω (壬基苯氧基)銨鹽)存在中製造烯烴共聚物之含水分散液。此等方法亦可用以製造乙烯/ α -烯烴異種共聚物之含水分散液。另外之適合方法係揭示於美國專利第20 5,539,021號案，其在此被全部併入以供參考之用。

包含乙烯/ α -烯烴異種共聚物之組成物之應用

此間揭露之組成物可作為熱熔融黏著劑、壓敏性黏著

劑，或熱塑性標記組成物。其可用於製造需要或包含熱熔融黏著劑或壓敏性黏著劑之任何物件。適合物件之非限制性例子包含紙產品、包裝材料、層合式木板、廚房工作檯面、交通工具、膠帶、標籤、拋棄式尿片、醫院用墊材、
 5 衛生棉、手術簾、膠帶、箱子、紙盒、托盤、醫藥裝置，及繃帶。於進一步實施例，實施例，黏著組成物可用於膠帶、箱子、紙盒、托盤、醫藥裝置，及繃帶。

於某些實施例，組成物係作為熱熔融黏著劑。一些熱熔融黏著劑組成物可用於包含包裝之產業應用，特別是用
 10 於低溫用途，諸如，用於日用品或用於冰樂包裝或食品，及衛生拋棄式消耗物件，例如，尿片、女性用護墊、衛生棉等。某些其它適合之應用包含裝訂、木製品及標籤。

於其它實施例，此間所述之組成物可作為PSA。此PSA黏著組成物可用於片材產品(例如，裝飾性、反射性及圖示
 15 性)、標籤材料，及膠帶背材。基材可依所欲應用為任何適當型式之材料。於某些實施例，基材包含非機織品、紙、聚合物膜(例如，聚丙烯(例如，雙軸定向聚丙烯(BOPP))、聚乙烯、聚尿素，或聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET))，或隔離襯裡(例如，矽化襯裡)。

20 於其它實施例，組成物可用以形成膠帶。例如，PSA或熱熔融黏著組成物被塗敷於膠帶背材之至少一側。然後，黏著組成物可被交聯而進一步改良其剪切強度。任何適合之交聯方法(例如，曝置於輻射，諸如，紫外線或電子束)或交聯劑添加劑(例如，酚醛及矽烷固化劑)可被使用。

此間揭露之黏著組成物可以此項技藝所知之任何方式塗敷至所欲基材，特別是傳統上用於製造膠帶、箱子、紙盒、托盤、醫藥裝置及繃帶之方法。於其它實施例，黏著組成物可藉由塗覆頭或噴嘴且與相關設備而塗敷。除傳統
5 所欲型式外，塗覆組成物可以細微之細、點或噴灑塗覆物塗敷。

於某些實施例，黏著組成物可使用熔融擠塑技術塗敷。黏著組成物可藉由連續或批次方法塗敷。批式方法之一例子係使一部份黏著組成物置放於欲與黏著組成物黏著
10 之基材及能使黏著劑脫離之表面間而形成複合結構。連續形成方法之一例子包含使黏著組成物自加熱膜之模具拉伸出，其後使拉伸之組成物接觸移動之塑膠網材或其它適合之基材。

於其它實施例，黏著組成物可使用以溶劑為主之方法
15 塗覆。例如，以溶劑為主之黏著組成物可藉由諸如刮刀塗覆、軋式塗覆、凹版塗覆、棒式塗覆、簾式塗覆及空氣刀塗覆之方法塗覆。然後，塗覆之以溶劑為主之黏著組成物被乾燥移除溶劑。較佳地，塗覆之以溶劑為主之黏著組成物接受高溫(諸如，藉由爐而提供者)以加速乾燥。

20 於某些實施例，此間揭露之組成物係作為用於標記道路之熱塑性標記組成物。熱塑性標記組成物可為熱熔融擠塑道路標記、熱熔融噴灑道路標記、熱熔融以手塗敷之道路標記、經上色之熱熔融標記腳踏車道、模擬或訓練用道路標記、預形成之擠塑交通符號或帶材、可撓性及柔軟性

之運動/遊樂園之表面標記、船上之安全標記，或反射交通安全塗層之型式。熱塑性標記組成物之一般配製及說明係揭示於美國專利第6,552,110號案，其在此被併入以供參考之用。於特別實施例，熱塑性標記組成物包含此間揭露之

5 乙烯/ α -烯烴異種共聚物、黏合劑、填料，及選擇性之顏料。較佳地，填料係玻璃珠材或玻璃微球。

填料係以40至90重量%，較佳係50至90重量%之量提供至熱塑性標記組成物。於特別佳之實施例，填料會包含下列之混合物：0至60重量%之砂，0至100%之白雲石或滑石，

10 0至50重量%之玻璃微球，及1至20重量%之顏料。

當欲使熱塑性塗料組成物具有反射性質時，反射性無機填料可被使用。一特別較佳之反射性無機填料係玻璃微球。當反射性無機填料被使用時，典型上係以至少5重量%，較佳係至少10重量%，且更佳係至少20重量%之量提供

15 至熱塑性塗料組成物。反射性無機填料會以不多於70，較佳係不多於50重量%，且最佳係不多於40重量%之量提供至熱塑性塗料組成物。

某些無機填料典型上被使用以降低製配成本。一適合之增充填料係白雲石黏土。當使用時，白雲石填料會以熱

20 塑性塗料組成物之至少10重量%，更佳係至少20重量%，且最佳係至少30重量%之量提供。白雲石填料典型上係以熱塑性塗料組成物之不多於80重量%，更佳係不多於75重量%，且最佳係不多於70重量%之量提供。

熱塑性標記組成物係有利的，因為其可被輕易設計成

可藉由產業上使用之各種技術而塗敷。例如，現可發展一種可藉由擠塑、刮平，或噴灑技術有用地塗敷之單一組成物。

熱塑性標記組成物較佳會展現至少 1.0 N/mm^2 ，較佳係至少 1.2 N/mm^2 ，更佳係至少 1.3 N/mm^2 ，且最佳係 1.5 N/mm^2 之黏著性(依據美國專利第6,552,110號案之實施例2所示之技術測量)。美國專利第6,552,110號案在此被併入以供參考之用。

熱塑性標記組成物較佳係展現至少 70，較佳係至少 75，更佳係至少 76，且最佳係至少 78 之發光度因子(依據美國專利第6,552,110號案之實施例2所示之技術測量)。

熱塑性標記組成物進一步展現良好之低溫耐磨性。本組成物展現改良之低溫可撓性及低溫黏著性，且於高溫時展現改良之煙霧及低氣味性質。本組成物展現廣泛之可能塗敷溫度範圍，特別係 150°C 至 250°C 之溫度，使其適於藉由不同手段而應用。例如，組成物能於較低塗敷溫度(即，約 150 至 170°C 之溫度)被塗敷之能力使其適於藉由擠塑塗覆技術塗敷；而組成物能於較高塗敷溫度(即， 200°C 至 250°C 之溫度)被塗敷之能力使其適於藉由噴灑塗覆技術塗敷。本組成物較佳地耐吸塵性，且相較於缺乏均質乙烯聚合物之系統，進一步較佳地展現較少之黏度變化性。

本組成物係經由噴灑、刮平及擠塑技術有用地塗敷。此外，本組成物可以預形成之膠帶提供，其被置於表面上，且選擇性於某一應用壓力下(如，藉由滾動)以氣焰加熱而與

其接合。

熱塑性標記組成物之例示應用係於熱熔融擠塑道路標記；熱熔融噴灑道路標記；熱熔融以手塗敷之道路標記；藉由噴灑或擠塑塗敷之經上色之熱熔融標記腳踏車道；冰冷表面行駛之模擬/訓練用道路之標記；預形成之擠塑交通符號(諸如，箭號、文字等)或帶材(諸如，交通安全、資訊、裝飾等)(亦稱為預先記號，或熱熔膠帶)；可撓性及柔軟性之運動/遊樂園之表面標記(諸如，格子圖案(例如，網球場、戶外及室內運動地板等之標記)；船上、油設備等之安全標記；及具玻璃珠材或其它反射性/自行發光性顏料之用於隧道、混凝土、金屬之反射交通安全塗層。

於一較佳應用，本熱塑性標記組成物被用於壓花道路標記。壓花道路標記係藉由使標記組成物擠塑於表面上；使反射性顆粒(諸如，玻璃珠材)應用於擠塑標記；及使經擠塑之標記壓花以產生溝槽或其它肋狀物而形成。此等壓花標記係所欲的，因為其提供促進之排水性且改良夜間反射性質，特別是於下雨時。本發明之熱塑性標記組成物於壓花道路標記應用係有利的，因其提供必要程度之可撓性、黏著性及磨耗性，即使於冷溫度條件下。

下列實施例被呈現以例示本發明實施例，但非用以使本發明限制於所示之特別實施例。除非相反指示，所有份數及百分率係以重量計。所有數值係大約值。當示以數值範圍時，需瞭解所述範圍外之實施例可仍落於本發明範圍內。每一實施例所述之特別細節可於需要時解釋為本發明

之特徵。

測試方法

於下列實施例，下列分析技術被使用：

用於樣品1-4及A-C之GPC方法

- 5 裝設設定為160°C之加熱針之自動化處理液體之機械臂被用以添加足夠之以300 ppm Ionol安定化之1,2,4-三氯苯至每一乾燥之聚合物樣品，產生30毫克/毫升之最後濃度。小的玻璃攪拌棒被置入每一管內，且樣品於以250 rpm旋轉之加熱軌道搖動器上加熱至160°C持續2小時。然後，
- 10 濃縮之聚合物溶液使用自動化處理液體之機械臂及設定為160°C之加熱針稀釋至1毫克/毫升。

- Symyx Rapid GPC系統被用以決定每一樣品之分子量數據。設定為2.0毫升/分鐘流速之Gilson 350泵被用以經由呈串聯式置放且加熱至160°C之三個Plgel 10微米(μ m)混合式B 300mm x 7.5mm管柱，泵取作為移動相之以300 ppm
- 15 Ionol安定化以氬吹掃之1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000檢測器與設定為250°C之蒸發器、設定為165°C之噴霧器，及於60-80 psi (400-600 kPa)壓力設定為1.8 SLM之氮流速使用。聚合物樣品加熱至160°C，且每一樣品使用處理液體
 - 20 之機械臂及加熱針注射至250 μ l迴路內。使用二切換式迴路及重疊注射之一系列分析聚合物樣品被使用。樣品數據被收集且使用Symyx Epoch™軟體分析。峰以手工積分且分子量資訊係以對聚苯乙烯標準物校正曲線未經校正地報導。

標準 CRYSTAF 方法

分枝分佈係藉由結晶化分析分級(CRYSTAF)使用可購得 PolymerChar, Valencia, Spain 之 CRYSTAF 200 單元決定。樣品溶於160°C 之1,2,4三氯苯(0.66毫克/毫升)持續1小時，且於95°C 安定化45分鐘。以0.2°C/分鐘之冷卻速率，取樣溫度範圍係95至30°C。紅外線檢測器用於測量聚合物溶液濃度。累積之可溶性濃度係於溫度下降聚合物結晶時測量。累積分佈之分析衍化反映聚合物之短鏈分佈。

CRYSTAF峰溫度及面積係藉由包含於CRYSTAF軟體(2001.b.版, PolymerChar, Valencia, Spain)之峰分析模組鑑別。CRYSTAF峰發現慣例係以dW/dT曲線之最大值及衍化曲線之鑑別峰之任一側上之最大正彎曲間之面積而鑑別峰溫度。為計算CRYSTAF曲線，較佳之處理參數係以70°C之溫度極限及高於0.1溫度極限且低於0.3溫度極限之平滑參數。

DSC標準方法(排除樣品1-4及A-C)

差式掃描量熱術結果係使用裝設RCS冷卻附件及自動取樣器之TAI Q1000型DSC決定。50毫升/分鐘之氮吹掃氣體流被使用。樣品於壓製機內於約175°C壓成薄膜並熔融，然後，以空氣冷卻至室溫(25°C)。然後，3-10毫克之材料切成6mm直徑之碟狀物，準確地稱重，置於輕鋁鍋內(約50毫克)，然後，卷曲關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究。樣品快速加熱至180°C，且維持等溫3分鐘以移除任何先前之熱歷史。然後，樣品以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-40

°C，且於-40°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至150°C。冷卻及第二次加熱曲線被記錄。

DSC熔融峰係以相對於-30°C與熔融終結之間繪出之線性基線之熱流速(W/g)最大值測量。熔融熱係使用線性基
5 線以-30°C及熔融終結間之熔融曲線下之面積測量。

GPC方法(排除樣品1-4及A-C)

凝膠滲透色譜系統係由Polymer Laboratories PL-210型或Polymer Laboratories PL-220型儀器之任一者所組成。管柱及旋轉格室於140°C操作。三個Polymer Laboratories 10-
10 微米混合式-B管柱被使用。溶劑係1,2,4-三氯苯。樣品於50毫升之含有200ppm丁基化羥基甲苯(BHT)之溶劑內以0.1克聚合物之濃度製備。樣品藉由於160°C輕微攪拌2小時而製備。所用之注射體積係100微升，且流速係1.0毫升/分鐘。

GPC管柱組之校正係以21個窄分子量分佈之聚苯乙烯
15 標準物(分子量範圍係580至8,400,000，且係以6個"雞尾酒式"混合物配置，且個別分子量間具有至少10個分隔)實施。標準物係購自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。聚苯乙烯標準物對於等於或大於1,000,000之分子量係於50
20 毫升溶劑內以0.025克製備，且對於於1,000,000分子量係於50毫升溶劑內以0.05克製備。聚苯乙烯標準物係於80°C溶解，並溫和攪拌30分鐘。窄標準物混合物先操作，且為了減少最高分子量組份以使降解達最小。聚苯乙烯標準物之峰分子量使用下列方程式(如Williams及Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)所述)轉化成聚乙炔分子量：

$$M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$$

聚乙烯等化分子量計算係使用 Viscotek TriSEC 軟體 3.0 版實施。

壓縮變定

- 5 壓縮變定係依據 ASTM D 395 測量。樣品係藉由堆疊 3.2mm、2.0mm 及 0.25mm 厚之 25.4mm 直徑之圓碟形物至達成 12.7mm 總厚度為止而製備。碟形物自以於下列條件下以熱壓機模造之 12.7 公分 x 12.7 公分之壓模成型板材切割：於 190°C 以 0 壓力持續 3 分鐘，其後於 190°C 以 86 MPa 持續 2
- 10 分鐘，其後以 86 MPa 之冷流水冷卻壓製機內部。

密度

用於測量密度之樣品係依據 ASTM D 1928 製備。測量係使用 ASTM D792，方法 B 於 1 小時之樣品壓製內為之。

撓曲/割線模量/貯存模量

- 15 樣品使用 ASTM D 1928 壓模成型。撓曲及 2% 割線模量係依據 ASTM D-790 測量。貯存模量係依據 ASTM D 5026-01 或等化技術測量。

光學性質

- 0.4mm 厚之膜使用熱壓機 (Carver #4095-4PR1001R 型)
- 20 壓模成型。丸粒被置於聚四氟乙烯片材之間，於 55 psi (380 kPa) 於 190°C 加熱 3 分鐘，其後於 1.3 MPa 進行 3 分鐘，然後，於 2.6 MPa 進行 3 分鐘。然後，膜於壓製機內以 1.3 MPa 之流動冷水冷卻 1 分鐘。經壓模成型之膜被用於光學測量、抗張行為、回復，及應力鬆弛。

透明度係使用 ASTM D 1746 指定之 BYK Gardner Haze-gard測量。

45° 光澤係使用 ASTM D-2457 指定之 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° 測量。

- 5 內部濁度係使用以 ASTM D 1003 程序 A 為基礎之 BYK Gardner Haze-gard測量。礦物油被施用於膜表面以移除表面刮痕。

機械性質-抗張，滯後現象，撕裂

- 10 單軸張力之應力-應變行為係使用 ASTM D 1708 微抗張樣本而測量。樣品係以 Instron 於 21°C 以 500%分⁻¹拉伸。抗張強度及斷裂延伸率係以 5 樣品之平均報導。

- 15 100%及300%之滯後現象係使用 ASTM D 1708 微抗張樣品以 Instron™ 儀器自周期性載荷至 100%及300%應變而決定。樣品係於 21°C 時以 267%分鐘⁻¹載荷及卸荷 3 周期。於 300%及 80°C 之周期性實驗使用環境室進行。於 80°C 實驗，於測試前，樣品於測試溫度平衡 45 分鐘。於 21°C，300%應變之周期性實驗，第一次卸荷周期之 150%應變之收縮應力被記錄。所有實驗之回復百分率自第一次卸荷周期使用載荷回至基線時之應變計算。回復百分率係定義為：

$$\text{回復}\% = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

其中， ϵ_f 係周期性載荷取得之應變，且 ϵ_s 係第一次卸荷周期期間載荷回至基線時之應變。

應力鬆弛係使用裝設環境室之 Instron™ 儀器於 50%應

變及37°C測量12小時。計量幾何係76 mm x 25 mm x 0.4 mm。於環境室內於37°C平衡45分鐘後，樣品以333%分鐘⁻¹拉伸至50%應變。應力以時間之函數記錄12小時。12小時後之應力鬆弛百分率使用下列方程式計算：

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

5

其中， L_0 係時間為0時50%應變之載荷，且 L_{12} 係於12小時後50%應變之載荷。

抗張切口撕裂實驗係於具有0.88 g/cc或更少之密度之樣品上使用Instron™儀器進行。幾何係由76 mm x 13 mm x 10 0.4 mm之計量段組成，且於樣品長度一半處具有切入樣品內之2mm切口。樣品於21°C以508 mm分鐘⁻¹拉伸至斷裂。撕裂能量以應力-延伸曲線最高達最大載荷時之應變下之面積計算。至少3樣品之平均被報導。

TMA

15 熱機械分析(透入溫度)係於30mm直徑 x 3.3mm厚之壓模成型碟狀物(於180°C及10 MPa模造壓力進行5分鐘，然後以空氣驟冷而形成)上進行。所用儀器係TMA 7，其係Perkin-Elmer之TMA 7之品牌。於此測試，具1.5mm半徑尖部之探針(P/N N519-0416)係以1N力量施用至樣品碟形物
20 表面。溫度係以5°C/分鐘自25°C上升。探針透入距離係以溫度之函數測量。實驗於探針已透入樣品內1mm時結束。

DMA

動態機械分析(DMA)係於壓模成型之碟狀物(其係於

熱壓製機內以180°C及10MPa壓力進行5分鐘，然後，於壓製機內以90°C/分鐘之水冷卻而形成)上測量。測試係使用裝設用於扭力測試之雙懸臂樑設備之ARES控制式應變流變計(TA Instruments)進行。

- 5 1.5mm之板材被壓製並切成32 x 12mm尺寸之條材。樣品二端部夾置於間隔10mm(夾持間隔 ΔL)之裝置間，且接受-100°C至200°C之連續溫度階段(每階段係5°C)。於每一溫度，扭力模量 G' 係以10拉德/秒(rad/s)之角度頻率測量，應變振幅維持於0.1%與4%之間，以確保扭矩係足夠且測量維持於線性系統。

10 10克之起始靜態力被維持(自動張力模式)以避免於熱膨脹發生時樣品內鬆弛。因此，夾持間隔 ΔL 隨溫度而增加，特別是高於聚合物樣品之熔點或軟化點時。測試於最大溫度時或當裝置間之間隙達65mm時停止。

15 熔融指數

熔融指數，或 I_2 ，係依據ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤測量。熔融指數，或 I_{10} ，亦依據ASTM D 1238，條件190°C/10公斤測量。

ATREF

- 20 分析溫度上升洗提分級(ATREF)分析係依據美國專利第4,798,081號案及Wilde, L.; Ryle, T.R.; 10 Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; 聚乙烯及乙烯共聚物內之分枝分佈之決定, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)(其等在此被全部併入以供參考之用)所述之方法進行。欲被分析之組成物溶於三氯

苯，且於含有惰性撐體(不銹鋼丸粒)之管柱內藉由以 $0.1^{\circ}\text{C}/$ 分鐘之冷卻速率使溫度緩慢降至 20°C 而結晶。管柱係裝設紅外線檢測器。然後，ATREF色譜曲線藉由使洗提溶劑(三氯苯)之溫度以 $1.5^{\circ}\text{C}/$ 分鐘之速率從 20°C 緩慢增加至 120°C

5 使結晶之聚合物樣品自管柱洗提出而產生。

^{13}C NMR分析

樣品係藉由使約3克之四氯乙烷- d^2 /鄰二氯苯之50/50混合物添加至於10mm NMR管件內之0.4克樣品而製備。樣品係藉由使管件及其內容物加熱至 150°C 而溶解及均質

10 化。數據係使用JEOL Eclipse™ 400MHz光譜計或Varian Unity Plus™ 400MHz光譜計(相對應於 100.5 MHz 之 ^{13}C 共振頻率)收集。數據使用每一數據檔案4000個瞬變且具有6秒脈衝重複延遲而獲得。為達成用於量化分析之最小信噪比，數個數據檔案被一起添加。光譜寬度係 $25,000\text{ Hz}$ ，且

15 最小檔案尺寸係32 K數據點。樣品於 130°C 以10mm寬譜帶探針分析。共單體併納係使用Randall三單元組方法(Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. 30 Phys., C29, 201-317 (1989)，在此被全部併入以供參考之用)決定。

藉由TREF之聚合物分級

20 大尺度之TREF分級係藉由於 160°C 攪拌4小時使15-20克之聚合物溶於2公升1,2,4-三氯苯(TCB)而進行。聚合物溶液藉由 $15\text{ psig}(100\text{ kPa})$ 氮氣而迫使其至以30-40篩目($600\text{-}425\text{ }\mu\text{m}$)球狀技術品質之玻璃珠(可得自Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)及不銹

鋼，0.028”(0.7mm)直徑之切線丸粒(可得自Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)之60:40(v:v)混合物充填之3英吋x4英吋(7.6公分x12公分)鋼管柱。管柱浸漬於起始設定為160°C之熱控制油套管內。管柱先彈道式
5 冷卻至125°C，然後，以0.04°C/分鐘緩慢冷卻至20°C，且維持1小時。新的TCB係以約65毫升/分鐘引入，同時溫度係以0.167°C/分鐘增加。

來自製備TREF管柱之約2000毫升之多份洗提物收集於16個站(熱分餾物收集器)內。聚合物於每一分餾物內使用
10 旋轉式蒸發器濃縮至約50至100毫升之聚合物溶液留下為止。濃縮之溶液於添加過量甲醇、過濾及沖洗(約300-500毫升之甲醇，包含最終沖洗)前靜置隔夜。過濾步驟係於3位置真空輔助過濾站使用5.0 μ m聚四氟乙烯塗覆之濾紙(可得自Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)而實施。經過濾
15 之分餾物於60°C真空爐內乾燥隔夜，且於進一步測試前於分析秤上稱重。

熔融強度

熔融強度(MS)藉由使用裝設具約45度入口角度之2.1mm直徑之20:1模具之毛細流變計測量。樣品於190°C平衡10分鐘後，活塞以1英吋/分鐘(2.54公分/分鐘)之速度操
20 作。標準測試溫度係190°C。樣品以2.4 mm/秒²之加速度單軸向地拉伸至位於模具下100mm之一組加速夾。所需之抗張力係以夾輓之導出速度之函數而記錄。測試期間達到之最大抗張力係以熔融強度定義。於展現拉伸共振之聚合物

熔融物之情況，拉伸共振開始前之抗張力被取得作為熔融強度。熔融強度係以厘牛頓(cN)記錄。

催化劑

“隔夜”一辭被使用時係指約16-18小時之時間，“室溫”

- 5 一辭係指 20-25 °C 之溫度，且“混合烷”一辭係指可自 ExxonMobil Chemical Company 之商品名為 Isopar E® 者之可購得的 C₆₋₉ 脂族烴之混合物。於此情況，此間之化合物名稱不與其結構代表式相合，結構代表式將控制。所有金屬錯合物之合成及所有篩選實驗之製備係於乾燥氮氛圍內使用乾燥箱技術進行。使用之所有溶劑係 HPLC 等級，且於使用期乾燥。

MMAO 係指經改質之甲基鋁噁烷，可購自 Akzo-Noble Corporation 之以三異丁基鋁改質之甲基鋁噁烷。

催化劑(B1)之製備係以如下進行。

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

3,5-二-第三丁基水楊醛(3.00克)添加至10毫升之異丙基胺。溶液快速變成亮黃色。於環境溫度攪拌3小時後，揮發性物質於真空下移除，產生亮黃色結晶固體(97%產率)。

- 20 b) 製備 1,2-雙(3,5-二-第三丁基苯撐基)(1-(N-(1-甲基乙基)亞胺基)甲基)(2-醯氧基)鋇二苯甲基

於5毫升甲苯內之(1-甲基乙基)(2-羥基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(605毫克，2.2毫莫耳)之溶液緩慢添加至於50毫升甲苯內之 Zr(CH₂Ph)₄(500毫克，1.1毫莫耳)之溶液。形

成之暗黃色溶液攪拌30分鐘。溶液於減壓下移除，產生呈微紅棕色固體之所欲產物。

催化劑(B2)之製備係以如下進行。

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

2-甲基環己基胺(8.44毫升，64.0毫莫耳)溶於甲醇(90毫升)，且二-第三丁基水楊醛(10.00克，42.67毫莫耳)被添加。反應混合物攪拌3小時，然後，冷卻至-25°C持續12小時。形成之黃色固體沈澱物藉由過濾收集，且以冷甲醇(2 x 15
10 毫升)清洗，然後，於減壓下乾燥，產量係11.17克之黃色固體。¹H NMR與呈異構物混合物之所欲產物一致。

b) 製備雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鋁二苯甲基

於200毫升甲苯內之(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基
15 -3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺(7.63克，23.2毫莫耳)之溶液緩慢添加至於600毫升甲苯內之Zr(CH₂Ph)₄(5.28克，11.6毫莫耳)之溶液。形成之暗黃色溶液於25°C攪拌1小時。溶液以680毫升甲苯進一步稀釋，產生具有0.00783M濃度之溶液。

共催化劑1 四(五氟苯基)硼酸鹽之甲基二(C₁₄₋₁₈烷基)
20 銨鹽(其後稱為脂肪族伯胺硼酸鹽)之混合物，其係實質上如美國專利第5,919,9883號案之實施例2所揭示般，藉由長鏈三烷基胺(Armeen™M2HT，可得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl及Li[B(C₆F₅)₄]反應而製備。

共催化劑2 雙(三(五氟苯基)-鋁烷)-2-十一烷基咪唑烷

之混合C₁₄₋₁₈烷基二甲基鋁鹽，依據美國專利第6,395,671號案之實施例16製備。

往復劑 所用之往復劑包含二乙基鋅(DEZ, SA1)、二(異丁基)鋅(SA2)、二(正己基)鋅(SA3)、三乙基鋁(TEA, SA4)、三辛基鋁(SA5)、三乙基鎂(SA6)、異丁基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧烷)(SA7)、異丁基鋁雙(二(三甲基矽烷基)醯胺)(SA8)、正辛基鋁二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、雙(正十八烷基)異丁基鋁(SA10)、異丁基鋁雙(二(正戊基)醯胺)(SA11)、正辛基鋁雙(2,6-二-第三丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基鋁二(乙基(1-萘基)醯胺)(SA13)、乙基鋁雙(第三丁基二甲基矽氧化物)(SA14)、乙基鋁二(雙(三甲基矽烷基)醯胺)(SA15)、乙基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA16)、正辛基鋁雙(2,3,6,7-二苯并-1-氮雜環庚烷醯胺)(SA17)、正辛基鋁雙(二甲基(第三丁基)矽氧化物)(SA18)、乙基鋁(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19)，及乙基鋁(第三丁基氧化物)(SA20)。

實施例1-4，比較例A*-C*

一般之高物料通過量之平行聚合反應條件

聚合反應係使用可得自Symyx technologies, Inc.之高物料通過量之平行聚合反應反應器進行，且實質上依據美國專利第6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658，及6,316,663號案而操作。乙烯共聚合反應係於130°C且於200 psi(1.4 MPa)以依需要之乙烯且使用1.2當量之共催化劑1(以所用之總催化劑為基準計)(當MMAO存在時係1.1當量)

進行。一系列之聚合反應於含有48個呈6 x 8陣列之個別反應器單元(其係裝設預先稱重之玻璃管)之平行壓力反應器(PPR)內進行。每一反應器單元內之操作體積係600 μ m。每一單元係控制溫度及壓力，且藉由個別攪拌槳提供攪拌。

- 5 單體氣體及驟減氣體直接以管線送入PPR單元內，且藉由自動閥控制。液體試劑以機械臂藉由注射器添加至每一反應器單元，且貯存器溶劑係混合烷。添加順序係混合烷溶劑(4毫升)、乙烯、1-辛烯共單體(1毫升)、共催化劑1或共催化劑1/MMAO混合物、往復劑，及催化劑或催化劑混合物。
- 10 當共催化劑及MMAO之混合物或二催化劑之混合物被使用時，試劑係於添加至反應器前立即於小玻璃瓶內預混合。當試劑於實驗中省略時，上述添加順序其它係被維持。聚合反應進行約1-2分鐘，至預定之乙烯消耗達成為止。以CO驟減後，反應器被冷卻，且玻璃管被拆卸。管件被轉移至
- 15 離心/真空乾燥單元，且於60 $^{\circ}$ C乾燥12小時。含有乾燥聚合物之管件被稱重，且此重量與容器重量間之差產生聚合物淨產量。結果係包含於第1表。於第1表及此申請案之其它處，比較化合物係以星號(*)表示。

實施例1-4證明藉由本發明合成線性嵌段共聚物，其係

- 20 由形成極窄之MWD證實，當DEZ存在時基本上係單峰共聚物，且缺乏DEZ時係雙峰寬分子量分佈之產物(個別製備之聚合物之混合物)。由於催化劑(A1)已知併納比催化劑(B1)更多之辛烯，本發明之形成共聚物之不同嵌段或區段係可以分枝或密度為基礎而區別。

第1表

範例	催 化 劑(A1) (umol)	催 化 劑(B1) (umol)	共 催 化 劑 (umol)	MMAO (umol)	往 復 劑 (umol)	產 量 (克)	Mn	Mw/Mn	hexyls ¹
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA(8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA(80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ 每1000個碳之C₆或更高鏈之含量

² 雙峰分子量分佈

5 第1表之聚合物之進一步特性數據係參考圖式決定。更特別地，DSC及ATREF結果顯示下述：

實施例1之聚合物之DSC曲線顯示115.7℃之熔點(Tm)，且具158 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於34.5℃顯示數高峰，且具有52.9%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf
10 間之差係81.2℃。

實施例2之聚合物之DSC曲線顯示具109.7℃熔點(Tm)之峰，且具214 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於46.2℃顯示數高峰，且具有57.0%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf間之差係63.5℃。

15 實施例3之聚合物之DSC曲線顯示具120.7℃熔點(Tm)之峰，且具160 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於66.1℃顯示數高峰，且具有71.8%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf間之差係54.6℃。

實施例4之聚合物之DSC曲線顯示具104.5℃熔點(Tm)
20 之峰，且具170.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於30℃顯示數高峰，且具有18.2%之峰面積。DSC Tm與Tcrystaf間之差係74.5℃。

比較例A*之DSC曲線顯示90.0℃之熔點(Tm)，且具86.7

J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於48.5°C顯示數高峰，且具有29.4%之峰面積。此等數值皆與低密度之樹脂一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係41.8°C。

比較例B*之DSC曲線顯示129.8°C之熔點(Tm)，且具
5 237.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於82.4°C顯示數高峰，且具有83.7%之峰面積。此等數值皆與高密度之樹脂一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係47.4°C。

比較例C*之DSC曲線顯示125.3°C之熔點(Tm)，且具
143.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於81.8°C顯示
10 數高峰，且具有34.7%之峰面積，且於52.4°C具有較低結晶峰。此二峰間之間隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC Tm與Tcrystaf間之差係43.5°C。

實施例5-19，比較例D-F，連續溶液聚合反應，催化劑
A1/B2+DEZ

15 連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之電腦控制之高壓釜反應器進行。純化之混合烷溶液(Isopar™ E，可得自ExxonMobil Chemical Company)、2.70磅/小時(1.22公斤/小時)之乙烯、1-辛烯及氫(若使用)供應至裝設用於溫度控制之套管及內部熱偶之3.8公升反應器。至反應器之溶劑供料
20 藉由質流控制器測量。變速隔膜泵控制至反應器之溶劑流速及壓力。於泵排放時，側流被取得以提供用於催化劑及共催化劑1注射管線及反應器攪拌器之沖洗流。此等流動係藉由Micro-Motion質流計測量，且藉由控制閥或藉由手工調整針閥而測量。剩餘溶劑與1-辛烯、乙烯，及氫(若被使用)

混合，且供應至反應器。質流控制器被用使氫於需要時遞送至反應器。於進入反應器前，溶劑/單體溶液之溫度藉由使用熱交換器控制。此液流進入反應器底部。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑沖洗溶劑混合並引入反應器底部。反應器於500 psig(3.45 Mpa)以滿液體操作，並劇烈攪拌。產品經由反應器頂部之出口管線移除。反應器之所有出口管線係以水蒸氣示蹤且被隔絕。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起添加少量的水至出口管線且使混合物通過靜式混合物而停止。然後，產物流於脫揮發前通過熱交換器而加熱。聚合物產物藉由使用脫揮發擠塑器及水冷式粒化器擠塑而回收。方法細節及結果係包含於第2表。選擇之聚合物性質係於第3表提供。

第2表 用於製造例示聚合物之處理細節

範例	C ₈ H ₁₆ 公斤/ 小時	溶劑 公斤/ 小時	H ₂ sccm ¹	T °C	催化劑 Al ² ppm	催化劑/Al 流速 公斤/小時	催化 劑B ₂ ³ ppm	B ₂ 流速 公斤/小時	DEZ 濃度 %	DEZ流速 公斤/小時	共催化 劑濃度 ppm	共催化劑 流速 公斤/小時	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合物產 率 ⁵ 公斤/小時	轉化率 % ⁶	固體 %	Eff. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

*比較例，非本發明實施例

¹ 標準 公分³/分鐘

² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)鎂二甲基

³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯肟基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基

⁴ 反應器內之莫耳比例

⁵ 反應器內之乙烯轉化百分率

⁶ 效率，公斤聚合物/克M，M=g Hf + g Zr

⁷ 效率，公斤聚合物/克M，M=g Hf + g Zr

第3表 例示聚合物之性質

範例	密度 (克/公分 ³)	I ₂	I ₁₀	I ₀ /I ₂	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面積 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

形成之聚合物如先前實施例般以DSC及ATREF測試。

結果如下：

實施例5之聚合物之DSC曲線顯示具119.6°C熔點(T_m)之峰，且具60.0 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於47.6°C顯示數高峰，且具有59.5%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係72.0°C。

實施例6之聚合物之DSC曲線顯示具115.2°C熔點(T_m)之峰，且具60.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於44.2°C顯示數高峰，且具有62.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係71.0°C。

實施例7之聚合物之DSC曲線顯示具121.3°C熔點(T_m)之峰，且具69.1 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於49.2°C顯示數高峰，且具有29.4%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係72.1°C。

實施例8之聚合物之DSC曲線顯示具123.5°C熔點(T_m)之峰，且具67.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於80.1°C顯示數高峰，且具有12.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係43.4°C。

實施例9之聚合物之DSC曲線顯示具124.6°C熔點(T_m)之峰，且具73.5 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於80.8°C顯示數高峰，且具有16.0%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係43.8°C。

實施例10之聚合物之DSC曲線顯示具115.6°C熔點(T_m)之峰，且具60.7 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

40.9°C 顯示數高峰，且具有52.4%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係74.7°C。

實施例11之聚合物之DSC曲線顯示具113.6°C熔點(T_m)之峰，且具70.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於
5 39.6°C 顯示數高峰，且具有25.2%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係74.1°C。

實施例12之聚合物之DSC曲線顯示具113.2°C熔點(T_m)之峰，且具48.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線顯示無等於或高於30°C之峰。(用於進一步計算目的之T_{crystaf}
10 因此設定為30°C)。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係83.2°C。

實施例13之聚合物之DSC曲線顯示具114.4°C熔點(T_m)之峰，且具49.4 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於33.8°C 顯示數高峰，且具有7.7%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係84.4°C。

15 實施例14之聚合物之DSC曲線顯示具120.8°C熔點(T_m)之峰，且具127.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於72.9°C 顯示數高峰，且具有92.2%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係47.9°C。

實施例15之聚合物之DSC曲線顯示具114.3°C熔點(T_m)
20 之峰，且具36.2 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於32.3°C 顯示數高峰，且具有9.8%之峰面積。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係82.0°C。

實施例16之聚合物之DSC曲線顯示具116.6°C熔點(T_m)之峰，且具44.9 J/g之熔融熱。相對應之CRYSTAF曲線於

48.0°C 顯示數高峰，且具有 65.0% 之峰面積。DSC T_m 與 T_{crystaf} 間之差係 68.6°C。

實施例 17 之聚合物之 DSC 曲線顯示具 116.0°C 熔點 (T_m) 之峰，且具 47.0 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線於
5 43.1°C 顯示數高峰，且具有 56.8% 之峰面積。DSC T_m 與 T_{crystaf} 間之差係 72.9°C。

實施例 18 之聚合物之 DSC 曲線顯示具 120.5°C 熔點 (T_m) 之峰，且具 141.8 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線於
70.0°C 顯示數高峰，且具有 94.0% 之峰面積。DSC T_m 與
10 T_{crystaf} 間之差係 50.5°C。

實施例 19 之聚合物之 DSC 曲線顯示具 124.8°C 熔點 (T_m) 之峰，且具 174.8 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線於
79.9°C 顯示數高峰，且具有 87.9% 之峰面積。DSC T_m 與 T_{crystaf} 間之差係 45.0°C。

15 比較例 D* 之聚合物之 DSC 曲線顯示具 37.3°C 熔點 (T_m) 之峰，且具 31.6 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線顯示無等於或高於 30°C 之峰。此等數值皆係與低密度之樹脂一致。DSC T_m 與 T_{crystaf} 間之差係 7.3°C。

比較例 E* 之聚合物之 DSC 曲線顯示具 124.0°C 熔點 (T_m)
20 之峰，且具 179.3 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線於 79.3°C 顯示數高峰，且具 94.6% 峰面積。此等數值皆係與高密度之樹脂一致。DSC T_m 與 T_{crystaf} 間之差係 44.6°C。

比較例 F* 之聚合物之 DSC 曲線顯示 124.8°C 之熔點 (T_m)，且具 90.4 J/g 之熔融熱。相對應之 CRYSTAF 曲線於

77.6°C 顯示數高峰，且具有19.5%之峰面積。此二峰間之間隔係與高結晶及低結晶聚合物之存在一致。DSC T_m與T_{crystaf}間之差係47.2°C。

物理性質測試

- 5 聚合物樣品被評估諸如耐高溫性質(以TMA溫度測試證實)、丸粒黏著強度、高溫回復性、高溫壓縮變定及貯存模量比例($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)之物理性質。數種可購得之產品被包含於此測試：比較例G*係實質上線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®，可得自陶氏化學公司)，比較例H*
10 係彈性體之實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®EG8100，可得自陶氏化學公司)，比較例I係實質線性之乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®PL1840，可得自陶氏化學公司)，比較例J係氫化之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯之三嵌段共聚物(KRATON™G1652，可得自 KRATON
15 Polymers)，比較例K係熱塑性硫化物(TPV，含有分散於其內之聚烯烴摻合物之交聯彈性體)。結果係呈現於第4表。

第4表 高溫機械性質

範例	TMA-1mm 透入(°C)	丸粒黏著強度 磅/英呎 ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300%應變回復 (80°C)(%)	壓縮變定 (70°C)(%)
D*	51	-	9	失敗	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失敗	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失敗	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463(22.2)	89	失敗	100
H*	70	213(10.2)	29	失敗	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失敗	100
K*	152	-	3	-	40

於第4表，比較例F*(其係自使用催化劑A1及B1之同時聚合反應形成之二聚合物之物理摻合物)具有約70°C之1mm透入溫度，而實施例5-9具有100°C或更高之1mm透入溫度。再者，實施例10-19皆具有大於85°C之1mm透入溫度，且大部份具有大於90°C或甚至大於100°C之1mm TMA溫度。此顯示相較於物理摻合物，新穎聚合物具有於較高溫度時之較佳尺寸安定性。比較例J*(商用SEBS)具有約107°C之良好1mm TMA溫度，但其具有約100%之極差(高溫70°C)壓縮變定，且於高溫(80°C)之300%應變回復亦無法回復。因此，此例示之聚合物具有即使於某些可購得之高性能熱塑性彈性體亦不可獲得之獨特的性質組合。

相似地，第4表對於本發明聚合物係顯示6或更少之低(良好)的貯存模量比例， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，而物理摻合

物(比較例F*)具有9之貯存模量比例，相似密度之無規乙烯/辛烯共聚物(比較例G*)具有大於(89)數值等級之貯存模量比例。所欲地，聚合物之貯存模量比例係儘可能接近。此等聚合物係相對較不受溫度影響，且自此等聚合物製得之

5 製造物件可於廣溫度範圍有用地使用。此低貯存模量比例及與溫度無關之特徵於彈性體應用係特別有用，諸如，於壓敏性黏著組成物。

第4表之數據亦證明本發明聚合物擁有改良之丸粒黏著強度。特別地，實施例5具有0 Ma之丸粒黏著強度，意指

10 與顯示相當大黏著之比較例F及G相比，其於測試條件下自由流動。黏著強度係重要的，因為具有大黏著強度之聚合物之大量運送可造成產品於貯存或運送時結塊或黏結在一起，造成差的處理性質。

本發明聚合物之高溫(70°C)壓縮變定一般係良好，意指

15 一般係少於約80%，較佳係少於約70%，且特別是少於約60%。相反地，比較例F、G、H及J皆具有100%之70°C壓縮變定(最大可能值，表示無回復)。良好之高溫壓縮變定(低數值)對於諸如墊片、窗框、O-型環等之應用係特別需要。

第5表 環境溫度機械性質

範例	撓曲模量 (MPa)	抗張模量 (MPa)	抗張強度 (MPa)	斷裂率 (%)	斷裂延伸 率(%)	伸 損失(mm)	體積 損失(mm)	抗張切 口度 (ml)	21℃ 回覆(%)	21℃ 應變 100%(%)	21℃ 應變 300%(%)	之 回覆(%)	150% 應變 力(kPa)	21℃ 應變 縮(%)	之 應變 力(kPa)	50% 應變 力(kPa)
D*	12	5	-	-	1074	-	-	-	91	-	83	-	760	-	-	-
E*	895	589	-	-	1029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	824	93	-	339	78	-	65	-	400	42	-	-
5	30	24	14	951	1116	48	-	-	87	-	74	-	790	14	-	33
6	33	29	-	-	938	-	-	-	-	-	75	-	861	13	-	-
7	44	37	15	846	854	39	-	-	82	-	73	-	810	20	-	-
8	41	35	13	785	810	45	-	461	82	-	74	-	760	22	-	-
9	43	38	-	-	823	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
10	23	23	-	-	902	-	-	-	86	-	75	-	860	12	-	-
11	30	26	-	-	1090	-	-	976	89	-	66	-	510	14	-	30
12	20	17	12	961	931	-	-	1247	91	-	75	-	700	17	-	-
13	16	14	-	-	814	-	-	691	91	-	-	-	-	21	-	-
14	212	160	-	-	857	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	1573	-	-	2074	89	-	83	-	770	14	-	-
16	23	20	-	-	968	-	-	-	88	-	83	-	1040	13	-	-
17	20	18	-	-	1252	-	-	1274	13	-	83	-	920	4	-	-
18	323	239	-	-	808	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	871	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	1000	-	-	746	86	-	53	-	110	27	-	50
H*	16	15	-	-	829	-	-	569	87	-	60	-	380	23	-	-
I*	210	147	-	-	697	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	609	-	-	-	93	-	96	-	1900	25	-	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-

於51公分/分鐘時測試

2 於38℃測量12小時

第5表顯示新穎聚合物於各種比較聚合物於環境溫度時之機械性質結果。可看出本發明聚合物於依據ISO 4649測試時具有良好耐磨性，一般係顯示少於90 mm³，較佳係少於約80mm³，且特別是少於約50mm³之體積損失。於此測試，較高數值表示較高體積損失，且因而係較低耐磨性。

本發明聚合物之藉由抗張切口撕裂強度測量之撕裂強度一般係100mJ或更高，如第5表所示。本發明聚合物之撕裂強度可高達3000mJ，或甚至高達500mJ。比較聚合物一般具有不高於750mJ之撕裂強度。

第5表亦顯示本發明聚合物具有比某些比較樣品更佳之於150%應變時之回縮應力(由更高之回縮應力值證明)。比較例F、G及H具有400 kPa或更少之於150%應變時之回縮應力值，而本發明聚合物具有500 kPa(實施例11)至高達約1100 kPa(實施例17)之於150%應變時之回縮應力值。具有高於150%回縮應力值之聚合物係相當有用於彈性應用，諸如，彈性纖維及織物，特別是非機織之織物。其它應用包含尿片、衛生用品及醫療用衣物之束腰帶應用，諸如，垂懸帶及彈性帶。

第5表亦顯示，例如，比較例G相比較，本發明聚合物之應力鬆弛(於50%應變)亦被改良(更少)。較低之應力鬆弛意指聚合物於體溫時長時間維持彈性係所欲之諸如尿片及其它衣物之應用較佳地維持其彈力。

光學測試

第6表 聚合物光學性質

範例	內部濁度(%)	清晰度(%)	45° 光澤(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

第6表中報導之光學性質係以實質缺乏定向之壓模成型膜為基礎。聚合物之光學性質由於自聚合反應中使用之鏈往復劑量變化而造成之結晶尺寸變化而可於廣範圍變化。

多嵌段共聚物之萃取

實施例5、7及比較例E之聚合物之萃取研究被進行。於實驗中，聚合物樣品被稱重於多孔玻璃萃取套管內，且裝配於Kumagawa型萃取器內。具樣品之萃取器以氮氣吹掃，且500毫圓底燒瓶被注以350毫升之二乙基醚。然後，燒瓶裝配至萃取器。醚於攪拌時加熱。時間於醚開始冷凝於套管內時被記錄，且萃取於氮氣下進行24小時。此時，停止

加熱，且使溶液冷卻。留於萃取器內之任何醚回到燒瓶。燒瓶內之醚於環境溫度時於真空下蒸發，且形成之固體以氮氣吹乾。任何殘質使用己烷連續清洗而轉移至經稱重之瓶內。然後，混合之己烷清洗物以另外之氮氣吹掃而蒸發，
5 且殘質於40°C之真空下乾燥隔夜。萃取器內之任何剩餘醚以氮氣吹乾。

然後，注以350毫升己烷之第二個乾淨圓底燒瓶與萃取器連接。己烷被加熱迴流並攪拌，且於己烷第一次被注意到冷凝至套管內後於迴流維持24小時。然後，停止加熱，
10 並使燒瓶冷卻。萃取器內剩餘之任何己烷轉移回到燒瓶。己烷藉由於環境溫度時於真空下蒸發而移除，且燒瓶內剩餘之任何殘質使用連續之己烷清洗而轉移至經稱重之瓶內。燒瓶內之己烷藉由氮氣吹掃而蒸發，且殘質於40°C時真空乾燥隔夜。

15 萃取後留於套管內之聚合物樣品自套管轉移至經稱重之瓶內，且於40°C真空乾燥隔夜。結果包含於第7表。

第7表

樣品	重量(克)	醚可溶物(克)	醚可溶物(%)	C ⁸ 莫耳% ¹	己烷可溶物(克)	己烷可溶物(%) ¹	C ₈ 莫耳% ¹	殘餘C ₈ 莫耳% ¹
比較例F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
實施例5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
實施例7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ 藉由¹³C NMR決定

20 另外之聚合物實施例19 A-F，連續溶液聚合反應，催化劑A1/B2+DEZ

連續溶液聚合反應係於電腦控制之充份混合反應器內進行。純化之混合烷溶劑(IsoparTME，可得自ExxonMobil

- Chemical Company)、乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被混合且供應至27加侖之反應器。至反應器之供料藉由質流控制器測量。進入反應器前，供料流之溫度藉由使用以乙二醇冷卻之熱交換器控制。催化劑組份溶液使用泵及質流計
- 5 計量。反應器係於約550 psig壓力以滿液體進行。離開反應器時，水及添加劑注射至聚合物溶液內。水使催化劑水解，並終結聚合反應。然後，後反應器溶液於二階段脫揮發之製備中加熱。溶劑及未反應之單體於脫揮發處理期間移除。聚合物熔融物被泵取至用於水下丸粒切割之模具。
- 10 處理細節及結果係包含於第7a表。選定之聚合物性質係於第7b-7c表中提供。

第7a表 聚合反應條件

實施例	C ₂ H ₄ 磅/小時	C ₈ H ₁₆ 磅/小時	溶劑 磅/小時	H ₂ SCCM ¹	T °C	催化劑A1 ² 濃度 PPM	催化劑A1 流速 磅/小時	催化劑B2 ³ 濃度 PPM	催化劑B2 流速 磅/小時	DEZ 濃度 重量 %	DEZ 流速 磅/小時	共催化劑1 濃度 PPM	共催化劑1 流速 磅/小時	共催化劑2 濃度 PPM	共催化劑2 流速 磅/小時	聚合物內之 [ZN] ⁴ PPM	聚合速度 ⁵ 磅/小時	轉化率 ⁶ 重量 %	聚合物重量 %	EFF. ⁷
19a	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19b	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19c	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19d	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19e	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19f	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19g	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19h	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19i	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.77	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19j	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ 標準 公分³/分鐘

² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)鎂二甲基

³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-噁氧基-3,5,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基

⁴ 藉由質量平衡計算之最終產物內之ppm

⁵ 聚合器內之乙烯轉化重量百分率

⁶ 反應器內之公斤聚合物/克M，M=g Hf + g Z

⁷ 效率

第 7b 表 聚合物之物理性質

實施例	密度 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (克/莫耳)	Mn (克/莫耳)	Mw/Mn	熔融熱 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 峰面積(重量%)
19g	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19h	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-

第 7c 表 示例聚合物之平均嵌段指數¹

實施例	Zn/C_2^2	平均 BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

¹ 有關計算各種聚合物的嵌段指數之額外資訊係揭示於美國專利申請案序號第_____號案(知道時補入)，發明名稱”乙烯/α-烯烴共聚物”，2006年3月15日申請，以Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt等入之名，讓渡給Dow Global Technologies Inc.，其揭示內容在此被全部併入以供參考之用。

2. $Zn/C_2^2 * 1000 = (Zn \text{ 供料速率} * Zn \text{ 濃度} / 1000000) / (Zn \text{ 之 } Mw) / (總 \text{ 乙炔流速} * (1 - \text{分餾乙炔轉化率}) / 乙炔之 } Mw) * 1000$ 。請注意， $Zn/C_2^2 * 1000$ 中之 Zn 係指反應方法中使用之二乙基鋅(“DEZ”)中之鋅量，且 C_2^2 係指聚合反應中使用之乙炔量。

實施例20-22- 乙烯/ α -烯烴異種共聚物

連續溶液聚合反應係於電腦控制充份混合之反應器內進行。經純化之混合烷溶劑 (ISOPAR™ E，可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯，及氫(若被使用)被混合且饋至102公升之反應器。至反應器之供料藉由質流控制器測量。供料流之溫度於進入反應器前係藉由使用以乙二醇冷卻之熱交換器控制。催化劑組份溶液係使用泵及質流計計量。反應器係於約550 psig壓力時以滿液體操值。離開反應器時，水及添加劑注射於聚合物溶液內。

10 水使催化劑水解，且終結聚合反應。然後，後反應器溶液於用於二階段脫揮發作用之製備中加熱。溶劑及未反應單體於脫揮發處理期間移除。聚合物熔融物被泵取至模具以供水底丸粒切割。處理細節及結果係包含於第8表。

實施例23-26 - 乙烯/ α -烯烴異種共聚物

15 連續溶液聚合反應係於裝設內部攪拌器之電腦控制充份混合之反應器進行。經純化之混合烷溶劑 (ISOPAR™ E，可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、乙烯、1-辛烯，及氫(若使用)係供應至裝設用於控制溫度之套管及內部熱偶之5.0公升反應器。供應至反應器之溶劑係藉由質流

20 控制器測量。變速之隔膜泵控制至反應器之溶劑流速及壓力。於泵之排放處，側流被取得以提供用於催化劑及共催化劑1注射管線及反應器攪拌器之沖洗流。此等流體藉由 Micro-Motion質流計測量，且藉由控制閥或藉由人工調整針閥而控制。剩餘溶劑與1-辛烯、乙烯，及氫(若使用)混合，

且饋至反應器。質流控制器用以於需要時將氫遞送至反應器。溶劑/單體溶液之溫度於進入反應器前藉由使用熱交換器而控制。此流體進入反應器底部。催化劑組份溶液使用泵及質流計計量，且與催化劑沖洗溶劑混合並引至反應器底部內。反應器於406 psig(2.8 MPa)時係以滿液體操作，並劇烈攪拌。產物經由反應器頂部之出口管線移除。反應器之所有出口管線係以水蒸氣追蹤並隔離。聚合反應係藉由與任何安定劑或其它添加劑一起而添加小量之水至出口管線內且使混合物通過靜式反應器而停止。然後，產物流經由熱交換器加熱，且於以水冷卻前通過呈串聯式之二脫揮發器。處理細節及結果係包含於第8表。

實施例20-26之測試

標準CRYSTAF方法。分枝分佈係藉由結晶分析分級(CRYSTAF)且使用可購自PolymerChar, Valencia, Spain之CRYSTAF 200單元決定。樣品溶於160°C之1,2,4-三氯苯(0.66毫克/毫升)持續1小時，且於95°C安定45分鐘。以0.2°C/分鐘之冷卻速率，取樣溫度範圍係95至30°C。紅外線檢測器被用以測量聚合物溶液濃度。累積可溶性濃度係於溫度降低聚合物結晶時測量。累積分佈之分析衍化反映聚合物之短鏈分枝分佈。

CRYSTAF峰溫度及面積係藉由包含於CRYSTAF軟體(2001.b.版，PolymerChar, Valencia, Spain)之峰分析模組鑑別。CRYSTAF峰發現慣例係以dW/dT曲線之最大值及衍化曲線之鑑別峰之任一側上之最大正彎曲間之面積而鑑別峰

溫度。為計算CRYSTAF曲線，較佳之處理參數係以70°C之溫度極限及高於0.1溫度極限且低於0.3溫度極限之平滑參數。每一樣品之CRYSTAF峰溫度及峰面積係列示於下之第9表。

- 5 聚合物之DSC標準方法 差式掃描量熱術結果係使用裝設RCS冷卻附件及自動取樣器之TAI Q1000型DSC決定。50毫升/分鐘之氮吹掃氣體流被使用。樣品於壓製機內於約175°C壓成薄膜並熔融，然後，以空氣冷卻至室溫(25°C)。然後，樣品(~3-10毫克)切成6mm直徑之碟狀物，準確地稱重，置於輕鋁鍋內(~50毫克)，然後，卷曲關閉。樣品之熱行為以下列溫度分佈研究。樣品快速加熱至180°C，且維持等溫3分鐘以移除任何先前之熱歷史。然後，樣品以10°C/分鐘之冷卻速率冷卻至-40°C，且於-40°C維持3分鐘。然後，樣品以10°C/分鐘加熱速率加熱至150°C。冷卻及第二次加熱曲線被記錄。熔融峰(T_m)及冷卻峰(T_c)被決定。

若微囊小之熔融或冷卻峰被觀察到，此峰被註記為 T_{m2} 或 T_{c2} 。每一實施例之熔融熱， T_m 及 T_c 係列示於下之第9表。

- 20 GPC 方法 凝膠滲透色譜系統係由Polymer Laboratories PL-210型或Polymer Laboratories PL-220型儀器之任一者所組成。管柱及旋轉格室於140°C操作。三個Polymer Laboratories 10-微米混合式-B管柱被使用。溶劑係1,2,4-三氯苯。樣品於50毫升之含有200ppm丁基化羥基甲苯(BHT)之溶劑內以0.1克聚合物之濃度製備。樣品藉由於160°C輕微攪拌2小時而製備。所用之注射體積係100微升，且

流速係1.0毫升/分鐘。

GPC管柱組之校正係以21個窄分子量分佈之聚苯乙烯標準物(分子量範圍係580至8,400,000道爾頓，且係以6個“雞尾酒式”混合物配置，且個別分子量間具有至少10個分隔)實施。標準物係購自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。聚苯乙烯標準物對於等於或大於1,000,000之分子量係於50毫升溶劑內以0.025克製備，且對於少於1,000,000分子量係於50毫升溶劑內以0.05克製備。聚苯乙烯標準物係於80°C溶解，並溫和攪拌30分鐘。窄標準物混合物先操作，且為了減少最高分子量組份以使降解達最小。聚苯乙烯標準物之峰分子量使用下列方程式(如Williams及Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let., 6, 621 (1968)所述)轉化成聚乙烯分子量： $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。聚乙烯等化分子量計算係使用Viscotek TriSEC軟體3.0版實施。於第9表，重量平均分子量 M_w 、數平均分子量 M_n ，及其比例 M_w/M_n 被報導。

密度。用於測量密度之樣品係依據ASTM D 1928製備。密度測量係使用ASTM D792，方法B(其在此被併入以供參考之用)於1小時之樣品壓製內為之。每一樣品之密度係列示於下之第9表。

熔融指數。熔融指數， I_2 ，係依據ASTM D 1238，條件190°C/2.16公斤測量。熔融指數， I_{10} ，亦依據ASTM D 1238，條件190°C/10公斤測量。每一樣品之 I_2 、 I_{10} 及 I_{10}/I_2 比例係列示於下之第9表。

第 8 表. 實施例 20-26 之處理條件及結果

實施例	C ₂ H ₄ 公升/ 小時	C ₆ H ₆ 公升/ 小時	溶劑	H ₂ 公升/小.sccm ¹	溫度 °C	催化劑		A1 ² ppm	A1 流速 公升/ 小時	B2 ³ ppm	B2 流速 公升/ 小時	催化劑		DEZ 濃度, %	DEZ 流速 公升/ 小時	共催化劑 1		濃度 公升/小 時	流速 公升/小 時	共催化劑 2		濃度 公升/小 時	流速 公升/小 時	之 Zn ⁴ ppm	聚合 物 率 公升/ 小時	遠轉化率 % ⁶	固體 % Eff. ⁷
						A1 ² ppm	A1 流速 公升/ 小時					B2 ³ ppm	B2 流速 公升/ 小時			劑 1 流速 公升/小 時	劑 2 流速 公升/小 時			劑 1 濃度 ppm	劑 2 濃度 ppm						
20 ⁸	25.0	14.5	150.2	4122	120	410	0.26	200	0.12	0.0	0.00	4500	0.30	524	0.29	38.8	88.3	17.5	293								
21 ⁸	25.0	14.2	150.4	267	120	410	0.28	200	0.10	3.0	0.47	4583	0.29	524	0.22	38.4	88.4	17.4	281								
22 ⁸	15.0	15.8	49.3	5	20	78	0.33	100	0.21	0	0.79	500	0.32	60	0.75	10.3	8.3	8.0	78								
23 ⁹	2.5	4.1	22.0	2	120	150	0.097	76.6	0.036	0.532	0.2	1008	0.159	0	0	4.0	89.0	14.0	231								
24 ⁹	1.8	4.1	11.6		20	50	0.095	76.6	0.041	0.532	0.2	008	0.063			1.0	0.0	4.0	30								
25 ¹⁰	1.5	4.5	11.0	45	21	50	0.092	76.6	0.049	0	0.3	008	0.17			1.1	0.0	6.4	33								
26 ¹⁰	1.7	3.6	11.0	00	21	50	0.094	76.6	0.049	0	0.3	008	0.16			1.0	0.0	6.0	32								

¹ 標準 公分³/分鐘
² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α-苯-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)鎂二甲基
³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)醯胺基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基
⁴ 藉由質量平衡計算之最終產物內之 ppm
⁵ 聚合反應器內之乙烯轉化重量百分率
⁶ 效率, 公升聚合物/克 M, M=g Hf + g Z
⁷ 添加劑包裝物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及 100 ppm Chimmasorb 2020.
⁸ 添加劑包裝物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及 60 ppm Chimmasorb 2020.
⁹ 添加劑包裝物: 1200 ppm Irganox 1010.

第9表. 實施例 20-24 及其它比較聚合物之各種物理性質

範例	密度 (g/cm ³)	I ₂ ⁷	I ₀ ⁷	I ₀ /I ₂ ⁷	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m /T _{m2} (°C)	T _c /T _{c2} (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面積 (%)
20	0.8741	1.0	13.0	13.0	148,300	13,100	11.3	50	122	107	77	46	14
21	0.8750	4.9	33.5	6.8	81,800	41,700	2.0	49	121	97	36	84	12
22	0.8774	11.2	75.2	6.7	66,400	33,700	2.0	49	119	99	40	79	13
23	0.8667	1.2	8.2	6.8	126,200	57,100	2.2	22	116	86	30	86	6
24	0.8771	0.9	6.2	6.9	124,000	60,200	2.1	58	117	97	40	77	47
ENGAGE® 8100 ¹	0.8710	1.1	8.2	7.4	114,500	56,500	2.0	48	59	45	NM	NA	NM
ENGAGE® 8200 ²	0.8712	4.9	37.1	7.6	79,900	39,200	2.0	52	64	46	NM	NA	NM
LPE ³	0.8707	10.4	87.4	8.4	67,200	31,400	2.1	52	64/49	46	NM	NA	NM
[70% LPE & 30% 12450N] ⁴	0.8936	11.4	84.0	7.4	65,300	25,500	2.6	98	127/66	114/49	NM	NA	NM
KRATON® 1652 ⁵	0.9076	0.2	2.5	10.7	37,400	34,400	1.1	17	14	3	NM	NA	NM
VECTOR® 4211 ⁶	0.9417	3.1	23.7	7.6	53,500	49,300	1.1	ND	ND	ND	NM	NA	NM

¹ ENGAGE® 8100 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。
² ENGAGE® 8200 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。
³ LPE 係如 Lai 等人於美國專利第 5,272,236, 5,278,272, 5,665,800 及 5,783,638 號案所述之均勻分枝之實質線性聚乙烯。
⁴ 12540N 係 The Dow Chemical Company, Midland, MI 之高密度聚乙烯。
⁵ KRATON® 1652 係自 Kraton Polymers, Houston, TX 獲得之 SEBS 共聚物。
⁶ VECTOR® 4211 係 Dexco Polymers, Houston, TX 之 SIS。
⁷ 於 190 °C 測量
⁸ 此樣品係藉由於 Haake 混合器內使此二組份摻合。
NM: 未被測得
NA: 不可應用
ND: 未被檢測

抗張機械性質。單軸張力之應力-應變行為係使用 ASTM D 1708微抗張樣本而測量。樣品係以Instron於21°C以500%分⁻¹拉伸。每一樣品之抗張強度及斷裂延伸率係以5樣品之平均報導，且係列示於下列之第10表。

- 5 熱機械分析 (TMA) 透入溫度係於30mm直徑 x 3.3mm厚之壓模成型碟狀物(於180°C及10 MPa模造壓力進行5分鐘，然後以空氣驟冷而形成)上進行。所用儀器係TMA 7。於此測試，具1.5mm半徑尖部之探針(P/N N519-0416)係以1N力量施用至樣品碟形物表面。溫度係以5°C/分鐘自25
- 10 °C上升。探針透入距離係以溫度之函數測量。實驗於探針已透入樣品內1mm時結束。每一樣品之1 mm穿入溫度係列示於下列之第10表。

第10表 實施例20-26, ENGAGE® 8100, ENGAGE® 8200, KRATON® 1652, LPE³, 12450N及 VECTOR® 4211之抗張強度及熱機械性質

範例	TMA-1mm 穿入(°C)	抗張強度 (MPa)	斷裂延伸率 (%)
20	50	8	1,349
21	100	13	1,459
22	101	9	1,623
23	96	12	1,355
24	112	22	955
25	41	NM	NM
26	54	NM	NM
ENGAGE® 8100 ¹	70	15	829
ENGAGE® 8200 ²	56	6	563
LPE ³	53	12	1,277
[70% LPE & 30% 12450N ⁴] ⁷	62	15	1,097
KRATON® 1652 ⁵	107	32	609
VECTOR® 4211 ⁶	85	15	1209

¹ ENGAGE® 8100 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。

² ENGAGE® 8200 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。

³ LPE 係如 Lai 等人於美國專利第 5,272,236, 5,278,272, 5,665,800 及 5,783,638 號案所述之均勻分枝之實質上線性聚乙烯。

⁴ 12540N 係 The Dow Chemical Company, Midland, MI 之高密度聚乙烯。

⁵ KRATON® 1652 係自 Kraton Polymers, Houston, TX 獲得之 SEBS 共聚物。

⁶ VECTOR® 4211 係 Dexco Polymers, Houston, TX 之 SIS。

⁷ 此樣品係藉由於 Haake 混合器鉢內使此二組份摻合而製造。

乙烯/ α -烯烴異種共聚物 實施例27-31, 31a及31b

實施例27、29及31b係使用相似於此間實施例22所述者之方法製造。

實施例28, 30, 31及31a之處理細節

連續溶液聚合反應係於電腦控制充份混合之反應器內

進行。經純化之混合烷溶劑 (ISOPAR™ E，可得自 ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯，及氫(若使用)被混合，且饋至39加侖反應器。至反應器之供料藉由質流控制器測量。於進入反應器前，供料流之溫度係藉由

5 使用乙二醇冷卻之熱交換器控制。催化劑組份溶液係使用泵及質流計計量。反應器係以滿液體於約725 psig壓力時操作。於離開反應器時，水及添加劑被注射於聚合物溶液內。水使催化劑水解，並且終結聚合反應。然後，後反應器溶液於用於二階段脫揮發之製備中加熱。溶劑及未反應單體

10 於脫揮發處理期間移除。聚合物熔融物被泵取至模具以供水底丸粒切割。實施例27-31、31a，及31b之異種共聚物之處理細節及結果係包含於第10a表。選擇聚合物之性質係於第10b及10c表提供。

第 10a 表 實施例 27-31, 31a - 31d 之處理條件及結果.

異種共 聚物實 施例	C ₃ H ₄ 公斤/ 小時	C ₈ H ₁₆ 公斤/ 小時	溶劑 公斤/小 時	H ₂ sccm ¹	溫度 °C	催化 劑 Al ² ppm	催化劑 Al ¹ 流 速 公斤/小 時	催 化 劑 B2 ³ ppm	催化劑 B2 流 速 公 斤 / 小 時	DEZ 濃度 ppm	DEZ 流 速 公 斤 / 小 時	共催化 劑 1 濃度 ppm	共催化 劑 1 流 速 公 斤 / 小 時	共催化 劑 2 濃度 ppm	共催化 劑 2 流 速 公 斤 / 小 時	聚 合 物 內 之 Zn ppm	聚 合 物 流 速 ⁵ 公 斤 / 小 時	轉 化 率 ⁶ %	固 體 %	Eff. ⁷
27 ⁸	22.8	45.4	179.7	217	120	400	0.27	100	0.087	3.0	0.25	4500	0.23	0.094	524	194	38.1	87.5	17.4	331
28 ⁸	55.4	30.2	426.7	716	120	526	0.63	299	0.23	4.8	0.43	4786	0.79	0.49	348	228	89.7	88.6	18.5	224
29 ⁸	28.8	43.4	200.6	115	126	378	0.34	109	0.46	3.0	0.33	4500	0.45	0.31	260	250	39.2	89.9	16.2	220
				249																
30 ⁸	50.4	36.0	430.2	9	120	543	0.60	299	0.12	5.0	0.41	5140	0.62	0.12	1377	238	85.5	87.6	17.7	237
31 ⁸	54.9	32.7	420.7	547	120	526	0.72	299	0.24	4.8	0.86	4786	0.88	0.98	348	448	92.0	88.7	19.2	203
31 ⁸	55.4	33.2	426.7	600	120	555	0.94	299	0.38	5.0	1.23	4925	1.22	0.37	1377	670	91.7	88.5	18.9	143
31b ⁸	25.0	47.9	181.9	60	120	500	0.29	200	0.18	5.0	0.66	6000	0.36	0.66	518	821	40.4	88.5	18.1	221
31c ⁹	52.2	30.3	438.8	132	120	654	0.85	148	0.16	5.0	1.3	5400	0.90	1.35	399	762	85.5	91.4	17.3	147
31d ⁹	48.6	43.4	393.1	520	115	235	1.65	148	0.25	5.0	1.0	5521	0.67	0.49	860	559	90.9	88.4	20.5	213

¹ 標準 公分³/分鐘
² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)醯胺基](2-異丙基苯基)(α-萘-2-二基)(6-吡啶-2-二基)甲烷)鎂二甲基
³ 雙-(1-(2-甲基環己基)乙基)(2-醯氧基-3,5-二(第三丁基)苯基)亞胺基)鎂二甲基
⁴ 藉由質量平衡計算之最終產物內之 ppm
⁵ 聚合反應速率
⁶ 反應器內之乙烯轉化重量百分率
⁷ 效率，公斤聚合物/克 M，M=g Hf + g Z
⁸ 添加劑包裝物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及 100 ppm Chimmasorb 2020.
⁹ 添加劑包裝物: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010, 及 80 ppm Chimmasorb 2020.

第 10b 表. 實施例 27-31, 31a - 31d. 之各種物理性質

實 例	密 度 (g/cc)	I2 ¹	I10 ¹	I10/I2 ¹	M _w (克/莫耳)	M _n (克/莫耳)	M _w /M _n	熔 融 熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{crystaf} (°C)	T _m -T _{crystaf} (°C)	Crystaf 峰面積
27	0.8649	0.9	6.4	7.1	135,000	64,800	2.1	26	120	92	30	90	90
28	0.8769	1.0	6.9	6.9	127,200	58,200	2.2	57	120	97	41	79	13
29	0.8929	1.0	7.0	6.9	107,500	52,500	2.0	89	120	101	63	57	83
30	0.8665	5.0	36.0	7.3	93,200	41,100	2.3	30	122	97	30	92	93
31	0.8775	5.0	34.5	6.9	84,300	42,400	2.0	54	119	95	41	78	29
31a	0.8783	14.6	96.9	6.6	63,600	32,100	2.0	51	116	94	37	80	13
31b	0.8780	32.9	215.6	6.6	52,200	28,000	1.9	54	119	97	39	80	6
31c	0.8699	15.2	95.6	6.3	60,100	30,900	1.9	44	108/40	74	NM	NM	NM
31d	0.8701	13.9	100.2	7.2	68,400	34,800	2.0	31	117	98	NM	NM	NM

¹ 於 190 °C 測量。

第10c表. 實施例27-31, 31a-31d之抗張及熱機械性質

實 施 例	TMA, 1 mm 穿 入(°C)	抗 張 強 度 (MPa)	斷 裂 延 伸 率 (%)
27	83	12	1,305
28	107	16	1,002
29	119	26	1,063
30	68	8	1,646
31	100	13	1,313
31a	95	9	1,520
31b	88	4	1,507
31c	51	8	1,420
31d	NM	4	2,201

製造黏著組成物之一般程序

具Haake電腦控制程式之18 mm 30:1 L/D之雙螺桿
 5 Leistrit擠塑器(Micro 18 GL, 自American Leistritz Extruder Corporation, Somerville, NJ獲得)被用於配製黏著劑。螺桿設計係30:1 L/D正旋轉雙螺桿, 其具有二區段之用於剪切混合之一系列捏合塊, 在前者係前進區段, 且其後係迫使摻合物通過股材模具之加壓區段。非供料喉區域係設定為80,
 10 120, 145, 160, 及160°C。模具加熱至160°C。壓敏性黏著劑(PSA)組成物係使用經校正之K-TRON供料器(其一係用於黏合劑且另一係用於聚合物之)製造。油係於第2區域使用經校正之正置換泵注射。擠塑器之螺桿係依產生最大摻合之摻合物而定以150至200 rpm之趨動速度轉動。擠塑物於
 15 收集於以蠟紙為襯底之盤內前被吹掃約3分鐘。熱熔融黏著劑(HMA)摻合物之組份被摻合, 然後, 以單一組份經由一K-TRON供料器饋入。經摻合之供料使用高密度聚乙烯

(HDPE)多桿物連續推入擠塑機內。如前般，擠塑物於收集於盤內前被吹掃約3分鐘。

雖然此等特別模品係於微雙螺桿擠塑器上製造，但其它混合方法亦可被使用。此等包含使用Sigma刀混合器或
5 Haake鉢混合器。一般程序會使混合器預熱至約163°C (325 °F)。於某些清況，氮氣層可用於混合器。然後，添加所欲量之黏合劑及安定劑，且混合至完全熔融為止。然後，聚合物於混合時添加至所有聚合物於混合器內為止。然後，混合器被覆蓋，且內容物混合至組成物平滑且無塊狀物為
10 止。然後，油被緩慢添加並混合約15分鐘至完全平滑為止。然後，內容物排入適合之具隔離襯裡之容器內。總批式時間不應超過2小時。此係一般說明，且變化可依組成物之組份而發生。

第11表. 黏著實施例32-69及比較例 L-Z及AA-AE之組成物

15

及黏度

黏著劑樣	聚合物	黏合劑	聚合物重量%	黏合劑重量%	Kaydol 油 ⁴ 重量%	布魯克菲爾德黏度 177 °C (cP)
實施例 32	23	WINGTACK® 95 ¹	25.5%	54%	20%	69,285
實施例 33	24	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	24,745
比較例 L	ENGAGE® 8100 ⁵	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	58,687
實施例 34	20	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	134,221
實施例 35	21	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	33,593
比較例 M	ENGAGE® 8200 ⁶	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	18,266
實施例 36	22	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	10,958
比較例 N	LPE ⁷	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	6,563
比較例 O	70% LPE & 30% 12450N ⁸	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	10,158

黏著劑樣	聚合物	黏合劑	聚合物 重量%	黏合劑 重量%	Kaydol 油 I ⁴ 重量%	布魯克菲 爾德黏度 177 °C (cP)
比較例 P	KRATON®1652 ⁹	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	8,488
比較例 Q	VECTOR® 4211 ¹⁰	WINGTACK® 95	25.5%	54%	20%	5,239
實施例 37	22	EASTOTAC® H142R ²	22.5%	53%	25%	8,248
比較例 R	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	22.5%	53%	25%	7,990
比較例 S	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	22.5%	53%	25%	12,537
實施例 38	22	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	1,182
比較例 T	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	2,779
比較例 U	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	19.5%	50%	30%	3,204
實施例 39	22	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	1,896
比較例 V	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	1,005
比較例 W	70% LPE & 30% 12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	14.5%	55%	30%	3,569
實施例 40	23	EASTOTAC® H142R	15%	45%	40%	5,309
實施例 42	23	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	15,376
實施例 43	23	EASTOTAC® H142R	10%	60%	30%	3,611
實施例 44	23	EASTOTAC® H142R	26%	54%	20%	189,959
實施例 45	23	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300,000
實施例 46	23	EASTOTAC® H142R	10%	50%	40%	535
實施例 47	24	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300,000
實施例 48	24	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	35,043
比較例 X	KRATON® G-1652	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	951
比較例 Y	ENGAGE® 8100	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	34,853
實施例 49	23	WINGTACK® 95	20%	40%	40%	16,047
實施例 50	23	EASTOTAC® H142R	26%	47%	27%	106,102
實施例 51	23	EASTOTAC® H142R	20%	50%	30%	30,054
實施例 52	23	EASTOTAC® H142R	30%	40%	30%	172,151
實施例 53	23	EASTOTAC® H142R	10%	70%	20%	943
實施例 54	23	EASTOTAC® H142R	20%	70%	10%	36,592

黏著劑樣	聚合物	黏合劑	聚合物重量%	黏合劑重量%	Kaydol 油 ¹ 重量%	布魯克菲爾德黏度 177 °C (cP)
實施例 55	23	EASTOTAC® H142R	30%	70%	0%	>300,000
實施例 56	23	EASTOTAC® H142R	45%	55%	0%	>300,000
實施例 57	23	EASTOTAC® H142R	60%	40%	0%	>300,000
實施例 58	23	EASTOTAC® H142R	60%	0%	40%	>300,000
實施例 59	23	EASTOTAC® H142R	40%	0%	60 [^]	>300,000
比較例 Z	KRATON® G-1652	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	5,829
比較例 AA	ENGAGE® 8100	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	234,012
比較例 AB	62% ENGAGE® 8100 38% AFFINITY® PL1880	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	118,100
實施例 60	7	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	243,073
實施例 61	5	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	141,845
實施例 62	8	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	>300,000
實施例 63	13	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	160,903
實施例 64	16	WINGTACK® 95	30%	54.50%	15%	223,389
比較例 AC	KRATON® G-1652	ESCOREZ™ 5400 ³	30%	29.50%	40%	3,641
比較例 AD	ENGAGE® 8100	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	89,981
比較例 AE	62% ENGAGE® 8100 / 38% AFFINITY® PL1880	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	66,267
實施例 65	8	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	133,097
實施例 66	5	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	105,602
實施例 67	7	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	109,820
實施例 68	13	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	182,461
實施例 69	16	ESCOREZ™ 5400	30%	29.50%	40%	177,774

¹ WINGTACK® 95 係 GoodYear Chemical, Beaumont, TX 之黏合劑。

² EASTOTAC® H142R 係 Eastman Company, Kingsport, Tennessee 之黏合劑。

³ ESCOREZ™ 5400 係 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 之黏合劑。

⁴ Kaydol 油係 AMCO Chemical, Oakland, CA 之礦物油。

⁵ ENGAGE® 8100 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。

⁶ ENGAGE® 8200 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯烴彈性體。

⁷ LPE 係如 Lai 等人於美國專利第 5,272,236, 5,278,272, 5,665,800 及 5,783,638 號案

所述之均勻分枝之實質線性聚乙烯。

⁸ 12540N 係 The Dow Chemical Company, Midland, MI 之高密度聚乙烯。

⁹ KRATON® 1652 係得自 Kraton Polymers, Houston, TX 之 SEBS 共聚物。

¹⁰ VECTOR® 4211 係 Dexco Polymers, Houston, TX 之 SIS。

5 實施例20-24及5, 7, 8, 13, 與16及某些可購得之聚合物
如上於第11表中所示藉由添加黏合劑及Kaydol油而配製成
壓敏性黏著劑(PSA)。配製系統之形成黏度與基本聚合物相
比係低的。PSA之黏度被測量指示其輕易塗敷於基材上之
能力。配製黏著劑之較佳黏度範圍於350°F (177°C)係約500
10 至約300,000 cP, 其係藉由布魯克菲爾德黏度測量, 更佳係
約500至約150,000 cP, 且最佳係約500至約50,000 cP。特別
佳係較高流動之多嵌段樣品(即, ~10 I₂), 其產生依所用黏
合劑及油之百分率及型式而定之於350°F時約1至約11,000
cP之特別低的黏度。

15 第8圖顯示與比較例L及M相比較, 實施例32- 33之貯存
模量(G')對溫度之作圖。第9圖顯示與比較例N、P及Q相比
較, 實施例34-36之貯存模量(G')對溫度之作圖。

壓敏性黏著劑樣品之塗覆

所有壓敏性黏著劑樣品係使用預熱至177°C (350°F)之
20 黏著劑塗敷溫度之P.G. & T. CO. #1之塗敷器(可得自Paul N.
Gardner Company, Pompano Beach, FL 之不銹鋼濕膜塗敷
器)以手以熱熔融物塗覆於2密耳(50.8微米)聚酯薄膜
(Mylar film)。於使黏著劑向下托曳於聚酯薄膜前, 塗敷器
之塗覆端緣於Bunsen爐上短暫加熱以助於促進獲得儘可能
25 之平滑且無條痕之塗層。所有樣品之黏著劑塗層重量係25
gsm(克/平方公尺)。

熱熔融黏著劑樣品之塗覆

所有熱熔融黏著劑樣品係使用預熱至177°C (350°F)之黏著劑塗敷溫度之P.G. & T. CO. #1之塗敷器(可得自Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, FL之不銹鋼濕膜塗敷器)以手以熱熔融物塗覆於牛皮紙(Inland板原料)。

- 5 若組成物之黏度太高而不能產生可輕易流動之組成物時，溫度升至191°C(375°F)。此等樣品係使用二片40磅牛皮紙製備，每一者係約6 x 12英吋(152 x 305 mm)尺寸。於底片材上，於長度方向且以1英吋(25mm)間隙間隔係以平行方式黏著二1.75或2英吋(45或51 mm)寬之單側壓敏性膠帶(諸
- 10 如，遮蔽帶)之帶材。欲被測試之黏著劑樣品加熱至177°C(350°F)，且以均勻方式以細滴向下滴至膠帶帶材間形成之間隙之中央。然後，於黏著劑不當變厚前，二玻璃棒(塗敷器)，一玻璃棒係立即於膠帶上前進且於間隙之每一側上以相同膠帶帶材填隙，其後以第二玻璃棒及(於二玻璃棒之
- 15 間)第二紙片材，滑行片材之長度。此係以使第一玻璃棒將黏著劑均勻塗敷於膠帶帶材間之間隙內且第二玻璃棒將第二片材均勻緊壓於間隙頂部上及於膠帶帶材上之方式為之。需注意於使黏著劑向下托曳於牛皮紙上之前，塗敷器之塗覆端緣於Bunsen爐上短暫加熱以助於促進獲得儘可能
- 20 之平滑且無條痕之塗層。因此，單一之1英吋寬之樣品黏著劑帶材於二膠帶帶材間產生，且使紙片材接合。接合之片材交叉地切割成1英吋寬及約3英吋長之帶材，每一帶材於中央具有1 x 1英吋(25 x 25 mm)之黏著劑樣品結合。所有樣品之黏著劑塗覆物重量係25克/平方公尺。

黏著劑測試程序布魯克菲爾德黏度

熔融黏度係藉由ASTM D3236(其在此被併入以供參考
 之用)使用裝設拋棄式鋁製樣品室之布魯克菲爾德實驗室
 5 DVII+黏度計決定。一般，SC-31錠子被使用，其係適於測
 量30 to 100,000厘泊(cP)範圍之黏度。若黏度係於此範圍
 外，適於此聚合物黏度之另外的錠子需被使用。切割刀被
 用以使樣品切成小至足以置入1英吋寬，5英吋長之樣品室
 內。拋棄式管件被注以8-9克之聚合物。樣品置於樣品室
 10 內，其被插入Brookfield Thermosel內，且以彎曲尖嘴鉗鎖
 合定位。樣品室於底部具有凹口，其安裝於Brookfield
 Thermosel之底部內，以確保樣品室於錠子被插入及旋轉時
 不會轉動。樣品加熱至所欲溫度(177°C/350°F)。黏度計裝
 置被降低，且錠子浸入樣品室內。持續降低至黏度計上之
 15 托架於Thermosel上排直為止。黏度計被開啟，且設定剪切
 速率而導致40至70%範圍之扭矩讀數。讀數於每分鐘取得
 持續約15分鐘，或至數值安定為止，然後，最後之讀數被
 記錄。布魯克菲爾德黏度測試結果係列示於上述之第11表。

黏著劑組成物之固態DMA

20 壓敏性組成黏著劑之動態機械分佈(DMA)係於裝設7.9
 mm平行板之之ARES控制式應變流變計(TA instruments)上
 測量。樣品接受-70°C至200°C (每階段係3°C)之連續溫度階
 段。於每一溫度，流變性質(貯存模量G'、損失模量G''、複
 合黏度 η^* 、tan δ ，或G''/G'比例等)係以1拉德/秒之角頻率

測量。其它使用參數係30秒之浸漬時間，0.1%之起始應變，2分鐘之測試前延遲，壓縮模式之自動張力(施加固定靜式力量)，且具1 g之起始靜態力量之，5 g之自動張力敏感性(少於或等於 5×10^6 達因/公分²之樣品模量)，及自動應變(5%之最大施加應變，扭矩範圍= 150 – 1500 g-cm，應變調整= 50%)。

某些樣品可模造成板材，而其它太黏者係不能被模造。可被模造之樣品係於177°C (350°F)使用特弗隆(Teflon)片材壓製約3分鐘而形成板材。板材之所欲厚度係約2.5 mm。(若樣品不能被壓製，則小部份被直接置於底板(7.9 mm 平行板)上。模造後，5/16"沖壓機被用以使測試樣品自板材移除。樣品被載入裝設7.9 mm平行板之ARES流變計內。樣品於約室溫時置於底板上。使頂板下降至使其接觸樣品且產生50至300 g之正交力為止。良好接觸於底板及頂板上為之。溫度控制室被關閉，且樣品加熱至150°C至170°C，且於此溫度平衡約5分鐘。樣品被壓縮成2 mm厚度。腔室被打開，且過量樣品被修正。於樣品仍為熱時，間隙設定減少約0.1 mm至1.9 mm。腔室被關閉，且樣品再次平衡約3分鐘。溫度減至-70°C。於-70°C時3分鐘後，樣品被測試。DMA測試結果係列示於第下列之第12表。第12表中之數值係於所示溫度之最接近溫度增量時選取。因此，數值可於與所述數值差異1.5 °C最大值時取得。

第12表. 黏著劑之DMA測試數據

黏著劑範 例	0°C 之 G' (Pa)	25°C 之 G' (Pa)	50°C 之 G' (Pa)	75°C 之 G' (Pa)	100 °C 之 G' (Pa)	G'(0°C)/ G' (50°C)	G'(25°C)/ G' (75°C)	Tg (°C) an δ 峰
實施例 32	1.52E+06	8.27E+04	4.94E+04	3.14E+04	2.86E+03	31	3	3
實施例 33	1.73E+06	1.14E+05	4.43E+04	3.20E+04	6.60E+03	39	4	11
比較例 L	1.06E+07	1.69E+05	2.45E+04	1.55E+03	NM	433	109	8
實施例 34	8.62E+06	4.81E+05	2.03E+05	8.31E+04	3.28E+04	42	6	9
實施例 35	6.24E+06	2.70E+05	9.88E+04	6.03E+04	1.79E+04	63	4	8
比較例 M	8.86E+06	1.49E+05	1.85E+04	4.08E+02	NM	479	365	9
實施例 36	4.52E+06	1.44E+05	5.90E+04	3.95E+04	6.27E+03	77	4	9
比較例 N	4.34E+06	8.25E+04	7.36E+03	7.84E+01	NM	590	1052	9
比較例 O	1.75E+07	6.44E+05	1.41E+05	4.72E+04	3.08E+04	124	14	8
比較例 P	6.74E+05	9.66E+04	1.00E+05	7.56E+04	9.60E+03	7	1	-1
比較例 Q	8.45E+05	1.20E+04	1.10E+04	1.24E+04	4.45E+03	77	1	9
實施例 37	1.08E+07	2.37E+05	5.41E+04	3.28E+04	1.16E+03	200	7	14
比較例 R	9.09E+06	1.02E+05	5.66E+03	1.35E+02	NM	1606	758	14
比較例 S	1.90E+07	5.62E+05	8.83E+04	3.52E+04	3.38E+04	215	16	12
實施例 38	3.78E+04	7.30E+03	4.99E+03	3.62E+03	NM	8	2	12
比較例 T	3.40E+06	3.73E+04	1.55E+03	NM	NM	2188	NA	9
比較例 U	3.27E+07	1.69E+06	5.16E+05	2.46E+05	1.25E+05	63	7	8
實施例 39	2.21E+04	2.12E+03	8.99E+02	1.02E+03	NM	25	2	15
比較例 V	1.31E+06	6.94E+03	1.63E+02	3.00E+01	NM	8037	231	8
比較例 W	1.74E+07	5.34E+05	8.54E+04	3.59E+04	3.26E+04	204	15	12
實施例 40	NM	2.11E+04	1.22E+04	6.11E+03	8.40E+01	NA	3	NM
實施例 42	1.02E+05	4.54E+04	2.94E+04	1.90E+04	2.58E+02	3	2	-24
實施例 43	8.43E+03	8.68E+02	5.13E+02	2.72E+02	NM	16	3	11
實施例 44	NM	1.89E+04	1.00E+04	5.74E+03	2.14E+03	NA	3	NM
實施例 45	9.19E+05	3.16E+05	2.15E+05	1.41E+05	1.97E+04	4	2	-16
實施例 46	NM	2.51E+02	NM	NM	NM	NA	NA	NM
實施例 47	1.40E+06	3.10E+05	2.07E+05	1.35E+05	1.90E+04	7	2	-10
實施例 48	2.91E+05	9.51E+04	6.03E+04	4.01E+04	2.68E+03	5	2	-19
比較例 X	8.78E+04	4.29E+04	3.53E+04	3.78E+03	NM	2	11	-10
比較例 Y	3.34E+05	1.04E+05	1.54E+04	1.50E+03	1.00E+02	22	69	-13
實施例 49	9.44E+04	3.97E+04	2.70E+04	1.85E+04	5.21E+02	4	2	-19
實施例 50	7.48E+05	1.33E+05	8.67E+04	5.06E+04	3.11E+03	9	3	-8
實施例 51	NM	7.08E+04	3.08E+04	1.52E+04	7.04E+02	NA	5	-1
實施例 52	5.30E+05	1.75E+05	1.18E+05	7.36E+04	5.12E+03	4	2	-16
實施例 54	6.61E+05	6.37E+04	2.44E+04	2.52E+03	3.85E+02	27	25	60
實施例 55	1.77E+08	1.31E+07	9.53E+05	1.30E+05	1.93E+04	186	101	44
實施例 56	5.48E+06	8.75E+05	5.03E+05	3.26E+05	9.46E+04	11	3	-7
實施例 57	8.13E+06	1.03E+06	4.95E+05	2.95E+05	8.48E+04	16	3	-4
實施例 58	8.36E+05	5.20E+05	3.37E+05	2.34E+05	5.75E+04	2	2	42
實施例 59	5.05E+05	3.00E+05	1.91E+05	1.31E+05	1.75E+04	3	2	42
比較例 Z	7.71E+05	2.63E+04	1.96E+04	1.69E+04	4.15E+03	39	2	5
比較例 AA	9.91E+06	2.06E+05	4.31E+04	4.60E+03	5.88E+02	230	45	8
比較例 AB	2.01E+05	2.93E+05	1.06E+05	3.05E+04	4.00E+02	2	10	18
實施例 60	1.78E+07	7.99E+05	2.76E+05	1.90E+05	1.08E+05	64	4	14
實施例 61	1.67E+07	5.40E+05	2.23E+05	1.53E+05	3.78E+04	75	4	14
實施例 62	1.37E+07	2.69E+05	1.22E+05	6.57E+04	7.34E+03	112	4	11
實施例 63	1.16E+07	1.02E+06	4.49E+05	2.75E+05	1.56E+05	26	4	1

黏著劑範 例	0℃之 G' (Pa)	25℃之 G' (Pa)	50℃之 G' (Pa)	75℃之 G' (Pa)	100 ℃ 之 G' (Pa)	G'(0℃) G' (50℃)	G'(25℃) G' (75℃)	T _g (°C) an δ 峰
實施例 64	3.86E+06	4.10E+05	2.55E+05	2.06E+05	8.54E+04	15	2	1
比較例 AC	1.41E+05	1.15E+05	9.48E+04	1.27E+04	NM	1	9	-30
比較例 AD	3.51E+05	1.62E+05	2.22E+04	1.44E+03	2.81E+02	16	113	-33
比較例 AE	5.37E+05	2.73E+05	1.34E+05	3.01E+04	1.42E+02	4	9	-32
實施例 65	1.05E+06	6.24E+05	4.25E+05	2.75E+05	1.24E+05	2	2	-37
實施例 66	4.40E+05	2.77E+05	1.90E+05	1.34E+05	3.47E+03	2	2	-36
實施例 67	6.34E+05	3.99E+05	2.86E+05	1.89E+05	6.31E+04	2	2	-37
實施例 68	2.80E+05	1.49E+05	9.92E+04	5.04E+04	2.10E+03	3	3	-36
實施例 69	5.47E+05	3.67E+05	2.77E+05	1.62E+05	3.20E+04	2	2	-38

注意“NM”表示“未被測得”。

黏著組成物於各種溫度之貯存模量數據(G')及其比例，與tan delta曲線之峰或T_g係表列於第12表，其一般被作為用以描述壓敏性黏著劑之良好性之手段(D. Satas (Ed.)
5 敏性黏著劑技術手冊(*Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*), 第8章, S. G. Chu, “壓敏性黏著劑之黏彈性”(Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives), 158-203頁, Van Nostrand Reinhold (1989)。黏著劑性質係對選擇之樣品測量，且包含SAFT、對不銹鋼(SS)
10 及聚丙烯(PP)之剝離、初期黏著力，及室溫(RT)剪切。某些黏著劑樣品之貯存模量(G')係顯示於第8及9圖。

於某些實施例，黏著組成物於25°C時貯存模量G'係約1 x 10³至約1 x 10⁶ Pa，約2 x 10³至約5 x 10⁵ Pa，或約1 x 10⁴至約5 x 10⁵ Pa。

15 於其它實施例，黏著組成物於感興趣使用之一般溫度範圍(即，0至75°C)具有相對較平之G'曲線，表示G'及與G'有關之其它性質具有較小之溫度依賴性。於進一步之實施例，自此間揭露之異種共聚物製得之某些PSA(例如，實施例32-69)之G'於0至75°C之溫度範圍具有較平之G'曲線，其

係相似於自傳統之嵌段共聚物(KRATON®及VECTOR®)製得之PSA(例如, 比較例P, Q, X, Z及AC)。於特別之實施例, 貯存模量比例 $G' (25^{\circ}\text{C})/G' (75^{\circ}\text{C})$ 之範圍係約 1:1 至約 110:1, 約 1:1 至約 75:1, 約 1:1 至約 25:1, 約 1:1 至約 20:1, 約 1:1 至約 15:1, 約 1:1 至約 10:1, 約 1:1 至約 9:1, 約 1:1 至約 8:1, 約 1:1 至約 7:1, 約 1:1 至約 6:1, 約 1:1 至約 5:1, 或約 1:1 至約 4:1。

剪切黏著破壞溫度(SAFT)

每一樣品之剪切黏著破壞溫度(SAFT)係依據ASTM D 4498且以500 克重量以剪切模式測量。測試係於室溫 ($25^{\circ}\text{C}/77^{\circ}\text{F}$) 起始, 且爐溫度係以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之平均速率上升。樣品破壞時之溫度被記錄。此測量被作為組成物耐熱性之指示, 其對於運送係重要。SAFT測試結果係列示於下列之第13表。

剝離黏著破壞溫度(PAFT)

剝離黏著破壞溫度(PAFT)係依據ASTM D 4498且以100克重量以剝離模式測試。測試係於室溫 ($25^{\circ}\text{C}/77^{\circ}\text{F}$) 起始, 且溫度係以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之平均速率增加。PAFT測試結果係列示於下之第13表。

與不銹鋼及聚丙烯之180度剝離黏著性

與不銹鋼及聚丙烯測試表之180度剝離黏著性係依據壓敏性膠帶顧問委員會(Pressure Sensitive Tape Council) PSTC-1且以 $12''/\text{分鐘}$ 之剝離速率測試。

初期黏著力

初期黏著力係藉由 ASTM 6195-03 測試方法-A 之方法 (其在此被併入以供參考之用) 測試。初期黏著力測試結果係列示於下列之第 13 表。

室溫剪切

5 室溫 (RT) 時之靜態剪切係使用 1 公斤重量及改良之 ASTM-D-4498 (在此被併入以供參考之用) 測試。室溫時之靜態剪利測試結果係列示於下列之第 13 表。

第 13 表. PSA 實施例之 SAFT、與不銹鋼(SS)及聚丙烯(PP)之 180 度剝離黏著性、初期黏著力，及室溫 (RT) 剪切測試結果

PSA 範例	SAFT (°F)	SAFT (°C)	與 SS 之平均剝離黏著性(磅)	與 PP 之平均剝離黏著性(磅)	平均初期黏著力(磅)	室溫剪切(分)
實施例 32	129	54	3.2	0.2	NM	NM
實施例 33	111	44	1.6	0.4	NM	NM
比較例 L	137	58	0.4	0.1	NM	NM
實施例 34	147	64	3	3.2	NM	NM
實施例 35	147	64	0.8	0	NM	NM
比較例 M	137	58	1.4	1.1	NM	NM
實施例 36	117	47	4.1	4.2	0.9	NM
比較例 N	129	54	4.4	4.2	1.9	NM
比較例 O	115	46	3.4	4.1	0.9	NM
比較例 P	191	88	4.9	3.6	NM	NM
比較例 Q	104	40	6.6	6.5	6.3	NM
實施例 37	153	67	3.2	0.8	0	NM
比較例 R	132	56	3	2.8	0	NM
比較例 S	140	60	0.8	0.7	0	NM
實施例 38	104	40	5.8	4.1	9.5	NM
比較例 T	125	52	7	6.7	0.9	NM
比較例 U	101	38	2.4	1.8	3.9	NM
實施例 39	131	55	6.9	6.9	0.5	NM
比較例 V	116	47	6.8	5.7	2.5	NM
比較例 W	99	37	3.6	3.1	6.3	NM
比較例 Z	180	82	6.9	NM	NM	>5000
比較例 AA	153	67	0.33	NM	NM	>5000
比較例 AB	134	57	0.27	NM	NM	>5000

PSA 範例	SAFT (°F)	SAFT (°C)	與 SS 之平 均剝離黏 著性(磅)	與 PP 之 平 均 剝 離 黏 著 性(磅)	平均初 期黏著 力(磅)	室溫剪 切(分)
實施例 60	130	54	0.24	NM	NM	>5000
比較例 AC	155	68	0.2	NM	NM	>5000
比較例 AD	87	31	<0.1	NM	NM	<1
比較例 AE	81	27	<0.1	NM	NM	<1
實施例 65	89	32	<0.1	NM	NM	2

於某些實施例，黏著組成物之SAFT係大於或等於90°F，大於或等於110°F，大於或等於130°F，或大於或等於150°F。一般，具有高SAFT之黏著組成物可於高溫時使用。

於其它實施例，黏著組成物對SS之180度剝離黏著性係大於0.1磅，大於1.5磅，或大於3磅。實施例37及39顯示高SAFT及對SS之高剝離黏著性之良好組合。

於其它實施例，黏著組成物對聚丙烯(PP)之180度剝離黏著性係大於0.1磅，大於1.5磅，或大於3磅。實施例39顯示高SAFT及對SS之高剝離黏著性與對PP之高剝離黏著性之良好組合。此對PP之剝離黏著性係遠高於具些微不同組成之以KRATON®-為主之組成物(比較例P*)。

於其它實施例，黏著組成物之初期黏著力係大於0.5磅，大於1磅，或大於2磅。實施例38具有9.5磅之驚人高的初期黏著力，其係大於被測試之任何其它黏著劑實施例。

15 熱熔融黏著劑

第14表顯示實施例25-26、AFFINITY® GA 1950及AFFINITY® GA 1900之密度、布魯克菲爾德黏度、M_w、M_n、M_w/M_n比例、熔融熱、T_m、T_{m2}、T_c、T_{c2}、抗張強度，及斷裂延伸率%、測試已於先前描述。實施例26具有相似

於AFFINITY® GA 1950之密度、布魯克菲爾德黏度、 M_w 、 M_n ，及 M_w/M_n 比例。相似地，實施例25具有相似於AFFINITY® GA 1900之密度、布魯克菲爾德黏度、 M_w 、 M_n ，及 M_w/M_n 比例。AFFINITY® GA 1950及AFFINITY® GA 1900係使用單一位置催化劑製造。於密度、布魯克菲爾德黏度、 M_w 、 M_n ，或 M_w/M_n 比例具有相似值，實施例25-26顯示比相對應比較例(即，AFFINITY® GA 1950 (72°C)與AFFINITY® GA 1900 (67°C))更高之熔融溫度(110 °C)。

實施例25-26、AFFINITY® GA 1950及AFFINITY® GA 1900係藉由依據第15表所列示之組成添加黏合劑及蠟而配製成熱熔融黏著劑。形成之黏著劑(即，實施例66-67及比較例AF與AG)被測試布魯克菲爾德黏度、PAFT、SAFT，及纖維撕裂。布魯克菲爾德黏度、PAFT、SAFT已於先前描述。纖維撕裂百分率之測試係於下描述。布魯克菲爾德黏度、PAFT、SAFT，及纖維撕裂之測試結果係列示於第15表。

纖維撕裂百分率

纖維撕裂百分率係依據標準產業測試以瓦楞紙板原料進行。被測試之黏著劑樣品加熱至177°C/350°F，且塗敷於切成1 x 3英吋(25 x 76 mm)之矩形片材且具有延長度方向行進之皺紋狀凹槽之紙板原料上。黏著劑樣品係以長度方向行進以約5 mm(即，0.2英吋)寬之長條而塗敷，且可以抹刀或熱熔融塗敷器托曳。其次，第二長條於2秒內塗敷，且以適當壓力維持5秒鐘而層合。經層合之樣品於選定用於測試之溫度(即，0、35、77及140°F)調整至少24小時。對於每

一選定之溫度，層合之片材係於接近一角處固著且使用抹刀，一層合片材之一角被摺疊而形成握柄。使層合物維持儘可能接近加熱或冷卻源以維持調整條件，摺疊角以相對於每一片材長度方向軸呈約45至90度角以手儘可能快速地剝離，以撕開黏著接合。撕開纖維之百分率以25%增量(即，0%, 25%, 50%, 75% 及100%)評估(纖維撕裂或FT)。除非其它指示，FT測試於五個重複樣品重複為之，且此五次操作之平均值被記錄。

於某些實施例，熱熔融黏著組成物之PAFT係大於130°F，大於140°F，或大於150°F。於其它實施例，熱熔融黏著組成物之SAFT係大於180°F，大於190°F，或大於200°F。

於某些實施例，熱熔融黏著組成物之纖維撕裂率於77°F - 140°F時係100%。於其它實施例，熱熔融黏著組成物之纖維撕裂率於35°F時係50%或更大，且於35°F - 140°F時係100%。於進一步實施例，熱熔融黏著組成物之纖維撕裂率於0°F時係50%或更大，且於35-140°F時係100%。

實施例66於廣泛溫度範圍顯示良好之高溫PAFT及SAFT，與纖維撕裂。因此，實施例66可於廣泛溫度範圍良好地實施。

第 14 表. 實施例 25-26、AFFINITY® GA 1950 及 AFFINITY® GA 1900 之性質

樣品	密度 (g/cm ³)	177°C 之布魯克 菲爾德黏度 (cP)	M _w (克 / 莫耳)	M _n (克 / 莫耳)	M _w /M _n	熔融熱 (J/g)	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	T _{c2} (°C)	抗張強度 (MPa)	斷裂延伸率 (%)
Ex. 26	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
AFFINITY® GA 1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262
實施例 25	0.8707	7,168	19,800	8,810	2.2	14	110	92	95	10.4	1.2	72
AFFINITY® GA 1900 ²	0.8714	7,873	19,500	9,020	2.2	57	67	NA	50	30	1.7	137

NM: 未被測得

NA: 不可應用

¹ AFFINITY® GA 1950 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯煙塑性體。

² AFFINITY® GA 1900 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯煙塑性體。

第 15 表. 實施例 25-26、AFFINITY® GA 1950 及 AFFINITY® GA 1900 之熱熔融黏著劑之組成及性質

熱熔融黏 著劑範例 ⁵	聚合物	聚合物 重量%	黏合劑 ³ 重量%	蠟 (Parafint HI) 重量%	布魯克菲爾 德黏度 177°C (cP)	PAFT (°F)	PAFT (°C)	SAFT (°F)	SAFT (°C)	FT 0°F	FT 35°F	FT 77°F	FT 140°F
實施例 66	實施例 26	34.5	35	30	15,757	165	74	211	99	50	100	100	100
比較例 AF	AFFINITY® GA 1950 ¹	34.5	35	30	15,237	160	71	201	94	0	50	100	100
實施例 67	實施例 25	29.5	35	35	7,168	149	65	195	91	0	0	100	100
比較 AG	AFFINITY® GA 1900 ²	29.5	35	35	7,873	156	69	204	96	0	0	100	100

¹ AFFINITY® GA 1950 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯煙塑性體。

² AFFINITY® GA 1900 係自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 獲得之聚烯煙塑性體。

³ 黏合劑係自 Eastman Company, Kingsport, Tennessee 獲得之 EASTOTAC® HI42R。

⁴ 蠟係 PARAFINT® HI，具有 104°C 軟化點之合成蠟。

⁵ 所有樣品含有 0.5 重量%之 IRGANOX® I1010，Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY 之位受酚醚抗氧化劑。

熱熔融黏著劑(實施例68-75)

實施例22、27-31、31a及31b之異種共聚物被用於製造熱熔融黏著劑，且其用於壓敏性黏著劑(PSA)及繪圖技藝之可能性被評估。

5 首先，25/50/25(聚合物/黏合劑/油)之摻合物係以八種聚合物之每一者製備。所用之黏合劑係Eastman Chemical之具有100°C軟化點之氫化DCPD黏合劑(即，EASTOTAC® H-100R)。油係Sonneborn之白礦物油(即，Kaydol油)。此系列組成物之組成及結果可於第16表中發現。

10 配製之產物(實施例68-75)於每一情況係藉由使除聚合物以外之每樣物品於設定為177°C之強力空氣爐內之單點罐內熔融在一起而製得。一旦每一組成物之此部份熔融時，容器被轉移至設定為177°C之Glas-Col加熱罩，且以Caframo混合器攪拌。然後，聚合物被緩慢添加並混合至完
15 全均和為止。

塗覆樣品之製備

所有黏著劑樣品係以熱熔融物且使用預熱至350°F之黏著劑塗敷溫度之P.G. & T. CO. #1塗敷器，以手塗覆至2密耳之聚酯薄膜(Mylar film)上。於使黏著劑向下托曳於聚酯
20 薄膜前，塗敷器之塗覆端緣於Bunsen爐上短暫加熱以助於促進獲得儘可能之平滑且無條痕之塗層。所有樣品之黏著劑塗層重量係約25 gsm(克/平方公尺)。

抗張及延伸樣品之製備

每一產物於120 °C時熔融。使用玻璃棒填隙至20密

耳，每一材料之膜係藉由使黏著劑漿料倒至矽酮隔離紙上且使玻璃棒於黏著劑上托曳而製得。冷卻後，膜自矽酮隔離襯底移除，且於某些情況，以滑石處理以降低表面黏性。Carver壓製器及ASTM D-638-4模具被用以切割用於抗張及

5 延伸性測試之狗骨狀物。

120 °F時之流失測試

每一組成物之塗覆樣品層合至20磅，88亮度之影印紙，且置於設定為120°F之恆溫箱內二星期。二星期結束後，紙之背面以視覺檢測油漬，且以1與5間之數值指定，

10 且1係無污漬痕跡，且5係紙背面完全受污。黏著劑實施例68-75之組成物及性質係綜述於第16表。

120°F時之耐塑化劑遷移

每一組成物之塗覆樣品層合至25密耳之壓花乙烯基織物，且於120 F調節一星期。於一星期結束時，層合物自恆

15 溫箱移除，且冷卻至室溫。然後，塗覆之膜自乙烯基織物剝離，且以視覺檢測黏著劑由於塑化劑遷移而受污染之痕跡。污染一般造成黏著劑軟化，且於嚴重情況係完全喪失黏結強度。黏著劑被指定為1與5間之數值，且1係無塑化劑遷移於黏著劑內之痕跡，5係造成黏結強度完全喪失之嚴重

20 遷移。

第16表 黏著劑實施例68-75之組成物及性質

成份	實施例 68	實施例 69	實施例 70	實施例 71	實施例 72	實施例 73	實施例 74	實施例 75
聚合物實施 例 27	25%							
聚合物實施 例 28		25%						
聚合物實施 例 29			25%					
聚合物實施 例 30				25%				
聚合物實施 例 31					25%			
聚合物實施 例 22						25%		
聚合物實施 例 31a							25%	
聚合物實施 例 31b								25%
Kaydol 油	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
EASTOTAC® H-100R	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
IRGANOX® 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
測試								
350F 之黏度 (cps)	NA	97500	86000	18400	17500	8450	6880	3100
SAFT ¹ (F)	155	139	105	159	131	127	130	125
SAFT ² (F)				160	134	129	127	125
初期黏著力 ¹ (pli)	1.9	0.5	1.3	3.3	0.3	0.4	0.4	1.6
初期黏著力 ² (pli)				4.1	0.7	1.3	1.2	4
與 SS 之 180 度剝離 ¹ (pli)	4.1	2.7	0.4	6.0	4.2	4.1	3.8	6.2
與 SS 之老化 剝離 ¹ (pli)	5.08	0.44	0.6	6.05	0.92	2.9	0.57	5.9
與 SS 之 180 度剝離 ² (pli)				1.9	0.3	0.4	2.6	4.1
與 PE 之 180 度剝離 ² (1/4" 厚之 PE)				1.3	0.3	0.1	0.2	0.3
與 PP 之 180 度剝離 ² (1/4" 厚之剛性 PP)				2.8	1.7	1.9	0.7	2.7
1週後於 120F 之流失	1	4	5	1	4	4	3	3
120F 於 乙 烯 基上 3 天	2			3				

* 於 120F 使膜老化二星期後測量且於測試前平衡回至室溫。

¹ 當藉由手以熱熔融物塗覆時

² 當使用 Acumeter 桌上型槽式模具塗覆器時。

5 熱熔融黏著劑(實施例 76-80)

以聚合物篩選組成物(實施例68-75)之結果為基礎，實

施例30之聚合物被選擇作為用以研究下列作用而設計之實施例76-78之進一步黏著組成物，

i)增加黏著劑之熔，及

ii)自些微不同之供料流製造之具相同熔點之黏合劑。

5 各種黏合劑於組成物中被試驗，以瞭解於相容性是否具有任何差異。選用之黏合劑係用以產生115軟化點之EASTOTAC® H-130及H-100之摻合物，及用於較高軟化點黏合劑之ESCOREZ™ 5415。ESCOREZ™ 5400被作為些微不同之供料流黏合劑。此等組成物與高性能之高耐熱性之
10 以SBC為主之PSA(H.B. Fuller Company, St. Paul, MN 之HL-2081及HL-2053)相比較之結果係於第17表提供。

聚合物實施例31b被選用於二標準繪圖技術組成物之測試(其一係松脂酯及氫化DCPD樹脂之摻合物，且另一全部係DCPD樹脂)。用於比較目的之產業標準黏著劑(HM-948)
15 及結果亦可於第17表發現。

第17表. 黏著劑實施例76-80之組成物及性質

	實施例 76	實施例 77	實施例 78	實施例 79	實施例 80	HM-948	HL-2081	HL-2053
聚合物實施例 31	25%	25%	25%					
聚合物實施例 31b				40%	40%			
Kaydol	25%	25%	25%					
EASTOTAC® H-100F	25%			35%				
EASTOTAC® H-130F	25%							
ESCOREZ® 5400		50%						
ESCOREZ® 5415			50%					
155 石蠟				25%	25%			
SYLVALITE® RE-100L					35%			
IRGANOX® 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%			
350F 之布魯克菲爾 德黏度(cps)	20190	19760	23000	10670	10460	6625	13750	3160
SAFT ¹ (F)	171	162	175					152
SAFT ² (F)	167	155	169				200	149
初期黏著力 ¹ (pli)	4.2	6.4	6.7					6.3
初期黏著力 ² (pli)	3.2	4	4.4				3.2	6.3
與不銹鋼之 180 度 剝離 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2				6.9	6.5
與不銹鋼之老化剝 離 ¹ (pli)	5.9	5	5.7					
初期黏著力 ² (pli)	3.2	4	4.4					6.3
與不銹鋼之 180 度 剝離 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2					6.5
與不銹鋼之 180 度 剝離 ² (pli)	1.4	1.8	2.7				6.9	3.7
與 PE 之 180 度剝離 ² (pli)	1.2	1.2	1.4					2.3
與 PP 之 180 度剝離 ² (pli)	2	2.1	2.6					3.0
0°F之冷裂				Pass	Pass	Fail		
PAFT 牛皮紙/牛皮 紙 (F)				115	130	138		
SAFT 牛皮紙/牛皮 紙(F)				210	211	154		
峰應力(psi) ASTM D638-4				350	568	605		
斷裂延伸率 (%) ASTM D638-4				529	152	>1000		
一星期於 120F 之流 失測試	1	2	2					3
120F 時於乙烯基上 3 天	2	2	1.5					5

¹ 當藉由手以熱熔融物塗覆時

² 當使用 Acumeter 桌上型槽式模具塗覆器時

如上所證實，於某些實施例，增加黏合劑熔點對於初

期黏著力及SAFT具正面效果。於某些實施例，與其EASTOTAC®對兆物相比，ESCOREZ™ 5400及5415產生些微較高之初期黏著力及SAFT。於某些實施例，與具中等至高嵌段程度之聚合物相比，具較少硬區段(嵌段性)之聚合物較少流失，具有較高SAFT及較佳地老化。組成物顯示良好之老化性質。以聚合物實施例30為主之黏著組成物具有接近HL-2081(其被認為係高性能、高耐熱性之以SIS為主之PSA)且，於某些實施例，係更佳之性質。

以實施例31b之聚合物為主之此二繪圖技藝產品係可與產業標準HM-948相比擬。於某些實施例，此間提供之繪圖技藝組成物具有較優異之低溫可撓性。於某些實施例，低溫可撓性係用於製造冰箱等級之黏著劑。於某些實施例，此等聚合物發現於需要耐塑化劑性之用途(如，接合乙烯基基材)。

15 彈性附接測試程序

對於第18表中之實施例，每一黏著劑之2000克批次物係於設定為325°F之高剪切 σ 刀混合器內製備。然後，黏著劑轉移至設定為325°F之熔融器，且以Nordson螺旋噴灑系統使用美國專利第4,842,666號案所述之方法塗敷至三條Lycra線材(Decitex 940 type 151)上。與室溫平衡後，層合物被拉伸至完全延伸之95%，且固定於剛性紙板件。橡皮帶端部經由聚乙烯膜切割，且測試板置於設定為100°F之恆溫箱。於4小時後，測試板被移除，且蠕變百分率使用下列方程式計算：(起始長度減最後長度)/除以起始長度*100。此

方法更完整描述於美國專利第6,531,544號案。於第18表，
比較例AF及HL-8128(H. B. Fuller Company, St. Paul, MN)
被用於與結構黏著劑實施例81-83與相比較，且HL-1486 (H.
B. Fuller Company, St. Paul, MN)被用於與彈性附接實施例
5 84及85相比較。

以聚合物實施例27及30為主之壓敏性黏著劑係比標準
之以SBC為主之黏著劑HL-2053更能耐一星期之於120°F之
流失。當於120°F置於與25密耳乙烯基織物三天時，實施例
76-78係比標準之以SBC為主之黏著劑HL-2053更不受塑化
10 劑遷移影響。實施例76-78維持與乙烯基良好黏著性，且僅
遭受些微之黏結強度喪失。以HL-2053 SBC為主之黏著劑
喪失其所有黏結強度，且於此測試僅一天後即變得極度黏
稠。

結構黏著接合製備

15 基材及設備

Clopay DH-203 1.0 密耳壓花聚乙烯
BBA 717D 型 (16.9 gsm)紡黏非機織
Acumeter 3900 10 PG 型熔融器
Nordson CWE05-M2RCXE 型噴灑系統
Nordson 單模組.018 螺旋噴灑噴嘴
May Coating CLS-300 塗覆器層合器

每一黏著組成物之2000克樣品係於設定為325°F之 σ
刀高剪切混合器內製備。然後，產物轉移至Acumeter 3900
10 PG型熔融器，以供於聚乙烯膜及非機織織物間之螺旋噴
灑塗敷。所有黏著劑被塗敷至聚乙烯背板上，然後，使用
20 30 psi夾持壓力層合至非機織織物。網材速度係以黏著劑通
過量為基礎而調整，以於約500英呎/分鐘獲得6.2 6.2 gsm之

- 塗覆物重量。空氣流速及噴嘴高度係對每一黏著劑作調整至獲得最佳之可能20 mm寬螺旋圖案為止。然後，螺旋圖案以1-10等級分級，且10係具良好端緣控制之完美同心圖案，且1係似乎看起更像熔吹而非螺旋之極差螺旋圖案。以
- 5 SIS為主之產業標準黏著劑(HL-8128)與比較例AF為主者係與本發明樣品被包含。

螺旋噴灑接合測試

- 聚/非機織層合物使用I-Mass 滑動剝離測試器以12英吋/分鐘之剝離速率剝離開，且平均力量於20秒期間記錄。
- 10 對於每一產物，6個結構物被剝離，且6者之平均值係與標準偏差一起被記錄。起始剝離意指於室溫平衡24小時後於室溫剝離。老化剝離係使接合於室溫老化24小時，然後，於50°C持續二星期，然後，於室溫平衡24小時，然後剝離。37 °C剝離意指使接合於室溫調節24小時，然後，使結構物
- 15 置於設定為37 °C之腔室內1小時，然後，於37 °C時剝離。

第18表. 黏著劑實施例81-85之組成物及性質

	實施例 81	實施例 82	實施例 83	比較 例 AF	HL-8128	實施例 84	實施例 85	HL-1486
聚合物實施 例 30		20	5			20		
聚合物實施 例 31b	20						25	
Affinity GA-1900			55	60				
Kaydol 油	20	25				25	15	
EASTOTAC® H-100R	60	55				55	60	
EASTOTAC® H-130R			40					
ESCOREZ® 5637				40				
IRGANOX® 1010	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
布魯克菲爾 德黏度								
300 °F (cP)	4850	20000	15000	7125	3050	20000	12200	5725
325 °F (cP)		12200	9820	5100	1575	12200	7210	2850
350 °F (cP)			6700	3125	1050			1840
塗覆物重量 (gsm)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	30	30	30
圖案寬度 (mm)	20	20	20	20	20	6.4	6.4	6.4
目標黏著物 流速 (克/分 鐘)	18	18	18	18.9	18	30	30	30
實際黏著劑 流速(克/分鐘)	18.8	20.4	18.8	18.3	19.4	22	25.2	25
網材速度(英 呎/分鐘)	522	567	522	485	513	366	420	417
夾持壓力(psi)	30	30	30	30	30	30	30	30
溫度(C)	150	165	165	150	150	150	165	165
空氣壓力 (psi)	6	21	10	13	17	6	8	6
噴嘴高度 (mm)	50	50	50	35	25	25	25	25
泵 (RPM)	2.4	2.4	2.4	2.2	2.3	3.2	3.4	3.4
泵壓力(psi)	194	185	397	388	108	228	282	190
圖案分級 (1-10)	10	7	8	9	9	9	8	9
1	189	281	265	187	240			
2	165	191	280	199	205			
3	183	185	196	189	199			
4	213	183	238	230	252			
5	200	170	279	206	297			
6	193	153	409	220	188			
PE 與非機織 物之平均起 始剝離(g)	191	194	278	205	230			
1						100	59	24
2						100	48	21
3						90	60	24

	實施例 81	實施例 82	實施例 83	比較 例 AF	HL-8128	實施例 84	實施例 85	HL-1486
4						88	49	18
5						100	52	21
6						87	49	20
平均蠕變%						94	53	21
1	120	132	139	92	155			
2	122	155	402	176	130			
3	137	157	161	177	186			
4	130	149	153	168	135			
5	154	161	569	159	178			
6	128	165	457	134	190			
100F 時之 PE 對非機織物 之平均剝離 (g)	132	153	314	151	162			

如上所證實，與比較例 AF 及 HL-8128 相比，實施例 81-83 所有皆展示良好之黏度、噴灑性、圖案等級(10 係最高)，及良好之於 100°F 之平均及老化剝離，表示此等材料可為良好之結構黏著劑。實施例 83 亦顯示不可預期且良好之行為，因為剝離因於 100°F 老化而增加表示於室溫及更高溫(諸如，100°F)時皆可更有利使用。第 10 圖係顯示聚合物實施例 30 之熔融行為之 DSC 曲線。

第19表. 黏著劑實施例86-87之組成物及性質

	實施例 86	實施例 87
聚合物實施例 31c	25	
聚合物實施例 31d		25
Kaydol 油	25	25
EASTOTAC® H-100R	50	50
EASTOTAC® H-130R		
IRGANOX® 1010	0.5	0.5
於 300 F 時之布魯克菲爾德黏度(cps)	16900	15800
於 325 F (cps)	10500	9400
於 350 F (cps)	7310	6880
初期黏著力 ¹ (Pli)	2.3	2.1
與 SS 之 180 度剝離 ¹ (Pli)	2.2	4.1
與 PE 之 180 度剝離 ¹ (Pli)	0.9	1.9
與 PP 之 180 度剝離 ¹ (Pli)	2	0.2
SAFT ¹ (F)	147	156

¹ 當使用 Acumeter 桌上型槽式模具塗覆器時

第19表顯示使用具有二相同整體密度但具如第11及12圖所示之不同熔融行為之聚合物之黏著劑性質；聚合物實施例31c具有廣的熔融曲線，且於108 °C及40 °C具波峰，且聚合物實施例31d具有熔融於117 °C之較顯明的熔融行為。二樣品於配製時顯示良好黏度，表示能於300 °F – 350 °F之塗敷溫度時塗敷之能力，及良好之初期黏著力，與各種基材及SAFT之剝離。

如上所證實，本發明之實施例提供可作為熱熔融黏著劑或壓敏性黏著劑之黏著組成物。某些黏著劑可具有相對較高之SAFT溫度；其它黏著劑可具有相對較高之剝離黏著性；其它黏著劑可具有相對較良好之耐溫性。因此，黏著劑可用以製造標籤、膠帶、貼花、箱子、紙盒，或托盤、醫藥裝置、繃帶、及衛生產品等。其亦可用於裝訂用。於

某些實施例，壓敏性黏著劑可為冰箱等級之壓敏性黏著劑。

雖然本發明已關於有限數量之實施例作說明，但一實施例之特別特徵不應被歸於本發明之其它實施例。單一實施例並非本發明所有方面之代表。於某些實施例，組成物及方法可包含此間未被述及之數種化合物或步驟。於其它實施例，組成物或方法並不包含，或實質上無，此間未列舉出之任何化合物或步驟。所欲實施例之變化及改良係存在。最後，無論”約”或”大約”等用辭是否被用以描述數值，此間揭露之任何數值需被闡釋為意指大約值。所附申請專利範圍欲涵蓋落於本發明範圍內之所有此等改良及變化。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示本發明聚合物(以菱形表示)與傳統無規共聚物(以圓形表示)及齊格勒-那塔共聚物(以三角形表示)之熔點/密度關係。

第2圖顯示各種聚合物之為DSC熔融焓之函數之 Δ DSC-CRYSTAF之作圖。菱形表示無規乙烯/辛烯共聚物；矩形表示聚合物實施例1-4；三角形表示聚合物實施例5-9；且圓形表示聚合物實施例10-19。符號”X”表示聚合物例子A*-F*。

第3圖顯示密度對由本發明異種共聚物(以矩形及圓形表示)及傳統共聚物(以三角形表示，其係Dow AFFINITY®聚合物)製成之非取向膜之彈性回復之作用。矩形表示本發明之乙烯/丁烯共聚物；且圓形表示本發明之乙烯/辛烯共聚物。

第4圖係實施例5(以圓形表示)及比較例E*及F*(以符號"X"表示)之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。菱形表示傳統無規乙烯/辛烯共聚物。

- 5 第5圖係聚合物5(曲線1)及比較例F*(曲線2)之聚合物之以TREF分級之乙烯/1-辛烯共聚物分餾物之辛烯含量對此分餾物之TREF洗提溫度之作圖。矩形表示例子F*，且三角形表示實施例5。

- 10 第6圖係比較之乙烯/1-辛烯共聚物(曲線2)及丙烯/乙烯-共聚物(曲線3)及以不同量之鏈往復劑製得之本發明之二
 10 乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲線1)之為溫度之函數之貯存模
 量之對數之作圖。

- 15 第7圖顯示某些本發明聚合物(以菱形表示)與某些已知
 15 聚合物比較時之TMA(1mm)對撓曲模量之作圖。三角形表
 示各種Dow VERSIFY®聚合物；圓形表示各種無規乙烯/苯
 15 乙烯共聚物；且矩形表示各種Dow AFFINITY®聚合物。

第8圖顯示與比較例L(以實心菱形表示)及M(以"X"符號表示)相比較，實施例32(以圓形表示)及33(以空心矩形表示)之貯存模量(G')對溫度之作圖。

- 20 第9圖顯示與比較例N(以實心圓形表示)、P(以實心矩形表示)及Q(以實心菱形表示)相比較，實施例34(以空心圓形表示)、35(以空心矩形表示)及36(以空心菱形表示)之貯存
 20 模量(G')對溫度之作圖。

第10圖顯示聚合物實施例之DSC第二加熱曲線。

第11圖顯示聚合物實施例31c之DSC第二加熱曲線。

第12圖顯示聚合物實施例31d之DSC第二加熱曲線。

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包含：

(i)至少一乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物：

5 (a)具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，至少一熔融(T_m ， $^{\circ}\text{C}$)及密度(d ，克/立方公分)，其中； T_m 及 d 之數值係對應於下列關係式：

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

10 (b)具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(ΔH ，J/g)及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量(ΔT ， $^{\circ}\text{C}$)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，

15 對於 ΔH 大於130 J/g時係 $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$ ，

其中，該CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，且若少於5%之該聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則該CRYSTAF溫度係 30°C ；或

20 (c)特徵在於以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(Re ，%)，且具有一密度(d ，克/立方公分)，其中，當該乙烯/ α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時， Re 及 d 之數值滿足下列關係式：

$$Re > 1481 - 1629(d) ; \text{ 或}$$

(d)具有於使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分餾物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有該乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)；或

(e)具有25°C時之貯存模量， $G'(25^\circ\text{C})$ ，及100°C時之貯存模量， $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1；及

(ii)至少一黏合劑。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，及至少一熔融(T_m ，°C)及密度(d ，克/立方公分)，其中， T_m 及 d 之數值係對應於下列關係式：

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

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約1.7至約3.5之 M_w/M_n ，且特徵在於一熔融熱(ΔH ，J/g)及一以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰間之溫度差而定義之 Δ 量(ΔT ，°C)，其中， ΔT 與 ΔH 之數值具有下列關係式：

對於 ΔH 大於0且最高達130 J/g時係 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，

對於 ΔH 大於130 J/g時係 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ，

其中，該CRYSTAF峰係使用至少5%之累積聚合物決定，
且若少於5%之該聚合物具有可鑑別之CRYSTAF峰，則該
CRYSTAF溫度係30°C。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴
異種共聚物特徵在於以該乙烯/ α -烯烴異種共聚物之壓
模成型膜測量之於300%應變及1周期之彈性回復(Re，
%)，且具有一密度(d，克/立方公分)，其中，當該乙烯/
 α -烯烴異種共聚物實質上無交聯相時，Re及d之數值滿
足下列關係式：

$$Re > 1481 - 1629(d)。$$

5. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中，Re及d之數值滿
足下列關係式：

$$Re > 1491 - 1629(d)。$$

6. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中，Re及d之數值滿
足下列關係式：

$$Re > 1501 - 1629(d)。$$

7. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中，Re及d之數值滿
足下列關係式：

$$Re > 1511 - 1629(d)。$$

8. 一種組成物，包含：

(i)至少一乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其中，該乙烯/ α -
烯烴異種共聚物具有：

(a)於使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之分子
分餾物，特徵在於該分餾物具有至少0.5且最高達約1之

嵌段指數，或

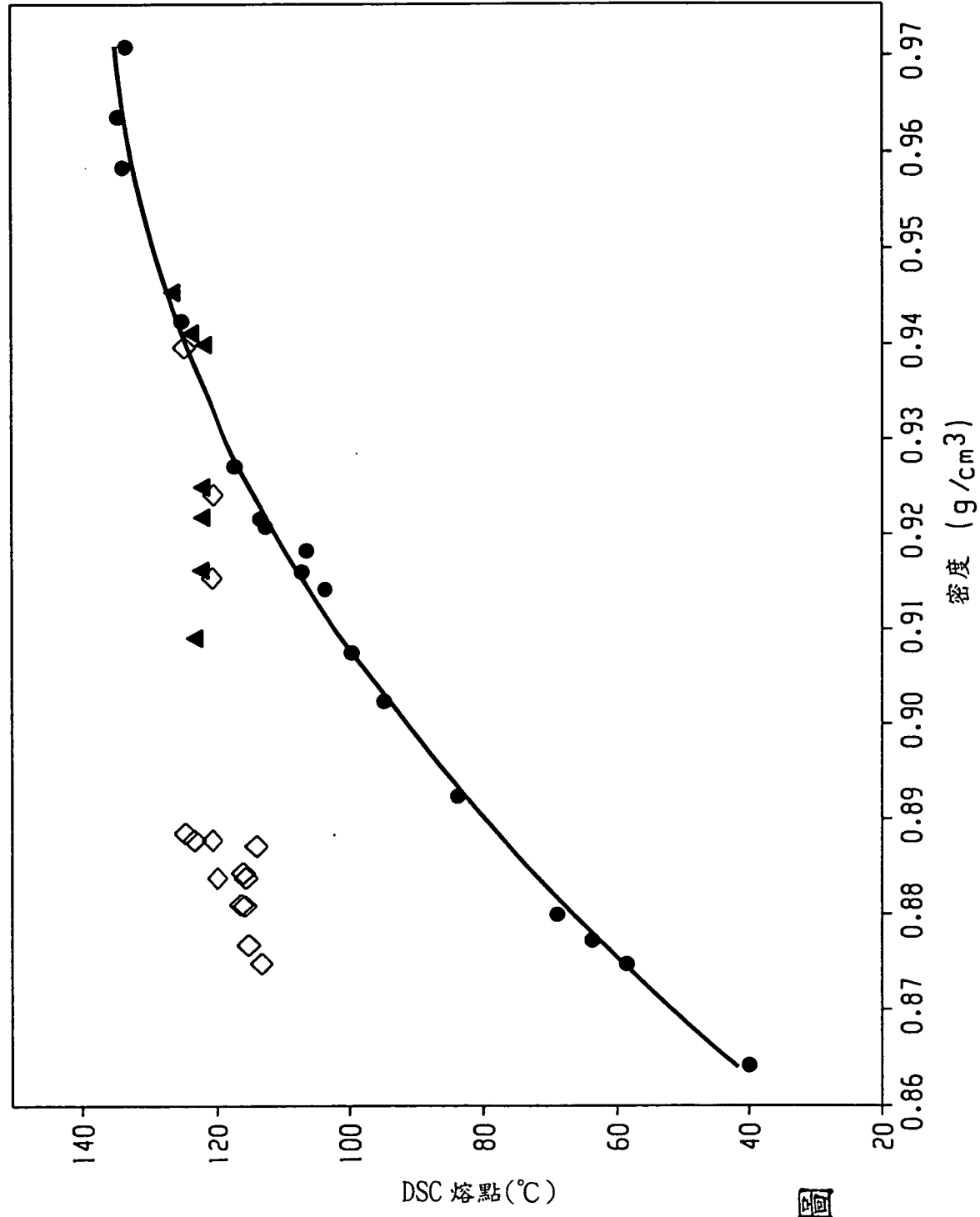
(b)大於0且最高達約1.0之平均嵌段指數，及大於約1.3之分子量分佈， M_w/M_n ，及

(ii)至少一黏合劑。

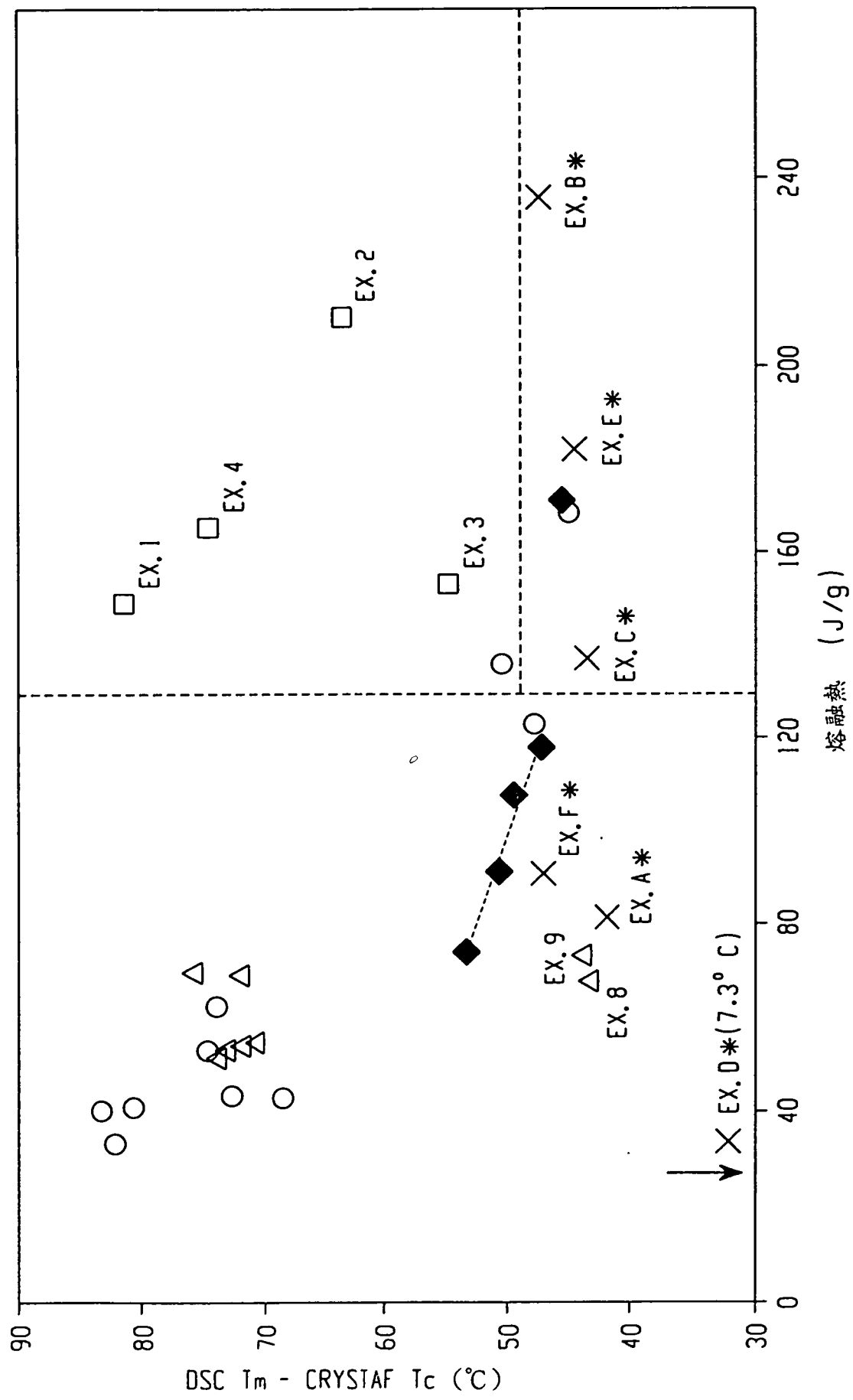
- 5 9. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有於使用TREF分級時於40°C與130°C間洗提之分子分餾物，特徵在於該分餾物具有比於相同溫度間洗提之可相比擬的無規乙烯異種共聚物分餾物者高至少5%之莫耳共單體含量，其中，該可相比擬之無
- 10 規乙烯異種共聚物具有相同共單體，且具有該乙烯/ α -烯烴異種共聚物者之10%內之熔融指數、密度及莫耳共單體含量(以整個聚合物為基準計)。
10. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有25°C時之貯存模量， $G'(25^\circ\text{C})$ ，及
- 15 100°C時之貯存模量， $G'(100^\circ\text{C})$ ，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 對 $G'(100^\circ\text{C})$ 之比例係約1:1至約9:1。
11. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該組成物係熱熔融黏著組成物、壓敏性黏著組成物，或熱塑性標記組成物。
- 20 12. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該 α -烯烴係苯乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、1,5-己二烯，或其等之混合物。
13. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該黏合劑係以總組成物之約5%至約70重量%之範圍存在。

14. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該黏合劑具有等於或大於80°C之R&B軟化點。
15. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，進一步包含選自塑化劑、油、蠟、抗氧化劑、紫外線安定劑、著色劑或顏料、填料、流動助劑、偶合劑、交聯劑、表面活性劑、溶劑，及其等之混合物所組成族群之添加劑。
16. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該組成物具有至少32°C之剪切黏著破壞溫度(SAFT)。
17. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該組成物具有至少約100 N/dm之與聚酯基材之180°剝離黏著性。
18. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該組成物係熱熔融黏著劑，且該熱熔融黏著組成物之該G'(25°C)係約 1×10^3 至約 1×10^6 Pa。
19. 如申請專利範圍第18項之組成物，其中，該該熱熔融黏著組成物之G'(25°C)對G'(75°C)之比例係約1:1至約110:1。
20. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中，該組成物係熱熔融黏著劑，該熱熔融黏著組成物之該SAFT係大於82°C。
21. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中，該組成物係壓敏性黏著劑，該壓敏性黏著組成物之該SAFT係大於或等於12°C。
22. 一種物件，包含一以申請專利範圍第11項之組成物塗覆之基材。

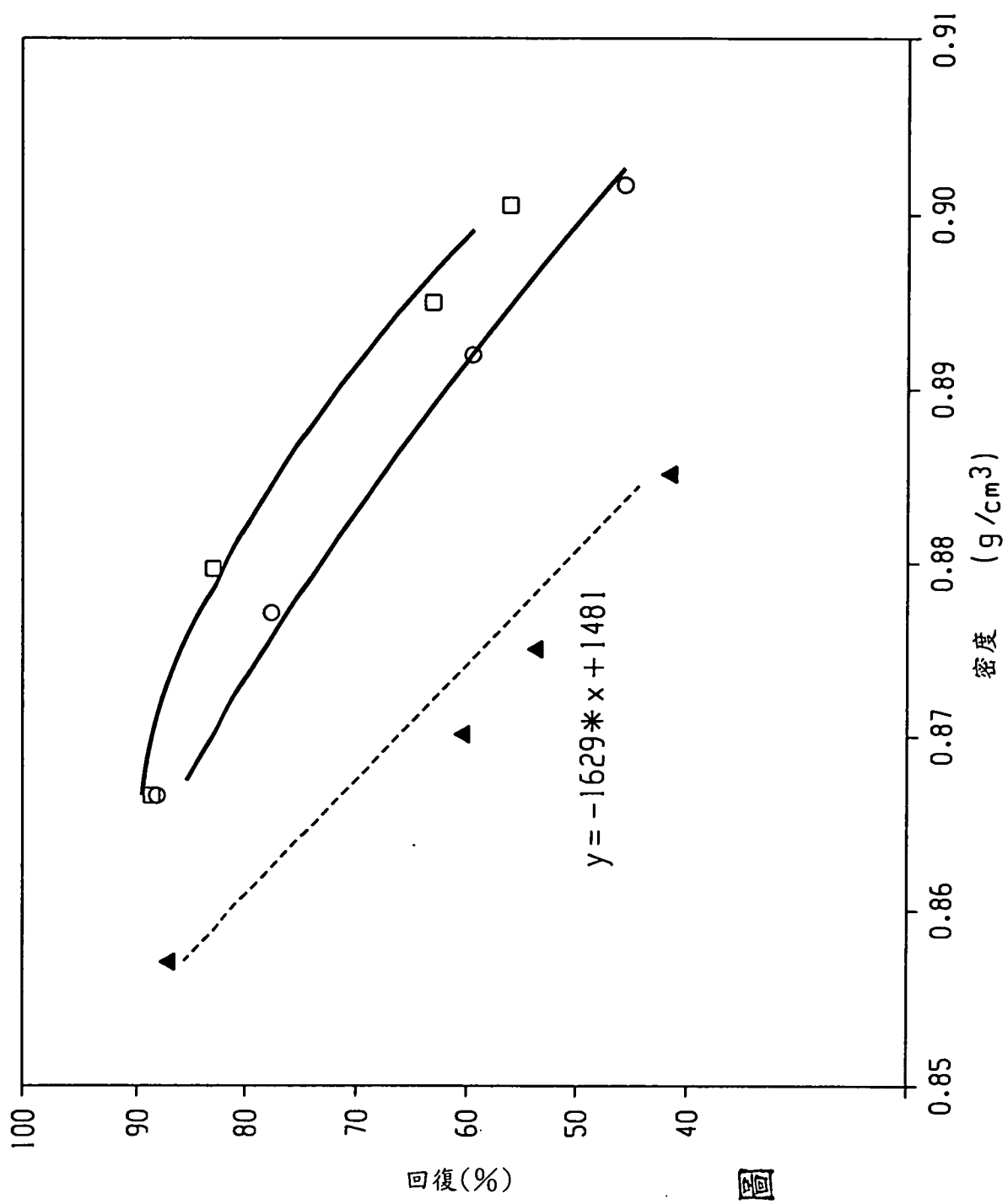
23. 如申請專利範圍第22項之物件，其中，該物件係醫藥裝置、繃帶，或衛生物件。
24. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約0.85至約0.88 g/cc之密度。
- 5 25. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約0.86至約0.875 g/cc之密度。
26. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約5至約50克/10分鐘之熔融指數。
- 10 27. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物具有約10至約30克/10分鐘之熔融指數。
28. 如申請專利範圍第1或8項之組成物，其中，該乙烯/ α -烯烴異種共聚物係以該總組成物之約10%至約50重量%之範圍存在。
- 15 29. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該塑化劑係礦物油、液體聚丁烯，或其等之混合物。



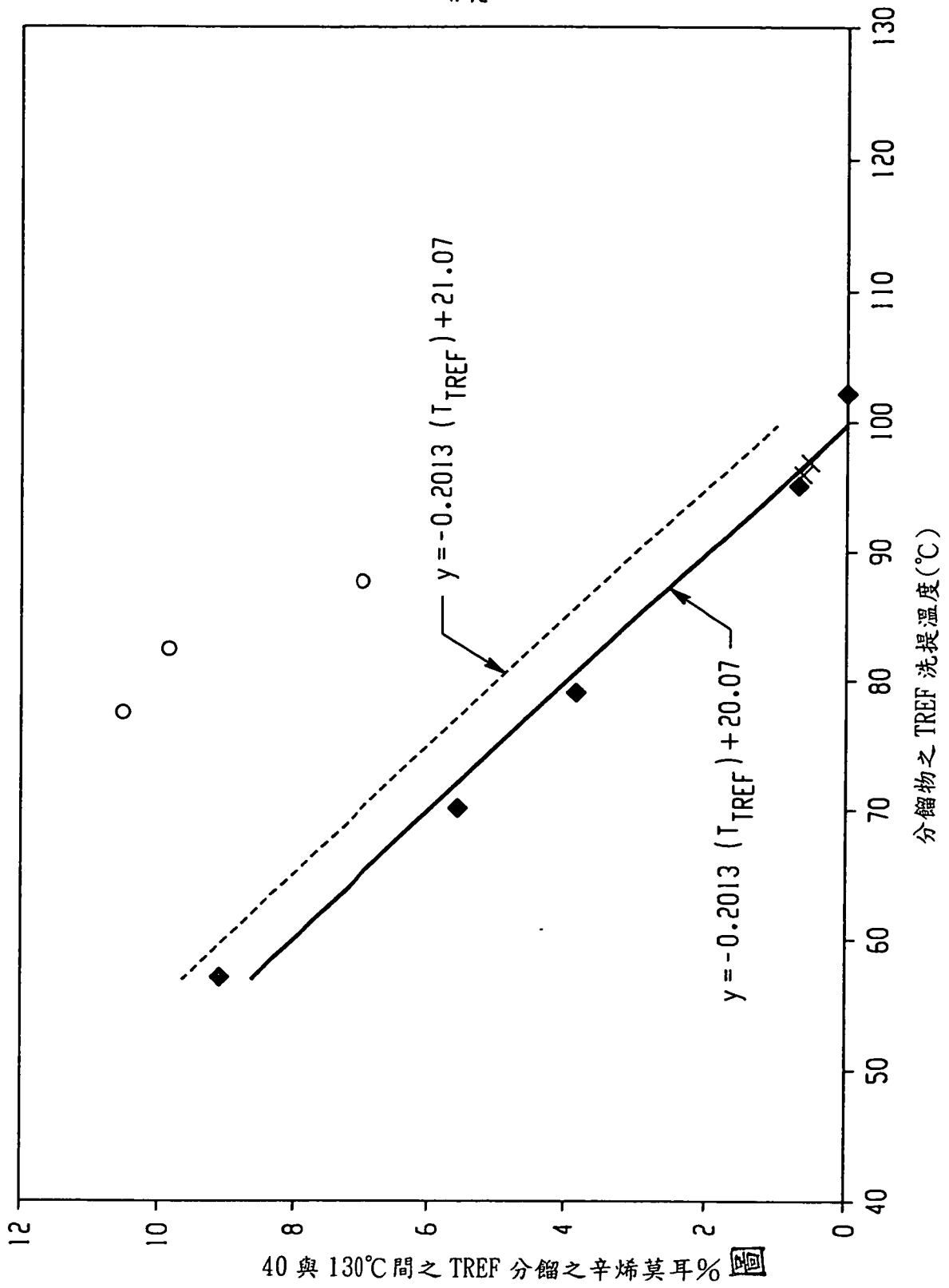
第 1 圖



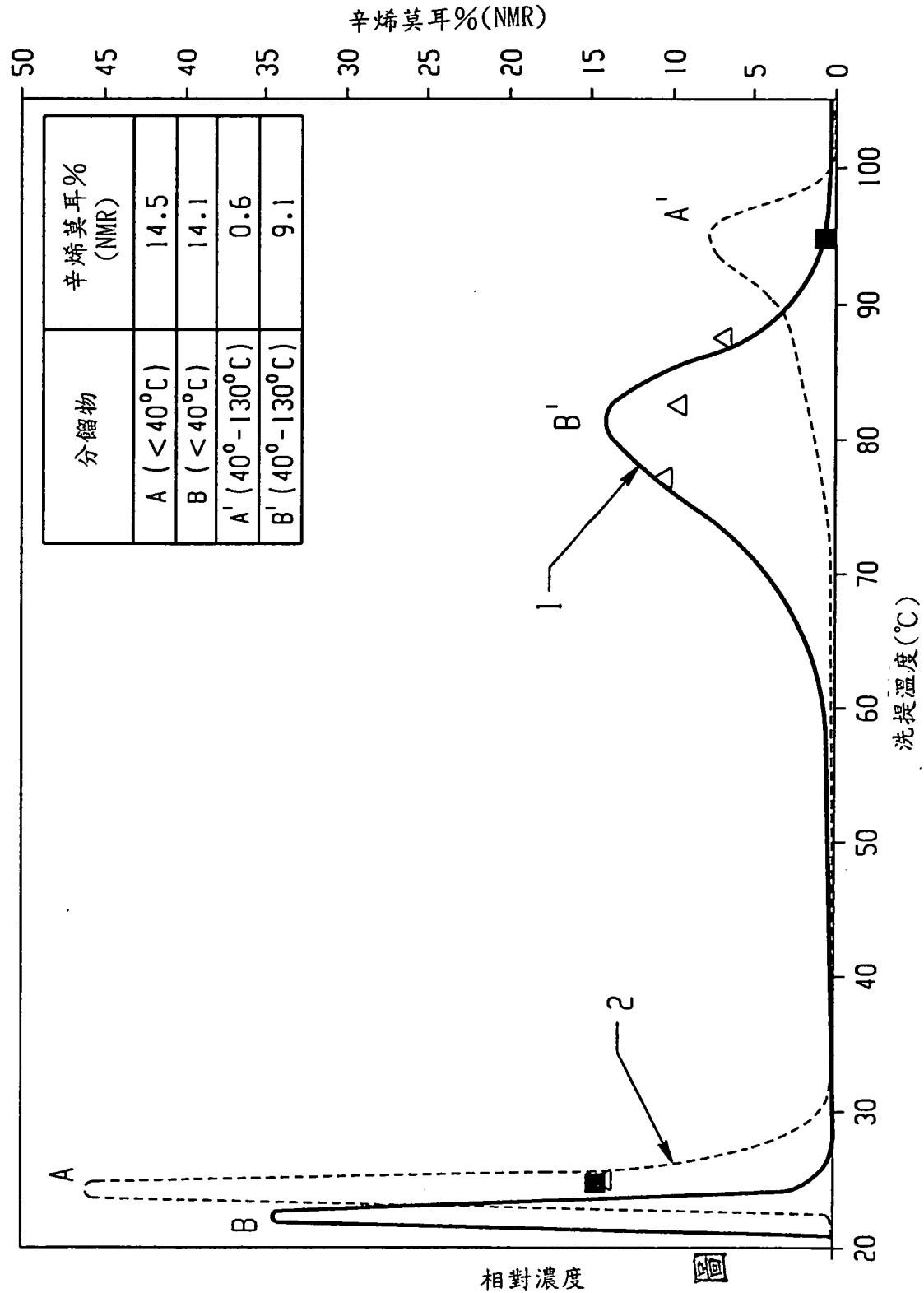
第 2 圖



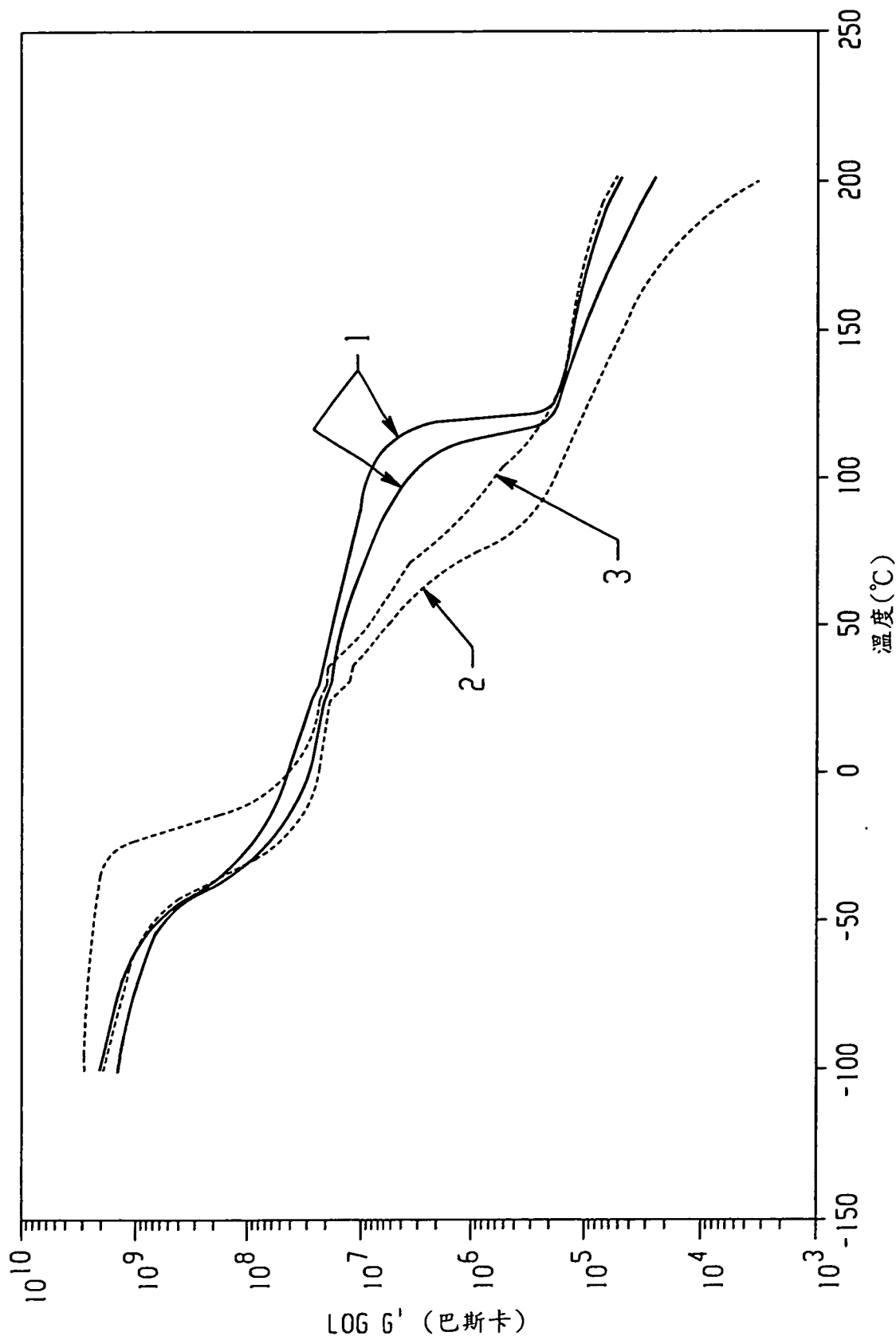
第 3 圖



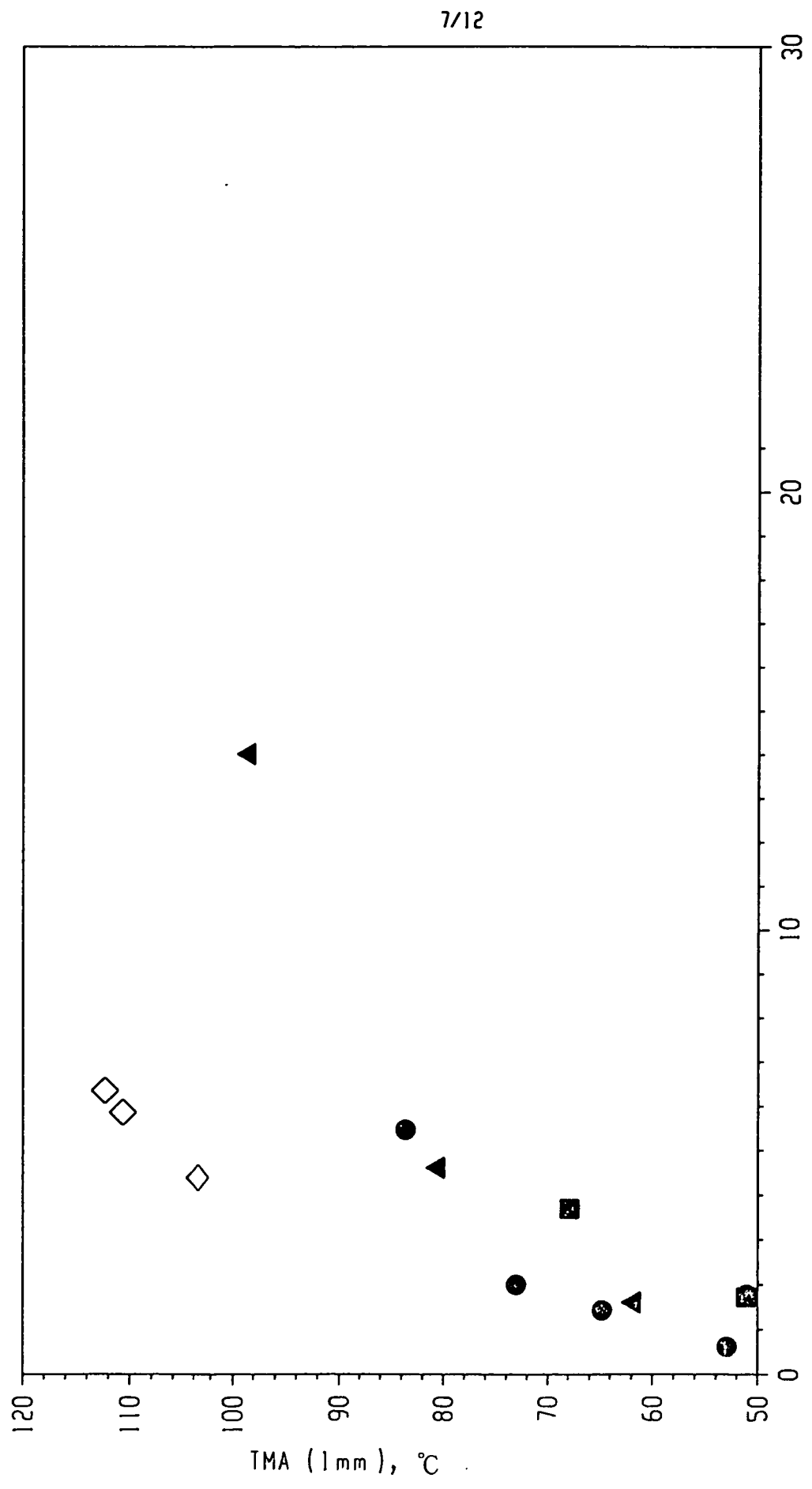
第 4 圖



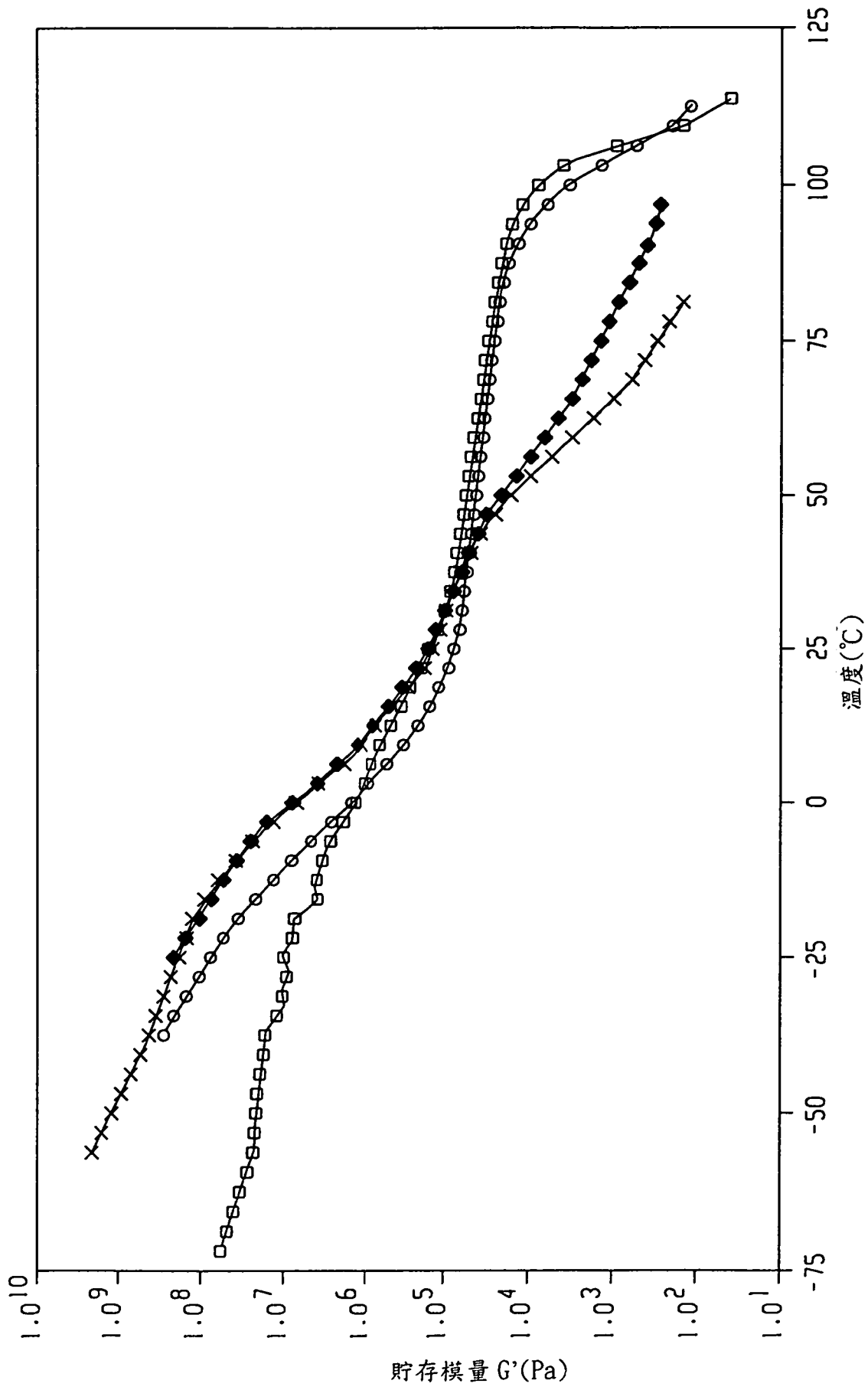
第 5 圖



第 6 圖

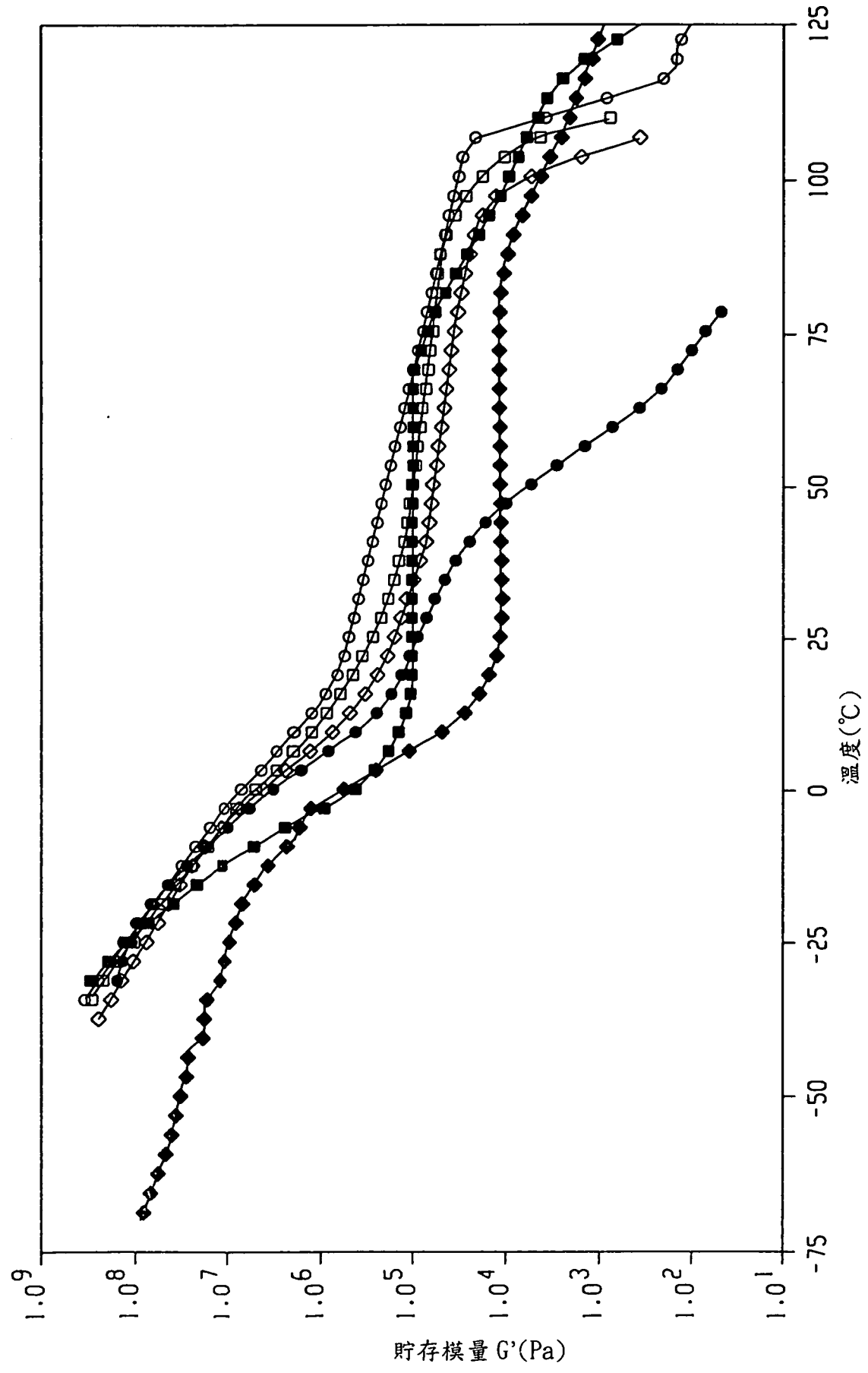


繞曲模量, KPSI
第 7 圖

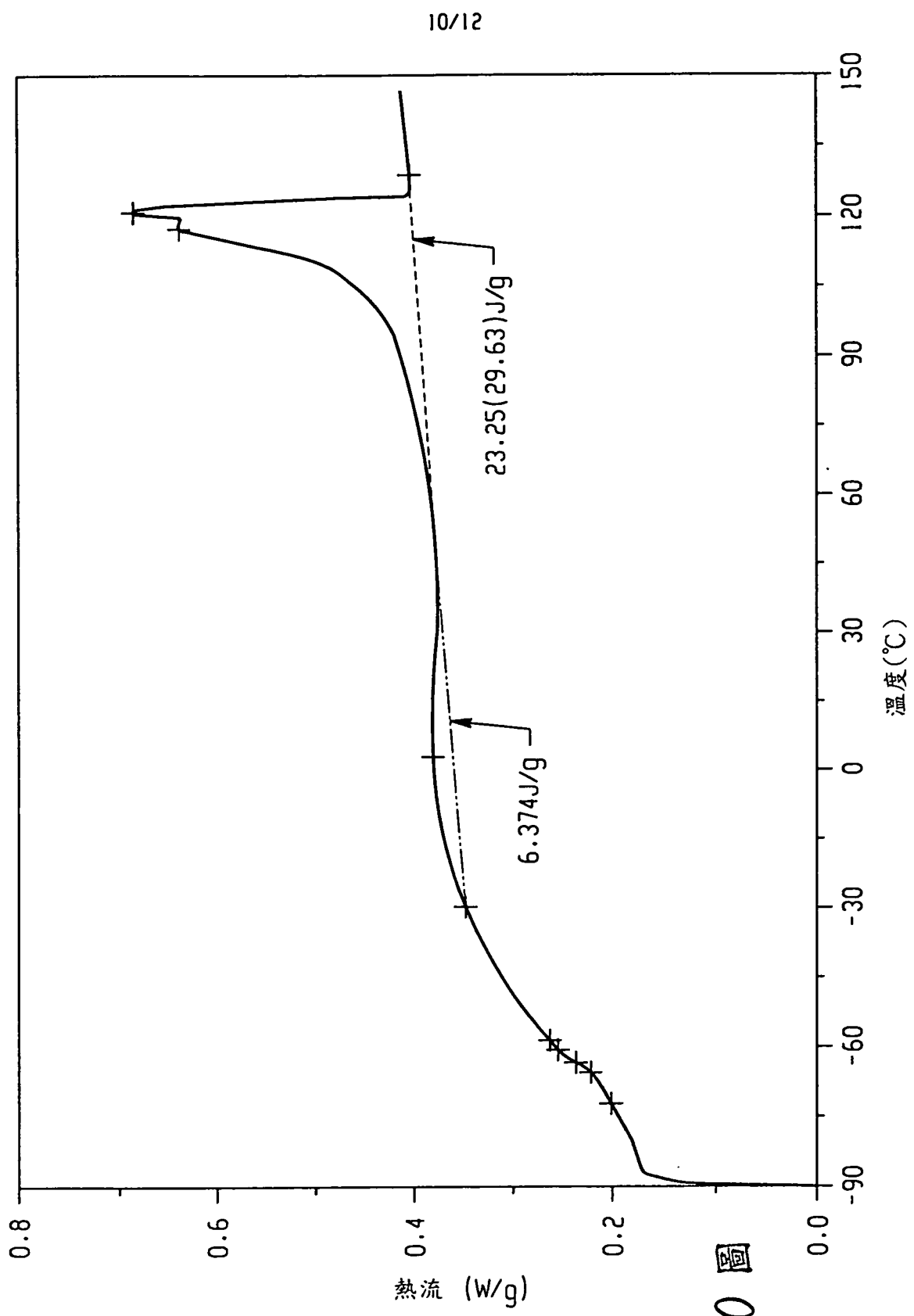


第 8 圖

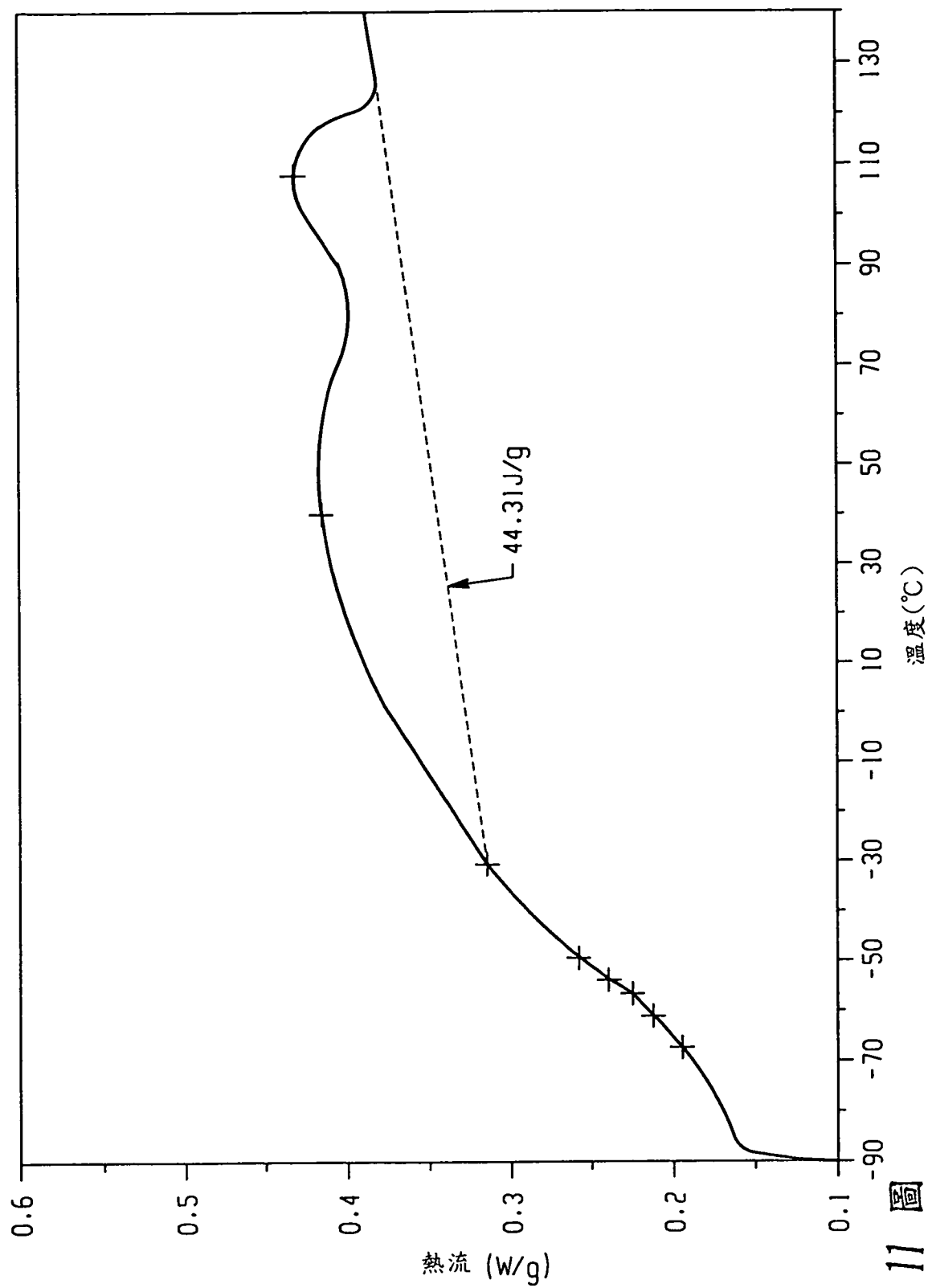
9/12



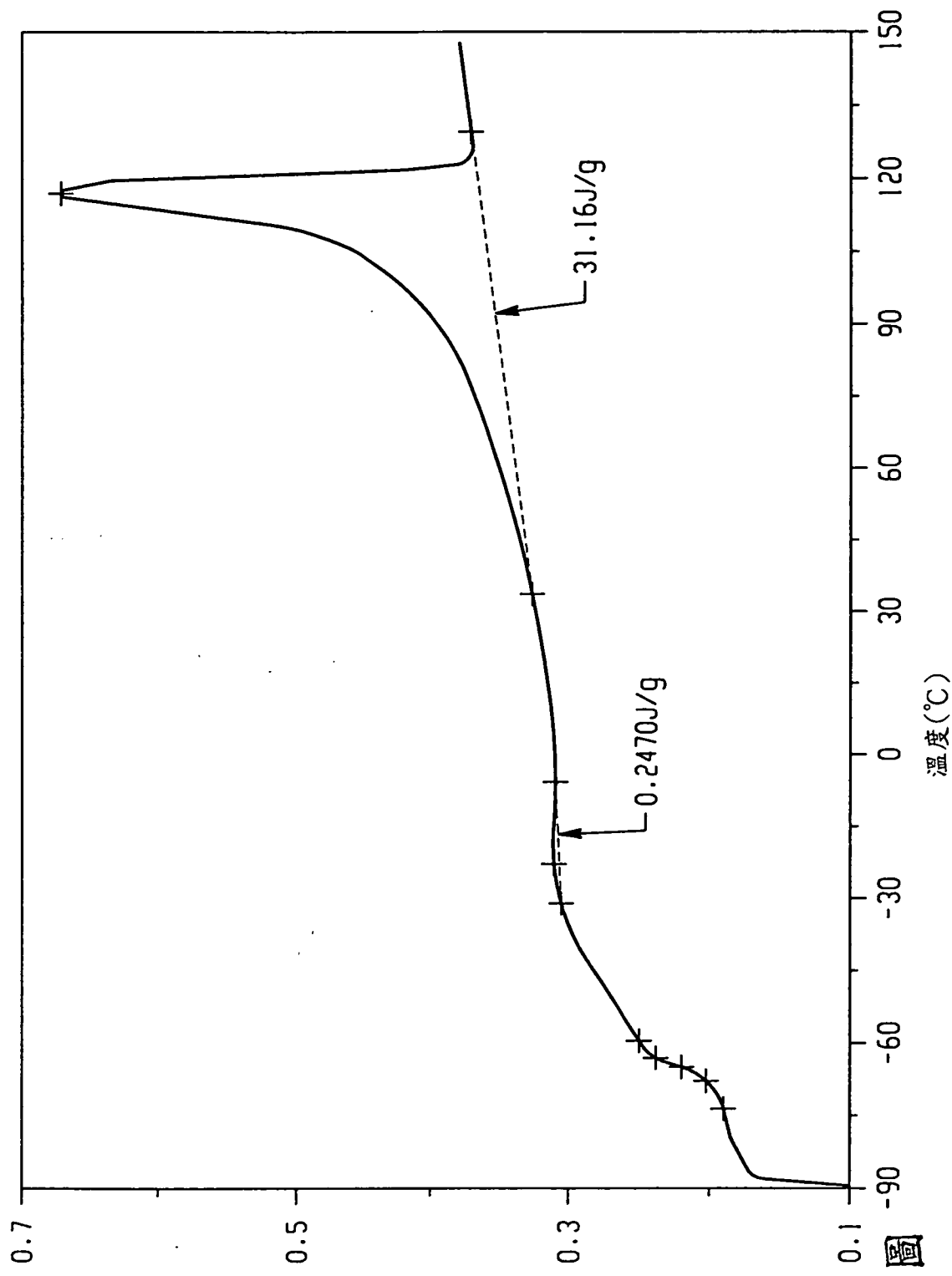
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖