I460221

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I460221 B

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：101124503 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl.： *C08L23/08 (2006.01)* *C08F10/02 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/08 歐洲專利局 11173375.4
2011/07/08 歐洲專利局 11173376.2
2011/10/10 歐洲專利局 11184553.3
2011/10/10 歐洲專利局 11184554.1
2012/06/08 歐洲專利局 12171379.6

(71)申請人：道達爾研究技術弗呂公司 (比利時) TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (BE)
比利時

(72)發明人：凡托米 奧瑞林 (BE)；伯納德 皮爾斯 BERNARD, PIERRE (BE)；米契 賈奎斯 MICHEL, JACQUES (BE)；威羅奇 克里斯多夫 WILLOCQ, CHRISTOPHER (BE)；席格威德 亞瑞米 SIGWALD, ARMELLE (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：
CN 101084259A CN 101600761A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

經茂金屬催化之聚乙烯

METALLOCENE-CATALYZED POLYETHYLENE

(57)摘要

本發明係關於一種具有多峰分子量及組成分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其包括 45 重量%至 75 重量%之低密度部份，根據標準檢測 ISO 1183 之方法，在 23℃之溫度下測量，該部份具有低於或等於 918 g/cm^3 之密度，其中該聚乙烯樹脂之密度係 0.920 至 0.945 g/cm^3 ，其中該聚乙烯之 M_w /M_n 係 2.8 至 6，其中根據標準檢測 ISO 1133 條件 D 之方法，在 190℃之溫度下及在 2.16 kg 之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數 MI2 係 0.1 至 5 g/10 分鐘；及其中進行驟冷 TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於 70%。

A metallocene-catalyzed polyethylene resin having a multimodal molecular weight and composition distribution, comprising from 45% by weight to 75% by weight of a low density fraction, said fraction having a density below or equal to 918 g/cm^3 as measured following the method of standard test ISO 1183 at a temperature of 23 ℃, wherein the density of the polyethylene resin is from 0.920 to 0.945 g/cm^3 , wherein the M_w /M_n of the polyethylene is of from 2.8 to 6, wherein the melt index MI2 of the polyethylene resin of from 0.1 to 5 g/10min measured following the method of standard test ISO 1133 Condition D at a temperature of 190 ℃ and under a load of 2.16 kg; and wherein the composition distribution breadth index

(CDBI) of the polyethylene resin is below 70%, as analyzed by quench TREF (temperature rising elution fractionation) analysis.

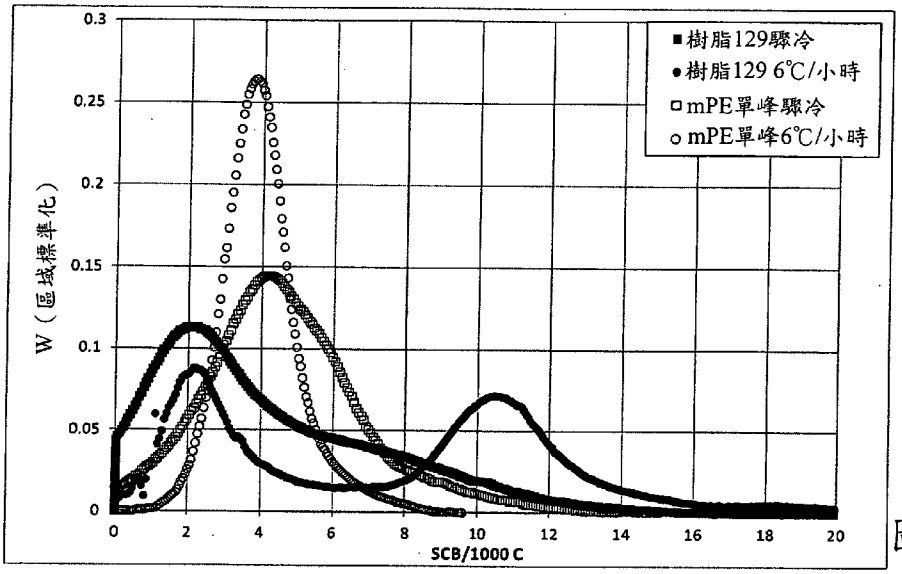


圖 1

公告本

發明專利說明書

（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：101124503

※ 申請日：101.7.6

※IPC 分類：~~C08F; C08L;~~ C08J 5/18(2006.01) C08L 23/08(2006.01) C08F 10/02(2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

經茂金屬催化之聚乙烯

METALLOCENE-CATALYZED POLYETHYLENE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有多峰分子量及組成分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其包括45重量%至75重量%之低密度部份，根據標準檢測ISO 1183之方法，在23℃之溫度下測量，該部份具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度，

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3，

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6，

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度下及在2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係0.1至5 g/10分鐘；及

其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

三、英文發明摘要：

A metallocene-catalyzed polyethylene resin having a multimodal molecular weight and composition distribution, comprising from 45% by weight to 75% by weight of a low density fraction, said fraction having a density below or equal to 918 g/cm^3 as measured following the method of standard test ISO 1183 at a temperature of 23 °C,

wherein the density of the polyethylene resin is from 0.920 to 0.945 g/cm^3,

wherein the M_w/M_n of the polyethylene is of from 2.8 to 6,

wherein the melt index MI2 of the polyethylene resin of from 0.1 to 5 g/10min measured following the method of standard test ISO 1133 Condition D at a temperature of 190 °C and under a load of 2.16 kg; and

wherein the composition distribution breadth index (CDBI) of the polyethylene resin is below 70%, as analyzed by quench TREF (temperature rising elution fractionation) analysis.

四、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：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有較佳多峰、更佳雙峰分子量及組成分佈的聚乙烯樹脂。本發明亦係關於用於膜製備的該聚乙烯樹脂。

【先前技術】

聚乙烯已用於製造多種膜製品，諸如袋子及包裝。此等製品之實例包括航運麻袋應用、化肥袋、絕緣袋、食品包裝、層壓膜等。

雙軸定向、吹塑聚烯烴膜在該項技術中悉知並已用於製造物件，諸如垃圾袋、購物袋、食品包裝及在該膜之縱向方向(MD)及橫向方向(TD)上需聚合物鏈定向的任何數量之物件。儘管可加工鑄膜以獲得雙軸定向，但吹塑膜通常較佳，原因在於其等通常需要更少的後續加工步驟以獲得良好的機械性質。期望的機械性質包括鏢衝擊，在縱向及橫向方向上的撕裂強度，在縱向及橫向方向上的拉伸強度，彈性模量，緩慢刺穿抗性等。需要的光學性質(即透明度)係以光澤度及濁度測量。

正不斷調整聚烯烴(諸如聚乙烯)之性質以適合所期望的應用。特別在此例中，目標是更好地平衡機械及光學性質。

已知具有高及中等密度的經茂金屬催化之聚乙烯具有良好的光學性質。然而，對於膜應用，其等具有仍可改良的機械性質，特定言之，鏢衝擊、撕裂強度及緩慢刺穿抗

性。另一方面，例如，利用氣相雙位催化劑或利用齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化劑製備的聚乙烯具有良好的機械性質，但較差的光學性質。需要成核劑以改良光澤度及濁度。然而，成核劑對聚乙烯樹脂並不特別有效。例如，對於30%的濁度，成核劑無法將濁度改良至小於25%。

獲得出眾的機械性質，諸如鏢衝擊及/或緩慢刺穿抗性及/或撕裂強度，及良好的光學性質，諸如濁度及光澤度係本發明之目標。

另一目標是亦保持聚乙烯樹脂組合物之良好加工性，即高熔融強度，以提供特別適用於膜應用的聚乙烯樹脂組合物。

【發明內容】

根據第一態樣，本發明提供具有多峰分子量分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其包括45重量%至75重量%之低密度部份，根據標準檢測ISO 1183之方法在23℃之溫度下測量該部份具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度，

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3，

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6，

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法在190℃之溫度下及在2.16 kg之負載下測量的該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係0.1至5 g/10分鐘；及

其中藉由驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析的該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

較佳地，該聚乙烯樹脂包括具有比低密度部份更高之密

度的部份，其中該低密度部份之M_w/該高密度部份之M_w的比係小於6且大於2.5。

在第二態樣中，本發明亦提供包括本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的膜。

在第三態樣中，本發明亦提供一種製備本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的方法，其中該聚乙烯樹脂係在含茂金屬之催化劑系統存在下，於至少兩個串聯相連的反應器中製備。較佳地，該含茂金屬之系統包括選自橋聯聯茚基茂金屬或橋聯雙四氫化茚基茂金屬或二者混合物之茂金屬。

在第四態樣中，本發明亦提供藉由平板擠壓或藉由吹塑板擠壓製造之包括本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的土工膜。

在第五態樣中，本發明亦提供由包括本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的切膜或單絲簇生的人造草皮。

在以下段落中，更詳細定義本發明之不同態樣。除非明確地作出相反說明，否則如此定義之每一態樣可與任何其他態樣結合。特別地，任何表示較佳或有利的特徵可與任何其他表示較佳或有利的特徵結合。

【實施方式】

在描述本發明之態樣之前，應瞭解本發明並不限於特定描述材料、產品、物件或方法，原因在於此等均可改變。亦應瞭解文中使用的術語並不意欲具有限制意義，原因在

於本發明之範圍僅受限於附隨申請專利範圍。

如文中所用，單數形式「一」、及「該」包括單數及複數指示物，除非本文明確作出相反說明。舉例而言，「一種聚烯烴」意指一種聚烯烴或多於一種聚烯烴。

如文中所用術語「包括」及「由...組成」係與「包含」、或「含有」同義，且係包含性或開放性並不排除另外未陳述的構件、元件或方法步驟。應瞭解文中使用的術語「包括」、及「由...組成」包括術語「由...組成」。

端點的數字範圍之陳述包括所有整數及，適當時，歸入彼範圍內的分數(例如，1至5當指示例如大量元件時可包括1、2、3、4，且當指示例如測量時亦可包括1.5、2、2.75及3.80)。端點之陳述亦包括端點值自身(例如，1.0至5.0包括1.0及5.0)。任何文中陳述的數字範圍意欲包括所有歸入其中的子範圍。

本說明書中引用的所有參照係以引用全文之方式併入文中。明確言之，文中特別引用的所有參考教義係以引用之方式併入文中。

根據本發明之第一態樣，提供具有多峰分子量及組成分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，該經茂金屬催化之聚乙烯樹脂含有45重量%至75重量%之低密度部份，該部份在23℃之溫度下根據標準檢測ISO 1183之方法測量具有低於或等於918 g/cm^3，例如低於或等於916 g/cm^3，較佳低於或等於915 g/cm^3，較佳低於或等於914 g/cm^{3}之密度，

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3，較佳

0.920至0.940 g/cm^3，更佳0.920至0.936 g/cm^3；

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6.0，較佳3.0至6.0，較佳3.0至5.0，較佳3.0至4.0，更佳3.5至4.0；

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法在190℃之溫度及2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係0.1至5.0 g/10分鐘，更佳0.2至2.0 g/10分鐘；及

其中藉由驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

如文中使用，術語「經茂金屬催化之聚乙烯樹脂」,「經茂金屬催化之聚乙烯」及「聚乙烯樹脂組合物」係同義並可互換使用且意指在茂金屬催化劑存在下製造的聚乙烯。

較佳地，該經茂金屬催化之聚乙烯樹脂包括以該聚乙烯樹脂之總重量計之50重量%至75重量%之低密度部份，較佳55重量%至75重量%之低密度部份。

在較佳實施例中，該低密度聚乙烯部份之M_w係80至180 kDa。

在較佳實施例中，在緩慢冷卻條件下(6℃/小時之冷卻速率)進行TREF分析(文中亦稱為傳統的ATREF)，該低密度聚乙烯部份之CDBI係大於80%，較佳大於85%，更佳大於90%。藉由製備性TREF將樹脂分成兩部份，可自經茂金屬催化之聚乙烯樹脂獲得低密度聚乙烯部份。

在一實施例中，進行驟冷TREF分析法分析，聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

在一實施例中，進行驟冷TREF分析法分析，聚乙烯樹

脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係至少30%，較佳至少35%。

在一較佳實施例中，進行驟冷TREF分析法分析，聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%且高於30%。

在一較佳實施例中，聚乙烯樹脂包括具有比低密度部份密度更高的部份，其中低密度部份之M_w/高密度部份之M_w的比係小於6.0且大於2.5。例如，低密度部份之M_w/高密度部份之M_w的比可小於6.0且大於2.6，例如低密度部份之M_w/高密度部份之M_w的比可小於5.50且大於2.60，例如，小於5.30且大於2.70。

較佳地，經茂金屬催化之聚乙烯樹脂具有至少6.5，例如至少6.7，例如至少6.9，例如至少7.0之多分佈指數(PI)。

較佳地，經茂金屬催化之聚乙烯樹脂具有小於0.90，例如小於0.85，例如小於0.80，例如小於0.75之$g_{流變}$。

較佳地，經茂金屬催化之聚乙烯樹脂具有大於0.35之$g_{流變}$。

在一實施例中，本發明亦包括聚乙烯樹脂組合物，其具有：

- 2.8至6，較佳3至6之M_w/M_n的分子量分佈，較佳地，分子量分佈曲線之外觀展現單峰分佈之態樣：一單峰及在該分佈曲線中未發現凸肩。
- 在23℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1183之方法測量，0.920至0.945，例如0.928至0.940 g/cm^{3}之密度；

適於膜製備，該膜具有：

至少一種，較佳兩種，更佳全部三種以下機械性質：

- 根據ISO 7765-1測量，至少等於由以下方程式表達之值的鏢衝擊(g/μm)(方程式表示當密度增加時，本發明膜的鏢衝擊增加)；

$$Dart \geq 1.4 * \left[2.01 + \frac{22.9}{1 + e^{(d-0.91815)/0.004119}} \right];$$

其中d為在23℃之溫度下，根據ISO 1183測量的以g/cm³表示的密度，

- 根據ASTM D 1922測量，在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)，其高於或等于由以下方程式表示的值(方程式表示在縱向方向上之撕裂與密度成函數關係)：

$$TearM \geq 1.3 * \left[(115/\pi) * \left(a\tan\left((d - 0.92736) / (-0.00453322) \right) + 0.5 * \pi \right) \right];$$

其中d為在23℃之溫度下，根據ISO 1183測量的以g/cm³表示的密度，及其中反正切之幅角係以弧度表示；

- 根據ASTM D5748測量的至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性；

及至少一種，較佳地兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度；

其中對使用吹塑膜生產線設備以該聚乙烯樹脂組合物製備的40 μm厚的吹塑膜測量機械及光學性質，該吹塑膜生產

線設備具有45 mm擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及在20℃之溫度下的冷卻空氣之陷入式組態。

鏢方程式之括弧間的項表示單峰經茂金屬催化之聚乙烯膜等級的作為密度函數的鏢衝擊。經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的單峰組合物就本發明涵蓋的密度範圍而言改良了至少40%。

舉例而言，根據ISO 7765-1測量，對於0.934 g/cm³的密度，鏢衝擊強度可為至少3.5 g/μm及在0.930 g/cm³下，鏢衝擊強度可為高於4.5 g /μm。

對於艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度，方程式中括弧間的表達式描述相較單峰經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，在縱向方向上的撕裂強度隨密度呈函數增加。本發明之樹脂的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度改良了至少35%。

舉例而言，根據ASTM D 1922測量，對於0.934 g/cm³之密度，在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度為至少30 N/mm。

在一實施例中，該組合物係適用於製備膜，該膜具有：

- 至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$ 之鏢衝擊強度(g/μm)，及
- 至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left((d-0.92736)/(-0.00453322)\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)，

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

在另一實施例中，該組合物係適用於製備膜，該膜具有：

- 至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$ 之鏢衝擊強度(g/μm)及
- 根據ASTM D5748測量，至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

在另一實施例中，該組合物係適用於製備膜，該膜具有：

- 至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left((d-0.92736)/(-0.00453322)\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)及
- 根據ASTM D5748測量，至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

較佳地，根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度下測量，該組合物具有0.1至5 g/10分鐘之熔融指數MI2。更佳地，用於吹塑膜之組合物具有0.2至3.8 g/10分

鐘，較佳0.2至3 g/10分鐘之MI2。

在一實施例中，本發明亦包括製備本發明之聚乙烯樹脂組合物之方法，該聚乙烯樹脂組合物包括：

-聚乙烯部份A，佔該聚乙烯樹脂組合物之35至45之重量百分比，具有1.0至200 g/10分鐘之熔融指數及0.920至0.965 g/cm^3之密度；

-及聚乙烯部份B，佔該聚乙烯樹脂組合物之45至75，較佳55至65之重量百分比，具有0.01至1 g/10分鐘之熔融指數及0.910至0.918 g/cm^3之密度，

其中每一部份係在含茂金屬之催化劑系統存在下，在串聯相連的至少兩個反應器之不同反應器中製備，較佳地，該含茂金屬之催化劑系統包括選自橋聯雙茚基茂金屬、橋聯雙四氫化茚基茂金屬或二者混合物的茂金屬，

聚乙烯樹脂組合物在23℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1183之方法測量，具有0.920至0.945 g/cm^3，例如0.928至0.940 g/cm^3，例如0.930至0.936 g/cm^3之密度，在190℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1133條件D之方法測量，具有2.8至6，較佳3至6之M_w/M_n，及較佳地，0.1至5 g/10分鐘，較佳0.2至4 g/10分鐘之熔融指數MI2的分子量分佈。

茂金屬可選自下式(I)及(II)。

本發明特別包括由此聚乙烯樹脂組合物製得的膜。

較佳地，聚乙烯樹脂組合物係具有雙峰分子量分佈的聚乙烯樹脂組合物，即實質上由聚乙烯部份A及B組成。

較佳地，茂金屬包括橋聯未經取代之雙(四氫茚基)，諸

如乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯及乙烯-雙(四氫茚基)二氟化鋯。

較佳地，串聯的兩反應器係兩環流反應器，更佳地兩漿液環流反應器或兩液體全環流反應器，即，液體全雙環流反應器。

較佳地，聚乙烯部份A係在第一反應器中製造及聚乙烯部份B係在第二反應器中製造。較佳地，聚乙烯部份A未脫氣。

在另一實施例中，該聚乙烯部份B係在第一反應器中製造及該聚乙烯部份A係在第二反應器中製造。較佳地，使聚乙烯部份B脫氣，使在第二反應器中製造的部份A實質上不含共單體，特別對於高於0.960 g/cm^{3}的部份A之聚乙烯密度。

將相同條件及性質的聚乙烯樹脂組合物應用於該方法以製造該樹脂。

本發明亦包括含有或實質上由具有多峰分子量分佈之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂組成的膜，該樹脂包括45重量%至75重量%之低密度部份，該部份在23℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1183之方法測量，具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度，

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3，

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6，

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度下及在2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數

MI2係0.1至5 g/10分鐘；及

其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

在一實施例中，本發明亦包括含有或實質上由聚乙烯樹脂組合物組成的膜，該膜具有至少一種，較佳兩種，更佳全部三種以下機械性質：

- 至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$ 之鏢衝擊強度(g/μm)及投擲係根據ISO 7765-1測量。
- 至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left((d-0.92736)/(-0.00453322)\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之縱向方向的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)，撕裂強度係根據ASTM D 1922測量。
- 根據ASTM D5748測量，至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

其中對使用吹塑膜生產線設備以該聚乙烯樹脂組合物製備的40 μm厚的吹塑膜測量機械及光學性質，該吹塑膜生產線設備具有45 mm擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及在20℃之溫度下的冷卻空氣之陷入式組態。

在一實施例中，該膜具有：

- 根據ISO 7765-1測量，至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$ 之鏢衝擊強度(g/μm)及
- 根據ASTM D 1922測量，至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left((d-0.92736)/(-0.00453322)\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

在另一實施例中，該膜具有：

- 根據ISO 7765-1測量，至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$ 之鏢衝擊強度及視情況地
- 根據ASTM D5748測量，至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

在另一實施例中，該膜具有：

- 根據ASTM D 1922測量，至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left((d-0.92736)/(-0.00453322)\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)及
- 根據ASTM D5748測量，至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

及至少一種，較佳兩種以下光學性質：

- 在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量的至少40%之光澤度；
- 根據ISO 14782測量，小於20%之濁度。

該膜可為鑄造膜或吹塑膜。

本發明亦包括膜製備方法。對聚乙烯樹脂組合物施用相同條件及性質。

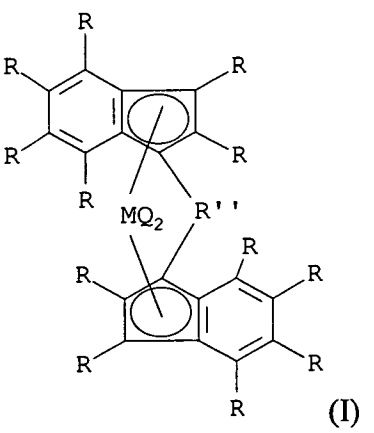
最後，本發明亦包括本發明聚乙烯樹脂組合物製備膜(特定言之鑄造膜及吹塑膜)之用途。

術語「多峰」指具有兩個或更多個不同但可重疊聚乙烯大分子群體(各具有不同的重量平均分子量)的聚乙烯樹脂之「多峰分子量分佈」。雙峰聚乙烯將具有兩個聚乙烯部份A及B。本發明中雙峰聚乙烯樹脂組合物較佳地具有「表觀單峰」分子量分佈，其係具有單峰且無凸肩的分子量分佈曲線。聚乙烯樹脂組合物較佳係在聚乙烯粒子水平上藉由摻合而獲得，其中聚乙烯之不同部份可藉由在不同聚合條件下操作兩反應器並將第一部份轉移至第二反應器而獲得，即，反應器串聯相連。

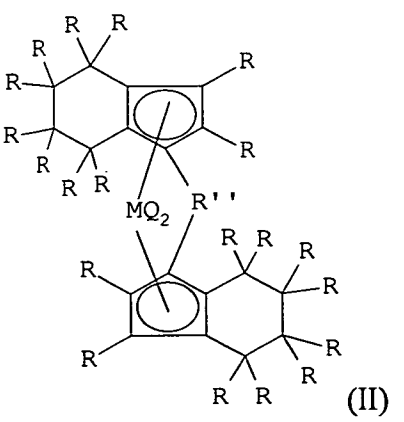
兩反應器可在「反轉」(文中亦描述為「倒置」)組態之共單體/氫分裂模式下操作，其中第一低分子量(高熔融指數)，高密度聚乙烯部份A係在第一反應器中製得及第二高分子量(低熔融指數)，低密度聚乙烯部份B係在第二反應器中製得。在此情況下，第一聚乙烯部份在轉移至第二反應器之前不需脫氣。較佳地，聚乙烯部份A實質上不含共單體，特別對於至少0.960 g/cm^{3}之密度的部份A。

此組態不同於「直接」組態，其中第一高分子量，低密度聚乙烯部份B係在第一反應器中製得及第二低分子量，高密度聚乙烯部份A係在第二反應器中製得，在此情況下，較佳地使該第一聚乙烯部份B脫氣以實質上移除所有未聚合的共單體並因此該第二部份A實質上不含共單體，特別對於至少0.960 g/cm^{3}之密度的部份A。

根據本發明之聚乙烯樹脂組合物係在含茂金屬之催化劑系統存在下製備。該茂金屬含有橋聯的聯茚基及/或橋聯的雙四氫化茚基催化劑組分。該茂金屬係選自於下式(I)或(II)中一者：



(I)



(II)

其中各R係相同或不同的且獨立地選自於氫或XR'v，其中X係選自於元素週期表之第14族(較佳地碳)、氧或氮，及

各R'係相同或不同的且選自於氫或具有1至20個碳原子的烴基及v+1係X的價數，R較佳係氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基；R"係兩茚基或四氫化茚基之間的結構橋以賦予立體剛性，其包括C_1-C_4伸烷基、二烷基鍺、矽或矽氧烷、或烷基膦或胺基；Q為具有1至20個碳原子的烴基或鹵素，Q較佳為F、Cl或Br；及M為元素週期表之過渡金屬第4族或釩。

各茚基或四氫茚基組分可經R取代，在任一稠合環的一或更多位置上彼此取代方式相同或不同。各取代基係獨立地選擇。

若環戊二烯基係經取代，其取代基體積須不能太大以影響烯烴單體配位至金屬M。環戊二烯基環上任何取代基XR'v較佳係甲基。更佳地，至少一個及最佳地兩個環戊二烯基環未經取代。

在一特佳實施例中，該茂金屬包括橋聯的未經取代之聯茚基及/或雙-四氫化茚基，即，所有R係氫。更佳地，該茂金屬包括橋聯的未經取代之雙-四氫化茚基。最佳地，該茂金屬係乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯或乙烯-雙(四氫茚基)二氟化鋯。

茂金屬在聚乙烯上使共單體高度規則併入所有鏈長，因此共單體分佈極窄，即，低密度部份之組成分佈寬度指數(CDBI)係較佳地大於50%，更佳地大於70%，較佳地大於75%，更佳地大於80%。此可藉由TREF分析法測量。

用於聚合乙烯的活性催化劑系統包括上述催化劑組分及

具有電離作用的適宜活化劑。

適宜活化劑在該項技術中熟知：其等包括烷基鋁，鋁氧烷或硼基化合物。較佳地，該活化劑係選自烷基鋁，更佳地選自於TIBAL、TEAL或TNOAL中一者或多者。最佳地，該活化劑為TIBAL。

視情況地，催化劑組分可負載於載體上。較佳地，該載體係矽石、改質的矽鋁土或改質的矽石，例如經MAO改質的矽石或氟化矽石載體。

茂金屬製造的高密度聚乙烯之聚合可在氣相、溶液或漿液相中進行。漿液聚合較佳係用以製備聚乙烯樹脂組合物，較佳地在漿液、迴路反應器或連續攪拌反應器中。聚合溫度係介於20至125℃，較佳55至105℃，更佳60至100℃及最佳65至98℃及壓力係介於0.1至10 MPa，較佳1至6 MPa，更佳2至4.5 MPa，持續時間介於10分鐘至6小時，較佳1至3小時，最佳1至2.5小時。

雙迴路反應器較佳係用於進行該聚合。更佳地，兩串聯反應器較佳係漿液或液體充滿雙迴路反應器，其中各迴路係在不同條件下操作以製造聚乙烯樹脂組合物。

如上述，雙迴路反應器可以「反轉」組態或「直接」組態操作。

在一實施例中，低熔融指數、低密度部份(部份B)具有至少0.910 g/cm^3，較佳至少0.912 g/cm^{3}及至多0.918 g/cm^3，更佳至多0.916 g/cm^3，仍更佳至多0.914 g/cm^{3}之密度。最佳地，其係約0.915至0.918 g/cm^3。部份B具有至

少0.01 g/10分鐘，較佳至少0.05 g/10分鐘，更佳至少0.1 g/10分鐘及甚至更佳至少0.2 g/10分鐘及至多1 g/10分鐘，更佳至多0.8 g/10分鐘，甚至更佳至多0.6 g/10分鐘之熔融指數MI。最佳地，MI係0.2至0.5 g/10分鐘。聚乙烯部份B係以聚乙烯樹脂組合物之45至75，較佳55至65，較佳57至63，最佳58至62之重量百分比存在。

藉由以下表達式使高密度部份(A)之密度與低密度部份(B)之密度相關聯：

$$d = W_A * d_A + (1 - W_A) * d_B$$

其中W_A為部份A之重量分率，d_A為部份A之密度，d_B為部份B之密度，及其中部份A及B之總量(W_A+W_B)為1。

在一實施例中，高密度部份(A)具有低分子量。

在一實施例中，高熔融指數，高密度部份(部份A)具有至少0.920 g/cm^3，至少0.927 g/cm^3，較佳地至少0.930 g/cm^3，例如至少0.940 g/cm^3，更佳地至少0.942 g/cm^3，甚至更佳地至少0.945 g/cm^{3}及至多0.965 g/cm^3，更佳地至多0.962 g/cm^{3}及甚至更佳地至多0.960 g/cm^{3}之密度。最佳地，其係約0.927至0.958 g/cm^3。部份A具有至少0.5 g/10分鐘，較佳地至少0.8 g/10分鐘，更佳地至少1 g/10分鐘，甚至更佳地至少5 g/10分鐘及最佳地至少10 g/10分鐘及至多200 g/10分鐘，更佳地至多155 g/10分鐘，甚至更佳地至多100 g/10分鐘之熔融指數MI。最佳地，該MI係0.8至100 g/10分鐘。聚乙烯部份A係以聚乙烯樹脂組合物之35至45，較佳地37至43，最佳地38至42之重量百分比存在。

在第二反應器中該部份之熔融指數及密度係使用下式測定：

$LogMI\text{final}=wt\%1\text{st}x\ LogMI1\text{st}+wt\%2\text{nd}x\ LogMI2\text{nd}$

$$\text{密度}_{\text{最終}}=\text{重量}\%_{\text{第一}}\text{x密度}_{\text{第一}}+\text{重量}\%_{\text{第二}}\text{x密度}_{\text{第二}}$$

其中

「最終」意指「聚乙烯樹脂」；

「第一」意指「在第一反應器中製得的聚乙烯部份」；

「第二」意指「在第一反應器下游，第二反應器中製得的聚乙烯部份」。

第二部份(B)之重量平均分子量(M_w)可使用下式測定：

$M_{w\ B}=(M_w-W_A*M_{wA})/(1-W_A)$根據具有類似分子量分佈之可混合聚乙烯之摻合物的添加規則(例如，在當前情況下，D(M_w/M_n)可在2.3與2.7之間)，及M_w為最終樹脂的M_w。

$M_w=W_A*M_{wA}+(1-W_A)*MW_B$

此混合規則係如L. A. Utracki與B. Schlund在Polym. Eng. Sci. **27**, 1512 (1987)中所述。

部份B之數量平均分子量M_n可自M_{wB}藉由將其值除以2.6計算。

本發明聚乙烯樹脂組合物具有0.920至0.945 g/cm^3，例如0.928至0.940 g/cm^3，較佳0.930至0.938 g/cm^3，更佳0.932至0.936 g/cm^3，最佳0.932至0.934 g/cm^{3}之密度。用以製備用於本發明的共聚物的共單體之類型及量將決定共聚物密度。可用以製備本發明之樹脂組合物的共單體之實例包括具有3至12個碳原子的α-烯烴，特定言之丙烯、丁

烯、己烯及辛烯。較佳使用己烯。製備共聚物之技術之擅長者將瞭解如何改變用於任何特定生產單元的單體進料以獲得指定密度。

根據標準檢測ISO 1133條件D的方法，在190℃之溫度下，聚乙烯樹脂組合物較佳具有0.1至5，0.1至4 g/10分鐘，較佳0.2至4.0 g/10分鐘，更佳0.3至3.0 g/10分鐘之熔融指數MI2。此等係針對於特別適於膜應用的聚乙烯樹脂組合物之範圍。

更特定言之，用於吹塑膜的組合物具有0.1至4 g/10分鐘，最佳0.1至3.0 g/10分鐘之MI2。更佳地，用於鑄造膜的組合物具有2.5至5 g/10分鐘，最佳2.5至4.0 g/10分鐘之MI2。

本發明之聚乙烯樹脂組合物較佳地具有多峰，較佳地雙峰分子量分佈，及「表觀單峰」分子量分佈，其係具有單峰且無凸肩的分子量分佈曲線。由於分子量之雙峰組合物，故聚乙烯樹脂組合物具有擴大的分子量分佈。

在一較佳實施例中，根據TREF分析法測量，本發明之聚乙烯樹脂組合物係雙峰組合物。TREF分析法可如Wild等人，J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed.第20卷，(1982), 441或美國專利第5,008,204號中描述般進行。TREF曲線係使用兩種冷卻條件：驟冷及6℃/h(傳統的ATREF)以分析模式(ATREF)獲得。TREF亦以製備模式(PTREF)操作以獲得低密度及高密度部份。

TREF分析法可使用Polymer ChAR(Valencia, Spain)之

TREF儀器進行。TREF曲線可使用以下條件獲得：驟冷ATREF(分析性TREF)：在160℃下，溶於1,2,4-三氯苯(TCB)中1小時，探測器(DRI差示折射率)，在約30℃下，將溶液注入ATREF柱中，加熱速率2℃/分鐘，高達130℃，濃度0.05% w。

傳統ATREF：如驟冷TREF所述般在160℃下製備0.05% w之聚乙烯溶液並注入ATREF柱並自100緩慢冷卻至30℃(以6℃/小時)。

為藉由SCB(短鏈分枝)校準洗脫溫度(藉由NMR測定)，TREF分析含已知SCB及具窄共單體組成分佈(CDBI>90 %)之樣品且此可得到校準曲線T洗脫-SCB。使用與SCB呈函數關係的洗脫PE的累積分佈曲線，吾人如WO93/03093 18-19頁及圖17中教示計算CDBI(組成分佈寬度指數)。藉由SCB分佈曲線之顯著雙峰特徵可看出低密度種類(密度<0.918 g/cm^{3}的部份)與高密度種類之間明顯區別。

較佳地，進行驟冷TREF分析，聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%，較佳低於68%，及進行TREF分析，低密度聚乙烯部份之CDBI係大於70%，較佳大於75%，更佳大於80%。

組合物之M_w/M_n係2.8至6，例如3至6，較佳2.8至5.5，更佳2.9至5.0，最佳2.9至4.6，仍最佳3.0至4.5。

根據ISO 1183，在23℃之溫度下測量密度。

根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，分別在2.16 kg及21.6 kg之負載下及在190℃之溫度下測量熔融指數MI2及

高負載熔融指數HLMI。由凝膠滲透層析(GPC)測定的重量平均分子量M_w與數量平均分子量M_n之比M_w/M_n定義分子量分佈。

本發明之聚乙烯樹脂組合物具有特定的流變性質。本發明樹脂展現零剪切黏度增強。

零剪切黏度增強係與$g_{流變}$相關聯，$g_{流變}$量化流變技術探測的長鏈分枝(LCB)。

$g_{流變}$可根據WO 2008/113680中的揭示內容測定：

$$g_{流變}(PE)=\frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0,MWD,SCB)}$$

其中M_w (SEC)係由尺寸排除層析法獲得的重量平均分子量，單位kDa，如上所述，

及其中M_w (η_0, MWD, SCB)係根據下式測定：

$$M_w(\eta_0,MWD,SCB)=\exp(1.7789+0.199769LnM_n+0.209026(Ln\eta_0)+0.955(\ln\rho)$$
$$-0.007561(LnM_z)(Ln\eta_0)+0.02355(\ln M_z)^2)$$

密度p單位為g/cm^3並根據ISO 1183，在23℃之溫度下測量。

零剪切黏度η_0(Pa.s)係由頻率掃描實驗並結合蠕變試驗獲得，以擴展頻率範圍至低至10^{-4} s^{-1}或更低值，並採用角頻率(rad/s)及剪切速率之當量的常用假設。零剪切黏度η_0估算係藉由擬合在190℃之溫度下，ARES-G2設備(由TA儀器製造)之振盪剪切流變獲得的卡羅-安田(Carreau-Yasuda)流動曲線之線性黏彈性域。圓頻率(W，rad/s)係介於0.05-0.1 rad/s至250-500 rad/s，典型上0.1至250 rad/s，及剪切應變

典型上係10%。實際上，在190℃之溫度下，在氮氣氣氛中及以使1200秒後總應變小於20%之應力水平進行蠕變實驗。使用的裝置係TA儀器製造的AR-G2。

流變方法測定的PI(多分佈指數)提供分子量多分佈之第二測量。

多分佈指數(PI)係在190℃之溫度下，藉由使用TA儀器(USA)出售的平行板流變儀型號ARES-G2，在自0.1 rad/秒增至約300 rad/秒的振盪頻率下操作而測定。自交叉模數，藉由以下等式可得到PI：$P.I.=10^6/Gc$ 其中Gc為交叉模數，其定義為在G'=G"時的值(以Pa表示)其中G為儲存模數及G"為損耗模數。

本發明之聚乙烯樹脂組合物亦具有良好加工性及高熔融強度。

當MI2減小時且當$g_{流變}$降低時，熔融強度增加。在一實施例中，本發明之聚乙烯樹脂具有低於0.9之$g_{流變}$，及具有比其他$g_{流變}$接近1的雙峰樹脂(線性PE)更高的熔融強度。本發明之樹脂加工性增強亦可藉由反映本發明樹脂之剪切稀化行為增強的高SR比(HLMI/MI2)證明。高PI及低$g_{流變}$值導致剪切稀化行為增強。一定程度上，在相當的MI2值下，相對相當的擠出壓力下之加工能力(不管其等高分子量)亦可測量本發明樹脂之加工性。期望聚乙烯樹脂組合物展現足以在應用擠出壓力下可加工的熔融強度。

本發明之聚乙烯樹脂組合物可含有添加劑，特定言之適用於注射拉伸吹塑成型的添加劑，諸如，舉例而言，加工

助劑、脫模劑、防滑劑、一級及二級抗氧化劑、光穩定劑、防UV劑、除酸劑、阻燃劑、填料、奈米複合物、潤滑劑、抗靜電添加劑、成核/澄清劑、抗菌劑、增塑劑、著色劑/顏料/染料及其等混合物。說明性顏料或著色劑包括二氧化鈦、炭黑、鈷鋁氧化物，諸如鈷藍及鉻氧化物，諸如氧化鉻綠。顏料，諸如群青、酞菁藍及氧化鐵紅亦適宜。添加劑之具體實例包括潤滑劑及脫模劑，諸如硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、SHT、抗氧化劑，諸如Irgafos 168™、Irganox 1010™及Irganox 1076™、防滑劑，諸如芥酸醯胺、光穩定劑，諸如tinuvin 622™及tinuvin 326™、及成核劑，諸如Milliken HPN20E™。

可用於本發明之注射拉伸吹塑成型物件的添加劑之概述可見Plastics Additives Handbook, ed. H. Zweifel，第5版，2001, Hanser出版社。

膜應用

本發明聚乙烯樹脂組合物特別適用於膜應用，即，製備膜。特定言之，其提供機械與光學性質間之良好平衡。與商用等級相比，機械性質剛好(若非更好)，另外益處為使用此經茂金屬催化之聚乙烯而獲得的膜特別透明，即，低濁度。

因此本發明亦包括含根據本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的膜。

因此本發明亦係關於含經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的膜，該樹脂具有多峰分子量分佈，

其中該樹脂包括45重量%至75重量%之低密度部份，根據標準檢測ISO 1183之方法，在23℃之溫度下測量，該部份具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度；

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3；

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6；

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度及2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係0.1至5 g/10分鐘；及

其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

特定言之，本發明膜較佳具有優良鏢衝擊強度/阻力及/或在縱向及視情況橫向方向上的優良撕裂強度及/或優良緩慢刺穿抗性，同時亦具有非常良好的光學性質，即濁度及/或光澤度。

在一實施例中，根據ISO 7765-1測量，該膜具有至少等於以下方程式表達值之鏢衝擊強度(g/μm)：

$$Dart \geq 1.4 * \left[2.01 + \frac{22.9}{1 + e^{(d-0.91815)/0.004119}} \right]$$

其中d為密度(g/cm^3)，根據標準檢測ISO 1183方法，在23℃之溫度下測量。

較佳地，就0.920至0.945 g/cm^{3}的密度d而言，該膜具有至少$1.3 * \left[(115/\pi) * \left(a\tan\left((d - 0.92736) / (-0.00453322) \right) + 0.5 * \pi \right) \right]$之鏢衝擊強度。例如，對於具有0.930 g/cm^{3}之密度的樹脂，根據ISO 7765-1測量，該膜可具有至少4.5 g/μm之值的鏢衝擊強

度，例如至少4.75 g/μm，較佳至少5 g/μm，更佳至少5.5 g/μm之鏢衝擊強度。

在一實施例中，根據ASTM D 1922測量，該膜具有大於或等於下列方程式表示值的在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度：

$$TearM \geq 1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left(\frac{(d-0.92736)}{(-0.00453322)}\right)+0.5*\pi\right)\right]$$

其中d為密度(g/cm³)，根據標準檢測ISO 1183方法，在23℃之溫度下測量，及其中反正切之幅角係以弧度表示。

較佳地，就0.920至0.945 g/cm³的密度而言，該膜具有至少 $1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left(\frac{(d-0.92736)}{(-0.00453322)}\right)+0.5*\pi\right)\right]$ 之在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度。例如，對於具有0.930 g/cm³之密度的樹脂，根據ASTM D 1922測量，該膜可具有至少38 N/mm，較佳地至少40 N/mm之縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度。

在一實施例中，根據ASTM D5748測量，該膜具有至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性，更佳地至少70 J/mm，最佳地至少75 J/mm之緩慢刺穿抗性。

在一實施例中，在45°之角度下，根據ASTM D-2457測量，該膜具有至少40%之光澤度，更佳地至少45%，較佳地至少50%之光澤度。

在一實施例中，根據ISO 14782測量，該膜具有小於20%之濁度，更佳地小於19%，較佳地小於17%，更佳地小於16%之濁度。

需使用該聚乙烯樹脂組合物製備的物件及製品之實例包括吹塑膜及鑄造膜。吹塑膜可包括例如用作土工襯墊之膜，即，用以防止周圍土壤與地下水因例如垃圾堆及化學垃圾場中材料共污染及例如垃圾堆及化學垃圾場浸出之掩埋式襯墊。其他吹塑膜應用包括服裝袋及/或遮蓋物、麵包袋、生產袋及類似物。聚乙烯樹脂組合物可以各種厚度使用並用作多層膜結構的一層或更多層。在其他實施例中，其等可用作塗層或可作為膜，經塗覆或氟化作用或其他處理後增加其等針對此等及其它用途的障壁潛力。該等膜亦適用於或用作設計成用於包裝(特定言之食品包裝)、結構、絕緣的物件及用作層壓膜等。

任何已知的膜吹塑生產線設備可用於製備包含本發明之樹脂組合物的吹塑膜，例如Macchi®'s COEX FLEX®。根據膜之所需應用，可使用參數為擅長該技術者熟知。例如，模具直徑可介於50至2000 mm。例如，50 mm可用於較小膜應用，例如，例如用於醫藥目的的藥袋，及另一方面，2000 mm可用於較大的應用，諸如農業膜應用。吹脹比(BUR)可為1至5。模具間隙可為0.8至2.6 mm。生產量可為10 kg/h至2000 kg/h。擠出螺桿可具有30 mm至150 mm之直徑。較佳地，螺桿係屏障螺桿。

該樹脂組合物亦可用以製備鑄造膜。典型的鑄造膜設備係由Dolci、SML等提供。又，熟習此相關技術者應瞭解如何運作鑄造膜生產線以獲得最佳可能結果。

較佳地，該膜厚10 μm至500 μm，更佳地10至100 μm，

最佳地10至75μm。

本發明之聚乙烯樹脂組合物可用以製備單層或多層膜。較佳地，膜係單層。單層膜可由本發明之聚乙烯樹脂組合物結合其他樹脂(諸如LDPE)製備，即，該膜包括本發明之聚乙烯樹脂組合物。

更佳地，單層膜實質上係由本發明之聚乙烯樹脂組合物製備，即，該膜實質上係由本發明之聚乙烯樹脂組合物組成。

在多層膜中，本發明之聚乙烯樹脂組合物可以一層或若干層，單獨地或與其他樹脂組合使用。

取決於聚乙烯膜應用，鏢衝擊強度、艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度及緩慢刺穿抗性為對聚乙烯膜而言重要的機械性質。

當與密度相當的先前技術聚乙烯相比時，用以製備膜的聚乙烯樹脂組合物亦可展現類似或甚至改良的鏢衝擊強度。例如，對40 μm厚膜測量，由本發明之樹脂組合物製備的膜之鏢衝擊強度F50可為至少180 g(其為50%樣品之膜破壞需要的錘重量-F50)，較佳地至少190 g，更佳地至少200 g，甚至更佳地至少210 g，最佳地至少216 g。因此，由本發明之樹脂組合物製備的膜之鏢衝擊強度(g/μm，每μm膜厚度之克數)可為至少 $1.4*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$，較佳地至少 $1.45*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$，更佳地至少 $1.5*\left[2.01+\frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}}\right]$。

鏢衝擊強度F50係根據ISO 7765-1，方法A(錘直徑38.1

mm，下落高度66 cm)，在23℃及50%濕度下測量。對使用吹塑膜生產線設備製備的40 μm厚吹塑膜測量鏢衝擊強度F50，該吹塑膜生產線設備具有45 mm的擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及20℃之溫度的冷卻空氣之陷入式組態。

艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度係在縱向方向上(MD)及在橫向方向上(TD)測量。在縱向方向上，由本發明樹脂組合物製備的膜之撕裂強度可為至少

$$1.3*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left(\frac{(d-0.92736)}{(-0.00453322)}\right)+0.5*\pi\right)\right]$$

N/mm，(即，每mm之膜厚度之以N表示的平均艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度)，較佳地至少

$$1.35*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left(\frac{(d-0.92736)}{(-0.00453322)}\right)+0.5*\pi\right)\right]$$

N/mm，更佳地至少

$$1.4*\left[(115/\pi)*\left(a\tan\left(\frac{(d-0.92736)}{(-0.00453322)}\right)+0.5*\pi\right)\right]$$ 。

由本發明之樹脂組合物製備的膜之艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度在橫向方向上較佳係至少170 N/mm，更佳地自180 N/mm，甚至更佳地至少自190 N/mm，及最佳地至少自200 N/mm。撕裂強度在橫向方向上可為高達220 N/mm或210 N/mm。

根據ASTM D 1922，對使用吹塑膜生產線設備製備的40 μm厚吹塑膜測量艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度，該吹

塑膜生產線設備具有45 mm的擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及20℃之溫度的冷卻空氣之陷入式組態。

由本發明之樹脂組合物製備的膜之緩慢刺穿抗性可為至少65 J/mm膜厚度，較佳地至少67 J/mm，更佳地至少70 J/mm，甚至更佳地至少72 J/mm及最佳地至少75 J/mm。緩慢刺穿抗性可高達110 J/mm，較佳地高達100 J/mm或95 J/mm。根據ASTM D5748，對使用吹塑膜生產線設備製備的40 μm厚吹塑膜進行此等測量，即以200 N之力，0.75 in之穿刺桿直徑，0.1 N之預載，10 in/分鐘之穿刺速度，在約23℃之周溫下，該吹塑膜生產線設備具有45 mm的擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及20℃之溫度的冷卻空氣之陷入式組態。

光澤度及濁度係聚乙烯膜之重要光學性質。

聚乙烯樹脂組合物可用以製造展現小於約20%，較佳地小於19%，更佳地小於17%，甚至更佳地小於16%，最佳地小於15%之濁度的膜。可在沒有使用任何澄清增強劑(即成核劑)下獲得。(在任何情況下，聚乙烯中成核劑未明顯改良濁度。例如成核劑可將30%濁度改善至不小於25%)。厚度較小的膜展現甚至更小的濁度，其等效於較高澄清度/透明度。然而，甚至更厚膜顯示改良的濁度值，同時仍保持其他的機械性質。濁度%係根據ISO14782，文中在40

μm之厚度下測量。

由本發明之聚乙烯樹脂組合物製造的膜之光澤度性能亦非常良好，測量40 μm厚膜為至少40%。光澤度較佳係至少45%，最佳地至少46%。光澤度可高達65%，或高達64%。文中光澤度係根據ASTM D-2457在45°之角度下測量。可利用反射計測量，例如畢克-加德勒微光澤反射計。

對使用吹塑膜生產線設備製備的40 μm厚吹塑膜測量光澤度及濁度，該吹塑膜生產線設備具有45 mm的擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及20℃之溫度的冷卻空氣之陷入式組態。

土工膜應用

本發明亦包括含本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂之藉由平板擠出或吹塑板擠出製得的土工膜。

特定言之，本發明包括含經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的土工膜，該經茂金屬催化之聚乙烯樹脂具有多峰分子量分佈，包括45重量%至75重量%之低密度部份，根據標準檢測ISO 1183之方法，在23℃之溫度下測量，該部份具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度；

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3；

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6；

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度及2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係

0.1至5 g/10分鐘；及

其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

因此，本發明提供根據本發明之第一態樣之聚乙烯樹脂藉由平板擠出或藉由吹塑板擠出製造的土工膜應用。在一實施例中，以平板擠出較佳。

用以製備土工膜的方法可為平板擠出或吹塑板擠出。在兩種方法中，可使用擠出機。可例如藉由螺桿系統將顆粒饋送至擠出機，接著加熱，處於加壓下及形成熱塑塊，然後達到模具。一旦組分係呈熱塑狀態，其等可藉由燕尾模具形成平板或形成隨後切割並折疊成平板的圓柱板。

在平板擠出方法中，將熱塑塊饋送至燕尾模具中並經由水平直縫離開。根據模具寬度，需一或多個擠出機以將熱塑塊饋送至模具中。置於縫前的高品質金屬油霧器係用以控制片材厚度及表面品質。此等輥輪可維持壓力及溫度變化，而不變形且其等係連接至冷卻液體。對該等輥輪進行設計以控制片材厚度整體寬度變化小於3%。第三輥輪可用以進一步冷卻片材並改良其表面光潔度。片材之表面光潔度係直接與輥輪表面品質成比例。接著將均勻冷卻的成品材料饋送於支撐輥輪上以纏繞在芯管上並捲起。

在吹塑擠出方法中，將熱塑塊饋送至緩慢旋轉的螺旋模具中以製造圓柱形片材。將冷卻空氣吹至圓柱中心形成足以防止其塌陷的壓力。垂直進料片材圓柱體。接著藉由在一系列輥輪上壓扁而使其封閉。將圓柱體折疊在一起後，

切割該片材並打開以形成平面然後捲起。調整環形狹縫(圓柱體片材經此而形成)以控制片材厚度。現代化裝置可自動控制厚度。藉由將冷空氣吹入圓柱中心進行冷卻，然後捲起。

共擠出使得不同材料組合成單一的多層片材。

土工膜可另外含有彼等熟習該項技術者熟知的常用添加劑，諸如例如炭黑。此等添加劑可通常以聚乙烯重量的0.01至10重量%之量存在。例如，土工膜可包括1至4重量%之炭黑，例如2至3重量%。

草紗應用

本發明亦係關於由本發明之聚乙烯樹脂製成的紗線，特別言之適用於成簇爲人造草皮或亦稱為人造草地的切膜及單絲。

本發明亦包括由含有根據本發明之第一態樣之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的切膜或單絲成簇的人造草皮。

特定言之，本發明包括紗線及較佳地人造草皮，其含有具有多峰分子量分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，該聚乙烯樹脂含有45重量%至75重量%之低密度部份，在23℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1183之方法測量，該部份具有低於或等於918 g/cm^{3}之密度；

其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3；

其中該聚乙烯之M_w/M_n係2.8至6；

其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度及2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係

0.1至5 g/10分鐘；及

其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%。

用於人造草皮的切膜及單絲之聚乙烯可另外含有彼等熟習該項技術者熟知的常用添加劑，諸如抗氧化劑、穩定劑、加工助劑、填料、阻燃劑、著色顏料或類似物。此等添加劑存在量通常為聚乙烯重量之0.01至15重量%。

紗線(切膜及單絲)係適用於人造草地或草皮，包括人造運動場。

根據本發明之全部態樣之切膜或單絲或類似物通常可以拉伸形式。

切膜或單絲或類似物可具有1:3至1:8，較佳地1:3至1:6，更佳地1:3至1:4之拉伸比。

實例

下面闡釋本發明之概念，但並不限制本發明之範圍。

在含有兩個反應器Rx1及Rx2的雙迴路反應器中進行以下聚合以獲得根據本發明的聚乙烯樹脂組合物G至M。聚合係使用乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯茂金屬催化劑系統及作為活化劑的異丁基鋁(TIBAL)，在95℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx1中停留時間約66分鐘，及在83℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx2中停留時間約35分鐘進行。

在包括兩個反應器Rx1及Rx2的雙迴路反應器中進行以下聚合以獲得根據本發明之聚乙烯樹脂組合物8G、8H。

聚合係使用乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯茂金屬催化劑系統及作為活化劑的異丁基鋁(TIBAL)，在83℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx1中停留時間約64分鐘，及在83℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx2中停留時間約34分鐘進行。

在包括兩個反應器Rx1及Rx2的雙迴路反應器中進行以下聚合以獲得根據本發明之聚乙烯樹脂組合物127、128、129。聚合係使用乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯茂金屬催化劑系統及作為活化劑的異丁基鋁(TIBAL)，在90℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx1中停留時間約1.7小時，及在83℃之溫度下，在約40巴之壓力下，及在Rx2中停留時間約0.64小時進行。

關於樹脂組合物物理性質的信息可見表1a及表3中。關於在Rx1及Rx2中的聚合條件的信息可分別見表1b及1c中。

分子量(M_n(數量平均分子量)、M_w(重量平均分子量)及M_z(z-平均分子量))及分子量分佈d及d'係藉由尺寸排除層析法(SEC)及特定言之藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定。簡單言之，使用Waters之GPCV2000：在160℃下，將10 mg聚乙烯樹品溶於10 mL三氯苯中1小時。注射體積：約400 μl，自動樣品製備及注射溫度：160℃。柱溫：145℃。檢測器溫度：160℃。兩Shodex AT-806MS(Showa Denko)及一Styragel HT6E (Waters)柱使用流速1 mL/分鐘。檢測器：紅外檢測器(2800-3000cm-1)。校準：窄聚苯乙烯標準(PS)(市售)。洗脫聚乙烯之各溶離份i的分子量Mi之計算係

根據 Mark-Houwink 關係 ($\log_{10}(M_{PE})=0.965909-\log_{10}(M_{PS})-0.28264$)(低分子量截止在$M_{PE}=1000$)。

建立分子量/性質關係中使用的分子量平均值係數量平均(M_n)、重量平均(M_w)及z平均(M_z)分子量。此等平均值係藉由以下表達式定義並由計算M_i測定。

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

此處N_i及W_i分別係具有分子量Mi的分子之數量及重量。在每一情況下，第三表示式(最右邊)定義了如何由SEC層析圖獲得此等平均值。h_i係SEC曲線之第i次洗脫溶離份之高度(自基線)及M_i係以此增量洗脫的物種的分子量。

熔融指數MI2及高負載熔融指數HLMI係藉由標準檢測ISO 1133條件D之方法，分別在2.16 kg及21.6 kg之負載下及在190℃之溫度下測量。

多分佈指數(PI)係在190℃之溫度下藉由使用在由0.1 rad/秒增至約300 rad/秒的振盪頻率下操作之TA儀器(USA)出售的平行板流變儀型號ARES-G2確定。自交叉模數，可藉由等式得到PI：P.I.= 10^6/Gc，其中Gc為交叉模數，其定

義為G'=G"時之值(以Pa表示)，其中G為儲存模數及G"為損耗模數。

CDBI(組成分佈寬度指數)測量共聚物組合物之分佈寬度，關於併入聚合物的共單體含量，相較結晶均聚物，後者藉由短側鏈分支降低由此等聚合物鏈製得域的結晶度。此描述於例如WO 93/03093中。CDBI定義為具有平均總莫耳共單體含量之±25%的共單體含量的共聚物分子之重量百分比或質量分率，即，共單體含量係於平均共單體含量之50%內的共單體分子之份額。

CDBI係由TREF(升溫淋洗分級)分析法(驟冷或緩慢冷卻條件)獲得的累積SCB分佈確定。TREF分析法係使用Polymer ChAR (Valencia, Spain) 之TREF儀器進行。TREF條件如下：

驟冷ATREF(分析性TREF)：在160℃下溶解一小時獲得1 mg/ml聚乙烯之1-2-4三氯苯(TCB)溶液。以0.5 mL/分鐘之流速，將溶液注入約30℃之ATREF柱中。接著以2℃/分鐘之加熱速率，加熱至高達130℃，對沉澱有聚乙烯的柱洗脫。

傳統ATREF：如驟冷TREF所述般在160℃下製備0.05%(0.5 mg/mL)之聚乙烯溶液並注入ATREF柱並自100緩慢冷卻(以6℃/小時)至30℃。在自30℃加熱至120℃期間之流速係0.4 mL/分鐘及加熱速率係1℃/分鐘。

PTREF(製備性TREF)：在130℃下，以1 g/100 mL之濃度將樣品(約6 g)溶於二甲苯中。將熱溶液(經1000 ppm

Irganox 1010穩定)負載於130℃之PTREF裝置之玻璃柱內部。接著以2.4℃/小時之速率使PTREF柱冷卻至30℃(42小時)。聚乙烯沉澱於柱填充物上之後，藉由加熱至由傳統ATREF引導之溫度回收TCB中低密度部份：分離溫度約等於對應於得到約0.92 g/cm^3 (SCB 10/1000 C)之密度的SCB含量的ATREF溫度減去10℃(因爲PTREF係在二甲苯非TCB中進行)。對此PTREF裝置而言，此相當於77℃。在選定溫度下30分鐘之後，接著藉由使柱與回收槽相連而獲得第一部份，溶液係以10 mL/分鐘泵經回收槽。接著藉由在100℃下，在第一部份的類似條件下洗脫獲得高密度部份。兩次洗脫部份均在甲醇中沉澱，經PTFE過濾器過濾並乾燥。

柱尺寸(ATREF)：150x3.9 mm (Lx D)，1.8 ml內部容積、檢測器DRI(差示折射率)，柱幾何解析度：加熱速率(℃/分鐘)*負載容積(ml)/流速(ml/分鐘)：3.6℃/柱。負載容積係約0.8x柱容積(80%填充材料)。對於驟冷ATREF，柱幾何解析度係5.76℃/柱。

使用由與本發明聚乙烯樹脂相同的共單體及催化劑系統合成的密度0.923-0.955 g/cm^{3}之多種單峰mPE樹脂(組成分佈寬度指數，CDBI，>94 %，藉由傳統ATREF)確定各條件的SCB校準(洗脫溫度-SCB)。

圖1顯示樹脂129在兩個ATREF冷卻條件下(驟冷，6℃/小時)獲得的化學組成分佈(CCD)曲線。用於比較，比較例：檢測由相同催化劑系統獲得的單峰經茂金屬催化之聚乙烯

樹脂。樹脂129之雙峰特徵明顯，因爲驟冷TREF中的凸肩及在緩慢冷卻下TREF(傳統TREF)之兩個明顯分離峰。

圖2顯示樹脂129及樹脂8H及比較性的兩單峰mPE(密度0.923 g/cm³及0.934 g/cm³)及Basell之雙峰PE GX4081的驟冷ATREF曲線。樹脂129及樹脂8H之ATREF曲線係雙峰。雙峰PE GX4081樹脂展現朝向高SCB的歪曲CCD曲線及在驟冷ATREF條件下無明顯雙峰跡象。對於兩單峰mPE樹脂，觀察到寬單峰且自單峰mPE樹脂之驟冷ATREF計算的重量分率SCB(針對0.923及0.934 g/cm³分別為9.2/1000 C及4.4/1000 C)與NMR值相一致。

將溫度軸轉化成SCB軸之後(圖3)，GX4081之HDPE結晶量(視爲SCB=0)極高且殘餘樹脂未觀察到峰。此意指共結晶量低且極寬。樹脂129展現明顯的雙峰組合物(凸肩)及洗脫晶體程度係比GX4081窄。樹脂8H展現明顯的雙峰組成分佈。不受理論所限制，據信，為具有良好的機械性質，對應LLDPE及HDPE的峰應明顯分離(此將得到低CDBI)及為具有良好的光學性質，共晶體應在窄結晶溫度範圍內形成(對應洗脫溫度或表觀SCB)。

在圖4中，顯示如WO93/03093(18-19頁及圖17)中教示的計算CDBI所需之累積分佈(樹脂如圖3)。由累積分佈計算的CDBI值係顯示於表A中。

表A

樹脂	CDBI (%)驟冷TREF
129	42

GX4081	20
mPE單峰密度0.934 g/cm³	75
8H	66
mPE單峰密度 0.923 g/cm³	93

自圖1，清楚地了解，樹脂129之低密度部份窄(CDBI>90 %)。實際上自回收的低密度部份(52%)，進行驟冷ATREF並自其累積分佈曲線，導出89.6%之CDBI。對低密度部份進行傳統模式ATREF得到98%之CDBI(圖5，表2)。

$g_{流變}$係根據WO 2008/113680中揭示內容確定：

$$g_{流變}(PE)=\frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0,MWD,SCB)}$$

其中M_w(SEC)係尺寸排除層析法獲得的重量平均分子量，以kDa表示，如上所述，

及其中$M_w(\eta_0, MWD, SCB)$係根據下式確定：

$$M_w(\eta_0,MWD,SCB)=\exp(1.7789+0.199769LnM_n+0.209026(Ln\eta_0)+0.955(\ln\rho)-0.007561(LnM_z)(Ln\eta_0)+0.02355(\ln M_z)^2)$$

$M_w(\eta_0, MWD, SCB)$值係藉由流變動力分析法(RDA)確定並等於線性PE(無LCB之PE)之M_w (SEC)。零剪切黏度係與M_w (SEC)之接近3.4次冪成比例(在吾等情況下，約3.6次冪)。因分子量分佈及短鏈分枝(SCB)之校正係用以描述與M_w (SEC)呈函數的零剪切黏度。因此，解釋了除零剪切黏度外，Mn與Mz及ρ(密度，d)出現在由流變確定的$M_w(\eta_0$、MWD、SCB)與零剪切黏度相關的表達式中的原因。對於線性PE，$g_{流變}$等於1.0 +/- 0.05。若在給定M_w (SEC)值下，零剪切黏度增長超出線性PE的零剪切黏度，則$g_{流變}$將小於

1。

密度ρ係以g/cm^{3}測量並根據ISO 1183，在23℃之溫度下測量。

零剪切黏度η_0(以Pa.s表示)係由頻率掃描實驗並結合蠕變實驗獲得，以將頻率範圍擴展至低至10-4 s^{-1}或更低的值，並在角頻率(rad/s)及剪切速率等價的常用假設下。零剪切黏度η_0估算係藉由擬合在190℃之溫度下，ARES-G2設備(由TA儀器製造)之振盪剪切流變獲得的卡羅-安田(Carreau-Yasuda)流動曲線之線性黏彈性域。圓頻率(W，rad/s)係介於0.05-0.1 rad/s至250-500 rad/s，典型上0.1至250 rad/s，及剪切應變典型上係10%。實際上，在190℃之溫度下，在氮氣氣氛中及以使1200秒後總應變小於20%之應力水平進行蠕變實驗。使用的裝置係TA儀器製造的AR-G2。

使用購自Macchi®的吹塑膜生產線設備將聚乙烯樹脂組合物轉換成40 μm厚吹塑膜，該吹塑膜生產線設備具有45 mm擠出螺桿直徑，30之螺桿長度與直徑比，120 mm之模具直徑，2.5之吹脹比(BUR)，1.4 mm之模具間隙，320 mm之冷凝線高度，及在20℃之溫度下的冷卻空氣之陷入式組態。

機械及光學性質可見於表3及表4中，比較先前技術之商用樹脂：Lupolen GX 4081(購自Basell)、Borstar FB 2310(購自Borealis)、1018CA(購自Exxon)、單峰Cr催化之聚乙烯HF513(Total Petrochemicals)、Marlex D350

(Chevron Phillipps)及亦由含茂金屬催化劑系統之乙烯-雙(四氫茚基)二氯化鋯製備的mPE單峰(Total Petrochemicals)，及樹脂780B及780D(Total Petrochemicals)，其等係由乙烯雙(四氫茚基)二氯化鋯於雙迴路反應器中製備的雙峰中等密度聚乙烯。

該等結果顯示根據本發明之聚乙烯樹脂組合物具有光學及機械性質之良好平衡。

Lupolen GX 4081(購自Basell)及Borstar FB 2310 (購自Borealis)例如具有良好機械性質，但光澤度極低與濁度高，而單峰mPE具有極高光澤度與低濁度，但機械性質不適於某些膜應用。另外，對於Lupolen GX 4081，加工性最差(高擠出壓力，低穩定性)。

然而，本發明之樹脂保持極良好的機械性質，諸如撕裂強度，緩慢刺穿抗性及鏢衝擊強度，同時亦具有極良好的光學性質。此可(不受理論限制)藉由增加低密度、高分子量部份在使用以雙茚基或雙四氫茚基茂金屬為主之催化劑系統製備的樹脂組合物中的比例達成。應注意，特別出人意料地，本發明之聚乙烯樹脂組合物之緩慢刺穿高於使用相同催化劑的單峰等價物，儘管實際上與預期相反。

亦已發現根據本發明之聚乙烯樹脂組合物亦易於加工，原因在於其等高熔融強度。在膜吹塑期間亦觀察到陷入程度較弱。

土工膜

依循全缺口蠕變試驗(FNCT)，如根據ISO16770測量評

價應力裂痕抗性。該試驗使用具有下列尺寸90x6x6 mm及缺口深度1 mm的桿狀試樣以測定材料之由長期、低程度拉伸應力引起的脆性斷裂之抗性。依循標準試驗ISO 16770之方法的該試驗需試樣置於表面活性劑溶液中(此處選擇Maranyl 2%溶液)，在50℃之溫度下，持續時間延長，並接受等於9 MPa之拉伸應力。平均失效時間之結果示於表5中。

結果對比於兩種比較樹脂(a)具有0.2 g/10分鐘之MI2及0.933 g/cm^{3}之密度的單峰mPE1，及(b)具有1.0 g/10分鐘之MI2及0.934 g/cm^{3}之密度的單峰mPE2。具有可接受性質的mPE1一般係用於土工膜應用。

依循單點缺口恒定拉伸負荷(SPNCTL)評價mPE1及mPE2之應力裂痕抗性。該試驗使用缺口的啞鈴狀試樣以測定材料之由長期、低程度拉伸應力引起的脆性斷裂之抗性。依循標準試驗ASTM D 5397之方法的該試驗需試樣置於表面活性劑溶液中(此處選擇lpegal 10%溶液)，在50℃之溫度下，持續時間延長，並接受等於該材料之屈服應力之15%的拉伸應力。在土工膜應用之領域中，在暴露至少400小時之前可能不會失效。mPE1試驗失效，SPNCTL低於400小時，而mPE2顯示大於400小時之SPNCTL。

鑒於mPE1及mPE2之此等FNCT結果，推斷出，本發明樹脂應具有良好的SPNCTL行爲，從而顯示其等土工膜應用的適用性。

草紗

樹脂I及M進行歐瑞康巴馬格緊湊線(Oerlikon Barmag, Germany)檢測，並與單峰茂金屬樹脂A相比。比較樹脂A之特徵係示於表6中。

使用以下條件製備及檢測紗線：

配方：6重量%之BASF顏料/UV MB(Sicolen 90-010365)+1重量%之Viba PPA(733E)；

效價：2000分特克斯單絲

由1模具射出的4*12股線。

擠出T°：190/220°及模具部份230℃。

水冷卻浴T°：35℃。

3個空氣拉伸爐。

觸摸評估熔體斷裂，當紗線觸摸完全光滑時，則歸為評價否。當紗線完全粗糙時，評價是。中間粗糙度評價是/否。

結果示於表7中。相比於樹脂A，發現本發明樹脂在無熔體斷裂及合理壓力下改良了最大速度。相比於樹脂A，發現本發明樹脂使模具壓力降低約20%，及延遲紗線出現熔體斷裂。

本發明樹脂可在較高速度下操作，因爲相對於樹脂A，速度增加+50%(100 m/分鐘相對67m/分鐘)。

表1a

本發明之樹脂組合物	Rx1部份					Rx2部份					顆粒				
	MI-2 (g/10')	密度 (g/cm³)	M_n (kDa)	M_w (kDa)	重量 (%)	計算 MI-2 (g/10')	計算 密度 (g/cm³)	M_n (kDa)	M_w (kDa)	M_wRx1/M_wRx2	MI-2 (g/10')	密度 (g/cm³)	M_n kDa	M_w kDa	C6 (重量 %)
G	26.0	0.955	16.6	40.71	42	0.08	0.918	43.37	112.76	2.77	0.9	0.934	24.5	82.5	4.7
I	52.0	0.958	13.95	34.17	42	0.03	0.917	46.16	119.60	3.51	0.7	0.933	22.6	83.7	4.3
J	108.0	0.960	11.75	28.79	42	0.04	0.916	46.41	120.66	4.19	1.1	0.934	20.5	81.8	4.4
K	98.0	0.962	11.99	29.38	42	0.02	0.915	49.51	128.73	4.38	0.8	0.933	21.7	87.2	4.4
L	91.0	0.964	12.09	29.62	38	0.03	0.917	48.73	126.69	4.28	0.6	0.934	22.6	90	3.9
M	150.5	0.963	10.54	25.82	42	0.02	0.912	49.50	128.70	4.98	0.8	0.933	19.2	85.7	4.3
8G	17.4	0.930	18.06	44.24	44	0.02	0.916	59.92	155.79	3.52	0.28	0.9221	29.6	109.5	5.9
8H	23.8	0.929	16.81	41.18	43	0.01	0.915	62.58	162.71	3.91	0.31	0.9212	28.4	109.6	6.6
127	26.00	0.955	16.47	40.35	42	0.05	0.912	44.73	116.30	2.88	0.69	0.9298	23.9	84.4	4.4
129	26.00	0.955	16.47	40.35	42	0.03	0.913	51.16	133.03	3.30	0.47	0.9304	24.7	94.1	4.2
128	26.00	0.955	16.47	40.35	42	0.05	0.914	44.07	114.58	2.84	0.68	0.9313	23.4	83.4	4.4

根據下式計算MI2及密度：$LogMI\text{final} = wt\%1\text{st} \times LogMI1\text{st} + wt\%2\text{nd} \times LogMI2\text{nd}$

最終樹脂之MI2亦可根據$M2=\exp(10.588+0.7333*Ln(D)-0.582*(\ln(Mw))^2)$估算。

表1b

本發明之樹脂組合物	Rx1反應條件									
	Tibal	乙烯進料	己烯進料	氫氣進料	異丁烷	乙烯(C2)廢氣1	己烯(C6) 廢氣	氫氣(H2) 廢氣	C6/C2 OG	H2/C2 OG
	ppm	kg/h	kg/h	標準公升/h	kg/h	重量%	重量 %	體積%		
G	313	22.0	0.28	25.5	60	5.87	0.54	0.01	0.09	0.001
I	302	22.5	0.28	31.2	60	5.93	0.54	0.01	0.09	0.001
J	313	22.5	0.40	37.0	60	5.74	0.63	0.01	0.11	0.001
K	295	22.5	0.25	38.0	60	6.08	0.50	0.01	0.08	0.001
L	302	22.5	0.17	39.0	60	6.12	0.38	0.01	0.06	0.001
M	302	22.5	0.29	45.0	60	6.23	0.50	0.01	0.08	0.001
8G	313	21.0	3.20	19.0	50	3.58	1.25	0.00	0.35	0.000
8H	313	21.0	4.00	20.0	50	3.75	3.43	0.00	0.91	0.001
127	46	3100	34	4500	2100	2.90	0.33	0.00	0.11	0.000
129	42	3100	31	4550	2100	3.05	0.29	0.00	0.10	0.000
128	46	3100	28	4500	2100	2.90	0.27	0.00	0.09	0.000

表1c

本發明之樹脂組合物	Rx2 反應條件								
	Tibal	乙烯進料	己烯進料	氫氣進料	異丁烷	乙烯廢氣	己烯廢氣	氫氣廢氣	C6/C2
	ppm	kg/h	kg/h	標準公升/h	kg/h	重量%	重量%	體積%	
G	208	27	6.55	7	45	4.79	6.33	0	1.32
I	194	27	6.55	6	45	4.78	7.17	0	1.50
J	204	27	6.70	5	45	4.26	6.77	0	1.59
K	194	27	7.20	5	45	4.33	7.40	0	1.71
L	208	32	7.20	6	45	5.00	6.50	0	1.30
M	208	27	7.00	4	45	4.30	5.53	0	1.29
8G	208	29	3.70	2	45	3.48	3.30	0	0.95
8H	194	29	3.70	2	45	3.72	3.95	0	1.06
127	21	4299	559	1195	3430	5.12	4.879	0	0.95
129	20	4293	562	845	3545	4.99	4.77	0	0.95
128	21	4299	571	1200	3430	5.12	4.747	0	0.93

表2-CDBI測定

		8H	129
CDBI顆粒	%	66	42
CDBI Rx2部份	%	NM	98

藉由驟冷ATREF測定CDBI顆粒

藉由PTREF獲得的Rx2部份之傳統ATREF(冷卻速率6℃/小時)測定CDBI Rx2部份。

表3-樹脂組合物及膜性質

		Lupolen GX 4081	Borstar FB 2310	mPE 單峰	1018CA	HF513	Mar-flex D350	G	I	J	K	L	M
GPC 顆粒	Mn (Da)	15272	12616	34517	38242	16006	35881	24486	22596	20512	21701	22643	19218
	M_w(Da)	91749	191866	80596	99435	204136	96809	82514	83747	81776	87174	89959	85748
	M_z(Da)	258282	1457161	143137	185355	2053178	185140	185401	202496	199228	213035	208750	225314
	D (M_w/M_n)	6	15.2	2.3	2.60	12.8	2.7	3.4	3.7	4	4	4	4.5
	D' (M_z/M_w)	2.8	7.6	1.8	1.86	10.1	1.9	2.2	2.4	2.4	2.4	2.3	2.6
密度	g/cm^3	0.935	0.933	0.934	0.918	0.934	0.933	0.934	0.933	0.934	0.933	0.934	0.933
MI2	g/10min	1.4	0.3	1.0	1.0	0.15	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	0.8
g_{100}		1.0	1.0	0.61	1.0	0.69	1	0.63	0.64	0.67	0.66	0.60	0.68
PI	10^6/Gc (Pa^{-1})	9.5	27.8	5.11	5.24	28.1	4.3	8.71	9.22	10.56	10.32	9.22	12.04
錦													
F50 du Dart	g	247	200	101	>900	112	135	207	199	211	224	233	247
錦/厚度	g/μm	5.9	5.4	2.5	NM	2.7	3.1	5.4	5.1	5.4	5.7	6.0	5.5
艾爾門多夫 MD													
平均厚度	mm	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
平均 艾爾門多夫 MD	N	2.53	1.16	0.68	6.13	0.54	0.88	1.62	1.57	1.70	1.81	1.68	1.95
平均 艾爾門多夫MD/厚度	N/mm	60	31	17	149	13	20	43	40	43	46	43	43
艾爾門多夫TD													
平均厚度	mm	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
平均艾爾門多夫TD	N	5.03	8.98	3.97	6.64	20.03	2.68	7.90	7.52	7.77	8.04	7.66	9.31
平均艾爾門多夫TD/厚度	N/mm	120	241	99	162	484	62	208	193	199	206	196	207
45°下光澤度													
平均光澤度	%	27.6	4.5	61.1	58.7	6.9	72.7	52.2	48.8	44.4	46	46	40.1
濁度													
平均濁度	%	29.8	79.4	10.1	10.9	69.4	8.7	12.7	15.2	15.3	16.7	14.6	18.5
緩慢刺穿													
平均最大力/厚度	N/mm	1142	1127	1340	NM	1163	NM	1455	1364.7	1391.9	1393.9	1572.5	1418.3
平均力斷裂/厚度	N/mm	1056	1119	1307	NM	806	NM	1405	1347.3	1368.3	1366.7	1539.1	1411.9
平均能量/厚度	J/mm	49	51	55	NM	50	NM	78	68.39	69.97	70.66	91.39	70.61

表4-樹脂組合物及膜性質

		780B	780D	8G	8H	127	129	128
密度高密度部份(HDF)	g/cm^3	0.948	0.944	0.930	0.929	0.955	0.955	0.955
重量HDF	%	43	43	41.5	43.7	42	42	42
M_n HDF	kDa	21.20	17.20	18.06	16.81	16.47	16.47	16.47
M_w HDF	kDa	51.94	42.14	44.24	41.18	40.35	40.35	40.35
MI2 HDF	g/10分鐘	9.1	23.2	17.4	23.8	26	26	26
密度低密度部份(LDF)	g/cm^3	0.924	0.927	0.917	0.915	0.912	0.913	0.914
M_n LDF	kDa	48.16	52.82	59.92	62.58	44.73	51.16	44.07
M_w LDF	kDa	125.20	137.33	155.79	162.71	116.30	133.03	114.58
M_w LDF/M_w HDF		2.41	3.36	3.52	3.95	2.88	3.30	2.84
GPC 顆粒	M_n (kDa)	30.8	27.7	29.6	28.4	23.9	24.7	23.4
	M_w (kDa)	93.7	96.4	109.5	109.6	84.4	94.1	83.4
	M_z (kDa)	219	239	272	280	189	224	191
	D (M_w/M_n)	3.0	3.5	3.7	3.9	3.5	3.8	3.6
	D' (M_z/M_w)	2.3	2.5	2.5	2.6	2.2	2.4	2.3
密度	g/cm^3	0.934	0.934	0.922	0.921	0.930	0.930	0.931
MI2	g/10分鐘	0.4	0.5	0.3	0.3	0.7	0.5	0.7
HLMI	g/10分鐘	19	20	17	17	NM	NM	NM
$g_{流變}$		0.30	0.33	0.40	0.48	0.62	0.57	0.67
PI	$10^6/Gc$ (Pa^{-1})	7.84	10,87	10,01	9,96	8,1	9,69	8,27
鏢								
鏢/厚度	g/μm	3.45	2.90	17.10	21.20	6.30	7.30	5.90
平均艾爾門多夫MD/厚度	N/mm	21.40	12.00	46.80	50.10	63.70	54.40	54.10
平均艾爾門多夫TD/厚度	N/mm	129.00	107.00	147.40	136.60	193.60	200.50	194.00

NM：未測量。

表 5

	mPE1單峰：參照OK	mPE2單峰 參照 KO	129
d (g/cm³)	0.933	0.934	0.932
MI2 (g/10分鐘)	0.2	1.0	0.5
失效時間(小時)	81	13.4	>433

表 6

樹脂	MI2 Rx1 計算	MI2 Rx2	密度Rx1	密度 Rx2 計算	RR	MI2 顆粒	密度 顆粒	GPC D/D'
	g/10 分鐘	g/10 分鐘	g/cm³	g/cm³	%	g/10'	g/cm³	
1203A	0.79	0.81	0.9318	0.9345	51.8	0.76	0.9334	2.6/1.9

表 7

樹脂	實驗參照	最大線速度(m/分鐘)	測量的模具壓力(巴)	熔體斷裂
1203A	V1	67	128	是
1203A	V2	80	145	是
1203A	V3	100	166	是
1203A		120	NM	
1203I	V4	67	106	否
1203I	V5	80	116	否
1203I	V6	100	131	是/否
1203I	V7	120	145	是
1203M	V8	67	102	否
1203M	V9	80	113	否
1203M	V10	100	129	是/否
1203M		120	NM	

NM：未測量。

【圖式簡單說明】

圖1表示圖，該圖顯示在兩種ATREF冷卻條件下(驟冷，6℃/h)之樹脂129所得之化學組成分佈(CCD)曲線。

圖2表示圖，該圖顯示樹脂129及樹脂8H，及比較性的兩單峰mPE(密度0.923 g/cm³及0.934 g/cm³)及購自Basell之雙峰PE GX4081的驟冷ATREF曲線。

圖3表示圖，該圖顯示樹脂129及樹脂8H，及比較性的兩單峰mPE(密度0.923 g/cm³及0.934 g/cm³)及購自Basell之雙峰PE GX4081在驟冷ATREF下的化學組成分佈(CCD)曲線。

圖4表示圖，該圖描繪樹脂129及樹脂8H，及比較性的兩單峰mPE(密度0.923 g/cm³及0.934 g/cm³)及購自Basell之雙峰PE GX4081之累積重量分率與SCB/1000C之函數關係。

圖5表示圖，該圖描繪採用兩種ATREF冷卻條件(驟冷，6℃/小時)獲得的樹脂129之低密度部份的累積重量分率與SCB/1000C之函數關係。

七、申請專利範圍：

1. 一種具有多峰分子量分佈的經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其包括45重量%至75重量%之低密度部份，根據標準檢測ISO 1183之方法，在23℃之溫度下測量，該部份具有低於或等於0.918 g/cm^{3}之密度；

   其中該聚乙烯樹脂之密度係0.920至0.945 g/cm^3；

   其中該聚乙烯樹脂由凝膠滲透層析(GPC)測定的之M_w/M_n係2.8至6；

   其中根據標準檢測ISO 1133條件D之方法，在190℃之溫度下及在2.16 kg之負載下測量，該聚乙烯樹脂之熔融指數MI2係0.1至5 g/10分鐘；

   其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係低於70%；及

   其中進行6℃/小時之冷卻速率之TREF分析，該低密度聚乙烯部份之CDBI係大於80%。。

2. 如請求項1之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中該低密度聚乙烯部份之M_w係80至140 kDa。

3. 如請求項1或2之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中進行驟冷TREF(升溫淋洗分級)分析法分析，該聚乙烯樹脂之組成分佈寬度指數(CDBI)係至少30%。

4. 如請求項1或2之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中該聚乙烯樹脂包括密度高於該低密度部份的部份，其中該低密度部份之M_w/該高密度部份之M_w的比係小於6且大於2.5。

5. 如請求項1或2之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中該聚乙烯樹脂具有至少6.5之多分佈指數(PI)，其中該多分佈指數係在190℃之溫度下，藉由使用平行板流變儀型號ARES-G2，在自0.1 rad/秒增至300 rad/秒的振盪頻率下操作而測定，且其中PI可自交叉模數藉由以下等式而得到：$P.I.=10^6/Gc$，其中Gc為交叉模數，其定義為在G'=G"時的值(以Pa表示)，其中G'為儲存模數，且其中G"為損耗模數。

6. 如請求項1或2之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中該聚乙烯樹脂具有小於0.90之$g_{流變}$。

7. 如請求項1或2之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂，其中該聚乙烯樹脂具有大於0.35之$g_{流變}$。

8. 一種膜，其包括請求項1至7中任一項之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂。

9. 如請求項8之膜，其中該膜具有根據ISO 7765-1測量之至少等於由下列方程式表示之值的鏢衝擊強度(g/μm)：

$$Dart \geq 1.4 * \left[2.01 + \frac{22.9}{1+e^{(d-0.91815)/0.004119}} \right]$$

其中d為密度(g/cm³)，根據標準檢測ISO 1183之方法，在23℃之溫度下測量。

10. 如請求項8或9之膜，其中該膜具有根據ASTM D 1922測量之高於或等於由下列方程式表示之值在縱向方向上的艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度(N/mm)：

$$TearM \geq 1.3 * \left[(115/\pi) * \left(a\tan\left((d - 0.92736) / (-0.00453322) \right) + 0.5 * \pi \right) \right]$$

其中d為在23℃之溫度下，根據標準檢測ISO 1183之方法測量的以g/cm³表示的密度，及其中反正切之幅角係以弧度表示。

11. 如請求項8或9之膜，其中該膜具有根據ASTM D5748測量之至少65 J/mm之緩慢刺穿抗性。

12. 如請求項8或9之膜，其中該膜具有根據ASTM D-2457在45°之角度下測量之至少40%之光澤度。

13. 如請求項8或9之膜，其中該膜具有根據ISO 14782測量之小於20%之濁度。

14. 一種製備如請求項1至7中任一項之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂的方法，其中該聚乙烯樹脂係在含茂金屬之催化劑系統存在下，於串聯相連的至少兩個反應器中製備。

15. 如請求項14之方法，其中該含茂金屬之催化劑系統包括選自於橋聯的聯茚基茂金屬或橋聯的雙-四氫化茚基茂金屬或二者混合物的茂金屬。

16. 一種藉由平板擠出或藉由吹塑板擠出製造的土工膜，其包括如請求項1至7中任一項之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂。

17. 一種由包括請求項1至7中任一項之經茂金屬催化之聚乙烯樹脂之切膜或單絲成簇的人造草皮。

八、圖式：

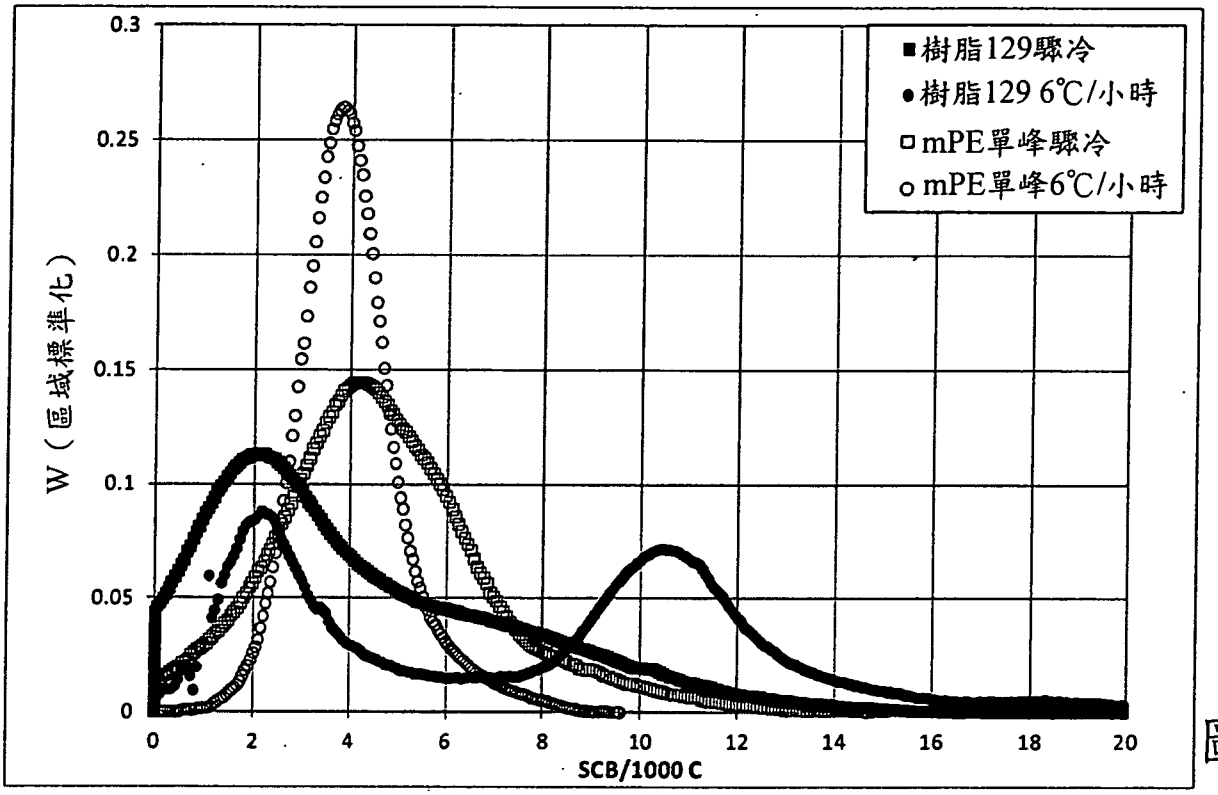

■樹脂129驟冷
●樹脂129 6℃/小時
□mPE單峰驟冷
○mPE單峰6℃/小時
W（區域標準化）
SCB/1000 C
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

圖 1

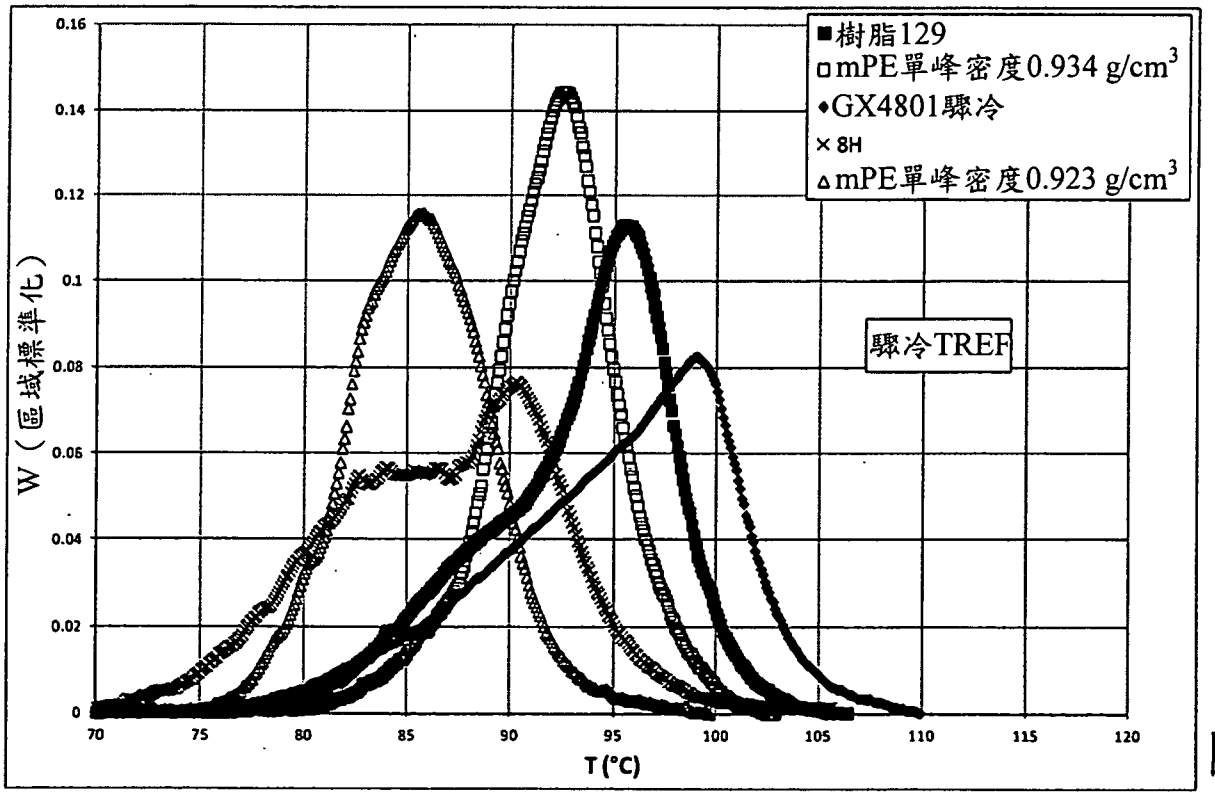

■樹脂129
□mPE單峰密度0.934 g/cm3
◆GX4801驟冷
×8H
△mPE單峰密度0.923 g/cm3
驟冷TREF
W（區域標準化）
T (°C)
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

圖 2

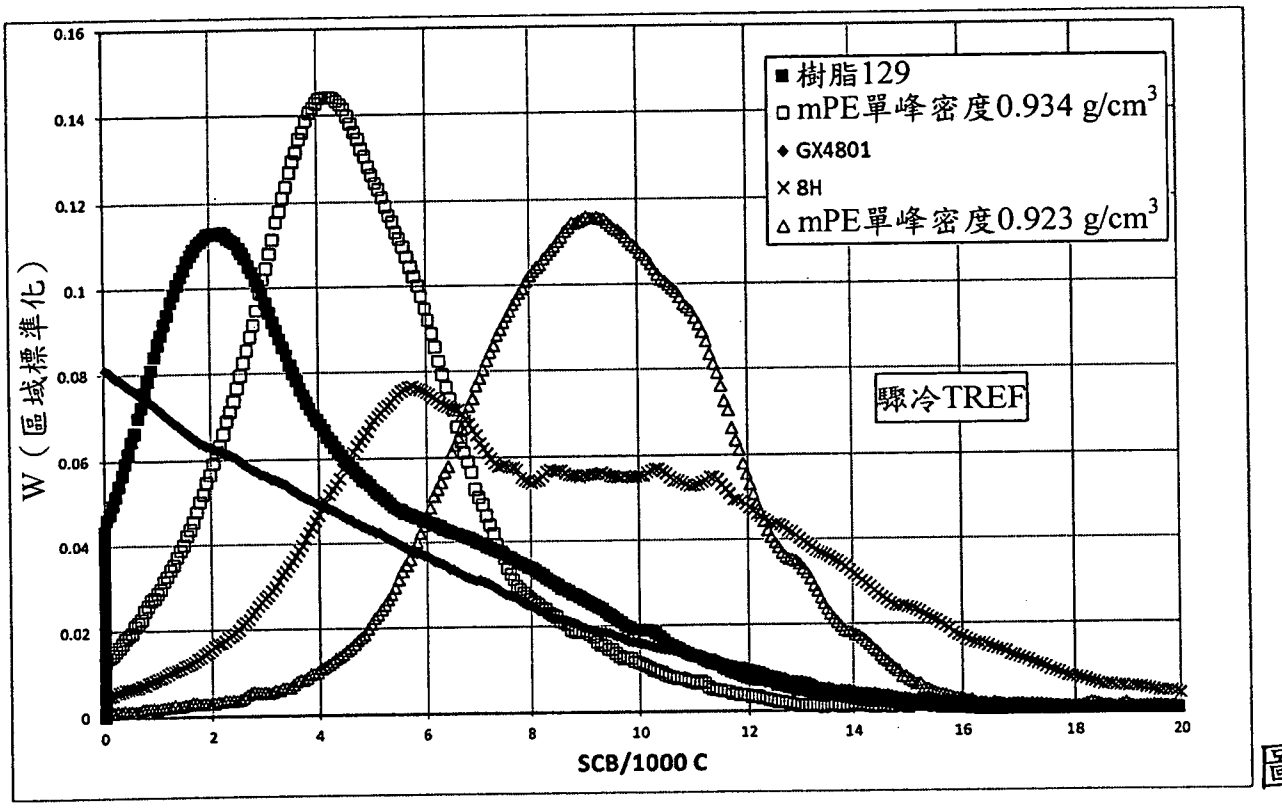

■ 樹脂129
□ mPE單峰密度0.934 g/cm3
◆ GX4801
× 8H
△ mPE單峰密度0.923 g/cm3
驟冷TREF
W（區域標準化）
SCB/1000 C
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

圖 3

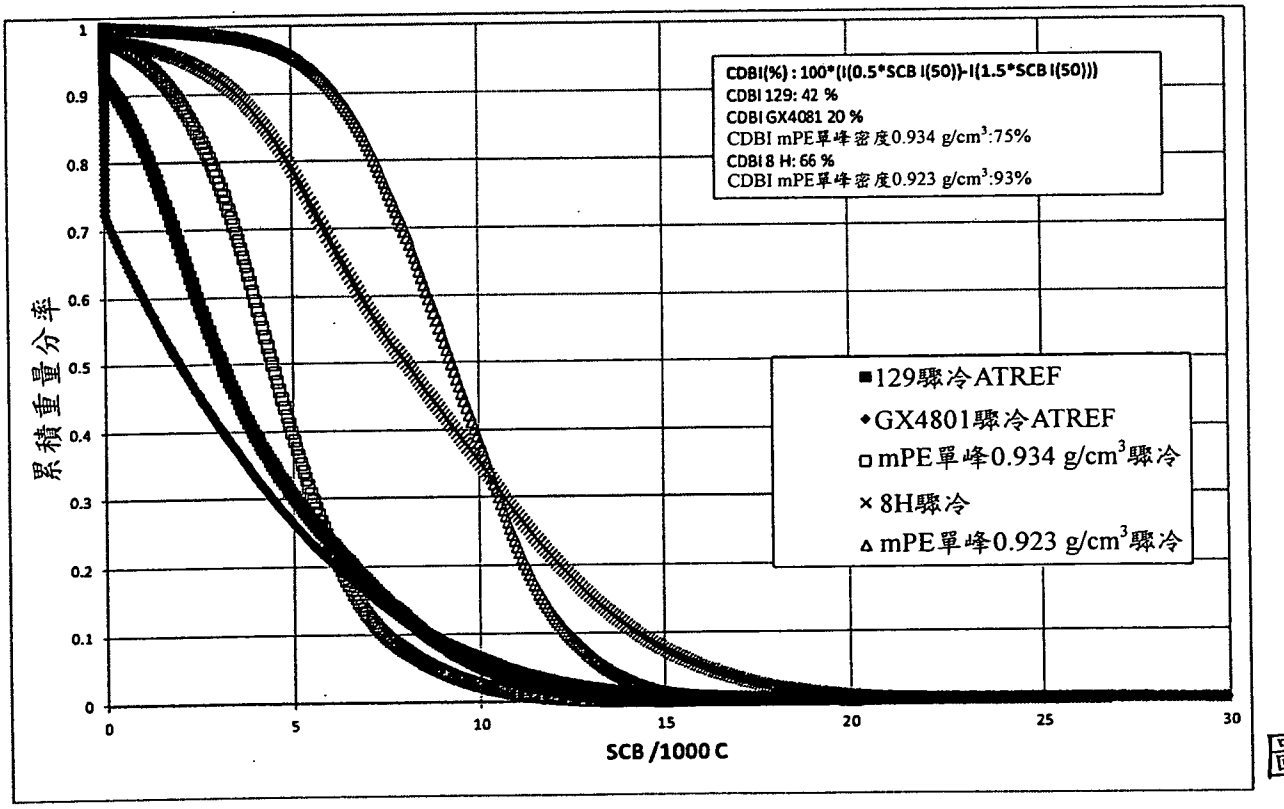

CDBI(%) : 100*(I(0.5*SCB I(50))-I(1.5*SCB I(50)))
CDBI 129: 42 %
CDBI GX4081 20 %
CDBI mPE單峰密度0.934 g/cm3:75%
CDBI 8 H: 66 %
CDBI mPE單峰密度0.923 g/cm3:93%
■129驟冷ATREF
◆GX4801驟冷ATREF
□ mPE單峰0.934 g/cm3驟冷
× 8H驟冷
△ mPE單峰0.923 g/cm3驟冷
累積重量分率
SCB /1000 C
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5
10
15
20
25
30

圖 4

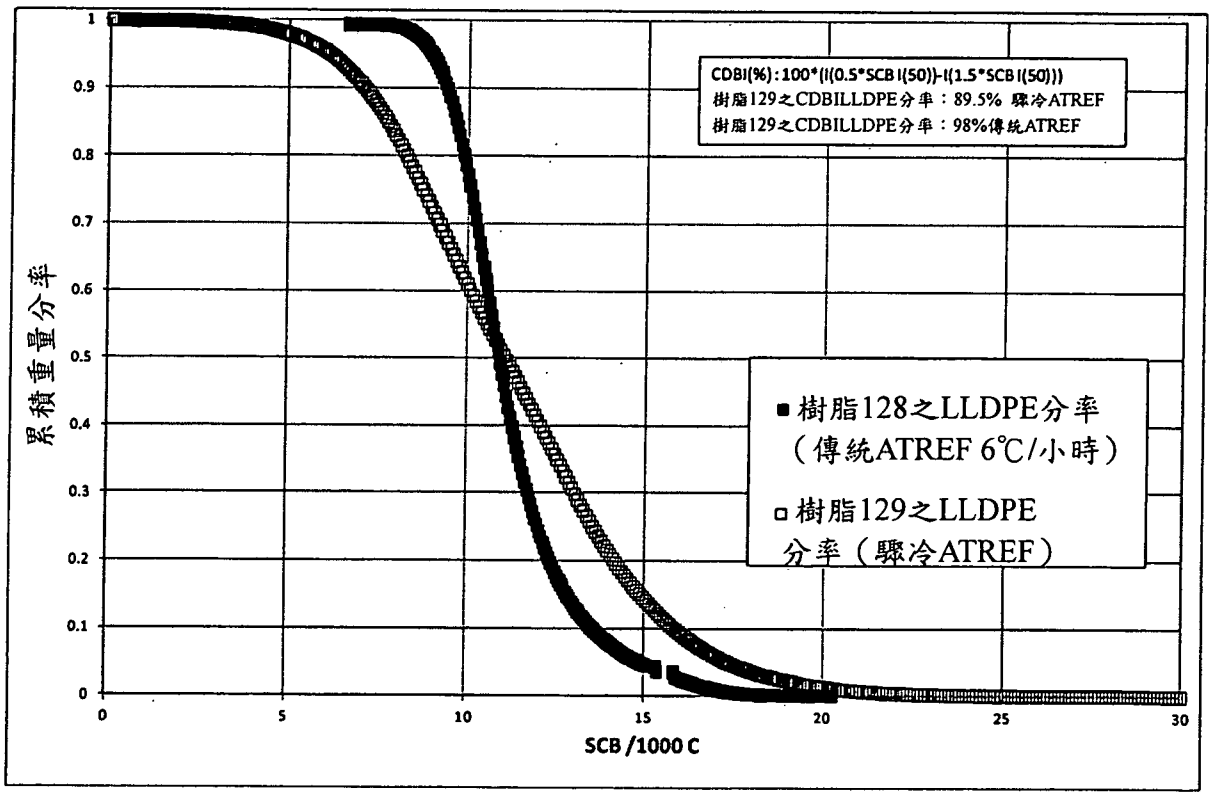

CDBI(%):100*(I(0.5*SCB I(50))-I(1.5*SCB I(50)))
樹脂129之CDBILLDPE分率：89.5% 驟冷ATREF
樹脂129之CDBILLDPE分率：98%傳統ATREF
■樹脂128之LLDPE分率（傳統ATREF 6℃/小時）
□樹脂129之LLDPE分率（驟冷ATREF）
累積重量分率
SCB /1000 C
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
0
5
10
15
20
25
30

圖 5