



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201031523 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：099100359

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 08 日

(51)Int. Cl.：

**B32B27/30 (2006.01)**

**C08J5/18 (2006.01)**

**D06M15/00 (2006.01)**

**F41H5/04 (2006.01)**

(30)優先權：2009/01/09 歐洲專利局 09150305.2

(71)申請人：帝人亞拉米公司 (荷蘭) TEIJIN ARAMID B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：伊姆凡德 裘里斯 EEM VAN DER, JORIS (NL)；迪威哲 安東彼得 DE WEIJER, ANTON PETER (NL)；拉斯托吉 桑傑伊 RASTOGI, SANJAY (NL)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

具有高張力強度及對破裂具有高張力能量之聚乙烯薄膜

POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH TENSILE ENERGY TO BREAK

(57)摘要

本發明係關於一種具有至少為 2.0GPa 之張力強度，對破裂具有至少為 30 焦耳/克之張力能量，至少為 500,000 克/莫耳之 Mw，及至多為 6 之 Mw/Mn 比，及至少為 5 毫米薄膜寬度之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)薄膜。於較佳實施例中，該薄膜具有至少為 10 毫米，更特別至少為 20 毫米，及又更特別至少為 40 毫米之寬度，及至少 3000 為 dtex，特別至少為 5000dtex，更特別至少為 10000dtex，又更特別至少為 15000dtex，或甚至至少為 20000dtex 之丹尼。該薄膜可透過一種方法製造，包含將具有至少為 500,000 克/莫耳之重量平均分子量、恰於 160°C 熔解後測得至多為 1.4MPa 之彈性切變模數，及至多為 6 之 Mw/Mn 比之起始 UHMWPE 進行緊壓步驟及拉伸步驟，其採用之條件為於聚合物加工期間其溫度絕未升高至高於其熔點數值。薄膜可於高張力強度及高斷裂點能量係屬重要之任何應用用途中用作為起始物料。適當應用包括防彈應用、繩索、纜線、網絡、織物及防護性應用。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201031523 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：099100359 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 08 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/30 (2006.01)** **C08J5/18 (2006.01)**  
**D06M15/00 (2006.01)** **F41H5/04 (2006.01)**

(30)優先權：2009/01/09 歐洲專利局 09150305.2

(71)申請人：帝人亞拉米公司 (荷蘭) TEIJIN ARAMID B. V. (NL)  
荷蘭

(72)發明人：伊姆凡德 裘里斯 EEM VAN DER, JORIS (NL)；迪威哲 安東彼得 DE WEIJER,  
ANTON PETER (NL)；拉斯托吉 桑傑伊 RASTOGI, SANJAY (NL)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

具有高張力強度及對破裂具有高張力能量之聚乙烯薄膜

POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH TENSILE ENERGY TO  
BREAK

(57)摘要

本發明係關於一種具有至少為 2.0GPa 之張力強度，對破裂具有至少為 30 焦耳/克之張力能量，至少為 500,000 克/莫耳之 Mw，及至多為 6 之 Mw/Mn 比，及至少為 5 毫米薄膜寬度之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)薄膜。於較佳實施例中，該薄膜具有至少為 10 毫米，更特別至少為 20 毫米，及又更特別至少為 40 毫米之寬度，及至少 3000 為 dtex，特別至少為 5000dtex，更特別至少為 10000dtex，又更特別至少為 15000dtex，或甚至至少為 20000dtex 之丹尼。該薄膜可透過一種方法製造，包含將具有至少為 500,000 克/莫耳之重量平均分子量、恰於 160°C 熔解後測得至多為 1.4MPa 之彈性切變模數，及至多為 6 之 Mw/Mn 比之起始 UHMWPE 進行緊壓步驟及拉伸步驟，其採用之條件為於聚合物加工期間其溫度絕未升高至高於其熔點數值。薄膜可於高張力強度及高斷裂點能量係屬重要之任何應用用途中用作為起始物料。適當應用包括防彈應用、繩索、纜線、網絡、織物及防護性應用。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有高張力強度及對破裂具有高張力能量之一種聚乙烯薄膜，及一種自特定超高分子量聚乙烯製造此種薄膜之方法。於本文件中，超高分子量聚乙烯將進一步以 UHMWPE 表示。

### 【先前技術】

在技藝中已知製造高強度高模數 UHMWPE 薄膜之方法。

US 5,756,660 說明以特定觸媒聚合 UHMWPE，接著為壓縮模製、滾軋及拉伸形成聚合物薄膜。於實例 1 中，獲得具有 160 GPa 模數及 2.8 GPa 強度之材料。

US 5,106,555 說明一種 UHMWPE 之壓縮模製/拉伸方法。

US 5,503,791 說明一種聚乙烯薄膜，其係經由擠塑聚烯烴於第一溶劑之溶液來製造，接著冷卻，去除溶劑及拉伸薄膜。如此所得薄膜之缺點為其經常性含有某種含量之殘餘溶劑，可能對薄膜性質造成不利的影響。通常凝膠-鑄塑薄膜溶液內存在之溶劑量至少為 100 ppm。進一步，溶劑之回收高度不經濟。

EP 292 074 說明一種使用加工輔劑，於低於聚合物熔點之溫度，加工具有大於 400,000，特別 500,000 至 10,000,000 之 Mw，低纏結密度 (entanglement density)，及小於 10、較

佳小於5之Mw/Mn之聚烯烴之方法。該聚烯烴首先係於加工助劑存在下壓縮，及然後接受固態加工。本參考文獻述及之加工助劑為聚合物溶劑。實例中使用17 wt.%十氫萘。

EP 269 151說明一種具有高於2.0 GPa之張力強度、高於70 GPa之模數及低於 $3 \times 10^{-7}$ /秒之蠕變(creep)之材料。本參考文獻含有無終產物之Mw/Mn比之資訊。

US 5,106,558說明一種連續製備具高強度及高模數之聚乙烯之方法，包含下列步驟：混合於135°C於十氫萘具有5至50分升/克之特性黏度之100份重量比超高分子量聚乙烯粉末與具有高於聚乙烯熔點之沸點之2至50份液態有機化合物，於一對輥輪間進給所得混合物，及該混合物接受壓縮模製及牽引。本參考文獻未含有關終產物之Mw/Mn比之資訊。

US 6,017,480說明一種製造聚烯烴材料之方法，包含下列步驟，製備UHMW聚烯烴之模製物件，拉伸該物件達超過30倍，接觸該物件，及拉伸該物件。本參考文獻未含有關終產物之Mw/Mn比之資訊。

EP 2014445(該案係於本案之優先申請日之前提出申請，但於其後才公告)說明一種本發明之方法係有關具有至少為2.0 GPa之張力強度，對破裂具有至少為30焦耳/克之張力能量，至少為500000克/莫耳之Mw，及至多為8之Mw/Mn比之UHMWPE薄膜。該薄膜係透過一種方法製造，包含將具有至少為500000克/莫耳之重量平均分子量，恰於160°C熔解

後測得至多為 0.9 MPa 之彈性模數，及至多為 8 之  $M_w/M_n$  比之起始 UHMWPE 接受緊壓步驟及拉伸步驟，而其使用之條件為於聚合物加工過程中其溫度未曾升高至高於其平衡熔點之數值。

發現高張力強度 UHMWPE 薄膜領域仍有改良空間。特定言之，可用於多項應用，包括防彈應用、繩索、纜線、及網子、織物及防護應用，此處具有高斷裂點張力能量、高張力強度、及其它期望性質之 PE 薄膜可有其用途。本發明提供此種 UHMWPE 薄膜。

#### 【發明內容】

根據本發明之 UHMWPE 薄膜具有至少為 2.0 GPa 之張力強度，對破裂具有至少 30 焦耳/克之張力能量，至少 500,000 克/莫耳之  $M_w$ ，及至多為 6 之  $M_w/M_n$  比。

#### 【實施方式】

業已發現選用具有至多為 6 之  $M_w/M_n$  比組合至少為 500,000 之  $M_w$  之材料對允許薄膜具有所述高張力強度及對破裂為高能量組合其它期望性質而言為相當重要，容後詳述。US 5,756,660、US 5,106,555 及 US 5,503,791 所述材料未能滿足前述全部標準。

如前文說明，根據本發明 UHMWPE 薄膜依 ASTM D882-00 測定具有至少為 2.0 GPa 之張力強度。依據拉伸比及拉伸溫度而定，可獲得至少為 2.5 GPa，特別至少為 3.0 GPa，更特別至少為 3.5 GPa 之張力強度。也可獲得至少為 4

GPa之張力強度。

根據本發明之 UHMWPE 薄膜對破裂之張力能量至少為 30 焦耳/克。對於破裂之張力能量係根據 ASTM D882-00 使用 50%/分鐘之應變率測定。係經由積分於應力-應變曲線下方之每單位質量之能量求出。

對於破裂之張力能量可藉下述方法估算。如此將獲得斷裂點張力能量之公正計算，原因在於係根據如前文討論之 ASTM D882-00 測定。

經由積分所吸收之總能量及除以試驗之原先表計區質量獲得斷裂點張力能量之估算。特別，因具有韌度超過 2.0 GPa 之 UHMWPE 試樣之應力-應變曲線近似於直線，故斷裂點張力能量可藉下式計算

$$TEB = \frac{\sigma}{\rho} * \frac{EAB}{2} * 10$$

其中  $\sigma$  為根據 ASTM D882-00 以 GPa 為單位表示之張力強度， $\rho$  為以克/立方厘米為單位表示之密度，EAB 為根據 ASTM D882-00 以百分比表示之斷裂點伸長率，及 TEB 為以焦耳/克表示對破裂之張力能量。

對破裂之張力能量 TEB 另一項之估算可根據下式由張力模數及張力強度導出：

$$TEB = \frac{\sigma^2}{2 * \text{模數} * \rho} * 10^3$$

依據拉伸比，根據本發明可獲得薄膜其具有至少為 35 焦耳/克，特別至少為 40 焦耳/克，更特別至少為 50 焦耳/克

對破裂之拉伸能量。

本發明之 UHMWPE 薄膜中聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 至少為 500,000 克 / 莫耳，特別為  $1 \times 10^6$  克 / 莫耳至  $1 \times 10^8$  克 / 莫耳。聚合物之分子量分布及分子量平均值 ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ) 係使用 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作為溶劑於  $160^\circ\text{C}$  溫度根據 ASTM D 6474-99 測定。可使用包括高溫試樣準備裝置 (PL-SP260) 之適當層析設備 (得自聚合物實驗室 (Polymer Laboratories) 之 PL-GPC220)。該系統係使用於  $5 \times 10^3$  至  $8 \times 10^6$  克 / 莫耳之分子量範圍之十六聚苯乙烯標準品 ( $M_w/M_n$  小於 1.1) 校準。

分子量分布也可使用熔體流變學測定。於測量前，其中已經添加 0.5 wt% 抗氧化劑諸如伊加諾 (IRGANOX) 1010 來防止熱氧化分解之聚乙烯試樣首先於  $50^\circ\text{C}$  及 200 巴燒結。得自己燒結聚乙烯之直徑 8 毫米厚 1 毫米圓錠於氮氣氣氛下於流變計快速加熱 (約為  $30^\circ\text{C}$  / 分鐘) 至遠高於平衡熔點之溫度。舉例言之，圓錠於  $180^\circ\text{C}$  維持 2 小時或以上。試樣與流變計圓錠間之滑動可借助於示波器檢查。於動態實驗期間，藉示波器連續監視來自於流變計之兩個輸出信號，亦即一個信號係與正弦波應變相對應，而另一信號係與所得應力回應相對應。於低應變值可達成完美正弦波應力回應表示試樣與圓錠間並無滑動。

流變計量術可使用板-板流變計諸如得自德州儀器公司 (TA Instruments) 之流變計 (Rheometrics) RMS 800 進行。使

用 Mead 演算法之得自德州儀器公司之 Orchestrator 軟體用來自模數相對於對聚合物熔體測得之頻率資料測定莫耳量及莫耳量分布。資料係於 160°C 至 220°C 之恆溫條件下獲得。爲了獲得良好匹配，須選用 0.001 至 100 弧度/秒 (rad/s) 之角頻率區及於 0.5% 至 2% 之線性黏彈性區之恆定應變。於 190°C 之參考溫度應用時間-溫度重疊。爲了測定低於 0.001 頻率(弧度/秒)之模數，可進行應力鬆弛實驗。於本應力鬆弛實驗中，於試樣應用且維持於固定溫度對聚合物熔體之單次暫態性變形(梯級應變)，及記錄應力之時間相依性衰減。

於本發明之一個實施例中，使用之聚合物具有如前述之莫耳量及  $M_w/M_n$  比，其可於低於其平衡熔點 142°C，更特別於 100°C - 138°C 範圍內之溫度壓縮，其中如此所得薄膜可於低於平衡熔點下牽引達超過其初長度 15 倍之長度。

存在於根據本發明之薄膜之 UHMWPE 之分子量分布相當窄。以  $M_w$ (重量平均分子量)/ $M_n$ (數目平均分子量) 比表示至多爲 6。更特別  $M_w/M_n$  比至多爲 4，又更特別至多爲 3，甚至更特別至多爲 2。

根據本發明之 UHMWPE 薄膜之模數通常至少爲 80 GPa。模數係根據 ASTM D822-00 測定。依據拉伸比，可獲得至少 100 GPa，更特別至少 120 GPa 之模數。可獲得至少 140 GPa 或至少 150 GPa 之模數。

於本發明之一個實施例中，根據本發明之薄膜係以單

面配向參數之特定值  $\Phi$  為特徵。單面配向參數  $\Phi$  定義為於反射幾何學中測定薄膜試樣之 X 繞射 (XRD) 圖案中 200 峰面積對 110 峰面積之比。

廣角 X 光散射 (WAXS) 為提供物質之結晶結構資訊之技術。該技術特別係指以廣角繞射之布拉格峰之分析。布拉格峰係來自於長範圍之結構秩序。WAXS 測量值獲得繞射圖案，亦即強度呈繞射角  $2\theta$  (此乃以繞射光束與一次光束間之夾角) 之函數。

單面配向參數就薄膜表面而言獲得有關 200 及 110 晶面配向程度之資訊。對有高單面配向之薄膜試樣，200 晶面平行於薄膜表面被高度地配向。發現根據本發明薄膜之高張力強度及對破裂具有高張力能量通常係藉高單面配向達成。對具有隨機配向結晶度之試驗件而言，200 峰面積與 110 峰面積間之比約為 0.4。但具有指數 200 之結晶度偏好平行於根據本發明之薄膜表面來配向，結果獲得較高 200/110 峰面積比值，因而獲得較高單面配向參數數值。

單面配向參數數值可使用 X 光繞射計測定。裝配有聚焦多層 X 光光學裝置 (高柏 (Göbel) 鏡) 可產生 Cu-K $\alpha$  輻射 (K 波長 = 1.5418 埃) 之布魯克 (Bruker)-AXS D8 繞射計為適當。測量條件：2 毫米抗散射裂隙，0.2 毫米檢測器開槽及產生器設定值 40 kV，35 mA。薄膜試驗件安裝於試樣架上，例如裝配有雙面安裝膠帶。薄膜試樣之較佳尺寸為 15 毫米 x 15 毫米 (長 x 寬)。須注意試樣維持完美平坦且校準於試樣架。

帶有薄膜試驗件之試樣架隨後置於反射幾何學之D8繞射計內(薄膜法線係垂直於測角器且係垂直於試樣架)。繞射圖案之掃描範圍係自5度至40度( $2\theta$ )，具有0.02度( $2\theta$ )之梯級大小及每個梯級2秒之計數時間。測量過程中，試樣架係以每分鐘15轉以薄膜法線為中心自旋，因而無需任何進一步之試驗校準。隨後以繞射角 $2\theta$ 之函數測量強度。200及110反射之峰面積係使用標準輪廓匹配軟體例如得自布魯克-AXS之Topas測定。由於200及110反射為單峰，故直接地匹配處理(fitting process)，於熟知該技術領域者可選擇及進行適當匹配程序。單面配向參數定義為200與110峰面積間之比。此參數為單面配向之定量測量值。

高單面配向參數也係關 $M_w/M_n$ 比，具有 $M_w/M_n$ 比於本發明規定之範圍內之聚合物可被變換成具有單面配向參數期望值之薄膜。如前文指示，於一個實施例中，根據本發明之薄膜具有至少為3之單面配向參數。此值較佳至少為4，更特別至少為5，或至少為7。也可獲得較高數值，諸如至少為10或甚至至少為15之數值。若峰面積110係等於0，則本參數之理論最大值可高達無限大。單面配向參數之高數值經常係藉強度及對破裂之能量數值高來達成。

根據本發明之UHMWPE薄膜可藉一種方法製造，包含將具有至少500,000克/莫耳之重量平均分子量、恰於160°C熔解後測得至多為1.4 MPa之彈性切變模數 $G_N^0$ ，及至多6之 $M_w/M_n$ 比之起始UHMWPE於聚合物加工過程中並無任一點

時聚合物之溫度升高至高於其熔點數值之條件下進行緊壓步驟及拉伸步驟。

根據本發明方法之起始物料為高度未纏結的 UHMWPE。由重量平均分子量、 $M_w/M_n$ 比、彈性切變模數及初次熔解後材料之彈性切變模數增高之事實的組合可知。

為了進一步說明有關起始 UHMWPE 之分子量及  $M_w/M_n$  比及其較佳實施例，參考前文已經對根據本發明之薄膜所做說明。

如前文指示，起始 UHMWPE 具有恰於 160°C 熔解後測得為至多為 1.4 MPa，更特別至多為 1.0 MPa，又更特別至多為 0.9 MPa，甚至更特別至多為 0.8 MPa，及甚至更特別為 0.7 MPa 之彈性切變模數  $G_N^0$ 。「恰於熔解後」一詞表示該彈性切變模數係於一旦聚合物已經熔解後測定，更特別係於聚合物熔解後之 15 秒以內測定。對此種聚合物熔體，依據莫耳質量而定， $G_N^0$  典型係於 1、2 或更多小時自 0.6 MPa 升高至 2.0 MPa。恰於 160°C 熔解後之彈性切變模數為用於本發明之極為未纏結 UHMWPE 之特徵特性之一。

$G_N^0$  為橡膠平台區之彈性切變模數。係與纏結間之平均分子量  $M_e$  有關，而  $M_e$  又係與纏結密度成反比。於具有纏結均質分布之熱力學安定的熔體中，可透過公式  $G_N^0 = g_N \rho R T M_e$  自  $G_N^0$  計算  $M_e$ ，此處  $g_N$  為設定為 1 之數值因數， $\rho$  為以克/立方厘米為單位之密度， $R$  為氣體常數，及  $T$  為以凱氏溫標表示之絕對溫度。

如此低彈性切變模數表示纏結間聚合物之長的拉伸，如此表示低度纏結。有關以纏結形成研究  $G_N^0$  變化所採用之方法係與公開文獻中說明之方法相同 (Rastogi, S., Lippits, D., Peters, G., Graf, R., Yefeng, Y. 及 Spiess, H., 「得自聚合物晶體溶解之聚合物熔體中之均質度」，自然材料，4(8)，2005年8月1日，635-641及博士論文 Lippits, D.R., 「控制聚合物之溶解動力學；至新熔態之途徑」，艾何文技術大學，2007年3月6日，ISBN 978-90-386-0895-2)。

一個實施例中，使用一種聚合物顯示於 135 °C 低於 0.10 牛頓 / 毫米 及 / 或於 125 °C 低於 0.12 牛頓 / 毫米 之應變硬化斜率。應變硬化斜率係經由將已壓縮之聚合物於特定條件下接受牽引步驟測定。

試驗進行如下：聚合物粉末於 200 巴壓力於 130 °C 接受緊壓歷經 30 分鐘形成具有 1 毫米厚度、5 毫米寬度及 15 毫米長度之張力桿。桿於 125 °C 至 135 °C 溫度以 100 毫米 / 分鐘之拉張速度接受牽引。牽引溫度係選用未出現聚合物之任何熔解。張力桿自 10 毫米被牽引至 400 毫米。

用於張力試驗，使用 100 牛頓之力單元。力單元測量於固定溫度試樣伸長所需力。力 / 伸長率曲線顯示第一最大值，也稱作為降伏點 (yield point)。應變硬化斜率定義為於力 / 伸長率曲線的位於降伏點後方最陡峭的正斜率。於本發明之一個實施例中，聚合物具有於 135 °C 測定低於 0.10 牛頓 / 毫米，特別低於 0.06 牛頓 / 毫米，更特別低於 0.03 牛頓 / 毫米

之應變硬化斜率。於另一個實施例中，聚合物具有於125°C測定低於0.12牛頓/毫米，特別低於0.08牛頓/毫米，更特別低於0.03牛頓/毫米之應變硬化斜率。於較佳實施例中，聚合物滿足於125°C及135°C規定要求二者。雖然不欲受理論所限，低應變硬化溫度表示材料於低應力具有高牽引性。相信如此又表示聚合物鏈含有極少纏結，如此允許製造根據本發明具有良好性質之薄帶。

根據本發明方法使用之UHMWPE較佳具有至少74%，更特別至少80%之DSC結晶度。薄膜之形態可例如於柏金-艾瑪(Perkin-Elmer)DSC7使用差動掃描量熱術(DSC)測定特性。如此，具有已知重量(2毫克)之試樣以每分鐘10°C自30°C加熱至180°C，於180°C維持5分鐘，及然後以每分鐘10°C冷卻。DSC掃描結果可以熱流量(毫瓦或毫焦耳/秒；y軸)對溫度(x軸)之線圖作圖。結晶度係使用得自掃描加熱部分之資料測定。結晶熔體變遷之熔解焓 $\Delta H$ (以焦耳/克表示)係經由測量自恰低於主熔體變遷(吸熱)起點之溫度至恰高於觀察得熔解完成該點之溫度之曲線下方面積求出。然後求出的 $\Delta H$ 比較於約140°C熔點對100%結晶性聚乙烯測定之理論值熔解焓( $\Delta H_c$ 為293焦耳/克)。DSC結晶度指示係以百分比100( $\Delta H/\Delta H_c$ )表示。

根據本發明之薄膜及根據本發明之製造方法之中間產物較佳也具有前文指示之結晶度。

本發明使用之UHMWPE可具有顯著低於習知UHMWPE

之體積密度之體積密度。更特定言之，根據本發明方法使用之UHMWPE可具有低於0.25克/立方厘米，特別低於0.18克/立方厘米，又更特別低於0.13克/立方厘米之體積密度。體積密度可根據ASTM-D1895測定。此數值一般估算可如下獲得。UHMWPE粉末試樣倒入恰100毫升之量杯內。刮除額外材料後，稱量量杯內容物重量及計算體積密度。

根據本發明方法使用之UHMWPE可為乙烯均聚物或乙烯與共聚單體之共聚物，該共聚單體可為另一種 $\alpha$ -烯烴或環狀烯烴，通常皆含3至20個碳原子。其實例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、環己烯等。也可使用至多含20個碳原子之二烯，例如丁二烯或1,4-己二烯。根據本發明方法使用之乙烯均聚物或共聚物中之(非乙烯) $\alpha$ -烯烴含量較佳為至多10莫耳%，較佳至多5莫耳%，及更佳至多1莫耳%。若使用(非乙烯) $\alpha$ -烯烴，則其通常之存在量至少為0.001莫耳%，特別至少0.01莫耳%，又更特別至少0.1莫耳%。顯然前文對起始物料列舉之範圍也適用於聚合物膜終產物。

本發明使用之起始聚合物可藉一種聚合方法製造，其中乙烯，選擇性地於前文討論之其它單體存在下，單一位置聚合觸媒存在下於低於聚合物結晶溫度之溫度進行聚合反應，因此聚合物形成時即刻結晶。特定言之，選用反應條件使得聚合速度係低於結晶速度。此等合成條件迫使分子鏈於形成時即刻結晶化，結果導致與自溶液所得或自熔

體所得之結晶實質上相當獨特的形態。觸媒表面所形成之結晶形態高度取決於聚合物結晶速率與生長速率間之比。此外，合成溫度，於本特例中也稱作為結晶溫度將強烈影響所得 UHMWPE 粉末之形態。一個實施例中，反應溫度為  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $+50^{\circ}\text{C}$ ，更特別為  $-15^{\circ}\text{C}$  至  $+30^{\circ}\text{C}$ 。於熟知該技術領域者，可透過例行性的嘗試錯誤來判定組合何種類型觸媒、聚合物濃度及其它影響反應之參數為適宜之反應溫度。

為了獲得高度未纏結之 UHMWPE，要緊地聚合位置充分彼此遠離來防止於合成期間聚合物鏈的纏結。可使用單一位置觸媒進行，該觸媒係以低濃度均質分布於結晶介質。更特定言之，每升低於 1.10 莫耳至 4 莫耳觸媒，特別每升反應介質低於 1.10 莫耳至 5 莫耳觸媒之濃度為適宜。也可使用經支載之單一位置觸媒，只要小心活性位置充分彼此遠離而防止於形成期間聚合物之實質上纏結即可。

用於製造本發明使用之起始 UHMWPE 之適當方法為技藝界已知。例如參考 WO01/21668 及 US20060142521。

聚合物係以顆料形式例如粉末形式或任何其它適當顆粒形式提供。適當粒子具有至多 5000 微米，較佳至多 2000 微米，更特別至多 1000 微米之粒徑。該等粒子較佳具有至少 1 微米，更特別至少 10 微之粒徑。

粒徑分布可藉雷射繞射 (PSD，新帕提 (Sympatec) 奎塞兒 Quixel)) 測定如下。試樣分散於含界面活性劑之水及以超音波處理 30 秒來去除團聚物 / 纏結。試樣被泵送通過雷射

束，及檢測散射光。光之繞射量作為粒徑之測量值。

進行緊壓步驟來將聚合物粒子整合成單一物件，例如呈母板形式。進行拉伸步驟來對聚合物提供配向及製造最終產物。二步驟係以彼此垂直方向進行。注意將此等元素組合於單一步驟，或於不同步驟進行處理，各步驟執行緊壓元素及拉伸元素中之一者或多者皆係落入於本發明之範圍。例如於根據本發明方法之一個實施例中，該方法包含下列步驟，緊壓聚合物粉末形成母板，軋製母板形成經軋製之母板，及將該經軋製之母板進行拉伸步驟來形成聚合物薄膜。已緊壓之材料具有低於0.05 wt.%，特別低於0.025 wt.%，更特別低於0.01 wt.%之聚合物溶劑含量。

根據本發明方法施加之緊壓力通常為10至10000牛頓/平方厘米，特別為50至5000牛頓/平方厘米，更特別為100至2000牛頓/平方厘米。緊壓後之材料密度通常為0.8至1千克/立方分米，特別為0.9至1千克/立方分米。

於根據本發明之方法中，緊壓步驟及軋製步驟通常係於低於聚合物之未受約束之熔點至少1°C，特別低於聚合物之未受約束熔點至少3°C之溫度，又更特別低於聚合物之未受約束熔點至少5°C之溫度進行。大致上，緊壓步驟係於低於聚合物之未受約束之熔點至多40°C，特別低於聚合物之未受約束之熔點至多30°C，更特別至多10°C之溫度進行。

於根據本發明之方法中，拉伸步驟通常係於低於該聚合物於製程條件下之熔點至少1°C，特別低於該聚合物於製

程條件下之熔點至少 $3^{\circ}\text{C}$ ，又更特別低於該聚合物於製程條件下之熔點至少 $5^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行。如熟知該技術者已知，聚合物熔點將取決於其所處在之約束條件。如此表示於製程條件下之熔點可能因情況而異。容易測定為製程中之應力張力驟然降低之溫度。一般而言，拉伸步驟係於低於該聚合物於製程條件下之熔點至多 $30^{\circ}\text{C}$ ，特別低於該聚合物於製程條件下之熔點至多 $20^{\circ}\text{C}$ ，更特別至多 $15^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行。

於本發明之一個實施例中，拉伸步驟涵蓋至少兩個個別拉伸步驟，其中第一拉伸步驟係於比第二拉伸步驟及選擇性地其它拉伸步驟更低之溫度進行。一個實施例中，該拉伸步驟涵蓋至少兩個個別拉伸步驟，其中各個額外拉伸步驟係於比前一個拉伸步驟之溫度更高的溫度進行。

如熟知該技術者顯然易知，本方法可以個別步驟可識別之方式進行例如呈薄膜形式進給通過具規定溫度之個別熱板。該方法也可以連續方式進行，其中薄膜於拉伸程序之起始接受較低溫，至拉伸程序結束時置於較高溫下，其間則施加溫度梯度。本實施例例如也可藉下述方式進行，將薄膜導引通過配備有加熱區段之熱板，其中於最接近緊壓裝置之熱板終端區段具有比最遠離緊壓裝置之熱板該端區段更低的溫度。

於一個實施例中，拉伸步驟期間施加之最低溫與拉伸步驟期間施加之最高溫間之差至少為 $3^{\circ}\text{C}$ ，特別至少為 $7^{\circ}\text{C}$ ，更特別至少為 $10^{\circ}\text{C}$ 。通常，拉伸步驟期間施加之最低

溫與拉伸步驟期間施加之最高溫間之差至多為 30°C，特別至多為 25°C。

起始聚合物之未經約束之熔點為 138°C 至 142°C，容易由熟知該技術者測定。使用前文指示之數值允許算出適當操作溫度。未經約束之熔點可透過於氮下於 +30°C 熱至 +180°C 之溫度範圍以每分鐘 10°C 之溫度升高速率透過 DSC(差動掃描量熱術)測定。於自 80°C 至 170°C 之最大吸熱峰之最高值於此處評估作為熔點。

於習知 UHMWPE 之加工，需要於極為接近該聚合物之熔點例如於 1 度至 3 度以內之溫度進行處理。發現選擇用於根據本發明方法之特定起始 UHMWPE 允許於比較先前技術可能地，於更低於聚合物熔點之溫度操作。如此，獲得更大溫度操作窗，允許更佳製程控制。

也發現比較習知 UHMWPE 之製程，可於更高變形速度製造具有至少 2 GPa 強度之材料。變形速度係與設備的產能有直接關係。為求經濟理由，要緊地須以儘可能高之變形速度製造而不會對薄膜之機械性質造成不良影響。特別發現藉一種方法其中提高產物強度自 1.5 GPa 至至少 2 GPa 所需拉伸步驟係以每秒至少 4% 之速率進行，可製造具有至少 2 GPa 強度之材料。於習知聚乙烯加工中，無法以此速率進行此種拉伸步驟。雖然於習知 UHMWPE 之加工中，直到例如 1 GPa 或 1.5 GPa 強度之初拉伸步驟可以每秒高於 4% 之速率進行，但將薄膜強度提高至 2 GPa 或更高數值所需終拉伸步驟

必須以遠低於每秒4%之速率進行，否則薄膜將斷裂。相反地，於根據本發明之方法中，發現可以每秒至少4%之速率拉伸具有1.5 GPa強度之中間產物薄膜來獲得具有至少2 GPa強度之材料。爲了獲得進一步更佳之強度值，可參考前文說明。發現於此步驟應用之速率可爲每秒至少5%，每秒至少7%，每秒至少10%，或甚至每秒至少15%。

薄膜強度係與施加之拉伸比有關。因此此種效應也可表示如下。於一個本發明之實施例中，根據本發明方法之拉伸步驟可以下述方式進行，使得自80拉伸比至至少100拉伸比，特別至少120，更特別至少140，又更特別至少160之拉伸比之拉伸步驟係以前述拉伸速率進行。

於又另一個實施例中，根據本發明方法之拉伸步驟可以下述方式進行，使得自具有60 GPa模數之材料至至少具有80 GPa，特別至少100 GPa，更特別至少120 GPa，至少140 GPa，或至少150 GPa模數之材料之拉伸步驟係以前文指示之速率進行。

熟知該技術者顯然易知對具有1.5 GPa之強度、80之拉伸比及/或60 GPa之模數之中間產物可分別用作爲計算何時開始進行高速拉伸步驟的起點。如此並非表示進行分開可識別之拉伸步驟，此處起始物料具有強度、拉伸比或模數之規定數值。於拉伸步驟期間可形成具有此等性質之產物作爲中間產物。拉伸比可逆向推算至具有規定之起始性質之產物。注意前述高拉伸速率係取決於要求全部拉伸步

驟包括高速拉伸步驟或於低於該聚合物於製程條件下之熔點之溫度進行。

使用習知裝置來進行緊壓步驟。適當裝置包括加熱輥輪、循環帶等。

於根據本發明方法之拉伸步驟係進行來製造聚合物薄膜。拉伸步驟可以該技術領域中習知方式以一步驟或多步驟進行。適當方式包括於兩個處理方式將薄膜以一步驟或多步驟導引通過一組輥輪，其中第二輥輪之滾動速度比第一輥輪更快。拉伸可於熱板上或於空氣循環烤爐內進行。通常難以將此類型設備之溫度控制於1度以內，允許熟知該技術者了解本發明方法可提供加寬的操作窗。

本發明之特徵中之一者為薄膜之總拉伸比確實極高。舉例言之，總拉伸比至少為120，特別至少為140，更特別至少為160。總牽引比定義為經緊壓之母板截面積除以由此母板製造之牽引薄膜之截面積。

根據本發明方法係以固態進行。終聚合物薄膜具有低於0.05 wt.%，特別低於0.025 wt.%，更特別低於0.01 wt.%之聚合物溶劑含量。

根據本發明之薄膜為三度空間物件，其特徵在於其維度中之二維實質上係大於第三維。更特定言之，薄膜之第二小尺寸亦即寬度與薄膜之最小尺寸亦即厚度間之比至少為10，特別至少為50。

薄膜寬度通常至少為5毫米，特別至少為10毫米，更特

別至少為20毫米，又更特別至少為40毫米。薄膜寬度通常至多為200毫米。薄膜厚度通常至少為8微米，特別至少為10微米。薄膜厚度通常至多為150微米，更特別至多為100微米。

本發明允許獲得具有如前文說明之高強度組合高線性密度之薄膜。本案例中線性密度係以dtex表示。此乃每10,000米薄膜之重量克數。一個實施例中，根據本發明之薄膜具有至少3000 dtex，特別至少5000 dtex，更特別至少10000 dtex，又更特別至少15000 dtex，或甚至至少20000 dtex之丹尼組合，如前文規定至少2.0 GPa，特別至少2.5 GPa，更特別至少3.0 GPa，又更特別至少3.5 GPa，及甚至更特別至少4 GPa之強度。

根據本發明之聚合物薄膜或其變換之產物可用於多項應用作為起始物料，包括防彈應用、繩索、纜線、網子、織物及防護應用。

自根據本發明之UHMWPE薄膜衍生得之防彈屬性物件、繩索、纜線、網子、織物及防護設施也構成本發明之一部分。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【主要元件符號說明】**

無。

發明專利說明書

PD1106092B

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99100359

B32B&gt;7/30 (2006.01)

※申請日：99.1.8

※IPC 分類：

C08J5/18 (2006.01)

D06M5/6 (2006.01)

F41H5/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有高張力強度及對破裂具有高張力能量之聚乙烯薄膜

POLYETHYLENE FILM WITH HIGH TENSILE STRENGTH AND HIGH  
TENSILE ENERGY TO BREAK

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有至少為 2.0 GPa 之張力強度，對破裂具有至少為 30 焦耳/克之張力能量，至少為 500,000 克/莫耳之 Mw，及至多為 6 之 Mw/Mn 比，及至少為 5 毫米薄膜寬度之超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 薄膜。於較佳實施例中，該薄膜具有至少為 10 毫米，更特別至少為 20 毫米，及又更特別至少為 40 毫米之寬度，及至少 3000 為 dtex，特別至少為 5000 dtex，更特別至少為 10000 dtex，又更特別至少為 15000 dtex，或甚至至少為 20000 dtex 之丹尼。

該薄膜可透過一種方法製造，包含將具有至少為 500,000 克/莫耳之重量平均分子量、恰於 160°C 熔解後測得至多為 1.4 MPa 之彈性切變模數，及至多為 6 之 Mw/Mn 比之起始 UHMWPE 進行緊壓步驟及拉伸步驟，其採用之條件為於聚合物加工期間其溫度絕未升高至高於其熔點數值。

薄膜可於高張力強度及高斷裂點能量係屬重要之任何應用用途中用作為起始物料。適當應用包括防彈應用、繩索、纜線、網絡、織物及防護性應用。

## 三、英文發明摘要：

The present invention pertains to a UHMWPE film having a tensile strength of at least 2.0 GPa, a tensile energy to break of at least 30 J/g, an Mw of at least 500 000 gram/mole, and a Mw/Mn ratio of at most 6, and a film width of at least 5 mm. In a preferred embodiment the film has a width of at least 10 mm, more in particular at least 20 mm, still more in particular at least 40 mm, and a denier of at least 3000 dtex, in particular at least 5000 dtex, more in particular at least 10000 dtex, even more in particular at least 15000 dtex, or even at least 20000 dtex.

The film may be manufactured via a process which comprises subjecting a starting UHMWPE with a weight average molecular weight of at least 500 000 gram/mole, an elastic shear modulus determined directly after melting at 160°C of at most 1.4 MPa, and a Mw/Mn ratio of at most 6 to a compacting step and a stretching step under such conditions that at no point during the processing of the polymer its temperature is raised to a value above its melting point.

The film may be used as starting material in any applications where high tensile strength and high energy to break are important. Suitable applications include ballistic applications, ropes, cables, nets, fabrics, and protective applications.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 薄膜，其係具有至少 2.0 GPa 之張力強度，對破裂具有至少為 30 焦耳 / 克之張力能量，至少為 500,000 克 / 莫耳之  $M_w$ ，及至多為 6 之  $M_w/M_n$  比，及至少為 5 毫米之薄膜寬度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之 UHMWPE 薄膜，其具有至少為 2.5 GPa，特別至少為 3.0 GPa，更特別至少為 3.5 GPa，或甚至至少為 4.0 GPa 之張力強度。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 UHMWPE 薄膜，其對破裂具有至少為 35 焦耳 / 克，特別至少為 40 焦耳 / 克，更特別至少為 50 焦耳 / 克之張力能量。
4. 如前述申請專利範圍各項中任一項之 UHMWPE 薄膜，其具有至多為 4，更特別至多為 3，又更特別至多為 2 之  $M_w/M_n$  比。
5. 如前述申請專利範圍各項中任一項之 UHMWPE 薄膜，其具有至少為 3，特別至少為 4，更特別至少為 5，又更特別至少為 7，甚至特別至少為 10，或至少為 15 之結晶配向參數。
6. 如前述申請專利範圍各項中任一項之 UHMWPE 薄膜，其具有低於 100 ppm 之有機溶劑含量。
7. 如前述申請專利範圍各項中任一項之 UHMWPE 薄膜，其中該薄膜具有至少為 10 毫米，更特別至少為 20 毫米，又更特別至少為 40 毫米之寬度，及至少為 3000 dtex，特別至少為 5000 dtex，更特別至少為 10000 dtex，甚至更特別至

少為 15000 dtex，或甚至至少為 20000 dtex 之丹尼。

8. 一種用於製造如前述申請專利範圍各項中任一項之 UHMWPE 薄膜之方法，其係包含將具有至少為 500,000 克 / 莫耳之重量平均分子量、恰於 160°C 熔解後測得之彈性切變模數至多為 1.4 MPa 及至多為 6 之  $M_w/M_n$  比之起始 UHMWPE，於聚合物加工處理期間並無任一點其溫度係升高至高於其熔點之數值之此種條件下，進行緊壓步驟及拉伸步驟。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該起始 UHMWPE 具有恰於 160°C 熔解後測得之彈性切變模數至多為 0.8 MPa，特別至多為 0.7 MPa。

10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該緊壓步驟係於低於該聚合物之未經約束之熔點至少為 1°C，特別至少為 3°C，更特別至少為 5°C 之溫度進行；及該拉伸步驟係於低於該聚合物於製程條件下之熔點至少為 1°C，特別至少為 3°C，更特別至少為 5°C 之溫度下進行。

11. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之方法，其中該拉伸步驟涵蓋至少兩個個別拉伸步驟，其中該第一拉伸步驟係於比該第二拉伸步驟及選擇性地其它拉伸步驟更低之溫度進行，更特定言之，其中各個額外拉伸步驟係於比前一個拉伸步驟之溫度更高的溫度進行。

12. 如申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項之方法，其中所得總拉伸比至少為 120，特別至少為 140，更特別至少為 160。

13. 如申請專利範圍第 8 至 12 項中任一項之方法，其中將產物強度自 1.5 GPa 提高至至少 2 GPa 所需拉伸步驟係以每秒至少 4% 之速率進行；或其中自 80 之拉伸比至至少為 100 之拉伸比之拉伸步驟係以每秒至少為 4% 之速率進行；或其中自具有 60 GPa 模數之材料至至少具有 80 GPa 模數之材料之拉伸步驟係以每秒至少為 4% 之速率進行，此等處理中之任一者之速率特別為每秒至少為 5%，每秒至少為 7%，每秒至少為 10%，或甚至每秒至少為 15%。
14. 一種如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之 UHMWPE 薄膜或其轉換產品用之用途，其係作為防彈應用、繩索、纜線、網子、織物、及防護應用作為起始物料。
15. 一種使用如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之 UHMWPE 薄膜所製造之防彈屬性物件、繩索、纜線、及網子、織物、及防護設施。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：  
無。

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。