

# 發明專利說明書 200523302

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93125365

※申請日期：93年08月23日

※IPC分類：68J5/18

## 一、發明名稱：

(中) 聚乙烯膜

(英) Polyethylene films

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 羅歐 蒙特斯

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五五號一九五〇室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 7 人)

1. 姓名：(中) 波特 雪儂

(英) SHANNON, PORTER

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 洛克基 庫馬

(英) KUMAR, RAKESH

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓名：(中) 派瑞迪普 賽洛達

(英) SHIRODKAR, PRADEEP P.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓名：(中) 佛瑞德 艾爾曼

(英) EHRMAN, FRED D.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

5. 姓名：(中) 馬克 戴維斯  
(英) DAVIS, MARK BRADLEY  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

6. 姓名：(中) 凱斯 崔普  
(英) TRAPP, KEITH W.  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

7. 姓名：(中) 李東明  
(英) LI, DONGMING  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2004/02/18 ; 10/781,404  有主張優先權
2. 美國 ; 2003/12/05 ; 60/527,480  有主張優先權

(英) U.S.A.

5. 姓名：(中) 馬克 戴維斯  
(英) DAVIS, MARK BRADLEY  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

6. 姓名：(中) 凱斯 崔普  
(英) TRAPP, KEITH W.  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

7. 姓名：(中) 李東明  
(英) LI, DONGMING  
國籍：(中) 美國  
(英) U.S.A.

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2004/02/18 ; 10/781,404  有主張優先權
2. 美國 ; 2003/12/05 ; 60/527,480  有主張優先權

(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關聚乙烯膜，更明確地說，有關可用於膜雜質水準低且加強加工性能之膜的雙峰型聚乙烯組成物。

### 【先前技術】

已習知高密度雙峰型聚乙烯組成物，尤其是高密度「雙峰型」或「多峰型」聚乙烯類("bHDPE")可用於製造適於諸如膜、管、吹塑等各種商業產品的膜。不過，由於大部分 bHDPE 係以兩階段更多階段製造，及/或在兩個或以上分階段反應器中製造(諸如，Dow, Basell, Borealis 與 Mitsui 之方法)，此等組成物的成本是一項缺點——比較高。此等工業聚合系統可查看例如 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378(John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000)。

此外，在 bHDPE 之處理中可能存在其他商業問題。例如，已知於擠出該聚乙烯時之膜冷卻作用係膜製造中的一個限制因素，尤其是擠出高密度聚乙烯，諸如 FILM EXTRUSION MANUAL, PROCESS, MATERIALS, PROPERTIES(TAPPI, 1992)中第 497 頁所述。此問題的解決方法之一係以期望的低熔融溫度操作。然而，由於此等樹脂的既定雙峰性質，熔融作用可能會不均勻。及/或必須對給定樹脂維持比較高熔融溫度。為做補償，可以保持高反壓，但此舉會導致其他問題，而且消耗更多能源。業

界所想要的是可以迅速速率、在比較低熔融溫度下，使用較低擠出器馬達負載擠出 bHDPE，同時維持高膜品質。

另一優點係，希望使用低成本方法製造 bHDPE。單一反應器系統可提供此種成本優點。雖然單一反應器系統已被描述成可以製造雙峰型聚乙烯以供膜應用，諸如 H.-T. Lui 等人於 195 MACROMOL. SYMP. 309-316 頁 (2003 年 7 月) 所述，但此等膜仍必須與現有雙反應器衍生之聚乙烯膜的品質與加工性能匹敵，以在市場上生存。本發明一方面係與此種膜有關，因為本發明人已發現聚合物性質之特定平衡可以符合此等商業需求，以製造適於鑄造、吹塑與其他膜產品；另外，本發明人也發現可以使用單一反應器製造之聚乙烯組成物達到此等結果。

#### 【發明內容】

在一方面，本發明提供包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物係雙峰型聚乙烯為佳，密度介於 0.940 與 0.970  $\text{g/cm}^3$ ，且  $I_{21}$  值小於 20  $\text{dg/min}$ ；其特徵係該聚乙烯組成物以符合下列關係式之熔融溫度  $T^m$  擠出： $T^m \leq 235 - 3.3(I_{21})$ ；其中該聚乙烯組成物係以 1(0.454  $\text{kg/hr/rpm}$ ) 至 1.5  $\text{lbs/hr/rpm}$  (0.681  $\text{kg/hr/rpm}$ ) 之單位產出擠出，而且其中該膜的凝膠總數低於 100。

在其他方面，本發明提出包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物係雙峰型聚乙烯為佳，包括重量平均分子量大於 50,000  $\text{amu}$  之高分子量組份與重量平均分子量低於

(3)

40,000 amu 或低於 20,000 amu 或低於 15,000 amu 或低於 12,000 amu 之低分子量組份；該聚乙烯組成物的密度介於 0.940 與 0.970 g/cm<sup>3</sup>，I<sub>21</sub> 值小於 20 dg/min，Mw/Mn 值自大於 30 或 35 或 40；特徵其該膜的凝膠總數低於 100。

本發明另一方面中，可用於本發明膜之聚乙烯組成物係於單一反應器中製造，較佳係單一連續氣相反應器。

可以說明該聚合物組成物、該聚合物組成物之擠出性質以及膜之具體實例的任何一者或任何組合說明本發明各方面，此處茲更詳細描述此等具體實例。

## 【實施方式】

本發明有關包括聚乙烯組成物之膜，在一具體實例中，該聚乙烯組成物包括高分子量組份與低分子量組份，而在一特定具體實施例中，顯示出多峰型或雙峰型 GPC 輪廓。相對於類似密度與流動指數 (I<sub>21</sub>) 之其他聚乙烯樹脂，當降低擠出器馬達負載時，該聚乙烯組成物具有經改良處理性質。本發明的另外特徵係在較有利的低熔融溫度下之高單位產出能力。本文所述之膜具有此等經改良處理性質，同時保持高度膜品質 (例如凝膠含量)，並維持相當於類似密度與 I<sub>21</sub> 之聚乙烯的強度、可撓性及耐衝擊性。

本文所使用之術語「膜」包括厚度小於 1000 μm，更佳係小於 500 μm 厚，更佳係小於 200 μm，最佳係小於 100 μm 之表皮、薄片或膜片，包括以本技術中習知之任何方法，諸如以鑄造或吹塑技術 (經定向或未定向)，自諸如本

文所述之擠出或壓延(較佳係擠出者)聚乙烯所製造之膜，而且其用途包括諸如包裝、保護、封裝、裝袋、塗覆或與其他材料共擠出等功能中任何數種功能；此外，可具有任何商業需要的寬度、長度等尺寸。本發明之膜不局限於透明膜，而且可為不透明或半透明或透明狀，較佳係透明狀，而且具有本文所述之其他性質。本發明之膜可與其他薄片/結構共擠出，或是固定於該等其他薄片/結構，以形成厚度大於1000  $\mu\text{m}$ 之結構。

可以本文所述之任何數量具體實例說明本發明之膜中的原有益處——在維持商業可接受單位產出與高度膜品質(以低凝膠水準及/或高 FAR 值測量)的同時，兼顧擠出該聚合物組成物以形成膜的馬達負載需求較低，以及伴隨彼之可達到的較低熔融溫度二者。

本發明一方面係包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物具有介於0.940與0.970  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之密度，而且  $I_{21}$ 值自4至20  $\text{dg}/\text{min}$ ；特徵係該聚乙烯組成物於符合下列關係式(I)之熔融溫度  $T^m$  擠出：

$$T_m \leq 235 - 3.3(I_{21}) \quad (I)$$

其中，該聚乙烯組成物係以1(0.454  $\text{kg}/\text{hr}/\text{rpm}$ )至1.5  $\text{lbs}/\text{hr}/\text{rpm}$ (0.681  $\text{kg}/\text{hr}/\text{rpm}$ )之單位產出擠出，而且其中該膜的凝膠總數低於100。應瞭解數值「 $I_{21}$ 」乘以數"3.3"。在(I)之另一具體實例中，該熔融溫度係以關係式  $T_m \leq$

(5)

240-3.3(I<sub>21</sub>) 描述；在另一具體實例中係  $T_m \leq 240-3.5(I_{21})$ ；在另一具體實例中， $T_m \leq 235-3.5(I_{21})$ 。該熔融溫度係處理該聚乙烯組成物以形成本發明膜之處理作用中所使用擠出器混合區之下游末端處的溫度。本發明此方面，該熔融溫度係由適於形成本發明所述之膜的擠出生產線所決定。

在一具體實例中，該聚乙烯組成物可描述成以符合  $T_m \leq 235-3.3(I_{21})$  之熔融溫度，以自 1.00 磅聚乙烯/hr/rpm(0.454kg/hr/rpm) 至 1.45 磅聚乙烯/hr/rpm(0.648 kg/hr/rpm)之單位產出擠出。

在另一具體實例中，該聚乙烯組成物係以符合  $T_m \leq 235-3.3(I_{21})$ 之熔融溫度，以自 1.00磅聚乙烯/hr/rpm(0.454 kg/hr/rpm)至 1.4磅聚乙烯/hr/rpm (0.636 kg/hr/rpm)之單位產出擠出。

在另一具體實例中，該聚乙烯組成物係以符合  $T_m \leq 235-3.3(I_{21})$ 之熔融溫度，以自 1.00磅聚乙烯/hr/rpm(0.454 kg/hr/rpm)至 1.30磅聚乙烯/hr/rpm (0.590 kg/hr/rpm)之單位產出擠出。在另一具體實例中，該單位產出下限係 1.10 磅聚乙烯/hr/rpm(0.499 kg/hr/rpm)。

本發明聚乙烯組成物之較佳熔融溫度  $T_m$  實例係低於 206℃ 或 204℃ 或 202℃ 或 200℃ 或 198℃ 或 190℃ 或 188℃ 或 186℃ 或 184℃ 或 182℃ 或 180℃ 或 179℃ 之數值，在另一具體實例中，則為至少 170℃ 或至少 175℃ 之熔融溫度。在另一具體實例中，該熔融溫度下限係以該單位產出或本文所

述之比模製速率製得膜所需之最小熔融溫度。

本發明另一具體實例中，此處之膜的經改良擠出性質可以該比模製速率描述；在一特定具體實例中，在 L/D 為 21:1 的 50 mm 有槽進料擠出器中可維持此處所主張之較佳模製速率。因此，在一具體實例中，本發明之膜係符合下列關係式  $T_m \leq 235 - 3.3(I_{21})$  之熔融溫度  $T_m$ ，在每小時每英吋模圓周介於 10 與 20 磅聚合物 (0.179 至 0.357 kg/hr/mm) 之比模製速率擠出所形成，在另一具體實例中，則介於每小時每英吋模圓周介於 10 與 15 磅聚合物 (0.179 至 0.268 kg/hr/mm) 之比模製速率。在本發明此方面，該熔融溫度係由適於形成本文所述之膜的擠出生產線測定。

通常，不論本發明之膜的製造方法或用以形成本發明膜之聚乙烯組成物的製造方法為何，該膜可以描述成具有比先前技術  $I_{21}$  自 4 至 20 dg/min 之 bHDPE 改良的熔融溫度。式 (I) 中之上述關係為既定擠出器條件所界定。在一具體實例中，以關係式  $T_m \leq T_m^x - 3.3(I_{21})$  更明確表示該改良，其中  $T_m^x$  係在任何給定擠出器條件下以  $I_{21} = 0$  線性外推之熔融溫度。通常，用以製造本發明膜之聚乙烯組成物的熔融溫度值比相同  $I_{21}$  (在  $\pm 2$  至  $\pm 3$  單位內) 之先前技術 bHDPE 的熔融溫度低 2 至 20°C。

本發明另一方面係包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物的密度介於 0.940 與 0.970 g/cm<sup>3</sup>， $I_{21}$  值自 4 至 20 dg/min；該膜特徵係該聚乙烯組成物係於比相似密度與  $I_{21}$  範圍，且以雙或多反應器方法製造之聚乙烯組成物低 2

或 4 至 10 或 20°C 的熔融溫度  $T_m$  下擠出，而且在該等相同條件下，其進一步特徵係該膜的凝膠總數低於 100。本技術中已習知此種雙或多階段且雙或多反應器方法，諸如 F.P. Alt et al 於 164 MACROMOL.SYMP.135-143(2001) 與 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378(2000)；以及 US 6,407,185、US 4,975,485、US 4,511,704 所述。本文所使用之術語「多反應器聚乙烯組成物」係指由包括使用兩個或以上串聯反應器之分段方法或是以分段方式操作一反應器所製造之聚乙烯組成物，如上述參考資料所述。本發明此一方面，較佳係本發明膜之熔融溫度相當於  $I_{21}$  值在  $\pm 3$  dg/min 內之「多反應器聚乙烯組成物」，更佳係在  $\pm 2$  dg/min 內，更佳係在  $\pm 1$  dg/min 內。

本發明另一方面，該膜描述為包括聚乙烯組成物，該聚乙烯組成物包括重量平均分子量大於 50,000 amu 之高重量平均分子量組份，與重量平均分子量低於 40,000 amu 或低於 20,000 amu 或低於 15,000 amu 或低於 12,000 amu 之低重量平均分子量組份；該聚乙烯組成物的密度介於 0.940 與 0.970 g/cm<sup>3</sup>，而且  $I_{21}$  值小於 20 dg/min， $M_w/M_n$  值自大於 30 或 35 或 40；其特徵係該膜的凝膠總數小於 100。此處茲進一步說明該聚乙烯組成物的其他特徵。

本發明膜之品質特徵可以凝膠總數表示，如本文所述。在一具體實例中，該膜之凝膠總數小於 100，在另一具體實例中，凝膠總數小於 60，在另一具體實例中凝膠總數小於 50，在另外具體實例中凝膠總數小於 40，而在另一具

體實例中凝膠總數小於35。以另一方式描述，在一具體實例中本發明膜的 FAR 值大於+20，在另一具體實例中大於+30，在另一具體實例中大於+40。在一具體實例中，可以形成規格變化小於總厚度16%之本發明膜。在另一具體實例中該規格變化小於總厚度13%，在另一具體實例中該規格變化小於總厚度10%。

在給定之單位產出與熔融溫度下，用以製造本發明膜之聚乙烯組成物可以低於先前技術習知之功率水準與壓力擠出。就一給定之擠出器而言，在相同條件下，本發明之聚乙烯組成物可於相當之雙峰型聚乙烯組成物低1至10%馬達負載下擠出，此二樹脂間具有類似之介於0.940與0.970 g/cm<sup>3</sup>的密度，而且 I<sub>21</sub>值小於20 dg/min。在另一具體實例中，該改良係馬達負載比相當之雙峰型聚乙烯組成物低2至5%。

以另一方式說明，就給定擠出器來說，在一具體實例中，具有本文所述性質之本發明聚乙烯組成物係以低於最大馬達負載的80%之馬達負載擠出，在另一具體實例中係以低於最大馬達負載之77%的馬達負載擠出，在另一具體實例中係以低於最大馬達負載之75%的馬達負載擠出，在另一具體實例中係以介於最大馬達負載之66%與80%間的馬達負載擠出，在另一具體實例中係以介於最大馬達負載之70%與77%間的馬達負載擠出，其中令人滿意範圍可包括本文所述任一%上限與任一%下限的任何組合。存在此等較佳性質，同時維持本文所述之熔融溫度與單位產出。

本發明膜具有適於商業用途之性質。例如，在一具體實例中本發明膜的 MD 抗張強度自 9,000 至 15,000 psi，而 TD 抗張強度自 9,000 至 15,000 psi；在另一具體實例中，MD 伸展長度自 200 至 350%，而 TD 伸展長度自 200 至 350%，在另一具體實例中，MD Elmendorf 撕裂值自 10 至 30 g/mil in，而 TD Elmendorf 撕裂值自 20 至 60 g/mil in；在一具體實例中，錘擊衝擊強度 ( $F_{50}$ ) 大於 150 g，在另一具體實例中大於 170 g。此等數值係在本文進一步說明之試驗方法下測定。

在本發明膜之一具體實例中用以製造該等膜之聚乙烯組成物較佳係無「硬質污染」材料。此等「硬質污染」係具有顯著特徵之聚乙烯組成物內的不均勻材料區。在一具體實例中，該硬質凝膠的熔點 (DSC) 自 125°C 至 133°C，在另一具體實例中自 126°C 至 132°C；另外，在一具體實例中該硬質凝膠的  $I_{21}$  小於 0.5 dg/min，在另一具體實例中小於 0.4 dg/min；在一具體實例中，亦具有大於 1000 M 泊之  $\eta$  值 (於 200°C 下為 0.1 rad/sec)，在另一具體實例中大於 1200 M 泊；其中該硬質凝膠的特徵可為此等特性的任一者或任何組合。在一具體實例中，「無硬質污染材料」意指該硬質凝膠存在總量不大於全體聚乙烯組成物的 1 重量%，在另一具體實例中少於 0.01 重量%，在另一具體實例中小於 0.001 重量%。

習知用於形成聚合烯烴以形成聚烯烴之任何令人滿意的烯烴聚合作用——例如，氣相、淤漿相或溶液聚合法

——係適於製造適用於本發明膜的聚乙烯組成物。在一具體實例中，使用兩個以上連續之反應器，諸如例如連續之氣相與淤漿相反應器，或連續的兩個氣相反應器，或連續的兩個淤漿相反應器。另一具體實例中，使用單一反應器；較佳係單一氣相反應器。更明確地說，本發明後一具體實例包括同時在單一反應器中，將高分子量(“HMW”)聚乙烯混入低分子量(“LMW”)聚乙烯中，於存在可聚合單體與雙金屬觸媒組成物下，形成該聚乙烯組成物。在一具體實例中，該「聚乙烯組成物」係雙峰型聚乙烯組成物，其中80重量%以上，較佳係90重量%以上該組成物之單體衍生單位係乙烯，而其餘單體單位係衍生自C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>烯烴與二烯烴，本文茲進一步說明之。

在一具體實例中，該LMW聚乙烯與HMW聚乙烯係依序或同時彼此混合，自任何適用說明的一、二或更多反應器同時混合為佳；而且在特定具體實例中係於單一聚合反應器中同時彼此混合。本發明較佳具體實例中，用以製造該聚乙烯組成物的聚合反應器係流體化床、氣相反應器，諸如US 4,302,566、5,834,571與5,352,749所揭示，其通常包括至少一個反應器，在特定具體實例中僅有一個反應器。

在一具體實例中，該LMW聚乙烯係聚乙烯同元聚合物或共聚物，包括自0至10重量%之C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>α烯烴衍生單位，更特別的是乙烯之同元聚合物或乙烯與1-丁烯、1-戊烯或1-己烯衍生單位的共聚物。該LMW聚乙烯的特徵係

許多係數。該 LMW 聚乙烯的重量平均分子量在一具體實例中自低於 50,000 amu，而其他具體實例茲於本文中進一步描述。

在一具體實例中，該 HMW 聚乙烯係聚乙烯同元聚合物或共聚物，包括包括自 0 至 10 重量 % 之  $C_3$  至  $C_{10}$   $\alpha$  烯烴衍生單位，更特別的是乙烯之同元聚合物或乙烯與 1-丁烯、1-戊烯或 1-己烯衍生單位的共聚物。該 HMW 聚乙烯的重量平均分子量在一具體實例中自大於 50,000 amu，而其他具體實例茲於本文中進一步描述。至少包括該 HMW 與 LMW 聚乙烯之本發明聚乙烯組成物亦可以本文所述之任何參數說明。

已知在烯烴聚合成聚烯烴之聚合作用中使用聚合觸媒。本發明膜可以供製造本文所述之聚乙烯組成物與膜的任何適用觸媒組成物製造。在一具體實例中，該膜係由聚乙烯組成物，以使用一種觸媒化合物之方法製造，或在另一具體實例中，使用兩種以上相似種類之化合物的組合物，在另一具體實例中，使用兩種以上不同種類之觸媒化合物的組合物。較佳具體實例中，本文所述之包括該聚乙烯組成物的膜係以一種使用雙金屬觸媒組成物的聚合方法製造。此等雙金屬觸媒組成物包括至少兩種，較佳係兩種含第 3 族至第 10 族金屬之化合物，該兩種化合物可為相同或不同金屬，其具有相似或不同配位區域、金屬中心處之取代圖案或與該金屬中心鍵結之配位體。適用烯烴聚合觸媒 (其可以任何方式結合形成雙金屬觸媒組成物) 的非限制性

實例包括金屬錯合物、Ziegler-Natta 觸媒、金屬-醯胺基觸媒，諸如例如 US 6,593,438；6,380,328、US 6,274,684、US 6,333,389、WO 99/01460與 WO 99/46304所揭示；以及鉻觸媒，諸如 US 3,324,095所揭示，包括例如鉻-環戊二烯基、氧化鉻、烷基鉻、其受載與經改良變體。另一具體實例中，該雙金屬觸媒組成物係兩種或以上相同種類之觸媒化合物的組合物。

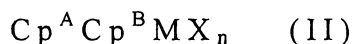
在一特定具體實例中，適於製造本文所述聚合物組成物的雙金屬觸媒組成物包括金屬錯合物與含鈦 Ziegler-Natta 觸媒，其實例係揭示於 US 5,539,076 與 WO 02/090393，各資料係全文係以提及的方式併入本文中。較佳情況係，該觸媒化合物係受載，在一特定具體實例中，兩種觸媒組份均載有「原始」活化劑，在一特定具體實例中係鋁噁烷(alumoxane)，在一特定具體實例中該載體係無機氧化物載體。

在一具體實例中，作為雙金屬觸媒組成物一部分之金屬錯合物觸媒組份製造可用於形成該等膜之聚乙烯組成物的 LMW 聚乙烯。本文所述之金屬錯合物觸媒化合物包括「全夾心」式化合物，其具有兩個鍵結於至少一個第3族至第12族金屬之 Cp 配位體(環戊二烯以及與環戊二烯等瓣之配位體)與一或多個鍵結於該至少一個金屬原子的離去基團。更特別的是，該 Cp 配位體係選自經取代與未經取代環戊二烯配位體以及與環戊二烯等瓣之配位體，其非限制性實例包括環戊二烯、茛基、萸基與其他結構。下文

，此等化合物係指「金屬錯合物」或「金屬錯合物觸媒組份」。

請參考週期之元素「族」，本文所使用之元素週期表族的「新」編號體系係用於 CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS(David R. Lide ed., CRC Press 81<sup>st</sup> ed. 2000)。

在一具體實例中，該金屬錯合物觸媒化合物的金屬原子“M”係選自第4、5與6族之原子，在一更明確具體實例中，是為 Ti、Zr、Hf 原子，在一更明確具體實例中係為 Zr 原子。該 Cp 配位體與該金屬原子 M 形成至少一個化學鍵，形成該「金屬錯合物觸媒化合物」。在本發明一方面，本發明之金屬錯合物觸媒組份係以式(II)表示：



其中 M 如前述；每個 X 係鍵結於 M，而每個 Cp 係與 M 化學鍵結；n 係 0 或自 1 至 4 之整數，在特定具體實例中係 1 或 2。

式(II)中以 Cp<sup>A</sup> 與 Cp<sup>B</sup> 表示之配位體可為相同或不同環戊二烯配位體或與環戊二烯等瓣之配位體，其中之一或二者可包含雜原子，而且其中之一或二者被基團 R 取代。在一具體實例中，Cp<sup>A</sup> 與 Cp<sup>B</sup> 分別選自環戊二烯、茛基、四氫茛基、萸基與各者之經取代衍生物。

式(II)之各 Cp<sup>A</sup> 與 Cp<sup>B</sup> 可分別為未經取代或被任一取

代基 R 或取代基 R 之組合物所取代。結構 (II) 中所使用之取代基 R 以及結構 (II) 中之環形取代基的非限制性實例包括氫基團、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>烯基、C<sub>3</sub>至 C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>6</sub>至 C<sub>10</sub>芳基或烷基芳基及其組合物。

在一特定具體實例中，式 (II) 與 (III) 中每個 X 分別選自鹵素離子 (氟離子、氯離子與溴離子)、氫化物、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>12</sub>烯基、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>芳基、C<sub>7</sub>至 C<sub>20</sub>烷芳基、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>至 C<sub>16</sub>芳氧基、C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷芳氧基、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>氟烷基、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>氟芳基與含 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>雜原子烴類以及其經取代衍生物；在更明確具體實例中是為氟離子。

本發明另一方面，該金屬錯合物觸媒組份包括式 (I) 者，其中 Cp<sup>A</sup> 與 Cp<sup>B</sup> 係藉由至少一個橋接基團 (A) 彼此橋接，如此該結構係以式 (III) 表示：



以式 (III) 表示之此等經橋接化合物已知為「橋接金屬錯合物」。結構 (III) 中之 Cp<sup>A</sup>、Cp<sup>B</sup>、M、X 與 n 如前述式 (II) 定義；而且其中每個 Cp 配位體係鍵結於 M，而 (A) 係與每個 Cp 化學鍵結。橋接基團 (A) 之非限制性實例包括包含至少一個第 13 至 16 族原子 (諸如但不局限於碳、氧、氮、矽、鋁、硼、鎳與錫原子中至少一者及其組合物) 的二價烴基；其中該雜原子亦可被 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷基或芳基取代，

以符合中性價。該橋接基團(A)亦可包含前文(式(II))定義之取代基 R，包括鹵素基團與鐵。橋接基團(A)之更明確非限制性實例係以下列各者表示：C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>伸烷基、經取代 C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>伸烷基、氧、硫、R'<sub>2</sub>C=、R'<sub>2</sub>Si=、-Si(R')<sub>2</sub>Si(R'<sub>2</sub>)-、R'<sub>2</sub>Ge=、R'P=(其中“=”表示兩個化學鍵)，其中 R'分別選自氫化物、C<sub>1</sub>至 C<sub>10</sub>烷基、芳基與經取代芳基。

在一具體實例中，作為該雙金屬觸媒組成物一部分之 Ziegler-Natta 觸媒組份製造適於形成本發明膜之聚乙烯組成物的 HMW 聚乙烯。Ziegler-Natta 觸媒化合物大致揭示於 ZIEGLER CATALYSTS 363-386(G. Fink, R. Mulhaupt and H.H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995)；以及 RE 33,683。此等觸媒之實例包括含有第 4、5 或 6 族過渡金屬氧化物、烷氧化物與鹵化物，更特別是與鎂化合物混合之鈦、鋯或鈮的氧化物、烷氧化物與鹵化物、內部及/或外部電子施體(醇類、醚類、矽氧烷類等等)、鋁或硼烷基與烷基鹵與無機氧化物載體者。

在一具體實例中，該 Ziegler-Natta 觸媒係與載體材料混合，其具有或不具該金屬錯合物觸媒組份。該 Ziegler-Natta 觸媒組份可以各種方式與載體混合、置於載體上或者固定於其上。此等方式之一當中，使在適用非極性烴稀釋劑中之載體淤漿與有機鎂化合物接觸，然後該有機鎂化合物溶解於該淤漿的非極性烴稀釋劑中，形成一溶液，然後由該溶液使該有機鎂化合物沈積於該載體上。該

有機鎂化合物可以式  $\text{RMgR}'$  表示，其中  $\text{R}'$  與  $\text{R}$  係相同或不同  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  烷基或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$  烷基或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$  烷基。在至少一特定具體實例中，該有機鎂化合物係二丁基鎂。

在一具體實例中，然後使該有機鎂與經醇處理淤漿與一過渡金屬化合物接觸。適用之過渡金屬化合物係第 4 與 5 族金屬之化合物，在一特定具體實例中其可溶解於用以形成該氧化矽淤漿之非極性烴中。適用之第 4、5 與 6 族過渡金屬化合物的非限制性實例包括例如鈦與鈮之鹵化物、鹵氧化物或烷氧基鹵化物，諸如四氯化鈦 ( $\text{TiCl}_4$ )、四氯化鈮 ( $\text{VCl}_4$ ) 與氧三氯化鈮 ( $\text{VOCl}_3$ )，以及鈦與鈮之烷氧化物，其中該烷氧化物部分具有 1 至 20 個碳原子之支鏈或非支鏈烷基，在特定具體實例中具有自 1 至 6 個碳原子之支鏈或非支鏈烷基。亦可使用此等過渡金屬化合物的混合物。一較佳具體實例中， $\text{TiCl}_4$  或  $\text{TiCl}_3$  係用以形成該含鎂 Ziegler-Natta 觸媒的起始過渡金屬化合物。

在一具體實例中，使該 Ziegler-Natta 觸媒與下列物質接觸：電子施體，諸如四乙基原矽酸酯 (TEOS)、醚，諸如四氫呋喃，或具有式  $\text{R}''\text{OH}$  之有機醇，其中  $\text{R}''$  係  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_8$  烷基或  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_4$  烷基及 / 或醚或環醚，諸如四氫呋喃。

該金屬錯合物與 Ziegler-Natta 組份可以任何順序與與該載體接觸。本發明一特定具體實例中，該第一觸媒組份係先與前述之載體接觸，然後使該受載之第一觸媒與第二觸媒組份接觸。

當混合以形成該雙金屬觸媒組份時，在一具體實例中，來自該第二觸媒組份金屬對於該第一觸媒組份的莫耳比(例如 Ti:Zr)的值自 0.1 至 100；在另一具體實例中自 1 至 50，在另一具體實例中自 2 至 20，在另一具體實例中自 3 至 12，而在另一具體實例中自 4 至 10，在另一具體實例中自 4 至 8；其中令人滿意的 Ti 組份金屬:Zr 觸媒組份金屬的莫耳比係本文所述之任何上限與任何下限的任何組合。

用以形成適於製造本發明膜的聚乙烯組成物之聚合方法較佳包括將一受載觸媒組成物射至該聚合反應器內。該觸媒組份與活化劑(金屬錯合物與 Ziegler-Natta 觸媒組份)可以任何適用方式與該載體混合，並以本技術習知之任何適用方法受載。較佳情況係，該觸媒組份係與至少一種活化劑(例如鋁噁烷(alumoxane))共同受載。在另一具體實例中，其他活化劑(以烷基鋁為佳)係共射入該聚合反應器中作為另外組份。在最佳具體實例中，該雙金屬觸媒組成物(較佳係包括金屬錯合物與 Ziegler-Natta 觸媒組份)係在適於製造本文所述之雙峰型聚乙烯組成物的聚合條件下射入單一反應器中，較佳係流體化床氣相反應器。

單一位置觸媒(諸如金屬錯合物)之載體、承載方法、改良與活化載體係揭示於例如 G.G. Hlatky 之 100(4) CHEM. REV. 1347-1374(2000)。本文使用之術語「載體」係指任何載體材料，在一具體實例中係孔狀載體材料，包括無機或有機載體材料。在一具體實例中，特佳之載體材料包括氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、氯化鎂、石墨

與其混合物。更佳情況係，該載體係氧化矽。在一特定具體實例中，該載體係無機氧化物，較佳係氧化矽，平均粒徑小於 50  $\mu\text{m}$  或小於 35  $\mu\text{m}$ ，而且孔容積自 0.1 至 1 或 2 或 5  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

該載體較佳係經煨燒。在一具體實例中，適用之煨燒溫度自 500°C 至 1500°C，另一具體實例中自 600°C 至 1200°C，在另一具體實例中自 700°C 至 1000°C，在另一具體實例中自 750°C 至 900°C，在更特別之具體實例中自 800°C 至 900°C，其中令人滿意範圍包括任何上限與任何下限的任何組合。煨燒可於不存在氧與濕氣下，使用例如乾燥氮氣氛進行。或者，煨燒可於存在濕氣與空氣下進行。

該載體可以任何方式與該觸媒系統之其他組份接觸。在一具體實例中，該載體係與該活化劑接觸，在該活化劑與該載體之間形成締合，或一「經鍵結活化劑」。在另一具體實例中，該觸媒組份可與該載體接觸形成「經鍵結觸媒組份」。在另一具體實例中，該載體可與該活化劑及觸媒組份接觸，其係一同或以任何順序分別部分接觸。該等組份可以任何適用方法接觸，諸如以溶液、淤漿或固態形式或其某些組合接觸，而且於接觸時可加熱至自 25°C 至 250°C。

在一具體實例中，該雙金屬觸媒組成物包括至少一種活化劑，較佳係一種活化劑。本文所使用之術語「活化劑」界定為任何化合物或化合物之組合物，其係受載或未受載，可以諸如藉由自該觸媒組份產生陽離子物質活化單一

位置觸媒化合物(例如金屬錯合物、金屬醯胺基觸媒等等)。  
此等活化劑的具體實例包括路易斯酸，諸如環形或寡聚之聚(氧化伸羥基鋁)。較佳係該活化劑係鋁噁烷(alumoxane)，更佳係受載於無機氧化物載體材料上之鋁噁烷(alumoxane)，其中該載體材料已在與該鋁噁烷(alumoxane)接觸前經過煨燒。

亦添加烷基鋁，較佳係添加於該聚合反應器，在一具體實例中，作為該雙金屬觸媒的 Ziegler-Natta 觸媒組份之活化劑。該烷基鋁活化劑可以式  $AlR^{\$}_3$  表示，其中  $R^{\$}$  係選自  $C_1$  至  $C_{20}$  烷基、 $C_1$  至  $C_{20}$  烷氧基、鹵素(氟化、氟、溴) $C_6$  至  $C_{20}$  芳基、 $C_7$  至  $C_{25}$  烷芳基與  $C_7$  至  $C_{25}$  芳烷基。烷基鋁化合物的非限制性實例包括三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁等等。該烷基鋁較佳係不與該觸媒組份與「原始」活化劑(例如鋁噁烷(alumoxane))受載於該載體材料上，而是添加於該反應器之獨立組份。

在一具體實例中，該烷基鋁化合物或化合物(諸如三甲基鋁或三乙基鋁)之混合物係以自 10 wt.ppm 至 500 wt.ppm(相較於乙烯進料速率的每百萬份之重量份數烷基鋁進料速率)進料於該反應器，在更特定具體實例中自 50 wt.ppm 至 400 wt.ppm，在另一更特定具體實例中，自 60 wt.ppm 至 300 wt.ppm，在一更特定具體實例中自 80 wt.ppm 至 250 wt.ppm，在另一具體實例中自 75 wt.ppm 至 150 wt.ppm，其中期望範圍可包括任何上限與任何下限之

任何組合。

本技術中習知之其他原始或獨立射入活化劑亦可用於製造本文所述之雙金屬觸媒組成物。本技術已詳知離子化活化劑，而且描述於例如 Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks 之 Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434(2000)中。離子離子化活化劑之範例非限制性實例包括經三烷基取代銨鹽，諸如三乙銨四(苯基)硼等；N,N-二烷基苯胺鹽，諸如 N,N-二甲基苯胺四(苯基)硼等；二烷基銨鹽，諸如二(異丙基)銨四(五氟苯基)硼等；三芳基碳鎰(三苯甲基鹽)，諸如三苯基碳鎰四(苯基)硼等；以及三芳基磷鹽，諸如三苯基磷四(苯基)硼等，及其鋁相等物。

當該活化劑係環形或寡聚之聚(氧化伸經基鋁)(即，「鋁噁烷(alumoxane)」諸如甲基鋁噁烷(alumoxane)"MAO")時，在一具體實例中，活化劑對觸媒組份的莫耳比自 2:1 至 100,000:1，在另一具體實例中自 10:1 至 10,000:1，在另一具體實例中自 50:1 至 2,000:1；最佳情況係，該鋁噁烷(alumoxane)係受載於無機氧化物上，如此一旦與該金屬錯合物共同受載之後，鋁(鋁噁烷(alumoxane)):第 4、5 或 6 族金屬(金屬錯合物)之存在莫耳比自 500:1 至 10:1，最佳係自 200:1 至 50:1 之比率。

可以使用聚合烯烴以製造具有本文所述特徵之聚乙烯

的任何適用方法(聚合反應器種類與反應器處理，即氣相、淤漿、溶液、高壓等等)。在一具體實例中，使用本文所述觸媒系統的反應器可以製造率大於 500 lbs/hr(230 Kg/hr)，另一具體實例中大於 1,000 lbs/hr(450 Kg/hr)，另一具體實例中大於 2,000 lbs/hr(910 Kg/hr)，在另一具體實例中大於 10,000 lbs/hr(4500 Kg/hr)，另一具體實例中大於 20,000 lbs/hr(9100 Kg/hr)，而且另一具體實例中至高達 500,000 lbs/hr(230,000 Kg/hr)。

較佳情況係，本發明膜係由連續流體化床氣相法，特別是在單一階段方法中使用單一流體化床反應器所形成之聚乙烯組成物擠出並鑄塑或吹塑。反應器種類與用以操作反應器之方法已詳知，而且完全描述於例如 US 4,003,712、4,588,790、4,302,566、5,834,571與 5,352,749。或者，該方法可以 US 5,352,749與 5,462,999所述之單一氣相反應器中進行。後二個專利揭示氣相聚合法，其中該聚合介質係藉由氣態單體之連續流，或者藉由「冷凝劑」流體化。

可用於形成本發明聚乙烯之方法中的流體化床反應器的具體實例通常包括一反應區與一所謂速度降低區。該反應區包括一生成聚乙烯粒子之床，所形成之聚乙烯粒子與少量觸媒粒子被該氣態單體與選擇性之稀釋劑連續物流體化，經過該反應區去除聚合之熱。可選擇性地將該再循環氣體一部分冷卻並壓縮形成液體，當重新接納至該反應區時，其提高該循環氣體的去熱能力。以簡單實驗即很容易測定構成氣流的適當速率。氣相單體補充氣體至該循環

氣流的速率等於微粒狀聚乙烯產物與其有關之單體自該反應器取出之速率，並且調整通過該反應器的氣體組成物，以維持該反應區內基本上穩定狀態之氣態組成物。使留在該反應區之氣體通到該速度降低區，於該處去除夾帶粒子。在旋風及/或細密過濾器中可去除愈細微之夾帶粒子與粉塵。該氣體通過一再循環管線，然後通過去除聚合熱之熱交換器，在一壓縮器中壓縮，然後送回該反應區。可將所謂「控制劑」(例如，四氫呋喃、異丙醇、分子氧、苯酚化合物、乙氧基化胺類等等)添加於本文所述之反應器系統的任一部分，在一具體實例中係導入該再循環管線，較佳自 0.1 至 50 wt ppm，在更特定具體實例中，係導入該熱交換器的再循環管線上游。已知此等物質係用以幫助減少靜電荷及/或延伸區域、再循環管線、底板等之反應器髒污。

在一具體實例中，該反應器中形成之聚乙烯組成物的流體化體積密度自 16 至 24 lbs/ft<sup>3</sup>，另一具體實例中係自 16.5 至 20 lbs/ft<sup>3</sup>。可用於製造本發明聚乙烯組成物之反應器較佳係以 5 至 20 lb/hr/ft<sup>3</sup>，更佳係 6 至 15 lb/hr/ft<sup>3</sup> 之空間時間產率操作。此外，於該反應器中(較佳係一個反應器)之過留時間自 1 至 7 小時，更佳係 1.2 至 6 小時，更佳係自 1.3 至 4 小時。

在該流體化床氣相反應器具體實例中，該流體化床方法之反應器溫度自 70°C 或 75°C 或 80°C 至 90°C 或 95°C 或 100°C 或 110°C，其中令人滿意之溫度範圍包括此處所述之任

何溫度上限與任何溫度下限之組合。通常，考慮到該反應器內之聚乙烯產物的燒結溫度以及該反應器或再循環管線中可能發生之髒污，該反應器溫度係於適當之最高溫度操作。

在該流體化床氣相反應器具體實例中，其中之氣體可包括氫、乙烯與較高級共聚單體以及其他氣體，在一具體實例中該氣相反應器壓力介於 1 (101 kPa) 與 100 atm(10,132 kPa)，另一具體實例中介於 5 (506 kPa) 與 50 atm(5066 kPa)，在另一具體實例中介於 10 (1013 kPa) 與 40 atm (4050 kPa)。

本發明方法適於製造包括乙烯衍生單位之同元聚合物及/或包括乙烯衍生單位與至少一或多種其他烯烴衍生單位之共聚。較佳情況係，在一具體實例中，乙烯係與包含 3 至 12 個碳原子之  $\alpha$  烯烴共聚，在另一具體實例中係與包含 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$  烯烴共聚，在較佳具體實例中係包含 4 至 8 個碳原子之  $\alpha$  烯烴共聚。更佳情況係，乙烯係與 1-丁烯或 1-己烯共聚，最佳情況係，乙烯係與 1-丁烯共聚，形成適用於本發明膜之聚乙烯組成物。

該共聚單體可存在使所需重量百分比共聚單體與該最終樹脂結合之任何水準。在一聚乙烯組成物具體實例中，存在該循環氣流中之共聚單體與乙烯的莫耳比，在一具體實例中係自 0.005(共聚單體:乙烯)至 0.100，另一具體實例中自 0.0010 至 0.050，在另一具體實例中自 0.0015 至 0.040，在另一具體實例中自 0.018 至 0.035。

亦可於該聚合反應器中添加氫氣以控制該聚乙烯組成物的最終性質(例如  $I_{21}$ 及/或  $I_2$ 體積密度)。在一具體實例中，該循環氣流中氫對於總乙烯單體的莫耳比( $H_2:C_2$ )自0.001或0.002或0.003或0.014或0.016或0.018或0.024，其中令人滿意的範圍可包括此處所述之任何莫耳比上限與任何莫耳比下限的任何組合。以其他方式表示，該反應器中任何時點之氫數量，在一具體實例中可自1000 ppm至20,000 ppm，另一具體實例中自2000至10,000 ppm，在另一具體實例中自3000至8,000 ppm，而在另一具體實例中自4000至7000 ppm，其中令人滿意範圍可包括此處所述之任何氫上限與任何氫下限。

不論所使用之聚合反應器種類為何，該雙金屬觸媒組成物可以任何適用方法導入該聚合反應器。在一具體實例中，以實質上乾燥狀態將該雙金屬觸媒組成物進料至該反應器，意指於進入該反應器之前，該觸媒之分離固體形式未經稀釋或與稀釋劑混合。另一具體實例中，該觸媒組成物係與稀釋劑混合，並進料至該反應器；在一具體實例中，該稀釋劑係烷，諸如  $C_4$ 至  $C_{20}$ 烷、甲苯、二甲苯、礦物油或矽油，或其組合物，諸如 US 5,290,745所述。

在一具體實例中，相對於該觸媒系統(或其組份)，該雙金屬觸媒組成物可與至多達2.5重量%之金屬-脂肪酸化合物混合，諸如例如硬脂酸鋁，諸如 US 6,608,153所述。可與脂肪酸混合之其他適用金屬包括其他第2族與5-13族金屬。在一備擇具體實例中，該金屬-脂肪酸化合物係與

該觸媒混合，並分別進料至該反應器。此等物質可與該觸媒混合，或是可以具有或不具該觸媒系統或其組份之溶液或淤漿形式進料至該反應器。

在其他具體實例中，該受載觸媒係與該活化劑混合，並諸如以鼓轉與其他適用方法，與至多達 2.5 重量%(以該觸媒組成物重量計)之抗靜電劑混合，該抗靜電劑係諸如乙氧基化或甲氧基化胺，其實例之一係 Kemamine AS-990(ICI Specialities, Bloomington Delaware)。

此處所述之聚乙烯組成物在一具體實例中係多峰型或雙峰型，軌佳係雙峰型，而且在一特定具體實例中包括至少一種 HMW 聚乙烯與至少一種 LMW 聚乙烯。使用術語「雙峰型」說明該聚乙烯組成物時，其意指「雙峰型分子量分佈」須瞭解該術語具有熟悉本技術之人員在已刊印公告與公告專利中所給與該術語的最廣義意義。例如，包括具有至少一可確認高分子量分佈之聚烯烴與至少一可確認低分子量分佈之聚烯烴的單一聚乙烯組成物被視為「雙峰型」聚烯烴，如同此處所使用之術語。此等高與低分子量聚合物可以藉由本技術中習知之重疊合技術確認，以自本發明雙峰型聚烯烴之寬或帶肩 GPC 曲線辨別此二聚合物，在另一具體實例中，本發明雙峰型聚合物之 GPC 曲線可顯示具有凹陷之顯著尖峰，如圖 3-5 之實例所示。本發明之聚乙烯組成物特徵係特性組合。

在一具體實例中，該聚乙烯組成物係聚(乙烯-共聚-1-丁烯)或聚(乙烯-共聚-1-己烯)，較佳係(乙烯-共聚-1-丁烯

)，該共聚單體存在自該聚合物組成物的 0.1 至 5 莫耳百分比，主要以該聚乙烯組成物之 LMW 聚乙烯為基準。

本發明聚乙烯組成物的密度，在一具體實例中係自  $0.940 \text{ g/cm}^3$  至  $0.970 \text{ g/cm}^3$ ，在另一具體實例中自  $0.942 \text{ g/cm}^3$  至  $0.968 \text{ g/cm}^3$ ，在另一具體實例中自  $0.943 \text{ g/cm}^3$  至  $0.965 \text{ g/cm}^3$ ，在另一具體實例中自  $0.944 \text{ g/cm}^3$  至  $0.962 \text{ g/cm}^3$ ，其中本發明聚乙烯組成物之令人滿意密度範圍包括此處所述之任何密度上限與任何密度下限的任何組合。

本發明聚乙烯組成物可以其分子量特徵作為其特色，其係諸如以本文所述之 GPC 所測量。本發明之聚乙烯組成物的數量平均分子量 ( $M_n$ ) 值在一具體實例中自 2,000 至 70,000，另一具體實例中自 10,000 至 50,000，在一具體實例中重量平均分子量 ( $M_w$ ) 自 50,000 至 2,000,000，在另一具體實例中自 70,000 至 1,000,000，在另一具體實例中自 80,000 至 800,000。本發明之雙峰型聚烯烴亦粒子  $z$  平均分子量 ( $M_z$ ) 值，在一具體實例中大於 20,000，在另一具體實例中大於 800,000，在一具體實例中大於 900,000，在一具體實例中大於 1,000,000，而在另一具體實例中大於 1,100,000，在另一具體實例中大於 1,200,000，在另一具體實例中小於 1,500,000；其中  $M_n$ 、 $M_w$  或  $M_z$  的令人滿意範圍包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。

一較佳具體實例中，本發明之聚乙烯組成物的分子量分佈、重量平均分子量對數量平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 或「多分散性指數」自大於 30 或 40，在一具體實例中在 30 至 250

範圍內，在另一具體實例中自 35 至 220，在另一具體實例中自 40 至 200，其中令人滿意的具體實例包括此處所述任何上限與任何下限的任何組合。該聚乙烯組成物亦具有「z 平均」分子量分佈 ( $M_z/M_w$ )，在一具體實例中自 2 至 20，在另一具體實例中自 3 至 20，在另一具體實例自 4 至 10，在另一具體實例中自 5 至 8，在另一具體實例中自 3 至 10，其中令人滿意範圍可包括任何上限與任何下限之任何組合。

在一具體實例中，本發明之聚乙烯組成物的熔融指數 (MI，或以 ATM-D-1238-E 190°C / 2.16 kg 測量之  $I_2$ ) 在 0.01 dg/min 至 50 dg/min 範圍內，另一具體實例中自 0.02 dg/min 至 10 dg/min，在另一具體實例中自 0.03 dg/min 至 2 dg/min，其中令人滿意範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限。在一具體實例中，本發明之聚乙烯組成物的流動指數 (FI 或以 ATM-D-1238-F 190°C / 21.6 kg 測量之  $I_{21}$ ) 自 4 至 20 dg/min，另一具體實例中自 4 至 18 dg/min，在另一具體實例中自 5 至 16 dg/min，在另一具體實例中自 6 至 14 dg/min；而且另一具體實例中自 6 至 12 dg/min，其中令人滿意之  $I_{21}$  範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限。在特定具體實例中之聚乙烯組成物的熔融指數比 ( $I_{21}/I_2$ ) 自 80 至 400，另一具體實例中自 90 至 300，在另一具體實例中自 100 至 250，在另一具體實例中自 120 至 220，其中令人滿意之  $I_{21}/I_2$  範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。

在另一具體實例中，該聚乙烯組成物包括大於總組成

物 50 重量 % 之 HMW 聚乙 烯，在另一具體實例中大於 55 重量 %，在另一具體實例中介於 50 與 80 重量 %，在另一具體實例中介於 55 與 75 重量 %，在另一具體實例中介於 55 與 70 重量 %，該重量百分比係由 GPC 測量所測定。

此外，在一具體實例中，本發明之聚乙 烯組成物在 200°C 且 0.1/sec 的動態黏度  $\eta$  自 100 千泊至 3000 千泊，另一具體實例中係 300 千泊至 1400 千泊，在另一具體實例中係 350 千泊至 1000 千泊，在另一具體實例中係 400 千泊至 800 千泊，而在另一具體實例中係自 500 千泊至 700 千泊。本文實例中之動態黏度係根據 ASTM D4440-95，使用氮氣氛，1.5 mm 模間隙與 25 mm 平行板，於 200°C 與 0.1/sec 下測量。

本發明其他方面，適於製造該膜的聚乙 烯組成物之彈性大於 0.60，另一具體實例中大於 0.61，在另一具體實例中大於 0.62，在另一具體實例中大於 0.63。

該聚乙 烯組成物的個別組份亦可由特定具體實例說明，在一具體實例中，該聚乙 烯組成物包括一種 HMW 聚乙 烯與一種 LMW 聚乙 烯；在另一具體實例中，該聚乙 烯組成物基本上由一 HMW 聚乙 烯與一 LMW 聚乙 烯組成。

在一具體實例中，該 HMW 聚乙 烯的分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) 自 3 至 24，另一具體實例中自 4 至 24，在另一具體實例中自 6 至 18，在另一具體實例中自 7 至 16，在另一具體實例中自 8 至 14，其中令人滿意範圍包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。在一具體實例中，該 HMW

聚乙烯的重量平均分子量自大於 50,000 amu，在一具體實例中自 50,000 至 1,000,000 amu，在另一具體實例中自 80,000 至 900,000 amu，在另一具體實例中自 100,000 至 800,000 amu，而在另一具體實例中自 250,000 至 700,000 amu，其中令人滿意範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。視該聚乙烯組成物所需之性質而定，該聚乙烯組成物範圍中之 HMW 聚乙烯的重量部分可在令人滿意水準；在一具體實例中，該 HMW 聚乙烯重量部分自 0.3 至 0.6，另一特定具體實例中自 0.4 至 0.6，在另一特定具體實例中自 0.5 至 0.6。

在一具體實例中，該 LMW 聚乙烯的分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) 自 1.8 至 6，另一具體實例中自 2 至 5，在另一具體實例中自 2.5 至 4，其中令人滿意範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。在一具體實例中，該 LMW 聚乙烯的重量平均分子量自 2,000 至 50,000 amu，另一具體實例中自 3,000 至 40,000 amu，在另一具體實例中自 4,000 至 30,000 amu，其中該聚乙烯組成物中之 LMW 聚乙烯令人滿意範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。另一具體實例中，該 LMW 聚乙烯的重量平均分子量低於 50,000 amu，在另一具體實例中低於 40,000 amu，在另一具體實例中低於 30,000 amu，而在另一具體實例中低於 20,000 amu，在另一具體實例中低於 15,000 amu，在另一具體實例中低於 13,000 amu。在一具體實例中，該 LMW 聚乙烯的  $I_2$  值自 0.1 至 10,000 dg/min，另一具

體實例中自 1 至 5,000 dg/min，在另一具體實例中自 100 至 3,000 dg/min；在一具體實例中  $I_{21}$  值自 2.0 至 300,000 dg/min，另一具體實例中自 20 至 150,000 dg/min，在另一具體實例中自 30 至 15,000 dg/min；其中就  $I_2$  與  $I_{21}$  值而言，令人滿意範圍可包括此處所述之任何上限與任何下限的任何組合。該 LMW 聚乙炔的  $I_2$  與  $I_{21}$  可以本技術中習知之任何技術測定，在一具體實例中係以該 GPC 曲線的重疊合法測定。

聚乙炔材料的顆粒係由製造該聚乙炔組成物中所述之方法形成。可以選擇性將一或多種添加劑與該聚乙炔組成物摻合。至於製造該聚乙炔與一或多種添加劑的摻合物之物理方法，必須進行充分混合，確使在轉換成最終膜產物之前製造均勻摻合物。摻合該添加劑與該聚乙炔的方法之一係使該等組份在一轉鼓或其他物理性摻合工具中接觸，該聚乙炔呈反應顆粒形式。然後可視需要於一擠出器中熔融摻合。摻合該等組份的其他方法係直接在一擠出器 (Brabender 或任何其他熔融摻合工具，以擠出器為佳) 中熔融摻合該聚乙炔丸粒與該添加劑。適用之擠出器實例包括由 Farrel and Kobe 製造者。雖然不預期會影響此處所述之的聚乙炔組成物測得性質，但於摻合添加劑與該組成物之後測量實施例中所述之聚乙炔組成物的密度、流變性與其他性質。

添加劑的非限制性實例包括處理助劑，諸如含氟彈性體、聚乙二醇與聚己內酯、抗氧化劑、核晶劑、酸清除劑

、增塑劑、安定劑、抗腐蝕劑、發泡劑、其他紫外線吸收劑，諸如鏈斷裂抗氧化劑等、驟冷劑、抗靜電劑、助滑劑、顏料、染料與填料以及固化劑，諸如過氧化物。

特別是，抗氧化劑與安定劑，諸如有機亞磷酸酯、位阻胺與酚抗氧化劑可存在本發明聚烯烴組成物中，在一具體實例中自0.001至2重量%，另一具體實例中自0.01至1重量%，在另一具體實例中自0.05至0.8重量%；以其他方式來說，佔總聚合物組成物的1至5000 ppm，更特定具體實例中自100至3000 ppm。適用之有機亞磷酸酯的非限制性實例係參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(IRGAFOS 168)與二(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇亞磷酸酯(ULTRANOX 626)。位阻胺之非限制性實例包括聚[2-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己烷二胺-4-(1-胺基-1,1,3,3-四甲基丁烷)均三嗪](CHIMASORB 944)；雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(TINUVIN 770)。酚抗氧化劑的非限制性實例包括五赤蘚醇肆(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯；1,3,5-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基異氰酸酯(IRGANOX 3114)；參(壬基苯基)亞磷酸酯(TNPP)；以及十八基-3,5-二-(第三)-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯(IRGANOX 1076)；其他添加劑包括諸如硬脂酸鋅與油酸鋅。

在一具體實例中，可存在自0.01至5重量%填料，另一具體實例中佔該組成物的0.1至2重量%，另一具體實例中自0.2至1重量%，最佳情況係介於0.02與0.8重量%。較佳

之填料包括但不局限於二氧化鈦、碳化矽、氧化矽(與氧化矽之其他氧化物，經沉澱或未經沉澱)、氧化銻、碳酸鉛、鉛白、鋅銀白、鋯石、剛玉、尖晶石、磷灰石、重晶石粉末、硫酸鋇、菱鎂礦、碳黑、乙炔黑、白雲石、碳酸鈣、滑石與離子 Mg、Ca 或 Zn 與 Al、Cr 或 Fe 與 CO<sub>3</sub>及 / 或 HPO<sub>4</sub>之水合或非水合水滑石化合物；石英粉末、氫氟酸碳酸鎂、玻璃纖維、黏土、氧化鋁與其他金屬氧化物與碳酸鹽類、金屬氫氧化物、鉻、磷與溴化阻燃劑、三氧化銻、氧化矽、矽氧烷與其摻合物。此等填料可特別包括本技術中習知之任何其他填料與孔狀填料及載體。

本發明聚乙烯組成物中存在填料、抗氧化劑與其他此等添加劑的總和較佳係低於整體組成物的 2 重量%，較佳係低於 1 重量%，最佳係低於 0.8 重量%。

在一具體實例中，氧化劑亦於丸粒化步驟期間添加，作為與該聚乙烯組成物之反應組份。本發明之聚乙烯組成物此方面，該組成物係與氧化劑一同擠出，該氧化劑較佳係氧，如 WO 03/047839 所揭示。在一具體實例中，於擠出形成該膜期間，在該聚乙烯組成物中添加 0.01 或 0.1 至 1 至 14 或 16 SCFM(每分鐘標準立方英尺)之氧，精確數量視所使用擠出器種類與其他條件而定。以另一種方式來說，在一具體實例中，將介於 10 與 21 體積%之惰性氣體(諸如氮)中的氧導入正擠出之聚合物組成物中。在一具體實例中，於該擠出器中添加充分的氧，使來自該反應器的聚乙烯組成物之 I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub> 值提高 1 至 40%，另一具體實例中提高 5 至

25%。然後，在一分開之管線(例如 Alpine 管線)中使用由此製造之丸粒擠製本發明膜。

以任何適於形成膜之方式處理形成之丸粒化聚乙烯組成物(具有或不具添加劑):膜吹塑或鑄塑,以及所有之膜形成方法,以達到例如單軸定向或雙軸定向,諸如 PLASTICS PROCESSING(Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986)所述。在特定較佳具體實例中,以諸如 FILM EXTRUSION MANUAL, PROCESS, MATERIALS, PROPERTIES (TAPPI, 1992)所述,將本發明之聚乙烯組成物係形成膜。更明確地說,本發明膜係吹塑膜,其方法大致描述於例如 FILM EXTRUSION MANUAL, PROCESS, MATERIALS, PROPERTIES 之第16至29頁。

可使用本文所述聚乙烯組成物的任何較佳條件下操作之適於擠出 HDPE(密度大於  $0.940\text{ g/cm}^3$ )的任何擠出器製造本發明膜。熟悉本技術之人士已習知此等擠出器。此等擠出器包括在一具體實例中螺桿直徑自30至150 mm者,另一具體實例中自35至120 mm者,而且在一具體實例中產出自100至1,500 lbs/hr,另一具體實例中自200至1,000 lbs/hr。在一具體實例中,使用槽式進料擠出器。在一具體實例中,該擠出器的 L/D 比自80:1至2:1,另一具體實例中,自40:1至12:1,在另一具體實例中自30:1至16:1。

可使用單層或多層模。在一具體實例中,使用50至200 mm之單層模,另一具體實例中使用90至160 mm之單層模,在另一具體實例中使用100至140 mm單層模,在一

具體實例中，該模之額定模間隙自 0.6 至 3 mm，在另一具體實例中自 0.8 至 2 mm，在另一具體實例中自 1 至 1.8 mm，其中較佳之模可以本文所述之任何具體實例的任何組合說明。在一特定具體實例中，在 50 mm 槽式進料擠出器，維持本文所主張之較佳單位產出，而且在一特定具體實例中 L/D 為 21:1。

在一具體實例中，越過該擠出器各區、該擠出器的頸部與接頭之溫度自 150°C 至 230°C，另一具體實例中自 160°C 至 210°C，在另一具體實例中自 170 至 190°C。在一具體實例中，越過該模的溫度自 160°C 至 250°C，另一具體實例中自 170°C 至 230°C，在另一具體實例中自 180°C 至 210°C。

如此，本發明膜可以替代性地以本文所揭示之具體實例任一者或是本文所描述具體實例任一者的組合描述。雖然不希望受到限制，但是參考下列實施例將可更瞭解本發明之具體實例。

#### 實施例

下列實施例有關在可以在製造速率自 8 至 40 T/hr 或以上，製造 500 lbs/hr(230 kg/hr)以上之流體化床反應器中進行之氣相聚合製程，使用乙烯與 1-丁烯共聚單體製造該聚乙烯組成物。該等表格驗明由此等樣本製得之各種樹脂與膜樣本，以及於收集該等樣本期間記錄的反應條件(「實施例」)。亦驗明所形成之樹脂產物與膜產物的各種性質。實施例 1 與 2 係於下述無氧情況下擠出，然而實施例 3-

9係如 WO 03/047839，於存在氧之情況下擠出(「特定氧條件」)，該案全文係以提及的方式併入本文中。同樣將該等對照實例製成膜。

該反應器之流體化床係由聚乙烯顆粒構成。以烷基鋁，較佳係三甲基鋁鈍化該反應器。於各回合期間，在該反應器床進入回收氣體管線之前導入乙烯與氫之氣態進料流。射出作用係在該再循環管線熱交換器與壓縮器的下游。在該反應器床之前導入液體1-丁烯共聚單體。若存在任何影響樹脂分裂並幫助控制髒污(尤其是底板之髒污)的控制劑(通常是異丙醇)，其係於該反應器床進入再循環管線之前以氣態或液體形式添加。控制乙烯、氫與1-丁烯共聚單體的個別流以保持各實施例驗明之標的反應器條件。以線上層析法測量氣體濃度。

實施例1與2係在單一氣相流體化床反應器上進行3-4天聚合回合的樣本，該反應器的直徑為8英尺，床高度(自「底」板至延伸部分開始處)為38英尺。樣本3-9係係在單一氣相流體化床反應器上進行3-4天聚合回合的樣本，該反應器的直徑為11.3英尺，床高度(自「底」板至延伸部分開始處)為44.6英尺。

本發明實施例各聚合回合中，使用純化氮將受載雙金屬觸媒直接射至該反應器床內。調整觸媒射出率以維持大約固定製造速率。在回合中，所使用之觸媒係於875°C以氧化矽脫水所製得，金屬錯合物化合物  $Cp_2MX_2$  (其中 Cp 係經正丁基取代環戊二烯基環，M 係鋇；X 係氟化物)。

該 Ziegler-Natta 化合物的鈦源係  $TiCl_4$ 。

於各回合期間，以該增補進料與通過該反應區之回收氣體的連續流使生長聚乙烯粒子的反應器床保持流體化狀態。如表格所示，本發明實施例各聚合回合均使用一標的反應器溫度（「床溫度」），換句話說，反應器溫度約  $95^\circ C$ 。於各回合期間，藉由上下調整該回收氣體溫度以適應該聚合作用所致之產熱速率的任何變化，以維持反應器溫度。

在一 4 英吋 Farrel(或 Kobe)Continuous Mixer (4UMSD) 中，以 500 lbs/hr 速率及 0.125 HP-Hr/lb 之比能量輸出擠出該實施例聚合物組成物形成丸粒。亦可添加添加劑組合 (package)，如此實施例 1-9 聚合物組成物包括 800 ppm(IRGANOX 1010，五赤蘚醇肆-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)、200 ppm(IRGAFOS 168，參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯)與 1500 ppm 硬脂酸鋅。實施例 1 與 2 係於氮氣氛 (0% 氧) 中擠出；實施例 3-9 係於存在 WO 03/047839 所揭示之氧數量下擠出。

該聚合物組成物性質係描述於此等表格中。該 " $I_{21}:HMW:MFR$ " 係由下列實驗模型 (IV) 為基礎之  $I_{21}$  與  $I_2$  數據計算該高分子量組份的  $I_{21}$ ：

$$I_{21}:HMW:MFR = 2.71828^{-0.33759+0.516577 \cdot \ln I_2 - 0.01523 \cdot \frac{I_2}{I_2}} \quad (IV)$$

其中， $I_{21}$  與  $I_2$  係由本文所述之 ASTM 標準測定。該

"I<sub>21</sub>:HMW:DSR"係以下列模型(V)為基礎之動態黏度測量計算該高分子量組份的 I<sub>21</sub> :

$$FI : HMW : DSR = \eta_{0.1}^* * 2.06694 * 10^{-8} - 4.40828 * \ln(G'_{0.1} * 1.09839) + 5.36175 * \ln(G''_{0.1} * 1.09275) - 0.383985 * \ln(G''_{100} * 1.1197) \quad (V)$$

其中

$\eta_x^*$ (泊)係於 200°C 且頻率為 x 測得之複合物黏度，

$G'_x$ (達因/cm<sup>2</sup>)係於 200°C 且頻率為 x 測得之切變模量的真實組份，以及

$G''_x$ (達因/cm<sup>2</sup>)係於 200°C 且頻率(rad/sec)為 x 測得之切變模量的想像組份。

此等參數係在一流變動態應力流變儀上，使用 25 mm 平行板，模間隙大約 1.4 mm 測量，測得應力為 10,000 達因/cm<sup>2</sup>，該製程係界定於塑膠：狀態機械性質：熔融流變測量之 ASTM 標準 D4440-01 標準試驗方法中。

實施例 1 與 2 係在表 2 所列之條件下擠出吹塑之膜管線；該擠出器螺桿係具有 "LLDPE" 進料部分之 50 mm 21 d 螺桿 (Apline 零件編號 171764)。該熔融溫度 T<sub>m</sub> 係位於接頭部分接近該擠出器出口的浸入式熱偶測量。將冷空氣施加於該氣泡外面以達冷卻目的。

其他分析方法說明如下：

根據 ASTM D374-94 方法 C 測量膜規格；

FI(I<sub>21</sub>)：根據 ASTM D 1238，於 190°C，21.6 kg 測量流動指數 (I<sub>21</sub>)；

MI(I<sub>2</sub>)：根據 ASTM D 1238，於 190°C，2.16 kg 測量  
熔融指數 (I<sub>2</sub>)；

MFR：如 I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>所界定之熔融流動比；

密度 (g/cm<sup>3</sup>)：係使用根據 ASTM S-4703-00 壓縮模製  
，根據 ASTM D618 製程 A 調節，並根據 ASTM S1505-03  
測量之瓷花金屬板裁切之小片測定；

彈性：此係內部試驗方法，而且係以 0.1 輻射 / 秒測量  
之 G'/G" 比界定。G' 與 G" 係以 1000 Pa 固定應力，於振盪  
剪切下操作的，在應力流變計 (200°C，使用動態應力流變  
計) 上測量。針對該彈性數值選擇 0.1 輻射 / 秒下之 G' 與 G"  
值；

η\*：複數黏度係在應力流變計上，於 200°C 且 0.1 輻射  
/ 秒測量；

FAR：「膜外觀評等」係內部試驗方法，其中在標準  
操作準則下擠出樹脂，並肉眼檢查所形成膜之表面瑕疵。  
比較該膜與標準膜之參考組，並以操作員評估為基準給予  
FAR 評等。此評估係由相當有經驗的操作員進行。該 FAR  
參考膜在 -50 至 +50 範圍內，+20 及更佳之 FAR 評等被認為  
是消費者可以接受之等級；

凝膠總數：所使用之設備係由光學控制系統  
GmbH(OCS) ME-20 型擠出器與 OCS CR-8 型鑄膜系統以及  
OCS FS-5 型凝膠計算器所組成。該 ME-20 擠出器係由具有  
3/1 壓縮比之 3/4" 標準螺桿與 25/1 L/D 所組成。其包括一  
進料區、一壓縮區以及一計量區。該擠出器使用全固態控

制，供螺桿用之變頻 AC 驅動器，5個加熱區——包括三個供該桶用之加熱區，一個供該熔融溫度與壓力測量區用之加熱區，一個供該模用之加熱區。該模係「魚尾」設計之4"固定唇模，模間隙約20密耳。該試驗係由德州休士頓之 Southern Analytical, Inc. 進行。

該鑄膜系統包括雙不鏽鋼鍍鉻且拋光之冷卻輥、經機械加工之精密空氣刀、將該膜拉過該凝膠計算器的橡膠壓送輥以及轉矩驅動捲繞輥。該壓送輥係由該冷卻輥分別驅動，而且係以速度或張力控制。該冷卻輥之循環冷卻/加熱系統亦包括且使用乙二醇。亦包括鋼 SS 軌、膜斷裂感應器與其他項目。所測量之實施例 3-9 與 C1 膜的厚度係自 1 密耳 (25  $\mu\text{m}$ )，對照膜 C2、C3 與 C5 係 2 密耳 (50  $\mu\text{m}$ ) 膜。

該凝膠計算器係由數位 2048 像素線式照相機、鹵素為基底線式照明系統、影像處理電腦以及視窗 NT4 軟體所組成。該照相機/照明系統安裝在該鑄膜系統上，介於該冷卻輥與該壓送輥之間，而且設定在膜上之解析度為 50 微米。此意指可看到之最小瑕疵尺寸為 50 微米乘以 50 微米。

該丸粒樣本係以固定擠出器溫度(該進料區為 180 $^{\circ}\text{C}$ ，其餘區均為 190 $^{\circ}\text{C}$ )且固定冷卻輥溫度 40 $^{\circ}\text{C}$  下進行。樣本間之該擠出器與冷卻輥速度稍做變化，針對每一樣本提供最佳膜。以更進一步實驗，可以發現一組符合所有樣本需求的操作條件。該凝膠計算器設定為 10 個不同尺寸等級，其係自 50-100 微米開始，而且以 100 微米間隔增加；4 個不同形狀等級，以完美圓形開始，逐漸呈更橢圓形；以及兩個

偵測水準(其中之一係用以偵測凝膠，另一係用以偵測黑色斑點)。所使用之凝膠偵測水準或敏感度係0至100刻度上之35。

測定該照相機設定參數之後，以第一樣本清洗該擠出器(通常約20分鐘)，或直到該試驗條件明顯呈穩定狀態或「均衡」為止。藉由觀察"y"軸上之凝膠總數與"x"軸上之時間的趨勢線圖進行。當該膜相對於照相機移動時，每個試驗係在3平方米之膜上進行。在每個3平方米試驗結束時，印出表格結果。於該清洗時間之後，對第二樣本進行一組3個連續3平方米試驗，並印出結果。

以此方式進行剩餘樣本上之所有凝膠試驗，但某些樣本上之擠出器速度、冷卻輥速度與形成之膜厚度會稍微改變。經由該試驗亦獲得實際凝膠之圖片(其中稱為圖片之「馬賽克」)，以確定分析者看到的是實際的凝膠，亦確定沒有任何凝膠被測量兩次或被漏掉。就顆粒樣本來說，已發現一組操作條件可用於所有樣本——包括膜厚度，因此可以直接比較所有結果。

將該等表格中所列出之凝膠總數依規格規度化。每個樣本試驗三次。由此等試驗所提供之數據係用以計算尺寸為200微米或更小之所有凝膠總和。將每個樣本的三個回合結果平均，然後該平均除以密耳規格。該凝膠總數結果係以在3 m<sup>3</sup>膜樣本中尺寸小於200 μm之凝膠數量或以7.62 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>表示。

錘擊衝擊強度 F<sub>50</sub>：係根據 ASTM D 1709方法 A 於膜

上測量；

Elemendorf 撕裂值：根據 ASTM D 1922於膜上測量

；

1%正割模數：根據 ASTM D 822於膜上測量；以及

GPC：該  $M_w/M_n$ ， $M_z/M_w$ ，該  $M_w$ (重量平均分子量)與  $M_n$ (重量平均分子量)值以及 %HMW 組份等等。GPC 測量係使用交聯聚苯乙烯柱；孔尺寸順序：1個柱少於1000，混合  $5 \times 10^7$ 之3個柱；1,2,4-三氯苯溶劑於145°C下並偵測折射指數，藉由凝膠滲透層析術測定。該 GPC 數據係使用「Wesslau 模型」重疊合成高與低分子量組份，其中  $\beta$  為低分子量尖峰，限制在1.4，如 E. Broyer & R.F. Abbott, Analysis of molecular weight distribution using multicomponent models, ACS SYMP. SER (1982), 197 (COMPUT. APPL. POLYM. SCI.), 45-64所述。

對照實例1("C1")係單一反應器(氣相)製造之雙峰型聚乙烯，其具有表2與4所列之性質。其係使用與前述本發明實施例觸媒組成物相似之雙金屬觸媒系統。

爲了測定該 C1樹脂之物理性質，製得該 C1的顆粒樣本，並與1500 ppm 之肆[亞甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)]甲烷(習知爲 IRGANOX 1010)、1500 ppm 之參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(習知爲 IRGAFOS 168)以及1500 ppm 之硬脂酸鋅摻合。在一實驗室規格之 Brabender 單螺桿擠出器上，於氮覆蓋層下熔融均化將該摻合之材料。測量該熔融均化材料之 FI、MFR，並列於表

2。將更大量同一 C1與 200 ppm 之 IRGAFOS 168、800 ppm 之 IRGANOX 1010以及 1500 ppm 之硬脂酸鋅摻合，以測定該膜性質。此摻合物係在 Farrel 18 UMSD 上，以 179 kW\*H/tonn 之 SEI 下，並以 8.8 SCFM 供應 10.2%之氧至該流動擋板的熔融一側。將此混合製程之熔融均化產物轉變成膜，該膜處理與物理性質係列於表 3與 4。該熔融溫度係該擠出器混合區下游末端的溫度。

對照實例 2("C2")係使用 Ziegler-Natta 型觸媒，以兩階段雙反應器氣相方法所製得之 Dow UNIPOL II 2100 雙峰型聚(乙烯共聚-1-丁烯)。

對照實例 3("C3")係以兩階段淤漿法所製得之 Mitsui HD7960 雙峰型聚(乙烯-共聚-1-丁烯)，可購自 ExxonMobil Chemical Co.。

對照實例 4("C4")係以兩階段淤漿法所製得之 Mitsui HD7755 雙峰型聚(乙烯-共聚-1-丁烯)，可購自 ExxonMobil Chemical Co.。

對照實例 6("C6")係以兩階段法所製得之 Alathon™ L5005 雙峰型聚(乙烯-共聚-1-丁烯)，可購自 Equistar Chemicals。

表 1：形成對應於實施例 1 與 2 之聚乙烯組成物的處理參數  
以及聚合物特徵

處理參數		1	2
於 24 小時內收集 之聚合物數量	lbs(±10%)	190,000	230,000
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 氣體比	Mol/mol	0.011	0.011
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 氣體比	Mol/mol	0.026	0.024
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 流速比	Kg/kg	0.0147	0.0152
乙烯分壓	Bara	11.3	13.8
水/C <sub>2</sub> 流速比	wt ppm	20.8	20.1
Ti 活性	Kg PE/kg 觸媒	8166	-
樹脂中之 TMA	wt ppm	113	113
反應器溫度	°C	95	95
聚乙烯組成物			
I <sub>21</sub>	dg/min	8.5	8.75
I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> (MFR)		122	105
密度	g/cc	0.951	0.951
彈性		0.57	0.52
$\eta_{0.1s^{-1}/200^{\circ}C}$	泊	1,001,000	811,000
I <sub>21</sub> HMW	dg/min	0.338	0.442
I <sub>21</sub> HMW-DSR	dg/min	0.296	0.381
% HMW-MFR	%	54	57
% HMW-DSR	%	54	55
% HMW-GPC	%	64	65
M <sub>n</sub>	amu	3119	4504
M <sub>w</sub>	amu	263,733	257,857
M <sub>z</sub>	amu	1,552,131	1,296,849
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (MWD)		84.54	57.24
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>		5.89	5.02
LMW-M <sub>w</sub>	amu	7191	8900
HMW-M <sub>w</sub>	amu	494,890	444,430
HMW-MWD		11	9.4

表 2：膜混合條件與對照實例與發明實施例 1 與 2 之膜性質

樹脂性質		C4	C1	1	2
I <sub>21</sub>	dg/min	10.6	10.9	8.5	8.75
I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> (MFR)		142	111	122	105
密度	g/cm <sup>3</sup>	0.951	0.948	0.951	0.951
彈性		0.60	0.52	0.57	0.52
擠出器條件					
擠出器直徑	mm	50	50	50	50
擠出器 L/D		21	21	21	21
模直徑	mm	120	120	120	120
模間隙	mm	1.4	1.4	1.4	1.4
AVG 擠出器	°C	190	190	190	190
設定溫度					
AVG 模設定	°C	200	200	200	200
溫度					
安定器		有	有	有	有
冷卻空氣		有	有	有	有
擠出性質					
速率	lbs/hr	199.7	200.4	199.0	199.8
比模製速率	lbs/hr/in	13.5	13.5	13.4	13.5
熔融溫度	°C	180.3	184	178.6	178.0
單位產出	lbs/hr/rpm	1.90	1.86	1.88	1.84
馬達負載(相對於該儀器之最大值)	%	85	87	82	80
壓力	psi	7370	8065	7676	7415
膜性質					
BUR		4	4	4	4
規格	密耳	0.5	0.5	0.5	0.5
規格變化		16%	13%	27%	22%
FAR		+50	-20	+40	+40/50
錘擊衝擊強度	g	228	189	174	192
F <sub>50</sub>					
Elemdrof 撕裂值 -MD	g/密耳	20	17	19	20
Elemdrof 撕裂值 -TD	g/密耳	31	46	23	37
1%正割模數 - MD	psi	153,000	145,000	186,000	165,000
1%正割模數 - TD	psi	148,000	142,000	154,000	152,000

實施例 1 與 2 係使用前述雙金屬觸媒所單一氣相反應器中製造，製得之聚合物組成物具有比先前單一反應器雙峰型樹脂及習知之雙反應器所製得雙峰型樹脂更加改善之加工性能的意外優點。該較低電力(亦表示於圖 1 與 2)表示膜製造法中之引人注目改善，由於本發明聚合物組成物更容易處理，因此改善其商業價值。尤其是當實施例 1 與 2 之  $I_{21}$  值低於兩個對照實例時，因此預期通過該模以形成膜之流動只會耗費更多電力，不會更少。

至於更進一步之優點，與對照實例相較，發明實施例 1 與 2 之熔融溫度明顯較低，因此亦改善加工性能。本發明實施例中發現低於  $180^{\circ}\text{C}$  之熔融溫度，在一特定具體實例中低於  $179^{\circ}\text{C}$ ，同時仍保持至少 10 磅聚合物/hr/英寸模圓周之高比模製速率以及高單位產出。因此，若施加於發明實施例 1 與 2 之馬達負載及/或壓力與 C1 及 C4 實例相當，在相近熔融溫度下，該單位產出可能至少 1.90 磅聚乙炔/hr/rpm(0.863 kg/hr/rpm)以上。

用以製造對應於膜實施例 3-9 之聚乙炔組成物的反應器條件係示於下表 3。此等對應實施例之聚乙炔組成物性質詳見表 4。實施例 3-9 之膜擠出條件以及用於決定關係式  $T_m \leq 235 - 3.3(I_{21})$  及其特定具體實例如下：具有 50 mm 有槽進料擠出器之 Alpine 擠出器管線，L/D 比為 21:1，平面通過該擠出器之溫度計劃為  $180^{\circ}\text{C}$ ，平面通過該模之溫度計劃係  $190^{\circ}\text{C}$ ，4:1 BUR(吹脹比，初始氣泡直徑對該模直徑)，產出為 200 lbs/hr，具有經測量為 1.4 mm 模間隙之

120 mm 模，使用高密度型螺桿設計；亦使用單一唇形空氣環(具有冷卻空氣)以及內部氣泡安定器；該 HDPE 螺桿係具有 HDPE 進料部分之 50 mm 21 d 螺桿(Alpine 零件編號 116882)。該熔融溫度  $T_m$  係以位於該接頭部分接近該擠出器出口處之浸入式熱偶測量。將實施例 3-9 的氧設定為與 C1 相似。實施例 3-9 之擠出性質與膜性質係示於表 5 與 6。

實施例 3-9 未顯示出可偵測氣味，然而 C1 樣本於擠出時具有些許氣味。實施例 3-9 雖然因為特定氧條件因而顯示平均較大  $I_{21}$  值與較大  $I_2$  值，但是由於此等樹脂亦較先前技術樹脂更容易處理，其仍顯示本發明之改良。

表 3：實施例 3 至 9 之聚合條件

參數	單位	3	4	5	6	7	8	9
24小時內	噸	156	156	156	156	156	156	156
Amt. PE								
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	mol/mol	0.0085	0.0085	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>	mol/mol	0.0272	0.0272	0.021	0.021	0.021	0.0183	0.0183
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 流速比	kg/kg	0.0166	0.0166	0.0122	0.0122	0.0122	0.0122	0.0122
C <sub>2</sub> 分壓	kPa	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
Ti 活性	Kg PE/kg 觸媒	6766	*	5327	5927	6762	5819	5915
添加於反應器 之 TMA	Wt ppm	103	*	96	102	107	101	123
反應器溫度	°C	95	95	95	95	95	95	95

\* 未記錄，但其他讀數大約相同

表 4：膜實施例 3 至 9 與對照實施例中之聚乙烯性質

實 施 例	密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$I_{21}$ ( $\text{dg}/\text{min}$ )	$I_{21}/I_2$	$M_w/M_n$	彈 性
C1	0.950	10.9	123	34	0.62
C2	0.949	10.38	160	26	0.68
C3	0.952	11.9	133	-	0.60
C5	0.950	8.6	152	-	0.64
3	0.949	8.39	137	84	0.62
4	0.949	10.38	157	83	0.65
5	0.949	11.12	168	90	0.62
6	0.948	8.09	146	82	0.61
7	0.947	8.61	146	81	0.61
8	0.950	10.01	174	91	0.64
9	0.951	11.5	196	110	0.65

表 5：實施例 3 至 9 與對照實例之其他聚乙炔性質

性質	單位	3	4	5	6	7	8	9	C1	C2	C3	C5
樹脂性質												
LMW		7823	8620	8644	8698	8709	7959	6389	16311	21454	-	-
M <sub>w</sub>												
HMW		444443	480543	505190	539136	456299	494016	493254	406641	481868	-	-
M <sub>w</sub>												
HMW		8.5	7.3	7.2	7.6	6.5	7.0	12.0	6.3	4.3	-	-
MWD												

表 6：膜實施例 3 至 9 與對照實例之膜性質與擠出特徵

性質	單位	3	4	5	6	7	8	9	C1	C2	C3	C5
		擠出性質										
熔融溫度	°C	201	196	195.5	206	204	194	193	206	109	200.5	212
壓力	psi	8550	8200	8250	8980	8780	8210	8110	8480	8200	7960	8450
馬達負載	%	77%	71%	74%	78%	77%	75%	74%	82%	82%	77%	80%
單位產出	lbs/hr/rpm	1.16	1.17	1.18	1.17	1.17	1.18	1.18	1.20	1.18	1.19	1.19
規格	密耳	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BUR		4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
膜性質												
FAR		40/50	40/50	40/50	40/50	40/50	40/50	40/50	20	50	50	40
凝膠總數		199	34	36	29	32.5	31	28	442	-	218	33
DDI	g	182	-	201	178	180	194	-	234	219	270	166
MD 撕裂值	g/密耳	21	-	24	20	22	25	-	21	24	17	22
TD 撕裂值	g/密耳	30	-	31	32	27	31	-	39	41	53	27
MD 抗張強度	psi	11632	-	11389	12324	11156	11140	-	10959	12228	11019	11406
TD 抗張強度	psi	11639	-	10942	10404	12275	10863	-	10298	12746	11784	10816
MD 伸展長度	%	278%	-	288%	251%	252%	275%	-	295%	299%	408%	279%
TD 伸展長度	%	278%	-	273%	304%	288%	259%	-	297%	322%	356%	385%
MD 屈服強度	psi	5840	-	5376	6009	5786	5374	-	5114	5186	5352	5293
TD 屈服強度	psi	4697	-	4575	4548	4725	4568	-	4652	-	4335	4627
MD 屈服延伸率	%	3%	-	4%	5%	5%	5%	-	4%	-	8%	5%
TD 屈服延伸率	%	6%	-	4%	4%	4%	4%	-	4%	-	5%	6%

如高 FAR 值與低凝膠總數所表示，實施例 3-9 之膜品質極為優良。在實施例 1 及 2 具有同樣高 FAR 值情況下，可以推論其亦具有相似之低凝膠總數。因此，特訂之氧條件對於膜品質之影響很少以至沒有影響。

此外，由該數據可以本發明之膜優點。特別是，在較高單位產出之下，實施例 3 至 9 之馬達負載(以所使用設備容許之最大馬達負載百分比表示)明顯較低——均小於 77 至 78%，然而每個對照實例之馬達負載通常較高；此外，發明實施例之熔融溫度明顯低於大部分發明實施例。亦可以看出實施例 3-9 符合關係式  $T_m \leq 235 - 3.3(I_{21})$ ，其中該聚乙烯組成物係在單位產出自 1 至 1.5 lbs/hr/英吋下擠出，如圖 6 所示。此外，比較實施例 1 與 2 以及實施例 3-9 時，亦符合最一般之關係式  $T_m \leq T_m^x - 3.3(I_{21})$ ，各組係在不同條件下並使用不同擠出器螺桿擠出。

更特別的是，比較表 5 中之發明實施例 3-9 與對照實例的馬達負載(%)與熔融溫度，更能明顯表現本發明優點，如圖 6 與 7 所示。雖然發明實施例之趨勢係朝向隨著  $I_{21}$  提高而降低熔融溫度與馬達負載，但對照樹脂在擠出器馬達負載與熔融溫度二者均落在較高數值。

單位產出、熔融溫度與馬達負載數據可以看出，本發明提供比先前技術更明顯之改良，甚至較先前揭示之單一反應器雙峰型產物有所改良，如 H.-T. Liu 等人於 195 MACROMOL. SYMP. 309-316(2003 年 7 月)所揭示。Liu 等人文獻中之膜處理參數(具有 6.2 dg/min 之  $I_{21}$  與 0.95

$\text{g/cm}^3$ 之密度)不若本發明之膜有利。須注意的是，如本發明圖3-5所示，Liu 等人之雙峰型樹脂與上述 C1相似。尤其是，顯示本發明以提供比具有  $I_{21}$  值小於 20 且密度在  $0.930$  與  $0.970 \text{ g/cm}^3$  範圍內的先前技術雙峰型樹脂明顯之改良，考量工業規模擠出器中處理之工業數量樹脂時，此改良相當明顯。

雖然已參考特定具體實例敘述且說明本發明，但熟悉本技術之人士將會明白本發明合乎本文未列舉之許多不同變化。因此，必須僅參考附錄之主張權項以界定本發明範圍。此外，本發明某些特性係以一組數字化上限與一組數字化下限說明。必須明瞭，除非另有說明，否則以此等限制任何組合形成的範圍係在本發明範圍內。

#### 【圖式簡單說明】

圖1與2係本發明實施例1與2(◆)與對照實例( $\Delta, \square$ )之熔融指數( $I_{21}$ )值與擠出以形成0.5密耳規格之膜，以單位產出係1.84至1.90 lbs/hr/rpm 擠出時之馬達負載及壓力圖；

圖3、4與5係由比較對照實例1(——)與發明實施例3、4與5(-----)各者之分子量簡況的 GPC 圖；以及

圖6與7係發明實施例3與5至9(◆)與對照實例(以空心圓編號)之熔融指數( $I_{21}$ )值與擠出以形成0.5密耳規格之膜，以單位產出係1.16至1.20 lbs/hr/rpm 擠出時之馬達負載及壓力圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：聚乙烯膜

本發明揭示一種包括聚乙烯組成物之膜，在一具體實例中該聚乙烯組成物包括重量平均分子量大於50,000 amu之高分子量組份與重量平均分子量低於50,000 amu之低分子量組份；該聚乙烯組成物的密度介於0.940與0.970 g/cm<sup>3</sup>，而且I<sub>21</sub>值小於20 dg/min；其特徵係該聚乙烯組成物在有利的低熔融溫度下以有利之高單位產出擠出，而且其中該膜的凝膠總數小於100。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

**POLYETHYLENE FILMS**

A film comprising a polyethylene composition, the polyethylene composition in one embodiment comprising a high molecular weight component having a weight average molecular weight of greater than 50,000 amu and a low molecular weight component having a weight average molecular weight of less than 50,000 amu; the polyethylene composition possessing a density of between 0.940 and 0.970 g/cm<sup>3</sup>, and an I<sub>21</sub> value of less than 20 dg/min; characterized in that the polyethylene composition extrudes at an advantageously high specific throughput at an advantageously low melt temperature, and wherein the film has a gel count of less than 100.

(1)

## 十、申請專利範圍

1. 一種包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物的密度介於  $0.940$  與  $0.970 \text{ g/cm}^3$ ，而且  $I_{21}$  值自  $4$  至  $20 \text{ dg/min}$ ；其特徵係該聚乙烯組成物係在符合下列關係式之熔融溫度  $T_m$  下擠出：

$$T_m \leq 235 - 3.3(I_{21})$$

其中該聚乙烯組成物係於自  $1$  至  $1.5 \text{ lbs/hr/rpm}$  之單位產出擠出；而且其中形成膜之聚乙烯組成物的凝膠總數小於  $100$ 。

2. 一種包括聚乙烯組成物之膜，該聚乙烯組成物包括重量平均分子量大於  $50,000 \text{ amu}$  之高分子量組份與重量平均分子量低於  $50,000 \text{ amu}$  之低分子量組份；該聚乙烯組成物的密度介於  $0.940$  與  $0.970 \text{ g/cm}^3$ ， $I_{21}$  值自  $4$  至  $20 \text{ dg/min}$ ，而且  $M_w/M_n$  值大於  $35$ ；其特徵係該膜之凝膠總數小於  $100$ 。

3. 如申請專利範圍第 2 項之膜，其中該聚乙烯組成物包括重量平均分子量大於  $50,000 \text{ amu}$  之高分子量組份與重量平均分子量低於  $40,000 \text{ amu}$  之低分子量組份。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之膜，其中該聚乙烯組成物之  $M_w/M_n$  值大於  $35$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之膜，其中該聚乙烯組成物之彈性大於  $0.60$ 。

(2)

6.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中該聚乙烯組成物無硬質污染物。

7.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中該膜係以下列步驟製得，此等步驟包括：

首先形成聚乙烯組成物，其包括藉由使乙烯與  $C_3$  至  $C_{12}$   $\alpha$  烯烴、烷基鋁與雙金屬觸媒組成物接觸，將高分子量聚合物混入低分子量聚合物中；然後

擠出該聚乙烯組成物形成丸粒狀，同時選擇性添加氧，以形成聚乙烯組成物之丸粒；

分離聚乙烯組成物丸粒；

在一擠出器中擠出聚乙烯組成物丸粒，以形成膜。

8.如申請專利範圍第7項之膜，其中於步驟(b)將0.01至14 SCFM之氧添加該聚乙烯組成物中。

9.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中該聚乙烯組成物係以單一連續氣相反應器法製得。

10.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中該膜之凝膠總數少於50。

11.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中以GPC測量，相對於整體聚乙烯組成物，該高分子量組份之重量百分比大於50重量%。

12.如申請專利範圍第1或2項之膜，其中該聚乙烯組成物係使用低於最大馬達負載80%之馬達負載擠出。

圖 1

擠出器壓力 vs.  $I_{21}$

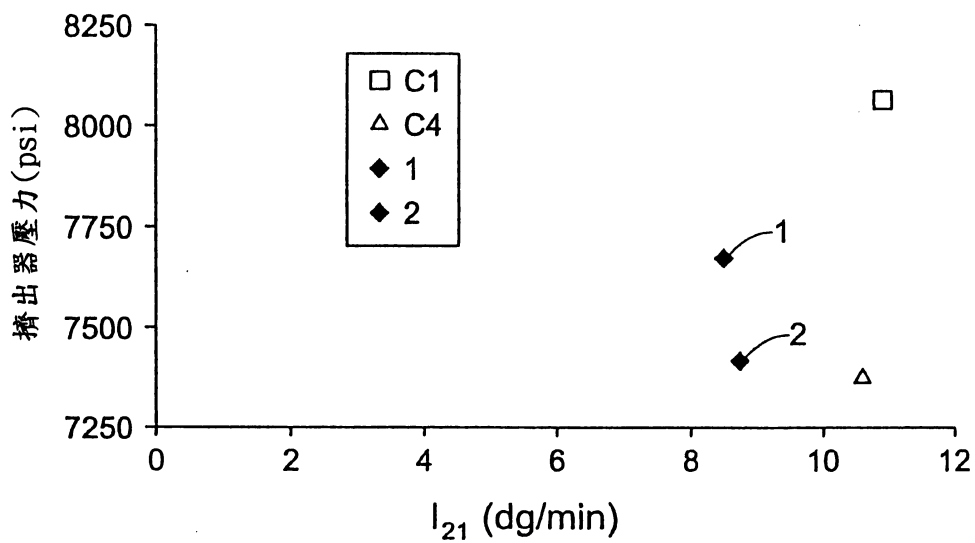


圖 2

擠出器馬達負載 vs.  $I_{21}$

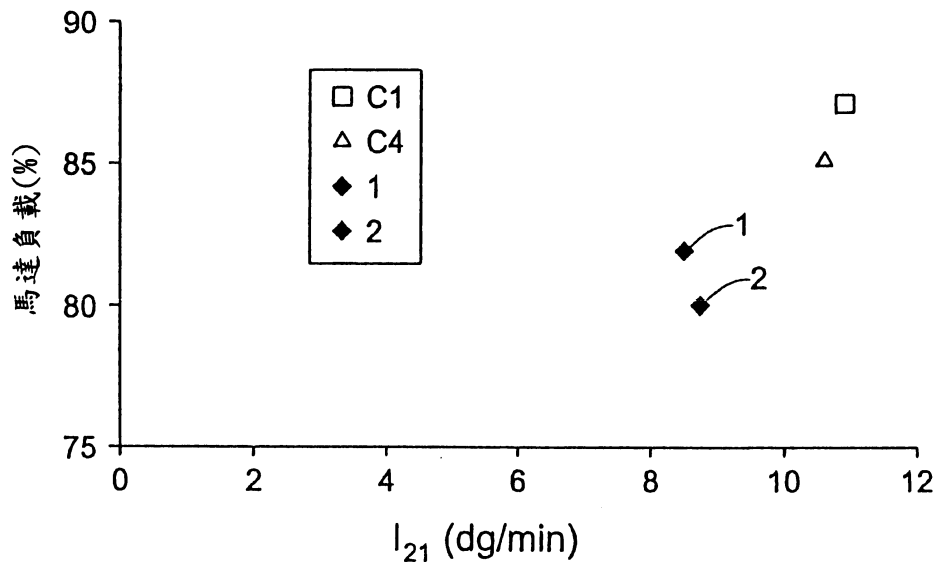


圖3

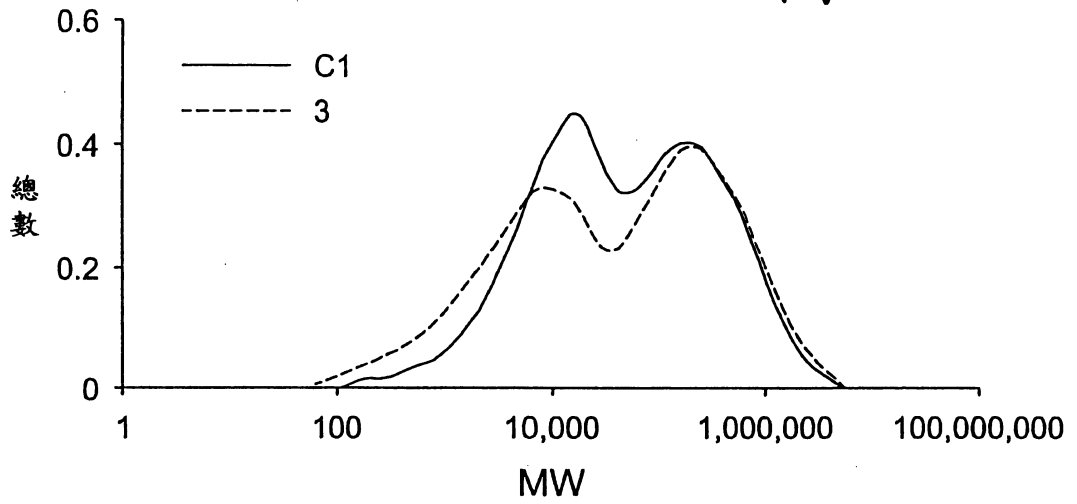


圖4

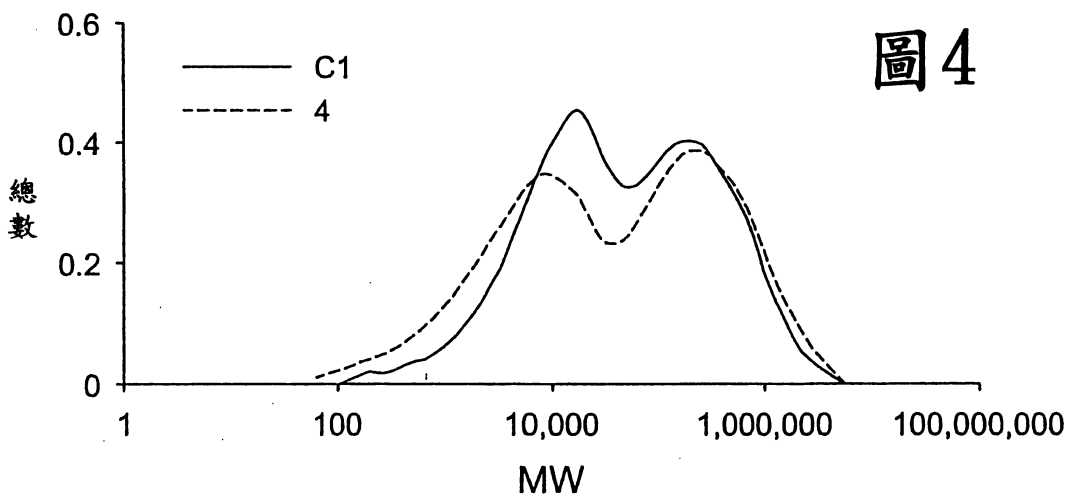


圖5

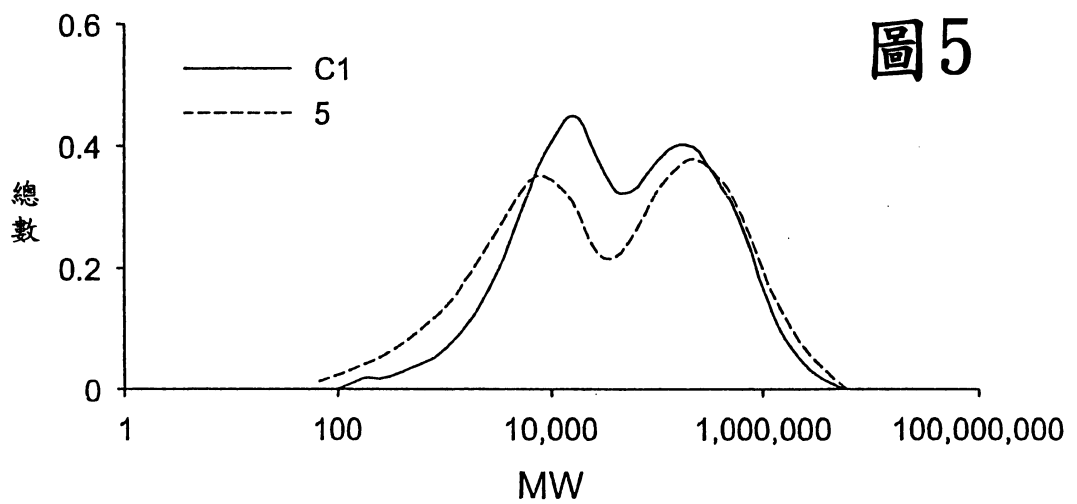


圖 6

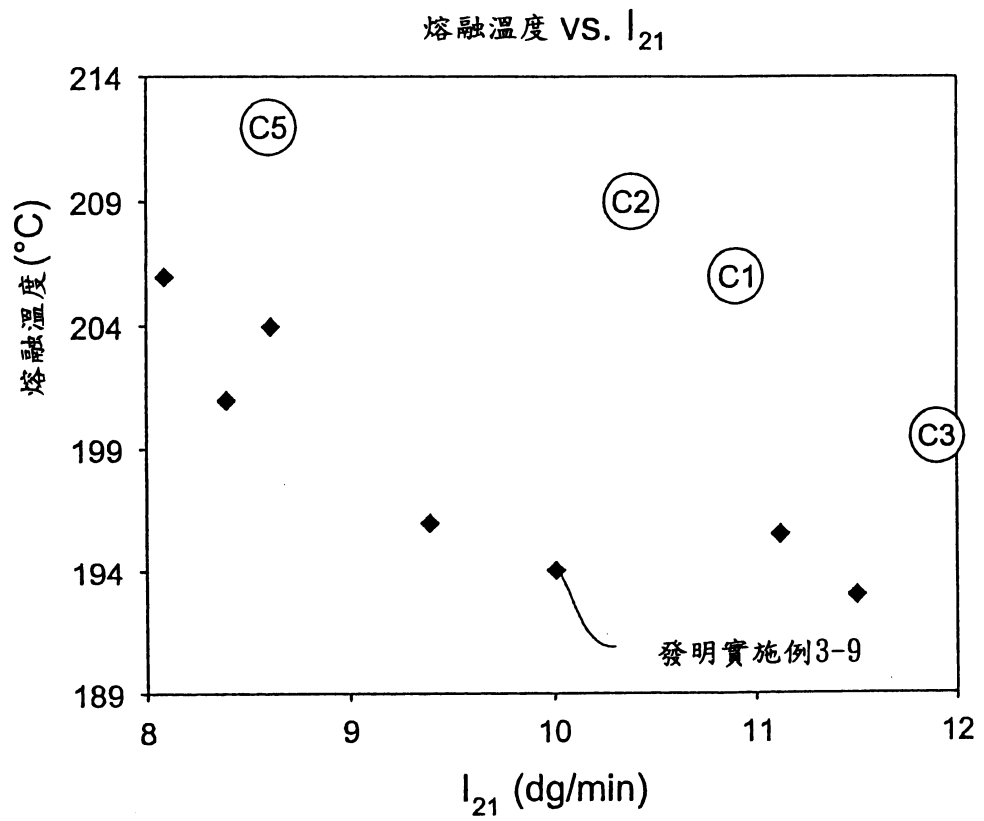
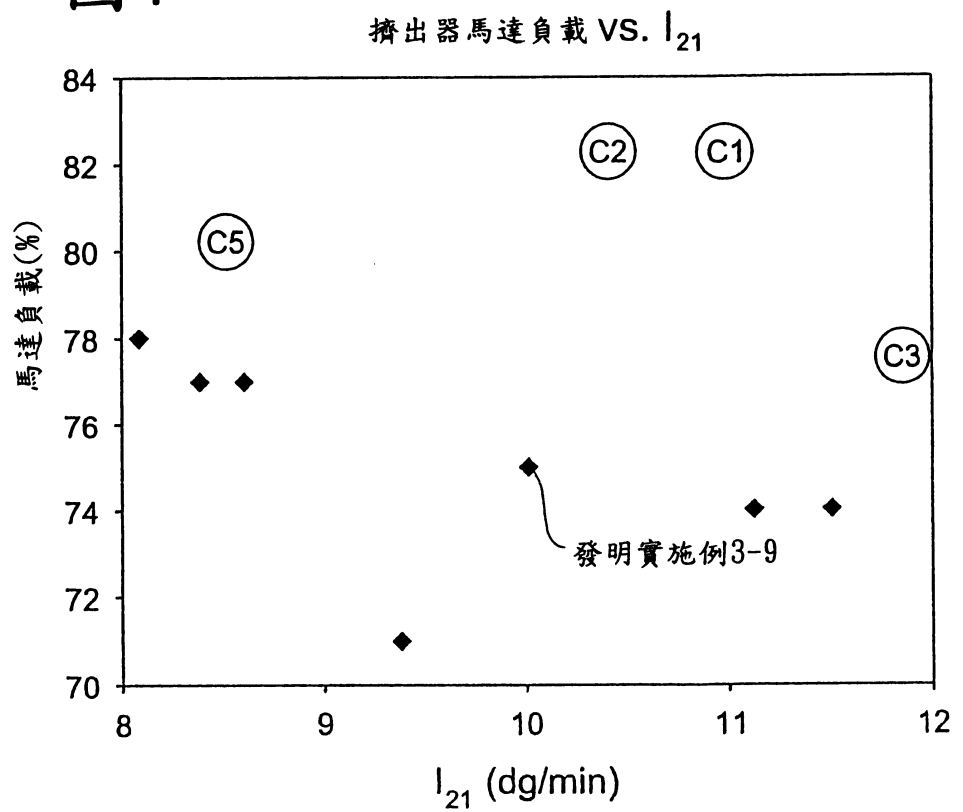


圖 7



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(3)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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