

公告本

申請日期	87.10.28
案 號	87115610
類 別	C08L 23/00

(以上各欄由本局填註)

90.5.15 修正
年 月 日 補充

A4
C4

461906

第87115610號
專利申請案

發明
新 型

專 利 說 明 書

修正頁
修正日期：90年5月

一、發明 新 型 名稱	中 文	乙烯共聚物組成物，其製造方法以及由其所製成之物品
	英 文	Ethylene Interpolymer Composition, Process for Making the Same and Using the Same to Manufacture Fabricated Articles
二、發明 創 作 人	姓 名	(1)帕迪蒲·珍 Pradeep Jain (2)龍尼 G. 哈日利 Lonnie G. Hazlitt (3)傑昆禮 A. 迪格魯特 Jacquelyn A. Degroot (4)肯尼斯 W. 安德森 Kenneth W. Anderson
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國德州傑克森湖班悠道308號 308 Banyon Drive, Lake Jackson, Texas 77566, USA (2)美國德州傑克森湖威基武德路110號 110 Wedgewood, Lake Jackson, Texas 77566, USA (3)美國德州傑克森湖·汀伯奎克道349號 349 Timbercreek Drive, Lake Jackson, Texas 77566, USA (4)美國德州傑克森湖·班雅巷54號 54 Banyan Court, Lake Jackson, Texas 77566, USA
	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司 The Dow Chemical Company
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·陶氏中心2030號 2030 Dow Center, Midland, Michigan 48674, USA
三、申請人	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思 Stephen, S. Grace

裝

訂

線

461906

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1997,9,19 案號：60/059,555 , ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：, 寄存日期：, 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明(1)

本發明係有關一種乙烯共聚物組成物，其包括至少二種主要聚合物組成成份，其中組成物之特徵為具有相當窄之分子量分布(MWD)與最佳化的組成均一性。本發明亦有關製造該組成物之一種方法與由新的組成物所製造之物品。新的組成物展現改良與平衡之韌度性質，及特別適用於如垃圾桶襯裏，層壓薄膜，定向縮收薄膜與袋，保鮮膜，及重負載裝運袋，尤其是吹製薄膜之應用。

已知數種聚合作用方法與製程適用於生產乙烯共聚物，如與至少一種不飽和共單體共聚合之乙烯。例如，曾公開單一位置與限制幾何空間催化劑系統，用以生產具有組成均一性與相當窄的分子量分布之烯烴聚合物。

亦已知用以生產乙烯共聚物之反應器系統之變化。例如，所公開之單一位置催化劑系統當用於高壓聚合作用系統時，可提供具有組成均一性、窄分子量分布之產物(如Exxon化學公司以商品提供之EXACT plastomer塑化體)，相反地當用於低壓氣相聚合作用方法時，可提供短鏈分支分布上均一性較低與較寬分子量分布之產物(如Exxon化學公司以商品提供之EXCEED樹脂)。

雖然技藝中充滿各種產物與生產技術，已知之生產能力尚未足以生產具有高、平衡韌度性質，良好加工性與改良的光學性質之乙烯共聚物組成物。亦即，已知之乙烯共聚物組成物(單一反應器產物，多重反應器產物或聚合物摻合物)，皆未展現所需之良好加工性(即充分之擠出加工性質以避免，例如，吹製薄膜製造期間擠出器過高之安培

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

數，以及具有充分之熔化強度以賦予，例如，良好之泡沫穩定性以最大化產出率；平衡之切變抗力；高與平衡之抗張性質；高突進衝擊抗力；及低薄膜濁度。

用以達成改良韌度性質之傳統聚乙烯溶液，係涉及生產具有窄分子量分布之產物，因寬的分子量分布造成韌度性質之降低。除了提供窄分子量分布之外，已知直鏈聚乙烯能改良高度分支LDPE之韌度性質。更進一步，除了窄分子量分布與直鏈之聚合物骨架之外，提供組成均一性以促進韌度性質。然而，雖然窄分子量分布、直鏈聚合物骨架及組成均一性之組合可增進韌度，該聚合物性質之組合必定造成不良之加工性(例如，過高之擠出器安培數)。

為達成良好可加工性(即熔化破碎抗力與改良的熔化強度)與韌度性質之平衡，相對於窄分子量分布、增加之組成均一性與直鏈聚合物骨架之組合，Lai等人於美國專利第5,272,236號公開實質直鏈乙烯聚合物，其特徵為具有窄的分子量分布、高組成均一性與長鏈分支。

為達成平衡性質所提議之其他解決方案，包括如Kale等人於美國專利第5,210,142號與Hazlitt等人於美國專利第5,370,940號公開之聚合物摻合物。然而，單該聚合物摻合物展現良好之操作性質與可加工性時，已知的聚合物摻合物不可避免地展現不足之組成均一性，而無法提供所需之平衡韌度性質。

Fraser等人於美國專利第4,243,619號公開自濟格勒催化劑系統所製備窄分子量分布之乙烯/ α -烯烴共聚物組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

物，製造薄膜之一種方法，據報導其展現良好的光學與機械性質。

研究公開第310163號(無名氏)教導相較於金屬雙環戊二烯化合物催化之乙烯聚合物本身，以一種濟格勒-納塔催化之乙烯共聚物與一種金屬雙環戊二烯化合物催化之乙烯共聚物混合物製造之澆鑄薄膜，具有改良之光學、韌度、熱可封閉性、薄膜封端與鬆閉性質。然而，在撕裂與極限抗張強度方面之改良，並未具平衡性。

類似地，研究公開第37644號(無名氏)教導濟格勒-納塔催化之樹脂與以單一位置催化劑系統製備之樹脂之混合物，其展現較佳之TDD撕裂抗力與較佳之MD極限抗張性質。Hodgson等人於美國專利第5,376,439號亦敘述製備自聚合物混合物之薄膜，據報導其具有極佳之延伸、抗張與衝擊性質。

WO 98/26000公開澆鑄薄膜，其係製備自包括實質直鏈乙烯/ α -烯烴共聚物與非均相共聚物之共聚物組成物，其中組成物之 I_{10}/I_2 數值小於10，及其特徵為在100雷得/秒之對數黏度 $\leq 4.43 - 0.8 \times \log(I_2)$ 或對數鬆弛時間 $> -1.2 - 1.3 \times \log(I_2)$ 。所報導之發明例之平均 I_2 為3.65/10分鐘，平均 I_{10}/I_2 為7.07， M_w/M_n 介於2.14至3.4，及組成物密度自0.9118克/立方公分至0.9188克/立方公分。發明例之 M_{v1}/M_{v2} 比例介於0.577至0.728。然而，WO 98/26000未報導組成聚合物間之密度差異或組成成份分子量，亦未討論或報導任何性質之平衡或光學性質之改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝訂線

五、發明說明(4)

雖然存在上述之公開文獻，已知的乙烯共聚物組成物中，尚無展現高、平衡的韌度，良好的可加工性與良好的光學性質者。有鑑於此，仍需要改良之乙烯共聚物組成物，特別在於吹製薄膜之應用中。亦需要一種方法，以製備具有所需性質平衡之乙烯共聚物組成物。亦需要製備改良乙烯共聚物組成物之一種方法，其中該方法係以多重反應器進行聚合作用，及該方法之特徵為其增進的彈性，使能經濟地生產具廣泛圍產物分子量或密度(或其組合)之產物。自下列之詳細敘述，將明瞭本發明該等與其他目的。

發現一種多重組成成份之乙烯共聚物組成物，其特徵為相當窄之分子量分布，與就其短鏈分支分布或成份分率結晶度而言之最佳化組成分布。本發明就廣範圍而言，係一種聚合物組成物，其包括與至少一種不飽和共單體共聚之乙烯，其中該組成物之特徵為：

- a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，
- b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，
- c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945克/立方公分，
- d) 具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個第一黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一個第二黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 M_{v1}/M_{v2} 小之範圍介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

五、發明說明 (5)

e) 對應至少二種聚合物組成成份與以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之第一ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰1}}$ 與第二ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰2}}$ ，其中 $T_{\text{尖峰1}}$ 與 $T_{\text{尖峰2}}$ 間之溫度差異 ΔT 等於或小於方程式之結果：

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度。

在一個特佳之實施例中，組成物進一步之特徵為：

e) ΔT 介於自等於或大於下列方程式之結果：

$$\Delta T_{\text{下限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5650.27$$

至等於或小於下列方程式之結果：

$$\Delta T_{\text{上限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

之範圍，其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度，及

f) 第二與第一聚合物組成成份間之密度差異，小於或等於0.028克/立方公分。

本發明另一方面係有關一種方法以製備乙烯共聚物組成物，其包括與至少一種不飽和共單體共聚之乙烯，及其特徵為：

a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，

b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，

c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

克/立方公分，

d) 具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個第一黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一個第二黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 M_{v1}/M_{v2} 小於或等於介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

e) 對應至少二種聚合物組成成份與以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之第一ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰1}}$ 與第二ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰2}}$ ，其中 $T_{\text{尖峰1}}$ 與 $T_{\text{尖峰2}}$ 間之溫度差異 ΔT 等於或小於方程式之結果：

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度，

該方法在至少2個聚合作用反應器中連續運作。

本發明之第三部份，係有關以乙烯共聚物組成物，包括與至少一種不飽和共單體共聚之乙烯，所製成之物品，及其特徵為：

a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，

b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，

c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945克/立方公分，

d) 具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個第一黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

個第二黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 M_{v1}/M_{v2} 小於或等於介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

e) 對應至少二種聚合物組成成份與以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之第一ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰1}}$ 與第二ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰2}}$ ，其中 $T_{\text{尖峰1}}$ 與 $T_{\text{尖峰2}}$ 間之溫度差異 ΔT 等於或小於方程式之結果：

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度。

第1圖為ATREF-DV曲線，顯示有關第1發明例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布，其中ATREF-DV表示分析溫度上升之洗提成份級分與用於黏度平均分子量測定之差示黏度計為洗提溫度之函數。

第2圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第2例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第3圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第3例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第4圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第4例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第5圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第5例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第6圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第6例黏度平均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第7圖為ATREF-DV曲線，顯示有關發明第7例黏度平

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

均分子量(M_v)之短鏈分支分布。

第8圖為ATREF曲線，顯示有關第8比較例之短鏈分支分布。

乙烯共聚物組成物之主要聚合物組成成份間之實質不同之處，導致當轉換成薄膜形式時韌度性質之不平衡與降低。更詳細地，意外地發現若適宜地最佳化組成物之組成份布，如分析溫度上升洗提級分(ATREF)所測定，所生產具有相當窄分子量分布與較高分子量之組成物，可具有高、平衡之韌度性質，同時維持良好之擠出可加工性與光學性質。

在此所用之“ATREF尖峰溫度”一詞，係指於20至110°C溫度範圍之溫度上升洗提級分所測定ATREF曲線上，對應所見尖峰之洗提溫度。尖峰係對應結晶化聚合物部份之實質重量百分比，其以整個組成物可結晶聚合物部份之總量為基礎。每一個包含可結晶聚合物部份之乙烯聚合物組成物，將具有至少一個ATREF尖峰溫度，雖然組成物之特徵可為在數個不同尖峰溫度(即多重尖峰)具有可測量之結晶化聚合物部份。就本發明之目的而言，尖峰可與肩部、丘、及雙峰分辨出來。例如，在第1與2圖中，第1與2發明例之特徵皆為僅具有2個ATREF尖峰，因第2圖中在約90°C反應之 $\log M_v$ 並不視為構成一個ATREF尖峰。類似地，第4圖中第4比較例所示之雙峰，亦視為構成一個單一ATREF尖峰。就發明之組成物而言， $T_{\text{尖峰}1}$ 為在20至110°C之溫度範圍發生於最低洗提溫度之尖峰，而 $T_{\text{尖峰}2}$ 為發生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

於最高洗提溫度之尖峰，雖然組成物在其間之溫度亦可具有尖峰。

在此所用之“組成物密度”一詞，係指單一組成成份聚合物或至少二種乙烯聚合物之聚合物混合物如依ASTM-792測定之密度。“組成物密度”一詞係指丸狀物、薄膜或鑄模之固態狀態之密度測量，有別於熔化密度測量。

在此所用之“單一聚合物組成成份”一詞，不同於技藝中用以指級分聚合物之“聚合物部份”一詞。因此，如用於此，一個單一聚合物組成成份包括多個聚合物部份，而一個聚合物部份包括更小的聚合物部份(如能以ATREF所顯示者)。

在此所用之“聚合物”一詞，係指藉由聚合相同或不同種類單體而製備之聚合化合物。“聚合物”之通稱名詞因此包括“均聚物”，“共聚物”，“三聚物”以及“異種高聚物之共聚物”等詞。

在此所用“異種高聚物之共聚物”一詞，係指藉由聚合至少二種不同種類之單體而製備之聚合物。“異種高聚物之共聚物”之通稱名詞因此包括“共聚物”(其一般係指製備自二種不同單體之聚合物)，以及“三聚物”(其一般係指製備自三種不同種類單體之聚合物)等詞。

在此所用“實質直鏈乙烯聚合物”一詞，係特別指具有長鏈分支之均一性分支乙烯聚合物。該詞非指具有直鏈聚合物骨架之非均相性或均一性分支乙烯聚合物。

就實質直鏈乙烯聚合物而言，長鏈分支具有與聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (10)

骨架相同之共單體分布，及長鏈分支之長度可長至與其所附著之聚合物骨架長度相同。實質直鏈乙烯聚合物之聚合物骨架以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳，較佳以0.01長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳，更佳以0.05長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳取代。

長鏈分支在此界定為至少6個碳之鏈長，超出此範圍則無法以 ^{13}C 核磁共振光譜辨識鏈長。乙烯均聚物中長鏈分支之存在能以 ^{13}C 核磁共振(NMR)光譜測定，及以Randall(Rev. Macromol. Chem. Rhye, C29, 第2與3期，第285-297頁)所述之方法量化。

雖然傳統之 ^{13}C 核磁共振光譜無法測定超過6個碳原子以上之長鏈分支長度，尚有其他已知技術可測定乙烯聚合物，包括乙烯/1-辛烯共聚物，之長鏈分支之存在。該等方法中之二者為凝膠滲透層析法配備低角度雷射光散射偵測器(GPC-LALLS)，與凝膠滲透層析法配備差示黏度計偵測器(GPC-DV)。使用該等技術偵測長鏈分支，及其所根據之理論皆完整記錄於文獻中。見，例如Zimm, G. H.與Stickmayer, W. H.之J. Chem. Phys., 第17期，第1301頁(1949年)，及Rudin, A.之評估聚合物性質之現代方法，紐約John Wiley & Sons公司出版(1991年)，第103-112頁。

來自Dow化學公司之A. William DeGroot與P. Steve Chum於1994年10月4日於美國密蘇里州聖路易召開之分析化約與光譜學學會聯盟研討會中發表之數據顯示，GPC-DV係量化實質直鏈乙烯聚合物中長鏈分支存在之有效技

五、發明說明 (11)

術。更詳細地，DeGroot與Chum發現以濟莫-史塔克邁爾方程式測得實質直鏈乙烯均聚物中長鏈分支之量，與以 ^{13}C NMR測得之長鏈分支量具有良好之相關性。

更進一步，DeGroot與Chum發現辛烯之存在並不改變聚乙烯試樣在溶液中之流體力學體積，因此，藉由已知試樣中乙烯之莫耳百分比，而計算出歸因於1-辛烯短鏈分支之分子量的增加。DeGroot與Chum顯示GPC-DV可用以定量實質直鏈乙烯/辛烯共聚物中長鏈分支之量。

DeGroot與Chum亦顯示 $\text{Log}(I_2, \text{ 熔化指數})$ 作為以GPC-DV所測定 $\text{Log}(\text{GPC重量平均分子量})$ 之函數之圖，其說明實質直鏈乙烯聚合物之長鏈分支方面(但非長鏈分支之程度)，可與高壓高度分支低密度聚乙烯(LDPE)相比，但與使用如鈦錯合物之濟格勒類型催化劑與如鈐與鈳錯合物之一般均質催化劑所產生之乙烯聚合物顯然不同。

就實質直鏈乙烯聚合物而言，長鏈分支長於因於聚合物骨架中納入 α -烯烴所產生之短鏈分支。本發明所用實質直鏈乙烯聚合物中存有長鏈分支之實驗效應，表現於改良之流變性質，其在此以氣相擠出流變法(GER)之結果或熔化流動 I_{10}/I_2 之增加而量化與表達(或其組合)。

用於本發明之實質直鏈乙烯聚合物(均聚物以及共聚物)，即使具有相當窄之分子量分布，令人意外地具有極佳之可加工性。實質直鏈乙烯聚合物之分子量分布 M_w/M_n ，以下列方程式界定：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

五、發明說明（¹²）

更令人意外地，實質直鏈烯烴聚合物之熔化流動比例 (I_{10}/I_2) 之變化，實質上與聚分散指數 (即分子量分布 (M_w/M_n)) 無關。此與傳統非均相分支直鏈聚乙烯樹脂相反，其流變性質使得當聚分散指數增加時， I_{10}/I_2 數值亦增加。同時，就用於本發明組成物中實質直鏈乙烯聚合物而言， I_{10}/I_2 係指長鏈分支之程度，即 I_{10}/I_2 比例越高則聚合物中之長鏈分支越多。

“流變處理指數”(PI) 係以氣相擠出流變儀 (GER) 所測得之聚合物表觀黏度 (以千泊為單位)。氣相擠出流變儀述於 M. Shida, R. N. Shroff 與 L. V. Cancio 之聚合物工程科學第 17 期第 11 號第 770 頁 (1977 年)，及於 John Dealy 所著由 Van Nostrand Reinhold 公司所出版之“用於熔化塑膠之流變儀”第 97-99 頁。所有 GER 之實驗皆在 190 °C 之溫度，5250 至 500 psig 之氮氣壓力，使用 0.0296 英吋直徑、20:1 L/D 鑄模，以 180° 之進入角度進行。就此述之實質直鏈乙烯聚合物而言，PI 為在表觀切變應力 2.15×10^6 達因/平方公分下，以 GER 測得之物質表觀黏度 (以千泊為單位)。述於此之實質直鏈乙烯聚合物之 PI 較佳介於 0.01 千泊至 50 千泊之範圍，較佳為 15 千泊或更少。述於此之實質直鏈乙烯聚合物之 PI，較佳等於或小於比較直鏈乙烯聚合物 PI 之 70%，比較直鏈乙烯聚合物不含長鏈分支但具有大約相同的 I_2 與 M_w/M_n 。

使用表觀切變應力相對於表觀切變速率之圖，以確定熔化破碎現象。依據 Ramamurthy 於 Journal of Rheology 第

五、發明說明 (13)

30(2)期第337-357頁，1986年，超過一特定臨界流速之上，所觀察到之擠出物不規則性可廣泛地歸類為二大類型：表面熔化破碎與光澤熔化破碎。

表面熔化破碎在明顯穩定之流動條件下發生，其細節狀況自鏡面光澤之喪失至“鯊魚皮”之更嚴重形式。在本公開中，表面熔化破碎肇始(OSMF)之特徵為當開始喪失擠出物之光澤時，唯在放大40倍後始能偵測到擠出物表面之粗糙狀況。實質直鏈乙烯聚合物在表面熔化破碎肇始時之臨界切變速率，至少比不含長鏈分支但具有大約相同的 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯聚合物在表面熔化破碎肇始時之臨界切變速率大至少50%，其中“大約相同”係指每個數值介於比較直鏈乙烯聚合物之比較數值之10%之內。

光澤熔化破碎在不穩定之流動條件下發生，其細節狀況自規律性(粗糙與平滑相間，螺旋狀等)至隨機變形。就商業可接受性而言，(例如在吹製薄膜產物中)，表面之缺陷若無法避免，亦應減至最少。在此之表面熔化破碎肇始(OSMF)與之光澤熔化破碎肇始(OGMF)之切變應力，係基於以GER擠出之擠出物的表面粗糙度與構型之變化。

除了具有窄分子量分布之外，實質直鏈乙烯聚合物之特徵為具有：

- a) 熔化流動比例 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ，及
- b) 氣相擠出流變性質，其使得實質直鏈乙烯聚合物在表面熔化破碎肇始時之臨界切變速率，至少比直鏈乙烯聚合物在表面熔化破碎肇始時之臨界切變速率大至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (14)

50%，其中實質直鏈乙烯聚合物與直鏈乙烯聚合物具有相同之共單體，直鏈乙烯聚合物之 I_2 與 M_w/M_n 介於實質直鏈乙烯聚合物之10%之內，及其中實質直鏈乙烯聚合物與直鏈乙烯聚合物之個別臨界切變速率，在相同之熔化溫度以氣相擠出流變儀測量。

較佳實質直鏈乙烯聚合物之進一步特徵為具有介於-30 °C與150 °C之單一差示掃描熱量計DSC之熔化尖峰。

實質直鏈乙烯聚合物為均一性分支乙烯聚合物，及公開於美國專利第5,272,236號；美國專利第5,278,272號；及美國專利第5,665,800號。在限制幾何空間催化劑存在下，可經由乙烯與至少一種可選擇的 α -烯烴共單體之連續溶液、淤漿、或氣相聚合作用，製備均一性分支之實質直鏈乙烯聚合物，如歐洲專利申請第416,815-A號所公開之方法。聚合作用可在技藝中任何已知之反應器系統中進行，包括但不限於槽反應器，球狀反應器，回收迴路反應器，或其組合，反應器以部份或完全絕熱、非絕熱或其組合之方式運作。較佳，以連續溶液聚合作用方法生產本發明所用之實質直鏈乙烯聚合物。

依傳統意涵用於此之“非均相分支直鏈乙烯聚合物”一詞，係指具有較低短鏈分支分布指數之直鏈乙烯共聚物。亦即，共聚物具有相當廣之短鏈分支分布。非均相分支直鏈乙烯聚合物具有小於50%之短鏈分支分布指數(SCBDI)，更典型地係小於30%。

依傳統意涵用於此之“均一性分支直鏈乙烯聚合物”一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (15)

詞，係指一種直鏈乙烯共聚物，其中共單體隨機分布於任一聚合物分子中，及其中實質上所有聚合物分子之乙烯對共單體之莫耳比例相同。該詞係指一種直鏈乙烯共聚物，其特徵為具有相當高之短鏈分支分布指數(SCBDI)或組成物分布分支指數(CBDI)。亦即，共聚物具有大於或等於50%之SCBDI，較佳大於或等於70%，更佳大於或等於90%。在高度之組成均一性時，均一性分支直鏈乙烯聚合物進一步之特徵為實質缺乏可測得之高密度、高結晶度聚合物部份，如以溫度上升洗提級分(在此簡稱為"ΤREF")技術所測定者。

用於本發明之均一性分支乙烯聚合物(即同時包括實質直鏈乙烯聚合物與均一性分支直鏈乙烯聚合物)，其具有短鏈分支程度少於或等於10甲基/1000碳，較佳少於或等於5甲基/1000碳之聚合物量少於15重量%，較佳少於10重量%，更佳少於5重量%，及最佳0重量%。即，如以溫度上升洗提級分(ΤREF)技術與紅外線或¹³C核磁共振(NMR)分析測量，聚合物未含有可測量之高密度聚合物部份(例如，未具有密度等於或大於0.94克/立方公分之部分)。相反地，非均相分支乙烯聚合物之具有短鏈分支程度少於或等於10甲基/1000碳之聚合物量，大於或等於15重量%(以聚合物總重為基礎)。

較佳，均一性分支乙烯聚合物之特徵為具有窄、實質單一之熔化ΤREF曲線，及實質上缺乏可測量之高密度聚合物部份，如以溫度上升洗提級分技術(在此簡稱為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (16)

”TREF”)所測得。

SCBDI係界定為其共單體含量介於共單體總莫耳含量中值之50%之內之聚合物分子的重量百分比，其代表共聚物之單體分布與白奴利分布所預期之單體分布之比較。共聚物之SCBDI可計算自TREF，如述於Wild等人聚合物科學期刊(Journal of Polymer Science), Poly. Phys. Ed.，第20期，第441頁(1982年)，或美國專利第4,798,081號；第5,008,204號；或L. D. Cady之”共單體種類與分佈在LLDPE產品性能所扮演之角色”，SPE區域技術會議，俄亥俄州艾克倫魁克廣場希爾頓飯店，10月1-2日，第107-119頁(1985年)。然而，較佳之TREF技術並不包括SCBDI計算中之清除量。更佳，共聚物之單體分布與SCBDI以 ^{13}C NMR分析測定，如美國專利第5,292,845號；美國專利第4,798,081號；美國專利第5,089,321號；及J. C. Randall於Rev. Macromol. Chem. Phys.，C29，第201-317頁所述之技術。

在分析溫度上升洗提級分分析(如述於美國專利第4,798,081號與在此簡稱為”ATREF”)中，待分析之薄膜或組成物溶於適宜之熱溶劑(如三氯苯)中，及藉由緩慢地降低溫度而在含有一個惰性支撐(不銹鋼球)之管柱中結晶。管柱同時配備折射率偵測器與差示黏度計(DV)偵測器。藉由緩慢增加洗提溶劑(三氯苯)之溫度，而自管柱中洗提結晶之聚合物試樣，然後產生ATREF-DV層析曲線。ATREF曲線常稱作短鏈分支分布(SCBD)，因其代表共單體(如辛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (17)

烯)在試樣中平均分布之程度，而當洗提溫度降低時，試樣中之共單體含量增加。折射率偵測器提供短鏈分支分布之資訊，而差示黏度計偵測器提供黏度平均分子量之估計值。短鏈分支分布與其他之組成物資訊，亦可藉由結晶作用分析成份級分測定，如可自西班牙 Valencia 的 PolymerChar 公司以商品取得之 CRYSTAF 成份分率分析套組。

發明組成物之廣泛特徵係具有介於 0.6 至 1.2 範圍之 M_{v1}/M_{v2} ，較佳小於或等於 1.0，更佳介於 0.8 至 1 之範圍。當 M_{v1}/M_{v2} 實質上自 1.0 發散時，可產生具有改良突進衝擊抗力之組成物，然而當製成吹製薄膜時，其所具有之其他韌度性質(即極限抗張強度與撕裂抗力)不可避免地將變成不平衡。

組成物密度為 0.92 克/立方公分 $\pm$ 0.003 克/立方公分之本發明組成物，其特徵在於該至少二個之組成成份聚合物，在 10 °C 至 22 °C 之範圍，較佳 12 °C 至 20 °C 之範圍，及更佳 14 °C 至 18 °C 之範圍，具有一個 ATREF 尖峰溫度差異。然而，清楚本發明之習知技藝者應瞭解，本發明特殊之 ΔT 參數因組成物之密度而異。因此，當本發明組成物之組成物密度少於或等於 0.945 克/立方公分時，其廣泛之特徵係具有對應至少二個組成成份，與以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之一個第一 ATREF 尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}1}$ 與一個第二 ATREF 尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}2}$ ，其中 $T_{\text{尖峰}1}$ 與 $T_{\text{尖峰}2}$ 間之溫度差異 ΔT 等於或小於方程式之結果：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (18)

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度，及其特殊之特徵係具有等於或大於方程式結果之 ΔT ：

$$\Delta T_{\text{下限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5650.27$$

及等於或小于下列方程式之結果：

$$\Delta T_{\text{上限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度。即 ΔT 介於 $\Delta T_{\text{下限}}$ 與 $\Delta T_{\text{上限}}$ 之範圍。

較佳，本發明組成物進一步之特徵，係第二與第一聚合物組成成份間之密度差異介於 0 至 0.028 克/立方公分之範圍，較佳介於 0.008 至 0.026 克/立方公分之範圍，及更佳介於 0.01 至 0.016 克/立方公分之範圍。

較佳，本發明組成物進一步之特徵係具有小于或等於 1.2，較佳小于或等於 1 之 M_{w1}/M_{w2} (即第一組成成份聚合物的重量平均分子量相對於第二組成成份聚合物的重量平均分子量之比例，如以 GPC 所測定及與 M_{v1}/M_{v2} 無關)。

新的組成物之組成物密度一般小于 0.945 克/立方公分，較佳小于 0.94 克/立方公分及更佳小于 0.93 克/立方公分，及特別是介於 0.89 至 0.93 克/立方公分之範圍，更特別是介於 0.90 至 0.925 克/立方公分之範圍 (如以 ASTM-792 所測定)。

聚烯烴聚合物之分子量，能以 ASTM D-1238，條件 190°C/2.16 公斤 (昔稱作 "條件 E" 及亦稱作 I_2) 之熔化指數測量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (19)

而方便地表示。熔化指數與聚合物分子量成反比。因此，分子量越高，則熔化指數越低，雖然並非線性關係。新組成物之總體 I_2 熔化指數，較佳介於0.001至200克/10分鐘之範圍，更佳介於0.01至20克/10分鐘之範圍，最佳介於0.01至10克/10分鐘之範圍，特別當製造成吹製薄膜時係介於0.1至2.2克/10分鐘之範圍，更佳介於0.2至1.8克/10分鐘之範圍。

其他可用以評估乙烯共聚物組成物分子量之測量，涉及較高重量之熔化指數測定，如就一般實例而言ASTM D-1238，條件190 °C/10公斤(昔稱作"條件N"及亦稱作 I_{10})。較高重量熔化指數測量相對於較低重量熔化指數測量之比例稱作熔化流動比，就所測得之 I_{10} 與 I_2 熔化指數而言，方便地指定 I_{10}/I_2 為熔化流動比。

廣泛而言，本發明組成物之 I_{10}/I_2 熔化流動比大於6.6，較佳大於或等於6.9，最佳大於或等於7.1，及特別是介於6.7至10之範圍，更特別是介於6.8至7.8之範圍。然而，在一些較佳實施例中，當需要最大化之光學性質與改良之可加工性時，至少一個聚合物組成成份為實質直鏈乙烯聚合物(即在連續聚合作用中使用限制幾何空間催化劑系統而製備之乙烯聚合物，所產生之聚合物具有長鏈分支)。在該較佳實施例中，較佳發明組成物本身之進一步特徵為具有(介於0.01長鏈分支/1,000碳至3長鏈分支/1,000碳之範圍)每10,000碳大於或等於0.08之長鏈分支，更佳每10,000碳大於或等於0.1之長鏈分支，及最佳每10,000碳大於或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (20)

等於0.2之長鏈分支。

乙烯聚合物之分子量分布係以配備有差示折射計與混合孔率之三個管柱之華特斯150 °C高溫色層分析單元之凝膠滲透色層分析法(GPC)所測定。該管柱係由Polymer Laboratories所提供，及一般裝填之孔尺寸為 10^3 ， 10^4 ， 10^5 ，及 10^6 埃。溶劑為1,2,4-三氯苯，自其製備約0.3重量百分比之試樣溶液以供注入之用。流速約為1.0毫升/分鐘，單元操作溫度約為140 °C，而注入體積約為100微升。

有關聚合物骨架之分子量測定，係以窄分子量分布苯乙烯標準(來自Polymer Laboratories)與其洗提體積而推論。當量聚乙烯分子量係以適宜之聚乙烯與聚苯乙烯之馬克-豪溫克係數衍生下列之方程式而測定(如述於William與Ward，聚合物科學期刊，聚合物通訊，第6期，第621頁，1968年)：

$$M_{\text{聚乙烯}} = a * (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在該方程式中， $a = 0.4316$ 而 $b = 1.0$ 。重量平均分子量 M_w 係依據下列方程式： $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^{1/j}$ 而以一般方式計算；其中 w_i 為在第i部份自GPC管柱洗提之具有分子量 M_i 之分子的重量分數，當計算 M_w 時 $j = 1$ ，當計算 M_n 時 $j = -1$ 。新組成物之 M_w/M_n 小於或等於3.3，較佳或等於3，及特別是介於2.4至3之範圍。

ATREF分析可方便地說明薄膜或組成物之數個主要結構特性。例如，均一性分支乙烯聚合物，如Dow化學公司所提供之AFFINITY樹脂與Dupont Dow Elastomers公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (21)

所提供之ENGAGE樹脂，Mitsui化學公司所提供之TAFMER樹脂及Exxon化學公司所提供之EXACT樹脂，已知皆展現獨特之單一對稱洗提尖峰(或均一性SCBD)。相反地，以傳統濟格勒-納塔催化劑系統所製造之乙烯聚合物(例如Dow化學公司所提供之DOWLEX LLDPE樹脂)，已知展現雙模式或非均相之SCBD，以及在顯著不同之溫度同時具有一個寬與一個窄的尖峰洗提。

因對應聚合物密度之ATREF曲線形狀與洗提溫度之獨特性，ATREF分析可用以鑑定特定之聚合物。更詳細地，就包含多個組成成份聚合物之組成物而言，藉由積分ATREF曲線，可方便地測定每個組成成份聚合物之重量分率。更進一步，當組成物自ASTM D-792之測量中得知時，可自ATREF分析計算組成成份聚合物之密度。例如，就實質直鏈乙烯聚合物而言，ATREF洗提溫度相對於聚合物密度之校正曲線，提供如下所界定之聚合物密度：

$$\rho = 0.83494 + 9.6133 \times 10^{-4} (T_e)$$

其中 T_e 為聚合物之ATREF洗提溫度。已知組成物之總組成物密度與組成成份聚合物之重量分率之下，藉由積分ATREF曲線，可方便地計算實質直鏈乙烯聚合物組成成份之聚合物密度以及其餘組成成份聚合物之密度。

可使用差示黏度計進一步評估聚合物組成物或混合物之性質。差示黏度計之結果為黏度平均分子量 M_v ，其係指分子量作為洗提體積函數之變異。 M_v 之反應可指出何者組成成份聚合物具有較高分子量或是否組成成份聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (22)

具有實質相當之分子量。

總而言之，已知 ATREF 曲線與薄膜或組成物之組成物密度之下，可計算組成成份聚合物之重量分率與聚合物密度。結合 ATREF 分析與差示黏度計 (ATREF/DV)，可顯示組成成份聚合物之相對分子量。有鑑於此，可使用 ATREF/DV 以鑑定本發明之薄膜或組成物。在本發明第一與第二乙烯聚合物之密度差異之前提下，ATREF 曲線將顯示至少二個分開的洗提尖峰，而較佳實施例展現與第一乙烯聚合物相關之單一洗提尖峰，及第二乙烯聚合物組成成份之分子量大於第一乙烯聚合物組成成份。

就去迴旋技術而言，假定均一性分支乙烯聚合物遵循班福特-湯帕分子量分布，即方程式 [1]

$$w_i(M_i) = \ln(10) M_i/M_n \exp((-M_i(1+\zeta)/M_n)) \times ((2+\zeta)/\zeta)^{1/2} \times I_1(M_i \zeta^{1/2}(2+\zeta)^{1/2}/M_n) \quad [1]$$

其中 w_i 為具有分子量 M_i 之聚合物重量分率， M_n 為數目平均分子量， $I_1(x)$ 為次數 1 之第一類型之改良貝賽爾函數，以方程式 [2] 界定，

$$I_1(x) = \sum_b \frac{x^{2b+1}}{2^{2b+1} b!(b+1)!} \quad [2]$$

及 ζ 為一個可調整之參數，其擴大分子量分布，如方程式 [3] 所示。

$$\frac{M_w}{M_n} = 2 + \zeta \quad [3]$$

就去迴旋技術而言，假定非均相分支乙烯聚合物 (即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (23)

以濟格勒-納塔催化劑系統製造之聚合物)遵循對數-正常分子量分布，方程式[4]，

$$w_i(M_i) = \frac{1}{\beta(2\pi)^{0.5}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\log(M_i) - \log(M_0)}{\beta}\right)^2\right) \quad [4]$$

其中 w_i 為具有分子量 M_i 之聚合物重量分率， M_0 為尖峰分子量，及 β 為一個參數，其代表分布寬度之特徵。假定 β 為 M_0 之函數，以示於方程式[5]。

$$\beta = 5.70506 - 2.52383 \log(M_0) + 0.30024 (\log(M_0))^2 \quad [5]$$

GPC去迴旋技術涉及四個參數之配合，就均一性分支乙烯聚合物為 M_n 與 ζ (通常為本發明之第一乙烯聚合物組成成份)，就非均相分支乙烯聚合物為 M_0 (較佳為本發明之第二組成成份聚合物)，及均一性分支乙烯聚合物之重量分率量。以Jandel Scientific所提供之SigmaPlot™(3.03版本)內之非線性曲線符合次途徑，估算該等參數。在已知均一性分支乙烯聚合物或第一乙烯聚合物組成成份之數目平均分子量，其 I_{10}/I_2 熔化流動比與其密度之下，能以方程式[6]方便地計算出其 I_2 熔化指數。

$$I_2^{FCPA} = \exp(62.782 - 3.8620 \ln(M_w) - 1.7095 \ln\left(\frac{I_{10}}{I_2}\right)^{FCPA} - 16.310 \times \rho^{FCPA}) \quad [6]$$

其中FCPA表示乙烯聚合物組成成份。

新組成物能以任何便利的方法形成，包括將所選擇之聚合物組成成份乾燥摻合一起，然後在混合器中熔化混合或藉由在混合器中直接混合聚合物(如班伯利混合器，哈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (24)

克混合器，布來班德內部混合器，或單螺旋或雙螺旋擠出器包括一個複合擠出器與一個單臂擠出器，直接使用於共聚合作用方法之下游)。

較佳，在所選擇、所使用與所進行之運作、反應器構形、及催化劑系統可確實提供新組成物其所界定之性質組合之前提下，新組成物可藉由技藝中任何已知聚合作用方法或步驟(包括高壓或低壓之溶液、淤漿或氣相聚合作用方法)而在原地形成。生產新組成物之一種較佳方法係使用多於二個反應器之多重反應器聚合作用系統，而各反應器以系列或平行之構形或其二者之組合。更佳，所生產之新組成物係以二個反應器系統製備，其中該二反應器以系列構形運作。

本發明組成物較佳包含大於或等於40重量%之第一組成成份聚合物，更佳大於或等於45重量%之第一組成成份聚合物，及較佳包含小於或等於60重量%之第二組成成份聚合物，更佳小於或等於55重量%之第二組成成份聚合物，以組成物總重為基礎。

在本發明之特佳實施例中，發明組成物較佳包含自60至75重量%之第一組成成份聚合物，及自5至40重量%之第二組成成份聚合物，特佳自65至70重量%之第一組成成份聚合物，與自10至30重量%之第二組成成份聚合物，以組成物總重為基礎。

在反應器以系列構形之多重反應器聚合作用系統中，系列中第一反應器之聚合物分割，一般大於或等於40重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

%，較佳介於45至80重量%之範圍，更佳介於60至75重量%之範圍，最佳介於65至70重量%之範圍，以組成物總重為基礎。

較佳，第一組成成份(即在系列中之第一反應器中所生產之聚合物組成成份)之特徵，為較低之聚合物密度及其分子量等於或低於第二(或最後)組成成份聚合物(即 $M_{w1}/M_{w2} \leq 1$)。為確保此較佳性質，需要調整連續聚合作用系統中，添加至第二反應器(或系列中第一反應器以外之其他任何反應器)之組成共單體進料(例如辛烯)的比例。

若多重反應器聚合作用包括二個反應器，則分割至系列中第二反應器之聚合物質量一般等於或小於60重量%，及較佳介於40重量%至55重量%之範圍。系列構形中之第一反應器，一般為其位置距產物出口與最終操作最遠之反應器。

同時，在本發明之較佳實施例中，使用包括至少一個再循環流動迴路反應器之聚合作用系統，特別是包括至少二個以非絕熱方式運作之再循環流動迴路反應器之聚合作用系統(更特別地係每個迴路反應器具有熱交換/移除之能力)，以製造新組成物。該較佳之聚合作用系統述於Kao等人之WO 97/36942。

非絕熱之聚合作用系統，達成較佳等於或大於400 Btu/小時•立方英呎•°F(7.4 kW/立方公尺•°K)，更佳等於或大於600 Btu/小時•立方英呎•°F(11.1 kW/立方公尺•°K)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

，更特別係等於或大於1,200 Btu/小時•立方英尺•°F(22.2 kW/立方公尺•°K)，及最特別等於或大於2,000 Btu/小時•立方英尺•°F(37 kW/立方公尺•°K)之連續單位體積熱移除速率。

在此所用之“單位體積熱移除速率”，係以Btu/小時•平方英尺•°F為單位之方法熱轉移係數U，乘上以平方英尺為單位之熱交換裝置之熱交換面積A，除以其單位為立方英尺之總反應器系統體積。一般技藝應瞭解在U與表面積之計算與測定，應維持使用作用側或外部參數方面之一致性。在此所含之計算，應基於熱交換管、管線等之外部表面積與直徑，毋論反應器混合物流經該管、管線等與否。

為達成非絕熱之聚合作用，可使用任何構形之任何適宜的熱交換裝置，包括位於聚合作用反應器之冷卻管，位於聚合作用反應器之殼-與-管熱交換器，其中反應器流動物流(在技藝中亦稱作“反應混合物”)流經管中，或藉由護套或雙重管線而設計作為熱交換裝置之一個完整的再循環流動迴路反應器。在適宜之設計中，可使用殼-與-管熱交換器之形式，其中該交換器具有反應器流動物流之一個入口與一個出口，及熱轉移介質(如水，水/乙二醇，蒸汽，Dow化學公司以DOWTHERM®提供之SYLTHERM™物質或介質)之一個入口與一個出口。在另一設計中，反應器流動物流流經熱交換器架構中之多個熱轉移管，在此同時熱轉移介質流過管之外部表面，而自反應器流動物流中移

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

除反應或聚合作用所產生之熱。另類地，反應器物流流經熱交換器架構，及熱轉移介質流過管中。適用於生產新組成物之熱交換裝置，為商業上可取得之物件(如Koch公司所提供之靜電混合器/熱交換器)，其具有由管的管壁所界定之曲折通路，以及反應混合物流經其間之固態靜電內部元件所形成的內部網路(或其二者之組合)。

製備組成成份聚合物之聚合作用反應，可為技藝中已知之任何反應種類或反應之組合，包括以溶液、高壓、淤漿及氣相壓力之聚合作用。在一個較佳實施例中，聚合作用在至少一個反應器中，在連續淤漿或溶液聚合作用條件下進行，以製備至少一種組成成份聚合物。在另一實施例中，在至少一個反應器中，在連續溶液聚合作用條件下進行，以製備第一組成成份聚合物。在另一實施例中，在至少一個反應器中，在連續淤漿聚合作用條件下進行，以製備第二組成成份聚合物。

一般認為，新組成物能以用於聚合烯烴之任何已知催化劑系統製備，包括如傳統之濟格勒-納塔催化劑系統，鉻催化劑系統，所謂之單一位置金屬雙環戊二烯催化劑系統如Canich之美國專利第5,026,798號或Canich之美國專利第5,055,438號所述之單環戊二烯基過渡金屬鏈烯烴聚合作用催化劑，及如Stevens等人之美國專利第5,064,802號所述之限制性幾何空間催化劑。然而，在較佳實施例中，係以金屬雙環戊二烯催化劑系統與傳統之濟格勒-納塔催化劑系統製造新組成物。就使用包含以系列構形的至少二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

個反應器之聚合作用系統而言，較佳在第一反應器(或第一組反應器)使用限制及性幾何空間催化劑系統，在第二反應器(或最後一組反應器)使用傳統之濟格勒-納塔催化劑系統。

用於本發明之催化劑與催化劑系統述於，例如，EP-A-0 277 003；EP-A-0 277 004；EP-A-0 420 436；PCT國際公開WO 91/04257；WO 92/00333；WO 93/08221；及WO 93/08199；美國專利第5,132,380號；美國專利第5,064,802號；美國專利第3,645,992號；美國專利第4,076,698號；美國專利第4,612,300號；美國專利第4,937,299號；美國專利第5,096,867號；美國專利第5,055,438號；及美國專利第5,064,802號。

適用於本發明之金屬雙環戊二烯催化劑組成成份，可為包括銲系金屬之任何過渡金屬衍生物，但較佳為克式量氧化態為+2，+3或+4之第3，4，或銲系金屬衍生物。較佳之化合物包括含有1至3個 π -鍵結陰離子或中性配合基，其可為環狀或非環狀之非定域配合基，之金屬錯合物。該 π -鍵結陰離子配合基之實例為共軛或非共軛，環狀或非環狀二烯基，烯丙基，及芳香族基。“ π -鍵結”一詞係指藉由 π -鍵而鍵結至過渡金屬之配合基。

適宜之非定域陰離子之 π -鍵結基實例包括環戊二烯基，茛基，苐基，四氫茛基，四氫苐基，八氫苐基，戊二烯基，環己二烯基，矽烷環己二烯基，烯丙基，二氫苳基，六氫苳基，十氫苳基，及硼酸苐基，以及其 C_{1-10} 氫化二價

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

碳基取代或C₁₋₁₀氫化二價碳基取代之矽烷基取代衍生物。較佳之陰離子非定域之 π -鍵結基為環戊二烯基，五甲基環戊二烯基，四甲基環戊二烯基，四甲基甲矽烷基環戊二烯基，茚基，2,3-二甲基茚基，苄基，2-甲基茚基，2-甲基-4-苯基茚基，四氫苄基，八氫苄基，及四氫茚基。

適用於此之共催化劑包括，但不限於，如聚合或寡聚鋁噁烷，特別是甲基鋁噁烷或改良之甲基鋁噁烷(如美國專利第5,041,584號；第4,544,762號；第5,015,749號；及第5,041,585號所述製備)，以及惰性、相容性、非配位、離子形成之化合物。較佳之共催化劑為惰性、非配位之化合物。

用於製備新組成物之傳統濟格勒-納塔催化劑系統，為適用於較高聚合作用溫度者。該組成物之實例為衍生自有機鎂化合物，烷基鹵化物或鹵化鋁或氯化氫，及一種過渡金屬化合物者。該催化劑之實例述於美國專利第4,314,912號(Lowery, Jr.等人)，第4,547,475號(Glass等人)及第4,612,300號(Coleman III)。

特別適宜之有機鎂化合物包括，例如，碳氫化合物可溶之二氫化二價碳基鎂如二烷基鎂與二芳基鎂。適宜之二烷基鎂實例包括特別是二-正-己基鎂，異丙基-正-丁基鎂，乙基-正-己基鎂，乙基-正-丁基鎂，二-正-辛基鎂及其他，其中烷基具有1至20個之碳原子。適宜之二芳基鎂實例包括二苯基鎂，二苄基鎂與二甲苯基鎂。適宜之有機鎂化合物包括烷基與芳基鎂烷氧化物及芳氧化物，以及芳基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (30)

與烷基鎂鹵化物，而較佳為不含鹵素之有機鎂化合物。
適用於此之鹵化物來源為活性非金屬鹵化物，金屬鹵化物，及氫化氫。

最佳之濟格勒-納塔催化劑，係第IVB族或第VB族金屬之過渡金屬化合物，其一般以下列化學式代表：



，其中Tr為鈦或鋯；q為0或為等於或小於4之數目；X'為氫；R¹為具有1至20個碳原子之烷基，芳基或環烷基；而R²為烷基，芳基，芳烷基，及經取代之芳烷基。芳基，芳烷基，及經取代之芳烷基具有1至20個碳原子，較佳1至10個碳原子。當過渡金屬化合物含有一個氫化二價碳基，而R²為烷基，環烷基，芳基，或芳烷基時，氫化二價碳基較佳在相對於金屬碳骨架之β位置不含氫原子。

芳烷基之說明但非限制性之實例為甲基，新-戊基，2,2-二甲基丁基，2,2-二甲基己基；芳基如苄基；環烷基如1-原冰片基。若需要，亦可使用該等過渡金屬化合物之混合物。鈦化合物之說明實例包括VCl₄，VOCl₃，VO(OCC₂H₅)Cl₃，及VO(OCC₄H₉)Cl₃。鋯化合物之說明實例包括ZrCl₄，ZrCl₃(OCC₂H₅)，ZrCl₂(OCC₂H₅)₂，及ZrCl(OCC₂H₅)₃，Zr(OCC₂H₅)₄，ZrCl₃(OCC₄H₉)，ZrCl₂(OCC₄H₉)₂，及ZrCl(OCC₄H₉)₃。特佳之傳統濟格勒-納塔催化劑系統為四氯化鈦與氫氧化鈦。

能以技藝中已知之任何方便的方法與步驟，製備適用於本發明之濟格勒-納塔催化劑。一種適宜之方法述於美國專利第4,612,300號之第P例。所述之方法涉及在Isopar™

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

E碳氫化合物中，依序添加無水氯化鎂於Isopar™ E碳氫化合物中之淤漿，氯化乙基鋁於正-己烷中之溶液，及Ti (O-iPr)₄於Isopar™ E碳氫化合物中之溶液，以產生鎂濃度為0.166M與鎂/鋁/鈦比例為40.0:12.5:3.0之淤漿。將該淤漿之一整份與三乙基鋁(TEA)之稀釋溶液，彼此獨立地抽送進入二個分開的物流，在添加至聚合作用反應器系統之前在結合一起，以產生TEA:鈦之莫耳比例為6.2:1之活性催化劑。

適用於與乙烯聚合之不飽和共單體包括，例如乙烯不飽和單體，共軛或非共軛二烯，聚烯等。該共單體之實例包括C₃-C₂₀ α-烯烴如丙烯，異丁烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯等。較佳之共單體包括丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯及1-辛烯，而1-辛烯為特佳。其他適宜之單體包括苯乙烯，鹵素或烷基取代之苯乙烯，四氟乙烯，乙烯基苯甲環丁烷，1,4-己二烯，1,7-辛二烯，及環烯如環戊烯，環己烯與環辛烯。因此，在本發明範圍內之乙烯共聚物包括，但不限於，如乙烯/丙烯共聚物，乙烯/1-丁烯共聚物，乙烯/1-戊烯共聚物，乙烯/1-己烯共聚物，乙烯/1-辛烯共聚物，及乙烯/苯乙烯共聚物。

新組成物或所製造物品中亦可包括添加劑，如抗氧化劑(如受阻酚(如Ciba Geigy公司所提供之IRGANOX™ 1010或IRGANOX™ 1076)，亞磷酸鹽(如亦為Ciba Geigy公司提供之IRGAFOS™ 168)，黏繞添加物cling(如PIB)，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (32)

SANDOSTAB PEPQ™(Sandoz化學公司所提供)，色素，著色劑，填料，抗靜電劑，及加工助劑。

雖然一般並不需要，以新組成物形成之薄膜、塗覆與鑄模，亦可包含用以增進抗結塊、鑄模釋出、處理，及摩擦係數特徵之添加劑，其包括但不限於，處理或未處理過之二氧化矽，滑石，碳酸鈣，及黏土，以及一級與二級脂肪酸醯胺，釋出劑，矽酮塗覆物等。亦可添加其他添加劑，如四級銨化合物本身或與乙烯丙烯酸(EAA)共聚合物或其他官能聚合物之組合，以增進以新組成物形成之薄膜、塗覆與鑄模之抗靜電性質，及使得該組成物可用於如電子敏感物品之重負載包裝。

本發明所製造之物品(如，但不限於薄膜、薄膜層、纖維、鑄模、板、小袋、袋、大袋、管與塗覆)，可進一步包括回收與廢棄物質以及稀釋劑聚合物，以提供如多種聚合物之摻合物，使得以維持所需性質平衡之程度。稀釋劑物質之實例包括彈性體(如EPDM，EPR，苯乙烯丁二烯嵌段聚合物如苯乙烯-異戊間二烯-苯乙烯，苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，苯乙烯-乙炔-苯乙烯與丙烯-苯乙烯)，天然與合成的橡膠與改良聚乙烯酞(如聚丁烯與馬來酸酞接枝之LLDPE與HDPE)，高密度聚乙烯(HDPE)，中密度聚乙烯(MDPE)，非均相分支乙烯聚合物(例如超級或非常低密度聚乙烯與直鏈低密度聚乙烯)，及均一性分支乙烯聚合物(如實質直鏈乙烯聚合物)，以及高壓聚乙烯如低密度聚乙烯(LDPE)，乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (33)

乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物，乙烯/甲基丙烯酸酯(EMA)共聚物，及其組合物。

本發明所製造之物品，可用於多種用途。適宜之應用包括，但不限於，單層包裝薄膜；包括其他物質如雙軸定向聚乙烯或雙軸定向乙烯聚合物之多層包裝結構，以用於收縮薄膜與障壁收縮應用；經由形成/填充/封閉所形成之包裝；可剝開之封閉包裝結構；在其中烹煮之食品包裝；壓縮填充包裝；用以食品包裝、零食、穀物、早餐穀物、乳酪之熱封閉薄膜與包裝；熱可封閉之伸縮包裝薄膜；冰袋；泡沫；鑄模物品；袋-與-盒；現切農產品包裝；新鮮紅肉零售包裝；襯裏與袋，如早餐穀物襯裏，雜貨/購物袋及特別重負載之裝運袋與垃圾桶襯裏(袋)，其中因本發明所製造物品之改良韌度性質，而得以提供較高程度之下量壓。

本發明所製造之物品，能以技藝中任何已知之便利方法製備。適宜之方法包括如層壓與共擠出技術或其組合；吹製薄膜；澆鑄薄膜；擠出塗覆；注入模鑄；吹製模鑄；熱形成；壓型擠出；拉型擠出；研光；滾筒碾磨；壓縮模鑄；滾動模鑄；注入吹製模鑄；及纖維紡績及其組合。然而，較佳新組成物所製成之吹製薄膜用於包裝、襯裏、袋、或層壓應用，特別是作為層壓薄膜。

本發明所製造物品之厚度，可為其最終用途所需或為有利者。更詳細地，本發明之新薄膜可為任何適宜之薄膜厚度，然而，從業者瞭解因新薄膜的高、平衡之韌度性質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (34)

，可達到顯著的下量壓。例如，重負載裝運袋之一般厚度大於3密耳，特別是大於7密耳。

實例

下列實例係作說明之用，而非在任何方面限制本發明。

在調查各種乙烯共聚物組成物比較韌度與光學性質之評估中，取得數種乙烯/1-辛烯共聚物。就該評估而言，第1，2與6發明例以及第5與7比較例，係以包括以系列構型之二個再循環迴路反應器之非絕熱、連續溶液聚合作用系統生產。第1發明例之生產方法條件示於第1表。類似於第1發明例所用之方法條件，亦用以生產第2與6發明例。除了在比較例中組成共單體系添加至第一迴路反應器之外，第5與7比較例所用之方法條件亦類似於第1發明例所用者。令人意外地，該項方法之差別，提供發明例最佳化之組成物分布，因第二反應器生產發明例之較高密度聚合物組成成份。亦即，共單體之納入並未如一般所預期地降低聚合物之密度，反而提供最佳化之組成物分布，其進而產生平衡的韌度性質與改良的光學性質。

第3，4與8比較例係於單一再循環迴路反應器中生產。就第3與8比較例而言，在連續溶液聚合作用條件下使用傳統濟格勒-納塔催化劑系統。第4比較例以限制幾何空間催化劑系統生產，如美國專利第5,272,236號；美國專利第5,278,272號；與美國專利第5,665,800號所述之方法與步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

第 1 表

	第 1 發明例	
	流動迴路 第一反應器	流動迴路 第一反應器
方法溫度, °C	121	200
方法壓力, psig(Mpa)	535(3.7)	535(3.7)
聚合物濃度, 重量%	16.6	21.9
C ₂ 轉換, % (總體)	77.5	66.1 (92.2)
溶劑/C ₂ 進料比	4.5	2.8
溶劑流, 磅/小時(公斤/小時)	653 (296)	316 (143)
C ₂ 流, 磅/小時(公斤/小時)	145 (66)	113 (51)
組成 C ₂ 流 磅/小時 (公斤/小時)	0 (0)	24 (11)
新鮮氫氣流, sccm	-1000	-2000
進料溫度, °C	15	15
回收比例	17	10
聚合物分割, 重量%	49.2	50.8
駐留時間, 分鐘	19	10
催化劑種類	限制幾何空間 催化劑系統	非均相濟格勒-納 塔鈦配位催化劑 系統
催化劑效率, MM 磅產物/磅鈦 (MM 公斤/公斤)	2.0 (2.0)	0.3 (0.3)
體積熱移除速率 Btu/小時•立方英尺•°F	400	630
生產速率, 磅/小時 (總體) ((公斤 /小時))	132 ((60))	137((62)) (269) (((122)))

第2表提供第1與2發明例及第3，4與5比較例之物理性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(36)

第2表

性 質	第1發 明例	第2發 明例	第3比 較例+	第4比 較例+	第5比 較例+
熔化指數, I_2 克/10分鐘	0.8	0.5	1.0	1.03	0.85
I_{10}/I_2	7.4	7.2	7.8	9.96	7.4
組成物密度 克/立方公分	0.921	0.921	0.920	0.918	0.920
GPC M_w	133,500	145,500	130,700	80,400	116,800
GPC M_n	47,100	49,700	34,300	38,467	34,900
M_w/M_n	2.83	2.93	3.81	2.09	3.35
ATREF T _{尖峰1} , °C	81.5	82	85	82.5	72
ATREF M_{v1}	94,400	118,900	100,000	97,724	158,500
ATREF T _{尖峰2} , °C	98	98	98	無	98
ATREF M_{v2}	158,500	167,900	149,600	不可得	102,330
ATREF 高密度成 份分率, %	14	22.2	15.9	0.5	20
M_{v1}/M_{v2}	0.60	0.71	0.67	不可得	1.55
T _{尖峰2} - T _{尖峰1} , °C	16.5	16	13	不可得	26
第一反應器聚合 物分割, %	49.2	51.5	不可得	不可得	36.8
*第一反應器聚合 物密度, 克/西西	0.913	0.910	不可得	不可得	0.902
*第一反應器聚合 物 I_2 , 克/10分鐘	1.0	0.39	不可得	不可得	0.19
*第一反應器聚合 物 M_w	97,400	127,300	不可得	不可得	158,300
*第一反應器聚合 物 LCB/10000 碳	0.131	0.08	不可得	不可得	0.044
*第二反應器聚合 物密度, 克/西西	0.929	0.933	不可得	不可得	0.931
*第二反應器聚合 物 I_2 , 克/10分鐘	0.3	0.3	不可得	不可得	2.4
*第二反應器聚合 物 M_w	168,463	164,826	不可得	不可得	92,635
第一 M_w /第二 M_w	0.58	0.77	不可得	不可得	1.71
密度差異(第二 - 第一)	0.016	0.023	不可得	不可得	0.029

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

* 當不方便直接測量時，數值係以動力學模式為基礎預測，雖然質量平衡模式亦足以達成。

第1與2發明例與第3，4與5比較組成物以配備2英吋(5.1公分)直徑，32:1 L/D擠出器與3英吋(7.6公分)環狀鑄模之艾根吹製薄膜單元，製造通稱50毫米之吹製薄膜。各實例之吹製薄膜擠出條件示於第3表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (37)

第 3 表

實 例	第 1 發 明例	第 2 發 明例	第 3 比 較例+	第 4 比 較例+	第 5 比 較例+
鑄模間隔，密耳 (毫米)	35 (0.9)	35 (0.9)	35 (0.9)	35 (0.9)	35 (0.9)
熔化溫度，°C	453 (234)	462 (239)	450(232)	450(232)	450(232)
鑄模壓力，psi (MPa)	5,870 (40)	6,210 (43)	5,040 (36)	3,270 (23)	5,430 (37)
輸出，磅/小時 (公斤/小時)	120 (54)	90 (41)	120 (54)	未測定	120 (54)
擠出器安培計	93	86	80	65	83
吹製比例	2.7:1	2.7:1	2.7:1	2.7:1	2.7:1

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

在吹製薄膜之實際製造中，所有之實例展現良好的泡沫穩定性。然而，令人意外地，雖然，相對於第3比較例，第1與2發明例之特徵為顯著較高之分子量與窄的分子量分佈，發明實例展現相當之擠出可加工性；即發明實例之擠出作用安培數僅高於第3比較例8至16%。該結果為未預期與意外的，因已知典型的窄分子量分佈與較高分子量，皆造成可加工性不良之特徵。

第4表表列第1與2發明例與第3，4與5比較例之薄膜功能性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表

五、發明說明 (38)

第 4 表

實 例	第 1 發 明例	第 2 發 明例	第 3 比 較例+	第 4 比 較例+	第 5 比 較例+
突進衝擊(方法 B), 克	530	760	236	324	800
艾曼朵夫 A 型- MD, 克	570	538	691	526	510
艾曼朵夫 A 型- CD, 克	701	579	819	768	725
艾曼朵夫 MD/CD	0.81	0.93	0.84	0.68	0.70
極限抗張-MD, psi (MPa)	7,340 (51)	8,189 (56)	6,525 (45)	6,787 (47)	6,700 (46)
極限抗張-CD, psi (MPa)	7,706 (53)	7,572 (52)	5,480 (38)	6,139 (42)	6,350 (44)
極限抗張 MD/CD	0.95	1.08	1.19	1.11	1.06
薄膜濁度%	8.27	8.25	11.0	8.30	11.5

艾曼朵夫撕裂抗力如 ASTM D1922 測定。

極限抗張如 ASTM D638 測定。

薄膜濁度%如 ASTM D1003 測定。

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

第4表顯示第1與2發明例展現功能性質之極佳平衡。
發明實例之特徵為平衡的撕裂抗力，高與平衡的極限抗張
強度，高突進衝擊與降低的薄膜濁度。

“平衡的撕裂抗力”係指MD撕裂對CD撕裂之比例介於
0.8至1之範圍。“平衡的極限抗張強度”係指MD極限抗張
強度對CD極限抗張強度之比例介於0.9至1.1之範圍。“高
突進衝擊”係指在0.908克/立方公分之密度與0.5 I₂時，衝
擊抗力大於或等於750克；在0.920克/立方公分之密度與0.5
I₂時，大於或等於500克；在0.926克/立方公分之密度與0.5
I₂時，大於或等於250克。更詳細地，因認知突進衝擊抗
力與密度及熔化指數，高突進衝擊抗力界定為等於或大於
方程式結果之突進衝擊抗力(如依方法B所測定)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

$$\begin{aligned} \text{突進衝擊抗力} &= 2181621.3 \times \text{密度} - 1203704.2 \times \text{密度}^2 \\ &- 273.7 \times \text{Log } I_2 - 987852.9 \end{aligned}$$

其中，密度為組成物密度(以克/立方公分為單位)，密度²為密度之平方，及 I_2 為如ASTM D-1238，條件190 °C /2.16公斤之熔化指標。

即使發明實例之特徵為比第3比較例高之分子量與較大之ATREF溫度差異，其意外地展現降低之薄膜濁度。更令人意外地，第3表顯示發明實例之薄膜濁度意外地相當於第4比較例，其為均一性分支實質直鏈乙烯聚合物及其特徵為較均一之組成份佈，未有高密度聚合物部份，較低之分子量與較窄之分子量分佈，其為已知促成改良工學性質之特徵。

在第二評估中，比較具有通稱0.926克/立方公分組成物密度之聚合物組成物。第5表顯示聚合物組成物之物理性質(第6發明例與第7與8比較例)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

覽

五、發明說明(40)

第5表

性 質	第3比較例+	第4比較例+	第5比較例+
熔化指數, I_2 克/10分鐘	0.5	0.85	1.04
I_{10}/I_2	7.2	7.4	8.06
組成物密度, 克/立方公分	0.926	0.926	0.9278
GPC M_w	147,900	119,900	115,000++
GPC M_n	52,100	35,900	31,080++
M_w/M_n	2.84	3.34	3.7
ATREF T _{尖峰1} , °C	87.5	75	87.5
ATREF M_{v1}	118,900	149,600	100,000++
ATREF T _{尖峰2} , °C	98	98	97
ATREF M_{v2}	166,000	100,000	150,000++
ATREF 高密度成份分率, %	27.1	45.9	25.0
M_{v1}/M_{v2}	0.72	1.5	0.67
T _{尖峰2} - T _{尖峰1} , °C	10.5	23	9.5
第一反應器聚合物分割, %	50.7	39.5	不可得
*第一反應器聚合物密度, /西西	0.918	0.906	不可得
*第一反應器聚合物 I_2 , /10分鐘	0.35	0.17	不可得
*第一反應器聚合物 M_w	126,300	161,200	不可得
*第一反應器聚合 LCB/10000 碳	0.09	0.076	不可得
*第二反應器聚合物密度, /西西	0.934	0.939	不可得
*第二反應器聚合物 I_2 , /10分鐘	0.3	2.3	不可得
*第二反應器聚合物 M_w	170,113	92,936	不可得
第一 M_w /第二 M_w	0.74	1.73	不可得
密度差異(第二 - 第一)	0.016	0.033	不可得

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

* 數值係以動力學模式為基礎預測。++ 典型數值。

第1與2發明例與第3, 4與5比較組成物以配備2英吋(5.1公分)直徑, 32:1 L/D擠出器與3英吋(7.6公分)環狀鑄模之艾根吹製薄膜單元, 製造通稱50毫米之吹製薄膜。各實例之吹製薄膜擠出條件示於第6表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (41)

第 6 表

實 例	第 6 比較例+	第 7 比較例+	第 8 比較例+
鑄模間隔，密耳(毫米)	35 (0.9)	35 (0.9)	35 (0.9)
熔化溫度，°C	460(238)	468(242)	462(239)
鑄模壓力，psi (MPa)	6,280 (43)	6,170 (43)	5,160 (36)
輸出，磅/小時(公斤/小時)	90 (41)	120 (54)	120 (54)
擠出器安培計	86	81	71
吹製比例	2.7:1	2.7:1	2.7:1

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

在吹製薄膜之實際製造中，所有之實例展現良好的泡沫穩定性。第7表表列第6發明例與第7與8比較例之薄膜功能性質。意外地，在吹製薄膜製造期間，第6發明例展現良好之可加工性(通稱安培數)，即使相對於第7與8比較例，新組成物之特徵為顯著較高之分子量與較窄的分子量分佈。

第 7 表

實 例	第 3 比較例+	第 4 比較例+	第 5 比較例+
突進衝擊(方法 B)，克	250	410	177
艾曼朵夫 A 型-MD	570	456	477
艾曼朵夫 A 型-CD	627	803	718
艾曼朵夫 MD/CD	0.91	0.57	0.66
極限抗張-MD, psi	6,785	6,820	6,975
極限抗張-CD, psi	6,866	7,006	4,800
極限抗張 MD/CD	0.99	0.97	1.45
薄膜濁度%	10.27	14.0	12.0

艾曼朵夫撕裂抗力如 ASTM D1922 測定。

極限抗張如 ASTM D638 測定。

薄膜濁度%如 ASTM D1003 測定。

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

第7表顯示第6發明例展現極佳之性質平衡。相對於第7與8比較例，第6發明例展現較高之撕裂抗力平衡(0.91相對於0.66與0.57)。同時，相對於如上所述以濟格勒-納塔催化劑系統製備之非均相分支乙烯/1-辛烯共聚物之第8比較例，發明實例具有較高之抗張強度平衡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

此外，類似第1與2發明例所示之結果，第7表顯示第6發明例展現以驚人程度改良之光學性質。第6發明例之薄膜濁度百分比低於第7與8比較例，即使發明實例具有以 I_2 溶化指數數值顯示之較高的分子量。

使用數個發明實例與比較實例，以進一步評估對改良可加工性、良好加工性質、及改良韌度之需求。第8表提供通稱組成物密度為0.921克/立方公分之各種聚合物組成物之物理性質。

第9與10發明例及第11與12比較例，皆依類似第9與1發明例之方法系統與條件(即在二反應器聚合作用系統中之第一反應器中添加限制幾何空間催化劑系統，在第二反應器中添加傳統之濟格勒-納塔催化劑系統)製備。第13比較例在單一反應器聚合作用系統中，在連續溶液聚合作用條件下以傳統氯化鈮濟格勒-納塔催化劑系統製備。

第9表提供第9與10發明例及第11至13比較例之功能性質，如與第1發明例及第3至5比較例相比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (43)

第 8 表

性 質	第 9 發 明例	第 10 發 明例	第 11 比 較例+	第 12 比 較例+	第 13 比 較例+
熔化指數, I_2 克/10 分鐘	0.87	0.76	0.83	0.8	1.02
I_{10}/I_2	7.6	6.9	8.1	8.8	7.6
組成物密度 克/立方公分	0.9204	0.921	0.9219	0.9221	0.9201
GPC M_w	125,000	123,000	132,300	115,600	125,400
GPC M_n	49,400	44,600	35,400	23,000	35,800
M_w/M_n	2.53	2.76	3.74	6.03	3.50
ATREF $T_{\text{尖峰 } 1}, ^\circ\text{C}$	86	86	86	89	85
ATREF M_{v1}	89,500	99,900	137,000	191,000	89,900
ATREF $T_{\text{尖峰 } 2}, ^\circ\text{C}$	99	99	99	99	98
ATREF M_{v2}	104,000	101,000	59,000	89,300	129,000
ATREF 高密度成 份分率, %	15.3	15.5	9.4	8.4	12.4
M_{v1}/M_{v2}	0.86	0.99	2.32	2.14	0.70
$T_{\text{尖峰 } 2} - T_{\text{尖峰 } 1}, ^\circ\text{C}$	13	13	13	10	13
第一反應器聚合物 分割, %	53	50	50	52	不可得
*第一反應器聚 合物密度, 克/西西	0.915	0.915	0.914	0.912	不可得
*第一反應器聚 合物 I_2 , 克/10 分鐘	0.73	0.6	0.25	0.12	不可得
*第一反應器聚 合物 M_w	103,000	111,000	140,000	171,000	不可得
*第一反應器聚 合物 LCB/10000 碳	0.28	0.1	0.07	0.06	不可得
*第二反應器聚 合物密度, 克/西西	0.926	0.926	0.927	0.929	不可得
*第二反應器聚 合物 I_2 , 克/10 分鐘	0.42	0.54	1.3	5.8	不可得
*第二反應器聚 合物 M_w	148,000	138,000	108,000	73,000	不可得
第一 M_w /第二 M_w	0.70	0.80	1.30	2.34	不可得
密度差異(第二 第一)	0.011	0.011	0.013	0.017	不可得

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

* 數值係以動力學模式為基礎預測。++ 典型數值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

第 9 表

性 質	第 1 發 明例	第 9 發 明例	第 10 發 明例	第 11 比 較例+	第 12 比 較例+	第 13 比 較例+	第 3 比 較例+	第 5 比 較例+
熔化指數, I ₂ (克/10 分鐘)	0.80	0.84	0.76	0.83	0.80	1.02	0.95	0.86
組成物密度 (克/立方公分)	0.921	0.920	0.921	0.922	0.920	0.920	0.920	0.920
I ₁₀ /I ₂	7.48	7.53	6.90	8.09	8.81	7.58	7.90	7.57
M _w /M _n	2.94	2.53	2.76	5.10	5.03	3.50	3.87	3.34
維卡軟化點(°C)	107.5	108.0	108.8	106.7	104.7	104.2	105.1	105.8
擠出器安培數	94	88	94	76	66	78	80	86
擠出器鑄模壓力, psi (MPa)	6150 (42)	5780 (40)	6030 (42)	4860 (33)	4230 (29)	4600 (32)	4840 (33)	5320 (37)
平均濁度數值, %	7.4	7.6	7.3	11.6	13.7	7.9	10.8	10.5
突進衝擊(方法 B), 克	544	472	550	452	250	274	266	646
平均艾曼朵夫 A 型 CD, 克	806	909	802	758	765	702	885	862
平均艾曼朵夫 A 型 MD, 克	550	544	562	480	512	883	626	467
A 型 MD/CD	0.68	0.60	0.70	0.63	0.67	1.26	0.71	0.54
平均艾曼朵夫 B 型 CD, 克	1102	1139	1056	1091	1235	1165	1082	960
平均艾曼朵夫 B 型 MD, 克	754	718	747	674	667	877	781	598
B 型 MD/CD	0.68	0.63	0.71	0.62	0.54	0.75	0.72	0.62
CD-平均極限抗 張, psi (MPa)	5885 (41)	6550 (45)	6630 (46)	6191 (43)	5013 (35)	5657 (39)	4978 (34)	5810 (40)
MD-平均極限抗 張, psi (MPa)	6383 (44)	7223 (50)	6791 (47)	6872 (47)	5972 (41)	7207 (50)	6289 (43)	7065 (49)
極限抗張 MD/CD	1.08	1.10	1.02	1.11	1.19	1.27	1.26	1.22
HSIT, °C	~101	~102	~101	~105	~110	~101	~100	~100
HTIT, °C	~102	~103	~102	~110	~116	~103	~101	~101

註：2 密耳吹製薄膜。HSIT 係指熱封開啟始溫度。HTIT 係指熱黏著啟始溫度。

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

第 9 表之數據顯示第 9 發明例展現改良之可加工性與改良之光學性質，同時維持高的突進衝擊抗力。身為二組成份(聚合物)組成物之第 11 與 12 比較例，顯示改良之可加工性，然而其光學性質為缺陷及其封閉性質不良(即實例之特徵為其啟始作用溫度高於其維卡軟化點溫度)，因此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

該組成物被視作用於如層壓薄膜應用中較差選擇。
在另一評估中，調查密度介於0.91至0.918克/立方公分之組成物。第10表提供該等組成物之物理性質。

以類似第1發明例之方法系統與條件，製備第14發明例與第17至20比較例。第17至20比較例為依據WO 97/26000之教導所製備之澆鑄薄膜。第15與16比較例在連續溶液聚合作用條件下於單一反應器聚合作用系統製備。第15比較例以傳統之氯化鈦濟格勒-納塔催化劑系統製備，而第16比較例以述於美國專利第5,272,236號；第5,278,272號；第5,665,800號之限制幾何空間催化劑系統製備。

第11表提供第14發明例及第15與16比較例等三個組成物之功能性質。第11表顯示相對於第16比較例，第14發明例展現改良之韌度平衡以及良好之光學性質與熱可封閉性。相對於第15比較例，第11表亦顯示第14發明例展現相當之性質平衡與顯著增進之衝擊抗力、光學與熱可封閉性。更進一步，可藉由增加長鏈分支含量而充分地改良第14發明例之可加工性，同時維持其他主要改良之處，如第9發明例所示或所具體化者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

第 10 表

性 質	第 14 發 明例	第 15 比 較例+	第 16 比 較例+	第 17 比 較例+	第 18 比 較例+	第 19 比 較例+	第 20 比 較例+
熔化指數, I_2 克/10 分鐘	0.86	0.97	0.96	2.3	5	3.5	4
I_{10}/I_2	7.1	8.2	10.4	6.6	6.6	6.6	6.6
組成物密度 克/立方公分	0.9101	0.9126	0.9104	0.917	0.918	0.915	0.916
GPC M_w	126,000	116,600	86,100	95,900	75,600	81,400	未測定
GPC M_n	43,500	31,200	38,000	37,700	27,700	33,600	未測定
M_w/M_n	2.77	3.74	2.27	2.54	2.73	2.42	<3.3**
ATREF T _{尖峰 1} , °C	74	76.5	78	78	79	76	75
ATREF M_{v1}	109,000	74,500	65,800	78,300	86,900	64,400	53,700
ATREF T _{尖峰 2} , °C	99	99	無	99	99	99	99
ATREF M_{v2}	142,000	140,000	不可得	109,000	86,100	98,600	69,200
ATREF 高密度成份 分率, %	10.7	10.6	0	14.7	10.3	12.6	12.2
M_{v1}/M_{v2}	0.77	0.53	不可得	0.72	1.01	0.65	0.78
T _{尖峰 2} - T _{尖峰 1} , °C	25	22.5	不可得	21	20	23	24
第一反應器聚合物 分割, %	50	不可得	不可得	51	51	51	51
*第一反應器聚合物 密度, 克/西西	0.904	不可得	不可得	0.911	0.912	0.909	0.9096
*第一反應器聚合物 I_2 , 克/10 分鐘	0.35	不可得	不可得	1	2.2	1.8	1.9
*第一反應器聚合物 M_w	135,000	不可得	不可得	98,600	80,600	86,100	未測定
*第一反應器聚合物 LCB/10000 碳	0.05		不可得	0.077	0.077	0.077	未測定
*第二反應器聚合物 密度, 克/西西	0.917	不可得	不可得	0.923	0.924	0.921	0.9225
*第二反應器聚合物 I_2 , 克/10 分鐘	101	不可得	不可得	2.9	6.5	4	5
*第二反應器聚合物 M_w	114,000	不可得	不可得	87,900	70,400	80,300	未測定
第一 M_w /第二 M_w	1.18	不可得	不可得	1.12	1.14	1.07	未測定
密度差異(第二 - 第一)	0.013	不可得	不可得	0.012	0.012	0.012	0.0129

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

* 數值係以動力學模式為基礎預測。

** 數值係估計值，非實測值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (47)

第 11 表

性 質	第 14 發明例	第 15 比較例+	第 16 比較例+
熔化指數, I_2 , (克/10 分鐘)	0.86	0.97	0.96
組成物密度 (克/立方公分)	0.910	0.913	0.910
I_{10}/I_2	7.08	8.16	10.35
維卡軟化點(°C)	94.7	94.1	96.7
擠出器安培數	97	75	73
擠出器鑄模壓力, psi (MPa)	5360 (37)	4430 (31)	3820 (26)
平均濁度數值, %	3.8	7.1	2.4
突進 B, 克	>850	610	>850
改良突進 B, 克	>1470	776	1297
平均艾曼朵夫 A 型 CD, 克	822	904	685
平均艾曼朵夫 A 型 MD, 克	621	715	408
A 型 MD/CD	0.75	0.79	0.60
平均艾曼朵夫 B 型 CD, 克	858	992	821
平均艾曼朵夫 B 型 MD, 克	621	862	477
B 型 MD/CD	0.72	0.87	0.68
CD-平均極限抗張, psi (MPa)	8163 (56)	6322 (44)	未測定
MD-平均極限抗張, psi (MPa)	6676 (46)	4731 (33)	未測定
極限抗張 MD/CD	0.82	0.72	未測定
HSIT, °C	~82-83	~92-93	~82-83
HTIT, °C	~90	~110	~93

註：2 密耳吹製薄膜。HSIT 係指熱封閉啟始溫度。HTIT 係指熱黏著啟始溫度。

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

在另一評估中，調查密度介於 0.929 至 0.941 克/立方公分之組成物。第 12 表提供該等組成物之物理性質，而第 13 表提供該等組成物之功能性質。以類似第 1 發明例之方法系統與條件，製備第 22 至 24 發明例與第 27 比較例。第 25 與 26 比較例在連續溶液聚合作用條件下於單一反應器系統製備。第 25 比較例以傳統之氯化鈦濟格勒-納塔催化劑系統製備。第 26 比較例以氯化鈮催化劑系統製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (48)

第 12 表

性 質	第 14 發 明例	第 15 比 較例 +	第 16 比 較例 +	第 17 比 較例 +	第 19 比 較例 +	第 20 比 較例 +
溶化指數, I_2 , 克/10 分鐘	7.5 0.79	7.1 0.94	8.2 0.67	7.8 1.03	8.2 0.81	7.4 2.3
I_2/I_1	7.5	7.1	8.2	7.8	8.2	7.4
組成份物密度, 克/立方公 分	0.9295	0.9305	0.9328	0.9304	0.9305	0.9409
GPC M_w	125,100	128,100	127,600	120,200	116,300	92,100
GPC M_n	46,700	43,000	25,800	33,100	27,400	35,100
M_w/M_n	2.68	2.98	4.95	3.63	4.24	2.62
ATREF $T_{生沸, I_2}$, °C	90	94	94	92	94	89
ATREF M_v	86,400	144,000	141,000	120,000	91,100	79,400
ATREF $T_{生沸, 2}$, °C	99	無	無	97	98	100
ATREF M_v	97,000	不可得	不可得	157,000	110,000	75,700
ATREF 高密度成份分率, %	81.3	79.7	75.6	70.7	65.8	80.3
M_v/M_w	0.89	不可得	不可得	0.76	0.83	1.05
$T_{生沸, 2} - T_{生沸, I_2}$, °C	9	不可得	不可得	5	4	11
第一反應器聚合物分割, %	48	50	53	不可得	不可得	30
*第一反應器聚合物密度, 克/西西	0.92	0.927	0.922	不可得	不可得	0.916
*第一反應器聚合物 I_2 , 克 /10 分鐘	0.54	0.6	0.1	不可得	不可得	0.5
*第一反應器聚合物 M_w	112,000	105,000	172,000	不可得	不可得	114,000
*第一反應器聚合物 LCB/10000 破	0.4	0.12	0.08	不可得	不可得	0.52
*第二反應器聚合物密度, 克/西西	0.937	0.934	0.94	不可得	不可得	0.949
*第二反應器聚合物 I_2 , 克 /10 分鐘	0.68	0.47	6.4	不可得	不可得	3.8
*第二反應器聚合物 M_w	136,000	144,000	70,600	不可得	不可得	81,500
第一 M_w /第二 M_w	0.82	0.73	2.44	不可得	不可得	1.40
密度差異(第二-第一)	0.017	0.007	0.018	不可得	不可得	0.033

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

* 數值係以動力學模式為基礎預測。
* 數值係估計值，非實測值。

五、發明說明 (49)

第 13 表

性 質	第 22 發明 例	第 23 發 明例	第 24 比 較例+	第 25 比較 例+
熔化指數, I_2 (克/10 分鐘)	0.79	0.94	0.67	1.03
組成物密度 (克/立方公分)	0.929	0.931	0.933	0.930
I_{10}/I_2	7.45	7.07	8.15	7.83
維卡軟化點(°C)	117.5	120.2	117.6	115.6
M_w/M_n	2.68	2.98	4.95	3.63
擠出器安培數	89	89	82	77
擠出器鑄模壓力, psi (MPa)	5750 (40)	5570 (40)	5490 (38)	4390 (.0)
平均濁度數值, %	14.2	11.5	11.6	9.6
突進(方法 B), 克	272	264	272	234
突進(方法 A), 克	186	152	172	112
平均艾曼朵夫 A 型 CD, 克	675	451	610	459
平均艾曼朵夫 A 型 MD, 克	294	210	232	254
A 型 MD/CD	0.44	0.46	0.38	0.56
平均艾曼朵夫 B 型 CD, 克	862	850	738	542
平均艾曼朵夫 B 型 MD, 克	336	306	302	270
B 型 MD/CD	0.39	0.36	0.41	0.50
CD-平均極限抗張, psi (MPa)	6352 (44)	6173 (43)	5573 (38)	5381 (37)
MD-平均極限抗張, psi (MPa)	6545 (45)	6196 (43)	6074 (42)	5872 (40)
極限抗張 MD/CD	1.03	1.00	1.09	1.09
HSIT, °C	~115	~115	~115	~110
HTIT, °C	~115	~114	~117	~110

註：2 密耳吹製薄膜。HSIT 係指熱封閉啟始溫度。HTIT 係指熱黏著啟始溫度。

+ 比較實例僅作比較之用；並非本發明之實例。

意外地，第13表之數據顯示第22與23發明例提供顯著改良之韌度性質，特別是相對於第25比較例，以及相當之可加工性(即其安培數與鑄模壓力類似於比較實例)，雖然其分子量分布顯著地窄於比較實例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

四、中文發明摘要(發明之名稱： 乙烯共聚物組成物，其製造方法以及)
由其所製成之物品

本發明係有關一種乙烯共聚物組成物，其特徵為窄分子量分布(MWD)與最佳化的組成均一性，以及有關製造該組成物之一種方法與由該組成物所製造之物品。新的組成物之特徵在於具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰1}}$ 與一個黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一個ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰2}}$ 與一個黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 $T_{\text{尖峰1}}$ 與 $T_{\text{尖峰2}}$ 間之溫度差異隨著組成物密度之增加而減少，而 M_{v1}/M_{v2} 小於或等於1.2。新的組成物進一步之特徵在於 M_w/M_n 小於或等於3.3，如凝膠滲透層析法所測定者， I_{10}/I_2 大於6.6，及組成物密度小於0.945克/立方公分。新的組成物展現高、平衡的韌度性質，良好的可加工性及以改良程度令人意外之光學性質，及特別適用於如層壓薄膜垃圾桶襯裏與重負載裝運袋，尤其是吹製薄膜之應用。

英文發明摘要(發明之名稱：

Ethylene Interpolymer Composition,
Process for Making the Same and Using)
the Same to Manufacture Fabricated
Articles

The present invention pertains to an ethylene interpolymer composition characterized as having a narrow molecular weight distribution (MWD) and optimized compositional uniformity, a process for making such a composition and a fabricated article made from such composition. The novel composition is characterized as having at least two polymer components, the first component having an ATREF peak temperature, T_{peak1} and a viscosity average molecular weight, M_{v1} , and the second component having an ATREF peak temperature, T_{peak2} , and a viscosity average molecular, M_{v2} , wherein the temperature differential between T_{peak2} and T_{peak1} decreases with increased composition density and M_{v1}/M_{v2} is less than or equal to 1.2. The novel composition is further characterized as having a M_w/M_n of less than or equal to 3.3 as determined by gel permeation chromatography, an $I_{10}/I_2 > 6.6$, and a composition density less than 0.945 gram/cubic centimeter. The novel composition exhibits high, balanced toughness properties, good processibility and surprisingly improved optical properties and is particularly well-suited for use in applications such as lamination films trash can liners and heavy duty shipping bags, especially as a blown film.

所聖
校島
正事
章務

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第87115610號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年05月

1. 一種乙烯聚合物組成物，其包含與一或多種不飽和共單體共聚之乙烯，其中該組成物之特徵在於其具有：

a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，

b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，

c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945克/立方公分，

d) 具有二或多種聚合物組成成份，該第一聚合物組成成份具有一個第一黏度平均分子量 $Mv1$ ，該第二聚合物組成成份具有一個第二黏度平均分子量 $Mv2$ ，其中 $MV1/MV2$ 範圍介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

e) 其中以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之第一聚合物組成成份係具有一第一ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}1}$ ，而該第二聚合物組成成份具有一第二ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}2}$ ，其中 $T_{\text{尖峰}1}$ 與 $T_{\text{尖峰}2}$ 間之溫度差異 ΔT 係等於或小於方程式之結果：

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度。

2. 一種用於製備如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物的方法，其中該方法包括連續運作二或多個聚合作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

六、申請專利範圍

用反應器。

3. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其係用以製造一物件。
4. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中該組成物具有：

f) $-\Delta T$ ，其係介於自等於或大於下列方程式之結果：

$$\Delta T_{\text{下限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5650.27$$

至等於或小於下列方程式之結果：

$$\Delta T_{\text{上限}} = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

之範圍，其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度，及

e) 該第二與第一聚合物組成成份間之密度差異，小於或等於0.028克/立方公分。

5. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中該物品為薄膜，薄膜層，塗覆，封閉層，鑄造物，小袋，袋，嵌板或薄板。
6. 如申請專利範圍第5項之乙烯聚合物組成物，其中該薄膜為層壓薄膜。
7. 如申請專利範圍第5項之乙烯聚合物組成物，其中該薄膜為襯裏，垃圾袋或重負載裝運袋之形式。
8. 如申請專利範圍第5項之乙烯聚合物組成物，其中該薄膜為吹製薄膜。
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該一或多種不飽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

和共單體為 α -烯烴，其係選自1-丁烯，1-異丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-戊烯，1-庚烯與1-辛烯。

10. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該二或多個反應器之一個為再循環迴路反應器。
11. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該二或多個反應器為再循環迴路反應器。
12. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該方法包括連續溶液聚合作用。
13. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該方法包括連續淤漿聚合作用。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該方法進一步包含一或多個熱交換裝置，其以至少7.4 kW/立方公尺 $\cdot^{\circ}\text{K}$ 之速率自方法之反應物流中移除聚合作用之反應熱。
15. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中 I_{10}/I_2 比例係大於或等於7.1，如依ASTM D-1238，條件190 $^{\circ}\text{C}$ /2.16公斤與條件190 $^{\circ}\text{C}$ /10公斤所測定者。
16. 如申請專利範圍第4項之乙烯聚合物組成物，其具有介於0.008至0.016克/立方公分範圍之密度差異，如依ASTM D-792所測定者。
17. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中 M_{V1}/M_{V2} 介於0.8至1克/立方公分範圍，如依ATREF-DV技術所測定者。
18. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其具有每1000個碳之0.01長鏈分支至每1000個碳之3長鏈分支。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第11項之方法，其中在第一反應器中添加限制幾何空間催化劑系統，而在第二反應器中添加釩或鋳催化劑系統，第一反應器之生產分割介於60至75重量%之範圍(以整個聚合作用系統之總進料為基礎)，且於每個反應器中具有一或多個熱交換裝置。
20. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中第一聚合物組成成份或第二聚合物組成成份中之一或二者係使用一均質催化劑系統而製備。
21. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中該第一聚合物組成成份係以一均一性催化劑系統製備。
22. 如申請專利範圍第20項之乙烯聚合物組成物，其中該催化劑系統係為一限制幾何空間之催化劑系統。
23. 如申請專利範圍第21項之乙烯聚合物組成物，其中該均一性催化劑系統為一限制幾何空間之催化劑系統，而第二聚合物組成成份係以非均相性鈦、釩或鋳催化劑系統而製備。
24. 如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物，其中該第一聚合物組成成份為實質直鏈乙烯聚合物。
25. 如申請專利範圍第24項之組成物，其中該第二聚合物組成成份為非均相分支乙烯聚合物。
26. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該第一聚合物組成成份為均一性分支直鏈乙烯聚合物。
27. 如申請專利範圍第26項之組成物，其中該第二聚合物組成成份為非均相分支乙烯聚合物。

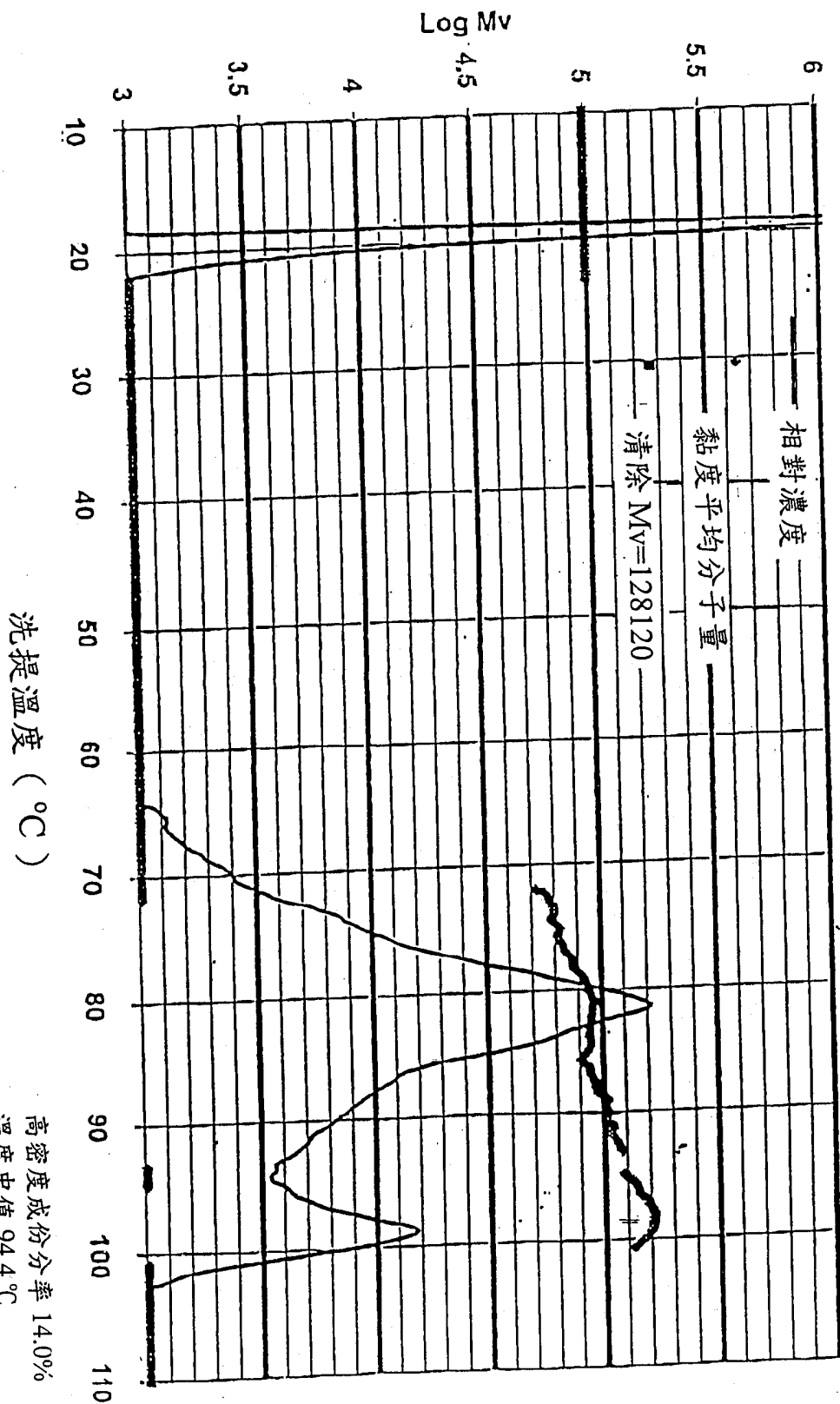
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

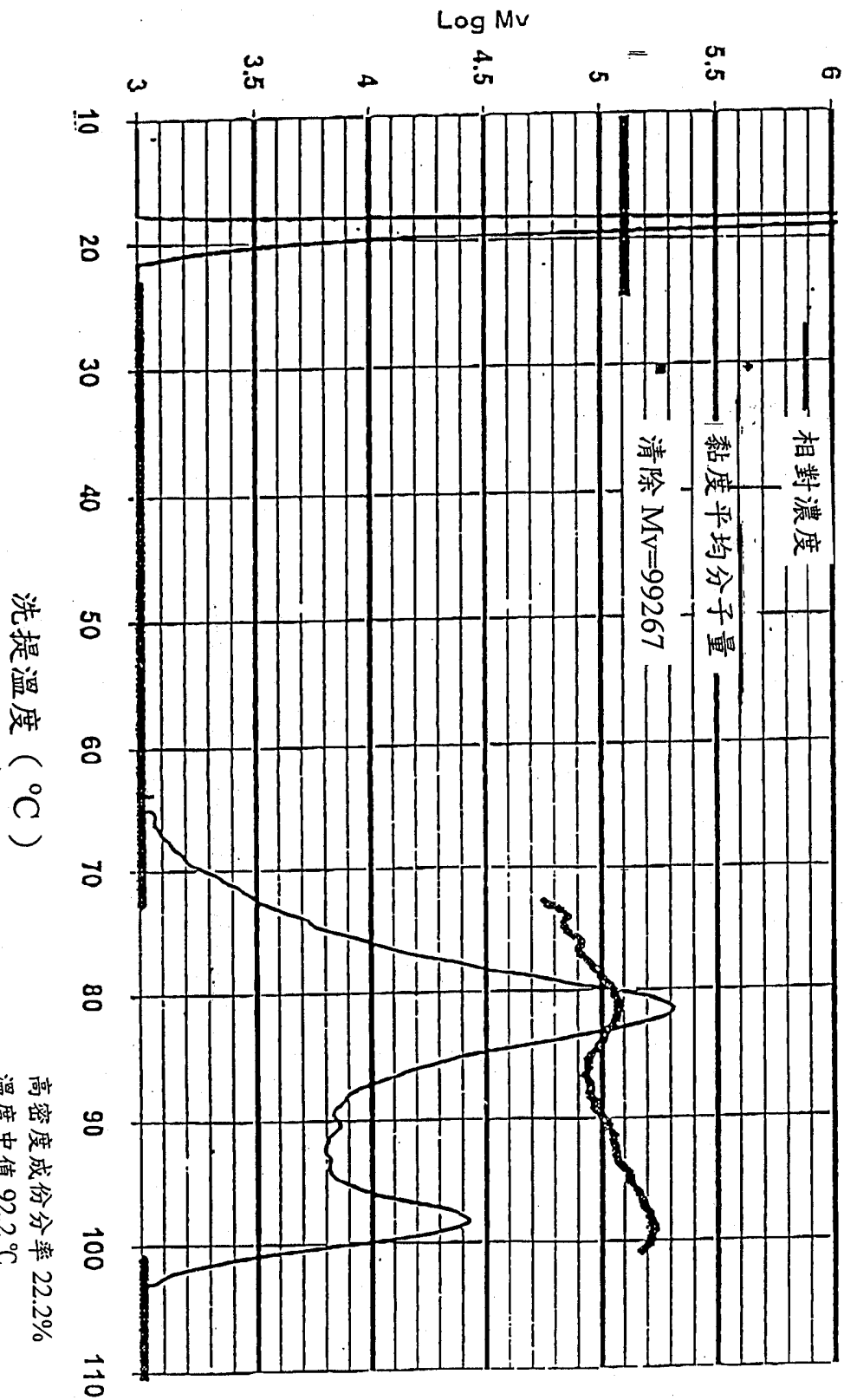
線

第1圖



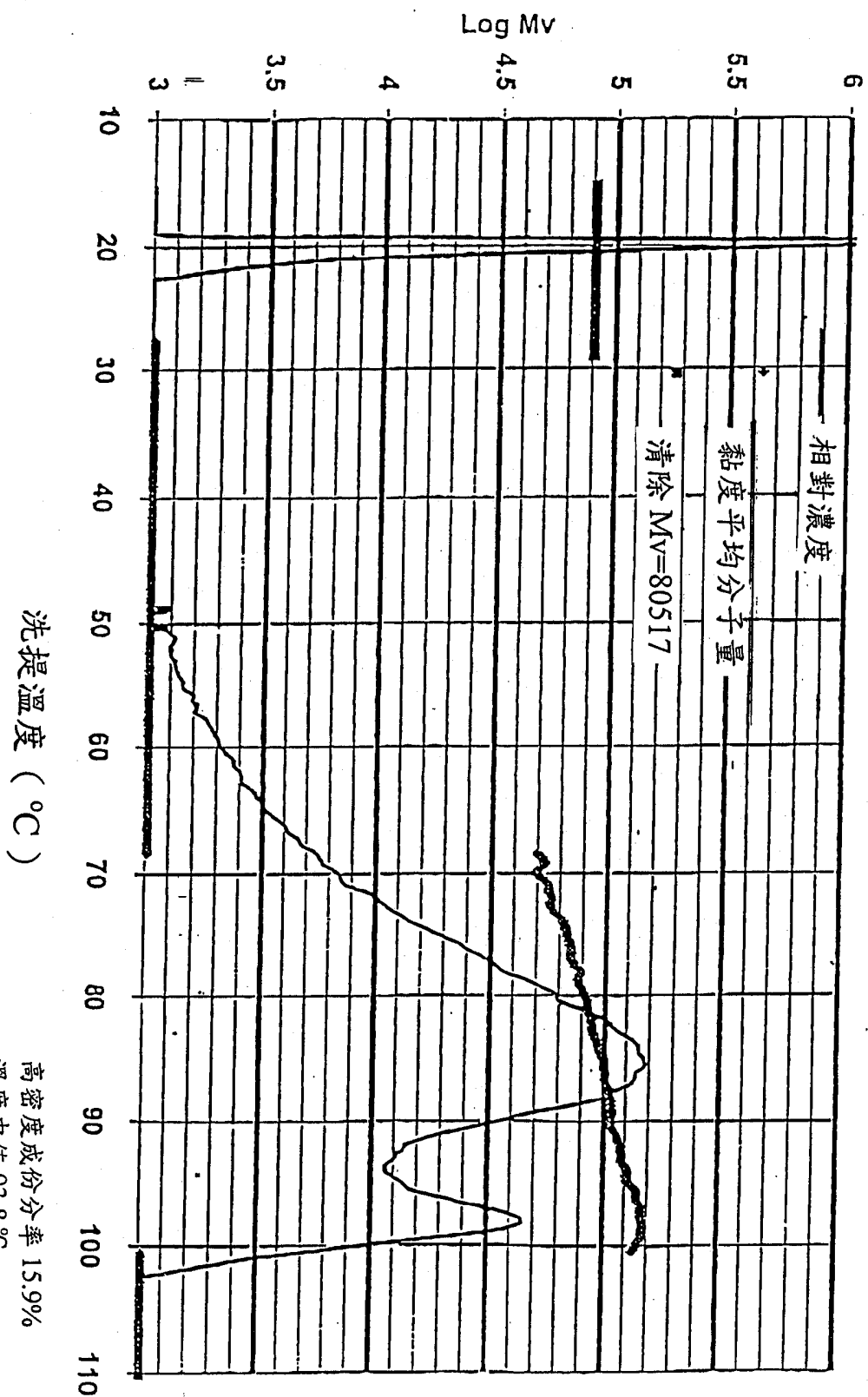
高密度成份分率 14.0%
 溫度中值 94.4°C
 清除 = 12.8%
 M_v 平均 = 88132

第2圖



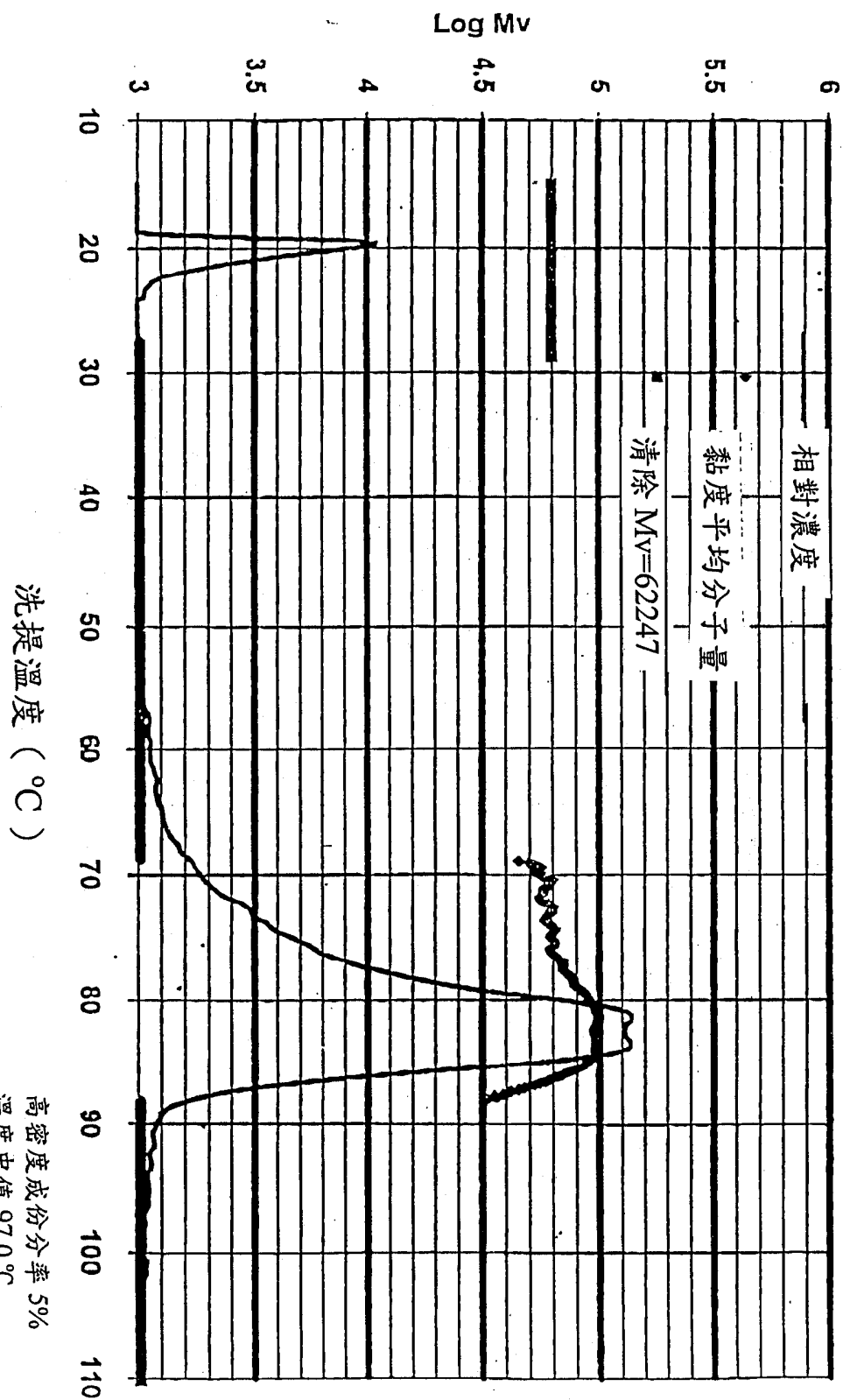
高密度成份分率 22.2%
 溫度中值 92.2°C
 清除=13.2%
 M_v 平均=107711

第3圖



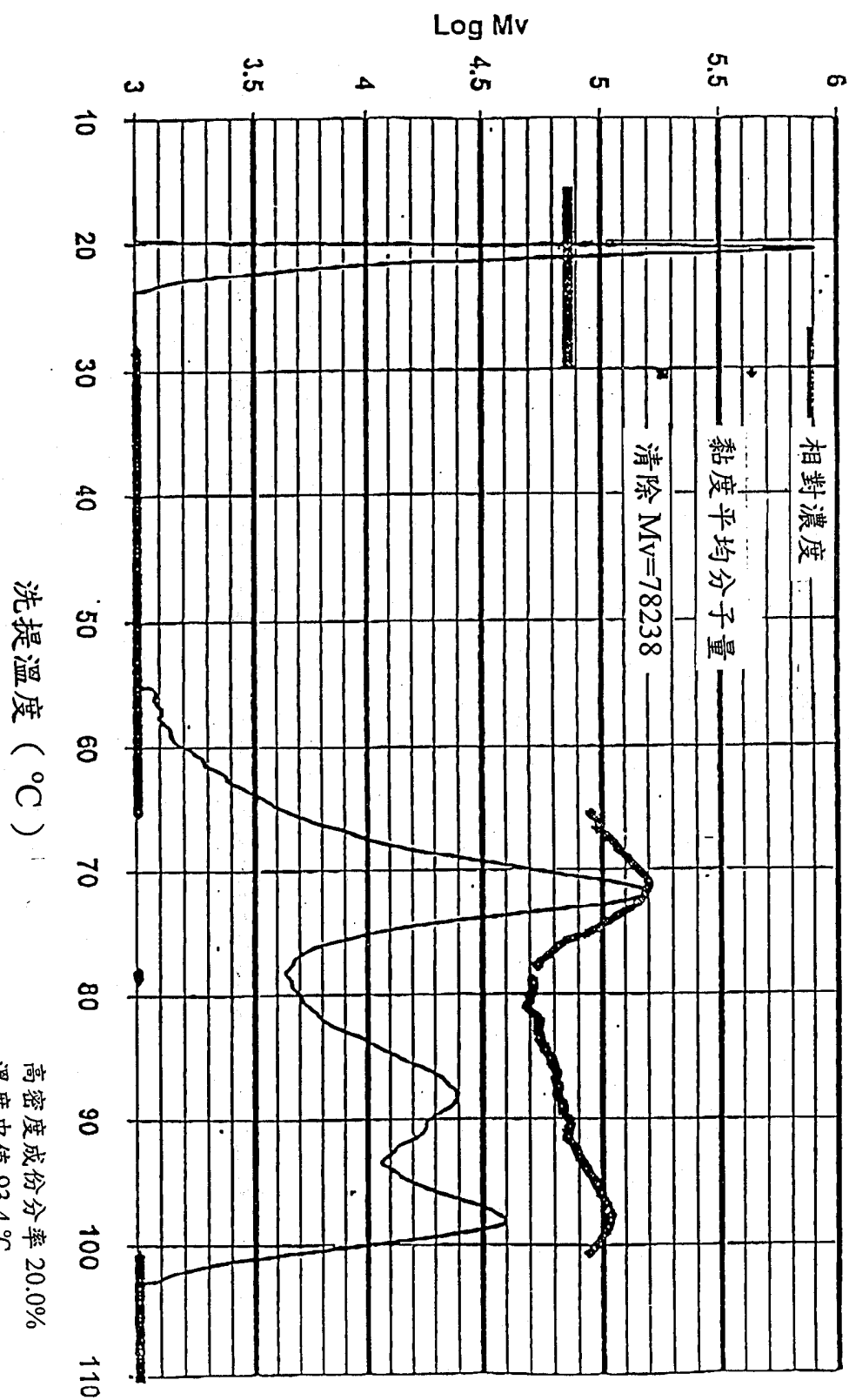
高密度成份分率 15.9%
 溫度中值 93.8°C
 清除=7.9%
 Mv 平均=86922

第4圖



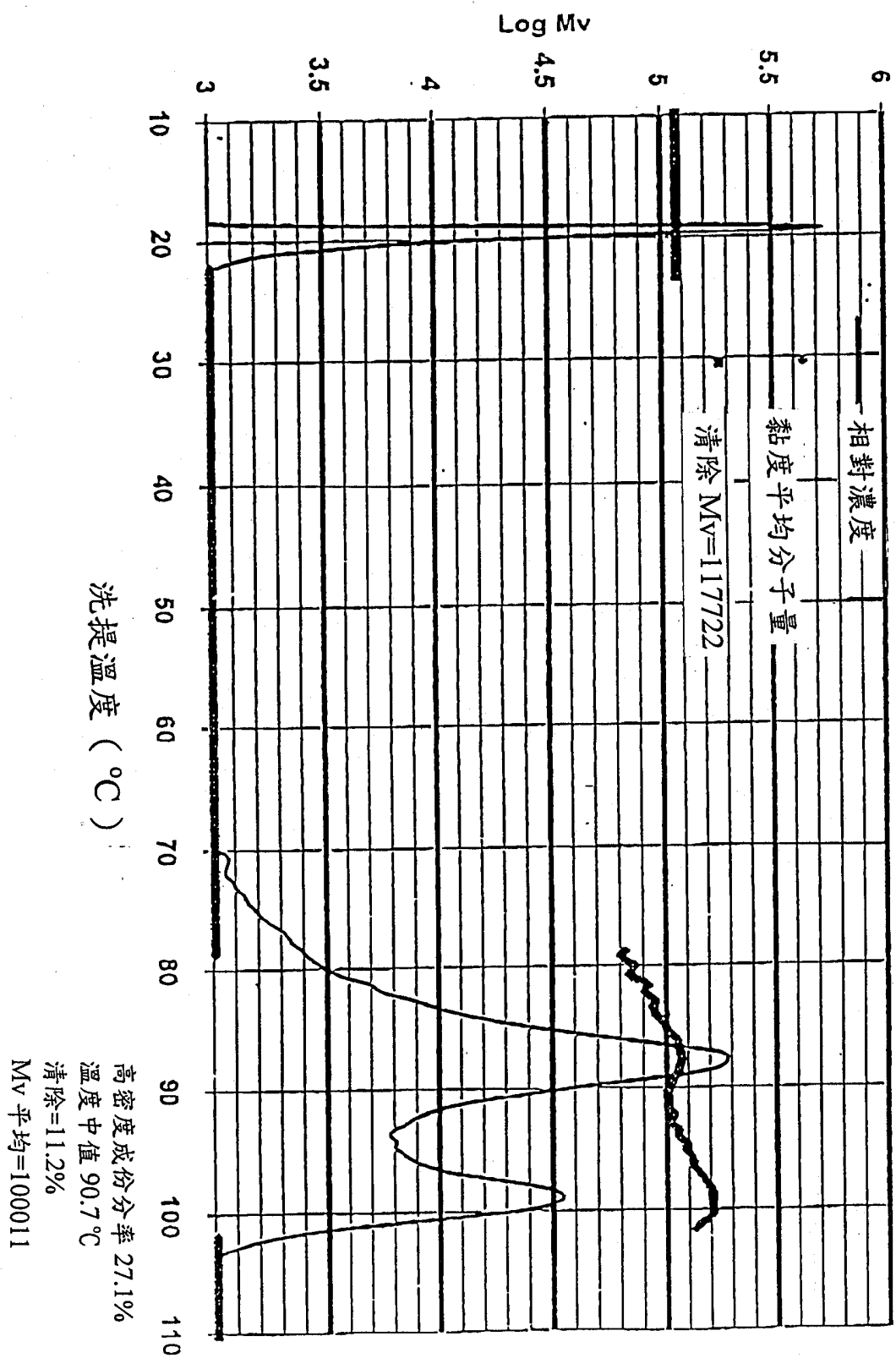
高密度成份分率 5%
溫度中值 97.0°C
清除=8.0%
Mv 平均=75031

第5圖

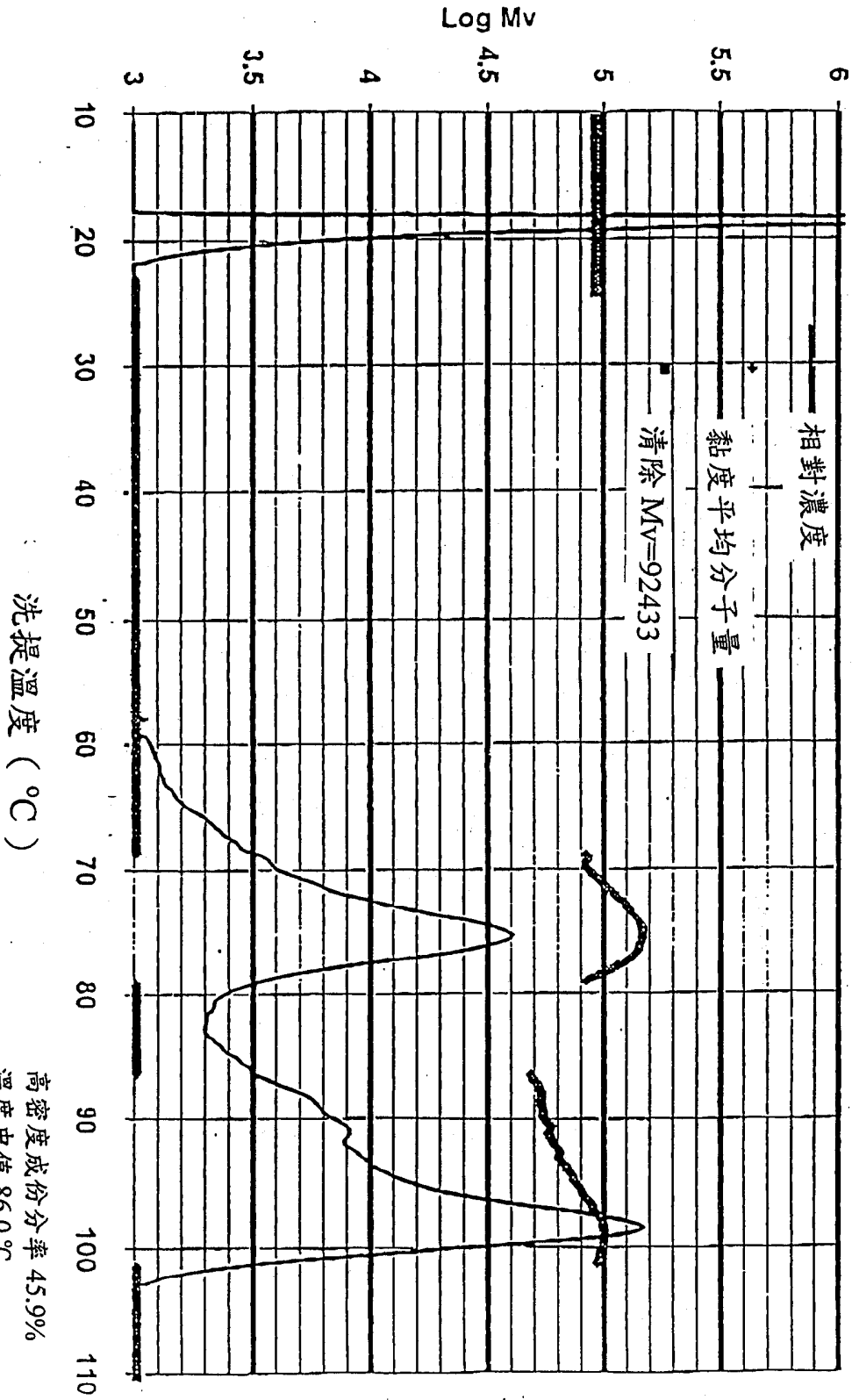


高密度成份分率 20.0%
 溫度中值 93.4°C
 清除=8.6%
 M_v 平均=86632

第6圖



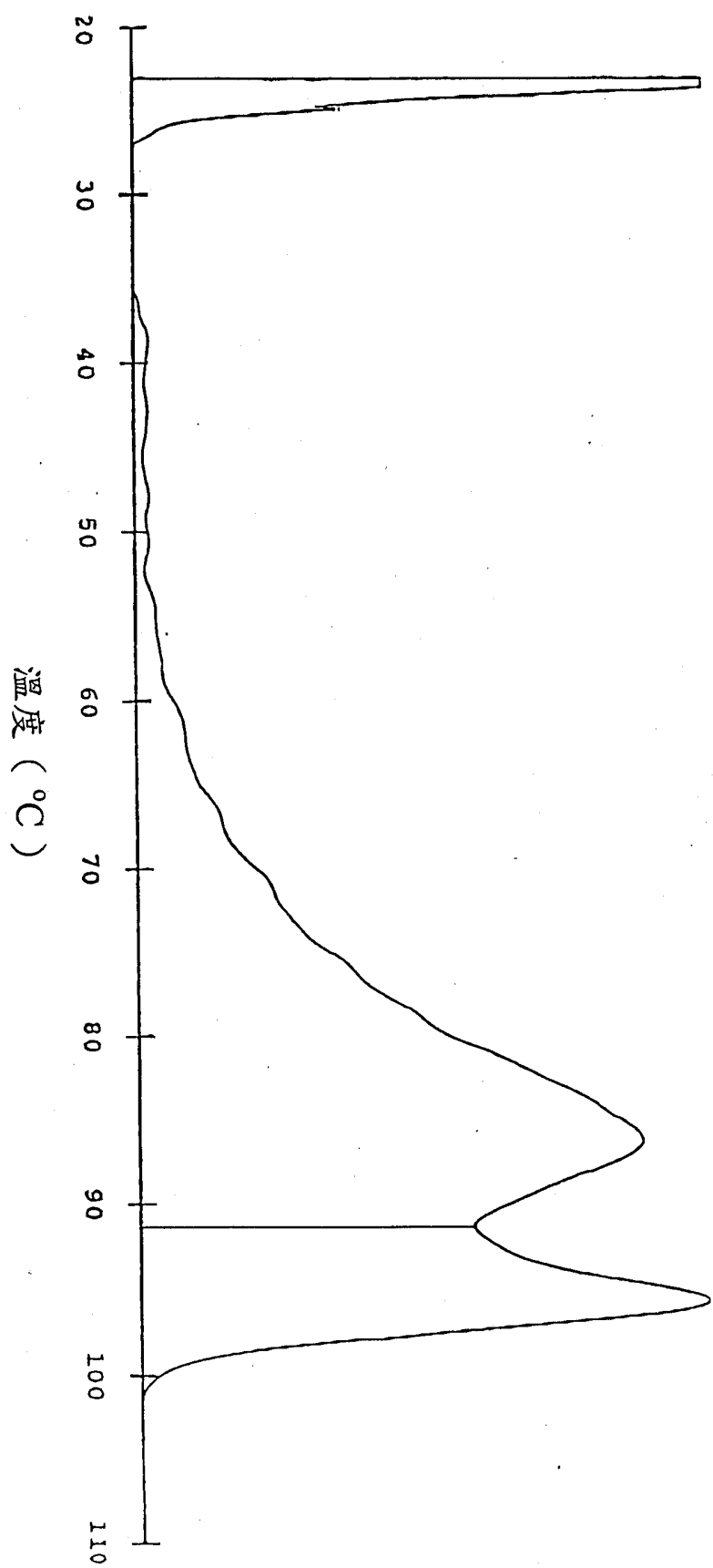
第7圖



高密度成份分率 45.9%
 溫度中值 86.0 $^{\circ}\text{C}$
 清除=14.7%
 M_v 平均=83570

第8圖

高密度%=24.98%
清除%=9.23%



461906

公告本

申請日期	87.10.28
案 號	87115610
類 別	C08L 23/00

(以上各欄由本局填註)

90.5.15 修正
年 月 日 補充

A4
C4

461906

第87115610號
專利申請案

發明
新 型

專 利 說 明 書

修正頁
修正日期：90年5月

一、發明 新 型 名稱	中 文	乙烯共聚物組成物，其製造方法以及由其所製成之物品
	英 文	Ethylene Interpolymer Composition, Process for Making the Same and Using the Same to Manufacture Fabricated Articles
二、發明 創 作 人	姓 名	(1)帕迪蒲·珍 Pradeep Jain (2)龍尼 G. 哈日利 Lonnie G. Hazlitt (3)傑昆禮 A. 迪格魯特 Jacquelyn A. Degroot (4)肯尼斯 W. 安德森 Kenneth W. Anderson
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國德州傑克森湖班悠道308號 308 Banyon Drive, Lake Jackson, Texas 77566, USA (2)美國德州傑克森湖威基武德路110號 110 Wedgewood, Lake Jackson, Texas 77566, USA (3)美國德州傑克森湖·汀伯奎克道349號 349 Timbercreek Drive, Lake Jackson, Texas 77566, USA (4)美國德州傑克森湖·班雅巷54號 54 Banyan Court, Lake Jackson, Texas 77566, USA
	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司 The Dow Chemical Company
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·陶氏中心2030號 2030 Dow Center, Midland, Michigan 48674, USA
三、申請人	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思 Stephen, S. Grace

裝

訂

線

五、發明說明(4)

雖然存在上述之公開文獻，已知的乙烯共聚物組成物中，尚無展現高、平衡的韌度，良好的可加工性與良好的光學性質者。有鑑於此，仍需要改良之乙烯共聚物組成物，特別在於吹製薄膜之應用中。亦需要一種方法，以製備具有所需性質平衡之乙烯共聚物組成物。亦需要製備改良乙烯共聚物組成物之一種方法，其中該方法係以多重反應器進行聚合作用，及該方法之特徵為其增進的彈性，使能經濟地生產具廣泛圍產物分子量或密度(或其組合)之產物。自下列之詳細敘述，將明瞭本發明該等與其他目的。

發現一種多重組成成份之乙烯共聚物組成物，其特徵為相當窄之分子量分布，與就其短鏈分支分布或成份分率結晶度而言之最佳化組成分布。本發明就廣範圍而言，係一種聚合物組成物，其包括與至少一種不飽和共單體共聚之乙烯，其中該組成物之特徵為：

- a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，
- b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，
- c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945克/立方公分，
- d) 具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個第一黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一個第二黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 M_{v1}/M_{v2} 小之範圍介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

五、發明說明 (10)

骨架相同之共單體分布，及長鏈分支之長度可長至與其所附著之聚合物骨架長度相同。實質直鏈乙烯聚合物之聚合物骨架以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳，較佳以0.01長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳，更佳以0.05長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳取代。

長鏈分支在此界定為至少6個碳之鏈長，超出此範圍則無法以 ^{13}C 核磁共振光譜辨識鏈長。乙烯均聚物中長鏈分支之存在能以 ^{13}C 核磁共振(NMR)光譜測定，及以Randall(Rev. Macromol. Chem. Rhye, C29, 第2與3期，第285-297頁)所述之方法量化。

雖然傳統之 ^{13}C 核磁共振光譜無法測定超過6個碳原子以上之長鏈分支長度，尚有其他已知技術可測定乙烯聚合物，包括乙烯/1-辛烯共聚物，之長鏈分支之存在。該等方法中之二者為凝膠滲透層析法配備低角度雷射光散射偵測器(GPC-LALLS)，與凝膠滲透層析法配備差示黏度計偵測器(GPC-DV)。使用該等技術偵測長鏈分支，及其所根據之理論皆完整記錄於文獻中。見，例如Zimm, G. H.與Stickmayer, W. H.之J. Chem. Phys.，第17期，第1301頁(1949年)，及Rudin, A.之評估聚合物性質之現代方法，紐約John Wiley & Sons公司出版(1991年)，第103-112頁。

來自Dow化學公司之A. William DeGroot與P. Steve Chum於1994年10月4日於美國密蘇里州聖路易召開之分析化約與光譜學學會聯盟研討會中發表之數據顯示，GPC-DV係量化實質直鏈乙烯聚合物中長鏈分支存在之有效技

五、發明說明 (11)

術。更詳細地，DeGroot與Chum發現以濟莫-史塔克邁爾方程式測得實質直鏈乙烯均聚物中長鏈分支之量，與以 ^{13}C NMR測得之長鏈分支量具有良好之相關性。

更進一步，DeGroot與Chum發現辛烯之存在並不改變聚乙烯試樣在溶液中之流體力學體積，因此，藉由已知試樣中乙烯之莫耳百分比，而計算出歸因於1-辛烯短鏈分支之分子量的增加。DeGroot與Chum顯示GPC-DV可用以定量實質直鏈乙烯/辛烯共聚物中長鏈分支之量。

DeGroot與Chum亦顯示 $\text{Log}(I_2, \text{ 熔化指數})$ 作為以GPC-DV所測定 $\text{Log}(\text{GPC重量平均分子量})$ 之函數之圖，其說明實質直鏈乙烯聚合物之長鏈分支方面(但非長鏈分支之程度)，可與高壓高度分支低密度聚乙烯(LDPE)相比，但與使用如鈦錯合物之濟格勒類型催化劑與如鈐與鈳錯合物之一般均質催化劑所產生之乙烯聚合物顯然不同。

就實質直鏈乙烯聚合物而言，長鏈分支長於因於聚合物骨架中納入 α -烯烴所產生之短鏈分支。本發明所用實質直鏈乙烯聚合物中存有長鏈分支之實驗效應，表現於改良之流變性質，其在此以氣相擠出流變法(GER)之結果或熔化流動 I_{10}/I_2 之增加而量化與表達(或其組合)。

用於本發明之實質直鏈乙烯聚合物(均聚物以及共聚物)，即使具有相當窄之分子量分布，令人意外地具有極佳之可加工性。實質直鏈乙烯聚合物之分子量分布 M_w/M_n ，以下列方程式界定：

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

五、發明說明（¹²）

更令人意外地，實質直鏈烯烴聚合物之熔化流動比例（ I_{10}/I_2 ）之變化，實質上與聚分散指數（即分子量分布（ M_w/M_n ））無關。此與傳統非均相分支直鏈聚乙烯樹脂相反，其流變性質使得當聚分散指數增加時， I_{10}/I_2 數值亦增加。同時，就用於本發明組成物中實質直鏈乙烯聚合物而言， I_{10}/I_2 係指長鏈分支之程度，即 I_{10}/I_2 比例越高則聚合物中之長鏈分支越多。

“流變處理指數”(PI)係以氣相擠出流變儀(GER)所測得之聚合物表觀黏度(以千泊為單位)。氣相擠出流變儀述於M. Shida, R. N. Shroff與L. V. Cancio之聚合物工程科學第17期第11號第770頁(1977年)，及於John Dealy所著由Van Nostrand Reinhold公司所出版之“用於熔化塑膠之流變儀”第97-99頁。所有GER之實驗皆在190°C之溫度，5250至500 psig之氮氣壓力，使用0.0296英吋直徑、20:1 L/D鑄模，以180°之進入角度進行。就此述之實質直鏈乙烯聚合物而言，PI為在表觀切變應力 2.15×10^6 達因/平方公分下，以GER測得之物質表觀黏度(以千泊為單位)。述於此之實質直鏈乙烯聚合物之PI較佳介於0.01千泊至50千泊之範圍，較佳為15千泊或更少。述於此之實質直鏈乙烯聚合物之PI，較佳等於或小於比較直鏈乙烯聚合物PI之70%，比較直鏈乙烯聚合物不含長鏈分支但具有大約相同的 I_2 與 M_w/M_n 。

使用表觀切變應力相對於表觀切變速率之圖，以確定熔化破碎現象。依據Ramamurthy於Journal of Rheology第

四、中文發明摘要(發明之名稱： 乙烯共聚物組成物，其製造方法以及)
由其所製成之物品

本發明係有關一種乙烯共聚物組成物，其特徵為窄分子量分布(MWD)與最佳化的組成均一性，以及有關製造該組成物之一種方法與由該組成物所製造之物品。新的組成物之特徵在於具有至少二種聚合物組成成份，第一組成成份具有一個ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰1}}$ 與一個黏度平均分子量 M_{v1} ，第二組成成份具有一個ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰2}}$ 與一個黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 $T_{\text{尖峰1}}$ 與 $T_{\text{尖峰2}}$ 間之溫度差異隨著組成物密度之增加而減少，而 M_{v1}/M_{v2} 小於或等於1.2。新的組成物進一步之特徵在於 M_w/M_n 小於或等於3.3，如凝膠滲透層析法所測定者， I_{10}/I_2 大於6.6，及組成物密度小於0.945克/立方公分。新的組成物展現高、平衡的韌度性質，良好的可加工性及以改良程度令人意外之光學性質，及特別適用於如層壓薄膜垃圾桶襯裏與重負載裝運袋，尤其是吹製薄膜之應用。

英文發明摘要(發明之名稱：

Ethylene Interpolymer Composition,
Process for Making the Same and Using)
the Same to Manufacture Fabricated
Articles

The present invention pertains to an ethylene interpolymer composition characterized as having a narrow molecular weight distribution (MWD) and optimized compositional uniformity, a process for making such a composition and a fabricated article made from such composition. The novel composition is characterized as having at least two polymer components, the first component having an ATREF peak temperature, T_{peak1} and a viscosity average molecular weight, M_{v1} , and the second component having an ATREF peak temperature, T_{peak2} , and a viscosity average molecular, M_{v2} , wherein the temperature differential between T_{peak2} and T_{peak1} decreases with increased composition density and M_{v1}/M_{v2} is less than or equal to 1.2. The novel composition is further characterized as having a M_w/M_n of less than or equal to 3.3 as determined by gel permeation chromatography, an $I_{10}/I_2 > 6.6$, and a composition density less than 0.945 gram/cubic centimeter. The novel composition exhibits high, balanced toughness properties, good processibility and surprisingly improved optical properties and is particularly well-suited for use in applications such as lamination films trash can liners and heavy duty shipping bags, especially as a blown film.

所聖
校島
正事
章務

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第87115610號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年05月

1. 一種乙烯聚合物組成物，其包含與一或多種不飽和共單體共聚之乙烯，其中該組成物之特徵在於其具有：

a) 以凝膠滲透層析法(GPC)所測定， M_w/M_n 少於或等於3.3，

b) 如依ASTM D-1238，條件190 °C/2.16公斤與條件190 °C/10公斤所測定， I_{10}/I_2 大於6.6，

c) 如以ASTM D-792所測定，組成物密度小於0.945克/立方公分，

d) 具有二或多種聚合物組成成份，該第一聚合物組成成份具有一個第一黏度平均分子量 M_{v1} ，該第二聚合物組成成份具有一個第二黏度平均分子量 M_{v2} ，其中 M_{v1}/M_{v2} 範圍介於0.6至1.2，如ATREF-DV所測定，

e) 其中以分析溫度上升洗提級分(ATREF)測定之第一聚合物組成成份係具有一第一ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}1}$ ，而該第二聚合物組成成份具有一第二ATREF尖峰溫度 $T_{\text{尖峰}2}$ ，其中 $T_{\text{尖峰}1}$ 與 $T_{\text{尖峰}2}$ 間之溫度差異 ΔT 係等於或小於方程式之結果：

$$\Delta T = [5650.842 \times \rho^2] - [11334.5 \times \rho] + 5667.93$$

其中 ΔT 為攝氏度數， ρ 為以克/立方公分為單位之組成物密度。

2. 一種用於製備如申請專利範圍第1項之乙烯聚合物組成物的方法，其中該方法包括連續運作二或多個聚合作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線