

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96149595

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

※申請日期：96.12.21

※IPC 分類：C08F 10/02 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多模式聚乙烯組合物，混合催化劑及製備組合物之方法 C08F 4/46 (2006.01)

MULTIMODAL POLYETHYLENE COMPOSITION, MIXED
CATALYST AND PROCESS FOR PREPARING THE COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴賽爾聚烯烴公司

BASELL POLYOLEFINE GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 史蒂芬 席勒特

SEELERT, STEFAN

2. 凡賽斯卡 紀梵勒妮

GIOVANNINI, FRANCESCA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國魏塞靈市布魯勒街60號

BRUEHLER STRASSE 60, 50389 WESSELING, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 珍妮佛 齊珀柯
KIPKE, JENNIFER
2. 夏蘭 米漢
MIHAN, SHAHRAM
3. 雷納 卡瑞爾
KARER, RAINER
4. 哈洛德 史密茲
SCHMITZ, HARALD

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2006年12月22日；06026752.3

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎的多模式聚乙烯組合物，係關於用於製備該組合物之方法及混合催化劑系統。更特定言之，本發明之多模式聚乙烯組合物包含至少三個具有不同分子量或共聚單體含量之乙烯聚合物部分。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，除非另有說明，否則表述"分子量"係用以表示重量平均莫耳質量 M_w 。

本發明亦係關於包含此多模式聚乙烯組合物之膜。本發明之多模式聚乙烯組合物的一例示性較佳應用為聚乙烯膜應用，更特定為高密度聚乙烯(HDPE)膜應用。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，表述"高密度膜"係用以表示具有 0.940 g/cm^3 以上密度之膜。

為達成本發明說明書及以下申請專利範圍之目的，除非另有說明，否則所有表示量、數量、百分比等之數字應理解為在所有情況下皆由術語"約"修飾。又，所有範圍包括所揭示之最大點與最小點的任何組合且包括其中之任何中間範圍，其可能或可能不特定列舉於本文中。

儘管本發明之多模式聚乙烯組合物的一較佳應用為膜應用，但該組合物亦適於製備纖維、模製品，諸如藉由吹製成形、射出成形或壓縮成形製造之物件，及管。

【先前技術】

已知多模式聚乙烯組合物，其特性基本上視構成該等組

合物之乙烯聚合物部分的性質而定，且視製備聚乙烯組合物之方式而定，且尤其視用以製備聚乙烯組合物之方法的種類而定。在用以進行該方法之不同步驟中，在(共)聚合步驟中所選之催化劑系統起到關鍵性作用，進行該(等)(共)聚合步驟以由單體起始，亦即由乙烯及視情況一種其他共聚單體或多種其他共聚單體起始獲得聚乙烯組合物。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，除非另作說明，否則術語"聚合物"係用以表示均聚物(亦即包含衍生自相同種類單體之重複單體單元的聚合物)，及共聚物(亦即包含衍生自至少兩個不同種類單體之重複單體單元)兩者，在後一情況下，將視所存在之不同種類單體之數目而定稱為二元共聚物、三元共聚物等。

類似地，除非另有說明，否則在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，術語"聚乙烯"係用以表示乙烯均聚物及乙烯與至少一其他共聚單體之共聚物兩者。

類似地，除非另有說明，否則術語"聚合"係用以表示均聚合(亦即衍生自相同種類單體之重複單體單元聚合)及共聚合(亦即至少兩個不同種類單體聚合)兩者。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，術語"乙烯均聚物"係用以表示包含重複乙烯單體單元之聚合物，可能的不同種類共聚單體係以低於或等於0.3 mol%之量存在。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，術語"乙

烯共聚物"係用以表示包含重複乙烯單體單元及至少一種其他不同種類之共聚單體之聚合物，該至少一種不同種類之共聚單體係以高於0.3 mol%之量存在。

一般增加聚乙烯之分子量藉此增強其機械特性，該等機械特性諸如拉伸強度、極限伸長率、衝擊強度、抗穿刺性及韌性。此等特性在大量應用中(例如在膜應用中)係重要的。

然而，增加聚乙烯之分子量通常降低其可加工性。

舉例而言，已知包含具有相對較高分子量之第一聚乙烯部分及具有相對較低分子量之第二聚乙烯部分的雙模式聚乙烯組合物，其中可大體上保留歸因於相對較高分子量聚乙烯部分之所需特徵，同時改良組合物之可加工性。已知製造此等組合物之各種替代性方法，其包括後反應器或熔融摻混、多級反應器之使用，其中在各反應器中可製造不同平均分子量之組分，以及在單一反應器中藉由使用能產生此組合物之催化劑之催化作用。

在關於雙模式聚乙烯組合物之先前技術文獻中，例如WO2004/101674揭示適用於製備膜之多模式聚乙烯組合物，其係藉由使用齊格勒-納他(Ziegler-Natta)型催化劑在串聯配置之兩個流化氣相反應器中製得。

WO99/51649揭示自高密度聚乙烯組合物吹製之聚合物膜，該等組合物係藉由使用齊格勒-納他型催化劑以包含漿料與氣相反應器或串聯配置之氣相反應器之組合的多反應器方法製得。

例如 WO97/02294 揭示在一單一反應器中以催化方式製得之具有雙模式分子量分布的聚乙烯樹脂。該樹脂包含在單一反應器中由催化劑就地形成之高分子量部分及低分子量部分。由茂金屬過渡金屬催化劑組分產生相對較低分子量部分，而由非茂金屬過渡金屬催化劑組分產生相對較高分子量部分。

文獻 WO2005/103100 揭示具有 6 至 100 之聚合度分布性 M_w/M_n 、0.89 至 0.97 g/cm³ 之密度、5000 g/mol 至 700000 g/mol 之重量平均莫耳質量 M_w 、0.01 至 20 個分枝鏈/1000 個碳原子及至少 0.5 個乙烯基/1000 個碳原子的聚乙烯，其中 5-50 重量%之具有最低莫耳質量之聚乙烯具有小於 10 個分枝鏈/1000 個碳原子之分枝度且 5-50 重量%之具有最高莫耳質量之聚乙烯具有大於 2 個分枝鏈/1000 個碳原子之分枝度。WO2005/103100 所揭示之適合於製備纖維、模製品、管、膜或聚合物混合物之聚乙烯具有雙模式短鏈分枝分布且係於一單一反應器中在包含兩種不同聚合催化劑之混合催化劑系統存在下製備，該兩種不同聚合催化劑亦即基於元素週期表第 4-6 族金屬之單環戊二烯基錯合物(其環戊二烯基係經不帶電供體或鈐茂取代)之第一催化劑，及基於具有三牙配位體之鐵組分之第二催化劑。提供聚乙烯之特定實例，其係由上述類型之兩種催化劑的混合物製備，例如由二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐與二氯化 2,6-雙[1-(2,4-二氯-6-甲基苯亞胺基)乙基]吡啶鐵(II)之混合物，或二氯化[1-(8-喹啉基)茛基]鉻(III)與二氯化 2,6-雙[1-(2,4-二

氯-6-甲基苯亞胺基)乙基]吡啶鐵(II)之混合物製備。

亦已知在單一反應器中以催化方式製得之具有雙模式分子量分布之聚乙烯，其中相對較低分子量部分及相對較高分子量部分兩者均係由茂金屬催化劑產生。

然而，先前技術之多模式聚乙烯組合物所具有之分子量分布並非充分地可以靈活方式調節以便將整個範圍產物涵蓋至需要聚乙烯組合物之製備中。

為確保可較靈活地根據待製造物件之特性來調節分子量分布，已開發出具有三模式分子量分布之聚乙烯，其包含具有第一分子量之第一乙烯聚合物部分、具有高於該第一分子量之第二分子量的第二乙烯聚合物部分，及具有高於該第一分子量之第三分子量的第三乙烯聚合物部分。

因此，例如 Fujita 等人揭示藉由使用帶有兩個苯氧基亞胺配位體之鋯錯合物來製備具有單模式、雙模式或三模式莫耳質量分布之聚乙烯(Macromolecules 36(3)，第 523-525 頁，2003)。此等錯合物具有歸因於配位體配位模式之不同異構體，其可產生多種活性物質。然而，Fujita 等人揭示之三模式聚乙烯的莫耳質量分布依賴於錯合物所具有之不同異構體的活性，且因此不能以靈活方式調節。

另一方面，更特定關於膜領域，申請者注意到由已知多模式聚乙烯組合物製成之先前技術膜(與製備此等組合物之方式無關)由於存在凝膠或不平衡結晶取向而並不具有充分的水蒸氣不可滲透性，且因此並不適於滿足膜市場及工業之最嚴格要求。

事實上，尤其在食品工業中感知到，存在對保持一些對水蒸氣具有良好防護之產品之需要。藉助於說明性實例，穀類食品及薄脆餅乾為應儘可能長時間地防止與水分接觸以便亦在長儲存時間週期內保持鬆脆之產品。因此，以膜包裝來包裝具有類似要求之產品，為滿足上述需要，該膜包裝應充當對水蒸氣之有效障壁，或換言之，其應具有有限的水蒸氣穿透率(WVTR)。

【發明內容】

鑒於上文，申請者已感知到提供多模式聚乙烯組合物之需要，該多模式聚乙烯組合物具有能夠根據組合物之最終應用而以靈活方式加以調節之預定分子分布，以便製備寬範圍之產品，諸如膜、纖維、模製品，諸如吹製成形物件、射出成形物件或壓縮成形物件，及管。

此等多模式聚乙烯組合物應較佳藉由使用單一反應器來製備。

此外，申請者已感知到提供具有獲改良之水蒸氣不可滲透性之聚乙烯而不削弱其機械特性及可加工性的需要。

換言之，申請者已感知到提供可易於根據最終應用特製之多模式聚乙烯組合物的一般需要，同時，特定關於膜領域，申請者已感知到提供聚乙烯組合物以及其製備方法及包含此聚乙烯組合物之膜的需要，與先前技術形成鮮明對照，該組合物充當有效水蒸氣障壁，同時保持或改良落錘衝擊性、抗撕裂擴大性及氣泡穩定性。

因此，本發明之第一目標為提供包含至少三個具有不同

分子量之聚合物部分、分子量分布可以靈活方式加以調節的多模式聚乙烯組合物。

本發明之第二目標為提供具有合適可加工性(尤其在氣泡穩定性方面)而同時在水蒸氣障壁特性與機械特性(尤其在落錘衝擊性與抗撕裂擴大性方面)兩者之間達成改良之平衡的聚乙烯組合物。如上文所討論，此目標為尤其在膜應用中所感知到之問題。

本發明之另一目標為提供允許在單一反應器中製備多模式組合物之混合催化劑系統。

令人驚訝地，申請者已發現藉由提供包含至少三個具有預定不同分子量及預定不同共聚單體含量之乙烯聚合物部分的聚乙烯組合物有可能達成上述第一目標，其中該等乙烯聚合物部分中之兩者係藉由使用較佳為非單一位點類型之各別催化劑製備，且該等乙烯聚合物部分中之一者係藉由使用為單一位點類型之催化劑製備。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，表述"單一位點催化劑"係用以表示包含配位金屬錯合物之催化劑，該配位金屬錯合物能夠聚合烯烴單體，較佳乙烯且視情況至少一種共聚單體，較佳 α 烯烴，以便獲得具有窄分子量分布之聚烯烴，各別為聚乙烯。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，當聚烯烴具有低於或等於5、較佳在1.5至5範圍內之聚合度分布性時，聚烯烴具有窄分子量分布。

藉助於說明性實例，茂金屬催化劑為單一位點催化劑。

單一位點催化劑可包含(例如)選自茂金屬(包括視情況經環狀化合物取代之環戊二烯基衍生物)、苯氧基亞胺衍生物以及具有2或3個配位氮原子之中性或帶電雙牙或三牙氮配位體之群的化合物。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，表述"茂金屬催化劑"係用以表示包含至少一種環戊二烯基過渡金屬錯合物之催化劑，且一般為具有下式之化合物：



其中Cp為經取代或未經取代之環戊二烯基環或其衍生物，M為過渡金屬，較佳為第4族、第5族或第6族金屬，R為具有一至二十個碳原子之烴基或烴氧基(hydrocarboxy)，且X為鹵素。大體而言，本文中所提及之茂金屬型催化劑化合物包括半夾心化合物及全夾心化合物，該等夾心化合物具有與至少一個金屬原子鍵結之一或多個龐大配位體。一般將典型茂金屬型化合物描述為含有與至少一個金屬原子鍵結之一或多個龐大配位體及一或多個脫離基。出於本說明書及隨附申請專利範圍之目的，術語“脫離基”為可自龐大配位體茂金屬型催化劑化合物除去以形成能夠聚合一或多種烯烴之茂金屬型催化劑陽離子之任何配位體。

龐大配位體一般係以一或多個開放或稠合環或環系統或其組合表示。此等環或環系統通常包含選自第13族至第16族原子之原子，該等原子較佳係選自由碳、氮、氧、矽、硫、磷、硼及鋁或其組合組成之群。環或環系統最佳包含碳原子，諸如(但不限於)彼等環戊二烯基配位體或環戊二

烯基型配位體結構或其他類似官能配位體結構，諸如戊二烯、環辛四烯二基或鹽亞胺配位體。金屬原子較佳係選自元素週期表之第3族至第16族及鑼系元素或鈷系元素。該金屬較佳為來自第4族至第12族，更佳第4族、第5族及第6族之過渡金屬且該金屬最佳係來自第4族。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，表述"非單一位點催化劑"係用以表示產生具有高於5之聚合度分布性的聚烯烴之催化劑。藉助於說明性實例，可將包括至少一個配位體的非茂金屬型過渡金屬配位化合物、齊格勒-納他催化劑及菲利浦斯(Phillips)催化劑視為非單一位點催化劑之實例。如吾人所已知，齊格勒-納他催化劑一般係由基本金屬烷化物或鹵化物與過渡金屬鹽之錯合物組成，而菲利浦斯催化劑一般為基於氧化鉻之催化劑。

因此，根據本發明之第一態樣，本發明係關於如隨附請求項1中所定義之包含至少三個具有不同分子量及預定共聚單體含量之乙烯聚合物部分的聚乙烯組合物。

更特定言之，根據本發明之第一態樣，本發明係關於聚乙烯組合物，其包含：

a)至少一個第一乙烯聚合物部分，其具有：

a1)第一分子量，

a2)低於或等於0.3 mol%之第一共聚單體含量，及

a3)包含於0.950 g/cm³與0.986 g/cm³之間的第一密度；

b)至少一個第二乙烯聚合物部分，其具有：

b1)高於該第一分子量之第二分子量，

b2)高於0.3 mol%之第二共聚單體含量，及

b3)包含於0.880 g/cm³與0.960 g/cm³之間的第二密度；

c)至少一個第三乙烯聚合物部分，其具有：

c1)高於該第一分子量之第三分子量，

c2)低於或等於0.3 mol%之第三共聚單體含量，及

c3)包含於0.940 g/cm³與0.975 g/cm³之間的第三密度；

第一、第二及第三共聚單體含量之該mol%中之每一者係以組合物之總共聚單體含量計，其中該至少一個第一乙烯聚合物部分及該至少一個第三乙烯聚合物部分係分別藉由使用較佳為非單一位點類型之第一催化劑及較佳為非單一位點類型之第三催化劑製備，且該至少一個第二乙烯聚合物部分係藉由使用為單一位點類型之第二催化劑製備。

換言之，上述至少三個乙烯聚合物部分中之至少兩部分包含兩種各別乙烯均聚物，其各自具有低於或等於0.3 mol%，較佳低於或等於0.2 mol%，更佳不高於0.1 mol%，甚至更佳不高於0.05 mol%之共聚單體含量，及不同分子量，而上述至少三個乙烯聚合物部分中之一部分包含乙烯共聚物，其具有高於0.3 mol%，較佳0.3%以上至10 mol%，更佳0.3 mol%以上至10 mol%，甚至更佳0.4 mol%以上至6 mol%，甚至更佳0.5 mol%至3 mol%，甚至更佳0.5 mol%至2 mol%之共聚單體含量，及高於具有最低分子量之均聚物分子量的分子量。

換言之，本發明之聚乙烯組合物包含：

-上述至少三個乙烯聚合物部分中之至少兩部分，其包括

兩種各自較佳具有相對較寬之分子量分布的各別乙烯均聚物，該至少兩種乙烯均聚物較佳具有分別2至10及大於8之兩個各別較佳聚合度分布性值，且在下文中描述更佳值，及-上述至少三個乙烯聚合物部分中之至少一部分，其包括具有相對較窄之分子量分布之乙烯共聚物，該至少一種乙烯共聚物較佳具有低於或等於5，更佳1.5至5之較佳聚合度分布性值，且如下描述更佳值。

由於上述特徵組合，因此本發明之多模式聚乙烯組合物可有利地用以製造用於大量不同最終應用之聚乙烯物件，諸如膜、纖維、模製品，例如吹製成形物件、射出成形物件、壓縮成形物件，及管。

更特定言之，本發明之多模式聚乙烯組合物可有利地藉由調節分子量分布及共聚單體分布而特製為所需最終應用，分子量分布及共聚單體分布又可以簡單方式加以調節，藉助於說明性實例，藉由將均為乙烯均聚物之第一乙烯聚合物部分及第三乙烯聚合物部分的分子量分布設定在各別預定分布及藉由調節為乙烯共聚物之第二乙烯聚合物部分的分子量來調節。

此外，關於包含本發明之多模式聚乙烯組合物的膜，在水蒸氣障壁特性與機械特性之間有利地達成改良之平衡。不受特定理論約束，認為此優勢係由於本發明之組合物含有足量以發揮對水蒸氣之有效障壁作用之方式在整個聚合物中定向之微晶而達成。

本發明之多模式聚乙烯組合物具有有利的水蒸氣障壁特

性。大體而言，本發明之聚乙烯組合物允許製備具有低於 $4 \text{ g/m}^2 \text{ d}$ 之水蒸氣穿透率(WVTR)的膜。

在本發明說明書中及在以下申請專利範圍中，已根據標準 DIN 53122，T.2 在 38°C 之溫度及 90% 之相對濕度(RH)下對 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 膜量測 WVTR。

一方面，由於本發明之聚乙烯組合物包括至少三個具有不同共聚單體含量或分子量之乙烯聚合物部分，且更特定言之由於該聚乙烯組合物為至少三模式聚乙烯組合物且具有預定分子量分布，因此本發明之組合物可具有寬分子分布，其有利地允許改良組合物之可加工性，其又有利地允許使用極低工作溫度，例如在 180°C - 250°C 範圍內之工作溫度。

另一方面，由於該聚乙烯組合物具有預定共聚單體分布，且詳言之由於不存在共聚單體或，在最大程度上由於共聚單體在組合物之上述至少一個第一乙烯部分及上述至少一個第三乙烯部分中之含量極其有限，如上所述之含量不高於 0.3 mol%，較佳低於 0.2 mol%，更佳低於 0.1 mol% 且甚至更佳低於 0.05 mol%，且由於在組合物之第二乙烯部分中存在較高共聚單體含量，亦即高於 0.3 mol%，因此組合物之機械特性，且尤其由此製備之膜產品的落錘衝擊性及抗撕裂擴大性以及抗穿刺性及拉伸強度及撕裂強度得以有利地改良。

本發明之多模式聚乙烯組合物包括至少三個乙烯聚合物部分，較佳具有如請求項 1 中規定之不同共聚單體含量且

在任何情況下甚至當第一部分之共聚單體含量與第三部分之共聚單體含量大體上相同時仍具有不同分子量的三個乙烯聚合物部分。

根據本發明之一較佳實施例，至少一個第二乙烯聚合物部分之第二分子量較佳高於至少一個第三乙烯聚合物部分之第三分子量。

併入組合物中之共聚單體係大體上併入第二乙烯聚合物部分中，該第二乙烯聚合物部分具有高於上述第一分子量且較佳高於上述第三分子量之分子量。

以此方式，進一步增進組合物之機械特性改良。

根據本發明之一替代性實施例，至少一個第二乙烯聚合物部分之第二分子量較佳低於至少一個第三乙烯聚合物部分之第三分子量。

換言之，上述至少三個乙烯聚合物部分為一系列相繼不同的乙烯聚合物部分，其較佳具有(由不含有共聚單體或具有最低共聚單體含量之最低分子量部分起始)漸增之分子量，共聚單體較佳大體上集中在中間分子量部分或最高分子量部分中。

根據一較佳實施例，多模式聚乙烯組合物包含三個以上乙烯聚合物部分，例如四個乙烯聚合物部分。

共聚單體大體上僅併入相對較高分子量乙烯聚合物部分中之共聚單體分布相對於相對較低分子量部分具有相對較高共聚單體含量的共聚單體分布大體上為"相反"的且反之亦然，如可例如藉由對於各乙烯聚合物部分使用習知非單

一位點催化劑(諸如齊格勒-納他催化劑)獲得，而所有乙烯聚合物部分均係使用例如茂金屬催化劑之單一位點催化劑產生之多模式乙烯聚合物具有大體上均勻之共聚單體分布。

較佳共聚單體分布較佳為相對較高量之共聚單體併入相對較高分子量部分中。亦即， M_w 大於或等於共聚物之平均 M_w 的乙烯聚合物部分具有比 M_w 小於平均 M_w 之聚合物部分高之重量平均量之共聚單體。

多模式聚乙烯組合物較佳具有50 000 g/mol至650 000 g/mol，較佳50 000 g/mol至600 000 g/mol，較佳50 000 g/mol至500 000 g/mol，更佳100 000 g/mol至350 000 g/mol且甚至更佳140 000 g/mol至350 000 g/mol之重量平均莫耳質量 M_w 。

多模式聚乙烯組合物較佳具有小於1 Mio. g/mol，更佳在250 000 g/mol至700 000 g/mol，且甚至更佳300 000 g/mol至500 000 g/mol之範圍內之 z 平均分子量 M_z 。此處使用之 z 平均莫耳質量 M_z 之定義符合*High Polymers*第20卷，Raff und Doak，Interscience Publishers，John Wiley & Sons，1965，S. 443中所提供之定義。

根據本發明之一尤其較佳實施例，多模式聚乙烯組合物具有7至50，較佳在8與30之間，且更佳在10與25之間，且甚至更佳在12與18之間的聚合度分布性 M_w/M_n 。

根據本發明之一尤其較佳實施例，多模式聚乙烯組合物具有50 000 g/mol至500 000 g/mol，更佳100 000 g/mol至

300 000 g/mol，且甚至更佳120 000 g/mol至250 000 g/mol之重量平均莫耳質量 M_w 。

根據本發明之一尤其較佳實施例，多模式聚乙烯組合物具有小於1 Mio. g/mol，較佳小於800 000 g/mol，更佳小於700 000 g/mol，且甚至更佳在500 000 g/mol與700 000 g/mol之間的z平均分子量 M_z 。

多模式聚乙烯組合物更佳具有分別在上述較佳範圍內之聚合度分布性 M_w/M_n 、重量平均莫耳質量 M_w 及z平均分子量 M_z ，此較佳特徵組合有利地允許提供具有獲改良及平衡之可加工性及機械特性的聚乙烯組合物。

可藉由使用分餾技術，諸如凝膠滲透層析術-差分黏度測定術及溫度上升溶離分餾-差分黏度測定術來測定組合物之莫耳質量分布。在本發明申請案中，已使用基於凝膠滲透層析術-差分黏度測定術之技術。

上述第一乙烯聚合物部分較佳為具有不高於0.3 mol%，較佳低於0.2 mol%，更佳低於0.1 mol%，且甚至更佳低於0.05 mol%之共聚單體含量的乙烯均聚物。

上述至少第二乙烯聚合物部分之共聚物包括大於0.3 mol%，較佳0.3%以上至10 mol%，更佳0.3 mol%以上至10 mol%，甚至更佳0.3 mol%以上至6 mol%，甚至更佳0.3 mol%至3 mol%，甚至更佳0.3 mol%至2 mol%，甚至更佳0.3 mol%至1 mol%，及高於具有最低分子量之均聚物之分子量的分子量，共聚單體較佳係選自下文所定義之群。

上述第三乙烯聚合物部分較佳為具有不高於0.3 mol%，

較佳低於0.2 mol%，更佳低於0.1 mol%，且甚至更佳低於0.05 mol%之共聚單體含量的乙烯均聚物。

組合物較佳包含0.3 mol%至11 mol%，較佳0.3 mol%以上至6 mol%，甚至更佳0.3 mol%至3 mol%，甚至更佳0.3 mol%至2 mol%，甚至更佳0.3 mol%至1 mol%之總共聚單體含量。

根據一較佳實施例，含有高於0.3 mol%共聚單體之部分的每一者較佳包含至少一種共聚單體，更佳選自1-烯烴之共聚單體。

或者，含有共聚單體之部分較佳包含不同共聚單體類型，更佳選自1-烯烴之不同共聚單體類型。

併入乙烯共聚物部分中之共聚單體較佳包括至少一種具有式 $R^1CH=CH_2$ 之1-烯烴，其中 R^1 為氫或具有1至12個碳原子之烷基，且更佳其中 R^1 為具有1至10個碳原子之烷基。

在上述乙烯共聚物部分中，除乙烯之外，有可能使用具有3至12個，較佳3至10個碳原子之任何1-烯烴，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯及其組合。更特定言之，乙烯共聚物較佳包含呈共聚合形式之具有4至8個碳原子之1-烯烴，例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基戊烯或1-辛烯，作為共聚單體單元。尤其較佳為選自由1-丁烯、1-己烯及1-辛烯組成之群的1-烯烴。

上述共聚單體可以個別形式或以與彼此之混合物形式存在。

本發明之組合物可具有三個或三個以上聚合物部分。若(如在下文中關於一較佳實施例更充分說明)組合物包含三個具有不同分子量之乙烯聚合物部分，則將該組合物稱為三模式組合物。在本發明之較佳三模式組合物中，不同乙烯共聚物部分較佳亦具有不同共聚單體含量。

當組合物為三模式組合物時，第一乙烯聚合物部分之重量平均莫耳質量 M_w 較佳包含於 1 000 g/mol 與 100 000 g/mol，更佳 10 000 g/mol 與 100 000 g/mol 之間，甚至更佳在 20 000 g/mol 與 80 000 g/mol 之間，且尤其在 30 000 g/mol 與 70 000 g/mol 之間，而第二乙烯聚合物部分之重量平均莫耳質量 M_w 較佳包含於 10 000 g/mol 與 1 000 000 g/mol 之間，更佳於 100 000 g/mol 與 800 000 g/mol 之間，甚至更佳在 200 000 g/mol 與 500 000 g/mol 之間，且尤其在 300 000 g/mol 與 400 000 g/mol 之間，且第三乙烯聚合物部分之重量平均莫耳質量 M_w 較佳包含於 10 000 g/mol 與 1 000 000 g/mol，更佳於 100 000 g/mol 與 800 000 g/mol 之間，甚至更佳在 200 000 g/mol 與 500 000 g/mol 之間，且尤其在 300 000 g/mol 與 400 000 g/mol 之間。

第二乙烯聚合物部分之分子量及第三乙烯聚合物部分之分子量較佳在此等較佳值範圍內，第二乙烯聚合物部分之分子量較佳高於第三乙烯聚合物部分之分子量。

或者，第二乙烯聚合物部分之分子量較佳低於第三乙烯聚合物部分之分子量。在此替代性情況下，第三乙烯聚合物部分之重量平均莫耳質量 M_w 較佳包含於 10 000 g/mol 與

1 000 000 g/mol，更佳於100 000 g/mol與800 000 g/mol之間，甚至更佳在300 000 g/mol與600 000 g/mol之間，且尤其在380 000 g/mol與460 000 g/mol之間。

三模式組合物較佳包含5重量%至65重量%之該第一乙烯聚合物部分、15重量%至50重量%之該第二乙烯聚合物部分及5重量%至65重量%之該第三乙烯聚合物部分。三模式聚乙烯組合物更佳包含20重量%至40重量%之該第一乙烯聚合物部分，20重量%至40重量%之該第二聚合物乙烯部分及20重量%至40重量%之該第三聚合物乙烯部分。三模式聚乙烯組合物甚至更佳包含30重量%至40重量%之該第一乙烯聚合物部分，30重量%至40重量%之該第二乙烯部分及30重量%至40重量%之該第三乙烯聚合物部分。第一、第二及第三乙烯聚合物部分的該重量%中之每一者係以組合物之總重量計。

在此等較佳組成範圍內，有利地可能製備具有進一步改良之機械特性而同時易於加工之組合物，尤其膜組合物。

在三模式組合物之情況下，此較佳包含：第一乙烯聚合物部分，其具有在0.950-0.986 g/cm³範圍內，較佳在0.950-0.975 g/cm³範圍內，更佳在0.952-0.973 g/cm³範圍內，且甚至更佳在0.956-0.971 g/cm³範圍內之第一密度；第二乙烯聚合物部分，其具有在0.880-0.960 g/cm³範圍內，較佳在0.918-0.949 g/cm³範圍內，更佳在0.920-0.948 g/cm³範圍內，且甚至更佳在0.921-0.945 g/cm³範圍內之第二密度；及第三乙烯聚合物部分，其具有在0.940-0.975

g/cm^3 範圍內，較佳在 $0.945\text{-}0.975 \text{ g/cm}^3$ 範圍內，更佳在 $0.950\text{-}0.970 \text{ g/cm}^3$ 範圍內，且甚至更佳在 $0.955\text{-}0.965 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之第三密度；

根據一較佳實施例，與組合物之乙烯聚合物部分之數目無關，多模式組合物之密度為 0.910 g/cm^3 至 0.960 g/cm^3 。本發明之組合物的密度較佳在高密度範圍內，亦即在 0.920 g/cm^3 至 0.960 g/cm^3 ，更佳 0.930 g/cm^3 至 0.960 g/cm^3 ，更佳 0.940 g/cm^3 至 0.960 g/cm^3 ，且甚至更佳 0.944 g/cm^3 至 0.954 g/cm^3 範圍內。

第一乙烯聚合物部分之聚合度分布性 M_w/M_n 較佳包含於 2 與 10 之間，更佳於 4 與 9 之間，且甚至更佳於 6 與 8 之間，第二乙烯聚合物部分之聚合度分布性 M_w/M_n 較佳包含於 1.5 與 5 之間，更佳於 2 與 4.5 之間，且甚至更佳於 2.5 與 3.5 之間，而第三乙烯聚合物部分之聚合度分布性 M_w/M_n 較佳大於 8，較佳 8 以上至 30，更佳 10 至 25，且甚至更佳在 12 與 20 之間。

組合物之聚合度分布性 M_w/M_n 較佳包含於 7 與 50 之間，更佳於 8 與 30 之間，且更佳於 9 與 25 之間，且甚至更佳於 11 至 18 之間。

多模式聚乙烯組合物較佳具有低於 1.1 之 $\eta(\text{vis})/\eta(\text{GPC})$ ， $\eta(\text{vis})$ 為如根據 ISO 1628-1 及 ISO 1628-3 測定之固有黏度，且 $\eta(\text{GPC})$ 為在根據標準 DIN 55672 在 140°C 下使用 1,2,4-三氯苯進行之分子量分布標準測定中藉由凝膠滲透層析術 (GPC) 測定之黏度。

該組合物較佳具有一熔體流動速率MFR(190/21.6)，其包含於1 g/10 min與100 g/10 min之間，較佳於5 g/10 min與100 g/10 min之間，更佳於8 g/10 min與60 g/10 min之間，甚至更佳於7 g/10 min與15 g/10 min之間，根據一替代性較佳實施例，於20 g/10 min與30 g/10 min之間，且根據一另外替代性較佳實施例，於30 g/10 min與50 g/10 min之間，較佳於32 kg/10 min與48 kg/10 min之間，更佳於33 kg/10 min與45 kg/10 min之間，且甚至更佳於34 kg/10 min與40 kg/10 min之間。

在本說明書中及在以下申請專利範圍中，熔體流動速率MFR(190/21.6)為如根據標準ISO 1133，條件G(對應於在190°C溫度下及在21.6 kg重量下進行之量測)測定之熔體流動速率，亦稱為“高負荷熔體流動速率”。

較佳地，第一及第三乙烯聚合物部分中之每一者包含至少0.8個乙烯基/1000個碳原子，更佳0.8至5個乙烯基/1000個碳原子。甚至更佳地，第一乙烯聚合物部分包含2至5個乙烯基/1000個碳原子，而第三乙烯聚合物部分包含0.5至1.5個乙烯基/1000個碳原子。

聚乙烯組合物較佳包含至少0.3個乙烯基/1000個碳原子，更佳至少0.4個乙烯基/1000個碳原子，甚至更佳0.4至2個乙烯基/1000個碳原子。

藉助於IR，ASTM D 6248-98測定每1000個碳原子之乙烯基含量。

上述用以製備多模式聚乙烯之至少一個第二乙烯聚合物

部分的單一位點類型之催化劑較佳為茂金屬。

更佳地，在本發明之多模式聚乙烯組合物中，由均聚物組成之乙烯聚合物部分較佳藉助於非單一位點催化劑(較佳為非茂金屬型)製備，而由共聚物組成之聚合物部分較佳藉助於各別單一位點催化劑(較佳為茂金屬型)製備。

根據本發明之一較佳實施例，混合型催化劑系統可用以製備本發明之組合物，亦即包含各自含有至少三個不同種類之活性物質之顆粒的催化劑系統，其中至少一種活性物質，亦即意欲製備至少第二乙烯聚合物部分之活性物質為單一位點催化劑，且至少兩種其他活性物質，亦即意欲製備至少第一乙烯聚合物部分及至少第三乙烯聚合物部分之活性物質較佳為非單一位點類型之催化劑。

由於在含有至少三種活性物質之混合型催化劑系統的情況下，至少三種不同聚合催化劑提供於同一催化劑系統中，因此有利地可能藉助於在單一反應器中之單一步驟聚合製程來製備本發明之聚乙烯組合物。

當混合型催化劑系統含有三種活性物質時，舉例而言，可有利地獲得三模式聚乙烯組合物，其一方面允許製備寬分子量分布組合物且另一方面允許在一單一反應器中以平行方式(亦即大體上以同時之方式)聚合三個具有不同分子量之乙烯聚合物部分。

根據本發明之另一態樣，提供具有如隨附請求項9之特徵的混合催化劑系統。

尤其適於製備如請求項1之聚乙烯組合物的混合催化劑

系統較佳包含至少一種第一催化劑及至少一種第三催化劑，其各自較佳包含用於藉由配位聚合之烯烴聚合物之前期過渡金屬催化劑，更佳基於元素週期表之第4-6族之催化劑，甚至更佳選自由Ti、V、Cr、Zr、Hf組成之群的催化劑；及至少一種第二催化劑，其較佳包含用於藉由配位聚合之烯烴聚合物之後期過渡金屬催化劑，更佳係基於元素週期表之第8-10族，甚至更佳係選自由Fe、Ni、Pd、Co組成之群。

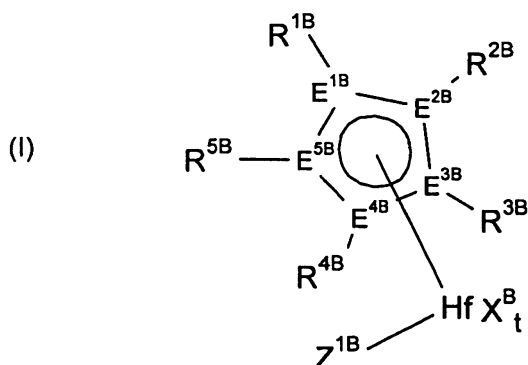
該至少一種第一催化劑及該至少一種第三催化劑中之每一者較佳係基於較佳具有帶有至少兩個鄰,鄰-雙取代芳基之三牙配位體的鐵組分，而該至少一種第二催化劑較佳係基於元素週期表第4-6族金屬之單環戊二烯基錯合物，其環戊二烯基系統較佳經不帶電供體或鈐茂取代。

為達成本發明之目的，不帶電供體為含有週期表第15族或第16族之元素的不帶電官能基。在專利申請案WO2005/103100中描述環戊二烯基錯合物之實例。

藉助於說明性實例，混合催化劑系統可含有至少一種作為單一位點類型催化劑之茂金屬(例如鈐茂或鋳茂)及至少兩種作為非單一位點類型催化劑之非茂金屬型過渡金屬化合物，較佳為鐵組分，該等鐵組分中之每一者較佳具有帶有至少兩個芳基之三牙配位體，該至少兩個芳基各自帶有鹵基及/或烷基取代基。詳言之，混合催化劑系統可含有一種茂金屬(例如鈐茂或鋳茂)組分及兩種非茂金屬型過渡金屬化合物(較佳為鐵組分)。

較佳之單一位點類型催化劑可為基於元素週期表第4-6族金屬之單環戊二烯基錯合物的聚合催化劑，較佳為鈐茂催化劑組分，諸如環戊二烯基錯合物。環戊二烯基錯合物可為(例如)橋式或非橋式雙環戊二烯基錯合物，如(例如)EP 129 368、EP 561 479、EP 545 304及EP 576 970中所述；單環戊二烯基錯合物，諸如橋式鹽胺基環戊二烯基錯合物，例如EP 416 815中所述；如EP 632 063中所述之多核環戊二烯基錯合物；如EP 659 758中所述之 π 配位體取代之四氫并環戊二烯；或如EP 661 300中所述之 π 配位體取代之四氫茚。

尤其合適之鈐茂為具有如下通式之鈐錯合物：



其中取代基及指數具有以下含義：

X^B 為氟、氯、溴、碘、氫、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₆-C₁₅芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6至20個碳原子之烷基芳基、-OR^{6B}或-NR^{6B}R^{7B}，或兩個基團X^B形成經取代或未經取代之二烯配位體，尤其1,3-二烯配位體，且基團X^B相同或不同且可彼此接合，

E^{1B}-E^{5B} 各自為碳或E^{1B}至E^{5B}中不多於一者為磷或氮，較佳

為碳，

t 為 1、2 或 3 且視 Hf 價數而定，使得通式 (I) 之茂金屬錯合物不帶電，

其中

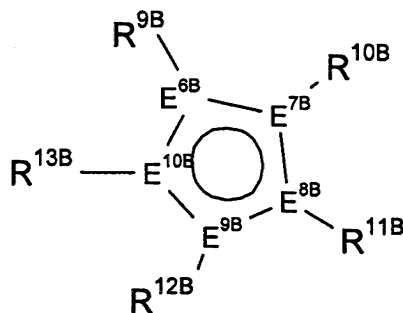
R^{6B} 及 R^{7B} 各自為 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、烷基芳基、芳基烷基、氟烷基或氟芳基，其各自在烷基部分具有 1 至 10 個碳原子且在芳基部分具有 6 至 20 個碳原子，且

R^{1B} 至 R^{5B} 各自彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{22} 烷基、可能又帶有 C_1 - C_{10} 烷基作為取代基之 5 員至 7 員環烷基或環烯基、 C_2 - C_{22} 烯基、 C_6 - C_{22} 芳基、在烷基部分具有 1 至 16 個碳原子且在芳基部分具有 6 至 21 個碳原子之芳基烷基、 NR^{8B}_2 、 $N(SiR^{8B}_3)_2$ 、 OR^{8B} 、 $OSiR^{8B}_3$ 、 SiR^{8B}_3 ，其中有機基團 R^{1B} - R^{5B} 亦可經鹵素取代，及/或兩個基團 R^{1B} - R^{5B} (尤其鄰接基團) 亦可接合以形成 5 員、6 員或 7 員環，及/或兩個鄰接基團 R^{1D} - R^{5D} 可接合以形成含有至少一個來自由 N、P、O 及 S 組成之群的原子之 5 員、6 員或 7 員雜環，其中

基團 R^{8B} 可相同或不同且可各自為 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 環烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_6 - C_{10} 芳氧基，且

Z^{1B} 為 X^B 或

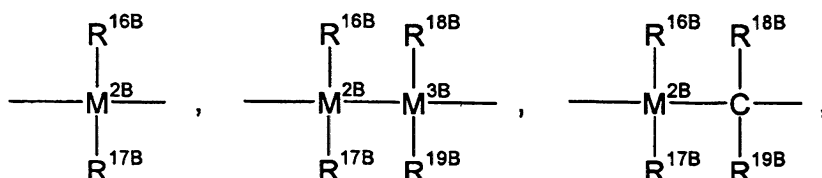
(II)

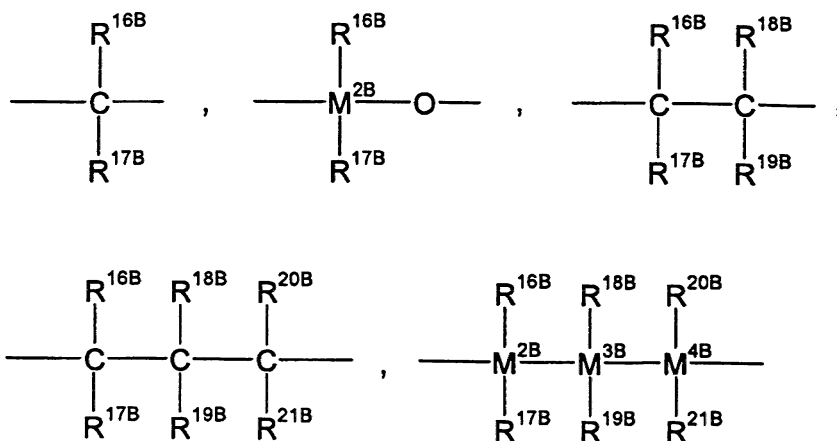


其中基團 R^{9B} 至 R^{13B} 各自彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{22} 烷基、可能又帶有 C_1 - C_{10} 烷基作為取代基之 5 員至 7 員環烷基或環烯基、 C_2 - C_{22} 烯基、 C_6 - C_{22} 芳基、在烷基部分具有 1 至 16 個碳原子且在芳基部分具有 6 至 21 個碳原子之芳基烷基、 NR^{14B}_2 、 $N(SiR^{14B}_3)_2$ 、 OR^{14B} 、 $OSiR^{14B}_3$ 、 SiR^{14B}_3 ，其中有機基團 R^{9B} - R^{13B} 亦可經鹵素取代，及/或兩個基團 R^{9B} - R^{13B} (尤其鄰接基團) 亦可接合以形成 5 員、6 員或 7 員環，及/或兩個鄰接基團 R^{9B} - R^{13B} 可接合以形成含有至少一個來自由 N、P、O 及 S 組成之群的原子之 5 員、6 員或 7 員雜環，其中基團 R^{14B} 相同或不同且各自為 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 環烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_6 - C_{10} 芳氧基，

E^{6B} - E^{10B} 各自為碳或 E^{6B} 至 E^{10B} 中不多於一者為磷或氮，較佳為碳，

或其中基團 R^{4B} 及 Z^{1B} 一起形成 $-R^{15B}_v-A^{1B}-$ 基團，其中 R^{15B} 為





$=\text{BR}^{16\text{B}}$ 、 $=\text{BNR}^{16\text{B}}\text{R}^{17\text{B}}$ 、 $=\text{AlR}^{16\text{B}}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、
 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{16\text{B}}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{16\text{B}}$ 或 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{B}}$ ，

其中

$\text{R}^{16\text{B}}-\text{R}^{21\text{B}}$ 相同或不同且各自為氫原子、鹵原子、三甲基
 矽烷基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_6-C_{10} 氟
 芳基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_7-C_{15} 烷基
 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳基烷基、 C_8-C_{40}
 芳基烯基或 C_7-C_{40} 烷基芳基或兩個相鄰基團連
 同連接其之原子一起形成具有4至15個碳原子之
 飽和或不飽和環，且

$\text{M}^{2\text{B}}-\text{M}^{4\text{B}}$ 各自為矽、鋇或錫，或較佳為矽，

$\text{A}^{1\text{B}}$ 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $>\text{NR}^{22\text{B}}$ 、 $>\text{PR}^{22\text{B}}$ 、 $=\text{O}$ 、 $=\text{S}$ 、
 $=\text{NR}^{22\text{B}}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{22\text{B}}$ 、

$-\text{NR}^{22\text{B}}_2$ 、 $-\text{PR}^{22\text{B}}_2$ 或未經取代、經取代或稠合之
 雜環系統，其中

基團 $\text{R}^{22\text{B}}$ 各自彼此獨立地為 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、
 C_3-C_{10} 環烷基、 C_7-C_{18} 烷基芳基或 $\text{Si}(\text{R}^{23\text{B}})_3$ ，

R^{23B} 為氫、 C_1 - C_{10} 烷基、可能又帶有 C_1 - C_4 烷基作為取代基之 C_6 - C_{15} 芳基或 C_3 - C_{10} 環烷基，

v 為1或當 A^{1B} 為未經取代、經取代或稠合之雜環系統時亦可為0，

或其中基團 R^{4B} 與 R^{12B} 一起形成 $-R^{15B}$ -基團。

A^{1B} 可(例如)連同橋基 R^{15B} 一起形成胺、醚、硫醚或膦。然而， A^{1B} 亦可為未經取代、經取代或稠合之雜環芳環系統，除環碳之外其可含有來自由氧、硫、氮及磷組成之群的雜原子。除碳原子之外可含有一至四個氮原子及/或一個硫或氧原子作為環成員的5員雜芳基之實例為2-呋喃基、2-噻吩基、2-吡咯基、3-異噁唑基、5-異噁唑基、3-異噻唑基、5-異噻唑基、1-吡唑基、3-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,3,4-噁二唑-2-基及1,2,4-三唑-3-基。可含有一至四個氮原子及/或一個磷原子之6員雜芳基的實例為2-吡啶基、2-磷雜次苄基(phosphabenzyl)、3-噻嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基及1,2,4-三嗪-3-基、1,2,4-三嗪-5-基及1,2,4-三嗪-6-基。5員及6員雜芳基亦可經 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-10個碳原子之烷基芳基、三烷基矽烷基或鹵素(諸如氟、氯或溴)取代，或與一或多個芳族基或雜芳族基稠合。苯并稠合5員雜芳基之實例為2-吡啶基、7-吡啶基、2-

薰草酮基(2-coumaronyl)、7-薰草酮基、2-硫萘次甲基、7-硫萘次甲基、3-吡啶基、7-吡啶基、2-苯并咪唑基及7-苯并咪唑基。苯并稠合6員雜芳基之實例為2-喹啉基、8-喹啉基、3-吡嗪基、8-吡嗪基、1-酞嗪基、2-喹啉基、4-喹啉基、8-喹啉基、5-喹啉基、4-吡啶基、1-吡啶基及1-吡嗪基。已按照 L.Fieser 及 M. Fieser, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 第三次修訂版, Verlag Chemie, Weinheim 1957 進行雜環之命名及編號。

通式(II)中之基團 X^B 較佳為相同的, 較佳為氟、氯、溴、 C_1 - C_7 烷基或芳烷基, 尤其為氯、甲基或苄基。

此等錯合物之合成可藉由本身已知之方法進行, 較佳為使經適當取代之環烴陰離子與鹵化鉛反應。例如在 *Journal of Organometallic Chemistry*, 369(1989), 359-370 中描述適當製備方法之實例。

鉛茂可以外消旋形式或擬外消旋形式使用。術語擬外消旋係指當不考慮錯合物之所有其他取代基時, 兩個環戊二烯基配位體相對於彼此係呈外消旋排列之錯合物。

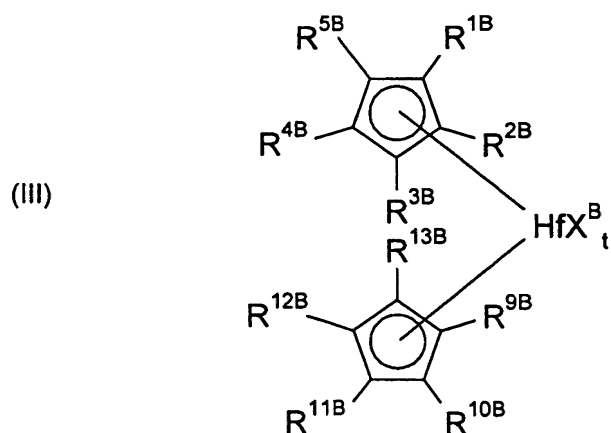
合適鉛茂之實例尤其為二氯化亞甲基雙(環戊二烯基)鉛、二氯化亞甲基雙(3-甲基環戊二烯基)鉛、二氯化亞甲基雙(3-正丁基環戊二烯基)鉛、二氯化亞甲基雙(莖基)鉛、二氯化亞甲基雙(四氫莖基)鉛、二氯化異亞丙基雙(環戊二烯基)鉛、二氯化異亞丙基雙(3-三甲基矽烷基環戊二烯基)鉛、二氯化異亞丙基雙(3-甲基環戊二烯基)鉛、二氯化異亞丙基雙(3-正丁基環戊二烯基)鉛、二氯化異亞丙基雙(3-

苯基環戊二烯基)鉛、二氯化異亞丙基雙(茛基)鉛、二氯化異亞丙基雙(四氫茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(四氫茛基)鉛、二氯化伸乙基雙(環戊二烯基)鉛、二氯化伸乙基雙(茛基)鉛、二氯化伸乙基雙(四氫茛基)鉛、二氯化四甲基伸乙基-9-蒾基環戊二烯基鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(四甲基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-三甲基矽烷基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-甲基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-正丁基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-第三丁基-5-甲基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-第三丁基-5-乙基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-甲基茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-異丙基茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-第三丁基茛基)鉛、二氯化二乙基矽烷二基雙(2-甲基茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-甲基-5-甲基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(3-乙基-5-異丙基環戊二烯基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-乙基茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-乙基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化甲基苯基矽烷二基雙(2-甲基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化甲基苯基矽烷二基雙(2-乙基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化二苯基矽烷二基雙(2-甲基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化二苯基矽烷二基雙(2-乙基-4,5-苯并茛基)鉛、二氯化二苯基矽烷二基雙(2-甲基茛基)

鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-苯基茚基)鉛、二
 氯化二甲基矽烷二基雙(2-乙基-4-苯基茚基)鉛、二氯化二
 甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)鉛、二氯化二甲
 基矽烷二基雙(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)鉛、二氯化二甲
 基矽烷二基雙(2-丙基-4-(1-萘基)茚基)鉛、二氯化二甲基矽
 烷二基雙(2-異丁基-4-(1-萘基)茚基)鉛、二氯化二甲基矽
 烷二基雙(2-丙基-4-(9-菲基)茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷
 二基雙(2-甲基-4-異丙基茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基
 雙(2,7-二甲基-4-異丙基茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基
 雙(2-甲基-4,6-二異丙基茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基
 雙(2-甲基-4[對-三氟甲基苯基]茚基)鉛、二氯化二甲基矽
 烷二基雙(2-甲基-4-[3',5'-二甲基苯基]茚基)鉛、二氯化二
 甲基矽烷二基雙(2-甲基-4-[4'-第三丁基苯基]茚基)鉛、二
 氯化二乙基矽烷二基雙(2-甲基-4-[4'-第三丁基苯基]茚基)
 鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-乙基-4-[4'-第三丁基苯
 基]茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-丙基-4-[4'-第三
 丁基苯基]茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-異丙基-4-
 [4'-第三丁基苯基]茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基雙(2-
 正丁基-4-[4'-第三丁基苯基]茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷
 二基雙(2-己基-4-[4'-第三丁基苯基]茚基)鉛、二氯化二甲
 基矽烷二基(2-異丙基-4-苯基茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)
 鉛、二氯化二甲基矽烷二基(2-異丙基-4-(1-萘基)茚基)(2-
 甲基-4-(1-萘基)茚基)鉛、二氯化二甲基矽烷二基(2-異丙
 基-4-[4'-第三丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[4'-第三丁基苯基]

節基)鈐、二氯化二甲基矽烷二基(2-異丙基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)(2-乙基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)鈐、二氯化二甲基矽烷二基(2-異丙基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)(2-甲基-4-[3',5'-雙第三丁基苯基]節基)鈐、二氯化二甲基矽烷二基(2-異丙基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)(2-甲基-4-[1'-萘基]節基)鈐及二氯化仲乙基(2-異丙基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)(2-甲基-4-[4'-第三丁基苯基]節基)鈐、以及相應二甲基鈐、單氯單(烷基芳氧基)鈐及二(烷基芳氧基)鈐化合物。該等錯合物可以外消旋形式、內消旋形式或以外消旋形式與內消旋形式之混合物使用。

在上述通式之鈐茂中，較佳為具有下式之彼等鈐茂：



在式(III)化合物中，較佳為彼等化合物，其中：

- X^B 為氟、氯、溴、 C_1 - C_4 烷基或苄基，或兩個基團
- X^B 形成經取代或未經取代之丁二烯配位體，
- t 為1或2，較佳為2，
- R^{1B} 至 R^{5B} 各自為氫、 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_8 芳基、 NR^{8B}_2 、 $OSiR^{8B}_3$ 或 $Si(R^{8B})_3$ 且

R^{9B} 至 R^{13B} 各自為氫、 C_1 - C_8 烷基或 C_6 - C_8 芳基、 NR^{14B}_2 、
 $OSiR^{14B}_3$ 或 $Si(R^{14B})_3$ ，

或在各種情況下兩個基團 R^{1B} 至 R^{5B} 及/或 R^{9B} 至 R^{13B} 連同 C_5 環一起形成茛基、莈基或經取代之茛基或莈基系統。

環戊二烯基相同的式(III)之鈐茂尤其適用。

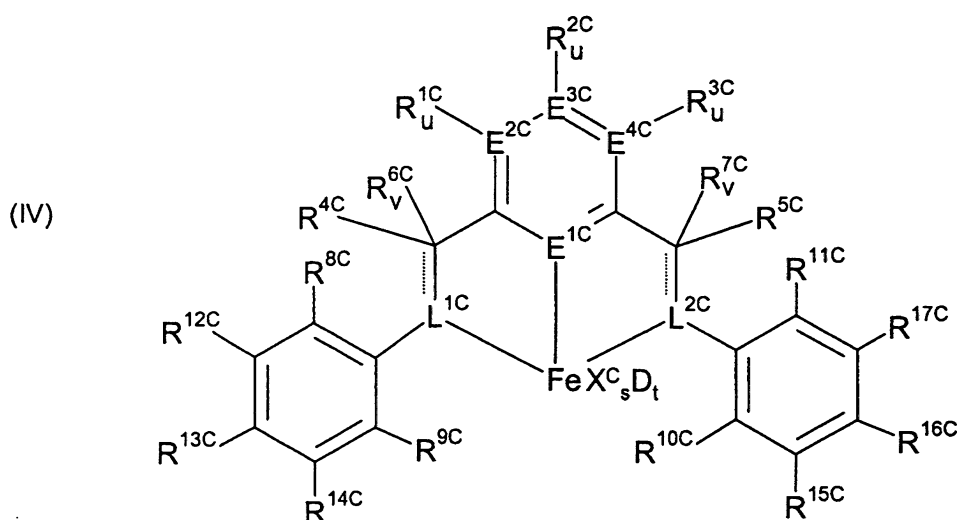
式(III)之尤其合適化合物的實例尤其為：

二氯化雙(環戊二烯基)鈐、二氯化雙(茛基)鈐、二氯化雙(莈基)鈐、二氯化雙(四氫茛基)鈐、二氯化雙(五甲基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(三甲氧基矽烷基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(乙基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(異丁基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(3-丁烯基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(甲基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(1,3-二-第三丁基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(三氟甲基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(第三丁基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(苯基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(N,N-二甲基胺甲基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(1-正丁基-3-甲基環戊二烯基)鈐、二氯化(環戊二烯基)(甲基環戊二烯基)鈐、二氯化(環戊二烯基)(正丁基環戊二烯基)鈐、二氯化(甲基環戊二烯基)(正丁基環戊二烯基)鈐、二氯化(環戊二烯基)(1-甲基-3-正丁基環戊二烯基)鈐、二氯化雙(四甲基環戊二烯基)鈐以及相應二甲基鈐化合物。

其他實例為相應鈐茂化合物，其中一或兩個氯離子配位體已經溴離子或碘離子置換。

其他合適茂金屬可為基於式(I)或式(III)之彼等茂金屬，其中替代鉛，提供選自由前期過渡金屬化合物組成之群的不同過渡金屬，諸如Ti、Zr、V、Cr。

較佳鐵組分可見於專利申請案WO 2005/103100中。較佳鐵組分為如下通式之具有至少一個配位體的過渡金屬錯合物：



其中變數具有以下含義：

E^{1C} 為氮或磷，尤其為氮，

$E^{2C}-E^{4C}$ 各自彼此獨立地為碳、氮或磷，尤其為碳，

$R^{1C}-R^{3C}$ 各自彼此獨立地為氫、 C_1-C_{22} 烷基、 C_2-C_{22} 烯基、 C_6-C_{22} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6至20個碳原子之烷基芳基、鹵素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 ，其中有機基團 $R^{1C}-R^{3C}$ 亦可經鹵素取代，及/或兩個鄰接基團 $R^{1C}-R^{3C}$ 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或兩個鄰接基團 $R^{1C}-R^{3C}$ 接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5

員、6員或7員雜環，

$R^{4C}-R^{7C}$

各自彼此獨立地為氫、 C_1-C_{22} 烷基、 C_2-C_{22} 烯基、 C_6-C_{22} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、 NR^{18C}_2 、 SiR^{19C}_3 ，其中有機基團 $R^{4C}-R^{7C}$ 亦可經鹵素取代，及/或兩個偕位基團或鄰接基團 $R^{4C}-R^{7C}$ 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或兩個偕位基團或鄰接基團 $R^{4C}-R^{9C}$ 接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5員、6員或7員雜環，且當 v 為0時， R^{6C} 為一與 L^{1C} 之鍵及/或 R^{7C} 為一與 L^{2C} 之鍵以使 L^{1C} 形成與帶有 R^{4C} 之碳原子鍵結的雙鍵及/或使 L^{2C} 形成與帶有 R^{5C} 之碳原子鍵結的雙鍵。

當 $E^{2C}-E^{4C}$

為氮或磷時 u 為0，且當 $E^{2C}-E^{4C}$ 為碳時 u 為1，

$L^{1C}-L^{2C}$

各自彼此獨立地為氮或磷，尤其為氮，

$R^{8C}-R^{11C}$ 各自彼此獨立地為 C_1-C_{22} 烷基、 C_2-C_{22} 烯基、 C_6-C_{22} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、鹵素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 ，其中有機基團 $R^{8C}-R^{11C}$ 亦可經鹵素取代及/或兩個鄰接基團 $R^{8C}-R^{17C}$ 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或兩個鄰接基團 $R^{8C}-R^{17C}$ 接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5員、6員或7員雜環，

$R^{12C}-R^{17C}$ 各自彼此獨立地為氫、 C_1-C_{22} 烷基、 C_2-C_{22} 烯基、 C_6-C_{22} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、鹵素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 ，其中有機基團 $R^{12C}-R^{17C}$ 亦可經鹵素取代，及/或兩個鄰接基團 $R^{8C}-R^{17C}$ 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或兩個鄰接基團 $R^{8C}-R^{17C}$ 接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5員、6員或7員雜環，

指數 v 各自彼此獨立地為0或1，

基團 X^C 各自彼此獨立地為氟、氯、溴、碘、氫、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_6-C_{20} 芳基、在烷基部分具有1-10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SR^{18C} 、 SO_3R^{18C} 、 $OC(O)R^{18C}$ 、CN、SCN、 β -二酮酸根、CO、 BF_4^- 、 PF_6^- 或龐大非配位陰離子且基團 X^C 可彼此接合，

基團 R^{18C} 各自彼此獨立地為氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{20} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、 SiR^{19C}_3 ，其中有機基團 R^{18C} 亦可經鹵素或含氮基團及含氧基團取代且兩個基團 R^{18C} 亦可接合以形成5員或6員環，

基團 R^{19C} 各自彼此獨立地為氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_6-C_{20} 芳基、在烷基部分具有1至10個碳原子且在芳基部分具有6-20個碳原子之烷基芳基、其中有機基團 R^{19C} 亦

可經鹵素或含氮基團及含氧基團取代且兩個基團 R^{19C} 亦可接合以形成5員或6員環，

s 為1、2、3或4，尤其為2或3，

D 為不帶電供體且

t 為0至4，尤其為0、1或2。

在一個分子中之三個原子 E^{2C} 至 E^{4C} 可相同或不同。若 E^{1C} 為磷，則 E^{2C} 至 E^{4C} 較佳各自為碳。若 E^{1C} 為氮，則 E^{2C} 至 E^{4C} 較佳各自為氮或碳，尤其為碳。

取代基 R^{1C} - R^{3C} 及 R^{8C} - R^{17C} 可在寬範圍內變化。可能之碳有機取代基 R^{1C} - R^{3C} 及 R^{8C} - R^{17C} 為(例如)以下基團：可為直鏈或支鏈之 C_1 - C_{22} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基；可又帶有 C_1 - C_{10} 烷基及/或 C_6 - C_{10} 芳基作為取代基之5員至7員環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環十二烷基；可為直鏈、環狀或支鏈且雙鍵可在內部或末端之 C_2 - C_{22} 烯基，例如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、環辛烯基或環辛二烯基；可經其他烷基取代之 C_6 - C_{22} 芳基，例如苯基、萘基、聯苯基、蔥基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基或2,6-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基或3,4,5-三甲基

苯基；或可經其他烷基取代之芳基烷基，例如苄基、鄰甲基苄基、間甲基苄基、對甲基苄基、1-乙基苄基或2-乙基苄基，其中兩個基團 R^{1C} 至 R^{3C} 及/或兩個鄰接基團 R^{8C} - R^{17C} 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或鄰接基團 R^{1C} - R^{3C} 中之兩者及/或鄰接基團 R^{8C} - R^{17C} 中之兩者可接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5員、6員或7員雜環，及/或有機基團 R^{1C} - R^{3C} 及/或 R^{8C} - R^{17C} 亦可經諸如氟、氯或溴之鹵素取代。此外， R^{1C} - R^{3C} 及 R^{8C} - R^{17C} 亦可為胺基 NR^{18C}_2 或 $N(SiR^{19C}_3)_2$ 、烷氧基或芳氧基 OR^{18C} ，例如二甲胺基，N-吡咯啉基、皮考啉基(picolinyl)、甲氧基、乙氧基或異丙氧基或諸如氟、氯或溴之鹵素。有機矽取代基 SiR^{19C}_3 中之可能基團 R^{19C} 為與上文已對 R^{1C} - R^{3C} 所述相同之碳有機基團，其中兩個 R^{19C} 亦可接合以形成5員或6員環，例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、丁基二甲基矽烷基、三丁基矽烷基、三第三丁基矽烷基、三烯丙基矽烷基、三苯基矽烷基或二甲基苯基矽烷基。此等 SiR^{19C}_3 基團亦可經由氧或氮與 E^{2C} - E^{4C} 結合，例如三甲基矽烷氧基、三乙基矽烷氧基、丁基二甲基矽烷氧基、三丁基矽烷氧基或三第三丁基矽烷氧基。

較佳基團 R^{1C} - R^{3C} 為氫、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、鄰-二烷基取代或鄰-二氯取代之苯基、三烷基取代或三氯取代之苯基、萘基、聯苯基及蒽基。尤其較佳有機矽取代

基為在烷基中具有1至10個碳原子之三烷基矽烷基，尤其三甲基矽烷基。

較佳基團 $R^{12C}-R^{17C}$ 為氫、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯及溴，尤其為氫。詳言之， R^{13C} 及 R^{16C} 各自為甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯或溴，且 R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 及 R^{17C} 各自為氫。

較佳基團 $R^{8C}-R^{11C}$ 為甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯及溴。詳言之， R^{8C} 及 R^{10C} 各自為亦可經鹵素取代之 C_1-C_{22} 烷基，尤其為亦可經鹵素取代之 C_1-C_{22} 正烷基，例如甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基或諸如氟、氯或溴之鹵素，且 R^{9C} 及 R^{11C} 各自為諸如氟、氯或溴之鹵素。尤其較佳為 R^{8C} 及 R^{10C} 各自為亦可經鹵素取代之 C_1-C_{22} 烷基，尤其亦可經鹵素取代之 C_1-C_{22} 正烷基，例如甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基，且 R^{9C} 及 R^{11C} 各自為諸如氟、氯或溴之鹵素。

詳言之， R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 及 R^{17C} 相同， R^{13C} 與 R^{16C} 相同， R^{9C} 與 R^{11C} 相同且 R^{8C} 與 R^{10C} 相同。在上述較佳實施例

中此亦為較佳。

取代基 $R^{4C}-R^{7C}$ 亦可在寬範圍內變化。可能之碳有機取代基 $R^{4C}-R^{7C}$ 為(例如)以下基團：可為直鏈或支鏈之 C_1-C_{22} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基；可又帶有 C_1-C_{10} 烷基及/或 C_6-C_{10} 芳基作為取代基之5員至7員環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環十二烷基；可為直鏈、環狀或支鏈且雙鍵可在內部或末端之 C_2-C_{22} 烯基，例如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、環辛烯基或環辛二烯基；可經其他烷基取代之 C_6-C_{22} 芳基，例如苯基、萘基、聯苯基、蒽基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基或2,6-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基或3,4,5-三甲基苯基；或芳基烷基，其中該芳基烷基可經其他烷基取代，例如苄基、鄰甲基苄基、間甲基苄基、對甲基苄基、1-乙基苄基或2-乙基苄基，其中兩個基團 R^{4C} 至 R^{7C} 亦可接合以形成5員、6員或7員環，及/或兩個偕位基團 $R^{4C}-R^{7C}$ 可接合以形成含有至少一個來自由N、P、O及S組成之群的原子之5員、6員或7員雜環，及/或有機基團 $R^{4C}-R^{7C}$ 亦可經諸如氟、氯或溴之鹵素取代。此外， $R^{4C}-R^{7C}$ 可為胺基 NR^{18C}_2 或 $N(SiR^{19C}_3)_2$ ，例如二

甲胺基、N-吡咯啉基或皮考啉基。有機矽取代基 $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ 中之可能基團 $\text{R}^{19\text{C}}$ 為與上文已對 $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$ 所述相同之碳有機基團，其中兩個 $\text{R}^{19\text{C}}$ 亦可接合以形成5員或6員環，例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、丁基二甲基矽烷基、三丁基矽烷基、三第三丁基矽烷基、三烯丙基矽烷基、三苯基矽烷基或二甲基苯基矽烷基。此等 $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ 基團亦可經由氮與帶有該等 $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ 基團之碳結合。當 v 為0時， $\text{R}^{6\text{C}}$ 為一與 $\text{L}^{1\text{C}}$ 之鍵及/或 $\text{R}^{7\text{C}}$ 為一與 $\text{L}^{2\text{C}}$ 之鍵以使 $\text{L}^{1\text{C}}$ 形成與帶有 $\text{R}^{4\text{C}}$ 之碳原子鍵結的雙鍵及/或使 $\text{L}^{2\text{C}}$ 形成與帶有 $\text{R}^{5\text{C}}$ 之碳原子鍵結的雙鍵。

較佳基團 $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{7\text{C}}$ 為氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基、苯基、鄰-二烷基取代或鄰-二氯取代之苯基、三烷基取代或三氯取代之苯基、萘基、聯苯基及蒽基。亦較佳為醯胺取代基 $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ ，尤其第二醯胺，諸如二甲醯胺、N-乙基甲基醯胺、二乙基醯胺、N-甲基丙基醯胺、N-甲基異丙基醯胺、N-乙基異丙基醯胺、二丙基醯胺、二異丙基醯胺、N-甲基丁基醯胺、N-乙基丁基醯胺、N-甲基第三丁基醯胺、N-第三丁基異丙基醯胺、二丁基醯胺、二第二丁基醯胺、二異丁基醯胺、第三戊基第三丁基醯胺、二戊基醯胺、N-甲基己基醯胺、二己基醯胺、第三戊基第三辛基醯胺、二辛基醯胺、雙(2-乙基己基)醯胺、二癸基醯胺、N-甲基十八基醯胺、N-甲基環己基醯胺、N-乙基環己基醯胺、N-異丙基環己基醯胺、N-第三丁基環己

基醯胺、二環己基醯胺、吡咯啉、哌啉、六亞甲基亞胺、十氫喹啉、二苯胺、N-甲基苯胺或N-乙基苯胺。

L^{1C} 及 L^{2C} 各自彼此獨立地為氮或磷，尤其為氮，且當 v 為0時 L^{1C} 及 L^{2C} 可與帶有 R^{4C} 或 R^{5C} 之碳原子形成雙鍵。詳言之，當 v 為0時， L^{1C} 及/或 L^{2C} 連同帶有 R^{4C} 或 R^{5C} 之碳原子一起形成亞胺基 $-CR^{4C}=N-$ 或 $-CR^{5C}=N-$ 。當 v 為1時， L^{1C} 及/或 L^{2C} 連同帶有 R^{4C} 或 R^{5C} 之碳原子一起形成(尤其)胺基 $-CR^{4C}R^{6C}-N-$ 或 $-CR^{5C}R^{7C}-N-$ 。

配位體 X^C 例如源於選擇用於合成鐵錯合物之適當起始金屬化合物，但其後亦可改變。可能之配位體 X^C 尤其為鹵素，諸如氟、氯、溴或碘，尤其為氯。諸如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基之烷基亦為可用之配位體 X^C 。對於其他配位體 X^C ，可純粹舉例而言且絕非詳盡地提及三氟乙酸根、 BF_4^- 、 PF_6^- 及弱配位陰離子或非配位陰離子(例如參看S. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927-942)，例如 $B(C_6F_5)_4^-$ 。醯胺基、烷氧基、磺酸根、羧酸根及 β -二酮酸根亦為尤其適用之配位體 X^C 。尤其較佳使用此等經取代之配位體 X 中之一些者，原因在於其可自便宜且易得之起始物質獲得。因此，尤其較佳之實施例為 X^C 為二甲醯胺基、甲氧基、乙氧基、異丙氧基、苯氧基、萘氧基、三氟甲磺酸根、對甲苯磺酸根、乙酸根或乙醯基丙酮酸根之實施例。

基團 R^{18C} 之改變使(例如)諸如溶解度之物理特性能夠得以精細調節。可能之碳有機取代基 R^{18C} 為(例如)以下基

團：可為直鏈或支鏈之 C_1 - C_{20} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基；可又帶有 C_6 - C_{10} 芳基作為取代基之 5 員至 7 員環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環十二烷基；可為直鏈、環狀或支鏈且雙鍵可在內部或末端之 C_2 - C_{20} 烯基，例如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環戊烯基、環己烯基、環辛烯基或環辛二烯基；可經其他烷基及/或含 N 基團或含 O 基團取代之 C_6 - C_{20} 芳基，例如苯基、萘基、聯苯基、蒽基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基或 2,6-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基或 3,4,5-三甲基苯基、2-甲氧基苯基、2-N,N-二甲胺基苯基；或可經其他烷基取代之芳基烷基，例如苄基、鄰甲基苄基、間甲基苄基、對甲基苄基、1-乙基苯基或 2-乙基苯基，其中兩個基團 R^{18C} 亦可接合以形成 5 員或 6 員環且有機基團 R^{18C} 亦可經諸如氟、氯或溴之鹵素取代。有機矽取代基 SiR^{19C}_3 中之可能基團 R^{19C} 為與上文已對 R^{18C} 所述相同之基團，其中兩個基團 R^{19C} 亦可接合以形成 5 員或 6 員環，例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、丁基二甲基矽烷基、三丁基矽烷基、三烯丙基矽烷基、三苯基矽烷基或二甲基苯基矽烷基。較佳為使用 C_1 - C_{10} 烷基，諸如甲基、乙基、正

丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及乙烯基、烯丙基、苄基及苯基作為基團 R^{18C} 。

配位體 X^C 之數目 s 視鐵之氧化態而定。因此數目 s 可不以通用術語給出。熟習此項技術者通常已知鐵在催化活性錯合物中之氧化態。然而，亦可能使用氧化態並不對應於活性催化劑之氧化態的錯合物。接著可藉助於合適活化劑來適當還原或氧化此等錯合物。較佳為使用呈氧化態+3或+2之鐵錯合物。

D 為不帶電供體，尤其為不帶電路易斯鹼(Lewis base)或路易斯酸，例如胺、醇、醚、酮、醛、酯、硫化物或膦，其可與鐵中心結合，或仍作為製備鐵錯合物之殘餘溶劑存在。

配位體 D 之數目 t 可為0至4且經常視製備鐵錯合物之溶劑及乾燥所得錯合物之時間而定，且因此可亦為諸如0.5或1.5之非整數。詳言之， t 為0、1至2。

較佳為非單一位點類型、更佳為非茂金屬型之第一催化劑及較佳為非單一位點類型、更佳為非茂金屬型之第三催化劑較佳係選自上文所示化合物之較佳群，以便對莫耳質量調節劑具有不同回應性，以便獲得分別具有如隨附請求項1中所定義之不同分子量的第一及第三乙烯聚合物部分。

然而，能夠以獲得如隨附請求項1中所定義之至少三個乙烯聚合物部分的方式聚合乙烯之任何其他活性物質組合對於本發明之目的而言係可接受的。

混合催化劑系統可(例如)包含以下物質作為活性物質：至少一種為非單一位點類型之第一組分、至少一種為單一位點類型之第二組分及至少一種為非單一位點類型之第三組分，各組分較佳為上述較佳實施例，以及至少一種活化化合物，以便有利地改良第一、第二及第三催化劑組分之聚合活性。可使用相同活化化合物或不同活化化合物來實現催化劑之為至少一種之三種組分的活化。

在活化化合物相同之較佳實施例中，至少一種第一催化劑組分與活化化合物之莫耳比、至少一種第二催化劑組分與活化化合物之莫耳比以及至少一種第三催化劑組分與活化化合物之莫耳比可分別在第一、第二及第三預定範圍內，參考包含一種茂金屬組分及兩種鐵組分之催化劑系統的說明性實例，該等預定範圍較佳如下。茂金屬組分與活化化合物之莫耳比可在1:1至1:10000，較佳1:1至1:2000，更佳1:50至1:500，甚至更佳1:70至1:200，例如1:70至1:150之範圍內。每一鐵組分與活化化合物之莫耳比亦通常在1:0.1至1:10000，較佳1:1至1:2000，更佳1:10至1:500，甚至更佳1:20至1:300之範圍內。

能夠與混合催化劑系統之一種組分反應，例如能夠與鈐茂組分或鐵組分反應以將其轉化為具有催化活性或更高活性之化合物的合適活化化合物為(例如)諸如以下各物之化合物：鋁氧烷、強不帶電路易斯酸、具有路易斯酸陽離子之離子化合物或含有布忍斯特酸(Brönsted acid)作為陽離子之離子化合物。

催化劑系統可另外包含至少一個支撐物。本發明之較佳催化劑組合物包含一個支撐物或複數個支撐物，其可為有機或無機支撐物。催化劑之至少一種第一催化劑組分及/或至少一種第二催化劑組分及/或至少一種第三催化劑組分及可選活化化合物尤其可支撐(例如)在不同支撐物上或一起支撐在同一支撐物上。

較佳使用細粉狀有機或無機固體支撐物，諸如矽石、水滑石、氯化鎂、滑石、蒙脫石、雲母，或無機氧化物或細粉狀聚合物粉末(例如聚烯烴或具有極性官能基之聚合物)。

催化劑系統可另外包含金屬化合物，較佳元素週期表第1族、第2族或第13族金屬且較佳不同於上述活化化合物，其係用作供烯烴聚合(例如用於製備包含支撐物之催化劑固體)用之催化劑的成分，及/或在聚合期間或在聚合前不久添加。

催化劑系統亦可能首先與 α 烯烴、較佳與直鏈 $C_2-C_{10}-1$ -烯且尤其乙烯或丙烯預聚合。可接著使所得預聚合催化劑固體進行實際聚合步驟。

此外，可在製備催化劑期間或製備催化劑之後添加少量作為添加劑之烯烴，較佳 α 烯烴，例如乙烯基環己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基矽烷。亦可在製備催化劑期間或製備催化劑之後添加諸如蠟或油之其他添加劑。

根據本發明之其他態樣，本發明係關於製備聚乙烯多模式組合物之方法，其包含如下步驟：

a)提供至少一種較佳為非單一位點類型，更佳為非茂金屬型之第一催化劑、至少一種為單一位點類型之第二催化劑及至少一種為非單一位點類型，更佳為非茂金屬型之第三催化劑；

b)提供至少一種共聚單體及視情況選用之莫耳質量調節劑，較佳氫；

c)使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第一催化劑的存在下進行至少一個第一聚合階段，以便獲得各別至少一個具有第一分子量、低於0.3 mol%之第一共聚單體含量及包含於0.950 g/cm³與0.986 g/cm³之間的第一密度之第一乙烯聚合物部分；

d)使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第二催化劑的存在下進行至少一個第二聚合階段，以便獲得各別至少一個具有高於該第一分子量之第二分子量、高於0.3 mol%之第二共聚單體含量及包含於0.880 g/cm³與0.975 g/cm³之間的第二密度之第二乙烯聚合物部分；

e)使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第三催化劑的存在下進行至少一個第三聚合階段，以便獲得各別至少一個具有高於該第一分子量之第三分子量、高於0.3 mol%之第三共聚單體含量及包含於0.940 g/cm³與0.975 g/cm³之間的第三密度之第三乙烯聚合物部分；

第一、第二及第三共聚單體含量之該 mol% 中之每一者係以組合物之總共聚單體含量計。

有利地，可根據組合物之最終應用，以靈活方式調節分子量分布以便製備寬範圍之產品，尤其膜、纖維、模製品及管。較佳可藉由將第一乙烯聚合物部分及第三乙烯聚合物部分之分子量分布保持在各別預定分布及藉由調節第二乙烯聚合物部分之分子量來有利地調節分子量分布。

此外，有利地可能獲得尤其適用於製備對水蒸氣具有獲改良之障壁特性而同時可易於加工之膜的聚乙烯組合物。

較佳以使該組合物具有包含於 0.1 g/10 min 與 100 g/10 min 之間，較佳於 1 g/10 min 與 20 g/10 min 之間或較佳於 20 g/10 min 與 50 g/10 min 之間的熔體流動速率 MFR(190/21.6) 之方式進行隨附請求項 5 中所提及之上述步驟 c) 至 e)。

較佳以使組合物具有上文關於本發明組合物所述之較佳實施例中之任一者的較佳特徵之方式進行上述步驟。

因此舉例而言，較佳以獲得具有 0.940 g/cm^3 至 0.960 g/cm^3 之密度的多模式聚乙烯組合物之方式進行該方法。

乙烯與至少一種共聚單體，且視情況較佳與作為較佳莫耳質量調節劑之氫在該至少一種單一位點催化劑及該至少兩種非單一位點催化劑的存在下進行至少三個聚合階段以便利地獲得三模式聚乙烯組合物。

根據本發明方法之一較佳實施例，乙烯可在第二聚合階段中與至少一種 1-烯烴，諸如上文關於本發明組合物之較佳實施例所述之 1-烯烴中之一或多者共聚合。因此舉例而

言，乙烯較佳在第二聚合階段中與至少一種具有式 $R^1CH=CH_2$ 之 1-烯烴共聚合，其中 R^1 為氫或具有 1 至 12 個碳原子且更佳具有 1 至 10 個碳原子之烷基。作為第二共聚單體，可使用具有 3 至 12 個碳原子之任何 1-烯烴，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯及 1-癸烯。第二共聚單體較佳包含至少一種呈共聚合形式之具有 4 至 8 個碳原子之 1-烯烴，例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基戊烯或 1-辛烯，作為共聚單體單元。尤其較佳為選自由 1-丁烯、1-己烯及 1-辛烯組成之群的 1-烯烴。

上述共聚單體可以個別方式或以與彼此之混合物形式用於第二聚合階段。

進行乙烯(共)聚合之溫度較佳為 20°C 至 200°C 。進行乙烯(共)聚合之壓力較佳為 0.05 MPa 至 1 MPa。

根據本發明方法之一較佳實施例，可使用至少三種活性催化物質將至少三個乙烯聚合物部分基於分子量而彼此區分。

更佳將至少一者為單一位點類型且至少兩者為非單一位點類型之此至少三種活性催化物質併入上文關於混合催化劑系統所述相同之催化劑粒子中。在此較佳實施例中，以大體上同時之方式，以平行模式有利地進行至少三個相應聚合階段，且此至少三個大體上同時之聚合階段的結果為至少三模式之聚乙烯組合物。由於此等較佳特徵，因此有利地可能藉助於在單一反應器中之單一步驟聚合製程來製

備多模式聚乙烯組分，由此有利地減少設備成本及能量消耗。

或者將上述至少三種活性催化物質併入不同催化劑粒子中。亦在此情況下，藉由提供至少三種微粒催化劑之混合物，以大體上同時之方式，以平行模式有利地進行相應數目之至少三個聚合階段，且大體上同時之不同聚合階段的結果為至少三模式聚乙烯組合物。

鑒於上文，較佳以平行方式在一單一反應器中進行上述步驟c)至e)。例如若催化劑為混合型催化劑系統，則此舉係可能的。以此方式，有利地可能藉助於在單一反應器中之單一步驟聚合製程製備本發明之多模式聚乙烯組合物。

較佳藉由在級聯製程中聚合乙烯，亦即藉由在各別數目之彼此串聯配置之至少三個反應器中聚合乙烯的方式可將至少三個乙烯聚合物部分基於分子量而彼此區分。在此情況下，以串聯模式有利地進行相應數目之至少三個聚合階段，且不同相繼聚合階段之結果為至少三模式之聚乙烯組合物。由於此等較佳步驟，因此有利地可藉助於至少三個聚合階段彼此相繼進行的多階段聚合製程來製備本發明之聚乙烯組合物。

與所用反應器之數目及組態類型無關，以此三種替代性方法中之每一者可有利地達成聚乙烯之良好混合且各種聚合物之分子量部分及分子量分布之控制係便利簡單的。

為將至少三個乙烯聚合物部分基於分子量而彼此區分之其他可能替代法為摻合各藉由使用各別催化劑所獲得之至

少三個乙烯聚合物部分。在此情況下，藉由摻合此至少三個聚合物部分，可有利地以平行模式獲得至少三模式聚乙烯組合物，其係由於摻合已同時或彼此相繼地藉由在各別聚合階段中使用各別催化劑的方式獨立製得之聚合物部分。

可使用所有工業上已知之聚合方法在 60°C 至 350°C ，較佳 0°C 至 200°C 且尤其較佳 25°C 至 150°C 範圍內之溫度下且在0.5巴至4000巴，較佳1巴至100巴，且尤其較佳3巴至40巴之壓力下進行為製備本發明之聚乙烯組合物的乙烯聚合。可以已知方式在用於烯烴聚合之習知反應器中在溶液中、懸浮液中、氣相中或超臨界介質中進行為製備本發明之聚乙烯組合物而實施之聚合。可逐批或更佳在一階段中(例如，如上所述，若使用混合催化劑)或在更多階段中連續進行聚合。溶液法、懸浮液法、攪拌氣相法及氣相流化床法皆係可行的。以氣相流化床法尤其較佳。

平均滯留時間較佳為0.5小時至5小時。進行聚合之有利壓力及溫度範圍通常係視聚合方法而定。

在懸浮聚合之情況下，舉例而言，通常在懸浮介質中，較佳在惰性烴中，更佳在諸如己烷之烴鏈中，或烴混合物中，或在單體自身中進行聚合。聚合溫度一般在 0°C 至 115°C ，更佳 70°C 至 120°C 之範圍內，且壓力一般在1巴至100巴之範圍內。可逐批或連續地，例如在攪拌高壓釜中、在管式反應器中，諸如在環流反應器中進行聚合。尤其較佳為採用如 US-A 3 242 150 及 US-A 3 248 179 中所述之

Phillips PF法。一般在30°C至125°C之範圍內、在1巴至50巴之壓力下進行氣相聚合。

在上述用以製備本發明之聚乙烯組分的聚合方法中，尤其較佳為氣相聚合且更詳言之為氣相流化床反應器、溶液聚合及懸浮聚合，諸如在環流反應器及攪拌槽反應器中。亦可以冷凝或超冷凝模式進行氣相聚合，其中將部分循環氣體冷卻至露點以下且使其以兩相混合物形式再循環至反應器中。此外，可能使用提供至少三個相互連接之聚合區之多區反應器以使聚合物以預定次數交替地穿過此至少三個區。該至少三個區亦可處於不同聚合條件。例如在WO 97/04015中描述具有不同聚合區之多區反應器。如上文已解釋之不同或相同聚合階段若需要則亦可以連續方式進行，亦即在彼此串聯配置之至少三個反應器中進行以便形成聚合級聯。第一反應器可為(例如)與(例如)可為多區反應器之第二反應器串聯配置之氣相反應器。使用至少三個相同或不同方法之平行反應器配置亦為可行的。此外，諸如氫之莫耳質量調節劑或諸如抗靜電劑之習知添加劑亦可用於聚合中。若添加氫及若升高溫度，則有利地達成較低 z 平均莫耳質量。

較佳在單一反應器中，尤其在氣相反應器中進行聚合。如此獲得之聚乙烯粉末相對於由以連續方式在彼此串聯配置之至少三個反應器中進行至少三個聚合階段的級聯製程獲得之聚乙烯有利地更均質，因此，不同於藉助於串級製程可獲得之粉末，可能之後續擠壓就便利而言為獲得均質

產物所不必要的。

亦可藉由摻合如上所定義之至少一個第一乙烯部分與至少一個第二乙烯部分，較佳藉由精細混合個別組分，例如藉由在擠壓機或捏和機中熔融擠壓來製備本發明之組合物（例如 "Polymer Blends", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*，第6版，2000，電子版中所述）。

可將本發明之多模式聚乙烯組合物擠壓並吹製成膜，且亦將其擠壓成管且射出成形或吹製成形為物件或用以製造纖維。

因此，本發明係關於如上所定義之多模式聚乙烯組合物用於製備膜之用途，且係關於包含如上所定義之多模式聚乙烯組合物的膜。

此外，本發明係關於選自以下各物之群的尤其較佳膜：食品用膜、拉伸膜、衛生膜、辦公室用膜、密封層、自動包裝膜、複合及層壓膜。

以用於製造之總聚合材料計，本發明之多模式聚乙烯組合物以有效組分存在之膜含有50重量%至100重量%，較佳60重量%至90重量%之本發明之多模式聚乙烯組合物。詳言之，亦包括含有複數個層之膜，在該複數個層中，至少一層含有50重量%至100重量%之本發明之多模式聚乙烯組合物。

通常較佳藉由在190°C至230°C範圍內之熔融溫度下塑化本發明之多模式聚乙烯組合物、藉由迫使經塑化之聚乙烯穿過環狀模及冷卻來製造膜。膜可另外包含0%重量至30

重量%，較佳0.1重量%至3重量%之本身已知之助劑及/或添加劑，例如加工穩定劑、抵抗光及熱作用之穩定劑、慣用添加劑，諸如潤滑劑、抗氧化劑、防黏劑及抗靜電劑以及(若適當)染料。

本發明之多模式聚乙烯組合物可用以製備具有5 μm 至2.5 mm厚度之膜。該等膜可例如經由吹製膜擠壓製備為5 μm 至250 μm 之厚度，或經由平膜擠壓，諸如鑄造膜擠壓製備為10 μm 至2.5 mm之厚度。在吹製膜擠壓期間，迫使熔融聚乙烯穿過環狀模。形成之氣泡經充氣且以高於模出口速度之速度引出。藉由空氣流徹底冷卻氣泡以使冰凍線之溫度低於微晶熔點。接著使氣泡癟縮、修整(若必要)且使用合適捲繞儀器捲起。可根據"長柄"組態或根據"習知"組態(視聚乙烯之密度而定)擠壓本發明之聚乙烯組合物。在通常適用於吹製高密度聚乙烯之"長柄"組態中，吹製成膜之聚合物氣泡具有明確且相對於"習知"組態(其適合於吹製低密度聚乙烯)較長之頸部高度。

例如可在冷卻卷筒線或熱成型膜線中獲得膜。此外，可在塗佈及層壓線上製造基本上基於本發明之聚乙烯組合物的複合膜。尤其較佳為複合結構中併有紙、鋁或織品基質之複合膜。該等膜可具有單一層或複數層，其各自係藉由共擠壓獲得。

本發明之多模式聚乙烯組合物適合於在吹製膜及鑄造膜設備中以高產量製造膜。膜顯示獲改良之水障壁特性同時保持良好機械特性，尤其如下文中更充分描述，在落錘衝

擊性及抗撕裂擴大性方面，而不削弱光學特性。本發明之多模式聚乙烯組合物尤其適於製備諸如熱封膜之包裝膜，且尤其適於製備意欲用於食品工業之膜。

本發明之膜尤其適於需要高水障壁特性之應用，諸如穀類食品及薄脆餅乾、蛋糕及類似食品之襯墊，因為本發明之膜亦具有極低水平之氣味及味道。

具有約30 μm 厚度之本發明膜有利地具有如由ASTM D 1003-00在BYK Gardener Haze Guard Plus Device上對至少5片10 $\times$ 10 cm尺寸之膜所測定45%以下之混濁度。具有約30 μm 厚度之膜的落錘衝擊性如由ASTM D 1709方法A所測定，有利地在40 g以上。具有約30 μm 厚度之膜的透明度如由ASTM D 1746-03，在以校正單元77.5校正之BYK Gardener Haze Guard Plus Device上，對至少5片10 $\times$ 10 cm膜所測定，有利地為至少65%。具有約30 μm 厚度之膜的20°光澤如由ASTM D 2457-03，在具有用於固定膜之真空板的20°光澤計上，對至少5片膜所測定，有利地為至少18。

可便利地回收在製造此等膜期間所得之廢料。若由第一擠壓機製造膜，則可將膜切邊壓緊或研磨且將其饋入第二擠壓機，在該第二擠壓機中將其熔融以便準備反饋至主擠壓機中，且以此方式便利地將其回收。應將膜切邊再研磨至具有可連同未用過之聚乙烯一起饋入第一擠壓機之饋料部分之尺寸的顆粒。含有此回收物質之膜與無回收物質之膜相比並不展示任何顯著特性劣化。

本發明之多模式聚乙烯組合物亦可用以藉助於諸如吹製成形、射出成形、旋轉成形及壓縮成形之大量技術來製備物件。

作為說明性實例，本發明之多模式聚乙烯組合物可用以由諸如長絲、單帶或拉伸帶之半成品起始製備紡織品，該等半成品較佳係自較佳藉由吹製膜方法製得之膜製備。此等半成品尤其適於製造(例如)人造草地、網、土工織物(geotextile)、繩、紗、織品、防水布及袋。

詳言之，本發明之多模式聚乙烯組合物適合於製備吹製成形物件，尤其藉由射出成形製造之物件。

【實施方式】

將藉助於以下較佳實施例進一步描述本發明而不限制本發明之範疇。

若無另外說明，則所有合成及聚合皆係在氬氣氛中進行。所有懸浮劑均係由氬洗滌且經由分子篩乾燥，隨後使用。

實例1：製備催化劑之個別組分

a1)二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵

在65°C下將163.2 g 2,6-二乙醯吡啶(1 mol)、337 g 2,4,6-三甲基苯胺(2.5 mol)及18 g甲酸在3000 ml MeOH中攪拌8 h。接著在攪拌下將反應介質冷卻至25°C。在25°C下一夜之後，溶液變為懸浮液。將此懸浮液過濾且以300 ml MeOH洗滌兩次。在高真空下乾燥黃色粉末。以83%之產率獲得333.5 g 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)。

根據 Qian 等人，*Organometallics* 2003, 22, 4312-4321 進行與氯化鐵(II)之反應。

a2) 二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)鐵

根據 Qian 等人，*Organometallics* 2003, 22, 4312-4321 製備二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)鐵。在 80°C 下將 65.6 g 2,6-二乙醯吡啶(0.4 mol)、170 g 2,4-二氯-6-甲基苯胺(0.483 mol)、32 g 135 型矽膠及 160 g 分子篩(4Å)在 1500 ml 甲苯中攪拌 5 h。再添加 32 g 135 型矽膠及 160 g 分子篩(4Å)。在 80°C 下繼續攪拌另外 8 h，過濾不溶性物質且以甲苯洗滌兩次。自以此方式獲得之濾液中蒸餾溶劑。隨後，將 200 ml 甲醇充入殘餘物中且在 55°C 混合 1 h。過濾以此方式獲得之懸浮液且以甲醇洗滌所得物質且使其自溶劑釋放。以 47% 之產率獲得 95 g 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)。根據 Qian 等人，*Organometallics* 2003, 22, 4312-4321 進行與氯化鐵(II)之反應。

a3) 二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵

2,6-雙[1-(2-氯-4,6-二甲基苯基亞胺基)乙基]吡啶係如 WO 98/27124 之實例 2 中所述製備且係用以如 WO 98/27124 之實例 8 中所述藉由使用氯化鐵(II)合成二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵。

b) 二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鉛

自 Crompton, Bergkamen 購得二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鉛 [$M = 491.84 \text{ g/mol}$]。

實例 2

a) 支撐物預處理

在 600°C 下將來自 Ineos Silicas 之噴霧乾燥矽膠 ES70X® 煅燒 6 h。

b) 製備催化劑

在環境溫度下，亦即在約 20°C 下，將 216.4 mg (0.44 mmol) 如實例 1-b) 中之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鋁與 11.5 ml 可自 Albemarle 購得之甲基鋁氧烷 MAO (4.75 M 於甲苯中，0.0529 mol) 的混合物攪拌 1 小時。隨後，在攪拌的同時，在 15 min 內將 8.8 g 如 a) 中所述預處理之支撐物添加至如此獲得之混合物中 (比率 Hf:Al = 1:120)。此添加之後，繼續攪拌額外 1 小時。獲得 12.6 g 自由流動之催化劑。

實例 3

a) 支撐物預處理

在 600°C 下將來自 Grace 之噴霧乾燥矽膠 Sylopol 2107® 煅燒 6 h。

b) 製備催化劑

在環境溫度下，將 0.144 g (0.24 mmol) 如實例 1-a2) 中製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)鐵與 7.2 ml MAO (4.75 M 於甲苯中，34.2 mmol) 的混合物攪拌 1 小時。隨後，在攪拌的同時，將如此獲得之混合物至 7.9 g 如 a) 中所述預處理之支撐物中 (比率 Fe:Al = 1:144)。此添加後，繼續攪拌 1 小時。隨後，在環境溫度、在真空下將催化劑乾燥 1 小時。獲得 9.7 g 自由流動之催化劑。

實例 4**a) 支撐物預處理**

在 600°C 下將來自 Grace 之噴霧乾燥矽膠 Sylopol 2107® 煅燒 6 h。

b) 製備催化劑

在 0°C 下，於 3 kg 如 a) 中所述預處理之支撐物於 30 l 甲苯中之懸浮液中配給 1.9 l MAO (4.75 M 於甲苯中，9.03 mol)。隨後，將如此獲得之懸浮液在 80°C 下加熱且攪拌 1 h。將懸浮液過濾且以 15 l 甲苯洗滌一次，且隨後在 40°C 下在真空下乾燥 8 h。獲得 3190 g 催化劑前軀體。隨後，在環境溫度下將 1455 mg (2.73 mmol) 如在實例 1-a1) 中製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵與 58.9 ml MAO (4.75 M 於甲苯中，279.8 mmol) 之混合物攪拌 15 min 以便獲得錯合物溶液。隨後，將 108.4 g 催化劑前軀體懸浮於 750 ml 甲苯中且於其中添加錯合物溶液且在環境溫度攪拌 2.5 h。在隨後過濾之後，以 600 ml 甲苯將如此獲得之懸浮液洗滌兩次且在真空下乾燥如此獲得之催化劑。獲得 165.1 g 自由流動之催化劑。

實例 5**a) 支撐物預處理**

在 600°C 下將來自 Grace 之噴霧乾燥矽膠 Sylopol 2107® 煅燒 6 h。

b) 製備催化劑

在環境溫度下，將 0.353 g (0.66 mmol) 如在實例 1-a3) 中

製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵與13.2 ml MAO(4.75 M於甲苯中，62.7 mmol)之混合物攪拌1 h，且在攪拌的同時，在-10°C下將其添加至12.5 g如a)中所述預處理之支撐物中(比率Fe:Al = 1:95)。此添加之後，繼續攪拌1 h。獲得26.7 g自由流動之催化劑。

實例6(本發明)

a) 支撐物預處理

在600°C下將來自Grace之噴霧乾燥矽膠Sylopol 2107®煅燒6 h。

b) 製備催化劑

在環境溫度下將195 mg(0.35 mmol)根據實例1-a3)製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵、280 mg(0.53 mmol)根據實例1-a1)製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵及2.466 g(5.01 mmol)如實例1-b)中之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐及124 ml MAO(4.75 M於甲苯中，可自Albemarle購得，589.4 mmol)的混合物攪拌120 min，且隨後，在攪拌的同時，在0°C下將其添加至85 g如a)中所述預處理之支撐物中[比率(Σ Fe + Hf):Al = 1:100)]。獲得201 g催化劑。

實例7(本發明)

a) 支撐物預處理

在600°C下將來自Grace之噴霧乾燥矽膠Sylopol 2107®煅燒6 h。

b) 製備催化劑

在環境溫度下將 303.4 mg(0.537 mmol)如在實例 1-a3)中製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵、211.9 mg(0.4026 mmol)如在實例 1-a1)中製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵及 3.96(8.05 mmol)如實例 1-b)中之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐及 189.3 ml MAO(4.75 M 於甲苯中，可自 Crompton 購得，899.1 mmol)的混合物攪拌 30 min，且隨後，在攪拌的同時，將其添加至 134.2 g 如 a)中所述預處理之支撐物中且進一步在環境溫度下攪拌 1 h[比率($\Sigma\text{Fe} + \text{Hf}$):Al = 1:100)]。在真空下乾燥固體直至獲得自由流動粉末。276.5 g 仍含有 32.4 重量%溶劑之催化劑。視密度為 486 g/l。

實例 8(本發明)

a) 支撐物預處理

在 600°C 下將來自 Grace 之噴霧乾燥矽膠 Sylopol 2107® 煅燒 6 h。

b) 製備催化劑

在 20°C 下將 509.04 g(0.84 mol)如根據實例 1-a2)製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)鐵、440.43 g(0.84 mol)根據實例 1-a1)製備之二氯化 2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵、4131 g(8.4 mol)如實例 1-b)中之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐及 213 l MAO(4.75 M 於甲苯中，1011.75 mol，可自 Albemarle 購得)的混合物攪拌 120 min，且隨後，在攪拌的同時，在 0-5°C 下將其添加至 140 kg 如 a)中所述預處理之支撐物中且進一步在環境溫度

下再攪拌 30 min[比率($\Sigma\text{Fe} + \text{Hf}$):Al = 1:100)]。獲得 330 kg 仍含有 44 重量%溶劑之催化劑。視密度為約 490 g/l。

實例 9-11(比較)：分別用實例 2、3 及 5 之催化劑的聚合

實例 9-11 說明三個聚合操作，其條件概括於表 1 中，亦即各別實例 2、3 及 5 之每一催化劑一個聚合操作。在各操作中，使用起初饋有 100 g 聚乙烯且在氬惰性氣氛下、在表 1 中所示之各別溫度下之 1 l 高壓釜。將 3 ml 在庚烷中之三異丙基鋁溶液(相當於 150 mg 三異丙基鋁)以及 1 ml Costelan AS100(可在 Costenoble GmbH & Co KG 購得之抗靜電劑)及各別固體催化劑量入高壓釜中，表 1 中展示每一操作中所用之催化劑的量。使用己烯作為共聚單體。表 1 中給出三個操作之每一者中共聚單體之量。在各情況下，在 10 巴之乙烯壓力下進行聚合 60 min，總壓力為 20 巴。藉由排放壓力來停止聚合。經由排放閥排出產物。

實例 12(比較)：用實例 4 之催化劑的聚合

在實例 12 中，使用起初饋有 100 g 聚乙烯且在氬惰性氣氛下、在 90°C 下之 1 l 高壓釜。將 4.3 ml 在庚烷中之三異丁基鋁溶液(相當於 160 mg 三異丁基鋁)及固體催化劑量入高壓釜中，表 1 中展示催化劑之量。在 10 巴之乙烯壓力下進行聚合 60 min，總壓力為 19 巴。藉由排放壓力來停止聚合。經由排放閥排出產物。聚合條件概括於表 1 中。

實例 13(本發明)：用實例 6 之催化劑的聚合

除催化劑為實例 6 中所述之催化劑及在表 1 中所概括之條件下以外，如比較實例 9-11 中進行聚合。

表 1

實例	催化劑 [mg]	己烯 [mg]	己烯 [mol%]	乙烯基 [1/1000C]	T [°C]	生產力 [gPE/gcat*h]	I.V. [dl/g]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	密度* [g/cm ³]
9	121	3	1.8	0.01	80	306	4.02	372000	5.3	0.920
10	111	3	<0.3	2.80	80	342	0.89	41300	6.5	0.971
11	156	0	<0.3	1.96	70	351	1.08	67700	7.3	0.965
12	250	0	<0.3	0.73	90	240	4.24	422000	21.7	0.954
13	93	0.2	0.40	0.50	70	161	3.79	348000	16.1	0.944

其中：

-每1000個碳原子之乙烯基含量係藉助於IR, ASTM D 6248-98測定；

-生產力為催化劑之生產力且係以每毫莫耳過渡金屬化合物(錯合物)每小時所獲得之聚合物之公克數表示；

-I.V.為固有黏度，亦即藉由外推法所獲得之在零濃度下之黏度數值的極限值。其係藉助於自動烏氏黏度計(Ubbelohde viscosimeter)(Lauda PVS 1)以十氫萘(decaline)作為懸浮劑、根據標準ISO 1628在135°C下量測；

-M_w為重量平均莫耳質量；M_n為數量平均莫耳質量；M_w/M_n為聚合度分布性。M_n、M_w及由此獲得之聚合度分布性M_w/M_n值的測定係藉助於高溫凝膠滲透層析術在WATERS 150°C上，使用基於DIN 55672之方法及以下串聯管柱：3× SHODEX AT 806 MS、1× SHODEX UT 807及1× SHODEX AT-G，在以下條件下進行：溶劑：1,2,4-三氯苯(以0.025重量%之2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚穩定)，流量：1 ml/min，500 µl注射體積，溫度：140°C。該等管柱

係以具有自 100×10^7 g/mol 莫耳質量之聚乙烯標準校正。藉由使用 Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim 之 Win-GPC 軟體來進行評估；

- 密度係根據標準 DIN EN ISO 1183-1，變體 A 測定。

實例 14(本發明)：用實例 7 之催化劑的聚合

在連續流化床反應器中，在 24 巴之壓力及 4.5 kg/h 之產出率下，用實例 7 之催化劑使 44.31 體積 % 乙烯、0.43 體積 % 己烯及 1.98 體積 % 己烷聚合。將氮 (13.54 體積 %) 及丙烷 (39.6 體積 %) 用作惰性氣體。此外，量入呈在己烷中之溶液形式的 0.1 g/h 三異丁基鋁及 6 ppm/h Costelan AS100 (可自 Costenoble GmbH & Co KG 購得之抗靜電劑)。表 2 中指示聚合條件。

實例 15(本發明)：用實例 8 之催化劑的聚合

在連續流化床反應器中，在 24 巴之壓力及 48 kg/h 之產出率下，用實例 8 之催化劑使 51.7 體積 % 乙烯、0.19 體積 % 己烯及 5.1 體積 % 己烷聚合。將氮 (42.8 體積 %) 用作惰性氣體。此外，量入呈在己烷中之溶液形式的 0.4 g/h 三己基鋁、11 ppm/h Costelan AS100 (可自 Costenoble GmbH & Co KG 購得之抗靜電劑) 以及 8 ppm/h Atmer 163 (可自 Ciba Specialty Chemicals 購得之抗靜電劑)。表 2 中指示聚合條件。

表 2

實例	14	15
生產力[g PE/g cat]	2696	1500
氫[l/h]	1.96	1.20
總惰性氣體[體積%]	55	48
溫度[°C]	94	100
MFR(190/21.6)[g/10 min]	33.6	34.9
容積密度[g/l]	427	448
I.V. [dl/g]	1.9	2.1
M _w [g/mol]	149000	149000
M _w /M _n [-]	8.8	12.2
密度[g/cm ³]	0.946	0.950
己烯[mol %]	0.52	0.55
乙烷基[1/1000 個碳原子]	0.59	1.25

其中：

- 生產力為聚合物之量(g)與催化劑系統之量(g)的比率；
- 每1000個碳原子之乙烷基含量、I.V.、M_w及M_w/M_n係與關於表1所述相同。

實例16(本發明)

a)製備混合催化劑系統

在環境溫度下將188 g(0.333 mmol)根據上述在實例1、a3)下之程序製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2-二氯-4,6-二甲基苯胺基)鐵、341 mg(0.65 mmol)根據上述在實例1、a1)下之程序製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵、2.4 g(5 mmol)可自Crompton購得之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鉛及112 ml MAO(4.75 M於甲苯中，532 mmol，可自Albemarle購得)的混合物攪拌120分鐘，且隨後，亦即在15分鐘之內，在攪拌的同時，在0°C下將其添加至81.1 g Sylopol 2107®(根據在實例3、a)下之程序在

600°C 下煅燒 6 小時)之懸浮液中($(\Sigma\text{Fe} + \text{Hf}):\text{Al} = 1:100$)。接著在環境溫度下將催化劑再攪拌 30 min 且在減壓下乾燥固體直至其自由流動。此舉得到 186 g 催化劑。

(b) 聚合

在 75°C 下，於起初饋有 100 l Exxsol 140/170(Exxon)之 240 l 高壓釜中進行聚合，同時以 150 rpm 攪拌。添加呈庚烷溶液形式之 75 mmol 三乙基鋁作為淨化劑。施加 2 巴之乙烯壓力且釋放，進行三次。在添加催化劑之前，施加 8 巴乙烯。在氮下在 73°C 下添加呈在庚烷中之懸浮液形式之催化劑 (14.1 g)。在聚合期間將乙烯壓力增至 11 巴且溫度增至 75°C。連續添加共聚單體己烯。3 小時之後，藉由釋放壓力來停止聚合。經由排放閥排出懸浮液且將其過濾。乾燥產物且獲得 15.6 kg 聚合物。

該組合物具有表 3 中說明之特性。

表 3

	實例 16
密度[g/cm ³]	0.945
MFR(190/21.6)[g/10 min]	1.5
M _w [g/mol]	591 000
M _w /M _n	14.9
乙烯[巴]	10.8
己烯[ml]	1200
己烯[mol %]	0.3
乙烯基[1/1000 個 C 原子]	0.33
I.V. [dl/g]	5.5
生產力[g PE/g cat]	1100

其中

密度為根據標準 DIN EN ISO 1183-1，變體 A 測定之聚合

物密度，

MFR(190/21.6)為根據標準ISO 1133、條件G之熔體流動速率，

M_w 為重量平均莫耳質量， M_n 為數量平均莫耳質量。其係如關於表1所述來測定；

每1000個碳原子之乙烯基含量係藉助於IR，ASTM D 6248-98測定；

I.V.為固有黏度，亦即藉由外推法所獲得之在零濃度下之黏度數值的極限值。其係藉助於自動烏氏黏度計(Lauda PVS 1)以十氫萘作為懸浮劑、根據標準ISO 1628在135°C下量測；

生產力為聚合物之量(g)與催化劑系統之量(g)的比率；

實例17(本發明)

a)製備混合催化劑系統

在環境溫度下將0.36 g(0.684 mmol)根據上述在實例1、a1)下之程序製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2,4,6-三甲基苯胺基)鐵、0.505 g(0.833 mmol)根據上述在實例1、a2)下之程序製備之二氯化2,6-二乙醯吡啶雙(2,4-二氯-6-甲基苯胺基)鐵、4.1 g(8.336 mmol)可自Crompton購得之二氯化雙(正丁基環戊二烯基)鈐及187 ml MAO(4.75 M於甲苯中，0.888 mol)的混合物攪拌30分鐘，且隨後，亦即在15分鐘之內，在攪拌的同時，在0°C下將其添加至139.2 g Sylopol 2107®(根據在實例3、a)下之程序在600°C下煅燒6小時)之懸浮液中($(\Sigma\text{Fe} + \text{Hf}):\text{Al} = 1:90$)。接著在環境溫度下將催

化劑攪拌2小時且在減壓下乾燥固體直至其自由流動。此舉得到325 g催化劑。所得催化劑含有39重量%溶劑(對於總重量而言)且具有567 g/l之容積密度。

(b)聚合及造粒

在上述混合催化劑系統存在下，在具有0.5 m直徑之流化床反應器中進行聚合。反應溫度為94℃，反應器中之壓力為20巴，氣體流速為5.6 kg/h乙烯及56 g/h 1-己烯。反應氣體具有以下組成：40體積%乙烯、2體積%己烷、40體積%丙烷、18體積%氮。產出率為4.4 kg/h，在各情況下每小時量入0.1 g三異丁基鋁。

如此獲得之多模式聚乙烯組合物具有0.953 g/cm³之密度及38 g/10分鐘之MFR(190/21.6)。組合物具有表4中說明之特性。

將實例17之聚乙烯組合物均質化且在ZSK 240擠壓機(可自Werner & Pfleiderer購得)中造粒，該擠壓機具有齒輪泵及具有3420 mm之長度及14.25之L/d比的螺桿。未使用篩。加工溫度為240℃，螺桿速度230轉/分鐘，最大產出率為9 t/h。

表 4

	實例 17
密度[g/cm ³]	0.953
MFR(190/21.6)[g/10 min]	38
$\eta(\text{vis})/\eta(\text{GPC})$	1.0
M_w [g/mol]	150 000
M_w/M_n	11.8
M_z	660 000
莫耳質量 1Mio 之 GPC%	98.4
己烯[mol %]	0.45
乙烯基[1/1000 個 C 原子]	1.44

其中

密度為根據標準 DIN EN ISO 1183-1，變體 A 測定之聚合物密度，

MFR(190/21.6)為根據標準 ISO 1133、條件 G 之熔體流動速率，

$\eta(\text{vis})$ 為如根據 ISO 1628-1 測定之固有黏度，且

$\eta(\text{GPC})$ 為如藉由 GPC 根據 DIN 55672、以 1,2,4-三氯苯在 140°C 下測定之黏度。

M_w 為重量平均莫耳質量， M_n 為數量平均莫耳質量， M_z 為 z 平均莫耳質量。其係如關於表 1 所述來測定；

莫耳質量 1 Mio 之 GPC% 為根據凝膠滲透層析術低於 1 Mio g/mol 莫耳質量之重量%；

每 1000 個碳原子之乙烯基含量係藉助於 IR，ASTM D 6248-98 測定。

實例 18 及 19 (比較)

測試以下商業聚乙烯作為比較實例：*Hostalen* GF 9055 F 及 *Hostalen* GD 9550 F，兩者均為藉由使用可自 Basell 購得之呈顆粒形式的齊格勒-納他催化劑製備之高密度雙模式聚乙烯。比較實例 17 及 18 之乙烯聚合物具有表 5 中說明之特性。

表 5

	實例 18	實例 19
密度 [g/cm ³]	0.954	0.950
MFR(190/21.6) [g/10 min]	24	34
$\eta(\text{vis})/\eta(\text{GPC})$	0.9	1.0
M_w [g/mol]	190 000	150 000

M_w/M_n	10.7	8.4
M_z	1 050 000	650 000
莫耳質量 1Mio 之 GPC%	96.9	98.3

其中特性具有與表 4 中相同之含義。

實例 20-22：膜擠壓

藉由吹製膜擠壓在 Alpine HS 50 S 膜擠壓機上將上文實例 17-19 之各聚乙稀組合物擠壓成膜，該 Alpine HS 50 S 膜擠壓機含有 HK 300 冷卻環且配備有具有 1450 mm 高度之虹彩光闌及具有木製平板之癟縮裝置。

環模之直徑為 120 mm，間隙寬度為 1 mm。具有 50 mm 螺桿直徑之 21D 擠壓機及 94 轉/分鐘之螺桿速度提供 50 kg/h 之產出率。吹脹比為 1:2.65 且牽引速度為 31 m/min。冰凍線高度為 300 mm。在具有 0.5 mm 之平均篩孔尺寸及 204 個篩孔/平方公分的篩後，熔融溫度係在 195℃ 與 205℃ 之間，熔融壓力係在 180 巴與 200 巴之間。獲得具有約 30 μm 厚度之膜。由本發明組合物(實例 20，參看實例 17 之組合物)製成之膜的加工特性及光學及機械特性相對於由先前技術組合物(實例 21 及 22，分別參看實例 18 及 19 之組合物)製成之膜的彼等特性係概括於表 6 中。

表 6

	實例 20 (本發明)	實例 21 (比較)	實例 22 (比較)
WVTR[g/m ² d]	3.4	6.1	4.2
落錘衝擊性[g]	60	30	40
抗艾勉道夫撕裂性(Elmendorf tear resistance)MD [mN]	430	200	240
抗艾勉道夫撕裂性 TD [mN]	6640	1900	1950

其中

WVTR 為根據標準 DIN 53122 T.2 之水蒸氣穿透率。

落錘衝擊性係根據標準 ASTM D 1709，方法 A，對具有 30 μm 厚度，藉助於吹製膜方法(其中膜係根據長柄法擠壓)製備之膜試樣測定。

縱向(MD)及橫向(TD)之抗艾勉道夫撕裂性係藉由根據 ISO 6383-2 進行之撕裂擴大測試來測定。

五、中文發明摘要：

本發明描述多模式聚乙烯組合物，其尤其適用於製備膜，以及紡織品、吹製成形物件及射出成形物件。本發明之聚乙烯組合物包含至少三個具有不同分子量或共聚單體含量之乙烯聚合物部分，該至少三個乙烯聚合物部分包含至少一個第一乙烯聚合物部分，其具有第一分子量、低於預定值之第一共聚單體含量及第一密度；至少一個第二乙烯聚合物部分，其具有高於該第一分子量之第二分子量、高於該第一共聚單體含量之第二共聚單體含量，及第二密度；及至少一個第三乙烯聚合物部分，其具有高於該第一分子量之第三分子量、低於預定值之第三共聚單體含量，及第三密度；其中該至少一個第一乙烯聚合物部分及該至少一個第三乙烯聚合物部分係分別藉由使用第一催化劑及第三催化劑製備，且該至少一個第二乙烯聚合物部分係藉由使用單一位點類型之第二催化劑製備。自本發明組合物製備之膜具有獲改良之水蒸氣障壁特性。此外，描述包含至少三種催化劑組分之混合催化劑系統及尤其適於製備本發明組合物之方法。

六、英文發明摘要：

A multimodal polyethylene composition, in particular suitable for the preparation of films, but also textile articles, blow molded articles and injection molded articles is described. The polyethylene composition of the invention comprises at least three ethylene polymer fractions having distinct molecular weights or comonomer contents, said at least three ethylene polymer fractions comprising at least one first ethylene polymer fraction having a first molecular weight, a first comonomer content lower than a predetermined value and a first density; at least one second ethylene polymer fraction having a second molecular weight higher than said first molecular weight, a second comonomer content higher than said first comonomer content, and a second density; and at least one third ethylene polymer fraction having a third molecular weight higher than said first molecular weight, a third comonomer content lower than a predetermined value, and a third density; wherein said at least one first ethylene polymer fraction and said at least one third ethylene polymer fraction are prepared by the use of a first and, respectively, third catalyst and said at least one second ethylene polymer fraction is prepared by the use of a second catalyst of the single site type. The films prepared from the composition of the invention have improved water vapor barrier properties. Furthermore, a mixed catalyst system comprising at least three catalyst components and a process particularly suitable to prepare the composition of the invention are described.

十、申請專利範圍：

1. 一種聚乙烯組合物，其包含至少三個乙烯聚合物部分，其包含：
 - a) 至少一個第一乙烯聚合物部分，其具有：
 - a1) 第一分子量，
 - a2) 低於或等於0.3 mol%之第一共聚單體含量，及
 - a3) 包含於0.950 g/cm³與0.986 g/cm³之間的第一密度；
 - b) 至少一個第二乙烯聚合物部分，其具有：
 - b1) 高於該第一分子量之第二分子量，
 - b2) 高於0.3 mol%之第二共聚單體含量，及
 - b3) 包含於0.880 g/cm³與0.960 g/cm³之間的第二密度；
 - c) 至少一個第三乙烯聚合物部分，其具有：
 - c1) 高於該第一分子量之第三分子量，
 - c2) 低於或等於0.3 mol%之第三共聚單體含量，及
 - c3) 包含於0.940 g/cm³與0.975 g/cm³之間的第三密度；

該第一、第二及第三共聚單體含量之該mol%中之每一者係以該組合物之總共聚單體含量計，其中該至少一個第一乙烯聚合物部分及該至少一個第三乙烯聚合物部分係分別藉由使用第一催化劑及第三催化劑製備，且該至少一個第二乙烯聚合物部分係藉由使用第二催化劑製備，該第二催化劑為單一位點類型。
2. 如請求項1之聚乙烯組合物，其中該第一催化劑及該第三催化劑中之每一者為非單一位點類型。
3. 如請求項2之聚乙烯組合物，其中該第一催化劑及該第

三催化劑中之每一者包含選自元素週期表第8-10族之後期過渡金屬錯合物。

4. 如請求項1之聚乙烯組合物，其中該至少一個第一乙烯聚合物部分、該至少一個第二乙烯聚合物部分及該至少一個第三乙烯聚合物部分分別具有包含於2與10之間的第一聚合度分布性 M_w/M_{n_1} 、低於5之第二聚合度分布性 M_w/M_{n_2} 及大於8之第三聚合度分布性 M_w/M_{n_3} 。
5. 一種製備聚乙烯組合物之方法，其包含以下步驟：
 - a) 提供至少一種第一催化劑、至少一種第二催化劑及至少一種第三催化劑，該第二催化劑為單一位點類型；
 - b) 提供至少一種共聚單體及視情況選用之莫耳質量調節劑；
 - c) 使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第一催化劑的存在下進行至少一個第一聚合階段，以便獲得各別至少一個具有第一分子量、低於0.3 mol%之第一共聚單體含量及包含於0.950 g/cm³與0.986 g/cm³之間的第一密度的第一乙烯聚合物部分；
 - d) 使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第二催化劑的存在下進行至少一個第二聚合階段，以便獲得各別至少一個具有高於該第一分子量之第二分子量、高於0.3 mol%之第二共聚單體含量及包含於0.880 g/cm³與0.960 g/cm³之間的第二密度的第二乙烯聚合物部分；

e)使乙烯、該至少一種共聚單體及視情況選用之該莫耳質量調節劑在該至少一種第三催化劑的存在下進行至少一個第三聚合階段，以便獲得各別至少一個具有高於該第一分子量之第三分子量、低於或等於0.3 mol%之第三共聚單體含量及包含於0.940 g/cm³與0.975 g/cm³之間的第三密度的第三乙烯聚合物部分；

該第一、第二及第三共聚單體含量之該mol%中之每一者係以該組合物之總共聚單體含量計。

6. 一種如請求項1至4中任一項之聚乙烯組合物的用途，其係用於製造膜。
7. 一種膜，其包含如請求項1至4中任一項之聚乙烯組合物。
8. 如請求項7之膜，當在38℃之溫度及90%之相對濕度(RH)下，根據標準DIN 53122，T.2對30 μm膜進行量測時，其具有低於4 g/m² d之水蒸氣穿透率(WVTR)。
9. 一種混合催化劑系統，其包含至少一種包括選自元素週期表第8-10族之後期過渡金屬錯合物的第一催化劑，至少一種包括選自元素週期表第4-6族之前期過渡金屬錯合物的第二催化劑，及至少一種包括選自元素週期表之第8-10族之後期過渡金屬錯合物的第三催化劑組分。
10. 一種聚合烯烴之方法，其包含使乙烯、至少一種共聚單體及視情況選用之莫耳質量調節劑與如請求項9之混合催化劑系統接觸。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)