

公告本

87年9月0日 修正
充

申請日期	86.12.11
案 號	86118718
類 別	COL 23/00, COL 5/18

A4
C4

496884

(以上各欄由本局填註)

第 86118718 號		發明專利說明書	修正本 修正日期: 87年9月
一、發明名稱	中 文	間聚物組合物及由其得之澆鑄拉伸膜	
	英 文	INTERPOLYMER COMPOSITIONS AND CAST STRETCH FILM THEREFROM	
二、發明人	姓 名	(1)約瑟夫 J. 范當 (4)卡連·撒哈諾畢 (2)賈桂琳 A. 德路特 (5)派元 S. 鍾 (3)派迪·簡	
	國 籍	(1)比利時 (4)印度 (2)(3)(5)美國	
	住、居所	(1)比利時山荷芬·彼德丹緬倫76號 (2)美國德州傑克森湖·木溪路349號 (3)美國德州傑克森湖·邦洋路308號 (4)美國德州好友林·聖傳教圓環2107號 (5)美國德州傑克森湖·杜松街126號	
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司	
	國 籍	美 國	
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號	
	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1996,12,12 案號： 60/032825 , ☒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

五、發明說明 (1)

本申請專利係有關於1996年12月12日提出之美國臨時申請第60/032825號。

澆鑄拉伸膜係用於生產物品或物件運輸與儲存之保護與單元化之高透明膜。曾以乙烯聚合物與共聚合物製備具有商業應用性之該種膜。該聚合物亟需具有極佳之可加工性，即其能以較低之能量需求與降低之熔化流動不穩定性而以較快速之生產速率加工成澆鑄拉伸膜。以前需要使用具高切變速率反應之乙烯/ α -鏈烯烴共聚合物（其中切變反應係界定為高負載熔化指數除以該聚合物之熔化指數）才能達成。習知技藝者已知，就該等聚合物而言，高熔化流動速率（MFR）數值表示較廣之分子量分布。因其較廣之分子量分布，典型之濟格勒催化之直鏈低密度聚乙烯曾被用於該應用中。

雖然很重要地用於澆鑄拉伸膜應用中之聚合物需加工容易，該膜較佳亦展現高度衝擊強度與輸送臺上之刺扎。就傳統之濟格勒納塔催化之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚物而言，衝擊與刺扎強度之增加常伴隨著分子量分布之變窄或分子量增佳之組合。

美國專利第5,231,151號與第5,487,938號（Spencer等人）教導具有高於17%以ATRFE測量之高密度部份與少於3.6之分子量分布之直鏈低密度聚乙烯（LLDPE），特別適用於製備用於輸送臺包裝應用之澆鑄膜方面。

美國專利第4,243,619號（Fraser等人）敘述自以濟格勒催化劑製備之乙烯/ α -鏈烯烴共聚合物之窄分子量分布

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()
2

聚合物組合物而製備膜之一種方法，適用於拉伸膜應用以及展現良好之視覺與機械性質。

美國專利第5,175,049號（Huff等人）捲纏包裝黏性膜之組合物，其為至少包括二層之膜層壓製件。外層包括非常低密度乙烯/ α -鏈烯烴共聚物（LVLDPPE），及至少一層包括直鏈低密度乙烯/ α -鏈烯烴共聚物（LLDPE）。該等組合物顯示適用於捲纏包裝之微差黏性性質。

已知窄分子量分布之直鏈聚合物，具有的低熔化彈性，因而會造成熔化製造上的問題。該等聚合物在相當低之擠出速率會遭遇顯著之表面熔化破碎，因此造成無法接受之加工性與造成終產物之表面不規則性。該不規則性會造成，例如，所包裝物質上條碼之電子辨讀困難。因此製造具有良好可加工性，同時展現增進之輸送臺刺扎，衝擊與可拉伸性質，以及產生具有很少之表面不規則性之膜之樹酯，仍為困難。

最近，用於乙烯/ α -鏈烯烴共聚作用之金屬雙環戊二烯化合物為基礎之催化劑之引進，導致新乙烯間聚物之生產。用於此之“間聚物”一詞係指一種聚合物，其中至少以二種不同之單體聚合製備該間聚物。此包括共聚物，三聚合物等。

金屬雙環戊二烯化合物催化劑包括雙（環戊二烯基）-催化劑系統與單（環戊二烯基）限制性幾何空間催化劑系統。該限制性幾何空間金屬複合物與其製備方法公開於1990年7月3日提出之美國申請序號第545,403號（EP-A-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(3)

416,815) ; 於1991年5月20日提出之美國申請序號第702,475號(EP-A-514,828) ; 於1992年5月1日提出之美國申請序號第876,268號(EP-A-520,734) ; 於1993年1月21日提出之美國申請序號第8,003號(WO93/19104) ; 美國申請序號第08/241,523號(WO95/00526) ; 以及US-A-5,055,438 , US-A-5,057,475 , US-A-5,096,867 , US-A-5,064,802 , 及US-A-5,132,380 。

在1991年3月20日發表之EP-A 418,044 (相當於美國序號第07/758,654號) 與美國序號第07/758,660號中公開與申請專利高度適用作為鏈烯烴聚合作用催化劑之前述限制性幾何空間催化劑之一些陽離子衍生物。在1991年6月24日提出之美國序號第720,041號中, 公開前述限制性幾何空間催化劑與各種硼烷之一些反應產物, 亦教導與申請專利其製備方法。在US-A 5,453,410中, 公開適用作為鏈烯烴聚合作用催化劑之陽離子限制性幾何空間催化劑與鋁氧烷之組合。就此之傳授而言, 前述申請中之美國專利申請, 美國專利與發表之歐洲專利申請整體納於此供參考。

金屬雙環戊二烯化合物催化劑系統之使用產生新的間聚物與對含有該等物質之組合物之需求。該聚合物已知為均一性間聚物, 而其特徵為其分子量與組合物分布(界定為其共單體含量介於總莫耳共單體含量中值之50%之內之聚合物分子之重量百分比) 比傳統之濟格勒催化之異質性鏈烯烴聚合物較窄。與以傳統之濟格勒納塔催化之LLDPE

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

4

之膜比較，以該聚合物吹製或澆鑄之膜較堅固以及具有較佳之視覺性質與熱可封性。已知在用於輸送臺包裝應用之澆鑄膜方面，金屬雙環戊二烯化合物LLDPE（見B. Trudell與G. D. Malpass Jr.之"EXCEED™ mLLDPE己烯共聚合物-結構/性質關係"）顯著優於濟格勒納塔製備之LLDPE，尤其在增進輸送臺刺扎抗力方面。然而，在擠出器方面，該金屬雙環戊二烯化合物LLDPE之可加工性比濟格勒納塔產物差。稱作EXCEED™之金屬雙環戊二烯化合物LLDPE（Exxon化學公司之商標）之組合物分布分支指數（CBDI）值高於65%（見B. Trudell與G. D. Malpass Jr.之"EXCEED™ mLLDPE己烯共聚合物-結構/性質關係"）。濟格勒納塔製備之物質具有較廣之組合物分布，而其數值低於65%。

述於美國專利第5,272,236號（Lai等人）之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物亦為金屬雙環戊二烯化合物為基礎之異質性聚合物，其中共單體隨機地分布於間聚物分子中，以及實質上所有的間聚物分子在間聚物中具有相同的乙烯/共單體比例。因其極佳的可加工性，獨特之流動學性質，高熔化彈性以及熔化破裂抗力，該聚合物為獨特的該等聚合物可使用限制性幾何空間催化劑系統而以連續聚合作用方法製備。

最近之研究曾檢視金屬雙環戊二烯化合物催化之LLDPE與高壓LDPE或濟格勒納塔催化之LLDPE摻合物之性質。該摻合物一般係尋求濟格勒LLDPE之可加工性與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明()

5

金屬雙環戊二烯化合物為基礎之聚合物增進之物理性質間之平衡。另外，與純的金屬雙環戊二烯化合物為基礎之聚合物比較，該摻合物可見低生產成本，因新與複合金屬雙環戊二烯化合物催化劑系統之成本比已發展良好之濟格勒催化劑系統高。

公開於第310163號（無名氏）之研究教示，濟格勒納塔-與金屬雙環戊二烯化合物-催化之乙烯共聚物摻合物製造之澆鑄膜，其視覺，熱可封性，膜封閉以及打開時之噪音等性質比單獨金屬雙環戊二烯化合物-催化之聚合物佳。例如，包含90%乙烯己烯金屬雙環戊二烯化合物LLDPE（3.0 I₂，0.917克/立方公分）與10%乙烯己烯濟格勒納塔催化之LLDPE（0.5 I₂，0.921克/立方公分）之摻合物，與上述金屬雙環戊二烯化合物LLDPE之100%摻合物比較，具有增進之TD撕裂抗力與MD極限抗張強度與正割模量，而其他膜性質未改變。

公開於第37652號（無名氏）之研究教示，由高壓聚乙烯樹酯與一利用單一位置金屬雙環戊二烯化合物催化劑所製備之樹酯所構成的摻合物，在使用於澆鑄膜應用上可展現出較佳光學性質與熱可封性性質。

公開於第37644號（無名氏）之研究教示，由經傳統（濟格勒納塔）催化之樹酯與以單一位置金屬雙環戊二烯化合物催化劑製得之樹酯所構成的摻合物，在用於澆鑄膜應用上，展現出較佳之橫斷方向撕裂與機械方向極限抗張性質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明()
6

美國專利第5,376,439號 (Hodgson等人) 敘述一種聚合物組合物，其包括自25至90重量%之具有組合物寬度指數大於70%之非常低密度聚乙烯聚合物，以及自10至75重量%之具有組合物寬度指數小於70%之低至中密度聚乙烯聚合物。自該組合物製備之膜展現極佳之延長作用，抗張與衝擊性質。

W) 94/25523 (Chum等人) 教導當膜為至少一種均一性分支乙烯/ α -鏈烯烴間聚物與異質性分支乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之摻合物時，可製備具有加成增強的物理性質之膜。自該配方組合物製備之膜具有非常良好之衝擊與抗張性質，以及特佳之模數與堅韌度組合。

美國專利第5,395,471號 (Obijeski等人) 教導至少一種單獨的實質直鏈聚乙烯，或與至少一種高壓聚乙烯聚合物之組合，或其組合與至少一種異質性直鏈鏈烯烴聚合物組合物在擠出塗覆設備線上速度之增進。該新組合物具有較高之拉下速率，較低之窄化與較高之抽拉共振抗力，同時維持或增進膜之耐用性質。

因此需要發展可生產具有良好加工特性之澆鑄拉伸膜之聚合物。亦需要生產具有良好加工特性、衝擊強度、刺扎及可拉伸性質之澆鑄拉伸膜。亦需要生產對方向效應較不敏感之澆鑄拉伸膜。最後，自成本觀點需要自金屬雙環戊二烯化合物與濟格勒為基礎之催化劑產物摻合物之聚合物，製備該改良之澆鑄拉伸膜。

本發明係有關間聚物組合物與由其得之澆鑄拉伸膜，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

其中該間聚物組合物包括：

(A) 以自 10 至 100 重量%，以組成成分 A 與 B 之總重為基礎，的量存在於該組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物；及

(B) 以自 0 至 90 重量%，以組成成分 A 與 B 之總重為基礎，的量存在於該組合物之異質性間聚物；及

其中該間聚物組合物之 I_{10}/I_2 值小於 10.0 與特徵為在 100 雷得/秒之黏度與鬆弛時間 (τ) 符合下列關係式任何一者之：

$$\text{Log (在 100 雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2)$$

$$\log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)$$

本發明亦有關間聚物組合物與自其製備之澆鑄拉伸膜，其中該間聚物組合物在 ATREF 具有二個清楚的尖峰；及其中

$$T_2 - T_1 \leq 25^\circ\text{C}$$

其中 T_2 為最高之結晶作用尖峰之洗提溫度，而 T_1 為最低之結晶作用尖峰之洗提溫度；

及其中

$$Mv_1 / Mv_2 \leq 1 ;$$

其中 Mv_2 為具有最高洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量，而 Mv_1 為具有最低洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量；

及其中

$$M_w / M_n \leq 3 .$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

本發明之間聚物與澆鑄拉伸膜具有可加工性與輸送台性質之較佳平衡，而其突進衝擊強度比不含實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之濟格勒納塔產物與金屬雙環戊二烯化合物為基礎之LLDPE加成性地較高。就可加工性而言，本發明之間聚物類似製備自濟格勒納塔催化劑之聚合物，但本發明澆鑄拉伸膜之輸送台上之性能顯著較佳，包括可拉伸性與刺扎抗力。就其輸送台上之性能而言，本發明澆鑄拉伸膜相當於衍生自未含長鏈分支之金屬雙環戊二烯化合物LLDPE之膜，但其可加工性顯著較佳。

所有在此所指某族之元素或金屬，參照CRCP Press公司1989年印行與版權所有之元素週期表。同時所提及之族對應週期表中之族，其使用IUPCA系統以將族編號。

倘若較低值至較高值間至少有2單位之差距，在此所引用之任何數值，包括自較低值至較高值間以1單位增佳之所有數值。例如，若敘述一組成成分的量或一個方法變數如溫度、壓力、時間等，自1至90，較佳自20至80，更佳自30至70，其係將如15至85，22至68，43至51，30至32等數值列舉於此規格中。就小於1之數值而言，若適宜的話係為1單位0.0001，0.001，0.01或0.1。該等僅為其所特指之實例，而應認為最低值與最高值間所有可能之數值組合已以類似方式清楚地述於本專利申請中。

澆鑄拉伸膜係能作縱向冷拉伸或在不加熱下進行縱向與橫斷方向拉伸之聚乙烯膜之名稱，當其環繞一負重拉伸時其張力一能維持段長時間。澆鑄拉伸膜與吹製拉伸膜能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

以製造方法分辨。澆鑄與吹製膜之主要差異係在於冷卻方法，膜之方向，線上速度及規格控制。與吹製膜比較，澆鑄膜一般展現較佳之視覺性質與顯著較高程度之機器方向定位。澆鑄拉伸膜與具有述於此之新性質的膜結構，能以傳統澆鑄膜製造技術製備。傳統澆鑄方法述於如現代塑膠百科大全，1988年10月中旬，第65期，第11號，第232-234頁，該公開在此納入供參考。

“直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物”一詞係指不具有長鏈分支之鏈烯烴聚合物。亦即實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物缺乏長鏈分支，例如使用一致分支（即均一性分支）分布聚合作用方法（例如美國專利第3,645,992號（Elston），該公開在此納入供參考）製備之直鏈低密度聚乙烯聚合物或直鏈高密度聚乙烯聚合物，及其共單體在任一特定聚合物分子中隨機分佈及其中實質所有間聚物分子在間聚物中具有相同之乙烯/共單體比例者。“直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物”一詞並非指高壓分支聚乙烯，習知技藝者已知其具有眾多長鏈分支。一般而言，直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物為一種乙烯/ α -鏈烯烴間聚物，其中 α -鏈烯烴為至少一種 C_3 - C_{20} α -鏈烯烴（例如1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯等），較佳其中至少一種 α -鏈烯烴為1-辛烯。最佳，乙烯/ α -鏈烯烴間聚物為乙烯與 C_3 - C_{20} α -鏈烯烴之共聚物，特別是乙烯/1-辛烯共聚物。本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物並非與傳統之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物（例如異質性分支直鏈低密度聚乙烯，直鏈高密度聚乙烯，或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明()

10

均一性分支直鏈聚乙烯)相同種類者,亦與傳統高度分支低密度聚乙烯之種類不同。用於本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物,令人意外地具有良好之可加工性,即使其具有較窄之分子量分布。更令人意外地,實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之熔化流動比例(I_{10}/I_2)之變動實質與聚分散性指數(即分子量分布(M_w/M_n))無關。此與傳統之異質性分支直鏈聚乙烯樹酯相反,其流動學性質使得當聚分散性指數增加時, I_{10}/I_2 亦增加。

本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物在此如美國專利第5,272,236號(Lai等人)中所界定,其整個內容在此納入供參考。實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物為其共單體在任一特定聚合物分子中隨機分佈及其中實質所有間聚物分子在間聚物中具有相同之乙烯/共單體比例者。

“實質直鏈”乙烯/ α -鏈烯烴間聚物一詞係指該聚合物之骨架以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳取代,較佳自0.01長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳,特佳自0.05長鏈分支/1000碳至1長鏈分支/1000碳。

長鏈分支在此界定為其鏈長比共單體總碳數減2至少還多1個碳原子,例如乙烯/辛烯實質直鏈乙烯間聚物之長鏈分支之長度至少為7個碳原子(即8減6加1等於7碳原子之長鏈分支長度)。長鏈分支可長至與聚合物骨架長度一般。長鏈分支係藉由使用 ^{13}C 核磁共振光譜計(NMR)而測定,及可藉由Randall(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 第2及3期,第285-297頁)所述之方法量化,其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

11

公開在此納入供參考。長鏈分支當然需與僅產生自共單體納入之短鏈分支區別，因此例如短鏈分支乙烯/辛烯實質直鏈聚合物之長度為6個碳原子，該相同聚合物之長鏈分支長度至少為7個碳原子。

"流動處理指標 (PI)"係以氣體擠出流變儀 (GER) 測得之表觀黏度 (以千泊為單位)。氣體擠出流變儀述於 M. Shida, R. N. Shroff 及 L.V. Cancio 聚合物工程科學，第17期，第11號，第770頁 (1977年)，及 John Dealy 之 "熔化塑膠之流變儀" 第97-99頁，Van Nostrand Reinhold 公司出版 (1982年)，二者皆於此納入供參考。所有流變儀之實驗使用具有進入角度約 180° ，直徑 0.0754 釐米，20:1 L/D 鑄模，在約 190°C 之溫度與氮氣壓力介於約 5250 至 500 psig (約 1.7 至 37.9 MPa) 進行。就述於此之實質直鏈乙烯聚合物而言，PI 為在表觀切變應力為 2.15×10^6 達因/平方公分下，以流變儀測得之物質表觀黏度 (以千泊為單位)。述於此之新的實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之 PI 較佳介於 0.01 千泊至 50 千泊，較佳 15 千泊或更少。述於此之新的實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之 PI 少於或等於具有相同 I_2 與 M_w/M_n 之比較直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚物之 PI 之 70%。

使用表觀切變應力相對於表觀切變率之圖以確認熔化破碎現象。依據 Ramamurthy 於 流動學期刊，第 30(2) 期，第 337-357 頁，1986 年，超過一特定臨界流速時，所觀察到之擠出物不規則性可廣泛地歸類為二種主要類型：表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

12

熔化破碎與總體熔化破碎。

表面熔化破碎在明顯穩定的流動條件下發生，其可細分為自反射磨光澤之損失至較嚴重之“鯊皮”形式。在此以上述支流變儀測定，表面熔化破碎（OSMF）肇始之特徵為開始失去擠出物之光澤，而擠出物之表面粗糙度在放大40倍後才能偵測到。實質直鏈乙烯間聚物表面熔化破碎肇始時之臨界切變率至少比具有約相同之 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯聚合物表面熔化破碎肇始時之臨界切變率大50%，其中在此所用之“約相同”係指每個數值介於比較直鏈乙烯聚合物比較數值之10%之內。

總體熔化破碎在不穩定之擠出流動條件下發生，其可細分為自規則性（粗糙與平滑互相間隔，螺旋狀等）至隨機之變形。就商業之可接受性與最佳之磨損層刮傷與磨損性質而言，表面之缺陷若無法完全消弭亦應維持於最少。在此將以GER之擠出物表面之粗糙度與形狀之改變為基礎，而使用表面熔化破碎肇始（OSMF）時與總體熔化破碎肇始（OGMF）時之臨界切變率。

用於形成此述組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物具有均一性分支分布。即該聚合物為共單體在任一特定聚合物分子中隨機分佈及其中實質所有間聚物分子在間聚物中具有相同之乙烯/共單體比例者。聚合物之均一性一般以SCBDI（短鏈分支分佈指數）或CDBI（組合物分佈分支指數）描述，及定義為其共單體含量介於總莫耳共單體含量中值之50%之內之聚合物分子之重量百分比。聚合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明()

13

物之CDBI可計算自技藝之已知技術所得之數據，例如溫度上升洗提分餾（在此縮寫為“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（Hazlitt等人），或如美國專利第5,246,783號（Stehling等人）中所述，其公開在此納入參考。計算CDBI之技術述美國專利第5,322,728號（Davey等人），美國專利第5,246,783號（Spenadel等人），或美國專利第5,089,321號（Chum等人），其公開皆在此納入參考。用於本發明之實質直鏈鏈烯烴間聚物之SCBDI或CDBI較佳大於約30%，更佳大於約50%。用於本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物實質缺乏以TREF技術測量之可測得之“高密度”部份（即均一性乙烯/ α -鏈烯烴間聚物未含分支程度少於或等於2甲基/1000碳原子之聚合物部份）。實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物亦不含有任何高度短鏈分支部份（即其未含分支程度等於或大於30甲基/1000碳原子之聚合物部份）。

用於製備本發明實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物組成成分（組成成分A）之催化劑，係以技藝中所述之限制性幾何空間催化劑為主。該等催化劑具高度效率，即其效率足以使殘留於聚合物中催化劑殘餘物不會影響聚合物之品質。一般而言，僅偵測到少於或等於10 ppm之金屬原子（在此以“M”表示），當使用適宜的共催化劑（例如述於此之鋁氧烷）時，偵測到之鋁殘餘少於或等於約250 ppm

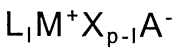
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 ()
14

認為該催化劑以衍生自前述金屬複合物之一或多種陽離子或兩性離子之混合物形式存在。完全陽離子性或部份電荷分離金屬複合物，即兩性離子金屬複合物，曾公開於美國專利第5,470,993號與第5,486,632號，其教導在此納入參考。

陽離子複合物之化學式為：



其中

M為於+4或+3正式氧化態之第四族金屬；

L各自獨立為環五二烯基-，茚基-，四氫茚基-，萘基-，四氫萘基-，或八氫萘基-可選擇地以獨立選自氫化二價碳基，鹵化基，鹵化氫化二價碳基，氨基氫化二價碳基，氫化二價碳基氧基，二氫化二價碳基氨基，二氫化二價碳基腓基，甲矽烷基，氨基甲矽烷基，氫化二價碳基氧基甲矽烷基，及鹵化甲矽烷基之1至8個取代基取代，或更進一步可選擇地該二個L基可藉由選自氫化二價碳基二基，鹵化氫化二價碳基二基，氫化碳基烯氧基，氫化碳基烯氨基，甲矽烷基二基，鹵化甲矽烷基二基，及二價氨基矽烷之二價取代基而連結一起；

X各次獨立為單價陰離子σ-鍵結配合基，具有二個價鍵結至M之二價陰離子σ-鍵結配合基，具有一個價鍵結至M而一個價鍵結至L基之二價陰離子σ-鍵結配合基，該X含有至多60之非氫原子；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

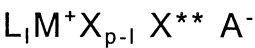
五、發明說明 (15)

l為1；

p為0，1或2，及當X為單價陰離子σ-鍵結配合基或具有一個價鍵結至M而一個價鍵結至L基之二價陰離子σ-鍵結配合基時，p比M之正常氧化態少1，當X為具有二個價鍵結至M之二價陰離子σ-鍵結配合基時，p為l加1；及

A⁻為衍生自活化共催化劑之非配位，可相容之陰離子。

藉由使用路易士酸活化共催化劑，特別是三（過氟芳基）硼烷，兩性離子複合物產生自金屬環戊烯形式之第四族金屬二烯複合物，其中該金屬為+4正式氧化態，（即X為2-丁烯-1,4-二基，或其氫化二價碳基取代之衍生物具有鍵結至M之二個價）。兩性離子複合物之化學式為：



其中

M為於+4正式氧化態之第四族金屬；

L、X、l與p如前所界定；

X^{**}為共軛二烯之二價殘餘物，藉由在金屬環戊烯之碳至金屬鍵結上打開環而形成；

A⁻為自活化共催化劑衍生之非配位、可相容陰離子。

如用於此，"非配位"係指一種陰離子，其不與陽離子金屬複合物配位或是僅與其弱配位，使其易被中性路易士鹼，包括α-鏈烯烴，取代。非配位陰離子特別指在本發明催化劑系統作用為電荷平衡之陰離子，並不將其片段轉移至該陽離子而形成一個中性的四配位金屬複合物與一個中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

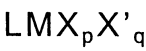
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

性的副產物。"可相容之陰離子"為當起初形成之複合物分解時不會分解至中性及不干擾後續聚合作用之陰離子。

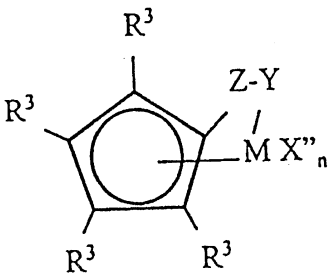
在每個場合X'獨立為具有至多20個原子之中性路易斯鹼之結紮化合物；

用於本發明之配位化合物實例包括前述對應於下列化學式之物種：



較佳之X'基為膦，特別是三甲基膦，三乙基膦，三苯基膦及雙（1,2-二甲基膦基）乙烷；P(OR)₃，其中，R為C₁-C₃₀氫化二價碳基；醚類，特別是四氫呋喃；胺類，特別是吡啶，二吡啶，四甲基乙二胺（TMEDA），及三乙基胺；鏈烯烴類；以及具有4至40碳原子之共軛二烯。包含共軛二烯X'基之複合物，其中金屬為+2正式氧化態，L、M、X、X'如前所界定，q為0，1或2。

屬於前述第(I)類之較佳金屬複合物之化學式為：



其中

M為+2，+3，或+4正式氧化態之鈦，鋯，或鉛；

每個場合R³獨立選自氫，氫化二價碳基，甲矽烷基，甲鍺烷基，氟基，鹵基及其組合，該R³至多具有20非

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

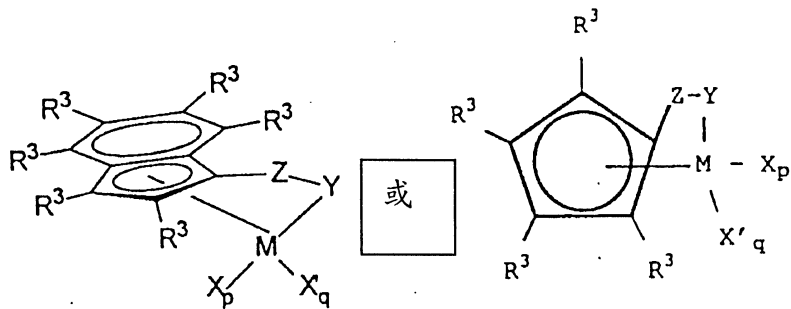
氮原子，或鄰近 R^3 基共同形成二價衍生物（即氮化二價碳基二基，甲矽烷基二基，甲鍺烷基二基）因而形成一個稠合環系統，

每個 X'' 為鹵素、氮化二價碳基、氮化二價碳胺基或甲矽烷基，該基至多具有20非氮原子，或二個 X'' 基共同形成中性的 C_{5-30} 共軛二烯或其二價衍生物；

Y 為-氧-，-硫-，-氮 R^* -，-磷 R^* -；

Z 為矽 R^{*2} ，碳 R^{*2} ，矽 R^{*2} 矽 R^{*2} ，碳 R^{*2} 碳 R^{*2} ，碳 $R^{*2}=$ 碳 R^{*2} ，碳 R^{*2} 矽 R^{*2} ，或鍺 R^{*2} ，其中 R^* 如前所界定，及
 n 為自1至3之整數。

用於本發明之最佳配位複合物具有下列之化學式：



每個場合 R^3 獨立選自氮，氮化二價碳基，鹵化二價碳基，甲矽烷基，甲鍺烷基及其組合，該基至多具有20非氮原子；

M 為鈦，鋯，或鉛；

Z ， Y ， X 及 X' 如前所界定；

p 為0，1或2；及

q 為0或1；

而條件為：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

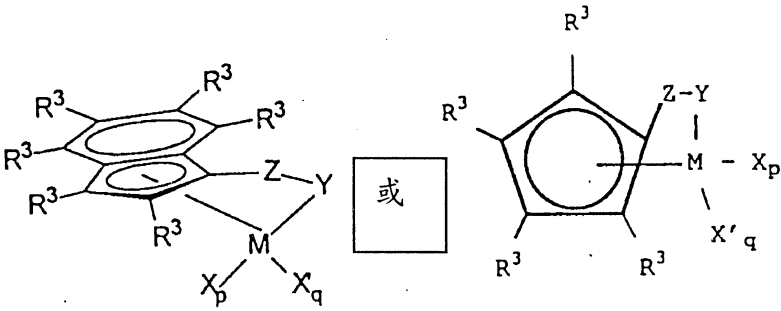
五、發明說明 ()
18

當 p 為 2 時， q 為 0， M 為 +4 正式氧化態， X 為選自鹵化物，氫化二價碳基，氫化二價碳基氧基，二（氫化二價碳基）氨基，二（氫化二價碳基）膦基，氫化二價碳基磺胺基，及甲矽烷基，以及鹵化基，二（氫化二價碳基）氨基，氫化二價碳基氧基，及二（氫化二價碳基）膦基取代之陰離子配合基，該 X 基至多具有 20 非氫原子，

當 p 為 1 時， q 為 0， M 為 +3 正式氧化態， X 為選自烯丙基，2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基及 2-(N,N-二甲基)氨基苄基之安定陰離子配合基，或 M 為 +4 正式氧化態， X 為共軛二烯之二價衍生物， M 與 X 共同形成一個金屬環戊烯基，及

當 p 為 0 時， q 為 1， M 為 +2 正式氧化態， X' 為中性的配位或非配位二烯，可選擇地以一或多個氫化二價碳基取代，該 X' 具有至多 40 碳原子及與 M 形成一個 π -複合物。

用於本發明之最佳配位複合物具有下列之化學式：



其中

每個場合 R^3 獨立為氫或 C_{1-6} 烷基；

M 為鈦；

Y 為 -氧-，-硫-，-氮 R^* -，-磷 R^* -；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

Z為矽 R^*_2 ，碳 R^*_2 ，矽 R^*_2 矽 R^*_2 ，碳 R^*_2 碳 R^*_2 ，碳 R^*_2 =
碳 R^*_2 ，碳 R^*_2 矽 R^*_2 ，或鍺 R^*_2 ；

每個場合 R^* 獨立為氫或選自氫化二價碳基，氫化二
價碳基氧基，甲矽烷基，鹵化烷基，鹵化芳基及其組合，
該 R^* 具有至多20非氫原子，及可選擇地，二個自Z之 R^* 基
(當 R^* 非氫)，或一個自Z之 R^* 基與一個自Y之 R^* 基形成
一個環系統；

p為0，1或2；及

q為0或1；

而條件為：

當p為2時，q為0，M為+4正式氧化態，X獨立地為甲
基或苄基，

當p為1時，q為0，M為+3正式氧化態，X為2-(N,N-
二甲基)氨基苄基，或M為+4正式氧化態，X為2-丁烯-1,4-
二基，及

當p為0時，q為1，M為+2正式氧化態，X'為1,4-二苯
基-1,3-丁二烯或1,3-戊二烯。後者之二烯為非對稱二烯基
之說明例，其造成產生時為幾何空間異構物混合物之金屬
複合物。

複合物可依已知合成技術製備。製備金屬複合物之較
佳方法公開於1995年4月24日提出之USSN 8/427,378，
其傳授在此納入供參考。反應於適宜之非干擾溶劑中在-
100至300 °C，較佳自-78至100 °C，最佳自0至50 °C，之
溫度進行。可使用還原劑以將金屬M自較高還原至較低之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
20

氧化態。適宜之還原劑實例包括鹼金屬，鹼土金屬，鋁及鋅，鹼金屬與鹼土金屬之合金如鈉/汞齊及鈉/鉀合金，萘二甲酸鈉，石墨鉀，鋰烷基鋰或鉀烷二烯基，及格林納試劑。

形成複合物之適宜反應介質包括脂肪族與芳香族碳水化合物，醚及環醚，特別是分支鏈碳水化合物如異丁烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，及其混合物；環狀與脂環族碳水化合物如環己烷，環庚烷，甲基環己烷，甲基環庚烷，及其混合物；芳香族與氫化二價碳基取代之芳香族化合物如苯，甲苯，及二甲苯， C_{1-4} 二烷基醚，（聚）烷二醇之 C_{1-4} 二烷基醚衍生物，及四氫呋喃。前述物質之混合物亦適宜。

與前述配位複合物共同使用之活化共催化劑係能自其提取一個X取代基而形成惰性、非干擾抗衡離子，或形成該複合物之兩性離子衍生物之化合物。用於此之適宜的活化共催化劑包括過氟化三（芳基）硼化合物，最特別是三（五氟苯基）硼烷；非聚合性、可相容、非配位、離子形成化合物（包括在氧化條件下使用該等化合物），特別是使用可相容、非配位陰離子之鉍-，鎘-，氧鎘-，碳鎘-，陽甲矽烷基-，鎘-鹽，及可相容、非配位陰離子之二茂鐵陽基鹽類。適宜的活化技術包括體積電解（詳述於後）之使用。亦可使用前述之活化共催化劑與華或技術之組合。下列參考文獻曾傳授前述之活化共催化劑與華或技術：EP-A-277,003，US-A-5,153,157，US-A-5,064,802，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

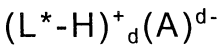
五、發明說明 ()
21

EP-A-468,651 (相當於美國序號 07/547,718) , EP-A-420,732 (相當於美國序號 07/876,268) , 及 EP-A-520,732 (相當於 1992 年 5 月 1 日提出之美國序號 07/844,966) , 其教導在此納入供參考。

更詳細地，用於本發明一實施例之適宜離子形成化合物包含為能提供質子之布朗斯特酸之陽離子，與相容、非配位之陰離子。如此所用，"非配位"一詞係指一種陰離子或物質，其不與含有第四族金屬之先驅複合物及自其衍生之催化衍生物配位，或僅與其弱配位，使其維持易被中性路易士鹼取代。"可相容之陰離子"為當起初形成之複合物分解時不會分解至中性及不干擾所需之後續聚合作用或聚合物之使用之陰離子。

較佳陰離子為含有單一配位複合物者，其含有一個帶電荷金屬或準金屬核心，其陰離子能平衡活性催化物種（金屬陽離子）之電荷，其可藉由該二組成成分之結合而形成。同時，該陰離子應易被鏈烯烴，二 α -鏈烯烴及乙烯不飽和化合物或其他中性路易士鹼如醚或腓取代。適宜之金屬包括，但不限於，鋁，金及鉑。適宜之準金屬包括，但不限於，硼，磷及矽。包含具有單一金屬或準金屬原子之配位複合物之含陰離子化合物，當然係為人熟知的，而且許多，尤其是具有單一硼原子之此類化合物可商業取得。

較佳該共聚合物以下列化學式表示：



其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

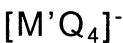
五、發明說明 ()
22

L^* 為中性路易士鹼；

$(L^*-H)^+$ 為布朗斯特酸；

A^{d-} 為具有電荷之非配位、可相容的陰離子，及d為1至3之整數；

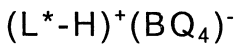
更佳 A^{d-} 之化學式為：



其中

M' 為+3克式量氧化態之硼或鋁；及Q於每個場合獨立選自氫化物，二烷基醯胺基，鹵化物，氫化二價碳基，氫化二價碳基氧化物，鹵素取代之氫化二價碳基，鹵素取代之氫化二價碳基氧基，及鹵素取代之甲矽烷基氫化二價碳基游離基（包括過鹵化氫化二價碳基，過鹵化氫化二價碳基氧基，及過鹵化甲矽烷基氫化二價碳基游離基），該Q至多具有20碳原子，但前提為Q為鹵化物之場合不超過一個。適宜的氫化二價碳基氧化物Q基之實例公開於美國專利第5,296,433號，其教導在此納入供參考。

在較佳之實施例中，d為1，即該抗衡離子具有單一負電荷而為 A^- 。特別適用於製備本發明催化劑之含硼活化共催化劑，能乙下列一般化學式表示：



其中

L^* 如前所界定；

B為克式量氧化態為3之硼；及

Q為至多20個非氫原子之氫化二價碳基，氫化二價碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
23

基氧基，氟化氫化二價碳基，氟化氫化二價碳基氧基，或
氟化甲矽烷基氫化二價碳基氧基，但前提為Q為氫化二價
碳基之場合不超過一個。

最佳，Q在每個場合為氟化芳基，特別是五氟化苯基
。

能作用為活化共催化劑而用於本發明改良催化劑之製
備之硼化合物之說明但非限制之實例為

三取代銨鹽如：

三甲基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

三乙基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

三丙基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

三（正-丁基）銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

三（另-丁基）銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基-N-十二烷基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基-N-十八烷基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基-N-二十二烷基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基-N-二十八烷基銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基苯銨四（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基苯銨正-丁基三（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基苯銨苄基三（五氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基苯銨四（4-（特-丁基二甲基甲矽烷基）-
2,3,5,6-四氟苯基）硼酸鹽，

N,N-二甲基苯銨四（4-（三異丙基甲矽烷基）-2,3,5,6-
四氟苯基）硼酸鹽，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
24

N,N-二甲基苯銨五氟苯氧基三（五氟苯基）硼酸鹽，
N,N-二乙基苯銨四（五氟苯基）硼酸鹽，
N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯銨四（五氟苯基）硼酸鹽

，
三甲基銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，
三乙基銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，
三丙基銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，
三（正-丁基）銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，
N,N-二甲基苯銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，
N,N-二乙基苯銨四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸鹽，及
N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯銨四（2,3,4,6-四氟苯基）
）硼酸鹽；

二取代銨鹽如：

二-（異-丙基）銨四（五氟苯基）硼酸鹽，及
二己基銨四（五氟苯基）硼酸鹽；

三取代鎘鹽如：

三苯基鎘四（五氟苯基）硼酸鹽，
三（鄰-甲苯基）鎘四（五氟苯基）硼酸鹽，及
三（2,6-二甲基苯基）鎘四（五氟苯基）硼酸鹽；

二取代氧鎘鹽如：

二苯基氧鎘四（五氟苯基）硼酸鹽，
二（鄰-甲苯基）氧鎘四（五氟苯基）硼酸鹽，及
二（2,6-二甲基苯基）氧鎘四（五氟苯基）硼酸鹽；

二取代鎢鹽如：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

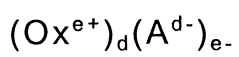
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
25

二苯基銦四 (五氟苯基) 硼酸鹽，
二 (鄰-甲基苯基) 銦四 (五氟苯基) 硼酸鹽，及
二 (2,6-二甲基苯基) 銦四 (五氟苯基) 硼酸鹽。

較佳之 (L*-H)+ 為 N,N-二甲基苯銨，三丁基銨，N-甲基-N,N-二十二烷基銨，N-甲基-N,N-二十八烷基銨，及其混合物。

另一適宜之離子形成活化共催化劑包括陽離子氧化劑之與非配位、可相容陰離子之鹽類，其可由下列化學式表示：



其中

- Ox^{e+} 為具有 e+ 電荷之陽離子氧化劑；
- e 為 1 至 3 之整數；
- A^{d-} 如前所界定。

陽離子氧化劑之實例包括二茂鐵基，氫化二價碳基取代之二茂鐵基，Ag⁺ 或 Pb⁺²。A^{d-} 之較佳實施例為前有關含布朗斯特酸之活化共催化劑部份所界定之陰離子，特別是四 (五氟苯基) 硼酸鹽。

另一適宜之離子形成活化共催化劑包括一個化合物，其為碳烯陽離子與非配位、可相容陰離子之鹽類，其可由下列化學式表示：



其中

Ox^{e+} 為 C₁₋₂₀ 之碳烯陽離子；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

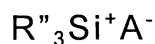
五、發明說明 ()

26

A⁻如前所界定。較佳之碳烯陽離子為三苯甲基陽離子

。

另一適宜之離子形成活化共催化劑包括一個化合物，其為甲矽烷基陽離子與非配位、可相容陰離子之鹽類，其可由下列化學式表示：



其中

R''為C₁₋₁₀之氫化二價碳基；及A⁻如前所界定。

較佳之甲矽烷基陽離子鹽活化共催化劑為三甲基甲矽烷基陽離子四五氟苯基硼酸鹽，三乙基甲矽烷基陽離子四五氟苯基硼酸鹽，及其醚取代加合物。甲矽烷基陽離子鹽曾一般性地述於J. Chem. Soc. Chem. Co， 1993年，383-384頁，以及Lambert, J. B.等人之Organometallics， 1994年，13期，2430-2443頁。使用上述甲矽烷基陽離子鹽類作為加聚作用催化劑之活化共催化劑乙節，曾於1994年9月12日提出之USSN 08/304,314號中申請專利。

如醇，硫醇，矽烷醇及腈與三（五氟苯基）硼酸鹽，亦為有效的催化劑活化劑，及可用於本發明。該共催化劑公開於美國專利第5,296,433號，其教導在此納入供參考。

體積電解技術係有關在包括非配位、惰性陰離子之協助電解質存在下，金屬複合物在電解條件下之電化學氧化作用。在該技術中，溶劑，協助電解質及電解電位之使用，使反應中實質不產生會使金屬複合物催化上去活化之電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 ()
27

解產物。更詳細地，適宜的溶劑為：在電解條件（一般為0至100 °C之溫度）下為液體，能溶解協助電解質，及惰性之物質。”惰性溶劑”為在電解之反應條件下不會還原或氧化者。就所需之電解反應而言，一般可能選擇不受所需之電解之電位影響之溶劑與協助電解質。較佳之溶劑包括二氟苯（所有異構物），二甲氧基乙烷（DME），及其混合物。

新近發現生產活化共催化劑之電化學技術係在非配位、相容陰離子來源之存在下，電解二矽烷化合物。所有前述技術更完整地敘述與申請專利於1994年9月12日提出之USSN08/82,201以及發表於相當形式（WO95/00683）。活化作用技術最終產生陽離子金屬複合物，可藉由測量方法中用以形成活化複合物之能源量，而輕易測得於方法中形成之該複合物量。

最佳之活化共催化劑為三五氟苯基硼烷與N,N-二十八烷基-N-甲基銨四五氟苯基硼酸鹽。後者化合物衍生自二（氫化牛脂）甲基銨化合物之硼酸鹽混合物之主要組成成分，該混合物可用於此作為活化共催化劑。

催化劑較佳藉由在惰性稀釋劑如有機液體中將第四族金屬衍生物與三（五氟苯基）硼烷接觸而製備。三（五氟苯基）硼烷為一般可取得之路易士酸，及可依據已知技術而製備。該化合物公開於Marks等人之J. Am. Chem. Soc.，1991年，第113期，第3623-2625頁，用於銦陽離子之烷基提取作用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

5.10.88 修正
年 月 日

A7
B7

五、發明說明 ()
28

限制性幾何空間催化劑不包含鋁催化劑或僅包含少量 (即鋁:M比例自3:1至100:1)之鋁催化劑。例如,作為限制性幾何空間催化劑之陽離子複合物,可藉由使用附加之活化劑如烷基鋁氧丙環而進一步活化。較佳之共活化劑包括,甲基鋁氧丙環,丙基鋁氧丙環,異丁基鋁氧丙環,及其組合物。所謂之改良甲基鋁氧丙環(公釐AO)亦是用作為共催化劑。製備該改良甲基鋁氧丙環之一種技術公開於美國專利第4,960,878號(Crapo等人),其公開在此納入供參考。鋁氧丙環亦可依據美國專利第4,544,762號(Kaminsky等人),美國專利第5,015,749號(Schmidt等人),美國專利第5,041,583號(Sangokoya等人),美國專利第5,041,584號(Crapo等人),美國專利第5,041,585號(Deavenport等人)所公開者製備,其所有公開在此納入供參考。

用於製備窄組合物與分子量分布之乙烯間聚物之限制性幾何空間催化劑,亦能以惰性支撐支持。一般而言,該支撐可為固態,特別是如滑石或無機氧化物之多孔支撐,或樹脂支撐物質如聚鏈烯烴。較佳,該支撐物質為細分割形式之無機氧化物。

如本發明較佳使用之適宜無機氧化物物質包括第IIA, IIIA, IVA, 或IVB族金屬氧化物如二氧化矽, 氧化鋁, 及二氧化矽-氧化鋁及其混合物。席他可單獨使用或與氧化矽, 氧化鋁, 或二氧化矽-氧化鋁共同使用之無機氧化物為, 氧化鎂, 氧化鈦, 氧化鋇。然而其他可使用之適宜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

87.10.06 修正
A7
B7

五、發明說明 (29)

支撐物質例如細分割之聚鏈烯烴如分割之聚乙烯。

金屬氧化物一般含有酸性表面羥基，其將與加至反應漿狀物之限制性幾何空間催化劑組成物反應。在使用前，將無機氧化物支撐脫水，即接受熱處理以除去水分與降低表面羥基之濃度。該處理在真空中進行，或以溫度100至1000℃，較佳300至800℃，之乾燥惰性氣體如氮氣清洗。壓力之考量並非關鍵。熱處理之期程可自1至24小時；然而只要達成與表面羥基之平衡，可採用較短或較長之時間。

用於本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物，為乙烯與至少一個C₃-C₂₀ α -鏈烯烴或其與C₄-C₁₈ α -鏈烯烴組合物之間聚物。特佳為乙烯與1-辛烯之共聚物。在此所用之“間聚物”一詞係指共聚物，三聚物等。即，該間聚物以至少一個其他共單體與乙烯而製備。可與乙烯共聚合之其他不飽和共單體包括，例如，乙烯不飽和單體，共軛或非共軛二烯，聚烯等。較佳之共單體包括C₃-C₂₀ α -鏈烯烴，特別是丙烯，異丁烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，及1-辛烯。其他較佳之共單體包括苯乙烯，鹵素烷基取代之苯乙烯，四氟乙烯，乙烯基苯並環丁烷，1,4-己二烯及萘（例如環戊烯，環己烯及環辛烯）。

異質性乙烯/ α -鏈烯烴間聚物（組成成分B）

用於製備本發明澆鑄拉伸膜之聚合物可為異質廣組合物間聚物與實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之摻合物。該異質組成成分與實質直鏈組成成分不同之處在於後者實質

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()
30

所有間聚物分子在間聚物中具有相同之乙烯/共單體比例，而異質間聚物為間聚物分子不具有相同之乙烯/共單體比例者。用於此之“廣組合物分佈”一詞係敘述異質間聚物之共單體分佈，及係指異質間聚物具有“直鏈”部份以及異質間聚物具有DSC多重熔化尖峰（即展現至少二個不同的熔化尖峰）。約10%（重量）或更多之異質間聚物具有少於或等於2甲基/1000碳原子之分支程度，較佳多於15%（重量），更佳多於20%（重量）。約20%（重量）或更少之異質間聚物具有等於或大於25甲基/1000碳原子之分支程度，較佳少於15%（重量），更佳少於10%（重量）。

用於製備本發明異質組成成分之濟格勒催化劑為典型之支撐，濟格勒型催化劑，其特別適用於溶液方法之高聚合作用溫度。該組合物之實例係衍生自有機鎂化合物，烷基鹵化物，或鹵化鋁或氯化氫，及過渡金屬化合物。該催化劑之實例公開於美國專利第4,314,912號（Lowery, Jr. 等人），第4,547,475號（Glass等人），第4,612,300號（Coleman, III），其教導在此納入供參考。

特別適用之有機鎂化合物包括，例如，溶於二氫化二價碳基鎂之碳水化合物如二烷基鎂與二芳基鎂。適宜之二烷基鎂之實例特別包括正-丁基-另-丁基鎂，乙基-正-己基鎂，乙基-正-丁基鎂，二-正-辛基鎂具有及其他，其中烷基1至20個碳原子。適宜之二芳基鎂之實例包括二苯基鎂，二苄基鎂及二甲苯基鎂。適宜之有機鎂化合物包括烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

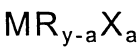
五、發明說明 (31)

與芳基鎂烷氧化物及芳氧化物及烷基鎂鹵化物，而以不含鹵素之有機鎂化合物較佳。

可用於此之鹵化物來源包括活性非金屬鹵化物，金屬鹵化物，及氯化氫。

適宜之非金屬鹵化物以化學式R'X代表，其中R'為氫或活性單價有機游離基而X為鹵素。特別適宜之非金屬鹵化物包括，例如，鹵化氫與活性有機鹵化物如特-烷基鹵化物，烯丙基鹵化物，苄基鹵化物及其他活性氫化二價碳基鹵化物，其中氫化二價碳基如前所界定。活性有機鹵化物係指氫化二價碳基鹵化物，其所包含之不安定鹵素，至少具有與另-丁基氯上之鹵素一般之活性，即容易損失給另一化合物，較佳與具有與特-丁基氯上之鹵素一般之活性。除了有機單鹵化物之外，具有如前所定義之活性之有機二鹵化物，有機三鹵化物及其他聚鹵化物亦適用。較佳活性非金屬鹵化物之實例包括氯化氫，溴化氫，特-丁基氯，特-戊基溴，烯丙基氯，苄基氯，丁烯基氯，甲基乙烯基碳基氯，α-苄基乙基溴，二苄基甲基氯。最佳為氯化氫，特-丁基氯，烯丙基氯與苄基氯。

適用於此之金屬鹵化物包括以下列方程式代表者：



其中：

M為門達列夫元素週期表第IIB，IIIA，IVA族之金屬

R為單價有機游離基

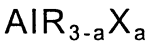
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
32

X為鹵素，
Y之值對應M之價位，及具有1至y之數值。
較佳之金屬鹵化物為具有下列化學式之鹵化鋁



其中：
每個R獨立地為如前所界定之氫化二價碳基如烷基，
X為鹵素，而a為自1至3之數目。

最佳為烷基鋁鹵化物如乙基鋁倍半氯化物，二乙基鋁氯化物，乙基鋁二氯化物，二乙基鋁溴化物，而特佳為乙基鋁二氯化物。另類地，亦適宜使用金屬鹵化物如三氯化鋁或三氯化鋁與烷基鋁鹵化物或三烷基鋁化合物之組合。

前述有機鎂之有機部份，如R''，以及鹵化物來源之有機部份，如R與R'，可為其他任何有機游離基，只要其官能基不會危害傳統濟格勒催化劑即可。

鎂鹵化物能以有機鎂化合物與鹵化物來源製成，或其可在原位置形成，在該種情況下催化劑較佳在適宜的溶劑或反應基質中混合(1)有機鎂組成成分及(2)鹵化物來源，接著其他催化劑組成成分。

任何傳統之濟格勒納塔過渡金屬化合物適用於作為製備支撐催化劑組成成分之過渡金屬組成成分。一般而言，過渡金屬組成成分為第IVB，VB，或VIB族金屬化合物。過渡金屬組成成分一般以化學式 $TrX'_{4-q}(OR^1)_q$ ， $TrX'_{4-q}R^2_q$ ， VOX'_3 ， $VO(OR^1)_3$ 表示。

Tr為第IVB，VB，或VIB族金屬，較佳為第IVB或VB

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
33

族金屬，較佳為鈦，鈮或鋳，

q為0或等於或少於4之數目，

X'為鹵素，及

R¹為具有1至20個碳原子之烷基，芳基或環烷基，及

R²為具有1至20個碳原子之烷基，芳基，芳烷基，取代芳烷基。芳基，芳烷基及取代芳烷基具有1至20個碳原子，較佳1至10個碳原子。當過渡金屬化合物具有氫化二價碳基，R²為烷基，環烷基，芳基，或芳烷基時，氫化二價碳基較佳在對金屬碳鍵之β位置不含氫原子。芳烷基之說明但非限制之實例包括甲基，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，可使用該等過渡金屬化合物之混合物。

過渡金屬化合物之說明實例包括TiCl₄，TiBr₄，Ti(OC₂H₅)₃Cl，Ti(OC₂H₅)Cl₃，Ti(OC₄H₉)₃Cl，Ti(OC₃H₇)₂Cl₂，Ti(OC₆H₁₃)₂Cl₂，Ti(OC₈H₁₇)₂Br₂，Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃，Ti(O-異-C₃H₇)₄及Ti(O-正-C₄H₉)₄。

鈮化合物之說明實例包括VCl₄，VOCl₃，VO(OC₂H₅)₃，及VO(OC₄H₉)₃。

鋳化合物之說明實例包括ZrCl₄，ZrCl₃(OC₂H₅)，ZrCl₂(OC₂H₅)₂，ZrCl(OC₂H₅)₃，Zr(OC₂H₅)₄，ZrCl₃(OC₄H₉)，ZrCl₂(OC₄H₉)₂及ZrCl(OC₄H₉)₃。

如上所述，過渡金屬化合物之混合物亦適用，與支撐接觸之過渡金屬化合物數目並無限制。可使用任何鹵化物及烷氧化物過渡金屬化合物，或其混合物。前述之過渡金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

34

屬化合物以四氯化鈮，氧氯化鈮，四異丙氧鈮，四丁氧鈮較佳，而以四氯化鈮為最佳。

適宜之催化劑物質亦可衍生自惰性氧化物支撐與過渡金屬化合物。適用於溶液聚合作用方法之該組合物述於美國專利第5,420,090號（Spencer等人），其教導在此納入供參考。

用於製備催化劑之無機氧化物支撐可為前述之任何特定氧化物或混合氧化物，其經由熱或化學脫水處理而實質不含吸收的水分。

對其於本發明實施之用途而言，無機氧化物之單位粒子大小，表面積，孔體積，及表面羥基數目特性並非關鍵。然而，因該特性決定無機氧化物於製備催化劑組合物中之用量，以及影響以該催化劑協助而形成之聚合物之性質，在選擇用於本發明特定方面之無機氧化物時，必須經常將該等特性納入考量。一般而言，最佳結果通常得自使用具有介於1至100微米，較佳2至20微米之平均粒子大小；表面積每克50至1,000平方公尺，較佳每克100至400平方公尺；孔體積每克0.5至3.5立方公分，較佳每克0.5至2立方公分之無機氧化物。

物進一步增進催化劑之性能，需要進行該支撐物質之表面改良作用。表面改良作用之達成，係藉由以具有水解特性之有機金屬化合物處理該支撐物質如二氧化矽，氧化鋁，二氧化矽-氧化鋁。更詳細地，支撐物質之表面改良劑包括週期表第IIA與IIIA族金屬之有機金屬化合物。最佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

，該有機金屬化合物係選自鎂與鋁有機金屬物質，及特別是選自鎂與鋁烷基物質或其混合物，其由化學式 R^1MgR^2 與 $R^1R^2AlR^3$ 表示，其中 R^1 ， R^2 及 R^3 可為相同或不同之烷基，芳基，環烷基，芳烷基，烷氧基，烷二烯基或烷烯基。碳氫化合物 R^1 ， R^2 及 R^3 可含有介於1至20個之碳原子，較佳介於1至10個之碳原子。

表面改良作用藉由添加適宜溶劑中之有機金屬化合物至支撐物質漿狀物而達成。在20至100℃之溫度，維持適宜溶劑中之有機金屬化合物與支撐之接觸約30至180分鐘，較佳60至90分鐘。漿化該支撐所用之稀釋劑可為任何用以溶解該有機金屬化合物之溶劑，及較佳為相同者。

異質聚合物組成成分亦可為乙烯同聚物或較佳為乙烯與至少一個 C_3-C_{20} α -鏈烯烴或其與 C_4-C_{18} 二鏈烯烴之間聚物。較佳為乙烯與1-辛烯之異質共聚物。

較佳之乙烯聚合物組合物為其中之均質乙烯聚合物與異質乙烯聚合物均為乙烯/ α -鏈烯烴間聚物者。

該等物質在澆鑄膜生產線之可加工性係以在100雷得/秒之黏度測量。發現在該切變速率之黏度越低，機器之安培數越低，因此若能將安培數增至最大則機器之產出越高。本發明之間聚物組合物於100雷得/秒之黏度符合下列之關係式：

$$\text{Log (在100雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2)$$

自處理觀點而言，物質在澆鑄膜生產線之黏度較佳在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()
36

100雷得/秒小於或等於10,000泊。在0.1雷得/秒之黏度與在100雷得/秒之黏度之比例常作為物質切變敏感度之測量。一特定熔化指數之數值越高，該物質在擠出線之可加工性能越佳。熔化指數 I_{10}/I_2 能以類似之方式使用。

大部份之聚合物展現切變薄化現象。此意味當切變率增加時，黏度趨向減少。不同之聚合物具有不同之切變薄化現象。此為非常重要之性質，因其涉及在一般製造設備如擠出器之聚合物處理。使用具有較高切變薄化傾向之聚合物較有利。在特定之螺旋旋轉速度時（與施在聚合物上切變速率之直接有關），切變薄化較多之聚合物展現較低之黏度。此造成擠出器較高之產出，旋轉螺旋之較低安培數，及鑄模較低之壓力。

已知具有較廣分子量分佈或其與較高長鏈分支含量之組合之聚合物，可預期具有較多之切變薄化。亦已知在澆鑄拉伸膜之製造中，該二因子對如輸送臺上之可拉伸性及堅固性，衝擊，刺扎等機械性質皆有負面效應。因此在其間尋求良好的平衡，使取得好的機械性質與好的加工性能。

敘述黏度與切變速率間之關係之方便方法為熟知之博德卡洛等式（N. Gamesh Kumar，J. Polym. Sci. Macromolecular Review，第15期，第255頁（1980））：

$$\eta = \eta_0 / (1 + (\tau \cdot \gamma)^n)$$

在該等式中代表黏度而 γ 為切變速率。 η_0 為0切變黏度

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 ()

37

，及代表為施用切變時之聚合物黏度。當聚合物切變薄化時，此為聚合物可達到之黏度。常數 τ 為聚合物系統之平均鬆弛時間。聚合物之鬆弛時間越長，聚合物將展現越多之切變薄化。常數 n 並無任何明顯之物理顯著性。

就澆鑄拉伸膜物質而言，熔化指數 (I_2) 一般介於1至7，更典型地介於2至5克/10分鐘。就此數值範圍，熔化指數與大部份物質之0切變黏度直接相關。在該條件下，物質之切變薄化現象幾乎獨特地以聚合物之平均鬆弛時間 τ 與常數 n 決定。

本發明間聚物組合物之鬆弛時間符合下列之等式：

$$\log(\tau) > -1.2 - 1.3 * \log(I_2)$$

越長之鬆弛時間確保物質之切變薄化現象，同時保有好好的機械性質。

最終間聚物組合物之製備

若要使用均質乙烯間聚物與異質乙烯聚合物之摻合物，則每個述於此之組成成分可於不同的反應器中分開製備，然後摻合一起以製成本發明之間聚物組合物。只要操作、反應構形、分析系統等之選擇、使用及進行能忠實提供新組合物之界定特性之組合，新組合物亦可藉由技藝中已知之聚合作用方法與步驟（包括溶液，漿狀物或在高或低壓之氣相聚合作用方法）而在原位置製備。然而，欲於此述之組合物之均質乙烯聚合物與異質乙烯聚合物更佳係以多重反應器方式製備，平行或系列運作，或當使用多於二個反應器時以二者組合，如公開於美國專利第3,914,342

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 ()

38

號(Mitchell)與WO 94/00500,相當於美國序號07/904,770,以及於1993年1月29日提出之USSN 08/10958,其教導在此納入供參考。在多重反應器方式中,至少一個反應器使用限制性幾何空間催化劑製備均質乙烯間聚物,及至少一個反應器使用濟格勒催化劑製備異質乙烯間聚物。在較佳之操作中,反應器以系列構形運作,以對濟格勒催化劑容許之高聚合作用溫度作最大之應用。當反應器以系列連接時,在第一反應器以限制性幾何空間催化劑製備之聚合反應產物直接(即連續)與乙烯/ α -鏈烯烴反應物以及濟格勒催化劑及溶劑加入第二反應器中。

在反應器以系列構形之多重反應器聚合作用系統(特別是二反應器系統)中,系列之第一反應器之聚合物分開一般大於或等於40重量%,較佳介於45重量%至60重量%之範圍。較佳,第一組成成分(即系列之第一反應器生產之聚合物組成成分)之特徵為較低之聚合物密度與比第二(或最後)組成成分高之分子量。為確保此較佳情況,也許需要在連續聚合作用系統中提供第二反應器(或系列中除第一反應器外之反應器)較高百分比之組成共單體進料(如辛烯)。

若多重反應器聚合作用包括二個反應器,則該聚合物質量分至系列之第二反應器之量一般等於或少於60重量%,較佳介於40重量%至55重量%之範圍。在系列構形中之第一反應器一般為距離至最終操作之產物出口最遠之反應器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

39

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週線反應器之聚合作用系統，以及特別是包括已非隔熱方式運作之至少二個再循環流動週線反應器之聚合作用系統生產該新的組合物。該較佳聚合作用系統述於Kao等人於1997年4月1日提出之共審理中申請號碼08/831172，其教導在此納入供參考。

非隔熱聚合作用之進行，較佳以連續容積熱移除速率等於或大於400Btu/小時*立方英尺°F，更佳等於或大於600Btu/小時*立方英尺°F，尤其等於或大於1200Btu/小時*立方英尺°F，及最甚等於或大於2,000Btu/小時*立方英尺°F。

用於此之“容積熱移除速率”係方法之熱轉移係數U，其單位為Btu/小時*平方英尺°F，乘以熱交換裝置之熱交換面積A，其單位為平方英尺，除以反應器系統總容積，其單位為立方英尺。一般習知技藝者將察覺當計算與測定U與表面積時，有關使用方法面或外界參數方面之一致性。此所包含之計算係以外界表面積與熱交換管、線圈等之直徑為基礎，不論反應器混合物是否流過該管、線圈等。

為達成非隔熱聚合作用，可使用任何構形之任何適宜之熱交換裝置，包括，例如，位於聚合作用反應器之冷卻管線圈，位於聚合作用反應器之殼與管熱交換器，其中反應器物流（技藝中亦稱作“反應混合物”）通過該管，或設計作為熱交換裝置之整個再循環流動週線反應器，其藉由套管或雙重管線系統而提供冷卻。在適宜之設計中，可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (40)

使用殼與管熱交換器之一種形式，其中該熱交換器箱具有反應器物流之一個入口與一個出口，及熱交換介質（例如水，水/乙二醇，蒸汽，SYLTHERMO™物質或Dow化學公司以DOWTHERM®品名提供之介質）之一個入口與出口。在另一設計中，反應器物流蒸汽流過熱交換器箱內之多個熱交換管，而熱交換介質流過管之外部表面，而自反應器物流蒸汽移轉反應或聚合作用熱。另類地，反應蒸汽流過該箱，而熱交換介質流過管線。用於製備新組合物之適宜熱交換裝置為商業上可取得之物件（如Koch提供之靜態混合器/熱交換器），其具有以管壁界定之彎曲通道或與具有固體靜態內部組件形成反應混合物流動之內部網之組合。

最終之間聚物組合物與其個別之組成成分（若分離的話）之安定化，能以各種添加物而達成，如抗氧化劑，受阻酚（例如Irganox™ 1010），亞磷酸鹽（例如Irgafos™ 168），黏性添加物（例如PIB），抗結塊添加物，色素，填充劑等，在不干擾本申請專利發現之增進的配方物性質之前提下，亦可納入配方物中。Irganox™與Irgafos™ 168為Ciba Geigy公司所製造及為其商標。Irgafos™ 168為亞磷酸鹽安定劑，而Irganox™ 1010為受阻酚安定劑（例如四[甲撐-3-(3,5-二特丁基-1,4-羥基苯基丙酸酯)]甲烷）。

個別組成成分與最終間聚物組合物之性質

a) 實質直鏈乙烯間聚物（組成成分A）

納入本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

41

之量一般自 10 至 100，較佳自 10 至 90，更佳自 35 至 55 重量百分比，以組成成分 A 與 B 之總重為基礎。

納入本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之密度一般自 0.860 至 0.925，較佳自 0.880 至 0.920，更佳自 0.895 至 0.915 克/立方公分。

納入本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之熔化指數一般自 0.2 至 7，較佳自 0.4 至 4，最佳自 0.5 至 2 克/10 分鐘。

納入本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之 I_{10}/I_2 比例大於或等於約 5.63。

納入本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之 M_w/M_n 比例較佳自 1.8 至 3.0。

b) 異質間聚物 (組成成分 B)

納入本發明組合物之異質間聚物之量一般自 0 至 90，較佳自 10 至 90，更佳自 45 至 65 重量百分比，以組成成分 A 與 B 之總重為基礎。

納入本發明組合物之異質間聚物之密度一般自 0.895 至 0.955，較佳自 0.900 至 0.945，更佳自 0.910 至 0.935 克/立方公分。

納入本發明組合物之異質間聚物之熔化指數 (I_2) 一般自 0.20 至 500，較佳自 0.40 至 250，最佳自 0.50 至 50 克/10 分鐘。

c) 最終乙烯間聚物組合物

本發明間聚物組合物之密度一般自 0.910 至 0.922，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()
42

佳自 0.912 至 0.920，更佳自 0.915 至 0.919 克/立方公分。

納入本發明間聚物組合物之熔化指數自 0.50 至 10.0，較佳自 1 至 10，更佳自 2.0 至 6.0 克/10 分鐘。

納入本發明間聚物組合物之 I_{10}/I_2 比例一般小於 10.0，較佳小於 9.0，更佳小於 8.0。

本發明間聚物組合物之黏度符合下列關係式：

$$\text{Log (在 100 雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2)$$

本發明間聚物組合物之鬆弛時間符合下列關係式：

$$\log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)$$

本發明較佳之間聚物組合物之 ATREF 曲線具有二個不同的尖峰；其中在具有最高洗提溫度 (Mv_2) 之尖峰之黏度平均分子量與在具有最低洗提溫度 (Mv_1) 之尖峰之黏度平均分子量之比例，符合下列之關係式：

$$Mv_1 / Mv_2 \leq 1$$

而 T_2 為最高結晶作用尖峰之溫度，而 T_1 為最低結晶作用尖峰之溫度；及

$$T_2 - T_1 < 25^\circ\text{C}$$

本發明較佳之間聚物組合物之分子量分佈亦符合下列之關係式：

$$M_w/M_n \leq 3$$

實例

測試方法

密度與熔化流動測量

實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴之密度依據 ASTM D-792 測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

43

。用於本發明之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之分子量方便地以依據ASTM D-1238，條件190 °C /2.16公斤（習稱作“條件(E)”及亦稱作 I_2 ）測得之熔化指數表示。熔化指數與聚合物分子量成反比。因此，分子量越高，熔化指數越低，雖然並非線性關係。

分子量分佈之測定

另一個用以特徵評估實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物分子量之測量，係使用依據ASTM D-1238，條件190 °C/10公斤（昔稱作“條件N”及亦稱作 I_{10} ）測得之熔化指數而方便表示。 I_{10} 及 I_2 熔化指數之比例為熔化流動比，指定為 I_{10}/I_2 。就用於製備本發明組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物而言， I_{10}/I_2 比係指長鏈分支之程度，即 I_{10}/I_2 比越高，聚合物之長鏈分支越多。

在配備有混合孔率管柱之華特斯150C高溫色層分析單元以凝膠滲透色層分析法（GPC）在140 °C之系統溫度分析整個間聚物產物試樣與個別間聚物組成成分。溶劑為1,2,4-三氯苯，自其製備溶液重量約0.3%之試樣以供注入。流速為1.0毫升/分鐘，而注入體積為100微升。

使用窄分子量分佈聚苯乙烯標準（來自Polymer Laboratories）與其洗提體積而推論測定分子量。使用聚乙烯與聚苯乙烯適當之Mark-Houwink係數，演繹出下列等式，而測定當量聚乙烯分子量（如述於Williams與Ward之Journal of Polymer Science，Polymer Letters，第6期，（621）1968：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (44)

$$M_{\text{聚乙 烯}} = a^*(M_{\text{聚 苯 乙 烯}})^b$$

在該等式中，a=0.4316而b=1.0。重量平均分子量M_w及數目平均分子量M_n係依據下列方程式以一般方式計算得：

$$M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$$

其中w_i為自GPC管柱洗提之i部份中具有分子量M_i之重量部份，及當計算M_w時j=1而當計算M_n時j=-1。

分析溫度上升洗提分餾/差示黏度計(ATREF/DV)

本發明間聚物組合物以溫度上升洗提分餾(ATREF)以及美國專利第4,798,081號與第5,008,204號，其全部內容在此納入供參考，所述之高溫連續黏度計分析。該技術包括經由ATREF分餾作為短鏈分支含量函數之結晶與半晶聚合物，以及連續測定該部份之黏度平均分子量M_v。

一般而言，聚合物試樣(溶於三氯苯)在含有惰性支撐(鐵丸)之管柱中，藉由緩慢降低溫度而結晶化。然後藉由緩慢增加溫度洗提溶劑三氯苯之溫度，將結晶化之試樣自管柱中洗提，而產生ATREF色層分析圖。ATREF曲線說明樹脂之數個結構性質。例如，折射率偵測器之反應提供短鏈分支分佈；差示黏度計偵測器提供黏度平均分子量之評估。

在此所用之"ATREF尖峰溫度"係指對應ATREF曲線上所觀察得之尖峰之洗提溫度，係以20至110 °C範圍之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

45

溫度上升洗提分餾而測定。“尖峰”對應結晶化聚合物部份之實質重量百分比，以整個組合物之結晶化聚合物部份之總量為基礎。就本發明之目的而言，ATREF尖峰可與肩部，山丘，雙峰或多峰辨別分開。

就本發明組合物而言， T_1 為出現於最低洗提溫度之尖峰之洗提溫度，而 T_2 為出現於介於20至110 °C之最高洗提溫度之尖峰之洗提溫度。

用於此之“ M_{v1} ”一詞係指對應於ATREF曲線中具有最低洗提溫度 T_1 之尖峰之物質黏度平均分子量，而用於此之 M_{v2} 係指對應於ATREF曲線中具有最高洗提溫度 T_2 之尖峰之物質黏度平均分子量。

流動學分析

流動學分析係以如Rheometrics之RDA II，RDS II或RMS 800之動態機械分光計進行。試樣藉由壓縮模製小柱粒或顆粒而得。依據ASTM D 1928進行壓縮模製而形成均質板。典型之聚乙烯溫度介於180至190 °C。以直徑25 公釐平行板構形製備直徑25 公釐厚度1-4 公釐之試樣片。

試樣之流動學以動態頻率清掃測量。測量溫度為190 °C。頻率間隔為0.1至100弧度/秒，張力10%，對數清掃模式及每10個五點。

讓流變儀烘箱達到溫度平衡，也許需30分鐘至1小時。之後，容許300秒之延遲時間。打開烘箱後，將試樣放入板之間。1分鐘後，降低板而使間隔為1.8至2公釐。試

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
46

樣至入與最終板定位間之時間不超過3分鐘。自開始後3分鐘，打開烘箱及調整試樣。測量開始前5分鐘之延遲，通常足以使溫度回到設定點。然後開始分析，使用等式1之對數形式以非線性最小平方方法測定常數 η_0 ， τ ，及 n 。

$$\eta = \eta_0 / (1 + (\tau \cdot \gamma)^n) \qquad 1$$

第1例

在第1表所示之方法條件下製備第1例之反應器內摻合物，而產物規格示於第2表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
47

第1表：方法數據

	反應器1	反應器2
方法溫度，(°C)	108	200
方法壓力，(psig)	535	535
聚合物濃度(重量%)	14.9	21.24
C ₂ 轉換，%(總體)	74	90(95)
溶劑/C ₂ 進料比例	5	2.8
溶劑流速，(磅/小時)	750	210
C ₂ 流速，(磅/小時)	150	75
組成C ₈ 流速，(磅/小時)	0	29
新鮮氫流速，(sccm)	710	1850
進料溫度，(°C)	15	15
回收比例	12.2	8.6
聚合物分開，(重量%)	53.3	46.7
留置時間，(分鐘)	16.5	10.3
催化劑種類	限制性幾何空間 催化劑系統	異質濟格勒納塔 催化劑系統
容積熱移除率(BTU/小時* 英呎*°F)	400	500
生產率，(磅/小時)(總體)	134	118(252)

澆鑄膜於Egan共擠出澆鑄膜生產線製備造，其包括2.5英吋24:1 L/D之Egan擠出器，3.5英吋32:1 L/D之Egan擠出器及2.0英吋24:1 L/D之Davis標準擠出器。在此評估中，使用Dow設計之A/B/C進料區間以及30英吋Johnson塗覆吊架，0.20英吋鑄模間隔之撓曲端緣。以數脂與幫浦抽送率為基礎調整擠出器圓桶溫度，以維持恆定之熔化溫度。鑄模區之溫度對應聚合物之熔化溫度，約為525 °F。生產線速度以CMR 2000為處理器控制在600fpm，而膜厚度（0.8密耳）藉由在恆定層比例改變擠出器rpm而達成。每個樹脂試樣在特定空氣間隔評估，空氣間隔界定為膜自鑄模出口至初級冷卻滾筒接觸點之行進距離。接觸點總位於初級冷卻滾筒之九點鐘位置。對澆鑄拉伸膜之性能而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()
48

言，空氣間隔係非常重要的擠出參數，因其決定膜之定向程度。空氣間隔越小，膜越定向則性能越差。

黏度以流變儀機械分光計在190 °C以振動模式測量。輸送台上之可拉伸性 (OPS) 以Lantech模式SHC磨測試拉伸包裝紙測量。在Dow發展出之測試中，輸送台上之可拉伸性係預拉伸百分比以10磅之恆定跳動棒張力增加時，膜在預拉伸滾筒間失敗之點。同時，該包裝膜之刺扎抗力應盡可能地高以增進耐用性。輸送台上之刺扎 (OPP) 測量物質承受輸送台上尖銳物件突出之能力。在該Dow測試中，藉由將12英吋長之探針置於以9 rpm轉動之輸送台框架而測量。讓膜包裝該輸送台框架直至達到250%預拉伸及跳動棒已調整至10磅之力量。當輸送台旋轉時，升高滾筒臺架以使膜以探針為中心。若膜在3個纏繞前未失敗，以單位步驟增加跳動棒張力直至失敗產生。對 I_2 為2.3與密度0.917克/立方公分之濟格勒納塔型共聚物而言，典型之組合為較佳高至約12磅之OPP以及250 OPS。較高數值之組合非常有利。膜於未拉伸狀態之以堅固性以突進衝擊強度測量。突進衝擊B如ASTMD-1709測量。

第1例具有3.17之熔化指數 I_2 ，6.53之 I_{10}/I_2 比例，0.9181克/立方公分之密度。其以 M_w/M_n 測量之MWD為2.39。1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例測得為2.44，其100雷得/秒之黏度為12300泊，平均鬆弛時間為0.02046秒，其%HD為8.7，而CDBI為60.95%。當膜製備成完後在3英吋空氣間隔 (第3表第6回運作) 之分析，該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

物質具有15磅之輸送台上刺扎抗力，及其極限拉伸為320%，突進B衝擊強度為530克。

第2至4例以類似第1例之方式製備違反應器內之摻合物，產物規格示於第2表。如所察覺，所產生之聚合物與第1例顯著不同。第2例為第1例之較低密度版本（總密度為0.9118克/立方公分而非0.9181克/立方公分）。雖然實質直鏈組成成分之熔化指數與密度與第1例不同，所產生之聚合物具有每 M_w/M_n 非常窄的分子量分佈，相當低的 I_{10}/I_2 與1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例，100雷得/秒之黏度，平均鬆弛時間，%HD以及較高之CDBI（分別為2.82，6.77，8791泊，0.01842秒，2.13，8.2%及59.39%）。當以類似於第1例之條件製備時，其性能非常相似。更進一步，本實例對空氣間隔自3至4英吋之改變及因此定向之改變較不敏感（第3表第7及8回運作）。

第3例具有每 M_w/M_n 較廣的分子量分佈，高 I_{10}/I_2 與1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例，良好的可加工性與100雷得/秒之黏度以及平均鬆弛時間，低CDBI以及高%HD（分別為3.4，7.86，3.39，9506，0.0499秒及34.4%以及20.8%）。當以類似於第1例之條件製備並與比較實驗比較時，該物質在良好之可加工性具有特佳之衝擊數值以及良好的OPP與OPS組合（見第3表）。

與第1例及第3例比較，第4例具有較高熔化指數與密度之組合（分別為3.6克/10分鐘，0.9181克/立方公分）。其分子量分佈（ M_w/M_n ），高 I_{10}/I_2 與1雷得/秒之黏度與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (50)

100雷得/秒之黏度之比例，100雷得/秒之黏度，平均鬆弛時間，及低CDBI與高%HD分別為3.12，7.62，2.79，7441，0.0286秒及42.36%以及15.2%。除了顯著增進之可加工性外，該物質具有系列中觀察得之最高OPS（345%），而OPP與突進仍類似於較低熔化指數之濟格勒納塔物質（比較實驗A）。

第5例與第6例

第5例與第6例為Dow化學公司生產之二種實質直鏈均質間聚物物質。該物質具有非常窄的組合物（CDBI分別為73.50與80.15，無HD部份），分子量分佈分別為2.14與2.16，為典型之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物。因長鏈分支之存在，其在擠出器亦具有良好之可加工性（ I_{10}/I_2 ，1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例，100雷得/秒之黏度及，平均鬆弛時間分別為7.5，3.44，10830泊，0.1189秒，及8.6，4.37，8917泊，0.2147秒）。但是，當以述於第3例之相同方法製造與測量時（第3表第1至4回運作），顯示相似的輸送台上可拉伸性與突進衝擊B。與第3例及第5例比較，第6例之可加工性（以其100雷得/秒之黏度顯示）顯著較佳。就第3例而言，當與比較實驗D與E比較，第6例具有良好之衝擊數值與良好之OPP與OPS組合。

第7至15例

第7至15例為如第1例製備之附加反應器摻合物，而其產物規格示於第2b表。流動學性質示於第4表。所有實

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (51)

例符合下列等式

$$\log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)$$

結果，增進切變薄化及因此可預期良好之可加工性。

比較實驗A

當以述於第3例之相同方法製造與測量時，該商業可取得之濟格勒納塔製備之物質，以Dowlex™ 3347A銷售，為Dow化學公司生產之乙烯/1-辛烯共聚物，劣於本發明之實例。更詳細地，在一情況下，其OPP，OPS，及突進B分別為15磅，290%及116克，而第3例為19磅，290%及656克（分別為第3表第1與第3回合運作）。其100雷得/秒之黏度較高（11700泊）。結果，與第2至4例比較，該樹脂之生產線速度，降低。

比較實驗B

比較實驗B為Dow化學公司生產之實質直鏈間聚物，具有低程度之長鏈分支，其造成非常低的 I_{10}/I_2 （5.73），1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例低（1.79），及不良之可加工性（100雷得/秒之黏度為14000泊而平均鬆弛時間為0.0071秒）。然而其輸送台上之性能與第1第5例相似，該二例皆具有良好之可加工性（第3表第6回合運作）。

比較實驗C

比較實驗C係生產作為反應器內摻合物，如第1例製造而其產物規格示於第2表。因其廣分子量分佈（ M_w/M_n 為4.75）及高 I_{10}/I_2 ，該樹脂並未展現類似第1至4例所顯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 ()

52

現之性能增進 (第3表第5回合運作)。

比較實驗D與E

比較實驗D為商業樹脂EXCEED™ ECD 301而比較實驗E為商業樹脂EXCEED™ ECD401，皆為EXXON生產之乙烯/1-己烯共聚物，及確認為金屬雙環戊二烯化合物LLDPE。EXCEED™ ECD 301與401之分子量分佈比實質直鏈間聚物稍廣，但依 I_{10}/I_2 ，100雷得/秒之黏度及，平均鬆弛時間，以及1雷得/秒之黏度與100雷得/秒之黏度之比例（分別為6，11007泊，0.008秒，1.82及6.04，10067泊，0.0058秒，1.67）顯示，可加工性稍差。為增進EXCEED™ ECD 301之總體可加工性，樹脂生產廠商將氟化彈性體加工助劑加至該樹脂中，如150 ppm氟之存在所示。當以述於第1例之相同方法製造與測量時，該物質顯示極佳之輸送台上之性能。EXCEED™ ECD 301對空氣間隔自3至4英吋之改變較敏感（第3表第7及8回運作）。

比較實驗F-N

比較實驗F-N為乙烯/1-己烯共聚物，及能以金屬雙環戊二烯化合物LLDPE或m-LLDPE自市場取得。實例中可用於澆鑄膜應用之物質：比較實驗F為EXCEED™ ECD 202，比較實驗G至I為Mitsui石化公司生產之SP0540，SP1540，及SP2040。一些物質用於吹製膜之應用。比較實驗G至I為EXXON公司生產之EXCEED™ 350L65，350D60，377D60，及399L60。該等m-LLDPE之處理已知比標準

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()
53

濟格勒納塔物質差。此反應於其流動學性質，歸納於第4表，無任何一物質符合平均鬆弛時間與熔化指數間之上述等式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第2a表：物質性質

	第1例	第2例	第3例	第4例	第5例	第6例	比較實驗A*	比較實驗B*	比較實驗C*	比較實驗D*	比較實驗E*
總體											
I ₂	克/10分鐘	3.17	3.51	2.7	3.6	2.7	2.3	3.11	3.7	3.4	4.7
I ₀ /I ₂		6.53	6.77	7.86	7.62	8.6	7.8	5.73	10.4	6	6.04
密度	克/立方公分	0.9181	0.9118	0.9187	0.9188	0.9145	0.917	0.9169	0.9156	0.917	0.9162
添加物/AO											
PEPQ ¹	ppm	800	800	800	800	800	800	800	800		
Irganox ² 1010	ppm									1356	1907
Irganox 1076	ppm	500	500	500	500	500	500	500	500		
Irgafos 168	ppm	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1117	1821
硬脂酸鈣	ppm										
氮含量	ppm										
標的 SLEP 部份**											
分間	%	53.28	51.17	38.1	40.5	-	-	-	40	-	-
I ₂	克/10分鐘	0.72	1.8	0.22	0.68	-	-	-	0.167	-	-
密度 ³	克/立方公分	0.9092	0.905	0.900	0.899	-	-	-	0.8986	-	-
總體 GPC 數據											
M _n	克/莫耳	32800	24400	26800	23700	30500	24400	37500	17100	39200	36400
M _w /M _n		2.39	2.82	3.40	3.12	2.16	3.4	1.87	4.75	2.24	2.27
流動學數據											
η@1 雷得/秒	-	2.44	2.13	3.39	2.79	4.37	2.97	1.79	4.32	1.82	1.67
η@100 雷得/秒	泊	12300	9677	9506	7441	8917	11700	14000	6908	11007	10067
logη@100 雷得/秒		4.09	3.99	3.98	3.87	3.95	4.07	4.15	3.84	4.04	4.00
4.43-0.8 log I ₂		4.03	3.99	4.08	3.98	4.08	4.14	4.04	3.97	4.00	3.89
log(η ₀)		4.49	4.832	4.528	4.334	4.668	4.554	4.403	4.501	4.304	4.218
τ	秒	0.02046	0.01842	0.04990	0.0286	0.2147	0.0328	0.0071	0.0886	0.0080	0.0058
n		0.05606	0.06404	0.5729	0.6115	0.4739	0.6100	0.6694	0.5799	0.78345	0.8192
ATREF/DV 數據											
高密度部份	%	8.7	8.2	20.8	15.2	0	12.3	0	8.8	0.2	1.7
CDBI	%	60.95	59.39	34.4	42.36	80.15	未測量	74.13	56.32	65.1	58.12

1. PEPQ 為 SANDOZ 化學公司之商標，其主要組成成分相信為四(2,4-特丁基-苯基)-4,4'-二苯基聯胺鹽。

2. Irganox 為 Ciba Geigy 公司之商標。

3. 數值係以動態模式預測，雖然當不方便直接測量時質量平衡模式之使用亦足夠。

* 非本發明之實例

** SLEP 為實質直鏈乙端/α-端烯烴間聚物組成成分

五、發明說明(54)

第 2b 表：物質性質

		第 7 例	第 8 例	第 9 例	第 10 例	第 11 例	第 12 例	第 13 例	第 14 例	第 15 例
總體										
I ₂	克/10 分鐘	2.86	4.59	4.95	4.82	4.8	4.87	2.30	3.32	3.47
I ₀ /I ₂	-	7.61	6.6	6.51	6.46	6.48	6.64	7.04	6.92	6.92
密度	克/立方公分	0.9171	0.9131	0.9182	0.9184	0.9177	0.9177	0.917	0.915	0.915
添加物/AO										
PEPQ ¹	ppm	800	800	800	800	800	800			
Irganox ² 1010	ppm									
Irganox 1076	ppm	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Irgafos 168	ppm							1200	1200	1200
硬脂酸鈣	ppm	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
氮含量	ppm									
標的 SLEP 部份*										
分開	%	40.19	51.17	53.27	50.2	50.2	51.55	50.9	50.5	50.5
I ₂ ³	克/10 分鐘	0.31	1.8	3.02	2.168	2.168	2.74	1.07	1.8	1.8
密度 ³	克/立方公分	0.8992	0.905	0.9115	0.9117	0.9117	0.9128	0.91	0.9093	0.9093
總體 GPC 數據										
M _n	克/莫耳	22500	24600	27400	30100	27500	28000	34900	30400	30900
M _w /M _n	-	3.14	2.61	2.58	2.53	2.60	2.51	2.41	2.73	2.81
流動學數據										
η@1 雷得/秒/η@100 雷得/秒	-	3.16	2.12	2.01	2.08	2.1	2.09	3	2.43	2.44
η@100 雷得/秒	泊	10800	8791	7775	8474	8779	7964	11400	9344	9810
logη@100 雷得/秒		4.03	3.94	3.89	3.93	3.94	3.90	4.06	3.97	3.99
4.43-0.8 log I ₂		4.06	3.90	3.87	3.88	3.88	3.88	4.14	4.01	4.00
log (η ₀)		4.548	4.279	4.204	4.258	4.274	4.229	4.555	4.371	4.399
τ	秒	0.04328	0.01248	0.01101	0.0124	0.0124	0.0121	0.0403	0.0202	0.0211
n		0.5426	0.6661	0.5900	0.5685	0.5667	0.6070	0.5393	0.5787	0.5893
ATREF/DV 數據										
T ₁	C			77	80	80	80	79	75	
T ₂	C			21	17	18	18	19	24	
M _w /M ₂				0.670	0.699	0.686	0.728	0.577	0.629	

* SLEP 為實質直鏈乙烯/ α -鏈烯煙間聚物組成成分

五、發明說明 (55)

A7
B7

第 2c 表：物質性質

		比較實例 F	比較實例 G	比較實例 H	比較實例 I	比較實例 J	比較實例 K	比較實例 L	比較實例 M
總體									
I ₂	克/10 分鐘	2.2	4.0	4.0	4.0	1.08	0.85	0.98	0.74
I ₀ /I ₂	-	6.0	NA	NA	NA	5.75	7.66	5.66	5.65
密度	克/立方公分	0.917	0.905	0.915	0.920	0.917	0.917	0.9232	0.9274
添加物/AO									
PEPQ ¹	ppm		NA	NA	NA		219		
Irganox ² 1010	ppm		NA	NA	NA	1555	1032	1242	1462
Irganox 1076	ppm	1998	NA	NA	NA				
Irgafos 168	ppm	2116	NA	NA	NA				
Weston 399	ppm		NA	NA	NA	1592	1283	1502	1529
硬脂酸鈣	ppm		NA	NA	NA				
氟含量	ppm	253	NA	NA	NA	294			
總體 GPC 數據									
M _n	克/莫耳	42800	29800	29900	29300	51000	32600	NA	NA
M _w /M _n	-	2.2	2.58	2.59	2.56	2.13	3.046	NA	NA
流動學數據									
η@1 雷得/秒/η@100 雷得/秒	-	1.97	1.73	1.75	1.59	2.79	3.60	2.94	3.36
η@100 雷得/秒	泊	15100	9218	9428	9329	27668	20131	22987	3.36
logη@100 雷得/秒		4.18	3.96	3.97	3.97	4.44	4.30	4.36	4.43
4.43-0.8 log I ₂		4.16	3.95	3.95	3.95	4.40	4.49	5.24	4.53
log(η ₀)	-	4.3216	4.2018	4.2201	4.1862	4.8931	4.8715	4.8398	4.9648
τ	秒	0.0082	0.0069	0.0072	0.0054	0.0225	0.0476	0.0245	0.0321
n		0.8073	0.8229	0.7981	0.8378	0.7454	0.6252	0.7761	0.7606

N.A.: 未可得

五、發明說明 (56)

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第3表：膜及拉伸包裝性質

		第1例	第2例	第3例	第4例	第5例	第6例	比較實驗A*	比較實驗B*	比較實驗C*	比較實驗D*	比較實驗E*
回合# (空氣間隔)												
第1回合 (3.5")	OPP ¹ OPS ² 克			19 290 656		18 300 254	18 300 638	15 290 116				21 295 >850
第2回合 (3")	OPP OPS 克			13 260 288		15 265 284	13 265 292					
第3回合 (5")	OPP OPS 克			15 275 >850		16 270 328	15 270 396	12.5 265 未測量			17 285 未測量	18 280 未測量
第4回合 (7")	OPP OPS 克			15 280 >850		17 280 >850	17 280 >850					
第5回合 (5")	OPP OPS 克			13 315 674	14 345 216					12 300 326		
第6回合 (3")	OPP OPS 克	15 320 530		12 300 610	12 345 184	16 310 271			15 310 >850			
第7回合 (3")	OPP OPS 克		16 290 >850								13.5 275 310	
第8回合 (4")	OPP OPS 克		16 290 >850								18 300 >850	

註：1 OPP 為輸送台上之刺扎抗力。

2 OPS 為輸送台上之可拉伸性。

五、發明說明 (57)

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 (58)

第4表：流動學數據

實例#	l_2 (克/10分鐘)	l_{10}/l_2 比例	$\log(\eta_0)$	τ (秒)	n	$\log(\tau)$	-1.2-1.3* $\log l_2$
第1例	3.17	6.53	4.49	0.02046	0.5606	-1.69	-1.85
第2例	3.51	6.77	4.382	0.01842	0.6404	-1.73	-1.91
第3例	2.70	7.86	4.5276	0.0499	0.5729	-1.30	-1.76
第4例	3.83	7.68	4.3343	0.0286	0.6115	-1.54	-1.96
第5例	2.80	7.50	4.6369	0.1189	0.4448	-0.92	-1.78
第6例	2.70	8.60	4.6680	0.2147	0.4739	-0.67	-1.76
第7例	2.86	7.61	4.548	0.04328	0.5426	-1.36	-1.79
第8例	4.59	6.60	4.279	0.01248	0.6661	-1.90	-2.06
第9例	4.95	6.51	4.204	0.01101	0.5900	-1.96	-2.10
第10例	4.82	6.46	4.2577	0.0124	0.5685	-1.91	-2.09
第11例	4.80	6.48	4.2738	0.0124	0.5667	-1.91	-2.09
第12例	4.87	6.64	4.2286	0.0121	0.6070	-1.92	-2.09
第13例	2.30	7.04	4.5555	0.0403	0.5393	-1.39	-1.67
第14例	3.32	6.92	4.3706	0.0202	0.5787	-1.69	-1.88
第15例	3.47	6.92	4.3993	0.0211	0.5893	-1.68	-1.90
比較實例A	2.30	7.80	4.5543	0.0328	0.6100	-1.48	-1.67
比較實例B	3.11	5.73	4.403	0.0071	0.6649	-2.15	-1.84
比較實例C	3.64	10.04	4.5009	0.0886	0.5799	-1.05	-1.93
比較實例D	3.40	6.00	4.3045	0.0080	0.7834	-2.10	-1.89
比較實例E	4.70	6.04	4.2180	0.0058	0.8192	-2.24	-2.07
比較實例F	2.50	6.00	4.3216	0.0092	0.8073	-2.09	-1.72
比較實例G	4.00		4.2018	0.0069	0.8229	-2.16	-1.98
比較實例H	4.00		4.2201	0.0072	0.7981	-2.14	-1.98
比較實例I	4.00		4.1862	0.0054	0.8378	-2.27	-1.98
比較實例J	1.08	5.75	4.8931	0.0225	0.7454	-1.65	-1.24
比較實例K	0.85	7.66	4.8715	0.0476	0.6252	-1.32	-1.11
比較實例L	0.98	5.66	4.8398	0.0245	0.7761	-1.61	-1.19
比較實例M	0.74	5.65	4.9648	0.0321	0.7606	-1.49	-1.03

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

第5表：ATREF/DV數據

實例#	9	10	11	12	13	14
熔化指數 (克/10分鐘)	4.95	4.82	4.80	4.87	2.30	3.32
密度 (克/立方公分)	0.9182	0.9184	0.9182	0.9177	-	-
I_{10}/I_2 比例	6.51	6.46	6.48	6.64	7.04	6.92
M_w/M_n 比例	2.58	2.53	2.60	2.51	2.41	2.73
$T_1, ^\circ\text{C}$	77	80	80	80	79	75
$T_2, ^\circ\text{C}$	98	97	98	98	98	99
$T_2-T_1, ^\circ\text{C}$	21	17	18	18	19	24
M_{v1}/M_{v2}	0.670	0.699	0.686	0.728	0.577	0.629

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 間聚物組合物及其得之澆鑄拉伸膜)

本發明係有關製備自間聚物組合物之澆鑄膜，包括：

(A) 以組成成分A與B總重之10至100重量%量存在於該組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物；及

(B) 以組成成分A與B總重之0至90重量%量存在於該組合物之異質間聚物；及其中該間聚物之 I_{10}/I_2 值小於10.0與特徵為在100雷得/秒之黏度與鬆弛時間(τ)符合下列關係式任何一者之：

$$\text{Log (在100雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2)$$

$$\log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)$$

該間聚物組合物適用於澆鑄拉伸膜之生產，而產生具有極佳平衡之強度與可加工性之澆鑄膜。

英文發明摘要 (發明之名稱： INTERPOLYMER COMPOSITIONS AND CAST STRETCH FILM THEREFROM)

This invention relates to cast films prepared from interpolymer compositions comprising;

(A) a substantially linear ethylene/ α -olefin interpolymer present in the composition in an amount of from 10 to 100 % by weight based on the combined weight of Components A and B; and

(B) a heterogeneous interpolymer present in the composition in an amount of from 0 to 90 % by weight based on the combined weight of Components A and B; and wherein said interpolymer composition has an I_{10}/I_2 value of < 10.0 and is characterized as having a viscosity at 100 rad/s and a relaxation time (τ) which satisfies either of the following relationships;

$$\text{Log(viscosity at 100 rad/s)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2)$$

or

$$\log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)$$

The interpolymer compositions are useful in cast stretch film manufacture with the resulting cast films having an excellent balance of strength and processability.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

91.5.10

六、申請專利範圍

第86118718號專利申請案申請專利範圍修正本 91年5月10日

1. 一種澆鑄拉伸膜，其包含：

(A)一實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物，其係由乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合所製成，其聚合物骨架係以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳來取代，且其中實質所有間聚物分子具有相同的乙烯/ α -鏈烯烴比例，該間聚物係以組成成分A與B總重之10至100重量%的量存在於該組合物中；且其中該實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物之特徵為具有：

(a) 熔化流動比， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ，

(b) 分子量分布， M_w/M_n 界定為

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

(c) 表面熔化破碎筆始時之臨界切變率至少比具有約相同之 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物表面熔化破碎筆始時之臨界切變率大50%或具有一處理指數(PI)，該指數少於或等於具有約相同之 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物之PI之70%；

(B)一不均性間聚物，其係為乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合，其中該不均性間聚物之分子不具有相同的乙烯對共單體比例，該間聚物係以組成成分A與B總重之0至90重量%的量存在於該組合物中；且其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

該間聚物組合物之特徵為具有2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)與100雷得/秒之黏度，以及符合下列關係式其中之一者的鬆弛時間(τ)：

$$\text{Log (在100雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log (I_2) \text{ 或 } \log (\tau) > -1.2 - 1.3 * \log (I_2)。$$

2. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中組成成分A以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該間聚物組合物中，而組成成分B係以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.910至0.922克/立方公分的密度，以及少於10.0之 I_{10}/I_2 ；

(a) 組成成分A具有0.860至0.925克/立方公分的密度，自0.2至7.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，且係為乙烯與至少一個 C_3 - C_{20} α -鏈烯烴的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.895至0.955克/立方公分的密度，自0.2至500克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

3. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中組成成分A以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，而組成成分B以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.912至0.920克/立方公分的密度，以及少於9.0的 I_{10}/I_2 ；且其中

(a) 組成成分A具有0.880至0.920克/立方公分的密

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

度，自0.4至4.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，且係為乙烯與至少一個 C_3-C_8 α -鏈烯烴的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.900至0.945克/立方公分的密度，自0.4至250克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

4. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中組成成分A以組成成分A與B總重之35至55重量%的量存在於該組合物中，而組成成分B以組成成分A與B總重之45至65重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.915至0.919克/立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，及少於8.0的 I_{10}/I_2 ；且其中

(a) 組成成分A具有0.895至0.915克/立方公分的密度，自0.5至2.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，自1.8至3.0的 M_w/M_n ，且係為乙烯與1-辛烯的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.910至0.935克/立方公分的密度，自0.5至50克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

5. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中：

(A) 組成成分A之製備係在聚合作用條件下，在限制性幾何空間催化劑組合物存在下，在不含鋁共催化劑或僅含少量鋁共催化劑之共催化劑存在下，在至少一個反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第一間聚物，其具有窄的組合物分佈以及窄的分子量分佈；及

(B) 組成成分B之製備係在聚合作用條件下，異質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

濟格勒催化劑之存在下，在至少一個其他反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第二間聚物，其具有廣的組合物分佈以及廣的分子量分佈，及

(C) 將第一間聚物與第二間聚物結合而形成聚合物混合物。

6. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中：

(A) 組成成分A之製備係在溶液聚合作用條件下，在不含鋁共催化劑或僅含少量鋁共催化劑之限制性幾何空間催化劑組合物存在下，在至少一個反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第一間聚物之溶液，其具有窄的組合物分佈以及窄的分子量分佈；及

(B) 組成成分B之製備係在溶液聚合作用條件以及比步驟(A)高之聚合作用反應溫度下，在異質濟格勒催化劑之存在下，在至少一個其他反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第二間聚物，其具有廣的組合物分佈以及廣的分子量分佈，及

(C) 將第一間聚物與第二間聚物之溶液結合而形成高溫聚合物混合物，其包括乙烯/ α -鏈烯烴間聚物組合物，及

(D) 自步驟(C)之聚合物溶液移除溶劑及回收乙烯/ α -鏈烯烴間聚物組合物。

7. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中組成成分A與組成成分B為乙烯與1-辛烯的間聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項之澆鑄拉伸膜，其中該間聚物組合物在100雷得/秒之黏度 $\leq 10,000$ 泊。
9. 一種澆鑄拉伸膜，其包括一間聚物組合物，該間聚物組成物在ATREF曲線上具有二個分開之尖峰；且其中 $T_2 - T_1 \leq 25^\circ\text{C}$ ， T_2 為最高結晶作用尖峰之洗提溫度，而 T_1 為最低結晶作用尖峰之洗提溫度； $M_{v1} / M_{v2} \leq 1$ ； M_{v2} 為具有最高洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量，而 M_{v1} 為具有最低洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量； $M_w / M_n \leq 3$ ；且其中該間聚物組合物包括至少10重量%之實質直鏈乙烯/ C_3 - C_{20} α -鏈烯烴間聚物組份，該間聚物係由乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合所製成，其聚合物骨架係以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳來取代，且其中實質所有間聚物分子具有相同的乙烯/ α -鏈烯烴比例，且該組合物具有0.910至0.922克/立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，以及自0至10.0的 I_{10}/I_2 。
10. 如申請專利範圍第9項之澆鑄拉伸膜，其中該間聚物組合物為乙烯與至少一種 C_3 - C_8 α -鏈烯烴的間聚物，並具有0.912至0.920克/立方公分的密度，以及小於9.0的 I_{10}/I_2 。
11. 如申請專利範圍第9項之澆鑄拉伸膜，其中該間聚物組合物為乙烯與1-辛烯的間聚物，並具有0.915至0.919克/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，以及小於8.0的 I_{10}/I_2 。

12. 一種間聚物組合物，其包括：

(A) 以組成成分A與B總重之10至100重量%的量存在於該組合物之實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物；且其中該實質直鏈乙烯/ α -鏈烯烴間聚物係由乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合所製成，其聚合物骨架係以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳來取代，且其中實質所有間聚物分子具有相同的乙烯/ α -鏈烯烴比例，且特徵為具有：

(a) 熔化流動比， $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ ，

(b) 分子量分布， M_w/M_n 界定為

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

(c) 表面熔化破碎筆始時之臨界切變率至少比具有約相同之 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物表面熔化破碎筆始時之臨界切變率大50%或具有一處理指數，該指數少於或等於具有約相同之 I_2 與 M_w/M_n 之直鏈乙烯/ α -鏈烯烴聚合物之PI之70%；以及

(B) 以組成成分A與B總重之0至90重量%的量存在於該組合物之不均性間聚物；且其該間聚物組合物係由乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合所製成，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

中該不均性間聚物之分子不具有相同的乙烯對共單體比例，且特徵為具有2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)與100雷得/秒之黏度，以及符合下列關係式中之一者的鬆弛時間(τ)：

$$\text{Log (在100雷得/秒之黏度)} \leq 4.43 - 0.8 \log(I_2) \text{ 或 } \log(\tau) > -1.2 - 1.3 * \log(I_2)。$$

13. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中組成成分A係以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，而組成成分B係以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.910至0.922克/立方公分的密度，以及少於10.0的 I_{10}/I_2 ；且其中

(a) 組成成分A具有0.860至0.925克/立方公分的密度，自0.2至7.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，且係為乙烯與至少一個 C_3 - C_{20} α -鏈烯烴的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.895至0.955克/立方公分的密度，自0.2至500克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

14. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中組成成分A係以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，而組成成分B以組成成分A與B總重之10至90重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.912至0.920克/立方公分的密度，以及少於9.0的 I_{10}/I_2 ；且其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(a) 組成成分A具有0.880至0.920克/立方公分的密度，自0.4至4.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，且係為乙烯與至少一個 C_3-C_8 α -鏈烯烴的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.900至0.945克/立方公分的密度，自0.4至250克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

15. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中組成成分A以組成成分A與B總重之35至55重量%的量存在於該組合物中，而組成成分B以組成成分A與B總重之45至65重量%的量存在於該組合物中，其中該間聚物組合物具有0.915至0.919克/立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，以及少於8.0的 I_{10}/I_2 ；且其中

(a) 組成成分A具有0.895至0.915克/立方公分的密度，自0.5至2.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，自1.8至3.0的 M_w/M_n ，且係為乙烯與1-辛烯的間聚物；及

(b) 組成成分B具有0.910至0.935克/立方公分的密度，自0.5至50克/10分鐘的熔化指數(I_2)。

16. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中該間聚物組合物在100雷得/秒之黏度 $\leq 10,000$ 泊。

17. 一種間聚物組合物，其在ATREF曲線上具有二個或更多分開之尖峰；其中

$$T_2 - T_1 \leq 25^\circ\text{C}$$

T_2 為最高結晶作用尖峰之洗提溫度，而 T_1 為最低結晶作用尖峰之洗提溫度；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

$$Mv_1 / Mv_2 \leq 1 ;$$

其中 Mv_2 為具有最高洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量，而 Mv_1 為具有最低洗提溫度之尖峰之黏度平均分子量；

$$M_w/M_n \leq 3$$

且其中該間聚物組合物包括至少10重量%之實質直鏈乙烯/ C_3 - C_{20} α -鏈烯烴間聚物組份，該間聚物係由乙烯與至少一具3至20個碳原子之 α -鏈烯烴相聚合，或其與至少一具4至18個碳原子之二鏈烯烴的組合所製成，其聚合物骨架係以0.01長鏈分支/1000碳至3長鏈分支/1000碳來取代，且其中實質所有間聚物分子具有相同的乙烯/ α -鏈烯烴比例，且該組合物具有0.910至0.922克/立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，以及自0至10.0的 I_{10}/I_2 。

18. 如申請專利範圍第17項之間聚物組合物，其具有0.912至0.920克/立方公分的密度，以及小於9.0的 I_{10}/I_2 ；其為乙烯與至少一種 C_3 - C_8 α -鏈烯烴的間聚物。

19. 如申請專利範圍第17項之間聚物組合物，其具有0.915至0.919克/立方公分的密度，自2.0至6.0克/10分鐘的熔化指數(I_2)，以及小於8.0的 I_{10}/I_2 ；其為乙烯與1-辛烯的間聚物。

20. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中

(A) 組成成分A之製備係在聚合作用條件下，在限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

制性幾何空間催化劑組合物存在下，在不含鋁共催化劑或僅含少量鋁共催化劑之共催化劑存在下，在至少一個反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第一間聚物，其具有窄的組合物分佈以及窄的分子量分佈；及

(B) 組成成分B之製備係在聚合作用條件下，異質濟格勒催化劑之存在下，在至少一個其他反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第二間聚物，其具有廣的組合物分佈以及廣的分子量分佈，及

(C) 將第一間聚物與第二間聚物結合而形成聚合物混合物。

21. 如申請專利範圍第12項之間聚物組合物，其中：

(A) 組成成分A之製備係在溶液聚合作用條件下，在不含鋁共催化劑或僅含少量鋁共催化劑之限制性幾何空間催化劑組合物存在下，在至少一個反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第一間聚物之溶液，其具有窄的組合物分佈以及窄的分子量分佈；及

(B) 組成成分B之製備係在溶液聚合作用條件以及比步驟(A)高之聚合作用反應溫度下，在異質濟格勒催化劑之存在下，在至少一個其他反應器中將乙烯與至少一種其他 α -鏈烯烴接觸而產生第二間聚物，其具有廣的組合物分佈以及廣的分子量分佈，及

(C) 將第一間聚物與第二間聚物之溶液結合而形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

成高溫聚合物混合物，其包括乙烯/ α -鏈烯烴間聚物組合物，及

(D) 自步驟(C)之聚合物溶液移除溶劑及回收乙烯/ α -鏈烯烴間聚物組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂