

# 發明專利說明書

100年5月3日修正替換頁

(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：96117034

C08F 210/16

※申請日期：96.4.4

※IPC 分類：C08L 23/16

**公告本**

## 一、發明名稱：(中文/英文)

聚烯烴組成物，由其所製造之物件及製備該聚烯烴組成物之方法

POLYOLEFIN COMPOSITIONS, ARTICLES MADE THEREFROM AND METHODS FOR PREPARING  
THE SAME

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技有限責任公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 圖納 麥克 D. / TURNER, MICHAEL D.

2. 卡普 萊杜拉 / KAPUR, MRIDULA

國籍：(中文/英文)

1. 美國 / U. S. A.

2. 印度 / INDIA

#### 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：。

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. 美國、 2006/04/07、 60/790,255

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供吹塑用途及其它用途之組成物，此處，此等組成物包含一高分子量乙烯間聚物及一低分子量乙烯聚合物，以及此處該高分子量乙烯間聚物具有密度由0.920克/立方厘米( $\text{g/cm}^3$ )至0.950克/立方厘米及 $I_{21}$ 由0.05至1分克/分鐘( $\text{dg/min}$ )以及此處該低分子量乙烯聚合物具有密度由0.965克/立方厘米至0.985克/立方厘米，及 $I_2$ 由600至2000分克/分鐘。該組成物具有密度由0.950克/立方厘米至0.970克/立方厘米，以該高分子量成分與該低分子量成分之總重為基準，包含大於45至80 wt%高分子量成分及由20至55 wt%低分子量成分。本發明也提供該組成物之製備方法及由該組成物所製造之物件。

## 六、英文發明摘要：

The invention provides compositions for blow molding applications and other applications, where such compositions comprise a high molecular weight ethylene interpolymer and a low molecular weight ethylene polymer, and where the high molecular weight ethylene interpolymer has a density from 0.920  $\text{g/cm}^3$  to 0.950  $\text{g/cm}^3$ , and an  $I_{21}$  from 0.05 to 1  $\text{dg/min}$ , and where the low molecular weight ethylene polymer has density from 0.965  $\text{g/cm}^3$  to 0.985  $\text{g/cm}^3$ , and an  $I_2$  from 600 to 2000  $\text{dg/min}$ . The composition has a density from 0.950  $\text{g/cm}^3$  to 0.970  $\text{g/cm}^3$ , and comprises greater from 45 to 80 weight percent of the high molecular component, and from 20 to 55 weight percent of the low molecular weight component, based on the sum weight of the high molecular weight component and the low molecular weight component. The invention also provides for methods of preparing said compositions and for articles prepared from the same.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。(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)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 先前申請案之參考

本案請求美國臨時專利申請案第60/790,255號，申請日  
5 2006年4月7日之權益，該案全文以引用方式併入此處。

#### 發明領域

本發明係關於用於製造高密度乙烯聚合物產品諸如吹  
塑單層及多層瓶子及容器、製造的及模製的配件及附件、  
及其它高密度聚乙烯產品之乙烯聚合物組成物。該組成物  
10 提供較高加工性質諸如瓶子重量減輕，物理性質增強，諸  
如樹脂挺度改良，應力耐裂性及耐衝擊性極少損耗或無損  
耗。

### 【先前技術】

#### 發明背景

吹塑產物諸如家用容器及工業用容器(例如盛裝乳  
品、果汁及水之塑膠瓶；清潔劑及機油用之化學品；及重  
載儲存轉鼓)具有高效能及高外觀標準。吹塑產物典型係使  
用具有商業設備及既有吹塑加工技術形成，而無或極少有  
設備修改。此外，製造商尋求縮短製造產品的週期時間，  
20 如此週期時間延長並不利。吹塑樹脂的客製化要求包括產  
品一致性、良好加工性、適當樹脂膨脹性及頂負載(挺度、  
模量)、環境應力耐裂性(ESCR)耐衝擊性間之最佳平衡。

改良的樹脂挺度將增高吹塑容器的負荷承載能力。如  
此有較高挺度之重量較輕的吹塑容器可用來替代較重的金

屬容器。此外，此等重量較輕的容器可更有效堆疊，獲得儲存空間及運送空間的更有效利用。

環境應力耐裂性(ESCR)為樹脂對機械破裂破損敏感度之測量值。高密度乙烯聚合物、吹塑物件諸如家用貨品及工業用貨品之吹塑容器的環境應力耐裂性不佳，妨礙此等容器用於此等貨品的用途。因ESCR不足，由高密度乙烯聚合物所製造之吹塑容器可能於儲存前或於儲存中破裂。

耐衝擊性為容器之延展性的測量值。具有不良耐衝擊性的容器將於受到高力所撞擊或由高處掉落時破裂或斷裂。耐衝擊性不足，將導致吹塑容器太過脆性不適合用於習知用途。

美國專利案6,194,520揭示可被吹塑且具有絕佳加工性之高分子量高密度乙烯聚合物。摻合物具有至少約0.930克/立方厘米之密度，至少約2克/10分鐘之流量指數(I21)，至少約60之熔體流量比(MFR)及至少約8之聚合散度指數。摻合物含有至少約0.3重量分量之相對高分子量(HMW)成分，具有至少約0.900克/立方厘米之密度，至少約0.2克/10分鐘之流量指數或高負載熔體指數(I21)及至少約10之流量比(FR)；及相對低分子量(LMW)成分，具有至少約0.930克/立方厘米之密度及不大於約1000克/10分鐘之熔體指數(I2)。

美國專利案6,316,546 (也參考美國專利案6,458,911)揭示可形成為高強度薄膜之相對高分子量高密度乙烯聚合物(HMW-HDPE)。此種聚合物具有至少約0.925克/立方厘米之

密度，不高於約15克/10分鐘之流量指數(I21)，至少約65之熔體流量比(MFR)，及於0.1弧度/秒之相對應複數黏度不高於約14E5 ( $14 \times 10^5$  泊(poises))時，於0.1弧度/秒之動態彈性不高於約0.7。乙烯聚合物為相對高分子量(HMW)乙烯聚合物與低分子量(LMW)乙烯聚合物之雙模摻合物。

歐洲專利案1169388B1 (也參考WO 00/60001及U.S. 6,433,095)揭示一種高分子多模聚乙烯，具有切變比(SR)為18或以上，且包含至少約20 wt%高分子量分量，其具有密度( $\rho$ )為0.930克/立方厘米或以下及高負載熔體指數(HLMI)為0.30克/10分鐘或以下。

國際公告案第WO 2004/048468號揭示一種聚乙烯組成物，包含20至50 wt%乙烯與C3-C20  $\alpha$ -烯烴共聚單體之共聚物，及50至80 wt%低重量平均分子量乙烯聚合物，此處該組成物之聚乙烯共同具有密度為935至963千克/立方米，重量平均分子量為60,000至300,000克/莫耳，於190°C之MFE<sub>2.16</sub>為0.1至10克/10分鐘，及分子量分布(MWD)由2.5至20。該共聚物具有共聚單體含量由0.006至9莫耳百分比及分支度為每1000碳0.03至45分支。該乙烯聚合物具有密度為939至975千克/立方米及重量平均分子量為20,000至200,000克/莫耳。

歐洲專利申請案第1201713A1號揭示一種聚乙烯樹脂，包含35至49 wt%高分子量之第一聚乙烯分量及51至65 wt%低分子量之第二聚乙烯分量所形成之摻合物。該第一聚乙烯分量包含線性低密度聚乙烯具有密度至多為0.928

克/立方厘米及HLMI小於0.6克/10分鐘；以及該第二聚乙烯分量包含高密度聚乙烯具有密度至少為0.969克/立方厘米，及MI2係大於100克/10分鐘。該聚乙烯樹脂具有密度大於0.951克/立方厘米及HLMI由1至100克/10分鐘。

5 美國公告案第2004/0266966號揭示一種具有多模分子量分布之聚乙烯樹脂，具有密度於由約0.925克/立方厘米至約0.950克/立方厘米之範圍，熔體指數(I2)於約0.05克/10分鐘至約5克/10分鐘之範圍。聚烯烴樹脂包含至少一種高分子量(HMW)乙烯間聚物及至少一種低分子量(LMW)乙烯聚  
10 合物。

美國公告案第2004/0034169號揭示一種包含低分子量(LMW)乙烯聚合物成分及高分子量(HMW)乙烯聚合物成分之聚合物組成物。較佳，LMW聚乙烯成分及HMW聚乙烯成分於組成物中共同結晶化，故於層厚度分布(「LTD」)  
15 曲線具有單峰或實質上單峰。由LMW聚乙烯成分及HMW聚乙烯成分之乙烯聚合物可為均聚乙烯或乙烯共聚物。較佳兩種成分為有相同或相異組成之乙烯共聚物(換言之，有相同或相異的共聚單體)。

美國專利案 7,166,676 (也參考美國公告案第  
20 2003/0055176號)揭示一種製備包括乙烯共聚物之摻合物之方法，該方法係經由於固體催化劑系統存在下，共聚合乙烯及至少一種共聚單體，該共聚單體係選自於式 $H_2C=CHR$ (此處R為烷基或芳基或二烯)表示之化合物，該固體催化劑系統包含撐體、過渡金屬化合物及可轉化該過渡

金屬化合物之活化劑。

歐洲專利第1093658B1號揭示一種通訊纜線用之絕緣組成物，該組成物為藉由於多於一個階段聚合至少一種 $\alpha$ -烯烴所得之多模烯烴聚合物混合物，該聚合物具有密度約為0.920-0.965克/立方厘米，熔體流速(MFR2)約0.2-5克/10分鐘，FRR21/2 $\geq$ 60，及根據ASTM D 1693 (A/10%艾吉帕(Igepal))之環境應力耐裂性(ESCR)至少500小時。該烯烴聚合物混合物包含至少第一烯烴聚合物及第二烯烴聚合物，其中該第一烯烴聚合物係選自於：(a)低分子量烯烴聚合物，具有密度約0.925-0.975克/立方厘米及熔體流速(MFR2)約300-20000克/10分鐘，及(b)高分子量烯烴聚合物，具有密度約0.880-0.950克/立方厘米及熔體流速(MFR21)約0.5-20克/10分鐘。

歐洲專利申請案第1359192A1號揭示一種聚烯烴樹脂，包含由44至55 wt%高分子量聚乙烯分量，及由45至56 wt%低分子量聚乙烯分量。高分子量聚乙烯分量包含線性低密度聚乙烯具有密度由0.913至0.923克/立方厘米，及HLMI由0.02至0.2克/10分鐘；及該低分子量聚乙烯分量包含高密度聚乙烯，其具有密度至少為0.969克/立方厘米，及MI2大於100克/10分鐘。

美國專利案4,461,873 (也參考EP0100843B1)揭示高分子量乙烯聚合物較佳為乙烯-1-烯烴共聚物與低分子量乙烯聚合物較佳為乙烯均聚物之乙烯聚合物摻合物，二者皆較佳具有窄分子量分布及低度長鏈分支。此等樹脂可用

於製造薄膜或用於吹塑技術，以及用於管子和導線塗層的製造。

美國專利案6,946,521揭示一種聚乙烯樹脂，包含由35至49 wt%高分子量之第一聚乙烯分量，及由51至65 wt%低分子量之第二聚乙烯分量。第一聚乙烯具有密度至多0.930克/立方厘米，及HLMI小於0.6克/10分鐘；及該第二聚乙烯分量包含高密度聚乙烯，具有密度至少為0.969克/立方厘米，及MI2大於10克/10分鐘；及該聚乙烯樹脂具有密度大於0.946克/立方厘米，HLMI由1至100克/10分鐘，於0.01弧度/秒測得之動態黏度大於200,000 Pa.s，及分別於0.01弧度/秒及1弧度/秒測得之動態黏度比大於8。

國際公告案第WO 2005/103100號揭示一種聚乙烯，其包含乙烯均聚物及乙烯與 $\alpha$ -烯烴之共聚物，且具有莫耳質量分布寬度 $M_w/M$ 由6至100；密度由0.89至0.97克/立方厘米；重量平均莫耳質量 $M_M$ 由5,000克/莫耳至700,000克/莫耳，以及具有0.01至20分支/1000碳原子以及至少0.5乙烯基/1000碳原子。5-50 wt%具有最低莫耳質量之聚乙烯具有分支度小於10分支/1000碳原子，及5-50 wt%具有最高莫耳質量之聚乙烯具有分支度大於2分支/1000碳原子。

國際公告案第2001/14122號(也參考EP1204523B1)揭示用於藉吹塑製造具有改良之環境應力耐裂性的中型至大型容器用之一種雙模HDPE。該雙模HDPE係揭示為較佳具有密度940至970千克/立方米，重量平均分子量200,000至450,000 D，數目平均分子量6,000至20,000 D，分子量分布

15至55，MFR21由2至12克/10分鐘，抗拉模量至少為900mPa及共聚單體含量為0.5至10 wt%。

歐洲專利申請案第1333040A2號揭示包含高密度成分(HMW)及低密度成分(LMW)之一種聚烯烴，該LMW成分係占聚烯烴之20至80 wt%，及該HMW成分係占聚烯烴之15至75 wt%，具有Mw/Mn小於10。聚烯烴具有熔體強度大於 $[0.024 \times (20,000 + \eta_{0.05})^{0.5}] - 2.6$  (此處 $\eta_{0.05}$ 為於切變率 $0.05 \text{ 秒}^{-1}$ 之熔體黏度(Ns/m<sup>2</sup>))；及高MW成分之尖峰分子量對低MW成分之尖峰分子量之比係大於2。

10 歐洲專利申請案第1319685A1號揭示一種製備具有多模分子量分布之聚乙烯樹脂之方法，該方法包含下列步驟：(i)提供一種第一高分子量金屬茂所製造之線性低密度聚乙烯(mLLDPE)樹脂，具有密度由0.920至0.940克/立方厘米，及HLMI由0.05至2克/10分鐘；(ii)提供使用齊格勒納塔  
15 (Ziegler-Natta)催化劑或使用基於鉻之催化劑所製備之第二高密度聚乙烯(HDPE)，該聚乙烯具有密度由0.950至0.970克/立方厘米，及HLMI由5至100克/10分鐘；(iii)將該第一聚乙烯與第二聚乙烯藉物理方式摻混來形成具有半分子量、寬廣或多模分子量分布之聚乙烯樹脂，具有密度於  
20 0.948至0.958克/立方厘米之範圍，及HLMI由2至20克/10分鐘。

美國專利案6,749,914揭示管路及配件材料用之熔體摻混HDPE，具有密度於0.945至0.955 g/cc之範圍，根據ASTM D1238之熔體流量指數值小於0.4，具有加強之物理性質及

加工特性。

美國專利案4,525,322揭示吹塑法用之聚乙烯摻合物，包含12至25 wt%高分子量成分，5至83 wt%中分子量成分，及5至83 wt%低分子量成分。高分子量對低分子量之比係大於或等於1.7，而中分子量對低分子量之比係大於或等於1.7，摻合物具有熔體指數於0.01至2.0之範圍。

國際公告案第WO 00/18813號揭示一種具有多模分子量分布之聚乙烯樹脂之製備方法，該方法包含：(i)乙烯單體與包含含3至10個碳原子之 $\alpha$ -烯烴之共聚單體使用第一催化劑系統，於第一反應器內，於第一聚合條件下，於漿液製程中接觸，來製造第一聚乙烯，具有第一分子量，HLMI不大於0.5克/10分鐘，及第一密度不大於0.925克/莫耳；(ii)提供具有第二分子量且比第一聚乙烯更高密度之第二聚乙烯；以及(iii)將第一聚乙烯與第二聚乙烯混合來形成具有多模分子量分布之聚乙烯樹脂。

日本JP2001226496A(摘要)揭示由一種樹脂組成物所得之聚乙烯樹脂片，該樹脂組成物包含98-55 wt%具0.93-0.97克/立方厘米密度之乙烯均聚物或乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物及2-45 wt%乙烯共聚物，滿足0.86-0.94克/立方厘米密度，0.01-50克/10分鐘熔體流速，及1.5-4.5分子量分布(Mw/Mn)等要求。

國際公告案第WO 2004/016688號揭示一種聚乙烯組成物，具有密度約0.945至約0.960 g/cc及熔體流量指數約0.1至約0.4。該組成物為線性低密度聚乙烯樹脂及/或線性中低

密度聚乙烯樹脂與高密度聚乙烯樹脂之熔體摻合物。

國際公告案第WO 95/11264號揭示於原位催化製造寬雙模分子量分布之乙烯樹脂摻合物之樹脂。該發明之樹脂之特徵為低分子量成分與高分子量成分之摻合物。該樹脂具有分子量分布係以MFR或Mw/Mn特徵化。雙模分子量樹脂揭示為於既有設備上加工成為薄膜，於吹塑薄膜製造上具有良好加工性，且提供具有絕佳FQR之薄膜產品。

額外基於聚乙烯之組成物係揭示於美國專利案6,809,154；美國專利案4,617,352；美國專利案6,541,581；美國專利案6,090,893；美國專利案5,310,834；美國專利案6,649,698；美國專利案4,603,173；美國專利案7,129,296；美國專利案5,688,865；美國公告案第2005/0288443號；美國公告案第2003/0149181號；國際公告案第WO 2004/058878號；國際公告案第WO 2004/058877號；國際公告案第WO 2004/058876號；國際公告案第WO 99/65039號；及國際公告案第WO 01/79344號(也參考EP1146077A)；國際公告案第WO 2005/121239號；國際公告案第WO 96/18677號；國際公告案第WO 2004/007610號；國際公告案第WO 01/14122號；歐洲申請案第1384751A1號；歐洲申請案第1595897A1號；及歐洲申請案第0717055A2號。

但仍然需要有可提供挺度、應力耐裂性及耐衝擊性之最佳平衡。此種需求於吹塑家用容器及工業用容器製造上，特別於樹脂用量減少、重量輕之剛性容器之領域特別顯著。若干此等及其它議題可由後述之發明解決。

## 【發明內容】

### 發明概要

基本樹脂結構的修改發現可獲得樹脂挺度、應力耐裂性及耐衝擊性之改良。此等修改可經由組合最佳用量之高分子量基於乙烯之間聚物與低分子量基於乙烯之均聚物或含低濃度一種或多種共聚單體之間聚物來達成。所得聚合物具有絕佳挺度(以抗彎模量為特徵)、韌度(以環境應力耐裂性為特徵)及耐衝擊強度(以伊左德(Izod)耐衝擊性為特徵)間之絕佳平衡。

10 如此，本發明提供吹塑應用及其它應用之組成物，此處此等組成物包含高分子量乙烯間聚物成分及低分子量乙烯聚合物成分。

本發明提供一種包含一高分子量成分及一低分子量成分之組成物，以及其中

15 該高分子量成分包含乙烯間聚物，其具有密度由0.920克/立方厘米( $\text{g/cm}^3$ )至0.950克/立方厘米及 $I_{21}$ 由0.05至1分克/分鐘(dg/min)，及

其中該低分子量成分包含乙烯聚合物，其具有密度由0.965克/立方厘米至0.985克/立方厘米，及 $I_2$ 由600至2000分克/分鐘，以及

20 其中該組成物具有密度由0.950克/立方厘米至0.970克/立方厘米，及包含由45至80重量百分比(wt%)高分子量成分，及包含20至55 wt%低分子量成分，以及其中該等重量百分比係以高分子量成分及低分子量成分之總重為基準。

**【實施方式】**

較佳實施例之詳細說明

如前文討論，本發明提供一種包含一高分子量成分及一低分子量成分之組成物，以及此處該高分子量成分包含  
5 乙烯間聚物，其具有密度由0.920克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )至0.950克/立方厘米及 $I_{21}$ 由0.05至1分克/分鐘( $\text{dg}/\text{min}$ )，及此處該低分子量成分包含乙烯聚合物，其具有密度由0.965克/立方厘米至0.985克/立方厘米，及 $I_2$ 由600至2000分克/分鐘，以及此處該組成物具有密度由0.950克/立方厘米至  
10 0.970克/立方厘米，及包含由45至80重量百分比( $\text{wt}\%$ )高分子量成分，及包含20至55  $\text{wt}\%$ 低分子量成分，以及其中該等重量百分比係以高分子量成分及低分子量成分之總重為基準。於又一實施例中，該高分子量成分只包含乙烯間聚物。於另一實施例中，該低分子量成分只包含乙烯聚合物。

15 於本發明之一個態樣中，該組成物具有 $I_{21}$ 由3至15分克/分鐘。於本發明之另一個態樣中，該組成物包含50至75  $\text{wt}\%$ 高分子量成分及25至50  $\text{wt}\%$ 低分子量成分。於另一個態樣中，該高分子量乙烯間聚物具有密度由0.925克/立方厘米至0.950克/立方厘米。於又另一個態樣中，該組成物具有  
20 密度由0.955克/立方厘米至0.970克/立方厘米。於另一個態樣中，該高分子量乙烯聚合物具有 $I_{21}$ 由0.10至0.50分克/分鐘。

於本發明之一個態樣中，該組成物具有 $I_{21}$ 由5至7分克/分鐘。於又一態樣中，該組成物包含55至65  $\text{wt}\%$ 高分子量

成分及35至45 wt%低分子量成分。於又一態樣中，該組成物具有密度由0.955g/cc至0.960g/cc。於另一態樣中，該高分子量乙烯間聚物具有密度由0.935克/立方厘米至0.945克/立方厘米。於另一態樣中，該高分子量乙烯聚合物具有 $I_{21}$ 由0.20至0.40分克/分鐘。於另一態樣中，該低分子量乙烯聚合物具有密度由0.965克/立方厘米至0.975克/立方厘米。於另一態樣中，該低分子量乙烯聚合物具有 $I_2$ 由700至1150分克/分鐘。

於本發明之另一態樣中，組成物具有 $I_{21}$ 由3至15分克/分鐘。於本發明之另一態樣中，高分子量乙烯間聚物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 由1.5至10。於又另一態樣中，低分子量乙烯聚合物為均聚物。於另一態樣中，高分子量乙烯間聚物為乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物。於另一態樣中， $\alpha$ -烯烴為 $C_3$ - $C_{20}$ 烯烴且較佳為 $C_3$ - $C_{10}$ 烯烴。於又一態樣中， $\alpha$ -烯烴係選自於由丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、及1-癸烯所組成之組群，且較佳為丙烯、1-丁烯、1-己烯、及1-辛烯。

於本發明之另一態樣中，以該高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，該高分子量乙烯間聚物之存在量係大於或等於55 wt%，及/或以該高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，該低分子量乙烯聚合物之存在量係大於或等於45 wt%。於另一態樣中，低分子量乙烯聚合物具有 $I_2$ 值於700至1,000分克/分鐘或700至1,200分克/分鐘之範圍。

於本發明之另一態樣中，該低分子量乙烯聚合物為乙  
烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物。於另一態樣中， $\alpha$ -烯烴為C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>烯烴且  
較佳為C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烯烴。於又一態樣中， $\alpha$ -烯烴係選自於由丙  
烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-  
5 戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、及1-癸烯所組成之組群，  
且較佳為丙烯、1-丁烯、1-己烯、及1-辛烯。

本發明也提供一種包含至少一種由本發明之組成物所  
形成之成分之物件。於又一態樣中，本發明提供一種包含  
至少一種由本發明之組成物所形成之成分之吹塑物件。本  
10 發明也提供一種如此處討論之形成一物件之方法例如吹塑  
本發明組成物。於又一態樣中，本發明也提供有下列一項  
或多項性質之物件或樹脂：終抗拉強度係大於5000 psi，  
ESCR F50係大於500小時，及/或1%正割模量係大於190,000  
psi，如本文討論。

15 本發明也提供本發明組成物之製備方法。於一個態樣  
中，本發明提供一種包含於雙反應器中聚合組成物之方  
法，及此處高分子量乙烯間聚物係於一第一反應器形成，  
及低分子量乙烯聚合物係於一第二反應器形成。於另一實  
施例中，低分子量乙烯聚合物係於第一反應器形成，而高  
20 分子量乙烯間聚物係於第二反應器形成。於又一態樣中，  
雙反應器係呈串列組態。於又另一態樣中，各成分之聚合  
係於氣相進行。於另一態樣中，高分子量成分及/或低分子  
量成分係使用鎂-鈦催化劑系統諸如齊格勒納塔催化劑系  
統形成。於又一態樣中，鎂-鈦催化劑系統係呈噴乾形式。

本發明提供可用於製造吹塑物件及其它產品之乙烯聚合物組成物。此等樹脂具有挺度、環境應力耐裂性及耐衝擊性之絕佳平衡。如前文討論，組成物包含高分子量低密度乙烯間聚物及低分子量高密度乙烯聚合物。

5 可用於乙烯間聚物之適當共聚單體包括但非限於烯屬不飽和單體、共軛二烯或非共軛二烯或多烯及其混合物。此等共聚單體之實例包括 $C_3$ - $C_{20}$ 烯烴諸如丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等，且較佳為丙烯、1-丁  
10 烯、1-己烯、及1-辛烯。 $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烴之較佳實例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、及1-癸烯。由3個碳原子至20個碳原子全部個別數值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。較佳共聚單體包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基  
15 -1-戊烯、1-辛烯、及其混合物。其它適當單體包括苯乙烯、經鹵原子取代之苯乙烯類、經烷基取代之苯乙烯類、四氟乙烯類、乙烯基苯并環丁烷類、丁二烯類、異戊間二烯類、戊二烯類、己二烯類(例如1,4-己二烯)、辛二烯類、環烯類(例如環戊烯、環己烯、及環辛烯)及其它環烷烴類。典型地，  
20 乙烯係與一個 $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烴共聚合。較佳 $C_3$ - $C_8$   $\alpha$ -烯烴包括但非限於丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、及1-辛烯，且較佳為丙烯、1-丁烯、1-己烯、及1-辛烯。

於本發明之較佳實施例中，高分子量成分及/或低分子

量成分為非同質分支線性間聚物。此等間聚物可由齊格勒納塔型催化劑系統製備。此種間聚物並未具有實質上均勻共聚單體分布的特徵，其中實質上全部聚合物分子皆具有相同的乙烯對共聚單體比。

5 於另一個實施例中，高分子量成分及/或低分子量成分為均質分支線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物、或均質分支實質線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物，其特徵在於具有實質上均勻之共聚單體分布。

均質聚合物之製備方法係揭示於美國專利案第  
10 5,206,075號；美國專利案第5,241,031號；及PCT國際申請案WO 93/03093；各案全文係以引用方式併入此處。有關均質乙烯 $\alpha$ -烯烴共聚物之製備及使用的進一步細節係揭示於美國專利案第5,206,075號；美國專利案第5,241,031號；PCT國際公告案號WO 93/03093；PCT國際公告案號WO  
15 90/03414；全部四案全文係以引用方式併入此處。均質間聚物可使用約束幾何催化劑製備。約束幾何催化劑之實例係說明於美國專利案5,272,236及5,278,272，各案全文以引用方式併入此處。

於又有其它實施例中，高分子量成分為乙烯/ $\alpha$ -烯烴間  
20 聚物，其特徵在於具有相反共聚單體分布，說明於美國公告案第20030055176號及美國公告案第20040198911號，各案全文以引用方式併入此處。間聚物成分中含有較高量共聚單體係摻混入間聚物組成物之高分子量部分。換言之，具有Mw係大於或等於間聚物成分之Mw之聚合物分量之特

徵為比較有Mw低於間聚物成分之平均Mw之聚合物分量，前者含較高重量平均含量之共聚單體。

本發明組成物可包含如此處所述之兩個或多個態樣/實施例之組合。

5 高分子量成分可包含兩個或多個如此處所述之態樣/實施例之組合。

低分子量成分可包含兩個或多個如此處所述之態樣/實施例之組合。

高分子量乙烯間聚物成分

10 大致上，組成物含有由45至80 wt%，較佳由50至75 wt%，更佳由55至75 wt%及更佳由55至70 wt%高分子量乙烯間聚物成分。於另一個實施例中，高分子量成分之含量係由55至65 wt%。由45至80 wt%之全部個別值及小範圍皆含括且揭示於此處。重量百分比係基於高分子量成分及一  
15 分子量成分之總重。

於另一個實施例中，以高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，高分子量成分之存在量係大於或等於50 wt%，較佳大於或等於55 wt%，及更佳大於或等於60 wt%。於另一個實施例中，以高分子量成分與低分子量成分之總  
20 重為基準，高分子量成分之存在量係大於或等於80 wt%，較佳大於或等於75 wt%，及更佳大於或等於70 wt%。

於另一個實施例中，高分子量成分之重量平均分子量(Mw)較佳係由100,000至500,000克/莫耳，更佳係由200,000至400,000克/莫耳，及又更佳係由250,000至350,000克/莫

耳。由100,000至500,000克/莫耳之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，高分子量成分之數目平均分子量(Mn)較佳係由50,000至200,000克/莫耳，更佳係由60,000至150,000克/莫耳，及又更佳係由70,000至100,000克/莫耳。由50,000至200,000克/莫耳之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，高分子量成分之分子量分布Mw/Mn較佳係由1.5至10，更佳係由大於2至8及又更佳係由3至6或由4至6。於另一個實施例中，高分子量成分具有Mw/Mn係大於或等於2.5，更佳大於或等於3.0，及更佳大於或等於3.5。於另一個實施例中，高分子量成分具有Mw/Mn係小於或等於6.0，更佳小於或等於5.5，及更佳小於或等於5.0。由1.5至10之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，高分子量成分之密度較佳係由0.920至0.950克/立方厘米，更佳係由0.925至0.950克/立方厘米，及又更佳係由0.930至0.945克/立方厘米。於另一個實施例中，高分子量成分具有密度大於0.920克/立方厘米，較佳大於0.925克/立方厘米，及更佳大於0.930克/立方厘米。於另一個實施例中，高分子量成分具有密度小於0.950克/立方厘米，較佳小於0.945克/立方厘米。於另一個實施例中，密度係由0.932克/立方厘米至0.942克/立方厘米，由0.920克/立方厘米至0.950克/立方厘米之個別值及小範圍皆

含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，高分子量成分使用ASTM D-1238 (190°C，21.6千克負載)測定，具有高負載熔體指數(I<sub>21</sub>)較佳係由0.05至1分克/分鐘，更佳係由0.1至0.50分克/分鐘，又更佳係由0.15至0.45分克/分鐘及最佳係由0.20至0.40分克/分鐘。於另一個實施例中，高分子量成分具有高負載熔體指數(I<sub>21</sub>)係大於或等於0.05分克/分鐘，更佳大於或等於0.1分克/分鐘，及更佳大於或等於0.2分克/分鐘。於另一個實施例中，高分子量成分具有高負載熔體指數(I<sub>21</sub>)係小於或等於1分克/分鐘，較佳小於或等於0.9分克/分鐘，及更佳小於或等於0.8分克/分鐘。由0.05至1分克/分鐘之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，高分子量成分具有藉DSC測定之結晶度百分比係大於或等於40%，較佳大於或等於50%及更佳大於或等於60%。較佳此等聚合物具有結晶度百分比由40%至70%，由40%至80%之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

高分子量成分具有得自前述實施例之兩種或多種性質的組合。

高分子量成分之適當實例包括使用齊格勒納塔催化劑系統、基於鉻之催化劑、單一位置催化劑、諸如約束幾何催化劑或基於金屬茂之催化劑及後金屬茂催化劑所製備之氣相樹脂。

低分子量乙烯聚合物成分

大致上，組成物含有由20至55 wt%，較佳由25至50 wt%，更佳由25至45 wt%，又更佳由30至45 wt%低分子量乙烯聚合物成分。於另一個實施例中，低分子量成分之含量係由20至40 wt%。於另一個實施例中，低分子量成分之含量係由35至45 wt%。由20至55 wt%之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。重量百分比係以低分子量成分與高分子量成分之總重為基準。

於另一個實施例中，以高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，該低分子量成分之存在量係大於或等於20 wt%，較佳係大於或等於25 wt%，及更佳係大於或等於30 wt%。於另一個實施例中，以高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，該低分子量成分之存在量係小於或等於50 wt%，較佳係小於或等於45 wt%，及更佳係小於或等於40 wt%。

於另一個實施例中，低分子量成分具有熔體指數( $I_2$ )係大於或等於600分克/分鐘，及較佳熔體指數由600至2000分克/分鐘，更佳由625至1500分克/分鐘，又更佳由650至1200分克/分鐘及最佳由700至1150分克/分鐘。於另一個實施例中，低分子量成分具有熔體指數( $I_2$ )由1100至2000分克/分鐘及較佳由1200至1800分克/分鐘。由600至2000分克/分鐘之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，低分子量成分具有重量平均分子量小於100,000克/莫耳。於又一個實施例中，該重量平均分子量係於由2,000至100,000克/莫耳之範圍，較佳係由5,000

至70,000克/莫耳及最佳係由10,000至50,000克/莫耳。由2,000克/莫耳至100,000克/莫耳之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，低分子量成分具有數目平均分子量小於50,000克/莫耳。於又一個實施例中，該數目平均分子量係於由500至50,000克/莫耳之範圍，較佳係由1,000至30,000克/莫耳及最佳係由1,500至20,000克/莫耳。由500克/莫耳至50,000克/莫耳之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，低分子量成分具有密度係大於或等於0.960克/立方厘米。於又一個實施例中，該密度係於由0.960至0.987克/立方厘米之範圍，較佳由0.962至0.985克/立方厘米，及更佳由0.965至0.980克/立方厘米。由0.960至0.987克/立方厘米之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，低分子量成分具有藉DSC測定之結晶度百分比係大於或等於60%，較佳大於或等於65%及更佳大於或等於70%。較佳此等聚合物具有結晶度百分比由60%至85%。由60%至85%之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

低分子量乙烯聚合物成分為乙烯均聚物或基於乙烯之間聚物。適當基於乙烯之間聚物包括含有一種或多種共聚單體之乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物。以可聚合單體成分之總重為基準，此種間聚物典型具有共聚單體於終聚合物之摻混量小

於1 wt%，較佳小於0.7 wt%，更佳小於0.5 wt%。由「大於0」至1 wt%共聚單體之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

低分子量成分較佳具有分支頻率為每1000個碳原子少於一個分支，更佳為每5000個碳原子少於一個分支，及又更佳為每10,000個碳原子少於一個分支。於另一個實施例中，又一個實施例中，低分子量成分較佳具有分支頻率為每1000個碳原子少於一個乙基或丁基分支，更佳每5,000個碳原子少於一個乙基或丁基分支，及又更佳每10,000個碳原子少於一個乙基或丁基分支。碳原子數包括位在主鏈節段及分支二者中之碳原子。

於另一個實施例中，低分子量成分具有分子量分布Mw/Mn係大於或等於2.0，較佳大於或等於2.5及更佳大於或等於3.0。於另一個實施例中，低分子量成分具有分子量分布Mw/Mn係小於或等於6.0，較佳小於或等於5.5及更佳小於或等於5.0。

低分子量成分具有得自前述實施例之兩個或多個特性之組合。

低分子量成分之適當實例包括使用齊格勒納塔催化劑系統、基於鉻之催化劑、單一位置催化劑、諸如約束幾何催化劑或基於金屬茂之催化劑及後金屬茂催化劑所製備之氣相樹脂。

#### 組成物

一種本發明之組成物含有至少一種高分子量乙烯間聚

物及至少一種低分子量乙烯聚合物，各自係如前文說明。於一個實施例中，以成分之總重為基準，該組成物含有大於或等於50 wt%高分子量乙烯間聚物，及小於或等於50 wt%低分子量乙烯聚合物。

5           於另一個實施例中，組成物具有高負載熔體指數( $I_{21}$ )較佳由2至20分克/分鐘，更佳由3至15分克/分鐘，及又更佳由4至10分克/分鐘及又更佳由4至8分克/分鐘或由4至7分克/分鐘。由2至20分克/分鐘之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

10           於另一個實施例中，組成物具有高負載熔體指數( $I_{21}$ )係大於或等於2，較佳大於或等於3及更佳大於或等於4。於另一個實施例中，組成物具有高負載熔體指數( $I_{21}$ )係小於或等於10，較佳小於或等於8，及更佳小於或等於7。

15           於另一個實施例中，組成物具有熔體指數( $I_2$ )較佳係由0.02至0.2分克/分鐘，更佳由0.03至0.1分克/分鐘，及又更佳由0.04至0.08分克/分鐘。由0.02至0.2分克/分鐘之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

20           於另一個實施例中，組成物具有熔體指數( $I_2$ )較佳係由0.05至0.2分克/分鐘，更佳由0.06至0.1分克/分鐘，及又更佳由0.06至0.08分克/分鐘。由0.05至0.2分克/分鐘之個別值及小範圍皆包括於此處且揭示於此處。

          於另一個實施例中，組成物具有熔體指數( $I_5$ )較佳係由0.1至0.5分克/分鐘，更佳由0.15至0.4分克/分鐘，及又更佳由0.2至0.35分克/分鐘或由0.2至0.3分克/分鐘。由0.1至0.5

分克/分鐘之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，該組成物具有高熔體流量比( $I_{21}/I_5$ )較佳係由10至50，較佳由12至40，更佳由15至35及又更佳由17至30及最佳由18至28。由10至50之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，組成物具有重量平均分子量較佳由50,000至400,000克/莫耳，更佳由60,000至350,000克/莫耳，及又更佳由70,000至300,000克/莫耳。由50,000至400,000克/莫耳之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，組成物具有數目平均分子量較佳由5,000至100,000克/莫耳，更佳由7,500至50,000克/莫耳，及又更佳由10,000至25,000克/莫耳。由5000至100,000克/莫耳之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 係大於8，較佳大於12，更佳大於16及又更佳大於18。於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 係大於或等於12，較佳大於或等於15，更佳大於或等於18及又更佳大於或等於20。另一個實施例中，該組成物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 係小於或等於40，較佳小於或等於35，及更佳小於或等於30。由8至40之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，該組成物具有密度較佳係由0.950至0.975克/立方厘米，更佳由0.952至0.972克/立方厘米，及

又更佳為0.955至0.970克/立方厘米。於另一個實施例中，該組成物具有密度係大於0.950克/立方厘米，較佳大於或等於0.955克/立方厘米。於另一個實施例中，該組成物具有密度係小於或等於0.975克/立方厘米，較佳小於或等於0.970克/立方厘米，及更佳小於或等於0.965克/立方厘米。由0.950克/立方厘米至0.975克/立方厘米之個別值及小範圍皆含括於此處且揭示於此處。

於另一個實施例中，該組成物每1000個碳原子含有大於或等於0.1個乙烯基。碳原子數目包括主鏈碳及分支碳。

10 於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 係大於15，較佳大於18，更佳大於20，及該高分子量成分具有熔體指數 $I_{21}$ 係小於1.0，較佳小於0.5分克/分鐘。

於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布 $M_w/M_n$ 係大於15，較佳大於18，更佳大於20，及該低分子量成分具有熔體指數 $I_2$ 係大於600，較佳大於800分克/分鐘。

於另一個實施例中，該組成物具有熔體指數 $I_{21}$ 係小於10分克/分鐘，較佳小於8分克/分鐘，及該高分子量成分具有熔體指數 $I_{21}$ 係小於1.0分克/分鐘，較佳小於0.5分克/分鐘。

20 於另一個實施例中，該組成物具有熔體指數 $I_{21}$ 係小於10分克/分鐘，較佳小於8分克/分鐘，及該低分子量成分具有熔體指數 $I_2$ 係大於600分克/分鐘，較佳大於800分克/分鐘。

於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布( $M_w/M_n$ )係大於或等於15，較佳大於或等於18，及更佳大於或等於

20，及該高分子量成分具有分子量分布(Mw/Mn)係小於或等於6，較佳小於或等於5.5，及更佳小於或等於5。

於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布(Mw/Mn)係大於或等於15，較佳大於或等於18，及更佳大於或等於20，及該低分子量成分具有分子量分布(Mw/Mn)係小於或等於6，較佳小於或等於5.5，及更佳小於或等於5。

於另一個實施例中，該組成物具有分子量分布(Mw/Mn)係大於或等於15，較佳大於或等於18，及更佳大於或等於20；該高分子量成分具有分子量分布(Mw/Mn)係小於或等於6，較佳小於或等於5.5，及更佳小於或等於5；以及該低分子量成分具有分子量分布(Mw/Mn)係小於或等於6，較佳小於或等於5.5，及更佳小於或等於5。

該組成物可具有得自前述實施例之兩項或多項性質的組合。

於另一個實施例中，組成物未含有具有比該高分子量成分之分子量(Mw或Mn)更高的分子量(Mw或Mn)之任何額外聚合物成分。於另一個實施例中，以該組成物之總重為基準，該高分子量成分及該低分子量成分係占該組成物之大於或等於80 wt%，較佳係占該組成物之大於或等於90%，及更佳係占該組成物之大於或等於95%。

於另一個實施例中，該組成物未含有孕核劑諸如丁二酸鈉、苯乙酸鋁、或芳香族羧酸或環脂族羧酸之鹼金屬鹽或鋁鹽。

視需要，添加劑可添加至本發明之組成物。此等添加

劑包括但非限於抗氧化劑、紫外光吸收劑、抗靜電劑、顏料、染料、矯味劑、填充劑、滑動劑、阻燃劑、增塑劑、孕核劑、加工助劑、潤滑劑、安定劑、煙霧抑制劑、黏度控制劑、交聯劑、催化劑、加強劑、沾黏劑、及防結塊劑。

- 5 該樹脂組成物連同期望之添加劑及/或任何其它樹脂可摻混入最終組成物，可使用技藝界已知及/或如後文討論之裝置諸如摻混機及擠塑機共同混合。添加劑之選擇及用量係依據終產物之加工特性及最終性質決定。

- 10 組成物可包含如此處說明之兩個或多個實施例之組合。

#### 組成物之製備

- 本發明組成物可藉多種方法製備。例如，組成物可經由將高分子量乙烯間聚物及低分子量乙烯聚合物於適當混合裝置例如摻混機或擠塑機共同摻混而製備。另外，此等
- 15 組成物可於單一反應器或多個聚合反應器中，透過聚合反應而製備。

- 若干摻混方法包括但非限於利用擠塑機、混練機等摻混各成分；將該等成分溶解於適當溶劑(例如烴溶劑諸如己烷、庚烷、癸烷、環己烷、苯、甲苯或二甲苯)、或烴溶劑
- 20 之混合物，接著去除溶劑；將一種或多種成分分開溶解於適當溶劑，組合所得溶液，接著去除溶劑；及此等摻混方法之任一種組合。

用於透過聚合反應製備組成物，聚合可於不同反應條件下以一個、兩個或多個階段進行而製備個別成分。聚合

物成分可於產物組成物分離之前混合。若聚合係於一次反應進行，可使用兩種或多種催化劑來形成個別成分。另外，組成物可於一個或多個聚合反應器中於原位製備。

於一個實施例中，組成物係於雙反應器組態製造，其中催化劑前驅物及輔催化劑係導入第一反應器內，聚合混合物係移入第二反應器內用於進一步聚合。至於催化劑系統，若有所需可只有來自外界來源之輔催化劑添加至第二反應器。於添加至反應器前，催化劑前驅物視需要可經部分活化，接著於反應器中藉輔催化劑活化。

於較佳雙反應器組態中，高分子量(低熔體流量指數)間聚物係於第一反應器製備。另外，低分子量共聚物可於第一反應器內製備，而高分子量共聚物可於第二反應器內製備。用於本揭示之目的，其中之條件有助於製造高分子量聚合物之反應器稱作為「高分子量反應器」。另外，其中之條件有助於製造低分子量聚合物之反應器稱作為「低分子量反應器」。與首先製造哪一個成分無關，聚合物與活性催化劑之混合物較佳係使用氮氣或第二反應器循環氣體作為傳送介質，聚合物與活性催化劑之混合物較佳係透過互連裝置而由該第一反應器轉移至該第二反應器。

於各反應器內之聚合較佳係使用連續流化床方法於氣相中進行。於典型流化床反應器中，床通常係由欲於反應器所製造之相同粒狀樹脂所製成。如此，於聚合過程中，經由聚合及改性氣態成分，而由聚合物粒子、生長聚合物粒子及催化劑粒子所形成之流化床，係以足夠造成粒子分

離且用作為流體之流速或速度導入。流化氣體係由初始進料、補充進料及循環(回收)氣體換言之共聚單體，以及若有所需由改性劑及/或惰性載氣所組成。

5 典型流體床系統包括一反應容器、一床、一氣體分布板、進氣管路及出氣管路、一壓縮機、循環氣體冷卻器、及一產物排放系統。於該反應容器內，於床上方，有個速度減慢區段；於床中有個反應區段。二者皆係於氣體分布板上方。典型床化床反應器係進一步說明於U.S. Pat. No. 4,482,687，全文內容以引用方式併入此處。

10 乙烯、其它氣態 $\alpha$ -烯烴、及氫氣之氣態進料流(當使用時)較佳係進給至反應器循環管線，同時也進給液態 $\alpha$ -烯烴及輔催化劑溶液。任選地，液態輔催化劑可直接進給至流化床。部分活化之催化劑前驅物較佳係呈礦油料漿而注入流化床內。反應器內活化通常係藉輔催化劑完成。產物組成可藉由改變導入流化床之單體之莫耳比而變化。當床高度因聚合而累積時，產物係呈顆粒形式或粒狀形式而由反應器連續排放。經由調整於二反應器之催化劑進料速率及/

15 或乙烯分壓，可控制製造速率。

較佳模式係由第一反應器中取批次量之產物，使用由

20 循環氣體壓縮系統所產生之差壓來將此等批次產物傳送至第二反應器。類似U.S. Pat. No. 4,621,952所述之系統特別有用，該案全文內容係以引用方式併入此處。

於第一反應器及第二反應器中壓力約略相等。依據用來將聚合物與所含的催化劑之混合物由第一反應器傳送至

第二反應器所使用之特定方法，第二反應器壓力可高於第一反應器壓力或略低於第一反應器壓力。若第二反應器壓力較低，則此壓力差可用來輔助聚合物催化劑混合物由反應器1轉移至反應器2。若第二反應器壓力較高，則跨該循環氣體壓縮機的差壓可用作為移動聚合物之動力。壓力亦即任一個反應器內的總壓可於約200 psig至約500 psig(每平方吋之磅數之表計壓力)之範圍，且較佳係於約280至約450 psig之範圍。於第一反應器之乙烯分壓可於約10至約150 psig之範圍，較佳係於約20至約80 psig之範圍，及更佳係於約25至約60 psig之範圍。於第二反應器之乙烯分壓係根據於此反應器內期望製造來達成前述裂解的共聚物數量設定。發現增加第一反應器中之乙烯分壓，導致第二反應器中之乙烯分壓的增高。由乙烯以外之 $\alpha$ -烯烴及諸如氮氣之惰性氣體來提供總壓力之平衡。其它惰性烴類諸如所導入之縮合劑如異戊烷、己烷也根據其於反應器內所遭遇之溫度及壓力下之蒸氣壓，貢獻反應器內的總壓。

氫：乙烯莫耳比可經調整來控制平均分子量。 $\alpha$ -烯烴(乙烯以外之 $\alpha$ -烯烴)可以占共聚物至多為15重量百分比(wt%)之總量存在，若使用時較佳係以共聚物重量為基準，約0.5至約10 wt%，或較佳約0.8至約4 wt%之總量存在於共聚物。

包括氣態反應物及液態反應物、催化劑及樹脂之反應物之混合物於各個流化床之駐留時間可於約1至約12小時之範圍，且較佳於約1.5至約5小時之範圍。

若有所需，反應器可以冷凝模式進行。冷凝模式係說明於U.S. Pat. No. 4,543,399；4,588,790；及5,352,749，各案全文內容係以引用方式併入此處。

用於製備該摻合物之典型過渡金屬催化劑系統為基於  
5 鎂/鈦之催化劑系統，典型為U.S. Pat. No. 4,302,565所述之  
催化劑系統；基於釩之催化劑系統諸如U.S. Pat. No.  
4,508,842；5,332,793；5,342,907；及5,410,003所述；基於  
鉻之催化劑系統諸如U.S. Pat. No. 4,101,445所述；及單一  
10 位置催化劑系統諸如U.S. Pat. No. 4,937,299；5,317,036；及  
5,527,752所述。各個專利案全文揭示係以引用方式併入此  
處。使用鉻氧化物或鉬氧化物於矽氧-鋁氧撐體上之催化劑  
系統也有用。製備本發明之摻合物之各成分用之較佳催化  
劑系統為齊格勒納塔催化劑系統及單一位置催化劑系統。

於若干實施例中，於該方法中用來製造本發明之組成  
15 物之較佳催化劑屬於鎂/鈦型催化劑。特別，用於本氣相聚  
合反應，催化劑係由包含鎂氯化物及鈦氯化物之前驅物於  
電子施體溶劑所製成。此溶液常係沉積於多孔催化劑撐體  
上，或添加填充劑，於隨後噴乾時，填充劑對粒子提供額  
外機械強度。由撐體方法所得固體粒子常係於製造高黏度  
20 混合物之稀釋劑中調成漿液，然後用作為催化劑前驅物。  
催化劑之類型實例係說明於U.S. Pat. No. 6,187,866及  
5,290,745，二案全文揭示係以引用方式併入此處。經沉澱/  
經結晶化之催化劑系統諸如U.S. Pat. No. 6,511,935及  
6,248,831所述也可使用，二案全文揭示係以引用方式併入

此處。

如此處使用，「催化劑前驅物」一詞表示包含鈦化合物及鎂化合物及路易斯鹼電子施體之混合物。較佳催化劑前驅物具有式  $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$  其中 R 為含 1 至 14 個碳原子之脂肪族或芳香族烴基，或為 COR' 其中 R' 為含 1 至 14 個碳原子之脂肪族或芳香族烴基；各個 OR 基團為相同或相異；X 分別為氯、溴或碘；ED 為電子施體；d 為 0.5 至 56；e 為 0、1 或 2；f 為 2 至 116；及 g 為 >2 且至多為  $1.5*d+3$ 。催化劑前驅物係由鈦化合物、鎂化合物及電子施體製備。

- 10 電子施體為有機路易斯鹼，於約  $0^{\circ}C$  至約  $200^{\circ}C$  範圍之溫度為液體，鎂化合物及鈦化合物可溶解於其中。電子施體化合物偶爾也稱作為路易斯鹼。電子施體可為脂肪族或芳香族羧酸之烷基酯、脂肪族酮、脂肪族胺、脂肪族醇、烷基醚或環烷基醚或其混合物，各個電子施體含 2 至 20 個碳
- 15 原子。此等電子施體中，較佳為含 2 至 20 個碳原子之烷基酯及環烷基酯；含 3 至 20 個碳原子之二烷基酮類、二芳基酮類及烷基芳基酮類；以及含 2 至 20 個碳原子之烷基羧酸及芳基羧酸之烷基酯類、烷氧基酯類及烷基烷氧基酯類。最佳電子施體為四氫呋喃。其它適當電子施體之實例為甲酸甲
- 20 酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、二噁呋喃、二正丙基醚、二丁基醚、乙醇、1-丁醇、甲酸乙酯、乙酸甲酯、茴香酸乙酯、碳酸伸乙酯、四氫吡喃、及丙酸乙酯。

雖然初期可使用大為過量之電子施體來獲得鈦化合物與電子施體之反應產物，但最末催化劑前驅物含有每莫耳

鈦化合物約1至約20莫耳電子施體，且較佳每莫耳鈦化合物約1至約10莫耳電子施體。

因催化劑將作為聚合物之成長樣板，故催化劑前驅物必須轉換成為固體。所得固體也必須具有適當粒子大小和  
5 粒子形狀，來製造有相對窄粒徑分布、細料含量低、及良好流化特性之聚合物粒子。雖然本路易士鹼、鎂化合物及鈦化合物之溶液可浸漬於多孔撐體內部，且乾燥來形成固體催化劑，但較佳溶液係透過噴乾來轉成固體催化劑。如此此等方法各自形成「經支撐之催化劑前驅物」。適當經噴  
10 乾之催化劑系統係說明於國際公告案第WO 2006/023057號，該案全文揭示係以引用方式併入此處。

然後經噴乾之催化劑產物偏好置於礦油料漿內。煙料漿稀釋劑之黏度夠低，讓料漿可方便地泵送通過該預活化裝置，且最終送入聚合物反應器內部。催化劑係使用料漿  
15 催化劑進料器進給。漸進腔穴幫浦諸如莫諾(Moyno)幫浦典型係用於商用反應系統，雙活塞注射器幫浦典型係用於先導試驗規模之反應系統，此處催化劑流量係 $\leq 10$ 立方厘米/小時料漿。

輔催化劑或活化劑也進給至反應器來執行聚合。藉額外  
20 輔催化劑完成活化為達成完全活性之所需。完全活化通常係發生於聚合反應器，但也可採用EP1200483教示之技術。

習用輔催化劑(輔催化劑為還原劑)包含鋁化合物，但也可使用鋰、鈉、及鉀化合物、鹼土金屬及鋁以外之鹼土金

屬化合物。化合物通常為氫化物、有機金屬化合物或鹵化物。丁基鋰及二丁基鎂為鋁以外之有用之化合物之實例。

通常用於任一種基於鈦之催化劑前驅物之活化劑化合物可具有式  $AlR_aX_bH_c$ ，其中各個X分別為氯、溴、碘或OR'；  
 5 各個R及R'分別為含1至14個碳原子之飽和脂肪族烴基；b  
 為0至1.5；c為0或1；及  $a+b+c=3$ 。較佳活化劑包括一氯化  
 烷基鋁及二氯化烷基鋁，其中各個烷基含1至6個碳原子及  
 包括三烷基鋁類。例如為氯化二乙基鋁及三正己基鋁。相  
 對於每莫耳電子施體，使用約0.10至約10莫耳且較佳約0.15  
 10 至約2.5莫耳活化劑。活化劑對鈦之莫耳比係於約1:1至約  
 10:1之範圍，且較佳於約2:1至約5:1之範圍。

烴基鋁輔催化劑可以式  $R_3Al$  或  $R_2AlX$  表示，其中各個R  
 分別為烷基、環烷基、芳基、或氫；至少一個R為烴基；且  
 三個R基中的兩個接合來形成雜環結構。各個R為含1至20  
 15 個碳原子且較佳1至10個碳原子之烴基。X為鹵素，較佳為  
 氯、溴、或碘。烴基鋁化合物之實例如下：三異丁基鋁、  
 三正己基鋁、氫化二異丁基鋁、氫化二己基鋁、二異丁基  
 己基鋁、異丁基二己基鋁、三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基  
 鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三辛基鋁、三癸基鋁、三-  
 20 十二烷基鋁、三苄基鋁、三苯基鋁、三萘基鋁、三甲苯基  
 鋁、氯化二丁基鋁、氯化二乙基鋁、及倍半氯化乙基鋁。  
 輔催化劑化合物也可用作為活化劑及改性劑。

活化劑可於聚合前及/或聚合中添加至前驅物。於一項  
 程序中，於聚合前，前驅物完全經活化。於另一個程序中，

於聚合前，前驅物部分經活化，且活化係於反應器完成。當使用改性劑來替代活化劑時，改性劑通常係溶解於有機溶劑，諸如異戊烷；而當使用撐體時於鈦化合物或鈦錯合物浸漬之後，改性劑容易浸漬入撐體內，隨後將經支撐之催化劑前驅物乾燥。否則改性劑溶液本身直接添加至反應器。改性劑之化學結構及功能係類似作為輔催化劑之活化劑。有關變化例如參考U.S. Pat. No. 5,106,926，全文揭示係以引用方式併入此處。輔催化劑較佳係於引發乙烯流動之同時，淨分開添加，或呈於惰性溶劑諸如異戊烷之溶液添加至聚合反應器。

於使用撐體之該等實施例中，前驅物係支撐於無機氧化物撐體上，撐體諸如為矽氧、磷酸鋁、鋁氧、矽氧/鋁氧混合物、已經以有機鋁化合物諸如三乙基鋁改性之矽氧，以及以二乙基鋅改性之矽氧。於若干實施例中，以矽氧為較佳之撐體。典型撐體為對聚合反應大致呈惰性之固態粒狀多孔材料。係呈乾粉使用，具有平均粒徑約10至約250微米，較佳約30至約100微米；表面積至少200平方米/克，較佳至少約250平方米/克；及孔徑至少約100埃且較佳至少約200埃。通常撐體用量為每克撐體可提供約0.1至約1.0毫莫耳鈦，且較佳每克撐體可提供約0.4至約0.9毫莫耳鈦之用量。前述催化劑前驅物浸漬於矽氧撐體可經由將催化劑及矽氧凝膠浸漬於電子施體溶劑或其它溶劑，接著於減壓下去除溶劑來達成。當不需撐體時，催化劑前驅物可呈液態使用。

本發明之聚乙烯摻合物較佳係藉多種低壓法於氣相製造。摻合物也可藉習知技術於溶液或漿液之液相製造，再度仍然使用低壓。低壓法典型係於低於1000 psi之壓力下進行，而高壓法典型係於高於15,000 psi之壓力下進行。

5 本發明組成物也可使用混合催化劑於單一反應器內製備。於此種混合催化劑系統中，催化劑組成物包括兩種或多種齊格勒納塔催化劑、兩種或多種基於金屬茂之催化劑之組合，諸如 U.S. Pat. No. 4,937,299；5,317,036；及  
10 5,527,752所述，各案全文揭示係以引用方式併入此處，或包括齊格勒納塔催化劑與金屬茂催化劑的組合。於若干實施例中，可使用雙位置或多位置金屬茂催化劑。

本發明之組成物之應用

本發明之組成物有絕佳模製性，可經由多種模製(或成形)方法諸如吹塑法、真空或加壓成形法、充氣模製法、擠  
15 塑法、及膨脹模製法來模製成多種物件(例如工業化學品用之罐子、轉鼓、瓶子、槽、充氣薄膜及管子)。如此製造之模製物件諸如工業化學品用之罐子、轉鼓、槽及瓶之機械強度及剛性絕佳。

本發明組成物特別可用於吹塑操作，但也可用於多種  
20 鑄塑法、旋轉模製法、熱成形法、射出吹塑法、射出拉伸吹塑法、壓縮吹塑法、擠塑法及多種薄膜形成方法。藉全部此等方法所製造之物件皆可由本發明之組成物製成。特別，若干本發明物件包括55加侖轉鼓、自動燃料槽及儲槽。

其它製造物件包括薄片、單帶、單纖、泡沫體纖維、

及薄膜。薄膜可為單層膜或多層膜。薄膜可與其它層共同擠塑，或薄膜可層合至另一層上。若薄膜為兩層或多層的共同擠塑，則依據最終薄膜之其它物理要求而定，薄膜仍然可層合至額外封裝材料層。單層膜及共同擠塑膜也可通過其它後擠塑技術，諸如雙軸定向法。

擠塑塗覆為使用此處所述新穎組成製造多層膜結構的又另一項技術。新穎組成物包含至少一層薄膜結構。類似鑄塑薄膜，擠塑塗覆為平坦壓模技術。塗封劑可呈單層或呈共同擠塑之擠塑產物形式而擠塗至一基材上。

10 本發明提供一種包含至少一種由本發明之組成物所形成之成分之物件。於一較佳實施例中，該物件為擠壓吹塑物件。

#### 定義

此處引用之全部數值範圍包括全部由低值與高值所形成之範圍係以一個單位作為增量，限制條件為任何低值與任何高值間分開至少二單位。舉例言之，若述及一種組成、物理或其它性質例如分子量、熔體指數等係由100至1,000，則意圖全部個別值諸如100、101、102等及小範圍諸如100至144、155至170、197至200等於本說明書中已經明白羅列。對含有小於1之值或含有大於1之分數值(例如1.1、1.5等)之範圍，視情況需要，一個單位可考慮為0.0001、0.001、0.01或0.1。對含有單一位數小於10(例如1至5)之範圍而言，一個單位典型被視為0.1。只有特別期望之實例，於最低值至最高值間的全部數值的可能組合皆羅列出，才

於本說明書中被視為明白表示。如本文討論，已經就熔體指數、重量平均分子量、數目平均分子量、分子量分布(Mw/Mn)、結晶度百分比、共聚單體百分比、共聚單體中之碳原子數及其它性質引述數值範圍。

- 5           如此處使用「組成物」一詞包括材料混合物，其包含組成物及由該組成物材料所形成之反應產物及分解產物之混合物。

「聚合物」一詞用於此處係指由同型或不同型單體聚合所製備之聚合化合物。如此俗稱聚合物係涵蓋均聚物一  
10 詞，通常用來指只由一類型單體所製備之聚合物，間聚物術語也定義如後。

如此處使用，「間聚物」一詞係指經由至少兩種不同型單體聚合所製備之聚合物。通稱間聚物包括共聚物，共聚物通常係指由兩種不同型單體所製備之聚合物，及由多於  
15 兩種不同型單體所製備之聚合物。

如此處使用「乙烯聚合物」一詞係指主要(大於50莫耳百分比)由乙烯單體單位所形成之聚合物。莫耳百分比係以可聚合單體之總莫耳數為基準。乙烯間聚物也含有主要(大於50莫耳百分比)由乙烯單體單位。

- 20           「摻合物」或「聚合物摻合物」等詞用於此處表示兩種或多種聚合物之摻合物。此等摻合物可能為可相溶混或不可相溶混。此種摻合物可能為相分離或非相分離。由穿透式電子光譜術、光繞射、x光繞射、及其它技藝界已知方法測定，此種摻合物可含有或可未含有一種或多種領域組

態。

「實質均勻共聚單體分布」一詞用於此處來表示跨該  
聚合物成分之分子量範圍，聚合物分量之共聚單體含量之  
變化係少於10 wt%，較佳少於8 wt%，更佳少於5 wt%及最  
5 佳少於2 wt%。

「反共聚單體分布」一詞係用來表示跨該聚合物成分  
之分子量範圍，各種聚合物分量之共聚單體含量並非實質  
上均勻，及高分子量分量具有比例上較高的共聚單體含  
量。實質均勻之共聚單體分布及反共聚單體分布可使用分  
10 選技術測定，諸如凝膠滲透層析術-差動黏度計量術  
(GPC-DV)、溫度升高洗提分-差動黏度計量術(TREF-DV)  
及交叉分選技術測定。共聚單體分布也可藉GPC-FTIR技術  
測定。

「均質」及「均質分支」等詞於此處用來指乙烯/ $\alpha$ -  
15 烯烴聚合物(或間聚物)，其中共聚單體係隨機分布於給定聚  
合物分子，實質上全部聚合物分子皆有相同之乙烯對共聚  
單體比。均質分支乙烯間聚物包括線性乙烯間聚物及實質  
線性乙烯間聚物。

於均質分支線性乙烯間聚物中，包括乙烯聚合物，其  
20 缺點長鏈分支，但確實有由共聚單體聚合成為間聚物所衍  
生得之短鏈分支，及其為均質分布，包括同一個聚合物鏈  
內部均質分布，以及不同聚合物鏈間均質分布。換言之，  
恰如同使用例如Elston於美國專利3,645,992所述之均勻分  
支分布聚合法所製造的線性低密度聚乙烯聚合物或線性高

密度聚乙烯聚合物，均質分布線性乙烯間聚物缺點長鏈分支。均質分支線性乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物之商業實例包括三井化學公司(Mitsui Chemical Company)所供應之塔福馬(TAFMER)聚合物及艾克森莫比化學公司(ExxonMobile Chemical Company)所供應之伊賽特(EXACT)聚合物。

本發明所使用之實質線性乙烯間聚物係說明於U.S. Pat. No.5,272,236；5,278,272；6,054,544；6,335,410及6,723,810；各案全文揭示係以引用方式併入此處。實質線性乙烯間聚物為其中共聚單體係隨機分布於一給定間聚物分子，其中實質上全部間聚物分子於間聚物內部有相同乙烯/共聚單體比之間聚物。

此外，實質線性乙烯間聚物為有長鏈分支之均質分支聚乙烯聚合物。長鏈分支具有與聚合物主鏈相同的共聚單體分布，且具有與聚合物主鏈約略等長的長度。「實質線性」典型係指一種聚合物平均係以每1000個總碳(包括主鏈碳及分支碳) 0.01個長鏈分支至每1000個總碳3個長鏈分支經取代。

若干實質線性聚合物可經以0.01長鏈分支/1000總碳至1或0.5長鏈分支/1000總碳取代，更佳經以0.05長鏈分支/1000總碳至1或0.5長鏈分支/1000總碳取代，及特佳經以0.3長鏈分支/1000總碳至1或0.5長鏈分支/1000總碳取代。

實質線性聚合物之商品實例包括英格吉(ENGAGE)聚合物(先前為杜邦陶氏彈性體公司(DuPont Dow Elastomers L.L.C.)今日為陶氏化學公司(Dow Chemical Company))及阿

芙尼(AFFINITY)聚合物(陶氏化學公司)。

實質線性乙烯間聚物形成一類獨特的均質分支乙烯聚合物。其與眾所周知之習知由Elston於美國專利3,645,992說明之均質分支線性乙烯間聚物類別實質上有別；此外非屬習知非均質齊格勒納塔催化劑所聚合之線性乙烯聚合物[例如使用Anderson等人於美國專利4,076,698揭示之技術製造之超低密度聚乙烯(ULDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)]之相同類別；其也非屬高壓自由基引發高達分支聚乙烯類[諸如低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物及乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物]之相同類別。

#### 實驗程序

##### GPC分子量測定

聚合物分子量係藉高溫三重檢測器凝膠滲透層析術(3D-GPC)決定特徵。層析系統包含瓦特氏公司(Waters)(麻省密爾福)「150°C 高溫」層析儀，裝配有精密檢測器公司(Precision Detectors)(麻省安荷斯特) 2-角度雷射光繞射檢測器，型號2040，及4-毛細管差動黏度計檢測器，型號150R，得自維斯可科技公司(Viscotek)(德州休士頓)。150度角光繞射檢測器用於計算目的。

濃度係透過得自西班牙法蘭西亞之聚合物恰(PolymerChar)紅外光檢測器(IR4)測定。

資料之收集係使用維斯可科技公司TriSEC軟體第3版及4-通道維斯可科技公司資料管理器(Data

Manager)DM400進行資料之收集。系統裝配有得自聚合物實驗室(Polymer Laboratories)之線上溶劑除氣裝置。旋轉室係於140°C操作，管柱室係於150°C操作。管柱為4根蕭戴斯(Shodex) HT 806M 30厘米、13微米管柱，及1根蕭戴斯HT 803M 15厘米、12微米管柱。聚合物溶液係於1,2,4-三氯苯(TCB)及十氫萘(decalin)中製備。試樣製備成0.1克聚合物於50毫升溶劑之濃度。層析溶劑及試樣製備溶劑含有200 ppm 丁基化羥基甲苯(BHT)。兩種溶劑來源皆經過氮氣淨化。聚乙烯試樣於160°C溫和攪拌4小時。注入量為200微升，流速為0.67毫升/分鐘。

GPC管柱集合之校準係使用21個窄分子量分布聚苯乙烯標準品進行。標準品之分子量係於580至8,400,000之範圍，配置於6個「混合液」中，個別分子量間至少分隔10。

聚苯乙烯標準尖峰分子量係使用下式(如於Williams及Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6,621 (1968)所述)換算成聚乙烯分子量：

$$M_{\text{聚合物}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (1),$$

此處M為分子量，A之值為0.431及B係等於1.0。

使用第五階多項式來匹配個別聚苯乙烯當量校準點。

GPC管柱之總板計數係使用二十烷進行(製備成0.04克於50毫升TCB，以溫和攪動溶解20分鐘)。板數目及板對稱性係根據下式於200微升注入量測定：

$$\text{板計數} = 5.54 * (\text{於尖峰最大值之RV} / (\text{於1/2高度之尖峰寬度}))^2 \quad (2),$$

此處RV為滯留量，單位毫升及尖峰寬度之單位為毫升。

對稱性=(於十分之一高度之後尖峰寬度-於尖峰最大值之RV)/(於尖峰最大值之RV-於十分之一高度之前尖峰寬度)  
5 (3),

此處RV為滯留量，單位毫升及尖峰寬度之單位為毫升。

多檢測器補償值測定用之系統性辦法係以符合 Balke、Mourey 等人(Mourey及Balke，層析術聚合物，第12  
10 章(1992年)) (Balke、Thitiratsakul、Lew、Cheung、Mourey，層析術聚合物，第13章(1992年))所公開之辦法符合，得自陶氏公司寬聚苯乙烯1683之最佳雙檢測器對數結果，至使用坊內軟體由窄標準品校準曲線所得之窄標準管柱校準結果。補償值測定之分子量資料係以符合Zimm (Zimm, B.H.,  
15 J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)及Kratochvil (Kratochvil, P., 得自聚合物溶液之典型光散射艾塞維爾(Elsevier)，紐約牛津(1987年))所公開之方式符合一致。用於測定分子量之總注入濃度係由試樣之紅外光區獲得，紅外光檢測器係由115,000分子量之線性聚乙烯均聚物校準。層析濃度假設夠  
20 低而可消除定址第二維瑞爾(Virial)係數效應(對分子量之濃度效應)。

使用IR4檢測器基於GPC結果計算Mn及Mw係由下式測定：

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( \frac{IR_i}{M_{\text{校準}_i}} \right)} \quad (4), \quad \overline{Mw} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{cal}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (5),$$

此處方程式4及5係由於TCB溶液中所製備之聚合物計算。

Mz及Mz+1之計算係以Yau及Gillespie，聚合物，  
5 42,8947-8958 (2001)所提議之方法進行，且由下式計算：

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (LS_i * M_{\text{校準}_i})}{\sum_i (LS_i)} \quad (6), \quad \overline{Mz^{+1}} = \frac{\sum_i (LS_i * M_{\text{校準}_i}^2)}{\sum_i (LS_i * M_{\text{校準}_i})} \quad (7),$$

此處LS<sub>i</sub>為15度LS信號，M校準係如前述使用Williams及Ward之方法測定，此處方程式6及7係由於十氫萘中製備之聚合物溶液測定。

10 為了監測隨著時間之偏差，可含有洗提成分(由層析變化所造成)及流速成分(由幫浦變化所造成)，通常使用晚期洗提窄尖峰作為「記號尖峰」。因此流速記號係基於癸烷流量記號溶解於洗提樣本所建立。此種流速記號係用來藉校準癸烷尖峰而線性校正全部試樣的流動速率。記號尖峰時間  
15 的任何改變假設係與流速及層析術斜率之線性遷移有關。

較佳管柱設定值為13微米粒徑，及「混合」孔隙度來充分分離適合於本申請專利範圍之最高分子量分量。

層析系統(基於如前文討論之二十烷之系統)之板計數須大於32,000，對稱性須為1.00至1.12。

20 差動掃描量熱術(DSC)

DSC 結果係使用德州儀器公司 (TA Instruments) 型號 Q1000 DSC，裝配有 RCS (冷凍循環系統)、冷卻附件及自動取樣器而產生。整個過程使用 50 毫升/分鐘之氮氣掃除氣流。試樣係使用壓機，於 175°C 及 1500 psi (10.3 MPa) 最大  
5 壓力壓縮 15 秒而壓縮成為薄膜，然後於大氣壓之下氣冷至室溫。然後約 3 毫克至 10 毫克材料使用紙張打孔機切成 6 毫米直徑的圓錠，稱重至最接近的 0.001 毫克。圓錠置於輕質鋁盤(重約 50 毫克)中，然後捲邊封閉。試樣使用下列溫度側寫接受加熱處理：(1) 試樣快速加熱至 180°C，恆溫維持 3 分  
10 鐘來去除任何先前的熱史，(2) 然後試樣以 10°C/分鐘冷卻速率冷卻至 -40°C，於 -40°C 維持 3 分鐘，(3) 試樣以 10°C/分鐘加熱速率加熱至 150°C。記錄冷卻曲線及第二加熱曲線。

結晶度百分比之計算，係將由第二加熱曲線測得之溶解熱( $H_f$ )除以 PE 之理論溶解熱 292 焦耳/克，將此量乘以 100  
15 算出(例如 %cryst. =  $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ )。

#### 熔體指數及密度

熔體指數  $I_2$  (單位 dg/min) 係使用 ASTM D-1238-99，條件 190°C/2.16 千克負載測定(注意  $I_2 = I_{2.16}$ )。

熔體指數「 $I_5$ 」係指使用 ASTM D-1238-99，條件 190  
20 °C/5.0 千克負載測定之熔體指數，單位 gd/min。

高負載熔體指數 HLMI 或  $I_{21}$  係指使用 ASTM D-1238-99，條件 190°C/21.6 千克負載測定之熔體指數，單位 gd/min(注意  $I_{21} = I_{21.6}$ )。

樹脂密度(克/立方厘米)係藉阿基米德(Archimedes)置

換法ASTM D-792-00方法B測定。

#### 伊左德(Izod)耐衝擊性

伊左德耐衝擊性之測量係根據ASTM D 256-97，方法A於室溫及於-40°C於有刻痕之壓塑厚板進行。試樣係根據  
5 ASTM D 1928-96壓塑。

#### 流變學

樹脂被壓塑成圓盤供流變學測量之用。圓盤之製法係將試樣壓製成為0.071吋(1.8毫米)厚板，隨後切成1吋的圓盤。壓塑程序如下：於100 psi於365°F(185°C) 5分鐘；於1500  
10 psi於365°F3分鐘；及於27°F/分鐘之速率冷卻至周圍溫度。

樹脂流變學係於ARES I (先進流變學膨脹系統)流變計S/N 714806上測定。ARES為應變經過控制之流變計。旋轉致動器(伺服馬達)施加呈應變形式之切變變形予該試樣。試樣回應而產生扭矩，扭矩係藉轉換器測定。應變和扭矩係  
15 用來計算動態機械性質，諸如模量及黏度。試樣之黏彈性係使用平行板設備，以恆定應變(5%)及溫度(190°C)，呈頻率變化(0.01至500秒<sup>-1</sup>)之函數於熔體測定。樹脂之儲存模量(G')、損耗模量(G'')、tan△及複合黏度(η\*)係使用羅歐計量(Rheometrics)Orchestrator軟體(v.6.5.8)測定。

#### 20 抗拉耐衝擊性

抗拉耐衝擊性之測量係根據ASTM D 1822-99於壓塑厚板進行。試樣係根據ASTM D 1928-96壓塑。

#### 環境應力耐裂性(ESCR)

樹脂之環境應力耐裂性(ESCR)係根據ASTM-D

1693-01方法B測定。根據本試驗，樹脂對機械破壞故障的敏感度係於恆定應變條件下，於破裂加速劑如肥皂或其它濕潤劑存在下測定。測量係於有刻痕試驗件，於10%體積比艾吉帕 (Igepal) CO-630 (供應商隆寶蘭公司 (Rhone-Poulec)，紐澤西州)水溶液維持於50°C進行測定。每次測定評估10個試樣。樹脂之ESCR值係以F50報告由機率線圖計算之50%故障時間。

#### 抗彎性質及正割模量性質

樹脂之挺度係經由遵照ASTM D 790-99方法B，以測試速度0.5吋/分鐘(13毫米/分鐘)，測量抗彎模量及正割模量性質特徵化。試樣係根據ASTM D-4703-00附件1，遵照程序C，於約190°C及15°C/分鐘冷卻速率，以5分鐘初始加熱期壓塑。試樣於壓機中以連續冷卻冷卻至45°C直到「觸摸冷卻」為止。

#### 15 抗拉性質

降伏點抗拉強度及最終抗拉強度係根據ASTM D-638-03測定。二測量值皆係於23°C對剛性IV型試樣測定，該試樣係遵照ASTM D 4703-00附件A-1，遵照程序C於約190°C及於15°C/分鐘冷卻速率，以5分鐘初始加熱期壓塑。試樣於壓機中以連續冷卻冷卻至45°C直到「觸摸冷卻」為止。

#### 實驗

#### 樹脂之製備

全部實驗係使用下列催化劑系統。稱作為憂凱特

(UCAT)之催化劑為商品名，由陶氏化學公司子公司永備公司(Union Carbide Corporation)所專屬。

憂凱特J - 鎂-鈦催化劑系統。催化劑係由THF料漿噴乾來形成固體粒子。熔化矽氧可呈型態控制劑含括於料漿。

5 本發明組成物係使用憂凱特J於雙反應器於氣相製備。所得聚合物以硬脂酸鈣(600ppm)、伊嘉諾(IRGANOX) 1010 (1000ppm)及伊嘉福(IRGAFOS)168 (1000ppm)安定化，然後藉熔體擠塑造粒。抗氧化劑伊嘉諾1010及伊嘉福168係得自汽巴嘉基公司(Ciba-Geigy Corporation)。

10 平均反應條件顯示於表1。以HMW反應器為例，C2分壓、H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>及C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>比之些微變化係由於催化劑、反應器/進料雜質及循環氣體分析的些微改變所致。於LMW成分之聚合中，對產物設定溫度及H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>比。於此種情況下，未進給新鮮己烯至LMW反應器。樹脂性質顯示於表2。

15

表1

反應條件	第一反應器(HMW)	第二反應器(摻合物)
溫度，°C	75.0	109.9
總反應器壓力，psid	299.2	363.3
C <sub>2</sub> 分壓，psig	29.5	74.1
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 莫耳比	0.0585	1.80
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 莫耳比	0.0100	0.0000*
催化劑	UCAT(TM)J	
輔催化劑	三乙基鋁	三乙基鋁
駐留時間，小時	2.5	3.6

\* 於LMW反應器中唯一可能的己烯係衍生自當樹脂由HMW反應器移至LMW反應器時溶解於樹脂之己烯衍生而得。但對本實例而言，循環氣體分析儀並未測量於LMW反應器中之任何己烯。

表 2：樹脂性質

	高分子量成分	低分子量成分	摻合物發明實例#1
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.934-0.940	約0.970 <sup>a</sup>	0.955-0.959
I <sub>21</sub> (dg/min)	0.25-0.35		5.2-6.6
I <sub>2</sub> (dg/min)		800-1000 <sup>b</sup>	
HMW分裂*	55-65 wt%		
共聚單體	1-己烯		
聚合物型別	非均質分支線性		
GPC資料			
Mn	89,620	5,460 <sup>c</sup>	11,200
Mw	332,550	17,430 <sup>c</sup>	211,700
Mw/Mn	3.7	3.2 <sup>c</sup>	18.9
Mz	945,000		892,300
Mz+1	1,451,500		1,427,000
Mz/Mw	2.27		

HMW分裂\*=(HMW反應器製造速率)/(HMW反應器製造速率+ LMW反應器製造速率)。

- 5 <sup>a,b,c</sup> LMW密度、熔體指數(I<sub>2</sub>)及GPC資料係於相同反應條件或實質上相同反應條件分開製備之LMW成分測定，或呈反應器摻合物測定。熟諳技藝人士也可基於反應條件使用適當計算測定此等性質。

額外兩種發明組成物及四種比較樹脂之機械性質及流變學性質顯示於表3。

10 比較例1為單模陶氏優尼乏(UNIVAL)DMDC 6150 NT7樹脂。

比較例2為雙模陶氏康提寧(CONTINUUM)DGDA 2490樹脂。

比較例3為EMCC派松(PAXON)<sup>TM</sup> HYA 021L樹脂。

15 比較例4為諾瓦(Nova)諾瓦普(NOVAPOL) HB W555A樹脂。

表3：機械性質及流變學性質

試樣	比較例#1	比較例#2	比較例#3	比較例#4	本發明例#2	本發明例#3
類別	單模	雙模			雙模	雙模
點試樣資料						
HMW成分 $I_{21}$ (dg/min)					0.28	0.28
HMW成分密度(g/cm <sup>3</sup> )					0.9366	0.9363
HMW分裂(wt%)					68	65
總 $I_{21}$ (dg/min)					5.89	7.70
總 $I_5$ (dg/min)					0.25	0.31
總 $I_2$ (dg/min)					0.06	0.08
總密度(g/cm <sup>3</sup> )					0.9563	0.9570
混料試樣資料*						
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.9545	0.9495	0.9535	0.9547	0.9574	0.9589
$I_{21}$ (dg/min)	5.63	5.56	5.27	5.71	6.29	7.22
$I_5$ (dg/min)	0.16	0.24	0.14	0.20	0.31	0.29
$I_2$ (dg/min)	0.03	0.07			0.06	0.08
$I_{21}/I_5$	36	23	37	28	20	25
$I_{21}/I_2$	173	83			113	94
GPC						
Mn	17,850		11,980	13,390	10,840	10,010
Mw	293,440		242,700	238,470	216,630	215,420
Mw/Mn	16		20	18	20	22
Mz	1,861,800		1,476,300	1,436,600	1,005,200	1,068,600
Mz+1	3,841,300		3,203,300	3,195,400	2,056,700	2,333,600
挺度						
1%Sec模量(psi)[kPa]	185,563 [1,279,744]	162,510 [1,120,759]	162,755 [1,122,448]	193,889 [1,337,166]	201,218 [1,387,710]	211,959 [1,461,786]
2%Sec模量(psi)[kPa]	153,305 [1,057,276]	133,832 [922,979]	134,071 [924,628]	158,091 [1,090,283]	164,693 [1,135,814]	172,709 [1,191,097]
抗彎模量(psi)[kPa]	223,006 [1,537,972]	189,723 [1,308,434]	204,596 [1,411,007]	245,694 [1,694,441]	249,515 [1,720,793]	259,800 [1,791,724]
韌度						

ESCR F50 10%艾吉帕 (h)	167	>1000	247	91	773	756
伊左德耐衝擊強度 (ft.lb/in)						
平均@RT	13.9	14.8	12.1	14.0	14.1	11.2
平均@40°C	10.2	6.2	7.8	11.6	8.7	7.3
抗拉耐衝擊強度 (ft.lb/in <sup>2</sup> )	292	279	275	287	340	322
抗拉性質						
最終抗拉強度(ksi)[kPa]	4,233 [29,193]		4,471 [30,834]	5,124 [35,338]	5,907 [40,738]	5,808 [40,055]
降伏應變(%)	3.83		3.89	3.64	3.27	3.25
降伏強度(ksi)[kPa]	3,346 [23,076]		2,775 [19,138]	3,461 [23,869]	3,712 [25,600]	3,700 [25,517]
流變學						
Eta@02 (Pa.s)	256,213	147,464	319,516	254,807	177,733	145,301
Eta@0.02/Eta@200	185	88	207	159	108	100

\*添加安定劑。

### 結果之摘要

已經使用憂凱特J催化劑及雙氣相法技術製造多模高  
5 密度聚乙烯樹脂。樹脂具有挺度、應力耐裂性、及伊左德  
耐衝擊強度之絕佳平衡。樹脂特別適合用於藉擠壓吹塑法  
製造大尺寸容器。各項性質間之絕佳平衡將允許以本發明  
樹脂製造之塑膠容器來替代傳統金屬容器。各項性質之絕  
佳平衡也可允許容器壁的尺寸縮小而不會有損效能。

### 10 【圖式簡單說明】

(無)

### 【主要元件符號說明】

(無)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種包含一高分子量成分及一低分子量成分之組成物，以及其中

5 該高分子量成分包含乙烯間聚物，其具有由大於 0.930 克/立方厘米 ( $\text{g/cm}^3$ ) 至 0.950 克/立方厘米之密度及由 0.05 至 1 分克/分鐘 ( $\text{dg/min}$ ) 之高負載熔體指數  $I_{21}$ ，及

其中該低分子量成分包含乙烯聚合物，其具有由 0.965 克/立方厘米至 0.985 克/立方厘米之密度，及由大於 600 至 2000 分克/分鐘之熔體指數  $I_2$ ，以及

10 其中該組成物具有由 0.950 克/立方厘米至 0.970 克/立方厘米之密度及小於 10 分克/分鐘 ( $\text{dg/min}$ ) 之高負載熔體指數  $I_{21}$ ，及包含由 50 至 75 重量百分比 ( $\text{wt}\%$ ) 高分子量成分，及包含 50 至 25  $\text{wt}\%$  低分子量成分，以及其中該等重量百分比係以高分子量成分及低分子量成分之總重為基準，且

15 其中該高分子量乙烯間聚物具有由 1.5 至 10 之分子量分布  $M_w/M_n$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有由 3 至小於 10 分克/分鐘 ( $\text{dg/min}$ ) 之高負載熔體指數  $I_{21}$ 。
- 20 3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有由 0.955 克/立方厘米至 0.970 克/立方厘米之密度。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該高分子量乙烯聚合物具有由 0.10 至 0.50 分克/分鐘之高負載熔體指數  $I_{21}$ 。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該低分子量乙烯聚合物為共聚物。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該高分子量乙烯  
5 間聚物為乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物。
7. 如申請專利範圍第6項之組成物，其中該 $\alpha$ -烯烴為C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>烯烴。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該高分子量乙烯間聚物之存在量係大於或等於55重量百分比。
- 10 9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該低分子量乙烯聚合物之存在量係小於或等於45重量百分比。
10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該低分子乙烯聚合物具有由700至1,150分克/分鐘之熔體指數I<sub>2</sub>值。
11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該低分子量乙烯  
15 聚合物為乙烯/ $\alpha$ -烯烴間聚物。
12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中各個 $\alpha$ -烯烴為C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>烯烴。
13. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中以高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，其中該高分子量成分之  
20 存在量係大於或等於55重量百分比，以及  
其中以高分子量成分與低分子量成分之總重為基準，其中該低分子量成分之存在量係小於或等於45重量百分比。
14. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該高分子量成分

第 96112034 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：102 年 6 月 24 日

具有小於 1 分克/分鐘之高負載熔體指數  $I_{21}$ ，以及該組成物具有大於 15 之分子量分布。

- 5
15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該低分子量成分具有大於 600 分克/分鐘之熔體指數  $I_2$ ，以及該組成物具有大於 15 之分子量分布。
16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有大於或等於 15 之分子量分布。
17. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該高分子量成分具有小於 1 分克/分鐘之高負載熔體指數  $I_{21}$ 。
- 10 18. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該低分子量成分具有大於 600 分克/分鐘之熔體指數  $I_2$ 。
19. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該高分子量成分具有大於或等於 3 之分子量分布。
- 15 20. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有大於或等於 15 之分子量分布，以及其中該高分子量成分具有小於或等於 6 之分子量分布。
21. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有大於或等於 15 之分子量分布，以及其中該低分子量成分具有小於或等於 6 之分子量分布。
- 20 22. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物具有大於或等於 15 之分子量分布；該高分子量成分具有小於或等於 6 之分子量分布；以及該低分子量成分具有小於或等於 6 之分子量分布。
23. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該高分子量成分

第 96112034 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：102 年 6 月 24 日

及/或低分子量成分係於噴乾鎂-鈦催化劑系統存在下形成。

24. 一種物件，包含由如申請專利範圍第 1 項之組成物所形成之至少一種成分。

5 25. 一種吹塑物件，包含由如申請專利範圍第 1 項之組成物所形成之至少一種成分。

26. 如申請專利範圍第 24 項之物件，其中該物件具有大於 190,000 psi 之 1% 正割模量。

10 27. 如申請專利範圍第 24 項之物件，其中該物件具有大於 500 小時之環境應力耐裂性 (ESCR) F50。

28. 如申請專利範圍第 24 項之物件，其中該物件具有大於 5000 psi 之終抗拉強度。

29. 一種形成一物件之方法，包含吹塑該如申請專利範圍第 1 項之組成物。

15 30. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之組成物之方法，該方法包含於雙反應器聚合該組成物，以及

其中該高分子量乙烯間聚物係於雙反應器中之第一反應器形成，以及該低分子量乙烯聚合物係於雙反應器中之第二反應器形成。

20 31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該高分子量成分及/或該低分子量成分係於噴乾鎂-鈦催化劑系統存在下形成。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該高分子量成分及/或該低分子量成分係由氣相聚合所形成。