





## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

包含聚乙烯組合物之絞接組件

### 【英文發明名稱】

HINGED COMPONENT COMPRISING POLYETHYLENE  
COMPOSITION

### 【技術領域】

本發明係關於由包含第一乙烯共聚物及第二乙烯共聚物之聚乙烯組合物製成的絞接組件。該等聚乙烯組合物具有使得其尤其適於應用於絞接組件(例如瓶的絞接閉合件)中的一組經優化之性能。

### 【先前技術】

美國專利申請公開案第2014/0275426號揭示一種聚合物摻合物，其包含線性低密度聚乙烯共聚物及高密度聚乙烯均聚物。該摻合物在聚合物彎曲帶材測試中有良好表現。

美國專利第9,273,199號及美國專利申請公開案第2013/0343808號揭示包含兩種高密度聚乙烯組分的摻合物可經注射模製成絞接閉合件，該絞接閉合件具有與由聚丙烯製成之絞鏈的效能相當之絞鏈效能。

美國專利第9,074,082號揭示適用於形成具有良好尺寸穩定性之閉合件的聚乙烯組合物。美國專利申請公開案第2015/0259519號揭示相同的組合物適用於形成絞接閉合件。

### 【發明內容】

吾等今報告，具有改良的絞鏈壽命週期值之絞接組件可使用經優化的聚乙烯組合物而製得，該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w$

$M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $10.0 \text{ g/10 min}$ 至 $20.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於 $300,000$ 之 $Z$ 平均分子量 $M_z$ 及 $24$ 至 $38$ 之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

本發明之一個實施例為包含聚乙烯組合物之絞接組件，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約 $10 \text{ wt\%}$ 至約 $70 \text{ wt\%}$ 之第一乙烯共聚物，其具有 $0.1 \text{ g/10 min}$ 至 $10 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於 $3.0$ 之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(2) 約 $90 \text{ wt\%}$ 至約 $30 \text{ wt\%}$ 之第二乙烯共聚物，其具有 $50 \text{ g/10 min}$ 至 $10,000 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於 $3.0$ 之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.966 \text{ g/cm}^3$ 的密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.037 \text{ g/cm}^3$ ，第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比率(SCB1/SCB2)大於 $1.0$ ；且其中該聚乙烯組合物具有 $2.0$ 至 $7.0$ 之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $10.0 \text{ g/10 min}$ 至 $20.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於 $300,000$ 之 $Z$ 平均分子量 $M_z$ 及 $24$ 至 $38$ 之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

本發明之一個實施例為一種用於製備絞接組件之製程，其中該製程包含至少一個壓縮模製步驟或注射模製步驟，且其中該絞接組件包含聚乙烯組合物，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約 $10 \text{ wt\%}$ 至約 $70 \text{ wt\%}$ 之第一乙烯共聚物，其具有 $0.1 \text{ g/10 min}$ 至 $10 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於 $3.0$ 之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(2) 約90 wt%至約30 wt%之第二乙烯共聚物，其具有50 g/10 min至10,000 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.966 \text{ g/cm}^3$ 之密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.037 \text{ g/cm}^3$ ，第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比率(SCB1/SCB2)大於1.0；且其中該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於10.0 g/10 min至20.0 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 、24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

在本發明之一個實施例中，絞接組件具有超過4200個循環之絞鏈壽命。

#### 【圖式簡單說明】

圖1展示絞接組件「絞鏈4號」之四腔絞接組件模具以及一些尺寸的說明。絞接組件「絞鏈4號」用於絞接組件壽命週期測試。

圖2展示絞接組件「絞鏈4號」之絞鏈面積以及其部分尺寸的擴增透視圖。

圖3展示絞接組件「絞鏈4號」以及一些尺寸及等於 $15^\circ$ 之角度 $\alpha$ 的擴增側視圖說明。

圖4展示裝置1之前透視圖，該裝置用於量測絞接組件之平均絞鏈壽命值。

圖5展示裝置1之側面透視圖，該裝置用於量測絞接組件之平均絞鏈壽命值。

**【實施方式】**

本發明係關於適用於製造經模製絞接組件(諸如絞接閉合件)的聚乙烯組合物。

在本發明之一實施例中，該聚乙烯組合物由至少兩種乙烯共聚物組成：第一乙烯共聚物及第二乙烯共聚物。

應理解，本文中所述之任何數值範圍意欲包括其中所包含之所有子範圍。舉例而言，「1至10」之範圍意欲包括在所述最小值1與所述最大值10之間且包括最小值1及最大值10的所有子範圍，亦即，具有等於或大於1的最小值及等於或小於10的最大值。由於所揭示數值範圍為連續的，故其包括最小值與最大值之間的每一值。

本發明中術語「蓋」及「閉合件」可互換使用，且二者皆意謂與容器、瓶、罐及其類似者組合使用之用於封閉、密封、閉合或覆蓋(等)適當成形開口、適當模製孔口、開放頸結構或其類似者之任何適當成形的模製品。

眾所周知，當用於催化乙烯與 $\alpha$ 烯烴之共聚時，茂金屬催化劑及其他所謂「單一位點催化劑」一般比傳統的齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化劑更均勻地結合共聚單體。此事實通常藉由量測相應乙烯共聚物之組合物分佈寬度指數(composition distribution breadth index; CDBI)來證明。聚合物之組合物分佈可藉由短鏈分佈指數(SCDI)或組合物分佈寬度指數(CDBI)表徵。組合物分佈寬度指數(CDBI(50))之定義可見於PCT公開案WO 93/03093及美國專利第5,206,075號中。CDBI(50)宜使用基於其溶解度(且因此其共聚單體含量)分離聚合物級分之技術而測定。舉例而言，可採用如Wild等人之J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 卷20, 第441頁, 1982或

美國專利第4,798,081號中所描述之升溫洗析分離(temperature rising elution fractionation ; TREF)。根據重量分率對比組合物分佈之曲線，CDBI(50)藉由確定共聚單體含量在中值共聚單體含量之50%以內的共聚物樣品在中值各側上之重量百分比而測定。替代地，有時用於此項技術中之CDBI(25)藉由確定共聚單體含量在中值共聚單體含量之25%以內的共聚物樣品在中值各側上之重量百分比而測定。

### 第一乙烯共聚物

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物之第一乙烯共聚物具有約 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 至約 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $0.1 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於約3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及大於第二乙烯共聚物之重量平均分子量 $M_w$ 的 $M_w$ 。在一個實施例中，第一乙烯共聚物之重量平均分子量 $M_w$ 為至少 $50,000 \text{ g/mol}$ 。

術語「乙烯共聚物」意謂該共聚物包含聚合乙烯及至少一種聚合 $\alpha$ -烯烴共聚單體兩者，其中聚合乙烯為大部分物質。

在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物經單一位點催化劑(諸如，膦亞胺催化劑)製得。

在本發明之一實施例中，如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR、或FTIR或GPC-FTIR方法所量測或如由反應器模型所計算(參見實例部分)，第一乙烯共聚物中之共聚單體(亦即， $\alpha$ -烯烴)含量為約0.05 莫耳%至約3.0 莫耳%。該共聚單體為一或多個適合的 $\alpha$ 烯烴，其包括(但不限於) 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其類似者。在一個實施例中，該 $\alpha$ 烯烴為1-辛烯。

在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物中之短鏈分支為約0.25至約15短鏈分支每千個碳原子(SCB1/1000C)。在本發明之其他實施例中，

第一乙炔共聚物中之短鏈分支可為0.25至10、或0.25至7.5、或0.25至5、或0.25至3個分支每千個碳原子(SCB1/1000C)。短鏈分支為歸因於 $\alpha$ -烯烴共聚單體在乙炔共聚物中之存在的分支，且(例如)針對1-丁炔共聚單體將具有兩個碳原子、或針對1-己炔共聚單體將具有四個碳原子、或針對1-辛炔共聚單體將具有六個碳原子等。共聚單體為一或多種適合的 $\alpha$ -烯烴，其包括(但不限於) 1-丁炔、1-己炔、1-辛炔及其類似者。在一個實施例中，該 $\alpha$ 烯烴為1-辛炔。

在本發明之一實施例中，第一乙炔共聚物中之共聚單體含量大於第二乙炔共聚物中之共聚單體含量(如例如以莫耳%為單位所報告)。

在本發明之一實施例中，第一乙炔共聚物中之短鏈分支量大於第二乙炔共聚物中之短鏈分支量(如以聚合物主鏈中每千個碳原子(1000C)之短鏈分支(SCB)為單位所報告)。

在本發明之一些實施例中，第一乙炔共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為0.1 g/10 min至10 g/10 min，且包括在此範圍內之更窄範圍以及此等範圍所涵蓋之任何數值。舉例而言，第一乙炔組合物之熔融指數 $I_2$ 可為大於0.1 g /10 min至小於10 g/10 min、或可為0.1 g/10 min至7.5 g/10 min、或0.1 g/10 min至5.0 g/10 min、或0.1 g/10 min至3.0 g/10 min、或0.1 g/10 min至2.5 g/10 min、或0.1 g/10 min至2.0 g/10 min、或0.1 g/10 min至1.75 g/10 min、或0.1 g/10 min至1.5 g/10 min、或0.1 g/10 min至1.0 g/10 min。

在本發明之一實施例中，第一乙炔共聚物具有約50,000 g/mol至約225,000 g/mol (包括更窄之範圍及此等範圍所涵蓋之任何數值)的重量平均分子量 $M_w$ 。舉例而言，在本發明之另一實施例中，第一乙炔共聚物具有約75,000至約200,000之重量平均分子量 $M_w$ 。在本發明之其他實施例

中，第一乙烯共聚物具有約75,000至約175,000、或約85,000至約150,000、或約100,000至約150,000之重量平均分子量 $M_w$ 。

在本發明之實施例中，第一乙烯共聚物之密度為0.929 g/cm<sup>3</sup>至0.960 g/cm<sup>3</sup>、或可為此範圍內之更窄範圍及此等範圍所涵蓋之任何數值。舉例而言，在本發明之其他實施例中，第一乙烯共聚物之密度可為0.930 g/cm<sup>3</sup>至0.960 g/cm<sup>3</sup>、或可為0.932 g/cm<sup>3</sup>至0.960 g/cm<sup>3</sup>、或0.930 g/cm<sup>3</sup>至0.952 g/cm<sup>3</sup>、或0.932 g/cm<sup>3</sup>至0.952 g/cm<sup>3</sup>、或0.930 g/cm<sup>3</sup>至0.950 g/cm<sup>3</sup>、或0.932 g/cm<sup>3</sup>至0.950 g/cm<sup>3</sup>、或0.930 g/cm<sup>3</sup>至0.948 g/cm<sup>3</sup>、或0.932 g/cm<sup>3</sup>至0.948 g/cm<sup>3</sup>。

在本發明之實施例中，第一乙烯共聚物具有<3.0、或≤2.7、或<2.7、或≤2.5、或<2.5、或≤2.3、或自1.8至2.3之分子量分佈 $M_w/M_n$ 。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物之第一乙烯共聚物經單一位點催化劑產生，且具有至少50,000 g/mol之重量平均分子量 $M_w$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及0.936 g/cm<sup>3</sup>至0.950 g/cm<sup>3</sup>之密度。

在本發明之一實施例中，在單反應器中之溶液相聚合期間，產生具有至少65重量%、或至少70重量%、或至少75重量%、或至少80重量%、或至少85重量%之CDBI(50)之乙烯共聚物的單一位點催化劑用於製備第一乙烯共聚物。

在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物為具有大於約60重量%、或大於約65重量%、或大於約70重量%、或大於約75重量%、或大於約80重量%、或大於約85重量%之CDBI(50)的乙烯共聚物。

在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約10重量百分比(wt%)至約70 wt%。在本發明之一實施例

中，第一乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的20重量百分比(wt%)至60 wt%。在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約25重量百分比(wt%)至約60 wt%。在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約30重量百分比(wt%)至約60 wt%。在本發明之一實施例中，第一乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約40重量百分比(wt%)至約50 wt%。

## 第二乙烯共聚物

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物之第二乙烯共聚物具有小於 $0.967 \text{ g/cm}^3$ 但高於第一乙烯共聚物之密度的密度、約50 g/10 min至10,000 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於約3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及小於第一乙烯共聚物之重量平均分子量 $M_w$ 的 $M_w$ 。在一個實施例中，第二乙烯共聚物之重量平均分子量 $M_w$ 將小於45,000 g/mol。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物經單一位點催化劑(例如，膦亞胺催化劑)製得。

在本發明之一實施例中，如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR、或FTIR或GPC-FTIR方法所量測或如由反應器模型所計算(參見實例部分)，第二乙烯共聚物中之共聚單體含量為約0.05莫耳%至約3莫耳%。共聚單體為一或多個適合的 $\alpha$ 烯烴，其包括(但不限於) 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其類似者。在一個實施例中，該 $\alpha$ 烯烴為1-辛烯。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物中之短鏈分支可為約0.10至約15個短鏈分支每千個碳原子(SCB1/1000C)。在本發明之其他實施例中，第一乙烯共聚物中之短鏈分支可為0.10至10、或0.10至7.5、或0.10

至5、或0.15至5、或0.10至3、或0.15至3、或0.20至5、或0.20至3、或0.25至5、或0.25至3個分支每千個碳原子(SCB1/1000C)。短鏈分支為歸因於 $\alpha$ -烯烴共聚單體在乙烯共聚物中之存在的分支，且(例如)針對1-丁烯共聚單體將具有兩個碳原子、或針對1-己烯共聚單體將具有四個碳原子、或針對1-辛烯共聚單體將具有六個碳原子等。該共聚單體為一或多種適合的 $\alpha$ 烯烴。 $\alpha$ 烯烴之實例包括(但不限於) 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其類似者。在一個實施例中該 $\alpha$ 烯烴為1-辛烯。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物中之共聚單體含量小於第一乙烯共聚物中之共聚單體含量(如例如以莫耳%為單位所報告)。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物中之短鏈分支量小於第一乙烯共聚物中之短鏈分支量(如以聚合物主鏈中每千個碳原子(1000C)之短鏈分支(SCB)為單位所報告)。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之密度小於 $0.968 \text{ g/cm}^3$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之密度小於 $0.967 \text{ g/cm}^3$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之密度小於 $0.966 \text{ g/cm}^3$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之密度小於 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之密度為 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.967 \text{ g/cm}^3$ 、或可為此範圍內之更窄範圍，包括此等範圍內所涵蓋之所有數值。在其他實施例中，第二乙烯共聚物之密度為 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.967 \text{ g/cm}^3$ 、或 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 、或 $0.953 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 、或 $0.954 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 、或 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 至小於 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 、或 $0.954 \text{ g/cm}^3$ 至小於 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物具有高於第一乙烯共聚物

之密度但比第一乙烯共聚物之密度高不到約 $0.037 \text{ g/cm}^3$ 的密度。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物具有高於第一乙烯共聚物之密度但比第一乙烯共聚物之密度高不到約 $0.035 \text{ g/cm}^3$ 的密度。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物具有高於第一乙烯共聚物之密度但比第一乙烯共聚物之密度高不到約 $0.030 \text{ g/cm}^3$ 的密度。在本發明之再一實施例中，第二乙烯共聚物具有高於第一乙烯共聚物之密度但比第一乙烯共聚物之密度高不到約 $0.027 \text{ g/cm}^3$ 的密度。在本發明之再一實施例中，第二乙烯共聚物具有高於第一乙烯共聚物之密度但比第一乙烯共聚物之密度高不到約 $0.025 \text{ g/cm}^3$ 的密度。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物具有小於 $45,000 \text{ g/mol}$ 之重量平均分子量 $M_w$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物具有約 $7,500$ 至約 $40,000$ 之重量平均分子量 $M_w$ 。在本發明之其他實施例中，第二乙烯共聚物具有約 $9,000$ 至約 $35,000$ 、或約 $10,000$ 至約 $30,000$ 、或約 $10,000$ 至 $25,000$ 之重量平均分子量 $M_w$ 。

在本發明之實施例中，第二乙烯共聚物具有 $<3.0$ 、或 $\leq 2.7$ 、或 $<2.7$ 、或 $\leq 2.5$ 、或 $<2.5$ 、或 $\leq 2.3$ 、或自 $1.8$ 至 $2.3$ 之分子量分佈( $M_w/M_n$ )。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為 $50 \text{ g/10 min}$ 至 $10,000 \text{ g/10 min}$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為 $50 \text{ g/10 min}$ 至 $5,000 \text{ g/10 min}$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為 $50 \text{ g/10 min}$ 至 $2,500 \text{ g/10 min}$ 。在本發明之另一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為 $100 \text{ g/10 min}$ 至 $10,000 \text{ g/10 min}$ 。在本發明之又一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為 $100 \text{ g/10 min}$ 至 $5,000 \text{ g/10 min}$ 。在本發明之又一實施例中，第

二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為100 g/10 min至2,500 g/10 min。在本發明之又一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可為100 g/10 min至1,500 g/10 min。在本發明之又一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可大於50 g/10 min但小於5,000 g/10 min。在本發明之再一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可大於100 g/10 min但小於3,000 g/10 min。在本發明之再一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 可大於100 g/10 min但小於1,500 g/10 min。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 大於50 g/10 min。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 大於100 g/10 min。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 大於300 g/10 min。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 大於500 g/10 min。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 大於1,000 g/10 min。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物之第二乙烯共聚物經單一位點催化劑製得，且具有至多45,000之重量平均分子量 $M_w$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.967 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

在本發明之一實施例中，在單反應器中之溶液相聚合期間，產生具有至少65重量%、或至少70重量%、或至少75重量%、或至少80重量%、或至少85重量%之CDBI(50)之乙烯共聚物的單一位點催化劑用於製備第二乙烯共聚物。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物具有大於約60重量%、或大於約65重量%、或大於約70重量%、或大於約75重量%、或大於約80重

量%、或大於約85重量%之CDBI(50)。

在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約90 wt%至約30 wt%。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約80 wt%至約40 wt%。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約75 wt%至約40 wt%。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約70 wt%至約40 wt%。在本發明之一實施例中，第二乙烯共聚物包含第一及第二乙烯共聚物之總重量的約60 wt%至約50 wt%。

在本發明之實施例中，第二乙烯共聚物之熔融指數 $I_2$ 為第一乙烯共聚物之熔融指數 $I_1$ 的至少50倍、或至少100倍、或至少1,000倍。

### 聚乙烯組合物

在一個實施例中，聚乙烯組合物將含有第一乙烯共聚物及第二乙烯共聚物(如本文中所定義)。

在本發明之一些實施例中，聚乙烯組合物具有如藉由凝膠滲透層析法所測定之單峰、寬單峰、雙峰或多峰分子量分佈。

在本發明之一實施例中，包含第一乙烯共聚物及第二乙烯共聚物(如上文所定義)之聚乙烯組合物將具有大於1.0的第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(亦即，SCB1)與第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(亦即，SCB2)的比率(SCB1/SCB2) (亦即，SCB1/SCB2>1.0)。

在本發明之其他實施例中，第一乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB1)與第二乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB2)的比率為至少1.25。在本發明之再

一實施例中，第一乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB1)與第二乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB2)的比率為至少1.5。

在本發明之實施例中，第一乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB1)與第二乙烯共聚物中之短鏈分支(SCB2)的比率(SCB1/SCB2)將為大於1.0至約12.0、或大於1.0至約10、或大於1.0至約7.0、或大於1.0至約5.0、或大於1.0至約3.0。

在本發明之一實施例中，如藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測定，聚乙烯組合物為雙峰。

雙峰或多峰聚乙烯組合物可藉由使用凝膠滲透層析法(GPC)來鑑別。GPC層析可展現兩種或多於兩種組分乙烯共聚物，其中組分乙烯共聚物的數目對應於可辨別的波峰的數目。一或多種組分乙烯共聚物亦可相對於另一乙烯共聚物組分之分子量分佈以駝峰、肩峰或尾端之形式存在。藉由片語「如藉由GPC所測定之雙峰」，其意謂除第一波峰之外，亦將存在表示更高或更低分子量組分之二級波峰或肩峰(亦即，在分子量分佈曲線中分子量分佈可據稱具有兩個最大值)。替代地，片語「如藉由GPC所測定之雙峰」意謂在根據ASTM D6474-99之方法產生之分子量分佈曲線中存在兩個最大值。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有：如根據ASTM D792所量測，大於或等於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度；如根據ASTM D1238所量測(當在 $190^\circ\text{C}$ 下進行時，使用2.16 kg重量)，大於10 g/10 min至約20 g/10 min之熔融指數 $I_2$ ；約2.0至約7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ ；24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ ；及小於約300,000之Z平均分子量 $M_z$ 。

在本發明之實施例中，如藉由FTIR或 $^{13}\text{C}$  NMR方法所量測，聚乙烯

組合物具有小於約0.75莫耳%、或小於約0.70莫耳%、或小於約0.65莫耳%、或小於約0.60莫耳%、或小於約0.55莫耳%、或小於約0.50莫耳%之共聚單體含量，其中該共聚單體為一或多種適合的 $\alpha$ 烯烴，其包括(但不限於) 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其類似者。在一個實施例中，該 $\alpha$ 烯烴為1-辛烯。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物具有 $>0.950 \text{ g/cm}^3$ 、或 $>0.951 \text{ g/cm}^3$ 、或 $>0.952 \text{ g/cm}^3$ 、或 $>0.953 \text{ g/cm}^3$ 、或 $>0.955 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.970 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.970 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.962 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.962 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.959 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有介於 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.959 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之密度。

在本發明之一實施例中，根據ASTM D1238 (當在 $190^\circ\text{C}$ 下進行時，

使用2.16 kg重量)，聚乙烯組合物具有大於10 g/10 min至22 g/10 min且包括在此範圍內之更窄範圍以及此等範圍所涵蓋之所有數值的熔融指數 $I_2$ 。舉例而言，在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物具有大於10 g/10 min但小於22 g/10 min、或大於10 g/10 min至20.0 g/10 min、或10.5 g/10 min至19.0 g/10 min、或10.5 g/10 min至18.5 g/10 min、或10.5 g/10 min至18.0 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 。

在本發明之一實施例中，根據ASTM D1238 (當在190°C下進行時，使用21 kg重量)，聚乙烯組合物具有至少約150 g/10 min之「高負荷」熔融指數 $I_{21}$ 。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物具有大於約200 g/10 min之高負荷熔融指數 $I_{21}$ 。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物具有大於約250 g/10 min之高負荷熔融指數 $I_{21}$ 。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物具有大於約300 g/10 min之高負荷熔融指數 $I_{21}$ 。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有150 g/10 min至750 g/10 min、或200 g/10 min至750 g/10 min、或250 g/10 min至750 g/10 min、或300 g/10 min至800 g/10 min、或300 g/10 min至750 g/10 min之高負荷熔融指數 $I_{21}$ 。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約30,000 g/mol之數目平均分子量 $M_n$ 。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約25,000 g/mol之數目平均分子量 $M_n$ 。在本發明之又一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約20,000 g/mol之數目平均分子量 $M_n$ 。

在本發明中，聚乙烯組合物具有2.0至7.0或此範圍內之更窄範圍(包括此等範圍內所涵蓋之所有數值)的分子量分佈 $M_w/M_n$ 。舉例而言，在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物具有2.5至7.0、或2.0至6.0、或2.0至

5.5、或2.0至5.0、或2.0至4.5、或2.0至4.0、或2.5至4.5、或2.5至4.0、或2.5至3.5、或3.0至5.5、或3.0至5.0、或3.0至4.5、或3.0至4.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約300,000 g/mol之Z平均分子量 $M_z$ 。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約250,000 g/mol之Z平均分子量 $M_z$ 。在本發明之又一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約200,000 g/mol之Z平均分子量 $M_z$ 。在本發明之又一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約150,000 g/mol之Z平均分子量 $M_z$ 。

在本發明之實施例中，聚乙烯組合物具有2.0至4.0、或2.0至3.75、或2.25至3.75、或2.0至3.5、或2.0至3.25、或2.0至3.0、或2.0至2.75的Z平均分子量與重量平均分子量之比率 $M_z/M_w$ 。

在本發明之實施例中，聚乙烯組合物具有小於41、或小於40、或小於38、或小於36、或小於34之經定義為 $I_{21}/I_2$ 的熔體流動比。

在本發明之實施例中，聚乙烯組合物具有約22至約40、或約22至38、或24至38、24至40、或約24至36、或22至36、或24至34、或24至35之經定義為 $I_{21}/I_2$ 的熔體流動比。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物在約 $10^5 \text{ s}^{-1}$  (240°C)下具有小於約10 (Pa.s)之剪切黏度。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物在約 $10^5 \text{ s}^{-1}$  (240°C)下具有小於7.5 Pa.s之剪切黏度。在本發明之實施例中，聚乙烯組合物在約 $100 \text{ s}^{-1}$  (240°C)下具有小於約600 Pa.s之剪切黏度、在約 $200 \text{ s}^{-1}$  (240°C)下具有小於約500 Pa.s之剪切黏度及在約 $300 \text{ s}^{-1}$  (240°C)下具有小於約400 Pa.s之剪切黏度。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少一種類型之 $\alpha$ -烯

烴，該 $\alpha$ -烯烴具有至少4個碳原子且如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定，其含量為小於約0.75莫耳%。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少一種類型之 $\alpha$ -烯烴，該 $\alpha$ -烯烴具有至少4個碳原子且如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定，其含量為小於約0.65莫耳%。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少一種類型之 $\alpha$ -烯烴，該 $\alpha$ -烯烴具有至少4個碳原子且如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定，其含量為小於約0.55莫耳%。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少一種類型之 $\alpha$ -烯烴，該 $\alpha$ -烯烴具有至少4個碳原子且如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定，其含量為小於約0.50 莫耳%。在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有至少一種類型之 $\alpha$ -烯烴，該 $\alpha$ -烯烴具有至少4個碳原子且如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定，其含量為大於約0.20莫耳%至小於約0.55莫耳%。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物在 $240^\circ\text{C}$ 下之剪切黏度比 $\text{SVR}_{(100,100000)}$ 可為約30至約70、或可為約30至約60、或約30至約55、或約30至約50。剪切黏度比 $\text{SVR}_{(100,100000)}$ 為藉由採取 $100\text{ s}^{-1}$ 之剪切率下的剪切黏度與 $100000\text{ s}^{-1}$ 之剪切率下的剪切黏度(如經毛細管流變儀在恆溫(例如 $240^\circ\text{C}$ )下所量測)之比率，及分別具有20之L/D比及0.06"之直徑(約 $3\text{ s}^{-1}$ 至 $1000\text{ s}^{-1}$ )及20之L/D比及0.012"之直徑(約 $1000\text{ s}^{-1}$ 至 $100000\text{ s}^{-1}$ )的兩種模具來測定。

在本發明之一實施例中，如根據ASTM D1693所量測(在 $50^\circ\text{C}$ 下使用100% IGEPAL，條件B)，聚乙烯組合物或由聚乙烯組合物製成之模製品在100%之至少約1小時(hr)下具有耐環境應力開裂性ESCR條件B。

在本發明之一實施例中，如根據ASTM D1693所量測(在 $50^\circ\text{C}$ 下使用100% IGEPAL，條件B)，聚乙烯組合物或由聚乙烯組合物製成之模製品

在100%之至少約2小時下具有耐環境應力開裂性ESCR條件B。

在本發明之一實施例中，如根據ASTM D1693所量測(在50°C下使用100% IGEPAL，條件B)，聚乙烯組合物或由聚乙烯組合物製成之模製品在100%之約1小時至約15小時下具有耐環境應力開裂性ESCR條件B。

在本發明之一實施例中，如根據ASTM D256所量測，聚乙烯組合物或由聚乙烯組合物製成之模製品具有至少約30 J/m或至少約35 J/m之缺口衝擊強度。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有小於約0.55%之己烷可萃取物。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物具有小於約0.50%、或小於約0.45%、或小於約0.40%、或小於約0.35%之己烷可萃取物。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物具有經定義為 $\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6.48/2.16]$ 之應力指數，其為 $\leq 1.40$ 。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物具有為1.22至1.40、或1.22至1.38、或1.24至1.36之應力指數 $\text{Log}_{10}[I_6/I_2]/\text{Log}_{10}[6.48/2.16]$ 。

在本發明之一實施例中，如藉由升溫洗析分離(TREF)所測定，聚乙烯組合物具有 $\geq$ 約60重量百分比之組合物分佈寬度指數(CDBI(50))。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物將具有大於約65重量%、或大於約70重量%、或大於約75重量%、或大於約80重量%、或大於約85重量%之CDBI(50)。

在本發明之一實施例中，如藉由升溫洗析分離(TREF)所測定，聚乙烯組合物具有 $\geq$ 約50重量百分比之組合物分佈寬度指數(CDBI(25))。在本發明之其他實施例中，聚乙烯組合物將具有大於約55重量%、或大於60重量%、或大於約65重量%、或約55重量%至約75重量%、或約60重量%至

約75重量%之CDBI(25)。

本發明之聚乙烯組合物可使用諸如(但不限於)物理摻合及原位摻合之任何習知摻合方法在多反應器系統中藉由聚合製得。舉例而言，有可能藉由將兩種預成型聚合物熔融混合而進行第一乙烯共聚物與第二乙烯共聚物之混合。一個實施例使用其中第一及第二乙烯共聚物在至少兩個連續聚合階段中經製備之製程，然而，預期串聯或並聯雙反應器製程用於本發明中。可使用氣相、漿液相或溶液相反應器系統。在一個實施例中，使用溶液相反應器系統。

亦可採用混合催化劑單反應器系統以製得本發明之聚合物組合物。

在本發明之一實施例中，如已在例如以引用之方式併入本文中之美國專利第6,372,864號及美國專利申請案第20060247373A1號中所描述的使用雙反應器溶液聚合法。

一般而言，用於本發明之催化劑將為所謂的單一位點催化劑，其基於具有至少一種環戊二烯基配位體之第4族金屬。此類催化劑之實例包括茂金屬、幾何限制催化劑及膦亞胺催化劑，該等催化劑(例如)與選自甲基鋁氧烷、硼烷或離子硼酸鹽之活化劑組合使用，且在美國專利3,645,992、5,324,800、5,064,802、5,055,438、6,689,847、6,114,481及6,063,879中進一步描述。此類單一位點催化劑區別於本領域中亦眾所周知的傳統的齊格勒-納塔催化劑或菲利浦(Phillips)催化劑。一般而言，單一位點催化劑產生具有小於約3.0之分子量分佈( $M_w/M_n$ )及大於約65%之組合物分佈寬度指數CDBI(50)的乙烯共聚物。

在本發明之一實施例中，在單反應器中之溶液相聚合期間，單一位點催化劑用於製得具有至少約65重量%、或至少約70重量%、或至少約75

重量%、或至少約80重量%、或至少約85重量%之CDBI(50)的乙烯共聚物，以用於製備第一及第二乙烯共聚物中之每一者。

在本發明之一實施例中，使用第3、4或5族金屬之有機金屬錯合物(其進一步表徵為具有膦亞胺配位體)來製備均相分支的乙烯共聚物。當對烯烴聚合起作用時，此錯合物一般被稱為膦亞胺(聚合)催化劑。膦亞胺催化劑之一些非限制性實例可見於美國專利6,342,463、6,235,672、6,372,864、6,984,695、6,063,879、6,777,509及6,277,931中，該等專利均以引用之方式併入本文中。

茂金屬催化劑之一些非限制性實例可見於美國專利4,808,561、4,701,432、4,937,301、5,324,800、5,633,394、4,935,397、6,002,033及6,489,413中，該等專利以引用之方式併入本文中。幾何限制催化劑之一些非限制性實例可見於美國專利5,057,475、5,096,867、5,064,802、5,132,380、5,703,187及6,034,021中，該等專利均以全文引用之方式併入本文中。

在本發明之一實施例中，使用單一位點催化劑並不產生長鏈分支(LCB)的用法。藉由NMR偵測到的己基(C6)不包括於本發明中之長鏈分支之定義中。

在不希望受限於任何單一理論的情況下，長鏈分支可在低剪切率下增加黏度，藉此在蓋及閉合件之製造期間(諸如在壓縮模製製程期間)對循環時間有不利影響。長鏈分支可使用<sup>13</sup>C NMR方法得以測定且可使用由Randall在Rev. Macromol. Chem. Phys. C29(2及3), 第285頁中所揭示之方法定量地評估。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物將含有少於0.3個長鏈分支每

1000個碳原子。在本發明之另一實施例中，聚乙烯組合物將含有少於0.01個長鏈分支每1000個碳原子。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物藉由使乙烯及至少一種 $\alpha$ -烯烴與聚合催化劑在至少兩個聚合反應器中在溶液相聚合條件(關於溶液相聚合條件之實例參見例如以引用之方式併入本文中之美國專利6,372,864及6,984,695以及美國專利申請案20060247373A1)下接觸來製備。

在本發明之一實施例中，聚乙烯組合物藉由使至少一個單一位點聚合催化劑系統(包含至少一種單一位點催化劑及至少一種活化劑)與乙烯及至少一種共聚單體(例如，C3至C8  $\alpha$ -烯烴)在至少兩個聚合反應器中之溶液聚合條件下接觸來製備。

在本發明之一實施例中，第4族單一位點催化劑系統(包含單一位點催化劑及活化劑)用於溶液相雙反應器系統中，以在 $\alpha$ -烯烴共聚單體存在下藉由乙烯之聚合來製備聚乙烯組合物。

在本發明之一實施例中，第4族單一位點催化劑系統(包含單一位點催化劑及活化劑)用於溶液相雙反應器系統中，以在1-辛烯存在下藉由乙烯之聚合來製備聚乙烯組合物。

在本發明之一實施例中，第4族磷亞胺催化劑系統(包含磷亞胺催化劑及活化劑)用於溶液相雙反應器系統中，以在 $\alpha$ -烯烴共聚單體存在下藉由乙烯之聚合來製備聚乙烯組合物。

在本發明之一實施例中，第4族磷亞胺催化劑系統(包含磷亞胺催化劑及活化劑)用於溶液相雙反應器系統中，以在1-辛烯存在下藉由乙烯之聚合來製備聚乙烯組合物。

在本發明之一實施例中，溶液相雙反應器系統包含串聯連接之兩個

溶液相反應器。

在本發明之一實施例中，一種製備聚乙烯組合物之聚合方法包含使至少一個單一位點聚合催化劑系統(包含至少一種單一位點催化劑及至少一種活化劑)與乙烯及至少一種 $\alpha$ -烯烴共聚單體在至少兩個聚合反應器中之溶液聚合條件下接觸。

在本發明之一實施例中，製備聚乙烯組合物之聚合方法包含使至少一個單一位點聚合催化劑系統與乙烯及至少一種 $\alpha$ -烯烴共聚單體在經串聯組態之第一反應器及第二反應器中之溶液聚合條件下接觸。

在本發明之一實施例中，一種製備聚乙烯組合物之聚合方法包含使至少一個單一位點聚合催化劑系統與乙烯及至少一種 $\alpha$ -烯烴共聚單體在經串聯組態之第一反應器及第二反應器中之溶液聚合條件下接觸，其中將該至少一種 $\alpha$ -烯烴共聚單體僅饋送至第一反應器。

在本發明之一實施例中，使用第3、4或5族金屬之有機金屬錯合物(其進一步表徵為具有膦亞胺配位體)來製備均相分支的乙烯共聚物。當對烯烴聚合起作用時，此錯合物一般被稱為膦亞胺(聚合)催化劑。

在一個實施例中，產生本發明之聚乙烯組合物可包括擠壓或混合步驟。此等步驟為本領域中眾所周知的。

在一個實施例中，聚乙烯組合物可包含除第一及第二乙烯聚合物之外的其他聚合物組分。此等聚合物組分包括在擠壓或混合步驟期間原位製得之聚合物或添加至聚合物組合物之聚合物。

視情況，可將添加劑添加至聚乙烯組合物。在擠壓或混合步驟期間可將添加劑添加至聚乙烯組合物，但其他適合的已知方法對熟習此項技術者而言將顯而易見。可按原樣或作為在擠壓或混合步驟期間添加之單獨聚

合物組分之部分(亦即並非上文所描述的第一或第二乙烯聚合物)添加添加劑。適合的添加劑為此項技術中已知且包括(但不限於)抗氧化劑、亞磷酸酯及亞磷酸二酯、硝酮、解酸劑、UV光穩定劑、UV吸收劑、金屬去活化劑、染料、填充劑及增強劑、奈米級有機或無機材料、抗靜電劑、潤滑劑(諸如硬脂酸鈣)、助滑添加劑(諸如芥酸醯胺(erucimide)或山嶺酸醯胺)及成核劑(包括成核劑、顏料、或可為聚乙烯組合物提供成核效應之任何其他化學物質)。可添加多達約20重量百分比(wt%)之量的可視情況添加之添加劑。

一或多種成核劑可藉由用成核劑捏合通常呈粉劑或丸劑形式之聚合物之混合物而引入至聚乙烯組合物中，該成核劑可單獨使用或以濃縮物(含有諸如穩定劑、顏料、抗靜電劑、UV穩定劑及填充劑之其他添加劑)形式使用。在本發明之一實施例中，成核劑為經聚合物潤濕或吸收之物質，該物質不溶於聚合物中、具有高於聚合物之熔點的熔點且其可以儘可能精細的形式(約1  $\mu\text{m}$ 至約10  $\mu\text{m}$ )均相分散於聚合物熔體中。已知對聚烯烴具有成核能力之化合物包括脂族一元酸或二元酸或芳烷酸之鹽，諸如丁二酸鈉或苯乙酸鋁；及芳族或脂環羧酸之鹼金屬鹽或鋁鹽，諸如 $\beta$ -萘甲酸鈉。已知具有成核能力之另一化合物為苯甲酸鈉。成核有效性可藉由觀測微晶所聚集成之球粒之大小的減小程度用顯微鏡監測。

市售且可添加至聚乙烯組合物的成核劑之實例為二苯亞甲基山梨糖醇酯(諸如在Milliken Chemical的商標Millad<sup>TM</sup>3988及Ciba Specialty Chemicals的商標Irgaclear<sup>TM</sup>下出售之產品)。可添加至聚乙烯組合物的成核劑之其他實例包括揭示於美國專利第5,981,636號中之環狀有機結構(及其鹽，諸如雙環[2.2.1]庚烯二羧酸二鈉)；揭示於美國專利第5,981,636號

中的結構之飽和形式(如揭示於美國專利第6,465,551號; Zhao等人, 發證給Milliken); 如揭示於美國專利第6,599,971號(Dotson等人, 發證給Milliken)中之具有六氫鄰苯二甲酸結構(或「HHPA」結構)之某些環狀二羧酸之鹽; 及磷酸酯(諸如揭示於美國專利第5,342,868號中之彼等磷酸酯及在Asahi Denka Kogyo的商標名NA-11及NA-21下出售之彼等磷酸酯)、環狀二羧酸酯及其鹽(諸如揭示於美國專利第6,599,971號中之HHPA結構的二價金屬鹽或類金屬鹽(特定言之, 鈣鹽))。為清楚起見, HHPA結構一般包含環中具有六個碳原子及為在環結構之相鄰原子上之取代基的兩個羧酸基的環結構。如美國專利第6,599,971號中所揭示, 該環中之其他四個碳原子可經取代。一實例為1,2-環己烷二羧酸, 鈣鹽(CAS註冊號491589-22-1)。可添加至聚乙烯組合物的成核劑之又其他實例包括揭示於WO2015042561、WO2015042563、WO2015042562及WO 2011050042中之彼等成核劑。

多種上文所描述之成核劑可能難以與正成核之聚乙烯組合物混合, 且已知其使用分散助劑(例如硬脂酸鋅)以緩和此問題。

在本發明之一實施例中, 成核劑良好分散於聚乙烯組合物中。

在本發明之一實施例中, 所用成核劑的量相對較小(100至3000百萬分率(基於聚乙烯組合物之重量)), 因此熟習此項技術者應瞭解, 必須小心一些以確保成核劑良好分散。在本發明之一實施例中, 將呈細粉狀形式(小於50微米, 尤其小於10微米)之成核劑添加至聚乙烯組合物以便於混合。此類型「物理摻合」(亦即, 成核劑及呈固體形式之樹脂的混合物)一般較佳使用成核劑之「母體混合物」(其中術語「母體混合物」係指首先將添加劑——在此情況下, 成核劑——與少量聚乙烯組合物樹脂熔融混

合——接著將該「母體混合物」與聚乙烯組合物樹脂之剩餘主體熔融混合之操作)。

在本發明之一實施例中，可以「母體混合物」的方式將諸如成核劑之添加劑添加至聚乙烯組合物，其中術語「母體混合物」係指首先將添加劑(例如，成核劑)與少量聚乙烯組合物熔融混合，隨後將「母體混合物」與聚乙烯組合物之剩餘主體熔融混合之操作。

在本發明之一實施例中，聚合物組合物進一步包含成核劑或成核劑之混合物。

在本發明之一實施例中，上文所描述之聚乙烯組合物用於形成具有絞鏈(所謂的「絞接組件」)之模製品。舉例而言，預期藉由連續壓縮模製及注射模製形成之製品。此類製品包括絞接組件，諸如用於瓶、容器及其類似者之蓋及閉合件。然而，熟習此項技術者將容易理解，上文所描述之組合物亦可用於其他應用，諸如(但不限於)薄膜、注射吹塑模製、吹塑模製及板材擠壓應用。

在本發明之一實施例中，上文所描述之聚乙烯組合物用於形成用於瓶、容器及其類似者之絞接閉合件。舉例而言，預期藉由壓縮模製或注射模製形成之用於瓶的絞接閉合件。絞接組件包括(例如)用於瓶、容器及其類似者之絞接蓋、絞接螺旋蓋、絞接掀蓋及絞接閉合件。

在本發明之一實施例中，閉合件(或蓋)包含由與閉合件(或蓋)之其餘部分相同的材料製成之絞鏈。

在本發明之一實施例中，閉合件(或蓋)為絞接閉合件。

在本發明之一實施例中，閉合件(或蓋)為用於瓶、容器及其類似者之絞接閉合件。

在本發明之一實施例中，閉合件(或蓋)為拉蓋絞鏈閉合件，諸如用於塑膠番茄醬瓶或容納食物之類似容器上的拉蓋絞鏈閉合件。

當閉合件為絞接閉合件時，其包含絞接組件且一般由至少兩個主體構成，該至少兩個主體藉由充當使得該至少兩個主體自最初模製位置彎曲之絞鏈的較薄部分連接。該較薄部分可為連續或網狀的、寬或窄的。

適用之閉合件(用於瓶、容器及其類似者)為絞接閉合件且可由兩個主體構成，該等主體藉由至少一個較薄的可彎曲部分彼此接合(例如該兩個主體可藉由單一橋接部分、或多於一個橋接部分接合，或藉由網狀部分接合等)。第一主體可含有分配孔且其可扣入或旋擰至容器上以覆蓋容器開口(例如瓶口)，而第二主體可充當可與第一主體配對之卡扣蓋。

蓋及閉合件(絞接蓋及絞接閉合件為其子集)可根據任何已知方法製得，包括(例如)為熟習此項技術者所熟知的注射模製及連續壓縮模製技術。因此，在本發明之一實施例中，包含聚乙烯組合物(如上文所定義)之閉合件(或蓋)係由包含至少一個壓縮模製步驟及/或至少一個注射模製步驟之製程製備。

絞接閉合件及蓋較適用於密封瓶、容器及其類似者，例如可容納可飲用的水及其他食物(包括但不限於非加壓液體)的瓶。絞接閉合件及蓋亦可用於密封容納可飲用的水或非碳酸飲料(例如果汁)的瓶。其他應用包括用於容納食物之瓶及容器(例如番茄醬瓶及其類似者)的絞接蓋及閉合件。

### 絞接組件

在本發明之一實施例中，本文中所描述之聚乙烯組合物用於絞接組件之形成。

絞接組件可為蓋或閉合件之一部分，或其可為蓋或閉合件本身。

該絞接組件可根據任何已知方法製得，包括(例如)為熟習此項技術者所熟知的注射模製及壓縮模製技術。因此，在本發明之一實施例中，包含本文中所定義之聚乙烯組合物之絞接組件係由包含至少一個壓縮模製步驟及/或至少一個注射模製步驟之製程製備。

在本發明之一實施例中，本文中所描述之聚乙烯組合物用於製備絞接組件之製程中。此類製程包括(例如)壓縮模製(或連續壓縮模製)及注射模製。

絞接組件為由經由可撓性絞鏈彼此連接之至少兩個主體構成的組件。該可撓性絞鏈可為連續、不完全或分段式部分(其通常比兩個或多於兩個主體更薄)，以便充當該兩個或多於兩個主體可圍繞其彎曲之支點或樞軸點。舉例而言，兩個或多於兩個主體可圍繞可撓性絞鏈自模製位置彎曲至撓曲位置。

絞接組件之實例包括具有單一條帶、雙條帶、多條帶或蝶形條帶設計(諸如展示於美國專利申請公開案第2013/0343808號(參見例如其中圖3至圖13)中之彼等條帶設計)之蓋或閉合件。

於美國專利申請公開案第2014/0275426號中提供絞接組件之另一實例。

在本發明之一實施例中，絞接組件為用於瓶、容器及其類似者之絞接蓋或閉合件或其類似者。

蓋及閉合件可藉由連續壓縮模製或藉由注射模製形成。此等閉合件包括(例如)用於瓶、容器及其類似者之絞接蓋、絞接螺旋蓋、絞接掀蓋及絞接閉合件。

在本發明之一實施例中，絞接組件為包含絞鏈的閉合件(或蓋)，該絞

鏈由與閉合件(或蓋)之其餘部分相同的材料製成。

在本發明之一實施例中，絞接組件為絞接閉合件(或蓋)。

在本發明之一實施例中，絞接組件為用於瓶、容器及其類似者之絞接閉合件(或蓋)。

在本發明之一實施例中，絞接組件為拉蓋絞鏈閉合件，諸如用於塑膠番茄醬瓶或容納食物之類似容器上的拉蓋絞鏈閉合件。

當閉合件為絞接閉合件時，其可包含絞接組件且一般由至少兩個主體構成，該至少兩個主體充當由使得該至少兩個主體自最初模製位置彎曲之絞鏈的較薄部分連接。該較薄部分可為連續或網狀的、寬或窄的。

適用之絞接組件(用於瓶、容器及其類似者)為絞接閉合件且可由兩個主體構成，該等主體藉由至少一個較薄的可彎曲部分彼此接合(例如該兩個主體可藉由單一橋接部分、或多於一個橋接部分接合，或藉由網狀部分接合等)。第一主體可含有分配孔且其可扣入或旋擰至容器上以覆蓋容器開口(例如瓶口)，而第二主體可充當可與第一主體配對之卡扣蓋。

絞接蓋及閉合件可根據任何已知方法製得，該方法包括(例如)為熟習此項技術者所熟知的注射模製及壓縮模製技術。因此，在本發明之一實施例中，包含聚乙烯組合物之閉合件(或蓋)係由包含至少一個連續壓縮模製步驟及/或至少一個注射模製步驟之製程製備。

本發明之絞接閉合件及蓋可用於密封瓶、容器及其類似者，例如，可容納可飲用的水及其他食物(包括但不限於非加壓液體)的瓶。絞接閉合件及蓋亦可用於密封容納可飲用的水或非碳酸飲料(例如果汁)的瓶。其他應用包括用於容納食物之瓶及容器(例如番茄醬瓶及其類似者)的絞接蓋及閉合件。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有至少4100個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有至少4200個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有至少4500個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有至少4800個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有至少5000個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有約4200個循環至約15,000個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有約4200個循環至約10,000個循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有約4500個循環至約個15,000循環之平均絞鏈壽命。

在本發明之一實施例中，絞接組件具有約4500個循環至約個10,000循環之平均絞鏈壽命。

本發明藉由以下非限制性實例進一步說明。

#### 實例

聚乙烯組合物之熔融指數 $I_2$ 、 $I_5$ 、 $I_6$ 及 $I_{21}$ 係根據ASTM D1238得以量測(當在190°C下進行時，分別使用2.16 kg、5 kg、6.48 kg及21 kg重量)。

$M_n$ 、 $M_w$ 及 $M_z$  (g/mol)係藉由高溫凝膠滲透層析法與使用統一校準之不同折射率偵測(例如ASTM-D6474-99)來測定。在140°C、用1,2,4-三氯苯作為移動相的情況下，使用以商標名「Waters 150c」出售之儀器來獲得GPC資料。樣品係藉由將聚合物溶解於此溶劑中來製備且未經過濾即可進行操作。分子量表示為聚乙炔當量，其中對於數目平均分子量(「 $M_n$ 」)之相對標準差為2.9%，且對於重量平均分子量(「 $M_w$ 」)為5.0%。分子量分佈(MWD)為重量平均分子量除以數目平均分子量( $M_w/M_n$ )。Z平均分子量分佈為 $M_z/M_n$ 。聚合物樣品溶液(1 mg/mL至2 mg/mL)係藉由加熱1,2,4-三氯苯(TCB)中之聚合物且於烘箱中在150°C下於轉盤上旋轉4小時來製備。將抗氧化劑2,6-二第三丁基-4-甲苯酚(BHT)添加至混合物中以使聚合物對氧化降解穩定。BHT濃度為250 ppm。在不同折射率(DRI)作為濃度偵測指標的情況下，在140°C下於配備有四個Shodex管柱(HT803、HT804、HT805及HT806)之PL 220高溫層析單元上使用流動速率為1.0 mL/min之TCB作為移動相對樣品溶液進行層析。將濃度為250 ppm之BHT添加至移動相中以使管柱免於氧化降解。樣品注射體積為200 mL。藉由Cirrus GPC軟體處理原始資料。藉由狹窄分佈聚苯乙烯標準物來校準管柱。如ASTM標準測試法D6474中所描述，使用Mark-Houwink方程式將聚苯乙烯分子量轉化為聚乙炔分子量。

如下使用差示掃描量熱法(DSC)來測定第一熔融峰(°C)、熔化熱(J/g)及結晶度(%)：首先藉由鋼校準儀器；在校準之後，在0°C下平衡聚合物樣品，且接著在10°C/min之加熱速率下將溫度升高至200°C；然後在200°C下將熔體等溫保持五分鐘；接著在10°C/min之冷卻速率下將熔體冷卻至0°C且在0°C下保持五分鐘；接著在10°C/min之加熱速率下將樣品加熱至

200°C。自第2次加熱循環起報告DSC T<sub>m</sub>、熔化熱及結晶度。

根據ASTM D6645-01方法藉由傅立葉變換紅外質譜分析(Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR)來測定聚乙烯組合物之短鏈分支頻率(SCB每1000個碳原子)。將配備有OMNIC版本7.2a軟體之Thermo-Nicolet 750 Magna-IR光譜光度計用於量測。亦根據ASTM D3124-98藉由傅立葉變換紅外質譜分析(FTIR)來測定聚乙烯組合物之不飽和度。亦可使用如在Randall, Rev. Macromol. Chem . Phys., C29 (2及3), 第285頁; 美國專利第5,292,845號及WO 2005/121239中所論述之<sup>13</sup>C NMR技術來量測共聚單體含量。

根據ASTM D792量測聚乙烯組合物密度(g/cm<sup>3</sup>)。

根據ASTM D5227測定己烷可萃取物。

藉由使用Kayeness WinKARS毛細管流變儀(型號#D5052M-115)來量測剪切黏度。對於較低剪切率下的剪切黏度，使用具有0.06吋之模具直徑及20之L/D比以及180度之入口角度的模具。對於較高剪切率下的剪切黏度，使用具有0.012吋之模具直徑及20之L/D比的模具。

為判定CDBI(50)，首先產生聚乙烯組合物之溶解度分佈曲線。此係使用由TREF技術獲取之資料實現。此溶解度分佈曲線為隨溫度而溶解之共聚物的重量分率之曲線。將此轉化為重量分率對比共聚單體含量之累積分佈曲線，自該曲線藉由確定共聚單體含量在中值共聚單體含量之50%以內的共聚物樣品在中值各側上之重量百分比而測定CDBI(50) (參見WO 93/03093及美國專利5,376,439)。藉由確定共聚單體含量在中值共聚單體含量之25%以內的共聚物樣品在中值各側上之重量百分比而來測定CDBI(25)。

本文中所使用之升溫洗析分離(TREF)方法如下。將聚合物樣品(50 mg 至150 mg)引入至結晶-TREF單元之反應器容器中(Polymer Char)。反應器容器藉由20 ml至40 ml 1,2,4-三氯苯(TCB)得以填充，且加熱至所需溶解溫度(例如，150°C)維持1至3小時。接著將溶液(0.5 ml至1.5 ml)裝入至填充有不鏽鋼珠粒之TREF管柱中。在給定穩定溫度(例如，110°C)下平衡30至45分鐘之後，使聚合物溶液隨自穩定溫度至30°C之溫降(0.1°C/min或0.2°C/min)而結晶。在30°C下平衡30分鐘之後，在自30°C至穩定溫度之溫變(0.25°C/min或1.0°C/min)之情況下用TCB(0.5 mL/min或0.75 mL/min)溶離結晶樣品。在溶解溫度下在操作結束時將TREF管柱清潔30分鐘。使用Polymer Char軟體、Excel試算表及內部研發之TREF軟體處理資料。

配備有聯機FTIR偵測器之高溫GPC (GPC-FTIR)用於以分子量函數形式來量測共聚單體含量。

根據以下ASTM方法測試由聚乙烯組合物模製之薄片：在50°C下、100% IGEPAL、條件B下，彎曲帶材耐環境應力開裂性(ESCR)，ASTM D1693；缺口衝擊性能，ASTM D256；撓曲性能，ASTM D 790；抗張性能，ASTM D 638；維卡軟化點，ASTM D 1525；熱變形溫度，ASTM D 648。

在190°C下，在氮氣氛圍下使用25 mm直徑之圓錐及板幾何結構藉由流變儀(亦即Rheometrics動態光譜儀 (RDS-II)或Rheometrics SR5或ATS Stresstech)對壓縮模製樣品進行動態機械分析。在0.05 rad/s至100 rad/s頻率下在應力(10%應力)之線性黏彈性範圍內進行振盪剪切實驗。儲存模數( $G'$ )、損耗模數( $G''$ )、複數模數( $G^*$ )及複數黏度( $\eta^*$ )係依據頻率而獲

得。亦可在190°C、氮氣氛圍下藉由使用25 mm直徑之平行板幾何結構獲得相同的流變資料。

聚乙烯組合物之實例係以雙反應器溶液聚合法(其中第一反應器之內容物流入至第二反應器中)產生。此串聯「雙反應器」法產生「原位」聚乙烯摻合物(亦即，聚乙烯組合物)。應注意，當使用串聯反應器組態時，存在於第一反應器中之未反應乙烯單體及未反應 $\alpha$ -烯烴共聚單體將流入至下游第二反應器中以用於進一步聚合。

在本發明實例中，儘管不將共聚單體直接饋入至下游第二反應器，然而乙烯共聚物形成於第二反應器中，此係由於顯著存在自第一反應器流動至第二反應器之未反應1-辛烯，在第二反應器中該未反應1-辛烯與乙烯進行共聚。各反應器經充分攪拌以提供使組分良好混合的條件。第一反應器之容量為12公升，且第二反應器之容量為22公升。此等為實驗工廠規模。第一反應器在10500 kPa至35000 kPa之壓力下操作，且第二反應器在較低壓力下操作，以便於自第一反應器至第二反應器的連續流動。所用之溶劑為甲基戊烷。該製程使用連續饋料流進行操作。在雙反應器溶液法實驗中所採用之催化劑為膦亞胺催化劑，其為具有膦亞胺配位體(例如，(第三丁基)<sub>3</sub>P=N)、環戊二烯配位體(例如，Cp)及兩個可活化配位體(諸如(但不限於)氯化物配位體(應注意：藉由例如親電提取使用助催化劑或活化劑移除「可活化配位體」來產生活性金屬中心))之鈦錯合物。相對於鈦錯合物以大致地化學計量之量使用基於硼之助催化劑(例如，Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)。包括市售的甲基鋁氧烷(MAO)作為在Al:Ti為約40:1下之清除劑。另外，添加2,6-雙第三丁基羥基-4-乙基苯以清除在Al:OH之比為約0.5:1下之MAO內的自由三甲基鋁。

在如上文所描述之雙反應器溶液法中使用單一位點膦亞胺催化劑製得發明性的實例1至實例6之聚乙烯組合物。該等聚乙烯組合物各自具有大於10 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、大於1.0之SCB1/SCB2比及小於300,000之 $M_z$ 值。實例1至6亦具有落入24至38之範圍內之經最佳化熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

實例7、8及9之聚乙烯組合物為比較性的且各自具有大於10 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、大於1.0之SCB1/SCB2及小於300,000之 $M_z$ 值。然而，相比於實例1至6，實例7至9具有大於41之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。亦在如上文所描述之雙反應器溶液法中使用單一位點膦亞胺催化劑製得實例7至9之聚乙烯組合物。

用於製得聚乙烯組合物之聚合條件提供於表1中。

表2展示聚合物組合物性能及壓製的聚合物薄片資料。

聚乙烯組合物之第一乙烯共聚物及第二乙烯共聚物之經計算性能提供於表3中(方法參見下文之「共聚反應器建模」)。

## 共聚反應器建模

對於具有極低共聚單體含量之多組分(或雙峰樹脂)聚乙烯聚合物，可能難以藉由GPC-FTIR資料之數學反褶積可靠地評估各聚合物組分之短鏈分支(及隨後藉由合併其他資訊評估聚乙烯樹脂密度)，如在(例如)美國專利8,022,143中所操作。實際上，第一及第二共聚物之 $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_z$ 、 $M_w/M_n$ 及短鏈分支每千個碳原子(SCB/1000C)在本文中係藉由使用反應器模型模擬來計算，該反應器模型模擬使用用於實際實驗規模操作條件下的輸入條件(關於相關反應器建模方法之參考文獻，參見A. Hamielec, J. MacGregor及A. Penlidis在*Comprehensive Polymer Science and Supplements*,

第3卷, 第2章, 第17頁, Elsevier, 1996中之「Copolymerization」及J.B.P Soares及A.E Hamielec在*Polymer Reaction Engineering*, 4(2&3), 第153頁, 1996中之「Copolymerization of Olefins in a Series of Continuous Stirred-Tank-Reactors using Heterogeneous Ziegler - Natta and Metallocene Catalysts. I . General Dynamic Mathematical Model」)。即使在低共聚單體結合水準下, 對於共聚單體(例如, 1-辛烯)含量之評估而言, 認為此類型之模型係可靠的, 此係因為乙烯轉化率、乙烯輸入流及共聚單體輸入流可自實驗條件直接獲得且因為可可靠地評估用於本發明之催化劑系統的反應比率(參見下文)。為清楚起見, 「單體」或「單體1」表示乙烯, 而術語「共聚單體」或「單體2」表示1-辛烯。

該模型用於輸入去至各反應器之若干反應性物質流(例如催化劑、諸如乙烯之單體、諸如1-辛烯之共聚單體、氫及溶劑)、(各反應器中之)溫度及(各反應器中之)單體轉化率, 且使用串聯連接之經不斷攪拌槽反應器(CSTR)之終端動力學模型來計算(在各反應器中製得之聚合物, 亦即第一及第二乙烯共聚物之)聚合物性能。該「終端動力學模型」假定動力學取決於其上定位有活性催化劑位點之聚合物鏈內之單體單元(參見A. Hamielec、J. MacGregor及A. Penlidis在*Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 第3卷, 第2章, 第17頁, Elsevier, 1996中之「Copolymerization」)。在該模型中, 假定共聚物鏈具有合理較大分子量, 以確保在活性催化劑中心處之單體單元/共聚單體單元插入的統計資料係有效的, 且除增長外在途徑中所消耗之單體/共聚單體係可忽略的。此被稱為「長鏈」近似。

聚合之終端動力學模型包括用於活化、引發、增長、鏈轉移及去活

化路徑之反應速率方程式。此模型求解用於反應性流體(其包含上述經鑑別之反應性物質)的穩態守恆方程式(例如，總質量平衡及熱平衡)。

具有既定數目之入口及出口的通用CSTR之總質量平衡給出如下：

$$(1) \quad 0 = \sum_i \dot{m}_i$$

其中  $\dot{m}_i$  表示個別物料流之質量流率，其中指數*i*指示入口及出口物料流。

方程式(1)可進一步擴展以展示個別物質及反應：

$$(2) \quad 0 = \frac{\sum_i \dot{m}_i x_{ij} / M_i}{\rho_{mix} V} + R_j / \rho_{mix}$$

其中  $M_i$  為入口或出口之流體(*i*)之平均莫耳重量， $x_{ij}$  為物質*j*在物料流*i*中之質量分率， $\rho_{mix}$  為反應器混合物之莫耳密度， $V$  為反應器容量， $R_j$  為物質*j*之反應速率，其以  $\text{kmol/m}^3\text{s}$  為單位。

針對絕熱反應器求解整體熱平衡，且給出如下：

$$(3) \quad 0 = (\sum \dot{m}_i \Delta H_i + q_{Rx} V + W - \dot{Q})$$

其中， $\dot{m}_i$  為物料流*i* (入口或出口)之質量流率， $\Delta H_i$  為物料流*i*之焓對參考狀態之差， $q_{Rx}$  為反應(s)所釋放之熱量， $V$  為反應器容量， $W$  為機件輸入(亦即，攪拌器)， $\dot{Q}$  為熱輸入/損耗。

調節輸入至各反應器之催化劑濃度以與以實驗方式測定之乙烯轉化率匹配，且反應器溫度值依次求解該動力學模型之方程式(例如，增長速率、熱平衡及質量平衡)。

同樣地可調節輸入至各反應器之 $\text{H}_2$ 濃度，以使得經由兩個反應器製得之聚合物之經計算分子量分佈(且因此，各反應器中製得之聚合物之分子量)與以實驗方式觀測之彼分子量匹配。

聚合反應之聚合度(DPN)藉由鏈增長反應之速率比鏈轉移/終止反應

之速率的比率給出：

$$(4) \quad DPN = \frac{k_{p11}\phi_1[m_1] + k_{p12}\phi_1[m_2] + k_{p21}\phi_2[m_2]}{k_{tm11}[m_1]\phi_1 + k_{tm12}[m_2]\phi_1 + k_{tm21}[m_2]\phi_2 + k_{ts1}\phi_1 + k_{ts2}\phi_2 + k_{tH1}[H] + k_{tH2}[H]}$$

其中  $k_{p12}$  為將單體2添加至以單體1結束之生長的聚合物鏈之增長速率常數， $[m_1]$  為反應器中之單體1 (乙炔) 之莫耳濃度， $[m_2]$  為反應器中之單體2 (1-辛烯) 之莫耳濃度， $k_{tm12}$  為以單體1結束之生長的鏈轉移至單體2之終止速率常數， $k_{ts1}$  為以單體1結束之鏈之自發鏈終止的速率常數， $k_{tH1}$  為以單體1結束之鏈藉由氫之鏈終止的速率常數。 $\phi_1$  及  $\phi_2$  分別為以單體1或單體2結束之鏈所佔用之催化劑位點的分率。

聚合物之數目平均分子量(Mn) 遵循聚合度及單體單元之分子量。根據各反應器中之聚合物的數目平均分子量，且假定單一位點催化劑之弗洛里(Flory) 分佈，測定形成於各反應器中之聚合物的分子量分佈：

$$(5) \quad w(n) = \tau^2 n e^{-\tau n}$$

其中  $\tau = \frac{1}{DPN}$ ，且  $w(n)$  為具有鏈長  $n$  之聚合物之重量分率。

藉由應用如下，弗洛里分佈可轉換成通用日誌比例的GPC軌跡：

$$(6) \quad \frac{dW}{d \log(M)} = \ln(10) \frac{n^2}{DPN^2} e^{-\frac{n}{DPN}}$$

其中  $\frac{dW}{d \log(MW)}$  為具有鏈長  $n$  之聚合物的不同重量分率 ( $n = MW/28$ ，其中 28 為對應於  $C_2H_4$  單元之聚合物鏈段的分子量) 且  $DPN$  為如藉由方程式(4)所計算之聚合度。根據弗洛里模型，各反應器中製得之聚合物之  $M_w$  及  $M_z$  為： $M_w = 2 \times M_n$  且  $M_z = 1.5 \times M_w$ 。

跨越兩個反應器之總體分子量分佈僅為各反應器中製得之聚合物之分子量分佈的總和，且其中各弗洛里分佈乘以各反應器中製得之聚合物之重量分率：

$$(7) \quad \frac{d\bar{W}}{d \log(MW)} = w_{R1} \left( \ln(10) \frac{n^2}{DPN_{R1}^2} e^{-\left(\frac{n}{DPN_{R1}}\right)} \right) + w_{R2} \left( \ln(10) \frac{n^2}{DPN_{R2}^2} e^{-\left(\frac{n}{DPN_{R2}}\right)} \right)$$

其中  $\overline{dW}/d\log(MW)$  為總體分子量分佈函數， $w_{R1}$  及  $w_{R2}$  為各反應器中製得的聚合物之重量分率， $DPN_1$  及  $DPN_2$  為各反應器中製得之聚合物的平均鏈長(亦即  $DPN_1 = M_{nR1}/28$ )。根據知曉進入各反應器中之單體及共聚單體的質量流以及知曉各反應器中單體及共聚單體之轉化率，測定各反應器中製得之物質的重量分率。

可使用方程式 8a、8b 及 8c 來計算總體分子量分佈(或各反應器中製得之聚合物的分子量分佈)之矩(上文採用弗洛里模型，但下文之通式亦應用於其他模型分佈)：

$$(8a) \quad \overline{M}_n = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (8b) \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (8c) \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

亦可使用上文所論述之終端動力學模型及長鏈近似來計算(各反應器中之)聚合物產品中之共聚單體含量(參見 A. Hamielec, J. MacGregor 及 A. Penlidis. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 第3卷, Copolymerization 章, 第17頁, Elsevier, 1996)。

對於給定催化劑系統，共聚單體(例如，1-辛烯)結合係單體(例如，乙烯)轉化率、反應器中之共聚單體與單體之比( $r$ )及單體1 (例如，乙烯)比單體2 (例如，1-辛烯)之反應性比的函數：

$$r_1 = k_{p11}/k_{p12}。$$

對於CSTR，知曉催化劑系統之反應性比  $r_1$  且知曉反應器中之乙烯轉化率( $Q_{m1}$ )，可評估聚合物中之乙烯與共聚單體之莫耳比( $Y$ )。可針對瞬時共聚單體結合使用 May 及 Lewis 方程式(參見 A. Hamielec, J. MacGregor 及 A. Penlidis 在 *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 第3卷, 第2章, 第17頁, Elsevier, 1996 中之「Copolymerization」)及求解關於反應之質量平衡導出二次方程式。聚合物中之乙烯與1-辛烯之莫耳比為以下

二次方程式之負根：

$$(9) \quad -Y^2 \frac{\gamma}{4} + \left[ r_1 + Q_{m1}(1 - r_1) + \frac{\gamma}{4} \right] Y - Q_{m1} = 0$$

其中Y為聚合物中之乙烯與1-辛烯的莫耳比， $\gamma$ 為進入反應器之1-辛烯與乙烯的質量流比， $r_1$ 為用於催化劑系統之單體1與單體2的反應性比 ( $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$ )，且 $Q_{m1}$ 為乙烯單體轉化分率。

知曉聚合物中之單體1與單體2之莫耳比，接著可計算分支頻率：

$$(10) \quad BF = \frac{500}{Y+1}$$

其中Y為聚合物中之單體1 (乙烯)比單體2 (1-辛烯)之莫耳比，且BF為分支頻率(每1000個碳原子之分支)。

藉由知曉各反應器中製得之聚合物的分子量分佈及重量分率，及各反應器中製得之乙烯共聚物的平均分支頻率(BF)，可計算乙烯組合物之總體分支頻率分佈(BFD)。根據各反應器中之單體及共聚單體的實驗質量流及轉化率，可計算各反應器中製得之聚合物的級分。藉由計算由兩個弗洛里分佈得到之總體分子量分佈函數之各分子量值的平均分支含量，獲得分支頻率分佈函數：

$$(11) \quad BF_{MW} = \frac{w_{R1}BF_{R1}F_1(MW_{R1}) + w_{R2}BF_{R2}F_2(MW_{R2})}{w_{R1}F_1(MW_{R1}) + w_{R2}F_2(MW_{R2})}$$

其中 $BF_{MW}$ 為分子量(MW)下之分支， $w_{R1}$ 及 $w_{R2}$ 為反應器1及反應器2中製得之聚合物的重量分率， $BF_{R1}$ 及 $BF_{R2}$ 為R1及R2中製得之聚合物的平均分支頻率(根據方程式9及10)， $F_1(MW_{R1})$ 及 $F_2(MW_{R2})$ 為根據反應器1及反應器2之弗洛里分佈函數。

聚乙烯組合物之總體分支頻率藉由各反應器中製得之聚合物的分支頻率之加權平均值給出：

$$(12) \quad BF_{avg} = w_1BF_1 + w_2BF_2$$

其中， $BF_{avg}$ 為總體聚合物(例如聚乙烯組合物)之平均分支頻率， $w_1$ 及 $w_2$ 為各反應器中製得之物質的重量分率， $BF_1$ 及 $BF_2$ 為各反應器中製得之物質的分支頻率(例如，第一及第二乙烯共聚物之分支頻率)。

對於在各反應器中獲得之聚合物，從上文所描述之動力學模型中獲得的主要樹脂參數為分子量 $M_n$ 、 $M_w$ 及 $M_z$ ，分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $M_z/M_w$ ，以及分支頻率(SCB/1000 C)。藉由手中之此資訊，根據憑經驗測定之以下方程式使用組分(或組合物)密度模型及組分(或組合物)熔融指數 $I_2$ 模型來計算第一及第二乙烯共聚物中之每一者的密度及熔融指數 $I_2$ ：

密度：

$$\frac{1}{\rho} = 1.0142 + 0.0033(1.22 \cdot BF)^{0.8346} + \frac{0.0303k^{0.9804}}{1 + \frac{0.3712}{e^{1.22BF}}}$$

其中，BF為分支頻率， $k = \text{Log}_{10}\left(\frac{M_n}{1000}\right)$

熔融指數 $I_2$  (MI)：

$$\text{Log}_{10}(MI) = 7.8998 - 3.9089\text{Log}_{10}\left(\frac{M_w}{1000}\right) - 0.2799\frac{M_n}{M_w}$$

因此，以上模型用於評估聚乙烯組合物組分之分支頻率、重量分率(或重量百分比)、熔融指數 $I_2$ 及密度，該等聚乙烯組合物組分形成於反應器1及2中之每一者中(亦即第一及第二乙烯共聚物)。

表1

反應器條件

實例編號	發明 實例1	發明 實例2	發明 實例3	發明 實例4	發明 實例5	發明 實例6
反應器1						
乙烯(kg/h)	39.46	38.34	35.35	35.35	35.32	35.32
辛烯(kg/h)	3.68	3.36	2.50	0.74	0.85	0.85
氫(g/h)	0.95	0.92	0.87	0.92	1.14	1.09
溶劑(kg/h)	336.24	313.29	289.90	294.09	289.42	293.32

反應器饋料口溫度(°C)	34.94	30.07	30.00	30.06	30.00	30.08
反應器溫度(°C)	162.06	162.71	162.05	161.97	162.02	161.72
催化劑-將新製Ti饋入至 R1 (ppm)	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02
<b>反應器2</b>						
乙烯(kg/h)	48.23	46.85	43.18	43.18	43.17	43.17
辛烯(kg/h)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
氫(g/h)	10.11	9.59	7.94	9.97	8.41	10.94
溶劑(kg/h)	169.99	198.07	126.66	126.66	126.70	126.71
反應器饋料口溫度(°C)	34.92	30.09	31.10	33.08	30.70	31.65
反應器溫度(°C)	207.98	201.77	215.72	216.00	215.98	215.82
催化劑-將新製Ti饋入至 R1 (ppm)	0.05	0.07	0.10	0.10	0.10	0.11

表1 (續)

## 反應器條件

實例編號	比較實例7	比較實例8	比較實例9
<b>反應器1</b>			
乙烯(kg/h)	35.33	38.34	35.31
辛烯(kg/h)	4.94	6.01	2.07
氫(g/h)	0.64	0.74	0.75
溶劑(kg/h)	289.74	324.27	292.74
反應器饋料口溫度(°C)	29.99	29.99	30.02
反應器溫度(°C)	161.01	157.19	163.33
催化劑-將新製Ti饋入至R1(ppm)	0.02	0.03	0.02
<b>反應器2</b>			
乙烯(kg/h)	43.18	46.86	43.18
辛烯(kg/h)	0.00	0.00	0.00
氫(g/h)	17.46	19.45	17.47
溶劑(kg/h)	126.67	184.44	126.69
反應器饋料口溫度(°C)	32.80	29.95	32.69
反應器溫度(°C)	215.82	200.08	216.34
催化劑-將新製Ti饋入至R2(ppm)	0.15	0.07	0.15

表2

## 樹脂性能

實例編號	發明 實例1	發明 實例2	發明 實例3	發明 實例4	發明 實例5	發明 實例6
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.9515	0.9516	0.9522	0.9585	0.9573	0.9589
<b>流變/流動性能</b>						
熔融指數I <sub>2</sub> (g/10 min)	11	12.2	12.2	11.2	17.6	16.2
熔體流動比 (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	28.5	28.8	30.2	31.4	28.2	33
應力指數	1.27	1.29	1.28	1.31	1.27	1.3
10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> 下之剪切黏度(η) (240°C, Pa·s)	6.9	5.9	6.4	6	5.8	5.6
剪切黏度比(η <sub>100</sub> /η <sub>100000</sub> , 240°C)	43.41	42.53	42.69	47.58	35.33	38.16
<b>GPC</b>						
M <sub>n</sub>	18082	16526	16163	17467	15998	14184
M <sub>w</sub>	60498	53795	55025	57760	51350	51344
M <sub>z</sub>	149312	124893	129801	132308	112419	125438
多分散性指數(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	3.35	3.26	3.40	3.31	3.21	3.62
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	2.47	2.32	2.36	2.29	2.19	2.44
<b>TREF</b>						
CDBI(50)	79.7	78.9	76.4	65.8	70.6	68.1
CDBI(25)	71.1	70.5	66.1	50.1	55.4	52.1
<b>分支頻率-FTIR (未校正鏈端-CH<sub>3</sub>)</b>						
未校正SCB/1000C	2.4	2.5	2.4	1.8	1.7	1.6
未校正共聚單體含量 (mol%)	0.48	0.50	0.48	0.36	0.34	0.32
內部不飽和/1000C	0.11	0.11	0.16	0.13	0.15	0.12
側鏈不飽和/1000C	0	0	0	0	0	0
末端不飽和/1000C	0.14	0.18	0.18	0.14	0.2	0.18
共聚單體	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯

實例編號	發明 實例1	發明 實例2	發明 實例3	發明 實例4	發明 實例5	發明 實例6
<b>DSC</b>						
第一熔融峰(°C)	128.44	128.12	128.27	130.12	129.99	130.45
熔解熱(J/g)	204.4	209.5	205.2	222.2	222.2	223.1
結晶度(%)	70.50	72.24	70.74	76.63	76.63	76.92
<b>其他性能</b>						
己烷可萃取物(%)	0.11	0.27	0.4	0.31	0.35	0.38
維卡軟化點(°C)-薄片	125.5	125.3	125	126	126	126
在66 PSI下的熱變形溫度 (°C)	67.2	71.8	73	77	78	81
100%下之ESCR條件B (小 時)-薄片	7.5	3	2.5	2	0	0
撓曲正割模數2% (MPa)- 薄片	1072	964	1037	1166	1174	1229
缺口衝擊性(ft-lb/in)-薄片	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.7

表2 (續)

## 樹脂性能

實例編號	比較實例7	比較實例8	比較實例9
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.9516	0.951	0.958
<b>流變/流動性能</b>			
熔融指數I <sub>2</sub> (g/10 min)	12.2	10.5	12.2
熔體流動比(I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	41.4	42.3	42.2
應力指數	1.35	1.33	1.34
10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> 下之剪切黏度(η)(240°C , Pa·s)	4.5	4.55	4.6
剪切黏度比(η <sub>100</sub> /η <sub>100000</sub> , 240°C)	56.42	60.06	57.87
<b>GPC</b>			
M <sub>n</sub>	10525	11330	10843
M <sub>w</sub>	53250	56878	53731
M <sub>z</sub>	142692	152748	140335
多分散性指數(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	5.06	5.02	4.96
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	2.68	2.69	2.61

實例編號	比較實例7	比較實例8	比較實例9
<b>TREF</b>			
CDBI (50)	71.9	76.5	65
CDBI (25)	62.2	66.9	51.2
<b>分支頻率-FTIR (未校正鏈端-CH<sub>3</sub>)</b>			
未校正SCB/1000C	4.3	3.9	2.9
未校正共聚單體含量(mol%)	0.86	0.78	0.58
內部不飽和/1000C	0.13	0.08	0.12
側鏈不飽和/1000C	0	0.01	0
末端不飽和/1000C	0.2	0.16	0.18
共聚單體	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯
<b>DSC</b>			
第一熔融峰(°C)	126.54	126.37	128.68
熔解熱(J/g)	206.5	211.1	221.4
結晶度(%)	71.2	72.78	76.34
<b>其他性能</b>			
己烷可萃取物(%)	0.74	0.6	0.64
維卡軟化點(°C)-薄片	122	123.1	124
在66 PSI下的熱變形溫度(°C)	66	68.8	76
100%下之ESCR條件B (小時)-薄片	1	6	0
撓曲正割模數2% (MPa)-薄片	1005	953	1192
缺口衝擊性(ft-lb/in)-薄片	0.7	0.8	0.7

表3

## 聚乙稀組分性能

實例編號	發明 實例1	發明 實例2	發明 實例3	發明 實例4	發明 實例5	發明 實例6
<b>聚乙稀組合物</b>						
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.9515	0.9516	0.9522	0.9585	0.9573	0.9589
I <sub>2</sub> (g/10 min)	11	12.2	12.2	11.2	17.6	16.2
應力指數	1.27	1.29	1.28	1.31	1.27	1.3
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	28.5	28.8	30.2	31.4	28.2	33
Mw/Mn	3.35	3.26	3.40	3.31	3.21	3.62
<b>第一乙稀聚合物</b>						

實例編號	發明 實例1	發明 實例2	發明 實例3	發明 實例4	發明 實例5	發明 實例6
重量分率	0.426	0.435	0.436	0.434	0.433	0.432
Mw	116751	101653	98055	100313	86464	86314
I <sub>2</sub> (g/10 min.)	0.48	0.82	0.95	0.86	1.55	1.56
密度, d1 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9340	0.9365	0.9389	0.9462	0.9472	0.9472
SCB1/1000C	1.68	1.48	1.16	0.35	0.38	0.39
<b>第二乙烯聚合物</b>						
重量分率	0.574	0.565	0.564	0.566	0.567	0.568
Mw	17808	21717	20946	18887	20705	17380
I <sub>2</sub> (g/10 min)	743	342	394	590.6	412	818
密度, d2 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9578	0.9576	0.959	0.9635	0.9625	0.964
SCB2/1000C	1	0.72	0.58	0.18	0.2	0.2
評估(d2-d1), g/cm <sup>3</sup>	0.0238	0.0211	0.0201	0.0173	0.0153	0.0168
評估SCB1/SCB2	1.68	2.06	2.00	1.94	1.90	1.95

表4 (續)

## 聚乙稀組分性能

實例編號	比較實例7	比較實例8	比較實例9
<b>聚乙稀組合物</b>			
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.9516	0.951	0.958
I <sub>2</sub> (g/10 min)	12.2	10.5	12.2
應力指數	1.35	1.33	1.34
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	41.4	42.3	42.2
Mw/Mn	5.06	5.02	4.96
<b>第一乙稀聚合物</b>			
重量分率	0.439	0.434	0.438
Mw	102312	106003	106445
I <sub>2</sub> (g/10 min)	0.8	0.7	0.68
密度, d1 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9327	0.9320	0.9396
SCB1/1000C	2.31	2.4	0.96
<b>第二乙稀聚合物</b>			
重量分率	0.561	0.566	0.562
Mw	11791	12924	12556

I <sub>2</sub> (g/10分鐘)	3724	2603	2914
密度, d2 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9616	0.9602	0.965
SCB2/1000C	1.13	1.21	0.47
評估(d2 - d1), g/cm <sup>3</sup>	0.0289	0.0282	0.0254
評估SCB1/SCB2	2.04	1.98	2.04

實例1至9之聚合物組合物如下文進一步描述的經注射模製為絞接組件。

### 絞接組件

使用可產生四種類型之絞接組件的四腔絞接組件模具。此等四絞接組件可具有經設計以模擬典型絞接蓋及閉合件之絞鏈部分的不同幾何結構及尺寸。四種類型的絞接組件之中，絞接組件「絞鏈4號」用於當前分析。絞鏈4號的設計及尺寸提供於圖1至圖3中。

### 注射模製條件

上文所描述之四腔絞接組件模具用於住友(Sumitomo)注射模製機(型號SE75EV C250M, 28 mm螺旋直徑)。注射模製處理條件在表5中給出。

表5

注射模製參數

實例編號	發明1	發明2	發明3	發明4	發明5	發明6
部件重量(g)	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	10.0
注射速度(mm/s)	135	135	135	135	135	135
循環時間(s)	19.569	19.619	19.568	19.569	19.569	19.569
填充時間(s)	0.2212	0.2212	0.2212	0.2211	0.2211	0.2210
配料時間(s)	4.083	4.095	4.149	4.241	4.200	4.199
最小襯墊(mm)	5.699	5.653	5.479	4.931	5.700	5.713
填充峰值壓力(psi)	16806.2	16480.2	16039.6	15572	15287.7	14527.8
完整峰值壓力(psi)	16806.3	16480.2	16039.6	15572	15287.7	14527.8
固定末端位置(mm)	5.699	5.653	5.479	4.931	5.700	5.713
固定壓力設定(psi)	14000	14000	14000	14500	13000	13000

夾緊力(ton)	50.51	50.14	49.91	50.71	50.01	50.47
填充開始位置(mm)	38.506	38.506	38.506	38.506	38.506	38.506
配料背壓(psi)	1797	1740.2	1774.2	1802.5	1632.2	1630.7
充填壓力(psi)	12021.8	11641.7	11291.11	10854.5	10551.4	10043.9
填充時間1 (s)	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224
溫度區1 (°C)	230	230	230	230	230	230
溫度區2 (°C)	235	235	235	235	235	235
溫度區3 (°C)	240	240	240	240	240	240
溫度區4 (°C)	240	250	250	250	250	250
溫度區5 (°C)	250	250	250	250	250	250
模具溫度穩定(°C)	10	10	10	10	10	10
模具溫度移動(°C)	10	10	10	10	10	10

表5 (續)

## 注射模製參數

實例編號	比較7	比較8	比較9
部件重量(g)	10.0	10.1	10.0
注射速度(mm/s)	135	135	135
循環時間(s)	19.568	19.569	19.568
填充時間(s)	0.2210	0.2210	0.2210
配料時間(s)	4.163	4.206	4.190
最小襯墊(mm)	5.729	5.261	5.586
填充峰值壓力(psi)	13310.9	13738.3	13362.8
完整峰值壓力(psi)	13310.9	13738.3	13362.8
固定末端位置(mm)	5.729	5.261	5.586
固定壓力設定(psi)	12500	13500	13500
夾緊力(ton)	50.06	50.12	50.46
填充開始位置(mm)	38.506	38.506	38.506
配料背壓(psi)	1576.7	1684	1629.1
充填壓力(psi)	9312.3	9582	9380.8
填充時間1(s)	0.224	0.224	0.224
溫度區1 (°C)	230	230	230
溫度區2 (°C)	235	235	235
溫度區3 (°C)	240	240	240

溫度區4 (°C)	250	250	250
溫度區5 (°C)	250	250	250
模具溫度穩定(°C)	10	10	10
模具溫度移動(°C)	10	10	10

## 絞鏈壽命測試

在室溫下注射模製及調整至少72小時之後，絞鏈4號自模具分離且直接用於所謂的「絞接組件壽命測試」。絞鏈尺寸如圖1至圖3中所展示。一般而言，該測試包括繞絞接組件之絞鏈軸自未受應力的伸直位置彎曲絞接組件且達約130°之角度，接著使絞接組件回到未受應力的位置。用於進行測試之裝置展示於圖4及圖5中。

裝置1包含一對旋轉末端圓盤2，在該等圓盤之間涵蓋平板區域3。該板具有圓形的邊緣或凸緣。板區域之頂部上固定有經定位鄰近於板邊緣之一連串夾具5。該等夾具將絞接組件之一個末端固定在板表面上，其中組件的絞鏈軸(或所需彎曲部位)與板邊緣對準(應注意：參看圖1及圖5，將夾具置放於絞接組件絞鏈4號之較短側之縱向中間點處，該絞接組件在圖4及圖5中展示為元件6)。因此，將絞接組件如圖4及圖5中所展示夾持在裝置之一個側面上，其中絞鏈軸與板邊緣對準，該絞鏈軸將在該板邊緣上彎曲。絞接組件之另一末端在兩個外側桿4及7之間延伸，將該等外側桿經定位超出絞鏈軸且其跨於絞接組件之未夾持端上(桿7)且在絞接組件之未夾持端下(桿4)。第二組桿8及桿9有助於為裝置提供結構硬度。將該等桿附接至旋轉末端圓盤，當該等圓盤旋轉時，迫使上部桿7於絞接組件之未夾持端上向下，從而使絞接組件繞其絞鏈軸彎曲達約130°之角度。將此向下彎曲運動隨後移除彎曲應力視為一個循環(應注意：在首次彎曲之後，絞接組件不會完全回到其原始未彎曲的位置)。絞接組件經受彎曲接著使其鬆弛之重複循環。在每分鐘45個循環之彎曲頻率下操作絞接組件測試裝

置。重複循環直至絞接組件損壞為止。電子計數器(例如具有與末端圓盤之外部表面上之隆凸接觸之致動器的電子計數器)可與該裝置結合使用，該啟動器。亦可靠近該裝置安裝視訊攝影機，以記錄發生絞接組件斷裂時的準確循環計數。由於裝置具有用以夾持絞接組件以用於並排測試的若干區域，故同時測試由相同聚合物組合物製成的十個絞接組件(參見圖4及圖5)。一般而言，測試給定聚合物組合物之總共20至30個絞接組件樣品。接著針對給定聚合物組合物計算且報告在絞鏈損壞之前的平均循環數目及絞鏈壽命之標準差。絞接組件壽命測試接著報告由給定聚合物組合物製成之絞接組件在損壞之前承受的平均循環數目。可手動旋轉該等旋轉末端圓盤，或如圖5中所展示，其可藉由液壓活塞**10**驅動。此測試之結果提供於表6中。由實例1至9之聚乙烯組合物製成之絞接組件的絞鏈壽命週期資料在表6中給出。

表6

## 以循環數目為單位的絞鏈壽命

實例編號	發明 1	發明 2	發明 3	發明 4	發明 5	發明 6	比較 7	比較 8	比較 9
平均	8197	8148	6669	5368	4880	6193	2304	3628	4015
標準差	1049	1495	663	591	430	664	212	405	614
樣品大小，n	20	20	20	20	20	20	20	20	20

由實例1至6之聚乙烯組合物(其中之每一者具有低於41之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ )製成之絞接組件之間的比對展示，其具有比所觀測的由實例7至9之聚乙烯組合物(其具有高於41之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ )製得之絞接組件的絞鏈壽命週期值高得多絞鏈壽命週期值。當所用聚合物具有較高熔體流動比時絞鏈壽命週期效能降低的事實出人意料。因此，為了藉由本文中所描述之具有大於10 g/10 min但小於20 g/10 min之熔融指數( $I_2$ )之聚乙烯組合物獲得

最大絞鏈壽命效能，介於約24至約38範圍內之熔體流動比( $I_{21}/I_2$ )將似乎為理想的。

本發明之非限制性實施例包括以下各者：

實施例A.一種包含聚乙烯組合物之絞接組件，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約10 wt%至約70 wt%之第一乙烯共聚物，其具有0.1 g/10 min至10 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及0.930 g/cm<sup>3</sup>至0.960 g/cm<sup>3</sup>之密度；及

(2) 約90 wt%至約30 wt%之第二乙烯共聚物，其具有50 g/10 min至10,000 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於0.966 g/cm<sup>3</sup>的密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到0.037 g/cm<sup>3</sup>；該第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與該第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比(SCB1/SCB2)大於1.0；且其中該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少0.949 g/cm<sup>3</sup>之密度、大於10.0 g/10 min至20.0 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 及24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

實施例B.實施例A的絞接組件，其中該絞接組件具有大於4200個循環之平均絞鏈壽命。

實施例C.實施例A的絞接組件，其中該絞接組件具有至少4800個循環之平均絞鏈壽命。

實施例D.實施例A、B或C的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有小

於250,000之Z平均分子量 $M_z$ 。

實施例E.實施例A、B、C或D的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有小於1.40之應力指數。

實施例F.實施例A、B、C、D或E的絞接組件，其中該第一及第二乙炔共聚物係藉由使乙炔及 $\alpha$ 烯烴在單一位點催化劑存在下聚合製得。

實施例G.實施例A、B、C、D、E或F的絞接組件，其中該第二乙炔共聚物之密度高於該第一乙炔共聚物之密度不到 $0.030 \text{ g/cm}^3$ 。

實施例H.實施例A、B、C、D、E、F或G的絞接組件，其中該第一乙炔共聚物具有 $0.1 \text{ g/10 min}$ 至 $3.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

實施例I.實施例A、B、C、D、E、F、G或H的絞接組件，其中該第二乙炔共聚物具有 $100 \text{ g/10 min}$ 至 $5000 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

實施例J.實施例A、B、C、D、E、F、G、H或I的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有 $10.5 \text{ g/10 min}$ 至 $18.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

實施例K.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I或J的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有如藉由凝膠滲透層析法所測定之雙峰分子量分佈。

實施例L.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J或K的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有2.5至4.5之分子量分佈 $M_w/M_n$ 。

實施例M.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K或L的絞接組件，其中該第一乙炔共聚物具有 $0.936 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

實施例N.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L或M的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

實施例O.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M或N的絞接組件，其中該聚乙烯組合物不具有長鏈分支。

實施例P.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N或O的絞接組件，其中該第一及第二乙烯共聚物具有小於2.5之 $M_w/M_n$ 。

實施例Q.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O或P的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有大於約65 wt%之組合物分佈寬度指數(CDBI(50))。

實施例R.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P或Q的絞接組件，其中該第一及第二乙烯共聚物各自具有大於約65 wt%之組合物分佈寬度指數(CDBI(50))。

實施例S.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q或R的絞接組件，其中該聚乙烯組合物包含：約25 wt%至約60 wt%之該第一乙烯共聚物，及約75 wt%至約40 wt%之該第二乙烯共聚物。

實施例T.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R或S的絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有如藉由 $^{13}\text{C}$  NMR所測定之小於約0.5莫耳%之共聚單體含量。

實施例U.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S或T的絞接組件，其中該聚乙烯組合物進一步包含成核劑或成核劑之組合。

實施例V.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T或U的絞接組件，其中該第一及第二乙烯共聚物為乙烯與1-辛烯之共聚物。

實施例W.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U或V的絞接組件，其中該絞接組件係藉由壓

縮模製或注射模製製得。

實施例X.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V或W的絞接組件，其中該絞接組件為閉合件。

實施例Y.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W或X的絞接組件，其中該聚乙烯組合物係藉由在至少兩個聚合反應器中在溶液聚合條件下使乙烯及 $\alpha$ -烯烴與單一位點聚合催化劑接觸來製備。

實施例Z.實施例A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W、X或Y的絞接組件，其中該第二乙烯共聚物具有小於 $0.965 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

實施例AA.一種用於製備絞接組件之方法，其中該方法包含至少一個壓縮模製或注射模製步驟，且其中該絞接組件包含聚乙烯組合物，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約10 wt%至約70 wt%之第一乙烯共聚物，其具有 $0.1 \text{ g/10 min}$ 至 $10 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(2) 約90 wt%至約30 wt%之第二乙烯共聚物，其具有 $50 \text{ g/10 min}$ 至 $10,000 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.966 \text{ g/cm}^3$ 的密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.037 \text{ g/cm}^3$ ；該第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與該第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比

(SCB1/SCB2)大於1.0；且其中該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949\text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $10.0\text{ g/10 min}$ 至 $20.0\text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 、24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

實施例BB.實施例AA之方法，其中該絞接組件具有大於4200個循環之平均絞鏈壽命。

已參考本發明之具體實施例之某些細節而描述本發明。不意欲將此類細節視為限制本發明之範疇，除非及在其包括於隨附申請專利範圍中之程度上。

#### 【符號說明】

- |    |         |
|----|---------|
| 1  | 裝置      |
| 2  | 旋轉末端圓盤  |
| 3  | 平板區域    |
| 4  | 桿       |
| 5  | 夾具      |
| 6  | 元件/絞接組件 |
| 7  | 桿       |
| 8  | 桿       |
| 9  | 桿       |
| 10 | 液壓活塞    |



I642712

## 【發明摘要】

申請日：

IPC分類：

## 【中文發明名稱】

包含聚乙烯組合物之絞接組件

## 【英文發明名稱】

HINGED COMPONENT COMPRISING POLYETHYLENE

## COMPOSITION

## 【中文】

本發明係關於一種包含聚乙烯組合物之絞接組件，該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $10.0 \text{ g/10 min}$ 至 $20.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 及24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ ，其中該絞接組件具有大於4100個循環之平均絞鏈壽命。

## 【英文】

A hinged component comprising a polyethylene composition having a molecular weight distribution  $M_w/M_n$ , of from 2.0 to 7.0; a density of at least  $0.949 \text{ g/cm}^3$ ; a melt index,  $I_2$  of from greater than  $10.0 \text{ g/10min}$  to  $20.0 \text{ g/10min}$ , a Z-average molecular weight  $M_z$ , of less than 300,000; and a melt flow ratio  $I_{21}/I_2$ , of from 24 to 38; where the hinged component has an average hinge life of more than 4100 cycles.

## 【指定代表圖】

圖3

## 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種包含聚乙烯組合物之絞接組件，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約10 wt%至約70 wt%之第一乙烯共聚物，其具有0.1 g/10 min至10 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $0.930\text{ g/cm}^3$ 至 $0.960\text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(2) 約90 wt%至約30 wt%之第二乙烯共聚物，其具有50 g/10 min至10,000 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.966\text{ g/cm}^3$ 之密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.037\text{ g/cm}^3$ ；該第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與該第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比(SCB1/SCB2)大於1.0；且其中該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949\text{ g/cm}^3$ 之密度、大於10.0 g/10 min至20.0 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 及24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

### 【第2項】

如請求項1之絞接組件，其中該絞接組件具有大於4200個循環之平均絞鏈壽命。

### 【第3項】

如請求項1之絞接組件，其中該絞接組件具有至少4800個循環之平均絞鏈壽命。

### 【第4項】

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有小於250,000之Z平均分子量 $M_z$ 。

**【第5項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有小於1.40之應力指數。

**【第6項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物及該第二乙烯共聚物係藉由使乙烯及 $\alpha$ 烯烴在單一位點催化劑存在下聚合而製得。

**【第7項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.030 \text{ g/cm}^3$ 。

**【第8項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物具有 $0.1 \text{ g/10 min}$ 至 $3.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

**【第9項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第二乙烯共聚物具有 $100 \text{ g/10 min}$ 至 $5000 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

**【第10項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有 $10.5 \text{ g/10 min}$ 至 $18.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 。

**【第11項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有如藉由凝膠滲透層析法所測定之雙峰分子量分佈。

**【第12項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有2.5至4.5之分子量分佈 $M_w/M_n$ 。

**【第13項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物具有 $0.936 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.952 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

**【第14項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有 $0.950 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

**【第15項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物不具有長鏈分支。

**【第16項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物及該第二乙烯共聚物具有小於2.5之 $M_w/M_n$ 。

**【第17項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有大於約65 wt%之組合物分佈寬度指數(CDBI(50))。

**【第18項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物及該第二乙烯共聚物各自具有大於約65 wt%之組合物分佈寬度指數(CDBI(50))。

**【第19項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物包含：

約25 wt%至約60 wt%之該第一乙烯共聚物；及

約75 wt%至約40 wt%之該第二乙烯共聚物。

**【第20項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物具有如藉由<sup>13</sup>C NMR所測定之小於約0.5莫耳%之共聚單體含量。

**【第21項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物進一步包含成核劑或成核劑之組合。

**【第22項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第一乙烯共聚物及該第二乙烯共聚物為乙烯與1-辛烯之共聚物。

**【第23項】**

如請求項1之絞接組件，其中該絞接組件係藉由壓縮模製或注射模製製得。

**【第24項】**

如請求項1之絞接組件，其中該絞接組件為閉合件。

**【第25項】**

如請求項1之絞接組件，其中該聚乙烯組合物係藉由在至少兩個聚合反應器中在溶液聚合條件下使乙烯及 $\alpha$ -烯烴與單一位點聚合催化劑接觸來製備。

**【第26項】**

如請求項1之絞接組件，其中該第二乙烯共聚物具有小於0.965 g/cm<sup>3</sup>之密度。

**【第27項】**

一種用於製備絞接組件之方法，其中該方法包含至少一個壓縮模製或注射模製步驟，且其中該絞接組件包含聚乙烯組合物，該聚乙烯組合物包含：

(1) 約10 wt%至約70 wt%之第一乙烯共聚物，其具有0.1 g/10 min至10 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 至 $0.960 \text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(2) 約90 wt%至約30 wt%之第二乙烯共聚物，其具有50 g/10 min至10,000 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於3.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 及高於該第一乙烯共聚物之密度但小於 $0.966 \text{ g/cm}^3$ 之密度；

其中該第二乙烯共聚物之密度高於該第一乙烯共聚物之密度不到 $0.037 \text{ g/cm}^3$ ；該第一乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB1)與該第二乙烯共聚物中每千個碳原子之短鏈分支數目(SCB2)之比(SCB1/SCB2)大於1.0；且其中該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於10.0 g/10 min至20.0 g/10 min之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 、24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ 。

#### 【第28項】

如請求項27之方法，其中該絞接組件具有大於4200個循環之平均絞鏈壽命。



申請日:

IPC分類:

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

包含聚乙烯組合物之絞接組件

## 【英文發明名稱】

HINGED COMPONENT COMPRISING POLYETHYLENE

## COMPOSITION

## 【中文】

本發明係關於一種包含聚乙烯組合物之絞接組件，該聚乙烯組合物具有2.0至7.0之分子量分佈 $M_w/M_n$ 、至少 $0.949 \text{ g/cm}^3$ 之密度、大於 $10.0 \text{ g/10 min}$ 至 $20.0 \text{ g/10 min}$ 之熔融指數 $I_2$ 、小於300,000之Z平均分子量 $M_z$ 及24至38之熔體流動比 $I_{21}/I_2$ ，其中該絞接組件具有大於4100個循環之平均絞鏈壽命。

## 【英文】

A hinged component comprising a polyethylene composition having a molecular weight distribution  $M_w/M_n$ , of from 2.0 to 7.0; a density of at least  $0.949 \text{ g/cm}^3$ ; a melt index,  $I_2$  of from greater than  $10.0 \text{ g/10min}$  to  $20.0 \text{ g/10min}$ , a Z-average molecular weight  $M_z$ , of less than 300,000; and a melt flow ratio  $I_{21}/I_2$ , of from 24 to 38; where the hinged component has an average hinge life of more than 4100 cycles.

## 【指定代表圖】

圖3

## 【代表圖之符號簡單說明】

無