



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201630943 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

- (21) 申請案號：104134435 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 20 日
- (51) Int. Cl. : C08F2/04 (2006.01) C08F4/16 (2006.01)
C08F4/6592 (2006.01) C08F10/02 (2006.01)
- (30) 優先權：2014/10/21 加拿大 2,868,640
- (71) 申請人：努發化工（國際）公司（瑞士）NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S. A.
(CH)
瑞士
- (72) 發明人：席伯田 發斯爾 SIBTAIN, FAZLE (CA)；達賓 克里斯多福 約翰 布魯克
DOBBIN, CHRISTOPHER JOHN BROOKE (CA)；哈特冷 達諾德 蓋瑞
HARTLEN, DONALD GARY (CA)；泰勒 肯尼斯 愛德華 TAYLOR, KENNETH
EDWARD (CA)；卡克達曼 哈密德瑞莎 KHAKDAMAN, HAMIDREZA (CA)
- (74) 代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：59 項 圖式數：3 共 114 頁

(54) 名稱

溶液聚合法

SOLUTION POLYMERIZATION PROCESS

(57) 摘要

本發明係關於一種提高生產速率的連續溶液聚合法。將製程溶劑、乙烯、視情況存在之共聚單體、視情況存在之氫氣及單點催化劑調配物注入第一反應器中，形成第一乙烯互聚物。將製程溶劑、乙烯、視情況存在之共聚單體、視情況存在之氫氣及非均相催化劑調配物注入第二反應器中，形成第二乙烯互聚物。第一及第二反應器可組態成串聯或並聯操作模式。視情況，在視情況存在之第三反應器中形成第三乙烯互聚物，其中可使用視情況存在之非均相催化劑調配物。

This disclosure relates to a continuous solution polymerization process wherein production rate is increased. Process solvent, ethylene, optional comonomers, optional hydrogen and a single site catalyst formulation are injected into a first reactor forming a first ethylene interpolymer. Process solvent, ethylene, optional comonomers, optional hydrogen and a heterogeneous catalyst formulation are injected into a second reactor forming a second ethylene interpolymer. The first and second reactors may be configured in series or parallel modes of operation. Optionally, a third ethylene interpolymer is formed in an optional third reactor, wherein an optional heterogeneous catalyst formulation may be employed.

指定代表圖：

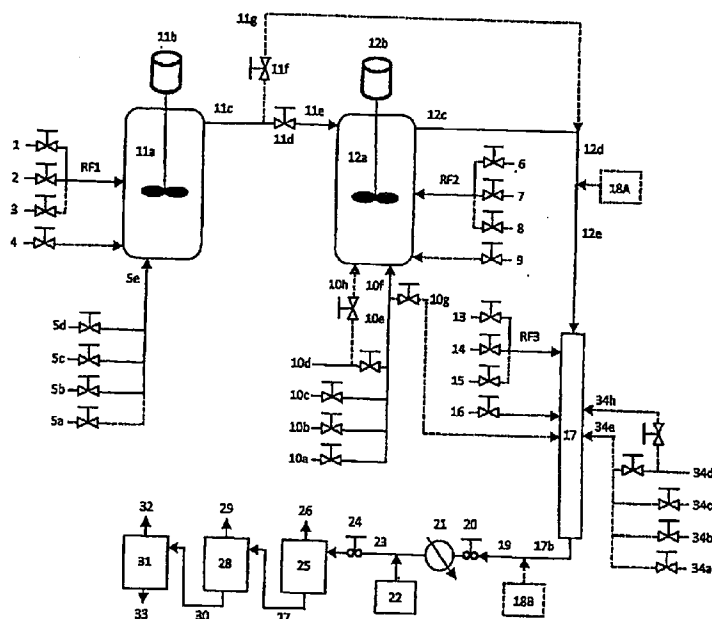


圖 1

符號簡單說明：

- 1 . . . 製程溶劑/物流
- 2 . . . 乙烯/物流
- 3 . . . 視情況存在之 α -烯烴/物流
- 4 . . . 物流
- 5a . . . 單點催化劑組分流/物流
- 5b . . . 單點催化劑組分流/物流
- 5c . . . 單點催化劑組分流/物流
- 5d . . . 單點催化劑組分流/物流
- 5e . . . 單點催化劑組分流/物流
- 6 . . . 製程溶劑/物流
- 7 . . . 乙烯/物流
- 8 . . . 視情況存在之 α -烯烴/物流
- 9 . . . 物流
- 10a . . . 物流
- 10b . . . 物流
- 10c . . . 物流
- 10d . . . 物流
- 10e . . . 物流
- 10f . . . 物流
- 10g . . . 物流
- 10h . . . 物流
- 11a . . . 反應器
- 11b . . . 攪拌組套件
- 11c . . . 物流
- 11d . . . 流量控制器
- 11e . . . 物流
- 11f . . . 流量控制器
- 11g . . . 物流

- 12a . . . 反應器
- 12b . . . 組合件
- 12c . . . 物流
- 12d . . . 物流
- 12e . . . 物流
- 13 . . . 製程溶劑/物流
- 14 . . . 乙烯/物流
- 15 . . . 視情況存在之 α -烯烴/物流
- 16 . . . 氫氣/物流
- 17 . . . 反應器
- 17b . . . 第三出口流
- 18A . . . 催化劑去活化劑槽
- 18B . . . 催化劑去活化劑槽
- 19 . . . 物流
- 20 . . . 減壓裝置
- 21 . . . 熱交換器
- 22 . . . 鈍化劑槽
- 23 . . . 鈍化溶液
- 24 . . . 減壓裝置
- 25 . . . 第一氣/液分離器
- 26 . . . 第一氣態頂部流/物流
- 27 . . . 第一底部流
- 28 . . . 第二 V/L 分離器
- 29 . . . 第二氣態頂部流/物流
- 30 . . . 第二底部流
- 31 . . . 第三 V/L 分離器
- 32 . . . 第三氣態頂部流/物流
- 33 . . . 產物流

34a . . . 物流

34b . . . 物流

34c . . . 物流

34d . . . 物流

34e . . . 物流

34h . . . 物流

RF1 . . . 反應器饋
料流

RF2 . . . 反應器饋
料流

RF3 . . . 反應器饋
料流

發明摘要

※ 申請案號：104134435

※ 申請日：104.10.20

※IPC 分類：C08F2/04(2006.01)

C08F4/16(2006.01)

C08F4/6592(2006.01)

C08F10/02(2006.01)

【發明名稱】

溶液聚合法

SOLUTION POLYMERIZATION PROCESS

【中文】

● 本發明係關於一種提高生產速率的連續溶液聚合法。將製程溶劑、乙烯、視情況存在之共聚單體、視情況存在之氫氣及單點催化劑調配物注入第一反應器中，形成第一乙烯互聚物。將製程溶劑、乙烯、視情況存在之共聚單體、視情況存在之氫氣及非均相催化劑調配物注入第二反應器中，形成第二乙烯互聚物。第一及第二反應器可組態成串聯或並聯操作模式。視情況，在視情況存在之第三反應器中形成第三乙烯互聚物，其中可使用視情況存在之非均相催化劑調配物。

【英文】

● This disclosure relates to a continuous solution polymerization process wherein production rate is increased. Process solvent, ethylene, optional comonomers, optional hydrogen and a single site catalyst formulation are injected into a first reactor forming a first ethylene interpolymer. Process solvent, ethylene, optional comonomers, optional hydrogen and a heterogeneous catalyst formulation are injected into a second reactor forming a second ethylene interpolymer. The first and second reactors may be configured in series or parallel modes of operation. Optionally, a third ethylene interpolymer is formed in an optional third reactor, wherein an optional heterogeneous catalyst formulation may be employed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|-----|------------------------|
| 1 | 製程溶劑/物流 |
| 2 | 乙烯/物流 |
| 3 | 視情況存在之 α -烯烴/物流 |
| 4 | 物流 |
| 5a | 單點催化劑組分流/物流 |
| 5b | 單點催化劑組分流/物流 |
| 5c | 單點催化劑組分流/物流 |
| 5d | 單點催化劑組分流/物流 |
| 5e | 單點催化劑組分流/物流 |
| 6 | 製程溶劑/物流 |
| 7 | 乙烯/物流 |
| 8 | 視情況存在之 α -烯烴/物流 |
| 9 | 物流 |
| 10a | 物流 |
| 10b | 物流 |
| 10c | 物流 |
| 10d | 物流 |
| 10e | 物流 |
| 10f | 物流 |
| 10g | 物流 |
| 10h | 物流 |
| 11a | 反應器 |
| 11b | 攪拌組合作件 |

11c	物流
11d	流量控制器
11e	物流
11f	流量控制器
11g	物流
12a	反應器
12b	組套件
12c	物流
12d	物流
12e	物流
13	製程溶劑/物流
14	乙烯/物流
15	視情況存在之 α -烯烴/物流
16	氫氣/物流
17	反應器
17b	第三出口流
18A	催化劑去活化劑槽
18B	催化劑去活化劑槽
19	物流
20	減壓裝置
21	熱交換器
22	鈍化劑槽
23	鈍化溶液
24	減壓裝置
25	第一氣/液分離器
26	第一氣態頂部流/物流

27	第一底部流
28	第二V/L分離器
29	第二氣態頂部流/物流
30	第二底部流
31	第三V/L分離器
32	第三氣態頂部流/物流
33	產物流
34a	物流
34b	物流
34c	物流
34d	物流
34e	物流
34h	物流
RF1	反應器饋料流
RF2	反應器饋料流
RF3	反應器饋料流

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

溶液聚合法

SOLUTION POLYMERIZATION PROCESS

【技術領域】

本發明揭示一種聚合方法，其使用至少兩個反應器、至少一種單點催化劑調配物及至少一種非均相催化劑調配物。使用此方法生產適用於製品的聚合物產品。

【先前技術】

溶液聚合法典型地在高於乙烯均聚物或共聚物產物之熔點的溫度下進行。在典型的溶液聚合法中，催化劑組分、溶劑、單體及氫氣在壓力下饋送至一或多個反應器。

對於乙烯聚合或乙烯共聚而言，反應器溫度可在約80°C至約300°C範圍內，而壓力通常在約3 MPag至約45 MPag範圍內。所生產的乙烯均聚物或共聚物在反應器條件下保持溶解於溶劑中。溶劑在反應器中的滯留時間相對較短，例如約1秒至約20分鐘。溶液法可在允許生產廣泛多種乙烯聚合物之廣泛範圍之製程條件下操作。反應之後，藉由添加催化劑去活化劑來淬滅聚合反應以防止進一步聚合，且藉由添加除酸劑鈍化。鈍化後，將聚合物溶液傳送至聚合物回收操作，在聚合物回收操作中將乙烯均聚物或共聚物與製程溶劑、未反應之殘餘乙烯及視情況存在之未反應 α -烯烴分離。

需要改善連續溶液聚合法，例如以提高生產速率(每小時所生產的乙烯均聚物或共聚物公斤數)，及藉由降低所耗能量及溫室氣體排放的量改善能量效率。

【發明內容】

在連續溶液聚合法的一個實施例中，第一及第二反應器以串聯模式操作(亦即來自第一反應器的排出物流入第二反應器)，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一非均相催化劑調配物，且視情況而定，在視情況存在之第三反應器中使用第二非均相催化劑調配物。連續溶液聚合法之此實施例包含：i)將乙烯、製程溶劑、調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第一反應器中，以產生含有第一乙烯互聚物於製程溶劑中的第一出口流；ii)將第一出口流傳遞至第二反應器中且將乙烯、製程溶劑、第一非均相催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第二反應器中，以產生含有第二乙烯互聚物及第一乙烯互聚物於製程溶劑中的第二出口流；iii)將第二出口流傳遞至第三反應器中且視情況將乙烯、製程溶劑、一或多種 α -烯烴、氫氣及第二非均相催化劑調配物注入第三反應器中，以產生含有視情況存在之第三乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及第一乙烯互聚物於製程溶劑中的第三出口流；iv)對第三出口流進行相分離，以回收包含第一乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及視情況存在之第三乙烯互聚物的乙烯互聚物產物。連續溶液法的生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9% (以每小時所生產的乙烯互聚物產物公斤數度量)，其中第一非均相催化劑調配物及視情況存在之第二非均相催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以串聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物(first in-line Ziegler-Natta catalyst formulation)，且視情況存在之第三反應器中使用視情況存在之第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物。連續溶液法之此實施例的生

產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及視情況存在之第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。第一及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係以線上方法形成，該方法包含：i)藉由合併物流S1與物流S2而在第一非均相催化劑組合件中形成第一產物混合物且允許第一產物混合物平衡HUT-1秒；其中物流S1包含存在於製程溶劑中的鎂化合物及鋁化烷且物流S2包含存在於製程溶劑中的氯化物化合物；ii)藉由合併第一產物混合物與物流S3而在第一非均相催化劑組合件中形成第二產物混合物且允許第二產物混合物平衡HUT-2秒；其中物流S3包含存在於製程溶劑中的金屬化合物；iii)藉由合併第二產物混合物與物流S4且允許第一及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物平衡HUT-3秒、隨後注入第二反應器中且視情況注入第三反應器中而在第一非均相催化劑組合件中形成第一及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物，其中物流S4包含存在於製程溶劑中的烷基鋁共催化劑；iv)視情況省略步驟iii)且在第二反應器內且視情況在第三反應器內形成第一及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物；其中，第二產物混合物再平衡HUT-3秒且注入第二反應器中且視情況注入第三反應器中，且獨立地將物流S4注入第二反應器中且視情況注入第三反應器中。視情況，可在第二非均相催化劑組合件中形成第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物；亦即步驟i)至iii)及視情況存在之步驟iv)係在第二非均相催化劑組合件中進行且將第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入第三反應器中。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以串聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一批齊格勒-納塔催化劑調配物，且視情況存在之第三反應器中視情況使用第二批齊格勒-納塔催化劑調配物。利用分批法合成第

一批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況合成第二批齊格勒-納塔催化劑調配物，該方法包含：i)藉由合併物流S5與物流S4來形成第一批齊格勒-納塔催化劑調配物且將第一批齊格勒-納塔催化劑調配物注入第二反應器中，其中物流S4包含存在於製程溶劑中的烷基鋁共催化劑且物流S5包含存在於製程溶劑中的第一批齊格勒-納塔原催化劑 (procatalyst)；ii)視情況藉由合併物流S6與物流S4來形成第二批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況將第二批齊格勒-納塔催化劑調配物注入第三反應器中，其中物流S6包含第二批齊格勒-納塔原催化劑；iii)視情況省略步驟i)及ii)且在反應器內形成第一批齊格勒-納塔催化劑調配物及視情況存在之第二批齊格勒-納塔催化劑調配物，其中將物流S5注入第二反應器中且視情況將物流S6注入第三反應器中且獨立地將物流S4注入第二反應器中且視情況注入第三反應器中；iv)視情況藉由合併物流S5與物流S4來形成該第二批齊格勒-納塔催化劑調配物，且視情況將該第二批齊格勒-納塔催化劑調配物注入該第三反應器中；或藉由獨立地將物流S5及物流S4注入該第三反應器中而在該第三反應器內形成該第二批齊格勒-納塔催化劑調配物。在此實施例中，連續溶液法的生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一批齊格勒-納塔催化劑調配物及視情況存在之第二批齊格勒-納塔催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以串聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一非均相催化劑調配物，且視情況存在之第三反應器中視情況使用第二非均相催化劑調配物且催化劑經去活化。催化劑去活化係以包含以下的方法完成：a)視情況在第二反應器下游添加催化劑去活化劑A至第二出口流中，形成去活化的溶液A；b)在第三反應器下游添加催化劑去活化劑B至第三出口流中，形成去活化的溶液B，其限制

條件為若在步驟 a) 中添加催化劑去活化劑 A，則省略步驟 b)，及； c) 對去活化的溶液 A 或 B 進行相分離以回收乙烯互聚物產物；其中生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約 9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之第二非均相催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的再另一個實施例中，第一及第二反應器係以並聯模式操作，亦即第一出口流(離開第一反應器)繞過第二反應器且第一出口流在第二反應器下游與第二出口流(離開第二反應器)合併。連續溶液聚合法之此實施例包含：i) 將乙烯、製程溶劑、單點催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第一反應器中，以產生含有第一乙烯互聚物於製程溶劑中的第一出口流；ii) 將乙烯、製程溶劑、第一非均相催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第二反應器中，以產生含有第二乙烯互聚物於製程溶劑中的第二出口流；iii) 合併第一與第二出口流以形成第三出口流；iv) 將第三出口流傳送至第三反應器中且視情況將乙烯、製程溶劑、一或多種 α -烯烴、氫氣及第二非均相催化劑調配物注入第三反應器中，以產生含有視情況存在之第三乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第四出口流；v) 對第四出口流進行相分離以回收包含第一乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及視情況存在之第三乙烯互聚物的乙烯互聚物產物；其中生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約 9%，其中第一非均相催化劑調配物及視情況存在之第二非均相催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以並聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物，且第三反應器中視情況使

用視情況存在之第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物。可在第一非均相催化劑組合件內分別形成第一及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物且注入第二反應器中且視情況注入第三反應器中；或者，視情況可在第二非均相催化劑組合件內形成第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況注入第三反應器中。在此等實施例中，連續溶液法之生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及視情況存在之第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以並聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況存在之第三反應器中視情況使用第二批齊格勒-納塔催化劑調配物。在此實施例中，連續溶液法的生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一批齊格勒-納塔催化劑調配物及視情況存在之第二批齊格勒-納塔催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的另一個實施例中，第一及第二反應器係以並聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一非均相催化劑調配物，且視情況存在之第三反應器中視情況使用第二非均相催化劑調配物且催化劑經去活化。催化劑去活化係以包含以下之方法完成：a)視情況在第二反應器下游中添加催化劑去活化劑A至第三出口流中，形成去活化的溶液A；b)在第三反應器下游添加催化劑去活化劑B至第四出口流中，形成去活化的溶液B，其限制條件為若在步驟a)中添加催化劑去活化劑A，則省略步驟b)，及；c)對去活化的溶液A或B進行相分離以回收乙烯互聚物產物；其中生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一非均相催化劑調配物及視情況存在之第二非均相催化劑調配物係經單點催化

劑調配物置換。

在連續溶液聚合法的再另一個實施例中，第一及第二反應器係以並聯或串聯模式操作，第一反應器中使用均相催化劑調配物，第二反應器中使用第一非均相催化劑調配物，且視情況存在之第三反應器中視情況使用第二非均相催化劑調配物且去活化的溶液A或B經鈍化。鈍化方法包含：a)添加鈍化劑至去活化的溶液A或B中，形成鈍化溶液，及；b)對鈍化溶液進行相分離以回收乙烯互聚物產物；其中，生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中第一非均相催化劑調配物及視情況存在之第二非均相催化劑調配物係經單點催化劑調配物置換。

在一些實施例中，使乙烯互聚物產物生產速率提高至少約9%的方式包括適當選擇催化劑調配物。特定言之，若單點催化劑調配物之一經非均相催化劑調配物置換，則相對於使用一或多種單點催化劑調配物的多反應器連續溶液聚合法，乙烯互聚物產物的生產速率可提高至少9%。在此實施例中，使用連續溶液聚合法生產乙烯互聚物產物，包含：(i)約15 wt%至約60 wt%的第一乙烯互聚物，其具有約0.01公克/10分鐘至約200公克/10分鐘的熔融指數及約0.855 g/cm³至約0.975 g/cm³的密度；(ii)約30 wt%至約85 wt%的第二乙烯互聚物，其具有約0.3公克/10分鐘至約1000公克/10分鐘的熔融指數及約0.89 g/cm³至約0.975 g/cm³的密度；(iii)視情況存在之約0 wt%至約30 wt%的第三乙烯互聚物，其具有約0.5公克/10分鐘至約2000公克/10分鐘的熔融指數及約0.89 g/cm³至約0.975 g/cm³的密度，及；(iv)使乙烯互聚物產物之生產速率提高至少約9%的方式；且乙烯互聚物產物的特徵為具有約0.3公克/10分鐘至約500公克/10分鐘的熔融指數、約0.869 g/cm³至約0.975 g/cm³的密度、約2至約25的M_w/M_n及約20%至約97%的CDBI₅₀。

本發明的其他實施例提供可轉化成薄膜的乙烯互聚物產物，其中相對於由比較乙烯互聚物形成的比較薄膜，所製成薄膜具有以下特性中之至少一或多者的改善：可加工性、45°光澤度、混濁度、落鏢衝擊、縱向抗撕裂度、橫向抗撕裂度、縱向正割模數(1%及/或2%)、橫向正割模數(1%及/或2%)、縱向抗刺孔撕裂擴散性及橫向抗刺孔撕裂擴散性。

【圖式簡單說明】

以下圖式係為了說明本發明之所選實施例之目的而呈現；應瞭解，本發明中的實施例不限於所示容器的確切排列或數目。

圖1說明連續溶液聚合法，其中使用線上非均相催化劑調配物且乙烯互聚物產物的生產速率相對於方法A而言得到提高。

圖2說明連續溶液聚合法，其中使用一批非均相催化劑調配物且乙烯互聚物產物的生產速率相對於方法A而言得到提高。

圖3說明方法A，一種使用單點催化劑調配物的比較性連續溶液聚合法。

【實施方式】

術語定義

除實例或其中另有說明之外，說明書及申請專利範圍中所用之提及成分之量、擠出條件等的所有數字或表述應理解為在所有情形下由術語「約」修飾。因此，除非有限反說明，否則以下說明書及所附申請專利範圍中所述之數值參數為近似值，其可根據各種實施例欲獲得之所要特性而改變。至少，且不試圖將均等論 (doctrine of equivalents) 之應用限於申請專利範圍之範疇，各數值參數至少應根據所報導之有效數位之個數且藉由應用一般捨入技術來解釋。特定實例中所述之數值儘可能準確地報導。然而，任何數值均內在地含有某些誤差，此等誤差必然由其相應測試量測值中所發現之標準差產生。

應瞭解本文所述之任何數值範圍意欲包括其中包含之所有子範圍。舉例而言，範圍「1至10」意欲包括所述最小值1與所述最大值10之間的所有子範圍且包括所述最小值1與所述最大值10；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。由於所揭示之數值範圍為連續的，因此其包括最小值與最大值之間的每個值。除非另有說明，否則本申請案中所說明的各種數值範圍為近似值。

本文所表述的所有組成範圍在實務上總計限於100%且不超過100%（體積百分比或重量百分比）。在組合物中可存在多種組分的情況下，各組分之最大量的總和可超過100%，顯然且如熟習此項技術者容易瞭解，各組分的實際用量符合100%最大值。

為了更全面地理解本發明，定義以下術語且應結合附圖及通篇中之各種實施例之描述來使用。

如本文所使用，術語「單體」係指可發生化學反應且與自身或其他單體發生化學鍵結而形成聚合物的小分子。

如本文所使用，術語「 α -烯烴」用於描述具有直鏈烯鏈的單體，其含有3至20個碳原子，在鏈的一端具有雙鍵；等效術語為「直鏈 α -烯烴」。

如本文所使用，術語「乙烯聚合物」係指由乙烯單體及視情況存在之一或多種其他單體生產的大分子；不論使用特定催化劑或特定方法製備乙烯聚合物。在聚乙烯技術中，一或多種其他單體稱為「共聚單體」且通常包括 α -烯烴。術語「均聚物」係指含有僅一種單體類型的聚合物。常見乙烯聚合物包括高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、線形低密度聚乙烯(LLDPE)、極低密度聚乙烯(VLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、塑性體及彈性體。術語乙烯聚合物亦包括高壓聚合法所生產的聚合物；非限制性實例包括低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯丙烯酸烷酯共聚

物、乙烯丙烯酸共聚物及乙烯丙烯酸之金屬鹽(通常稱為離聚物)。術語乙烯聚合物亦包括嵌段共聚物，其可包括2至4種共聚單體。術語乙烯聚合物亦包括上述乙烯聚合物之組合，或摻合物。

術語「乙烯互聚物」係指「乙烯聚合物」群組內的聚合物亞群，其不包括高壓聚合法所生產的聚合物；高壓法所生產之聚合物的非限制性實例包括LDPE及EVA(後者為乙烯與乙酸乙烯酯之共聚物)。

術語「非均相乙烯互聚物」係指乙烯互聚物群組內的聚合物亞群，其係使用非均相催化劑調配物生產；其非限制性實例包括齊格勒-納塔或鉻催化劑。

術語「均相乙烯互聚物」係指乙烯互聚物群組內的聚合物亞群，其係使用茂金屬或單點催化劑生產。典型地，均相乙烯互聚物具有較窄的分子量分佈，例如根據凝膠滲透層析法(GPC)， M_w/M_n 值小於2.8； M_w 及 M_n 分別指重量平均分子量及數目平均分子量。相比之下，非均相乙烯互聚物的 M_w/M_n 典型地大於均相乙烯互聚物的 M_w/M_n 。一般而言，均相乙烯互聚物亦具有較窄的共聚單體分佈，亦即分子量分佈內的各大分子具有類似的共聚單體含量。組成分佈廣度指數「composition distribution breadth index, CDBI」常常用於量化共聚單體在乙烯互聚物內分佈的程度，以及區分使用不同催化劑或方法所生產的乙烯互聚物。「CDBI₅₀」定義為組成在中值共聚單體組成之50%內的乙烯互聚物百分比；此定義與頒予Exxon Chemical Patents Inc.之美國專利5,206,075中所述一致。乙烯互聚物的CDBI₅₀可根據升溫溶離分級(Temperature Rising Elution Fractionation, TREF)曲線計算；TREF方法描述於Wild等人, J. Polym. Sci., 部分B, Polym. Phys., 第20(3)卷, 第441-455頁中。典型地，均相乙烯互聚物的CDBI₅₀大於約70%。相比之下，含 α -烯烴非均相乙烯互聚物的CDBI₅₀通常低於均

相乙烯互聚物的CDBI₅₀。

熟習此項技術者熟知，均相乙烯互聚物常常進一步再分成「線性均相乙烯互聚物」及「實質上線性均相乙烯互聚物」。此兩個亞群在長鏈分支鏈的含量上不同：更特定言之，線性均相乙烯互聚物具有小於每1000個碳原子約0.01個長鏈分支鏈；而實質上線性乙烯互聚物具有大於每1000個碳原子約0.01至約3.0個長鏈分支鏈。長鏈分支鏈具有大分子性質，亦即在長度上與長鏈分支鏈所連接之大分子類似。此後，在本發明中，術語「均相乙烯互聚物」係指線性均相乙烯互聚物與實質上線性均相乙烯互聚物。

本文中，術語「聚烯烴」包括乙烯聚合物及丙烯聚合物；丙烯聚合物之非限制性實例包括等規、間規及無規丙烯均聚物、含有至少一種共聚單體的無規丙烯共聚物及抗衝擊型聚丙烯共聚物或異相聚丙烯共聚物。

術語「熱塑性」係指加熱時變成液體、在壓力下流動且冷卻時固化的聚合物。熱塑性聚合物包括乙烯聚合物以及塑膠行業中所用的其他聚合物；薄膜應用中常用之其他聚合物的非限制性實例包括阻隔型樹脂(EVOH)、黏合型樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醯胺及其類似物。

如本文所用，術語「單層薄膜」係指含有一或多種熱塑物之單層的薄膜。

如本文所用，術語「烴基(hydrocarbyl)」、「烴基(hydrocarbyl radical)」或「烴基(hydrocarbyl group)」係指包含氫及碳、缺乏一個氫的直鏈或環狀脂族、烯烴、炔烴及芳基(芳族)基團。

如本文所用，「烷基」包括缺乏一個氫基的直鏈、分支鏈及環狀石蠟基團；非限制性實例包括甲基(-CH₃)及乙基(-CH₂CH₃)。術語「烯基」係指含有至少一個碳-碳雙鍵、缺乏一個氫基的直鏈、分支

鏈及環狀烴。

如本文所使用，術語「芳基」包括苯基、萘基、吡啶基及分子具有芳族環結構的其他基團；非限制性實例包括伸萘基、菲及蔥。

「芳基烷基」為側接有芳基的烷基；非限制性實例包括苯甲基、苯乙基及甲苯基甲基；「烷基芳基」為側接有一或多個烷基的芳基；非限制性實例包括甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基及異丙苯基。

如本文所用，片語「雜原子」包括除碳及氫之外的可結合至碳的任何原子。「含雜原子基團」為含有雜原子且可含有一或多個相同或不同雜原子的烴基。在一個實施例中，含雜原子基團為含有1至3個選自由以下組成之群之原子的烴基：硼、鋁、矽、鍺、氮、磷、氧及硫。含雜原子基團之非限制性實例包括亞胺、胺、氧化物、膦、醚、酮、噁唑啉雜環、噁唑啉、硫醚及其類似物。術語「雜環」係指碳主鏈包含1至3個選自由以下組成之群之原子的環系：硼、鋁、矽、鍺、氮、磷、氧及硫。

如本文所用，術語「未經取代」意謂氫基結合至繼術語未經取代之後的分子基團。術語「經取代」意謂此術語後之基團具有一或多個部分，該等部分已在該基團內之任何位置置換一或多個氫基；該等部分之非限制性實例包括鹵素基團(F、Cl、Br)、羥基、羰基、羧基、胺基、膦基、烷氧基、苯基、萘基、C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基及其組合。經取代之烷基及芳基之非限制性實例包括：醯基、烷基胺基、烷氧基、芳氧基、烷基硫基、二烷基胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基及二烷基胺甲醯基、醯氧基、醯胺基、芳基胺基及其組合。

本文中，術語「R1」及其上標形式「R¹」係指連續溶液聚合法中的第一反應器；應理解R1明顯不同於符號R¹；後者用於化學式中，例如表示烴基。類似地，術語「R2」及其上標形式「R²」係指第二反

應器，且術語「R3」及其上標形式「R³」係指第三反應器。

如本文所使用，術語「寡聚物」係指低分子量的乙烯聚合物，例如重量平均分子量(Mw)為約2000至3000道爾頓(daltons)的乙烯聚合物。寡聚物的其他常用術語包括「蠟」或「滑脂」。如本文所使用，術語「輕端雜質」係指沸點相對較低的化合物，其可存在於連續溶液聚合法內的各種容器及製程流中；非限制性實例包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、氮氣、CO₂、氯乙烷、HCl等。

詳細說明

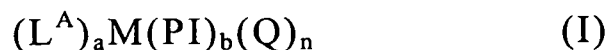
催化劑

使烯烴高效聚合的有機金屬催化劑調配物在此項技術中已熟知。在本文所揭示之實施例中，將至少兩種催化劑調配物用於連續溶液聚合法中。催化劑調配物之一包含生產第一均相乙烯互聚物的至少一種單點催化劑調配物。其他催化劑調配物包含生產第二非均相乙烯互聚物的至少一種非均相催化劑調配物。視情況可使用用於生產第二乙烯互聚物的非均相催化劑調配物生產第三乙烯互聚物，或可使用不同的非均相催化劑調配物生產第三乙烯互聚物。在連續溶液法中，至少一種均相乙烯互聚物與至少一種非均相乙烯互聚物進行溶液摻混且生產乙烯互聚物產物。

單點催化劑調配物

組成單點催化劑調配物的催化劑組分不受特定限制，亦即可使用廣泛多種催化劑組分。單點催化劑調配物之一個非限制性實施例包含以下三或四種組分：龐大的配位體-金屬錯合物；鋁氧烷共催化劑；離子活化劑及視情況存在之位阻苯酚。在本發明中，例如在表1A至4C中，術語「組分(i)」係指龐大的配位體-金屬錯合物，術語「組分(ii)」係指鋁氧烷共催化劑，術語「組分(iii)」係指離子活化劑，且術語「組分(iv)」係指視情況存在之位阻苯酚。

組分(i)之非限制性實例由式(I)表示：



其中(L^A)表示龐大配位體；M表示金屬原子；PI表示膦亞胺配位體；Q表示離去基；a為0或1；b為1或2；(a+b)=2；n為1或2，且(a+b+n)之總和等於金屬M之價數。

式(I)中之龐大配位體L^A之非限制性實例包括未經取代或經取代之環戊二烯基配位體或環戊二烯基型配位體、經雜原子取代及/或含有雜原子的環戊二烯基型配位體。其他非限制性實例包括環戊并菲基配位體、未經取代或經取代之茛基配位體、苯并茛基配位體、未經取代或經取代之萘基配位體、八氫萘基配位體、環辛四烯二基配位體、環戊并環十二烯配位體、氮烯基配位體、萹配位體、并環戊二烯配位體、磷醯基配位體、膦亞胺、吡咯基配位體、吡啶基配位體、咪唑基配位體、硼雜苯配位體及其類似物，包括其氫化形式，例如四氫茛基配位體。在其他實施例中，L^A可為能夠η鍵結至金屬M的任何其他配位體結構，此類實施例包括η³鍵結至金屬M與η⁵鍵結至金屬M。在其他實施例中，L^A可包含一或多個雜原子，例如氮、矽、硼、鋅、硫及磷，其與碳原子組合而形成開放、非環狀或稠合的環，或環系統，例如雜環戊二烯基輔助配位體。L^A的其他非限制性實施例包括龐大醯胺、磷化物、醇鹽、芳基氧化物、醯亞胺、碳化物、硼化物、卟啉、酞菁、咕啉及其他聚氮雜巨環。

式(I)中之金屬M的非限制性實例包括第4族金屬、鈦、鋯及鉛。

膦亞胺配位體PI藉由式(II)定義：



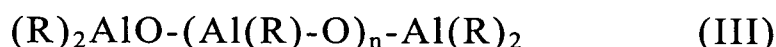
其中R^P基團獨立地選自：氫原子；鹵素原子；未經取代或經一或多個鹵素原子取代的C₁₋₂₀烴基；C₁₋₈烷氧基；C₆₋₁₀芳基；C₆₋₁₀芳氧基；醯胺基；式-Si(R^S)₃之矽烷基，其中R^S基團獨立地選自氫原子、

C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基，或式 $-Ge(R^G)_3$ 之鍺烷基，其中 R^G 基團之定義如此段落中之 R^S 所定義。

離去基Q為可自式(I)中抽離的任何配位體，其形成能夠使一或多種烯烴聚合的催化劑物質。Q的等效術語為「可活化的配位體」，亦即等效於術語「離去基」。在一些實施例中，Q為具有鍵結至M之 σ 鍵的單陰離子性不穩定配位體。視金屬氧化態而定，n的值為1或2，使得式(I)表示龐大的中性配位體-金屬錯合物。Q配位體之非限制性實例包括氫原子、鹵素、 C_{1-20} 烴基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{5-10} 芳基氧化物；此等基團可為直鏈、分支鏈或環狀或進一步經鹵素原子、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基取代。Q配位體之其他非限制性實例包括弱鹼，諸如胺、膦、醚、羧酸酯、二烯、具有1至20個碳原子的烴基。在另一個實施例中，兩個Q配位體可形成稠合環或環系統的一部分。

單點催化劑調配物中之組分(i)的其他實施例包括上文式(I)中所述之龐大配位體-金屬複合物的結構、光學或對映異構性異構體(內消旋及外消旋異構體)及其混合物。

第二單點催化劑組分(組分(ii))為將組分(i)活化成陽離子錯合物的鋁氧烷共催化劑。「鋁氧烷(alumoxane)」的等效術語為「鋁氧烷(aluminoxane)」；雖然此共催化劑的確切結構未確定，但標的物專家通常同意其為含有通式(III)之重複單元的寡聚物質：



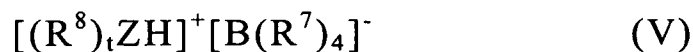
其中R基團可為相同或不同的含有1至20個碳原子之直鏈、分支鏈或環狀烴基且n為0至約50。鋁氧烷之非限制性實例為甲基鋁氧烷(或MAO)，其中式(III)中之各R基團為甲基。

單點催化劑調配物中之第三催化劑組分(iii)為離子活化劑。一般而言，離子活化劑包含陽離子及龐大陰離子；其中後者實質上為非配

位的。離子活化劑之非限制性實例為與鍵結至硼原子之四個配位體發生四配位的硼離子活化劑。硼離子活化劑之非限制性實例包括下文所示的以下式(IV)及(V)；



其中B表示硼原子， R^5 為芳族烴基(例如三苯基甲基陽離子)且各 R^7 獨立地選自苯基，該等苯基未經取代或經3至5個選自以下之取代基取代：氟原子、未經取代或經氟原子取代之 C_{1-4} 烷基或烷氧基；及式-Si(R^9)₃之矽烷基，其中各 R^9 獨立地選自氫原子及 C_{1-4} 烷基，及；式(V)化合物；



其中B為硼原子，H為氫原子，Z為氮或磷原子，t為2或3且 R^8 係選自 C_{1-8} 烷基、未經取代或經至多三個 C_{1-4} 烷基取代之苯基，或一個 R^8 與氮原子一起可形成苯銨基團且 R^7 如上文在式(IV)中所定義。

在式(IV)與(V)中， R^7 之非限制性實例為五氟苯基。一般而言，硼離子活化劑可描述為四(全氟苯基)硼之鹽；非限制性實例包括具有苯銨及三苯甲基(或三苯甲鎗)之四(全氟苯基)硼之苯銨、碳鎗、氧鎗、磷及銻鹽。離子活化劑之其他非限制性實例包括：三乙銨四(苯基)硼、三丙銨四(苯基)硼、三(正丁基)銨四(苯基)硼、三甲銨四(對甲苯基)硼、三甲銨四(鄰甲苯基)硼、三丁銨四(五氟苯基)硼、三丙銨四(鄰,對位-二甲基苯基)硼、三丁銨四(間,間位-二甲基苯基)硼、三丁銨四(對三氟甲基苯基)硼、三丁銨四(五氟苯基)硼、三(正丁基)銨四(鄰甲苯基)硼、N,N-二甲基苯銨四(苯基)硼、N,N-二乙基苯銨四(苯基)硼、N,N-二乙基苯銨四(苯基)正丁基硼、N,N-2,4,6-五甲基苯銨四(苯基)硼、二-(異丙基)銨四(五氟苯基)硼、二環己基銨四(苯基)硼、三苯基鎗四(苯基)硼、三(甲基苯基)鎗四(苯基)硼、三(二甲基苯基)鎗四(苯基)硼、肆(五氟苯基)硼酸鎇(tropillium)、三苯甲鎗肆(五氟苯基)硼

酸鹽、苯(重氮)肆(五氟苯基)硼酸鹽、肆(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸鋅、三苯甲鎗肆(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸鹽、苯(重氮)肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸鹽、肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸鋅、苯(重氮)肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸鹽、肆(1,2,2-三氟乙炔基)硼酸鋅、三苯甲鎗肆(1,2,2-三氟乙炔基)硼酸鹽、苯(重氮)肆(1,2,2-三氟乙炔基)硼酸鹽、肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸鋅、三苯甲鎗肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸鹽，及苯(重氮)肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸鹽。可容易商購的離子活化劑包括N,N-二甲基苯鎗肆(五氟苯基)硼酸鹽及三苯甲鎗肆(五氟苯基)硼酸鹽。

單點催化劑調配物中視情況存在之第四催化劑組分為位阻苯酚：組分(iv)。位阻苯酚之非限制性實例包括丁基化酚類抗氧化劑、丁基化羥基甲苯、2,4-二-第三丁基-6-乙基苯酚、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)苯及3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸十八酯。

為了生產活性單點催化劑調配物，三或四種組分(i)至(iv)的量及莫耳比率如下文所述最佳化。

非均相催化劑調配物

熟習此項技術者已熟知多種非均相催化劑調配物，包括齊格勒-納塔及鉻催化劑調配物(作為非限制性實例)。

在本發明中，描述其中使用線上齊格勒-納塔催化劑調配物及分批齊格勒-納塔催化劑調配物的實施例。術語「線上齊格勒-納塔催化劑調配物」係指連續合成少量活性齊格勒-納塔催化劑且緊接著將此催化劑注入至少一個連續操作的反應器中，其中催化劑使乙烯及一或多種視情況存在之 α -烯烴發生聚合而形成乙烯互聚物。術語「分批齊格勒-納塔催化劑調配物」或「分批齊格勒-納塔原催化劑」係指在連續操作之溶液聚合法外部或與其分離之一或多個混合容器中合成量大得多的催化劑或原催化劑。製備之後，將分批齊格勒-納塔催化劑調

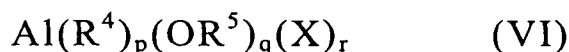
配物或分批齊格勒-納塔原催化劑轉移至催化劑儲槽中。術語「原催化劑」係指無活性的催化劑調配物(在乙烯聚合方面無活性)；藉由添加烷基鋁共催化劑而將原催化劑轉化成活性催化劑。需要時，將原催化劑自儲槽中抽吸至至少一個連續操作的反應器中，其中活性催化劑使乙烯及一或多種視情況存在之 α -烯烴發生聚合而形成乙烯互聚物。原催化劑可在反應器中或在反應器外部轉化成活性催化劑。

可使用廣泛多種化合物合成活性齊格勒-納塔催化劑調配物。下文描述可加以組合以生產活性齊格勒-納塔催化劑調配物的各種化合物。熟習此項技術者應理解，本發明中的實施例不限於所揭示的特定化合物。

活性齊格勒-納塔催化劑調配物可由以下形成：鎂化合物、氯化物化合物、金屬化合物、烷基鋁共催化劑及鋁化烷。在本發明中，例如在表1A至4C中，術語「組分(v)」相當於鎂化合物，術語「組分(vi)」相當於氯化物化合物，術語「組分(vii)」相當於金屬化合物，術語「組分(viii)」相當於烷基鋁共催化劑且術語「組分(ix)」相當於鋁化烷。如熟習此項技術者將瞭解，齊格勒-納塔催化劑調配物可含有其他組分；另一種組分的非限制性實例為電子供體，例如胺或醚。

活性線上齊格勒-納塔催化劑調配物的一個非限制性實例可如下製備。在第一步驟中，使鎂化合物(組分(v))溶液與氯化物化合物(組分(vi))溶液發生反應而形成懸浮於溶液中的氯化鎂載體。鎂化合物之非限制性實例包括 $Mg(R^1)_2$ ；其中 R^1 基團可為相同或不同的含有1至10個碳原子之直鏈、分支鏈或環狀烴基。氯化物化合物之非限制性實例包括 R^2Cl ；其中 R^2 表示氫原子，或含有1至10個碳原子的直鏈、分支鏈或環狀烴基。在第一步驟中，鎂化合物溶液亦可含有鋁化烷(組分(ix))。鋁化烷之非限制性實例包括 $Al(R^3)_3$ ，其中 R^3 基團可為相同或不同的含有1至10個碳原子之直鏈、分支鏈或環狀烴基。在第二步驟

中，將金屬化合物(組分(vii))溶液添加至氯化鎂溶液中且金屬化合物負載於氯化鎂上。適合金屬化合物之非限制性實例包括 $M(X)_n$ 或 $MO(X)_n$ ；其中M表示選自週期表第4族至第8族的金屬，或選自第4族至第8族之金屬的混合物；O表示氧，且X表示氯或溴；n為滿足金屬氧化態的整數3至6。適合金屬化合物之其他非限制性實例包括第4族至第8族金屬烷、金屬醇鹽(其可藉由金屬烷與醇反應而製備)及含有鹵化物、烷基及醇鹽配位體之混合物的混合配位體金屬化合物。在第三步驟中，將烷基鋁共催化劑(組分(viii))溶液添加至負載於氯化鎂上的金屬化合物中。廣泛多種烷基鋁共催化劑為適合的，如式(VI)所表示：



其中 R^4 基團可為相同或不同的具有1至10個碳原子之烴基； OR^5 基團可為相同或不同的烷氧基或芳氧基，其中 R^5 為具有1至10個鍵結至氧之碳原子的烴基；X為氯或溴，且 $(p+q+r)=3$ ，其限制條件為p大於0。常用烷基鋁共催化劑之非限制性實例包括三甲基鋁、三乙基鋁、三丁基鋁、二甲基鋁甲醇鹽、二乙基鋁乙醇鹽、二丁基鋁丁醇鹽、氯化或溴化二甲基鋁、氯化或溴化二乙基鋁、氯化或溴化二丁基鋁，及二氯化或二溴化乙基鋁。

上述段落中所述之合成活性線上齊格勒-納塔催化劑調配物的方法可在多種溶劑中進行；溶劑之非限制性實例包括直鏈或分支鏈 C_5 至 C_{12} 烷烴或其混合物。

為了生產活性線上齊格勒-納塔催化劑調配物，五種組分(v)至(ix)的量及莫耳比如下文所述最佳化。

非均相催化劑調配物之其他實施例包括其中「金屬化合物」為鉻化合物的調配物；非限制性實例包括矽烷基鉻酸鹽、氧化鉻及二茂鉻。在一些實施例中，鉻化合物負載於金屬氧化物上，諸如二氧化矽

或氧化鋁。含有鉻的非均相催化劑調配物亦可包括共催化劑；共催化劑之非限制性實例包括三烷基鋁、烷基鋁氧烷及二烷氧基烷基鋁化合物及其類似物。

溶液聚合法：線上非均相催化劑調配物

生產速率提高之連續溶液聚合法之實施例顯示於圖1及2中。圖1及2僅僅希望作為實例且不應理解為具限制性。比較性連續溶液聚合法(方法A)顯示於圖3中。

在連續溶液聚合法的一個實施例中，將製程溶劑、單體及催化劑調配物連續饋送至反應器中，其中在溶液中形成所要乙烯互聚物。在圖1中，將製程溶劑1、乙烯2及視情況存在之 α -烯烴3合併以產生反應器饋料流RF1，其流入反應器11a中。在圖1中，視情況存在之物流或視情況存在之實施例係以點線指示。形成所合併之反應器饋料流RF1並非特別重要的；亦即反應器饋料流可以所有可能的組合合併，包括其中物流1至3獨立地注入反應器11a中的實施例。視情況可將氫氣經由物流4注入反應器11a中；通常添加氫氣以控制反應器11a中所生產之第一乙烯互聚物之分子量。藉由攪拌組套件11b連續攪拌反應器11a，組套件11b包括反應器外部的馬達及反應器內部的攪拌器。在此項技術中，此類反應器常常稱為連續攪拌槽反應器(Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR)。

單點催化劑調配物經由物流5e注入反應器11a中。單點催化劑組分流5d、5c、5b及視情況存在之5a分別指離子活化劑(組分(iii))、龐大配位體-金屬錯合物(組分(i))、鋁氧烷共催化劑(組分(ii))及視情況存在之位阻苯酚(組分(iv))。單點催化劑組分流可以所有可能的組態配置，包括其中物流5a至5d獨立地注入反應器11a中的實施例。將各單點催化劑組分溶解於催化劑組分溶劑中。用於組分(i)至(iv)的催化劑組分溶劑可相同或不同。選擇催化劑組分溶劑，使得催化劑組分之組

合不會在任何製程流中產生沈澱物；例如，單點催化劑組分在物流5e中沈澱。單點催化劑調配物之最佳化描述如下。

反應器11a產生第一出口流：物流11c，其含有溶解於製程溶劑中的第一乙烯互聚物，以及未反應之乙烯、未反應之 α -烯烴(若存在)、未反應之氫氣(若存在)、活性單點催化劑、去活化的單點催化劑、殘餘催化劑組分及其他雜質(若存在)。所生產之第一乙烯互聚物的熔融指數範圍及密度範圍描述如下。

圖1中所示的連續溶液聚合法包括其中反應器11a與12a可以串聯或並聯模式操作的兩個實施例。在串聯模式中，100%物流11c(第一出口流)傳送通過流量控制器11d，形成物流11e，進入反應器12a中。相比之下，在並聯模式中，100%物流11c傳送通過流量控制器11f，形成物流11g。物流11g繞過反應器12a且與物流12c(第二出口流)合併，形成物流12d(第三出口流)。

將新鮮的反應器饋料流注入反應器12a中；將製程溶劑6、乙烯7及視情況存在之 α -烯烴8合併以產生反應器饋料流RF2。形成物流RF2並非重要的；亦即反應器饋料流可以所有可能的組合合併，包括將各物流獨立地注入反應器中。視情況可將氫氣經由物流9注入反應器12a中以控制第二乙烯互聚物之分子量。藉由攪拌組套件12b連續攪拌反應器12a，組套件12b包括反應器外部的馬達及反應器內部的攪拌器。

線上非均相催化劑調配物經由物流10f注入反應器12a中且在反應器12a中形成第二乙烯互聚物。包含線上非均相催化劑調配物的組分經由物流10a、10b、10c及10d引入。由管道及與物流10a-10h相關之流動控制器限定的第一非均相催化劑組套件如下文所述操作。在齊格勒-納塔催化劑的情況下，第一非均相催化劑組套件藉由最佳化以下莫耳比而產生有效的線上齊格勒-納塔催化劑調配物：(鋁化烴)/(鎂化合物)或(ix)/(v)；(氯化物化合物)/(鎂化合物)或(vi)/(v)；(烷基鋁共催

化劑)/(金屬化合物)或(viii)/(vii)，及(鋁化烷)/(金屬化合物)或(ix)/(vii)；以及此等化合物須反應及平衡的時間。

物流10a (申請專利範圍中之物流S1)含有組分(v)鎂化合物及組分(ix)鋁化烷於製程溶劑中的二元摻合物。物流10a的(鋁化烷)/(鎂化合物)莫耳比上限可為約70，在一些情況下為約50，及在其他情況下為約30。(鋁化烷)/(鎂化合物)莫耳比下限可為約3.0，在一些情況下為約5.0，及在其他情況下為約10。物流10b (申請專利範圍中之物流S2)含有組分(vi)氯化物化合物於製程溶劑中的溶液。將物流10b與物流10a合併且物流10a與10b之互混產生氯化鎂催化劑載體。為了產生有效線上齊格勒-納塔催化劑(有效發生烯烴聚合)，使(氯化物化合物)/(鎂化合物)莫耳比最佳化。(氯化物化合物)/(鎂化合物)莫耳比的上限可為約4，在一些情況下為約3.5，及在其他情況下為約3.0。(氯化物化合物)/(鎂化合物)莫耳比的下限可為約1.0，在一些情況下為約1.5，及在其他情況下為約1.9。控制添加氯化物化合物與經由物流10c (申請專利範圍中之物流S3)添加金屬化合物(組分(vii))之間的時間，下文稱第一個保持時間(Hold-Up-Time，HUT-1)。HUT-1為物流10a (申請專利範圍中之物流S1)及10b (申請專利範圍中之物流S2)平衡且形成氯化鎂載體的時間。HUT-1上限可為約70秒，在一些情況下為約60秒，及在其他情況下為約50秒。HUT-1下限可為約5秒，在一些情況下為約10秒，及在其他情況下為約20秒。藉由調節物流10b注入口及物流10c注入口之間的管道長度以及控制物流10a及10b之流速來控制HUT-1。控制添加組分(vii)與經由物流10d (申請專利範圍中之物流S4)添加組分(viii)烷基鋁共催化劑之間的時間，下文稱第二個保持時間(HUT-2)。HUT-2為氯化鎂載體與物流10c反應且平衡的時間。HUT-2上限可為約50秒，在一些情況下為約35秒，及在其他情況下為約25秒。HUT-2下限可為約2秒，在一些情況下為約6秒，及在其他情況下為約10秒。藉

由調節物流10c注入口及物流10d注入口之間的管道長度以及控制物流10a、10b及10c之流速來控制HUT-2。烷基鋁共催化劑之添加量經最佳化而產生有效催化劑；此藉由調節(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比或(viii)/(vii)莫耳比來完成。(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比上限可為約10，在一些情況下為約7.5，及在其他情況下為約6.0。(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比下限可為0，在一些情況下為約1.0，及在其他情況下為約2.0。另外，控制添加烷基鋁共催化劑(申請專利範圍中之物流S4)與將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入反應器12a中之間的時間，下文稱第三個保持時間(HUT-3)。HUT-3為物流10d互混且平衡而形成線上齊格勒-納塔催化劑調配物的時間。HUT-3上限可為約15秒，在一些情況下為約10秒，及在其他情況下為約8秒。HUT-3下限可為約0.5秒，在一些情況下為約1秒，及在其他情況下為約2秒。藉由調節反應器12a中之物流10d注入口與催化劑注入口之間之管道長度且藉由控制物流10a至10d之流速來控制HUT-3。如圖1中所示，視情況可將100%物流10d烷基鋁共催化劑經由物流10h直接注入反應器12a中。視情況，可將物流10d的一部分經由物流10h直接注入反應器12a中且將物流10d的其餘部分經由物流10f注入反應器12a中。

如先前所指示，反應器12a的等效術語為「R2」。添加至R2中之線上非均相催化劑調配物的量係以反應器溶液中之金屬化合物(組分(vii))的百萬分率(parts-per-million, ppm)表示，下文稱「R2 (vii) (ppm)」。R2 (vii) (ppm)上限可為約10 ppm，在一些情況下為約8 ppm，及在其他情況下為約6 ppm。R2 (vii) (ppm)下限在一些情況下可為約0.5 ppm，在其他情況下為約1 ppm，及在另外其他情況下為約2 ppm。亦控制反應器12a中之(鋁化烷)/(金屬化合物)莫耳比或(ix)/(vii)莫耳比。反應器中之(鋁化烷)/(金屬化合物)莫耳比上限可為

約2，在一些情況下為約1.5，及在其他情況下為約1.0。(鋁化烷)/(金屬化合物)莫耳比下限可為約0.05，在一些情況下為約0.075，及在其他情況下為約0.1。

可加熱或冷卻用於製備線上非均相催化劑調配物且將其遞送至R2所用的任何物流組合，亦即物流10a至10h (包括下文論述的物流10g (視情況存在之R3遞送)；在一些情況下，物流10a至10g之溫度上限可為約90°C，在其他情況下為約80°C，及在另外的其他情況下為約70°C，及在一些情況下，溫度下限可為約20°C；在其他情況下為約35°C，及在另外的其他情況下為約50°C。

將線上非均相催化劑調配物注入反應器12a中產生第二乙烯互聚物及第二出口流12c。

若反應器11a及12a以串聯模式操作，則第二出口流12c含有溶於製程溶劑中的第二乙烯互聚物及第一乙烯互聚物；以及未反應之乙烯、未反應之 α -烯烴(若存在)、未反應之氫氣(若存在)、活性催化劑、去活化催化劑、催化劑組分及其他雜質(若存在)。視情況，藉由自催化劑去活化劑槽18A添加催化劑去活化劑A而使第二出口流12c去活化，從而形成去活化溶液A物流12e；在此情況下，圖1預設為雙重反應器溶液法。若第二出口流12c未發生去活化，則第二出口流進入管式反應器17。催化劑去活化劑A論述於下文。

若反應器11a及12a以並聯模式操作，則第二出口流12c含有溶於製程溶劑中的第二乙烯互聚物。將第二出口流12c與物流11g合併，從而形成第三出口流12d，後者含有溶於製程溶劑中的第二乙烯互聚物及第一乙烯互聚物；以及未反應之乙烯、未反應之 α -烯烴(若存在)、未反應之氫氣(若存在)、活性催化劑、去活化催化劑、催化劑組分及其他雜質(若存在)。視情況，藉由自催化劑去活化劑槽18A添加催化劑去活化劑A而使第三出口流12d去活化，從而形成去活化溶液A物流

12e；在此情況下，圖1預設為雙重反應器溶液法。若第三出口流12d未發生去活化，則第三出口流12d進入管式反應器17。

術語「管式反應器」意欲傳達其習知含義，亦即單純的管；其中長度/直徑比(L/D)為至少10/1。視情況，可將以下反應器饋料流中之一或多者注入管式反應器17中：製程溶劑13、乙烯14及 α -烯烴15。如圖1中所示，可合併物流13、14及15，從而形成反應器饋料流RF3且將後者注入反應器17中。形成物流RF3並非特別重要；亦即反應器饋料流可以所有可能的組合合併。視情況可將氫氣經由物流16注入反應器17中。視情況，線上非均相催化劑調配物可經由催化劑流10g注入反應器17中；亦即線上非均相催化劑的一部分經由物流10f進入反應器12a且線上非均相催化劑的其餘部分經由物流10g進入反應器17。

圖1顯示另一個實施例，其中向反應器17供應用第二非均相催化劑組合作生產的第二非均相催化劑調配物。第二非均相催化劑組合作係指管道與流動控制器之組合，其包括物流34a-34e及34h。第一及第二非均相催化劑調配物的化學組成可為相同或不同的。在齊格勒-納塔催化劑的情況下，第二非均相催化劑組合作產生第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物。舉例而言，第一與第二非均相催化劑組合作中的催化劑組分((v)至(ix))、莫耳比及保持時間可不同。相對於第一非均相催化劑組合作，第二非均相催化劑組合作係以類似方式操作，亦即第二非均相催化劑組合作藉由最佳化保持時間及以下莫耳比來產生有效催化劑：(鋁化烷)/(鎂化合物)、(氯化物化合物)/(鎂化合物)、(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)，及(鋁化烷)/(金屬化合物)。為了說明：物流34a含有鎂化合物(組分(v))與鋁化烷(組分(ix))於製程溶劑中的二元摻合物；物流34b含有存在於製程溶劑中的氯化物化合物(組分(vi))；物流34c含有存在於製程溶劑中金屬化合物(組分(vii))，且物流34d含有存在於製程溶劑中的烷基鋁共催化劑(組分(viii))。一經製備，即將

線上齊格勒-納塔催化劑經由物流34e注入反應器17中；視情況，將其他烷基鋁共催化劑經由物流34h注入反應器17中。如圖1中所示，視情況可將100%物流34d烷基鋁共催化劑經由物流34h直接注入反應器17中。視情況，物流34d的一部分可經由物流34h直接注入反應器17中且物流34d的其餘部分經由物流34e注入反應器17中。在圖1中，第一或第二非均相催化劑組合作件將100%催化劑供應至反應器17。可加熱或冷卻包含第二非均相催化劑組合作件之任何物流組合，亦即物流34a-34e及34h；在一些情況下，物流34a-34e及34h的溫度上限可為約90°C，在其他情況下為約80°C，及在另外的其他情況下為約70°C，及在一些情況下，溫度下限可為約20°C，在其他情況下為約35°C，及在另外的其他情況下為約50°C。

在反應器17中，可能或可能不形成第三乙烯互聚物。若催化劑去活化劑A經由催化劑去活化劑槽18A、在反應器17上游添加，則不會形成第三乙烯互聚物。若催化劑去活化劑B經由催化劑去活化劑槽18B、在反應器17下游添加，則會形成第三乙烯互聚物。

反應器17中視情況所產生之第三乙烯互聚物可使用多種操作模式形成；其限制條件為不在反應器17上游添加催化劑去活化劑A。操作模式之非限制性實例包括：(a)進入反應器17的殘餘乙烯、殘餘視情況存在之 α -烯烴及殘餘活性催化劑發生反應而形成視情況存在之第三乙烯互聚物，或；(b)向反應器17中添加新鮮製程溶劑13、新鮮乙烯14及視情況存在之新鮮 α -烯烴15且進入反應器17的殘餘活性催化劑形成視情況存在之第三乙烯互聚物，或；(c)將新鮮的第二線上非均相催化劑調配物經由物流10g或物流34e添加至反應器17中，以使殘餘乙烯及殘餘視情況存在之 α -烯烴發生聚合而形成視情況存在之第三乙烯互聚物，或；(d)向反應器17中添加新鮮製程溶劑13、乙烯14、視情況存在之 α -烯烴15及新鮮的第二線上非均相催化劑調配物(10g或

34e)以形成視情況存在之第三乙烯互聚物。視情況，100%烷基鋁共催化劑可經由物流34h添加至反應器17中，或烷基鋁共催化劑的一部分可經由物流10g或34h添加至反應器17中且其餘部分經由物流34h添加。可添加視情況存在之新鮮氫氣16以使視情況存在之第三可選乙烯互聚物之分子量降低。

在串聯模式中，反應器17產生第三出口流17b，第三出口流17b含有第一乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及視情況存在之第三乙烯互聚物。如圖1中所示，催化劑去活化劑B可經由催化劑去活化劑槽18B添加至第三出口流17b中，從而產生去活化的溶液B (物流19)；其限制條件為若催化劑去活化劑A在反應器17上游添加，則不添加催化劑去活化劑B。去活化的溶液B亦可含有未反應之乙烯、視情況存在之未反應之 α -烯烴、視情況存在之未反應之氫氣及雜質(若存在)。如上文所指示，若添加催化劑去活化劑A，則去活化的溶液A (物流12e)離開管式反應器17，如圖1中所示。

並聯模式操作時，反應器17產生第四出口流17b，第四出口流17b含有第一乙烯互聚物、第二乙烯互聚物及視情況存在之第三乙烯互聚物。如上文所指示，在並聯模式中，物流12d為第三出口流。如圖1中所示，在並聯模式中，催化劑去活化劑B經由催化劑去活化劑槽18B添加至第四出口流17b中，從而產生去活化的溶液B、物流19；其限制條件為若催化劑去活化劑A在反應器17之上游添加，則不添加催化劑去活化劑B。

在圖1中，去活化的溶液A (物流12e)或B (物流19)傳送通過減壓裝置20、熱交換器21且鈍化劑經由槽22添加，從而形成鈍化溶液23；鈍化劑描述於下文。鈍化溶液傳送通過減壓裝置24且進入第一氣/液分離器25。下文中，「V/L」等效於氣/液。第一V/L分離器中形成兩個物流：第一底部流27，其包含富含乙烯互聚物且亦含有殘餘乙烯、殘

餘視情況存在之 α -烯烴及催化劑殘餘物的溶液，及；第一氣態頂部流26，其包含乙烯、製程溶劑、視情況存在之 α -烯烴、視情況存在之氫氣、寡聚物及輕端雜質(若存在)。

第一底部流進入第二V/L分離器28。在第二V/L分離器中，形成兩個物流：第二底部流30，相對於第一底部流27，第二底部流30包含富含乙烯互聚物且貧乏製程溶劑的溶液；及第二氣態頂部流29，其包含製程溶劑、視情況存在之 α -烯烴、乙烯、寡聚物及輕端雜質(若存在)。

第二底部流30流入第三V/L分離器31中。在第三V/L分離器中，形成兩個物流：產物流33，其包含乙烯互聚物產物、去活化的催化劑殘餘物及小於5 wt%的殘餘製程溶劑，及；第三氣態頂部流32，其基本上包含製程溶劑、視情況存在之 α -烯烴及輕端雜質(若存在)。

產物流33繼續進行至聚合物回收操作。聚合物回收操作之非限制性實例包括一或多個齒輪泵、單螺桿擠出機或雙螺桿擠出機，其迫使熔融乙烯互聚物產物通過製粒機。可使用排氣機筒(devolatilizing extruder)移除少量的殘餘製程溶劑及視情況存在之 α -烯烴(若存在)。一經粒化，典型地將固化的乙烯互聚物產物乾燥且運輸至產物倉。

將圖1中所示的第一、第二及第三氣態頂部流(分別為物流26、29及32)傳送至蒸餾塔，其中將溶劑、乙烯及視情況存在之 α -烯烴分離用於再循環，或者；將第一、第二及第三氣態頂部流再循環至反應器中，或者；將第一、第二及第三氣態頂部流的一部分再循環至反應器中且將剩餘部分傳送至蒸餾塔。

溶液聚合法：分批非均相催化劑調配物

連續溶液法之其他實施例顯示於圖2中，其中使用第一分批非均相催化劑組合作件(容器及物流60a至60h)及視情況存在之第二分批非均相催化劑組合作件(容器及物流90a至90f)。為清楚起見且避免任何混

淆，圖2中所示的許多容器及物流等效於圖1中所示的相應容器及物流；經由使用一致的容器或物流標記(亦即編號)來指示等效性。為了避免疑問，參看圖2，製程溶劑經由物流1、6及13注入CSTR反應器11a、CSTR反應器12a及管式反應器17中。乙烯經由物流2、7及14注入反應器11a、12a及17中。視情況存在之 α -烯烴經由物流3、8及15注入反應器11a、12a及17中。視情況存在之氫氣經由物流4、9及16注入反應器11a、12a及17中。單點催化劑調配物注入反應器11a中，產生第一乙烯互聚物。單點催化劑組分流(5a至5e)描述於上文。分批齊格勒-納塔催化劑調配物或分批齊格勒-納塔原催化劑經由物流60e注入反應器12a中且形成第二乙烯互聚物。圖2中所示的反應器11a及12a可以串聯或並聯模式操作，如上文在圖1中所述。

製備分批非均相原催化劑及分批齊格勒-納塔原催化劑的方法已為熟習此項技術者熟知。適用於連續溶液聚合法中的非限制性調配物可如下製備。分批齊格勒-納塔原催化劑可藉由依序添加以下組分至攪拌式混合容器中來製備：(a)鎂化合物溶液(鎂化合物之等效術語為「組分(v)」)；(b)氯化物化合物溶液(氯化物化合物之等效術語為「組分(vi)」)；(c)視情況存在之鹵化鋁化烷溶液，及；(d)金屬化合物溶液(金屬化合物之等效術語為「組分(vii)」)。鹵化鋁化烷之適合的非限制性實例由式 $(R^6)_vAlX_{3-v}$ 定義；其中 R^6 基團可為相同或不同的具有1至10個碳原子之烴基，X表示氯或溴，且v為1或2。鎂化合物、氯化物化合物及金屬化合物之適合的非限制性實例描述於本發明前文中。適用於製備原催化劑的溶劑包括直鏈或分支鏈 C_5 至 C_{12} 烷烴或其混合物。步驟(a)至(d)中之每一者中可使用個別混合時間及混合溫度。步驟(a)至(d)之混合溫度上限在一些情況下可為 $160^\circ C$ ，在其他情況下為 $130^\circ C$ ，及在另外的其他情況下為 $100^\circ C$ 。步驟(a)至(d)之混合溫度下限在一些情況下可為 $10^\circ C$ ，在其他情況下為 $20^\circ C$ ，及在另外的

其他情況下為30°C。步驟(a)至(d)的混合時間上限在一些情況下可為6小時，在其他情況下為3小時，及在另外的其他情況下為1小時。步驟(a)至(d)之混合時間下限在一些情況下可為1分鐘，在其他情況下為10分鐘，及在另外的其他情況下為30分鐘。

分批齊格勒-納塔原催化劑可具有不同的催化劑組分莫耳比。(氯化物化合物)/(鎂化合物)莫耳比上限在一些情況下可為約3，在其他情況下為約2.7，及在另外的其他情況下為約2.5；下限在一些情況下可為約2.0，在其他情況下為約2.1，及在另外的其他情況下為約2.2。(鎂化合物)/(金屬化合物)莫耳比上限在一些情況下可為約10，在其他情況下為約9，及在另外的其他情況下為約8；下限在一些情況下可為約5，在其他情況下為約6，及在另外的其他情況下為約7。(鹵化鋁化烷)/(鎂化合物)莫耳比上限在一些情況下可為約0.5，在其他情況下為約0.4，及在另外的其他情況為約0.3；下限在一些情況下可為0，在其他情況下為約0.1，及在另外的其他情況下為約0.2。當原催化劑與烷基鋁共催化劑合併時，形成活性分批齊格勒-納塔催化劑調配物。適合的共催化劑描述於本發明前文中。原催化劑可在反應器外部或在反應器內活化；在後一情況下，將原催化劑及適量的烷基鋁共催化劑獨立地注入R2及視情況存在之R3中。

分批齊格勒-納塔原催化劑一經製備，即抽吸至圖2中所示的原催化劑儲槽60a中。儲槽60a可或可不攪拌。儲槽60c含有烷基鋁共催化劑；適合烷基鋁共催化劑之非限制性實例描述於本發明前文中。藉由將分批齊格勒-納塔原催化劑流60b (申請專利範圍中的物流S5)與烷基鋁共催化劑物流60d (申請專利範圍中之物流S4)合併而形成使烯烴有效轉化成聚烯烴的分批齊格勒-納塔催化劑調配物流60e。將物流60e注入反應器12a中，在反應器12a中形成第二乙烯互聚物。在操作上，可使用以下選項：(a)可將100%烷基鋁共催化劑經由物流60g注入反應

器12a中，亦即將分批齊格勒-納塔原催化劑經由物流60e注入反應器12a中，或；(b)將烷基鋁共催化劑的一部分經由物流60g注入反應器12a中且剩餘部分經由物流60d傳送，其中其與物流60b合併，形成分批齊格勒-納塔催化劑調配物，該調配物經由物流60e注入反應器12a中。

其中使用分批非均相催化劑調配物的其他視情況存在之實施例顯示於圖2中，其中：(a)分批齊格勒-納塔原催化劑經由物流60f注入管式反應器17中，或；(b)分批齊格勒-納塔催化劑調配物經由物流60f注入管式反應器17中。在選項(a)的情況下，100%烷基鋁共催化劑經由物流60h直接注入反應器17中。存在另一實施例，其中烷基鋁共催化劑的一部分經由物流60f流動且剩餘部分經由物流60h流動。儲槽或物流60a至60h之任何組合可加熱或冷卻。

圖2包括其他實施例，其中可利用由容器及物流90a至90f限定的第二分批非均相催化劑組合作，視情況將第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物或第二分批齊格勒-納塔原催化劑注入反應器17中。第二分批齊格勒-納塔原催化劑一經製備，即抽吸至圖2中所示的原催化劑儲槽90a中。儲槽90a可或可不攪拌。儲槽90c含有烷基鋁共催化劑。藉由將第二分批齊格勒-納塔原催化劑流90b (申請專利範圍中之物流S6)與烷基鋁共催化劑流90d (申請專利範圍中的視情況存在之物流S4)合併而形成使烯烴有效轉化成聚烯烴的分批齊格勒納塔催化劑調配物流90e。物流90e視情況注入反應器17中，其中可形成視情況存在之第三乙烯互聚物。圖2包括其他實施例，其中：(a)分批齊格勒-納塔原催化劑經由物流90e直接注入反應器17中且原催化劑藉由將100%鋁共催化劑經由物流90f直接注入反應器17中而在反應器17內活化，或；(b)鋁共催化劑的一部分可經由物流90e流動，剩餘部分經由物流90f流動。儲槽或物流90a至90f之任何組合可加熱或冷卻。

控制添加烷基鋁共催化劑(申請專利範圍中之物流S4)與將分批齊格勒-納塔催化劑調配物注入反應器12a中之間的時間，下文稱第四個保持時間(HUT-4)。參看圖2，HUT-4為物流60d (申請專利範圍中之物流S4)與物流60b (分批齊格勒-納塔原催化劑)互混且平衡而形成分批齊格勒-納塔催化劑調配物(隨後經由物流60e注入反應器12a中)的時間。視情況，HUT-4為物流60d與物流60b互混且平衡而形成分批齊格勒-納塔催化劑調配物的時間，隨後經由物流60f注入視情況存在之第三反應器17中，或者；HUT-4為物流90d與物流90b互混且平衡而形成分批齊格勒-納塔催化劑調配物的時間，該調配物隨後經由物流90e注入反應器17中。HUT-4上限可為約300秒，在一些情況下為約200秒，及在其他情況下為約100秒。HUT-4下限可為約0.1秒，在一些情況下為約1秒，及在其他情況下為約10秒。

所生產之分批齊格勒-納塔原催化劑的量及/或原催化劑儲槽60a或90a的尺寸就本發明而言並非特別地重要。然而，大量的所生產原催化劑允許連續溶液聚合法設備操作延長的時間段；此時間的上限在一些情況下可為約3個月，在其他情況下為約2個月，及在另外的其他情況下為約1個月；此時間的下限在一些情況下可為約1天，在其他情況下為約1週，及在另外的其他情況下為約2週。

添加至反應器12a中之分批齊格勒-納塔原催化劑或分批齊格勒-納塔催化劑調配物的量以「R2 (vii) (ppm)」表示，亦即反應器溶液中的金屬化合物(組分(vii))百萬分率(ppm)。R2 (vii) (ppm)上限可為約10 ppm，在一些情況下為約8 ppm，及在其他情況下為約6 ppm。R2 (vii) (ppm)下限可為約0.5 ppm，在一些情況下為約1 ppm，及在其他情況下為約2 ppm。烷基鋁共催化劑添加至反應器12a的量經最佳化而產生有效催化劑；此藉由調節(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比來完成。(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比上限可為約10，在一些情

況下為約8.0，及在其他情況下為約6.0。(烷基鋁共催化劑)/(金屬化合物)莫耳比下限可為0.5，在一些情況下為約0.75，及在其他情況下為約1。

參看圖2，在非均相催化劑調配物為齊格勒-納塔催化劑調配物的情況下，視情況可如下在反應器17中形成第三乙烯互聚物：(a)將第一批齊格勒-納塔催化劑調配物或第一批齊格勒-納塔原催化劑經由物流60f注入反應器17中，或者；(b)將化學上不同的第二批齊格勒-納塔催化劑調配物或第二批齊格勒-納塔原催化劑經由物流90e注入反應器17中。如圖2中所示，第一批齊格勒-納塔催化劑調配物可藉由在反應器17上游、經由去活化劑儲槽18A添加催化劑去活化劑A發生去活化以形成去活化的溶液A (物流12e)，或者；第一批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況第二批齊格勒-納塔催化劑調配物可藉由在反應器17之下游、經由去活化劑儲槽18B添加催化劑去活化劑B發生去活化以形成去活化的溶液B (物流19)。去活化的溶液A或B接著傳送通過減壓裝置20、熱交換器21，且可經由儲槽22添加鈍化劑，從而形成鈍化溶液23。剩餘容器(24、25、28及31)及物流(26、27、29、39、32及33)及製程條件先前已描述。乙烯互聚物產物流33繼續進行至聚合物回收。將圖2中所示的第一、第二及第三氣態頂部流(分別為物流26、29及32)傳送至蒸餾塔，其中將溶劑、乙烯及視情況存在之 α -烯烴分離供隨後使用，或者；將第一、第二及第三氣態頂部流再循環至反應器中，或者；將第一、第二及第三氣態頂部流的一部分再循環至反應器中且將剩餘部分傳送至蒸餾塔。

方法A：比較性連續溶液聚合法

比較性連續溶液聚合法(方法A)顯示於圖3中。方法A不同之處在於，將單點催化劑調配物注入第二反應器112a (R2)中；亦即不使用非均相催化劑調配物。反應器111a及112a分別包括攪拌組合作件111b及

112b，包括反應器外部的馬達及反應器內部的攪拌器。

參看圖1，圖3中所示之類似定位之容器及物流的目的為顯而易見的。為了避免疑問，在圖3中，製程溶劑經由物流101、106及113注入反應器111a、112a及117中。乙烯經由物流102、107及114注入反應器111a、112a及117中。視情況存在之 α -烯烴經由物流103、108及115注入反應器111a、112a及117中。如圖3中所示，將製程溶劑、乙烯及視情況存在之 α -烯烴饋料流合併以形成反應器饋料流RF101、RF102及RF103，分別饋入反應器111a、112a及117中。視情況存在之氫氣經由物流104、109及116注入反應器111a、112a及117中。

單點催化劑調配物分別經由物流105e及110e注入反應器111a及112a中。第一及第二乙烯互聚物分別在反應器111a及112a中產生。催化劑流105d及110d含有溶於催化劑組分溶劑中的離子活化劑。催化劑流105c及110c含有溶於催化劑組分溶劑中的龐大配位體-金屬錯合物。催化劑流105b及110b含有溶於催化劑組分溶劑中的鋁氧烷共催化劑。視情況存在之催化劑流105a及110a含有溶於催化劑組分溶劑中的位阻苯酚。用於各種催化劑組分的催化劑組分溶劑可相同或不同。

在圖3中所示的比較性連續溶液聚合法中，反應器111a產生出口流111c，其流入反應器112a中。反應器112a產生出口流112c。視情況，藉由自催化劑去活化劑儲槽118A添加催化劑去活化劑A而使出口流112c發生去活化，從而形成去活化流112e；在此情況下，圖3中所示的方法A預設為雙重反應器溶液法。

若出口流112c未發生去活化，則物流112c進入管式反應器117。在管式反應器117中，可或可不形成視情況存在之第三乙烯互聚物。若在反應器117之上游添加催化劑去活化劑A（亦即去活化流112e進入反應器117），則不會形成第三乙烯互聚物。

若不添加催化劑去活化劑A（亦即出口流112c進入反應器117），

則會形成第三乙烯互聚物。如本發明之實例章節中所示，不論反應器 117 (R3)之體積，乙烯互聚物生產速率基本上恆定，例如當R3體積分別為0.58加侖(2.2 L)及4.8加侖(18 L)時，利用比較性方法A所生產之實例1及2的生產速率分別為81.1 kg/hr及80.6 kg/hr。

在反應器117之下游，經由催化劑去活化劑儲槽118B添加催化劑去活化劑B，從而形成去活化流119；其限制條件為若在反應器117之上游添加催化劑去活化劑A，則不添加催化劑去活化劑B。

去活化流112e或去活化流119傳送通過減壓裝置120、熱交換器121、減壓裝置124且進入V/L分離器125。在V/L分離器125中形成兩個物流：含有富乙烯聚合物溶液的底部流127及氣態頂部流126。底部流127進入V/L分離器128中且形成兩個物流：底部流130及氣態頂部流129。底部流130進入V/L分離器131中且形成兩個物流：產物流133及氣態頂部流132。產物流133繼續進行至聚合物回收。將氣態頂部流126、129及132傳送至蒸餾塔中，在蒸餾塔中將溶劑、乙烯及視情況存在之 α -烯烴分離且再循環至溶液聚合法。

單點催化劑調配物之最佳化

參看圖1及圖2中所示的實施例，藉由使四種單點催化劑組分(i)至(iv)中之每一者之比例最佳化來產生活性單點催化劑調配物。術語「活性」意謂單點催化劑調配物非常有效地使烯烴轉化成聚烯烴；在實務上，最佳化目標為最大化以下比率：(所生產之乙烯互聚物產物之磅數)/(所消耗之催化劑之磅數)。添加至R1中之組分(i)龐大配位體金屬錯合物之量係以R1中之溶液總質量中之組分(i)百萬分率(ppm)表示，下文稱「R1 (i) (ppm)」。R1 (i) (ppm)上限可為約5，在一些情況下為約3，及在其他情況下為約2。R1 (i) (ppm)下限可為約0.02，在一些情況下為約0.05，及在其他情況下為約0.1。

添加至R1中之催化劑組分(iii)離子活化劑之比例係藉由控制R1溶

液中之(離子活化劑)/(龐大配位體-金屬錯合物)莫耳比來最佳化；下文稱「R1 (iii)/(i)」。R1 (iii)/(i)上限可為約10，在一些情況下為約5，及在其他情況下為約2。R1 (iii)/(i)下限可為約0.1，在一些情況下為約0.5，及在其他情況下為約1.0。催化劑組分(ii)之比例係藉由控制R1溶液中之(鋁氧烷)/(龐大配位體-金屬錯合物)莫耳比來最佳化，下文稱「R1 (ii)/(i)」。相對於龐大配位體-金屬錯合物，通常以莫耳濃度過量添加鋁氧烷共催化劑。R1 (ii)/(i)上限可為約1000，在一些情況下為約500，及在其他情況下為約200。R1 (ii)/(i)下限可為約1，在一些情況下為約10，及在其他情況下為約30。

催化劑組分(iv)位阻苯酚添加至R1中視情況發生於圖1-2中所示的實施例中。若添加，則使組分(iv)比例係藉由控制R1中的(位阻苯酚)/(鋁氧烷)莫耳比來最佳化，下文稱「R1 (iv)/(ii)」。R1 (iv)/(ii)上限可為約10，在一些情況下為約5，及在其他情況下為約2。R1 (iv)/(ii)下限可為0.0，在一些情況下為約0.1，及在其他情況下為約0.2。催化劑組分(iv)添加至R2中視情況不發生於圖3中所示的比較性溶液法方法A中。組分(iv)之比例係藉由控制R2中的(位阻苯酚)/(鋁氧烷)莫耳比來最佳化，下文稱「R2 (iv)/(ii)」。R2 (iv)/(ii)上限可為約10，在一些情況下為約5，及在其他情況下為約2；R2 (iv)/(ii)下限可為0.01，在一些情況下為約0.1，及在其他情況下為約0.2。

圖1及圖2中之單點催化劑組分流之任何組合(物流5a-5e)可或可不加熱或冷卻。催化劑組分流溫度上限可為約70°C；在其他情況下為約60°C，及在另外的其他情況下為約50°C。催化劑組分流溫度下限可為約0°C；在其他情況下為約20°C，及在另外的其他情況下為約40°C。

其他溶液聚合法參數

在圖1及圖2所示的連續溶液法實施例中，多種溶劑可用作製程溶劑；非限制性實例包括直鏈、分支鏈或環狀C₅至C₁₂烷烴。α-烯烴

之非限制性實例包括1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯及1-辛烯。適合的催化劑組分溶劑包括脂族及芳族烴。脂族催化劑組分溶劑之非限制性實例包括直鏈、分支鏈或環狀C₅₋₁₂脂族烴，例如戊烷、甲基戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、甲基環己烷、氫化石腦油或其組合。芳族催化劑組分溶劑之非限制性實例包括苯、甲苯(甲基苯)、乙基苯、鄰二甲苯(1,2-二甲苯)、間二甲苯(1,3-二甲苯)、對二甲苯(1,4-二甲苯)、二甲苯異構體之混合物、連三甲苯(1,2,3-三甲苯)、偏三甲苯(1,2,4-三甲苯)、均三甲苯(1,3,5-三甲苯)、三甲苯異構體之混合物、連四甲苯(preheinitene)(1,2,3,4-四甲苯)、杜烯(durene)(1,2,3,5-四甲苯)、四甲苯異構體之混合物、五甲苯、六甲苯及其組合。

此項技術中有經驗之個體熟知，反應器饋料流(溶劑、單體、 α -烯烴、氫氣、催化劑調配物等)必須基本上不含催化劑去活化毒物；毒物之非限制性實例包括痕量的含氧物，諸如水、脂肪酸、醇、酮及醛。使用標準純化實務自反應器饋料流移除此類毒物；非限制性實例包括用於純化溶劑、乙烯及 α -烯烴等的分子篩床、氧化鋁床及除氧催化劑。

參看圖1及圖2中的第一及第二反應器，CSTR反應器饋料流之任何組合可加熱或冷卻；更特定言之，物流1-4 (反應器11a)及物流6-9 (反應器12a)。反應器饋料流溫度上限可為約90°C；在其他情況下為約80°C，及在另外的其他情況下為約70°C。反應器饋料流溫度下限可為約0°C；在其他情況下為約10°C，及在另外的其他情況下為約20°C。

饋入管式反應器之任何物流組合可經加熱或冷卻；特定言之，圖1及圖2中的物流13-16。在一些情況下，管式反應器饋料流經回火，亦即管式反應器饋料流加熱至至少高於環境溫度。管式反應器饋料流溫度上限在一些情況下為約200°C，在其他情況下為約170°C，及

在另外的其他情況下為約140°C；管式反應器饋料流在一些情況下的溫度下限為約60°C，在其他情況下為約90°C，及在另外的其他情況下為約120°C；其限制條件為管式反應器饋料流溫度低於進入管式反應器之製程流之溫度。

在圖1及圖2所示的實施例中，溶液聚合反應器(容器11a (R1)及12a (R2))的操作溫度可在廣泛範圍內變化。舉例而言，反應器溫度上限在一些情況下可為約300°C，在其他情況下為約280°C，及在另外的其他情況下為約260°C；且下限在一些情況下可為約80°C，在其他情況下為約100°C，及在另外的其他情況下為約125°C。第二反應器(反應器12a (R2))的操作溫度高於第一反應器11a (R1)。此兩個反應器($T^{R2}-T^{R1}$)之間的最大溫度差異在一些情況下為約120°C，在其他情況下為約100°C，及在另外的其他情況下為約80°C；最小溫度差異($T^{R2}-T^{R1}$)在一些情況下為約1°C，在其他情況下為約5°C，及在另外的其他情況下為約10°C。視情況存在之管式反應器(反應器17 (R3))在一些情況下可在比R2高約100°C下操作；在其他情況下在比R2高約60°C下操作，在其他情況下在比R2高約10°C下操作，及在替代情況下比R2高0°C(亦即相同溫度)下操作。視情況存在之R3內的溫度可沿著其長度增加。R3入口與出口之間的最大溫度差異在一些情況下為約100°C，在其他情況下為約60°C，及在另外的其他情況下為約40°C。R3之入口與出口之間的最小溫度差異在一些情況下可為0°C，在其他情況下為約3°C，及在另外的其他情況下為約10°C。在一些情況下，R3係以絕熱方式操作，及在其他情況下，加熱R3。

聚合反應器中的壓力應高足以維持聚合溶液為單相溶液，且提供迫使來自反應器的聚合物溶液通過熱交換器且傳送至聚合物回收操作的上游壓力。參看圖1及圖2中所示的實施例，溶液聚合反應器的操作壓力可在廣泛範圍內變化。舉例而言，反應器壓力上限在一些情況

下可為約45 MPag，在其他情況下為約30 MPag，及在另外的其他情況下為約20 MPag；且下限在一些情況下可為約3 MPag，在其他一些情況下為約5 MPag，及在另外的其他情況下為約7 MPag。

參看圖1及圖2中所示的實施例，在進入第一V/L分離器之前，鈍化溶液(物流23)在一些情況下可具有約300°C之最高溫度，在其他情況下可具有約290°C之最高溫度，及在另外的其他情況下可具有約280°C之最高溫度；最低溫度在一些情況下可為約150°C，在其他情況下為約200°C，及在另外的其他情況下為約220°C。即將進入第一V/L分離器之前，鈍化溶液在一些情況下可具有約40 MPag之最大壓力，在其他情況下可具有約25 MPag之最大壓力，及在另外的情況下可具有約15 MPag之最大壓力；最小壓力在一些情況下可為約1.5 MPag，在其他情況下為約5 MPag，及在另外的其他情況下為約6 MPag。

第一V/L分離器(圖1及圖2中的容器25)可在相對廣泛的溫度及壓力範圍內操作。舉例而言，第一V/L分離器的最高操作溫度在一些情況下可為約300°C，在其他情況下為約285°C，及在另外的其他情況下為約270°C；最低操作溫度在一些情況下可為約100°C，在其他情況下為約140°C，及在另外的其他情況下為170°C。第一V/L分離器的最大操作壓力在一些情況下可為約20 MPag，在其他情況下為約10 MPag，及在另外的其他情況下為約5 MPag；最小操作壓力在一些情況下可為約1 MPag，在其他情況下為約2 MPag，及在另外的其他情況下為約3 MPag。

第二V/L分離器(圖1及圖2中的容器28)可在相對廣泛的溫度及壓力範圍內操作。舉例而言，第二V/L分離器的最高操作溫度在一些情況下可為約300°C，在其他情況下為約250°C，及在另外的其他情況下為約200°C；最低操作溫度在一些情況下可為約100°C，在其他情況下為約125°C，及在另外的其他情況下為約150°C。第二V/L分離器的最

大操作壓力在一些情況下可為約1000 kPag，在其他情況下為約900 kPag，及在另外的其他情況下為約800 kPag；最小操作壓力在一些情況下可為約10 kPag，在其他情況下為約20 kPag，及在另外的其他情況下為約30 kPag。

第三V/L分離器(圖1及圖2中的容器31)可在相對廣泛的溫度及壓力範圍內操作。舉例而言，第三V/L分離器的最高操作溫度在一些情況下可為約300°C，在其他情況下為約250°C，及在另外的其他情況下為約200°C；最低操作溫度在一些情況下可為約100°C，在其他情況下為約125°C，及在另外的其他情況下為約150°C。第三V/L分離器的最大操作壓力在一些情況下可為約500 kPag，在其他情況下為約150 kPag，及在另外的其他情況下為約100 kPag；最小操作壓力在一些情況下可為約1 kPag，在其他情況下為約10 kPag，及在另外的其他情況下為約25 kPag。

圖1及圖2中所示的連續溶液聚合法之實施例顯示三個V/L分離器。然而，連續溶液聚合實施例可包括包含至少一個V/L分離器的組態。

連續溶液聚合法所生產的乙烯互聚物產物可使用熟習此項技術者熟知的習知去揮發系統回收，非限制性實例包括急驟去揮發系統及去揮發擠出機。

圖1及圖2中的反應器11a (R1)及反應器12a (R2)可使用任何反應器形狀或設計；非限制性實例包括球狀、圓筒狀或槽狀無攪拌或攪拌式容器，以及管式反應器或再循環環流反應器。在商業規模上，R1之最大體積在一些情況下可為約20,000加侖(約75,710 L)，在其他情況下為約10,000加侖(約37,850 L)，及在另外的其他情況下為約5,000加侖(約18,930 L)。在商業規模上，R1之最小體積在一些情況下可為約100加侖(約379 L)，在其他情況下為約500加侖(約1,893 L)，及在另

外的其他情況下為約1,000加侖(約3,785 L)。在試驗性工廠規模，反應器體積典型地小得多，例如試驗性規模的R1體積可小於約2加侖(小於約7.6 L)。在本發明中，反應器R2之體積係以反應器R1之體積百分比表示。R2體積上限在一些情況下可為R1之約600%，在其他情況下為R1之約400%，及在另外的其他情況下為R1之約200%。為了清楚起見，若R1之體積為5,000加侖且R2為R1體積之200%，則R2具有10,000加侖之體積。R2體積下限在一些情況下可為約R1之50%，在其他情況下為R1之約100%，及在另外的其他情況下為R1之約150%。在連續攪拌槽式反應器的情況下，攪拌速率可在廣泛範圍內變化；在一些情況下為約10 rpm至約2000 rpm，在其他情況下為約100 rpm至約1500 rpm，及在另外的其他情況下為約200 rpm至約1300 rpm。在本發明中，R3 (管式反應器)之體積係以反應器R2之體積百分比表示。R3體積上限在一些情況下可為約R2之500%，在其他情況下為R2之約300%，及在另外的其他情況下為R2之約100%。R3體積下限在一些情況下可為R2之約3%，在其他情況下為R2之約10%，及在另外的其他情況下為R2之約50%。

「平均反應器滯留時間」，化學工程技術中常用的一種參數，係藉由反應器滯留時間分佈的一次矩來定義；反應器滯留時間分佈為描述流體成分在反應器內耗費之時間量的機率分佈函數。平均反應器滯留時間可廣泛變化，此視製程流速及反應器混合、設計及容量而定。溶液在R1中之平均反應器滯留時間上限在一些情況下可為約600秒，在其他情況下為約360秒，及在另外的其他情況下為約180秒。溶液在R1中之平均反應器滯留時間下限在一些情況下可為約10秒，在其他情況下為約20秒，及在另外的其他情況下為約40秒。溶液在R2中之平均反應器滯留時間上限在一些情況下可為約720秒，在其他情況下為約480秒，及在另外的其他情況下為約240秒。溶液在R2中之平均

反應器滯留時間下限在一些情況下可為約10秒，在其他情況下為約30秒，及在另外的其他情況下為約60秒。溶液在R3中之平均反應器滯留時間上限在一些情況下可為約600秒，在其他情況下為約360秒，及在另外的其他情況下為約180秒。溶液在R3中之平均反應器滯留時間下限在一些情況下可為約1秒，在其他情況下為約5秒，及在另外的其他情況下為約10秒。

視情況，可將其他反應器(例如CSTR、環或管等)添加至圖1及圖2所示的連續溶液聚合法實施例中。在本發明中，反應器數目並非特別重要；其限制條件為連續溶液聚合法包含使用至少一種單點催化劑調配物及至少一種非均相催化劑調配物的至少兩個反應器。

在圖1及圖2中所示的連續溶液聚合法實施例操作時，供應至該方法的乙烯總量可在三個反應器R1、R2及R3之間分配或分流。此操作變數稱為乙烯分流係數(Ethylene Split, ES)，亦即，「 ES^{R1} 」、「 ES^{R2} 」及「 ES^{R3} 」係指分別注入R1、R2及R3中之乙烯的重量百分比；其限制條件為 $ES^{R1} + ES^{R2} + ES^{R3} = 100\%$ 。此藉由調節以下物流中之乙烯流速來完成：物流2 (R1)、物流7 (R2)及物流14 (R3)。 ES^{R1} 上限在一些情況下為約60%，在其他情況下為約55%，及在另外的其他情況下為約50%； ES^{R1} 下限在一些情況下為約10%，在其他情況下為約15%，及在另外的其他情況下為約20%。 ES^{R2} 上限在一些情況下為約90%，在其他情況下為約80%，及在另外的其他情況下為約70%； ES^{R2} 下限在一些情況下為約20%，在其他情況下為約30%，及在另外的其他情況下為約40%。 ES^{R3} 上限在一些情況下為約30%，在其他情況下為約25%，及在另外的其他情況下為約20%； ES^{R3} 下限在一些情況下為0%，在其他情況下為約5%，及在另外的其他情況下為約10%。

在圖1及圖2中所示的連續溶液聚合法實施例操作時，亦控制各

反應器中的乙烯濃度。反應器1中的乙烯濃度(下文稱 EC^{R1})定義為反應器1中之乙烯重量除以添加至反應器1中之所有物質之總重量； EC^{R2} 及 EC^{R3} 以類似方式定義。反應器中之乙烯濃度(EC^{R1} 或 EC^{R2} 或 EC^{R3})在一些情況下可為約7重量% (wt%)至約25 wt%不等，在其他情況下為約8 wt%至約20 wt%，及在另外的其他情況下為約9 wt%至約17 wt%。

在圖1及圖2中所示的連續溶液聚合法實施例操作時，監測各反應器中的所轉化乙烯總量。術語「 Q^{R1} 」係指添加至R1中之藉由催化劑調配物轉化成乙烯互聚物的乙烯之百分比。類似地， Q^{R2} 及 Q^{R3} 表示在相應反應器中添加至R2及R3中之轉化成乙烯互聚物之乙烯的百分比。乙烯轉化率可顯著變化，此視多種製程條件而定，例如催化劑濃度、催化劑調配物、雜質及毒物。 Q^{R1} 與 Q^{R2} 上限在一些情況下為約99%，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%； Q^{R1} 與 Q^{R2} 下限在一些情況下為約65%，在其他情況下為約70%，及在另外的其他情況下為約75%。 Q^{R3} 上限在一些情況下為約99%，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%； Q^{R3} 下限在一些情況下為約0%，在其他情況下為約5%，及在另外的其他情況下為約10%。術語「 Q^T 」表示整個連續溶液聚合工廠的總或總體乙烯轉化率；亦即 $Q^T=100 \times [\text{互聚物產物中之乙烯重量}] / ([\text{互聚物產物中之乙烯重量}] + [\text{未反應之乙烯重量}])$ 。 Q^T 上限在一些情況下為約99%，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%； Q^T 下限在一些情況下為約75%，在其他情況下為約80%，及在另外的其他情況下為約85%。

視情況可將 α -烯烴添加至連續溶液聚合法中。若添加，則可將 α -烯烴在R1、R2及R3之間依比例分配或分流。此操作變數稱為共聚單體分流係數(CS)，亦即「 CS^{R1} 」、「 CS^{R2} 」及「 CS^{R3} 」係指分別注入R1、R2及R3中之 α -烯烴共聚單體的重量百分比；其限制條件為 CS^{R1}

+ $CS^{R2} + CS^{R3} = 100\%$ 。此藉由調節以下物流中之 α -烯烴流速來完成：物流3 (R1)、物流8 (R2)及物流15 (R3)。 CS^{R1} 上限在一些情況下為100% (亦即將100% α -烯烴注入R1中)，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%。 CS^{R1} 下限在一些情況下為0% (R1中所生產的乙烯均聚物)，在其他情況下為約5%，及在另外的其他情況下為約10%。 CS^{R2} 上限在一些情況下為約100% (亦即將100% α -烯烴注入反應器2中)，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%。 CS^{R2} 下限在一些情況下為0%，在其他情況下為約5%，及在另外的其他情況下為約10%。 CS^{R3} 上限在一些情況下為100%，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%。 CS^{R3} 下限在一些情況下為0%，在其他情況下為約5%，及在另外的其他情況下為約10%。

第一乙烯互聚物

第一乙烯互聚物係利用單點催化劑調配物生產。參看圖1及圖2中所示的實施例，若視情況存在之 α -烯烴不添加至反應器1 (R1)中，則R1中生產的乙烯互聚物為乙烯均聚物。若添加 α -烯烴，則以下重量比為控制第一乙烯互聚物密度的一種參數： $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R1}$ 。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R1}$ 上限可為約3；在其他情況下為約2，及在另外的其他情況下為約1。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R1}$ 下限可為0；在其他情況下為約0.25，及在另外的其他情況下為約0.5。下文中，符號「 σ^1 」係指R1中所生產之第一乙烯互聚物的密度。 σ^1 上限可為約0.975 g/cm³；在一些情況下為約0.965 g/cm³，及在其他情況下為約0.955 g/cm³。 σ^1 下限可為約0.855 g/cm³，在一些情況下為約0.865 g/cm³，及在其他情況下為約0.875 g/cm³。

測定乙烯互聚物之CDBI₅₀ (組成分佈分支指數)的方法已為熟習此項技術者熟知。以百分比表示的CDBI₅₀定義為共聚單體組成在中值共

聚單體組成之50%內的乙烯互聚物之百分比。熟習此項技術者亦熟知，利用單點催化劑調配物所生產之乙烯互聚物的CDBI₅₀高於利用非均相催化劑調配物所生產之含 α -烯烴乙烯互聚物的CDBI₅₀。第一乙烯互聚物(利用單點催化劑調配物所生產)之CDBI₅₀上限可為約98%，在其他情況下為約95%，及在另外的其他情況下為約90%。第一乙烯互聚物之CDBI₅₀下限可為約70%，在其他情況下為約75%，及在另外的其他情況下為約80%。

如熟習此項技術者所熟知，利用單點催化劑調配物所生產之乙烯互聚物的 M_w/M_n 低於使用非均相催化劑調配物所生產的乙烯互聚物。因此，在所揭示之實施例中，第一乙烯互聚物具有低於第二乙烯互聚物的 M_w/M_n ；其中第二乙烯互聚物係利用非均相催化劑調配物生產。第一乙烯互聚物之 M_w/M_n 上限可為約2.8，在其他情況下為約2.5，及在另外的其他情況下為約2.2。第一乙烯互聚物之 M_w/M_n 下限可為約1.7，在其他情況下為約1.8，及在另外的其他情況下為約1.9。

第一乙烯互聚物含有催化劑殘餘物，此反映了所用單點催化劑調配物的化學組成。熟習此項技術者應理解，催化劑殘餘物典型地藉由第一乙烯互聚物中之金屬百萬分率量化，其中金屬係指組分(i)中的金屬，亦即「龐大配位體-金屬錯合物」中的金屬，下文(及申請專利範圍中)將稱此金屬為「金屬A」。如本發明前文中所述，金屬A之非限制性實例包括第4族金屬：鈦、鋯及鉛。第一乙烯互聚物中之金屬A之ppm上限可為約1.0 ppm，在其他情況下為約0.9 ppm，及在另外的其他情況下為約0.8 ppm。第一乙烯互聚物中之金屬A之ppm下限可為約0.01 ppm，在其他情況下為約0.1 ppm，及在另外的其他情況下為約0.2 ppm。

添加至R1中之氫氣的量可在廣泛範圍內變化，此範圍允許連續溶液法生產熔融指數(下文稱 I_2^1) (熔融指數係利用ASTM D1238中所概

述的程序，使用2.16 kg負載，在190°C量測))大為不同的第一乙烯互聚物。此係藉由調節物流4中之氫氣流速來完成(如圖1及2中所示)。添加至R1中之氫氣的量係以R1中之氫氣相對於反應器R1中之總質量的百萬分率(ppm)表示，下文稱 H_2^{R1} (ppm)。在一些情況下， H_2^{R1} (ppm)範圍為約100 ppm至0 ppm，在其他情況下為約50 ppm至0 ppm，在替代情況下為約20 ppm至0 ppm，及在另外的其他情況下為約2 ppm至0 ppm。 I_2^1 上限可為約200 dg/min，在一些情況下為約100 dg/min；在其他情況下為約50 dg/min，及在其他情況下為約1 dg/min。 I_2^1 下限可為約0.01 dg/min，在一些情況下為約0.05 dg/min；在其他情況下為約0.1 dg/min，及在其他情況下為約0.5 dg/min。

乙烯互聚物產物中之第一乙烯互聚物的重量百分比(wt%)上限可為約60 wt%，在其他情況下為約55 wt%，及在另外的其他情況下為約50 wt%。乙烯互聚物產物中之第一乙烯互聚物的wt%下限可為約15 wt%；在其他情況下為約25 wt%，及在另外的其他情況下為約30 wt%。

第二乙烯互聚物

參看圖1中所示的實施例，若視情況存在之 α -烯烴不經由新鮮 α -烯烴流8添加至反應器12a (R2)中或自反應器11a (R1)經由物流11e輸送(串聯模式)，則反應器12a (R2)中所生產的乙烯互聚物為乙烯均聚物。若視情況存在之 α -烯烴存在於R2中，則以下重量比為控制R2中所生產之第二乙烯互聚物之密度的一種參數： $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R2}$ 。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R2}$ 上限可為約3；在其他情況下為約2，及在另外的其他情況下為約1。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R2}$ 下限可為0；在其他情況下為約0.25，及在另外的其他情況下為約0.5。下文中，符號「 σ^2 」係指R2中所生產之乙烯互聚物的密度。 σ^2 上限可為約0.975 g/cm³；在一些情況下為約0.965 g/cm³，及在其他情況下為約0.955 g/cm³。視所用非均相

催化劑調配物而定， σ^2 下限可為約0.89 g/cm³，在一些情況下為約0.90 g/cm³，及在其他情況下為約0.91 g/cm³。此段落中所揭示的範圍亦適用於圖2中所示的實施例。

利用非均相催化劑調配物生產第二乙烯互聚物。若第二乙烯互聚物含有 α -烯烴，則第二乙烯互聚物的CDBI₅₀低於利用單點催化劑調配物所生產之第一乙烯互聚物的CDBI₅₀。在本發明之一個實施例中，第二乙烯互聚物(含有 α -烯烴)之CDBI₅₀上限可為約70%，在其他情況下為約65%，及在另外的其他情況下為約60%。在本發明之一個實施例中，第二乙烯互聚物(含有 α -烯烴)之CDBI₅₀下限可為約45%，在其他情況下為約50%，及在另外的其他情況下為約55%。若 α -烯烴不添加至連續溶液聚合法中，則第二乙烯互聚物為乙烯均聚物。在均聚物不含有 α -烯烴的情況下，可仍然使用TREF量測CDBI₅₀。在均聚物的情況下，第二乙烯互聚物之CDBI₅₀上限可為約98%，在其他情況下為約96%，及在另外的其他情況下為約95%，且CDBI₅₀下限可為約88%，在其他情況下為約89%，及在另外的其他情況下為約90%。熟習此項技術者已熟知，當第二乙烯互聚物中的 α -烯烴含量接近零時，第二乙烯互聚物(含有 α -烯烴)之所述CDBI₅₀極限與第二乙烯互聚物(其為乙烯均聚物)之所述CDBI₅₀極限之間存在平滑的過渡。

第二乙烯互聚物之 M_w/M_n 高於第一乙烯互聚物之 M_w/M_n 。第二乙烯互聚物之 M_w/M_n 上限可為約4.4，在其他情況下為約4.2，及在另外的其他情況下為約4.0。第二乙烯互聚物之 M_w/M_n 下限可為約2.2。當第二乙烯互聚物之熔融指數較高時，觀測到 M_w/M_n 為2.2，或當乙烯互聚物產物之熔融指數較高時，例如大於10公克/10分鐘。在其他情況下，第二乙烯互聚物之 M_w/M_n 下限可為約2.4，及在另外的其他情況下為約2.6。

第二乙烯互聚物含有催化劑殘餘物，此反映了非均相催化劑調

配物之化學組成。熟習此項技術者應理解，非均相催化劑殘餘物典型地藉由第二乙烯互聚物中之金屬百萬分率量化，其中金屬係指源自組分(vii)(亦即「金屬化合物」)的金屬，下文(及申請專利範圍中)將稱此金屬為「金屬B」。如本發明前文所述，金屬B之非限制性實例包括選自週期表之第4族至第8族的金屬，或選自第4族至第8族的金屬之混合物。第二乙烯互聚物中之金屬B之ppm上限可為約12 ppm，在其他情況下為約10 ppm，及在另外的其他情況下為約8 ppm。第二乙烯互聚物中之金屬B之ppm下限可為約0.5 ppm，在其他情況下為約1 ppm，及在另外的其他情況下為約3 ppm。不希望被任何特定理論束縛，在串聯操作模式中，威信第二反應器內的化學環境使單點催化劑調配物發生去活化，或者，在並聯操作模式中，物流12d內的化學環境使單點催化劑調配物發生去活化。

參看圖1及2中所示的實施例，添加至R2中之氫氣的量可在廣泛範圍內變化，此範圍允許連續溶液法生產熔融指數(下文稱 I_2^2)大為不同的第二乙烯互聚物。此藉由調節物流9中之氫氣流速來完成。氫氣的添加量係以R2中之氫氣相對於反應器R2中之總質量的百萬分率(ppm)表示，下文稱 H_2^{R2} (ppm)。在一些情況下， H_2^{R2} (ppm)範圍為約50 ppm至0 ppm，在一些情況下為約25 ppm至0 ppm，在其他情況下為約10至0，及在另外的其他情況下為約2 ppm至0 ppm。 I_2^2 上限可為約1000 dg/min；在一些情況下為約750 dg/min；在其他情況下為約500 dg/min，及在其他情況下為約200 dg/min。 I_2^2 下限可為約0.3 dg/min，在一些情況下為約0.4 dg/min，在其他情況下為約0.5 dg/min，及在其他情況下為約0.6 dg/min。

乙烯互聚物產物中之第二乙烯互聚物重量百分比(wt%)上限可為約85 wt%，在其他情況下為約80 wt%，及在另外的其他情況下為約70 wt%。乙烯互聚物產物中之第二乙烯互聚物的wt%下限可為約30

wt%；在其他情況下為約40 wt%，及在另外的其他情況下為約50 wt%。

第三乙烯互聚物

參看圖1中所示的實施例，若催化劑去活化劑A在反應器17之上游經由催化劑去活化劑槽18A添加，則反應器17 (R3)中不產生第三乙烯互聚物。若不添加催化劑去活化劑A且視情況存在之 α -烯烴不經由新鮮 α -烯烴物流15添加至反應器17中或自反應器12a (R2)經由物流12c (串聯模式)或物流12d (並聯模式)輸送，則反應器17中所產生的乙烯互聚物為乙烯均聚物。若不添加催化劑去活化劑A且視情況存在之 α -烯烴存在於R3中，則以下重量比決定第三乙烯互聚物之密度： $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R3}$ 。在連續溶液聚合法中， $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R3}$ 為用於生產具有所要密度之第三乙烯互聚物的控制參數之一。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R3}$ 上限可為約3；在其他情況下為約2，及在另外的其他情況下為約1。 $((\alpha\text{-烯烴})/(\text{乙烯}))^{R3}$ 下限可為0；在其他情況下為約0.25，及在另外的其他情況下為約0.5。下文中，符號「 σ^3 」係指R3中所生產之乙烯互聚物的密度。 σ^3 上限可為約0.975 g/cm³；在一些情況下為約0.965 g/cm³，及在其他情況下為約0.955 g/cm³。視所用非均相催化劑調配物而定， σ^3 下限可為約0.89 g/cm³，在一些情況下為約0.90 g/cm³，及在其他情況下為約0.91 g/cm³。視情況可將第二非均相催化劑調配物添加至R3中。此段落中所揭示的範圍亦適用於圖2中所示的實施例。

典型地，視情況存在之第三乙烯互聚物(含有 α -烯烴)之CDBI₅₀上限可為約65%，在其他情況下為約60%，及在另外的其他情況下為約55%。含有 α -烯烴之視情況存在之第三乙烯互聚物之CDBI₅₀低於利用單點催化劑調配物所生產之第一乙烯互聚物的CDBI₅₀。典型地，視情況存在之第三乙烯互聚物(含有 α -烯烴)之CDBI₅₀下限可為約35%，在其他情況下為約40%，及在另外的其他情況下為約45%。若 α -烯烴不

添加至連續溶液聚合法中，則視情況存在之第三乙烯互聚物為乙烯均聚物。在乙烯均聚物的情況下， $CDBI_{50}$ 上限可為約98%，在其他情況下為約96%，及在另外的其他情況下為約95%，且 $CDBI_{50}$ 下限可為約88%，在其他情況下為約89%，及在另外的其他情況下為約90%。

視情況存在之第三乙烯互聚物之 M_w/M_n 上限可為約5.0，在其他情況下為約4.8，及在另外的其他情況下為約4.5。視情況存在之第三乙烯互聚物之 M_w/M_n 下限可為約2.2，在其他情況下為約2.4，及在另外的其他情況下為約2.6。視情況存在之第三乙烯互聚物之 M_w/M_n 高於第一乙烯互聚物之 M_w/M_n 。

視情況存在之第三乙烯互聚物中的催化劑殘餘物反映了所用非均相催化劑調配物(亦即第一非均相催化劑調配物且視情況使用第二非均相催化劑調配物)的化學組成。第一及第二非均相催化劑調配物之化學組成可相同或不同；舉例而言，第一組分(vii)及第二組分(vii)可用於合成第一及第二非均相催化劑調配物。如上文所述，「金屬B」係指源自第一組分(vii)的金屬。下文中，「金屬C」係指源自第二組分(vii)的金屬。金屬B及視情況存在之金屬C可相同或不同。金屬B及金屬C之非限制性實例包括選自週期表第4族至第8族的金屬，或選自第4族至第8族之金屬的混合物。視情況存在之第三乙烯互聚物中之(金屬B + 金屬C)之ppm上限可為約12 ppm，在其他情況下為約10 ppm，及在另外的其他情況下為約8 ppm。視情況存在之第三乙烯互聚物中之(金屬B + 金屬C)之ppm下限可為約0.5 ppm，在其他情況下為約1 ppm，及在另外的其他情況下為約3 ppm。

參看圖1及圖2中所示的實施例，視情況存在之氫氣可經由物流16添加至管式反應器(R3)中。添加至R3中之氫氣的量可在廣泛範圍內變化。調節R3中之氫氣量(下文稱 H_2^{R3} (ppm))允許連續溶液法生產熔融指數(下文稱 I_2^3)廣泛不同的視情況存在之第三乙烯互聚物。視情況

添加至R3中之氫氣之量的範圍為約50 ppm至0 ppm，在一些情況下為約25 ppm至0 ppm，在其他情況下為約10至0，及在另外的其他情況下為約2 ppm至0 ppm。 I_2^3 上限可為約2000 dg/min；在一些情況下為約1500 dg/min；在其他情況下為約1000 dg/min，及在其他情況下為約500 dg/min。 I_2^3 下限可為約0.5 dg/min，在一些情況下為約0.6 dg/min，在其他情況下為約0.7 dg/min，及在其他情況下為約0.8 dg/min。

乙烯互聚物產物中視情況存在之第三乙烯互聚物之重量百分比(wt%)上限可為約30 wt%，在其他情況下為約25 wt%，及在另外的其他情況下為約20 wt%。乙烯互聚物產物中視情況存在之第三乙烯互聚物之wt %下限可為0 wt%；在其他情況下為約5 wt%，及在另外的其他情況下為約10 wt%。

乙烯互聚物產物

乙烯互聚物產物之密度上限可為約0.975 g/cm³；在一些情況下為約0.965 g/cm³，及在其他情況下為約0.955 g/cm³。乙烯互聚物產物之密度下限可為約0.869 g/cm³，在一些情況下為約0.879 g/cm³，及在其他情況下為約0.889 g/cm³。

乙烯互聚物產物之CDBI₅₀上限可為約97%，在其他情況下為約90%，及在另外的其他情況下為約85%。若 α -烯烴不添加至連續溶液聚合法中，則可產生CDBI₅₀為97%的乙烯互聚物產物；在此情況下乙烯互聚物產物為乙烯均聚物。乙烯互聚物之CDBI₅₀下限可為約20%，在其他情況下為約40%，及在另外的其他情況下為約60%。

乙烯互聚物產物之 M_w/M_n 上限可為約25，在其他情況下為約15，及在另外的其他情況下為約9。乙烯互聚物產物之 M_w/M_n 下限可為約2.0，在其他情況下為約2.2，及在另外的其他情況下為約2.4。

乙烯互聚物產物中的催化劑殘餘物反映了以下化學組成：R1中

所用的單點催化劑調配物；R2中所用的非均相催化劑調配物，及R3中視情況使用的第一非均相催化劑調配物以及視情況使用的第一及第二非均相催化劑調配物。在本發明中，催化劑殘餘物係藉由量測乙烯互聚物產物中之催化性金屬之百萬分率來量化。催化性金屬源自兩個來源或視情況源自三個來源，特定言之：1)源自組分(i)的「金屬A」，組分(i)用於形成單點催化劑調配物；(2)源自第一組分(vii)的「金屬B」，第一組分(vii)用於形成第一非均相催化劑調配物，及；(3)源自第二組分(vii)的視情況存在之「金屬C」，第二組分(vii)用於形成視情況存在之第二非均相催化劑調配物。金屬A、B及C可相同或不同。

乙烯互聚物產物中之金屬A之ppm上限可為約0.6 ppm，在其他情況下為約0.5 ppm，及在另外的其他情況下為約0.4 ppm。乙烯互聚物產物中之金屬A之ppm下限可為約0.001 ppm，在其他情況下為約0.01 ppm，及在另外的其他情況下為約0.03 ppm。乙烯互聚物產物中之(金屬B + 金屬C)之ppm上限可為約11 ppm，在其他情況下為約9 ppm，及在另外的其他情況下為約7 ppm。乙烯互聚物產物中之(金屬B + 金屬C)之ppm下限可為約0.2 ppm，在其他情況下為約0.4 ppm，及在另外的其他情況下為約1 ppm。

在一些實施例中，可生產乙烯互聚物，其中催化性金屬(金屬A、金屬B及金屬C)為相同金屬；非限制性實例為鈦。在此類實施例中，乙烯互聚物產物中之(金屬B + 金屬C)之ppm係使用方程式(VII)計算：

$$\text{ppm}^{(B+C)} = ((\text{ppm}^{(A+B+C)} - (f^A \times \text{ppm}^A)) / (1 - f^A)) \quad (\text{VII})$$

其中：ppm^(B+C)為乙烯互聚物產物中之(金屬B + 金屬C)之ppm計算值；ppm^(A+B+C)為如以實驗方式所量測之乙烯互聚物產物中之催化劑殘餘物之總ppm，亦即(金屬A ppm + 金屬B ppm + 金屬C ppm)；f^A表示乙烯互聚物產物中之第一乙烯互聚物的重量分率，f^A可為約0.15

至約0.6不等，且 ppm^A 表示第一乙烯互聚物中之金屬A之 ppm 。在方程式(VII)， ppm^A 假定為0.35 ppm 。

相對於US 6,277,931中所述之聚乙烯聚合物，本文所揭示之乙烯互聚物產物之實施例具有較低的催化劑殘餘物。U.S. 6,277,931中的較高催化劑殘餘物增加了連續溶液聚合法的複雜度；複雜度增加的一個實例包括自聚合物中移除催化劑殘餘物的其他純化步驟。相比之下，在本發明中，不移除催化劑殘餘物。在本發明中，乙烯互聚物產物中之催化劑殘餘物(金屬A + 金屬B + 視情況存在之金屬C)之總 ppm 上限可為約12 ppm ，在其他情況下為約9 ppm ，及在另外的其他情況下為約7，且乙烯互聚物產物中之催化劑殘餘物(金屬A + 金屬B + 視情況存在之金屬C)之總 ppm 下限可為約0.2 ppm ，在其他情況下為約0.5 ppm ，及在另外的其他情況下為約1 ppm 。

乙烯互聚物產物之熔融指數上限可為約500 dg/min ，在一些情況下為約400 dg/min ；在其他情況下為約300 dg/min ，及在其他情況下為約200 dg/min 。乙烯互聚物產物之熔融指數下限可為約0.3 dg/min ，在一些情況下為約0.4 dg/min ；在其他情況下為約0.5 dg/min ，及在其他情況下為約0.6 dg/min 。

催化劑去活化

在本發明中所述之連續聚合法中，聚合藉由添加催化劑去活化劑來終止。圖1及2中的實施例顯示催化劑去活化發生於：(a)管式反應器上游，藉由添加來自催化劑去活化劑槽18A的催化劑去活化劑A，或者；(b)管式反應器下游，藉由添加來自催化劑去活化劑槽18B的催化劑去活化劑B。催化劑去活化劑槽18A及18B可含有純淨(100%)的催化劑去活化劑、催化劑去活化劑於溶劑中的溶液，或催化劑去活化劑於溶劑中的漿液。催化劑去活化劑A及B之化學組成可相同或不同。適合溶劑之非限制性實例包括直鏈或分支鏈 C_5 至 C_{12} 烷烴。在本

發明中，添加催化劑去活化劑的方式並非特別重要。添加之後，催化劑去活化劑藉由將活性催化劑物質改變為無活性形式而實質上中止聚合反應。適合的去活化劑在此項技術中已熟知，非限制性實例包括：胺(例如頒予Zboril等人的美國專利第4,803,259號)；羧酸之鹼或鹼土金屬鹽(例如頒予Machan等人之美國專利第4,105,609號)；水(例如頒予Bernier等人之美國專利第4,731,438號)；水滑石、醇及羧酸(例如頒予Miyata之美國專利第4,379,882號)；或其組合(頒予Sibtain等人之美國專利第6,180,730號)。在本發明中，催化劑去活化劑之添加量係根據以下催化劑去活化劑莫耳比確定： $0.3 \leq (\text{催化劑去活化劑}) / ((\text{總催化性金屬}) + (\text{烷基鋁共催化劑}) + (\text{鋁化烴})) \leq 2.0$ ；其中催化性金屬為(金屬A + 金屬B + 視情況存在之金屬C)之總莫耳數。催化劑去活化劑莫耳比上限可為約2，在一些情況下為約1.5，及在其他情況下為約0.75。催化劑去活化劑莫耳比下限可為約0.3，在一些情況下為約0.35，及在另外的其他情況下為約0.4。一般而言，添加最少量的催化劑去活化劑，從而使催化劑發生去活化且淬滅聚合反應。

溶液鈍化

參看圖1及2中所示的實施例，鈍化劑或除酸劑在進入第一V/L分離器之前，添加至去活化的溶液A或B中以形成鈍化溶液，亦即鈍化溶液流23。鈍化劑槽22可含有純淨(100%)的鈍化劑、鈍化劑於溶劑中之溶液，或鈍化劑於溶劑中之漿液。適合溶劑之非限制性實例包括直鏈或分支鏈C₅至C₁₂烷烴。在本發明中，添加鈍化劑的方式並非特別重要。適合鈍化劑在此項技術中已熟知，非限制性實例包括羧酸之鹼或鹼土金屬鹽或水滑石。鈍化劑之添加量可在廣泛範圍內變化。在本發明中，鈍化劑添加量係根據添加至溶液法中之氯化物化合物總莫耳數(亦即氯化物化合物「化合物(vi)」+金屬化合物「化合物(vii)」)來確定。視情況，可使用第一及第二氯化物化合物及第一及第二金屬化

合物，亦即形成第一及第二非均相催化劑調配物；在此情況下，鈍化劑之添加量係根據所有含氯化合物的總莫耳數來確定。(鈍化劑)/(總氯化物)莫耳比上限可為15，在一些情況下為13，及在其他情況下為11。(鈍化劑)/(總氯化物)莫耳比下限可為約5，在一些情況下為約7，及在另外的其他情況下為約9。一般而言，鈍化劑以使得去活化溶液實質上鈍化的最少量添加。

可撓性製品

本文所揭示之乙烯互聚物產物可轉化成可撓性製品，諸如單層或多層薄膜，此類薄膜已為熟悉此項技術者所熟知；製備此類薄膜之方法之非限制性實例包括吹塑薄膜及鑄造薄膜方法。

在吹塑薄膜擠出法中，擠出機加熱、熔融、混合且傳送熱塑性材料或熱塑性摻合物。一經熔融，即強制熱塑性材料通過環形模以生產熱塑管。在共擠出的情況下，使用多個擠出機生產多層熱塑管。擠出法中之溫度主要根據所加工之熱塑性材料或熱塑性摻合物來確定，例如熱塑性材料之熔融溫度或玻璃轉移溫度及熔體之所要黏度。在聚烯烴情況下，典型的擠出溫度為330°F至550°F (166°C至288°C)。熱塑管一離開環形模，即用空氣吹脹，冷卻，固化且牽引通過一對夾持輥。熱塑管由於空氣吹脹而直徑增加，從而形成所要尺寸的氣泡。由於夾持輥之牽引作用，因此氣泡在縱向上被拉伸。因此，氣泡在兩個方向上拉伸：橫向(TD)，其中吹脹的空氣使氣泡直徑增大；及縱向(MD)，其中夾持輥拉伸氣泡。因此，吹塑薄膜之物理特性典型地具有各向異性，亦即MD及TD方向上的物理特性不同；例如，薄膜撕裂強度及拉伸特性典型地在MD及TD上不同。在一些先前技術文獻中，使用術語「橫向」或「CD」；此等術語等效於本發明中所用的術語「橫向」或「TD」。在吹塑薄膜法中，空氣亦吹向外部氣泡周邊以在熱塑性材料離開環形模時將其冷卻。藉由控制吹脹空氣或內部氣泡壓

力來確定最終薄膜寬度；換言之，增加或降低氣泡直徑。薄膜厚度主要藉由增加或降低夾持輥的速度來控制，以控制拉伸比。離開夾持輥之後，氣泡或管塌陷且可在縱向上切割，從而產生薄片。各薄片可捲繞成薄膜捲筒。各捲筒可進一步切割以產生具有所要寬度的薄膜。各薄膜捲筒進一步加工成如下文所述的多種消費者產品。

鑄造薄膜法類似之處在於可使用單個或多個擠出機；然而，各種熱塑性材料定量進入平口模中且擠壓成單層或多層薄片，而非管。在鑄造薄膜法中，所擠出薄片在冷卻輥上固化。

視最終用途應用而定，所揭示之乙烯互聚物產物可轉化成跨越廣泛範圍之厚度的薄膜。非限制性實例包括食品封裝薄膜，其中厚度可在約0.5密耳(mil)(13 μm)至約4密耳(102 μm)範圍內，及在加強袋應用中，薄膜厚度可在約2密耳(51 μm)至約10密耳(254 μm)範圍內。

本文所揭示之乙烯互聚物產物可用於單層薄膜中；其中單層可含有超過一種乙烯互聚物產物及/或其他熱塑性材料；熱塑性材料之非限制性實例包括乙烯聚合物及丙烯聚合物。單層薄膜中之乙烯互聚物產物重量百分比下限可為約3 wt%，在其他情況下為約10 wt%，及在另外的其他情況下為約30 wt%。單層薄膜中之乙烯互聚物產物重量百分比上限可為100 wt%，在其他情況下為約90 wt%，及在另外的其他情況下為約70 wt%。

本文所揭示之乙烯互聚物產物亦可用於多層薄膜之一或多個層中；多層薄膜之非限制性實例包括三個、五個、七個、九個、十一個或超過十一個層。多層薄膜內之特定層(含有乙烯互聚物產物)的厚度可為多層薄膜總厚度的約5%，在其他情況下為約15%，及在另外的其他情況下為約30%。在其他實施例中，多層薄膜內之特定層(含有乙烯互聚物產物)的厚度可為多層薄膜總厚度的約95%，在其他情況下為約80%，及在另外的其他情況下為約65%。多層薄膜之各個別層可

含有超過一種乙烯互聚物產物及/或其他熱塑性材料。

其他實施例包括疊層及塗層，其中含有所揭示之乙烯互聚物產物的單層或多層薄膜係經擠壓層合或經黏著層合或經擠壓塗佈。在擠壓層合或黏著層合時，兩個或超過兩個基材分別經由熱塑性材料或黏著劑而黏結在一起。擠壓塗佈時，將熱塑性材料塗覆於基材表面上。此等方法已為熟悉此項技術者所熟知。通常，黏著層合或擠壓層合用於黏結不同材料，非限制性實例包括紙網黏結至熱塑性材料網，或含鋁箔網黏結至熱塑性材料網，化學上不相容之兩個熱塑性材料網黏結，例如含有乙烯互聚物產物之絲網黏結至聚酯或聚醯胺網。層合之前，含有所揭示之乙烯互聚物產物的絲網可為單層或多層。層合之前，個別絲網可經表面處理以改善黏結，表面處理之非限制性實例為電暈處理。第一絲網或薄膜可在其上表面、其下表面或其上表面與下表面上與第二絲網層合。第二絲網及第三絲網可層合至第一絲網上；其中第二絲網與第三絲網的化學組成不同。作為非限制性實例，第二或第三絲網可包括聚醯胺、聚酯及聚丙烯，或含有障壁樹脂層(諸如EVOH)的絲網。此類絲網亦可含有氣相沈積障壁層；例如氧化矽(SiO_x)或氧化鋁(AlO_x)薄層。多層絲網(或薄膜)可含有三個、五個、七個、九個、十一個或超過十一個層。

本文所揭示之乙烯互聚物產物可用於包含一或多個薄膜(單層或多層)的廣泛範圍之製品中。此類製品之非限制性實例包括：食品封裝薄膜(新鮮及冷凍食品、液體及顆粒食品)、站立袋、可蒸煮封裝及盒中袋封裝；阻隔膜(氧氣、水分、氣味、油等)及調氣封裝；輕型及重型收縮薄膜及包覆物、精細收縮薄膜、托盤收縮薄膜、收縮袋、收縮束及收縮護罩；輕型及重型拉伸薄膜、手持拉伸包覆物、機器拉伸包覆物及拉伸罩蓋薄膜；高清晰度薄膜；加強袋；家用包覆物、外包覆薄膜及夾心袋；工業及機構薄膜、垃圾袋、罐內襯、暗匣外包覆

物、報紙袋、郵件袋、袋及包膜、氣泡包覆物、地毯薄膜、傢俱袋、服裝袋、硬幣袋、自動面板薄膜；醫學應用，諸如手術服、覆蓋及手術服；建築薄膜及薄片、瀝青薄膜、絕緣袋、遮罩薄膜、景觀薄膜及袋；用於處置城市廢棄物及採礦應用的土工膜內襯；分批收納袋；農用薄膜、覆蓋薄膜及溫室薄膜；店內封裝、自助服務袋、專櫃袋、雜貨袋、裝運袋及體恤衫袋；定向薄膜、縱向及雙軸向定向薄膜及定向聚丙烯(OPP)薄膜中的功能薄膜層，例如密封及/或韌性層。包含一或多個含有至少一種乙烯互聚物產物之薄膜的其他製品包括層合物及/或多層薄膜；多層薄膜及複合材料中的密封層及黏結層；紙層合物；鋁箔層合物或含有真空沈積鋁的層合物；聚醯胺層合物；聚酯層合物；擠壓塗佈型層合物，及熱熔黏著型調配物。此段落中所概述的製品含有至少一個包含所揭示之乙烯互聚物產物之至少一種實施例的薄膜(單層或多層)。

所要薄膜物理特性(單層或多層)典型地視所關注的應用而定。所要薄膜特性之非限制性實例包括：光學特性(光澤度、混濁度及清晰度)、落鏢衝擊、艾勉道夫抗撕裂度(Elmendorf tear)、模數(1%及2%正割模數)、抗刺孔撕裂擴散性、拉伸特性(屈服強度、斷裂強度、斷裂伸長率、韌性等)及熱密封特性(熱密封起始溫度及熱黏性強度)。將商業產品(液體、固體、糊狀物、部分等)裝載及密封於袋樣封裝內部的高速垂直及水平成形-填充-密封方法中需要特定的熱黏性及熱密封特性。

除所要薄膜物理特性之外，需要所揭示之乙烯互聚物產物容易加工成薄膜系列。熟習此項技術者通常使用術語「可加工性」來區分可加工性改善之聚合物(相對於可加工性較差之聚合物)。常用於量化可加工性的措施為擠出壓力；更特定言之，相對於可加工性較差的聚合物，可加工性改善之聚合物具有較低的擠出壓力(吹塑薄膜或鑄造

薄膜擠出系列)。

本發明的實施例提供薄膜可加工性改善之乙烯互聚物產物。如表8中所示，當加工實例2及5時，吹塑薄膜擠壓機壓力分別為3920 psi及3725 psi；相比之下，比較實例B及C之吹塑薄膜擠出機壓力分別為4205 psi及4070 psi。因此，在吹塑薄膜法中，實例2及5相對於比較實例B及C而言具有改善之可加工性。由於改善之可加工性意謂較高生產速率，例如每小時所生產之薄膜磅數增加，或每小時所生產之薄膜英尺(公尺)數增加，因此薄膜轉換器非常需要改善之可加工性。

本發明的其他實施例提供光學特性(例如45°光澤度及混濁度)改善之薄膜。如表9A中所示，實例之45°光澤度相對於比較實例而言經改善(較高)，亦即：實例2，45°光澤度80.0；實例5，45°光澤度82.2；比較實例A，45°光澤度66.5；比較實例B，45°光澤度66.5，及比較實例C，45°光澤度74.8。如表9A中所示，實例之混濁度百分比相對於比較實例而言改善(較低)，亦即：實例2，4.4%混濁度；實例5，3.5%混濁度；比較實例A，10.8%混濁度；比較實例B，8.7%混濁度，及比較實例C，4.6%混濁度。因此，由實例2及5生產的薄膜可有利地用於任何薄膜應用中，其中需要改善之薄膜光學特性(45°光澤度及混濁度)；此類應用之非限制性實例包括食品封裝薄膜、站立袋、收縮薄膜、拉伸薄膜、店內封裝、多層薄膜及層合物及其類似物。

本發明之其他實施例提供落鏢衝擊改善之薄膜。如表9A中所示，實例之吹塑薄膜落鏢衝擊相對於比較實例而言經改善(較高)，亦即：實例2，569落鏢衝擊；實例5，746落鏢衝擊；比較實例A，478落鏢衝擊；比較實例B，478落鏢衝擊，及比較實例C，556落鏢衝擊。因此，由實例2及5產生的薄膜可有利地用於需要改善之落鏢衝擊的任何應用，；此類應用之非限制性實例包括多層薄膜或層合物中之韌性層、加強袋、垃圾袋、土工膜內襯、食品封裝薄膜、收縮薄膜及

拉伸薄膜。

本發明之其他實施例提供縱向(MD)及/或橫向(TD)上具有改善之艾勉道夫抗撕裂特性的薄膜。如表9A中所示，實例之抗撕裂特性相對於比較實例而言經改善(較高)。MD抗撕裂值為：實例2，300 g；實例5，291 g；比較實例B，261 g，及比較實例C，288 g。TD抗撕裂值為：實例2，541 g；實例5，524 g；比較實例B，477 g，及比較實例C，470 g。因此，由實例2及5產生之薄膜的較高縱向抗撕裂度及/或橫向抗撕裂度可有利地用於其中艾勉道夫抗撕裂度有價值的任何吹塑薄膜應用中。此類應用之非限制性實例包括：多層薄膜或層合物中之抗撕裂層；食品封裝薄膜及站立袋；收縮薄膜；加強袋；外包覆薄膜；工業及機構薄膜；垃圾袋；暗匣外包覆袋及郵件袋；建築薄膜；農用薄膜、覆蓋薄膜及溫室薄膜，及雜貨袋。

本發明的其他實施例提供縱向(MD)及/或橫向(TD)上具有改善之模數的薄膜。如表9B中所示，實例2之2%正割模數相對於比較實例而言經改善(較高)。特定言之，MD 2%正割模數為：實例2，147 MPa；比較實例A，120 MPa；比較實例B，127 MPa，及比較實例C，133 MPa。TD 2%正割模數為：實例2，150 MPa；比較實例A，125 MPa；比較實例B，141 MPa，及比較實例C，132 MPa。因此，由實例2產生的較高模數(縱向及/或橫向上具有1%或2%正割模數)薄膜可有利地用於其中需要較高模數薄膜的任何吹塑薄膜應用中。上述薄膜應用中大多數需要較高模數薄膜。相較於使用較低模數的薄膜，轉換器使用較高薄膜模數的薄膜可降低製品的總(最終)厚度。換言之，較高模數的薄膜允許轉換器降低薄膜的規格；從而降低製品成本且減少環境影響，亦即廢棄流或再循環流中之材料量。

本發明之其他實施例提供抗刺孔撕裂擴散性改善之薄膜。如表9A中所示，實例2之抗刺孔撕裂擴散性相對於比較實例B而言經改善

(較高)。特定言之，縱向抗刺孔撕裂擴散值為：實例2，19.4 N，及比較實例B，18.6 N。橫向抗刺孔撕裂擴散值為：實例2，22.0 N，及比較實例B，20.8 N。因此，由實例2產生之薄膜的較高抗刺孔撕裂擴散性可有利地用於需要此物理特性的任何吹塑薄膜應用中。此類應用之非限制性實例包括：食品封裝薄膜及站立袋；多層薄膜中之抗撕裂層；單層及多層阻隔膜；機構及消費者垃圾袋；單層及多層收縮薄膜；單層及多層加強袋；建築薄膜，及農用薄膜。

本發明之一些實施例提供以下特性中之至少兩者或超過兩者相對於由比較性乙烯互聚物形成之薄膜而言發生改善的薄膜：可加工性、45°光澤度、混濁度、落鏢衝擊、縱向抗撕裂度、橫向抗撕裂度、縱向模數(1%及/或2%)、橫向模數(1%及/或2%)、縱向抗刺孔撕裂擴散性，及橫向抗刺孔撕裂擴散性。

此章節中所述之製品中所用的薄膜視其預定用途而定，可視情況包括添加劑及佐劑。添加劑及佐劑之非限制性實例包括抗結塊劑、抗氧化劑、熱穩定劑、助滑劑、加工助劑、抗靜電添加劑、著色劑、染料、填充材料、光穩定劑、光吸收劑、潤滑劑、顏料、塑化劑、成核劑及其組合。

硬質製品

本文所揭示之乙烯互聚物產物可用於生產硬質製品，非限制性實例包括：得力容器(deli containers)、人造奶油桶、飲料杯及生產托盤；家用及工業容器、杯、瓶子、桶、板條箱、儲槽、滾筒、減震器、蓋、工業散裝容器、工業容器、材料處置容器、瓶蓋內襯、瓶蓋、活動鉸鏈封閉件；玩具、遊樂場設備、娛樂性設備、船、船用及安全設備；電線及電纜應用，諸如電力電纜、通信電纜及管道；可撓管及軟管；管道應用，包括壓力管及非壓力管市場，例如天然氣配送、水總管、內管件、雨水管、生活污水管、波紋管及導管；得自發

泡薄片或發泡塊的發泡製品；軍用封裝(設備及即用膳食)；個人護理封裝、尿布及衛生產品；化妝品、醫藥及醫學封裝，及卡車車廂內襯、托板及汽車日常用品。此段落中所概述的硬質製品含有本文所揭示之乙烯互聚物產物中之一或多者，或本文所揭示之乙烯互聚物產物中的至少一者與至少一種其他熱塑性材料之摻合物。

此類硬質製品可使用以下非限制性方法製造：注射成型、壓製成型、吹塑成型、旋轉成型、定型擠壓、管道擠壓、薄片熱成形及使用化學或物理發泡劑的發泡方法。

硬質製品之所要物理特性視所關注的應用而定。所要特性之非限制性實例包括：撓曲模數(1%及2%正割模數)；拉伸韌性；抗環境應力裂紋(ESCR)；抗裂紋生長性(PENT)；抗磨損性；肖氏硬度(shore hardness)；負載下撓曲溫度；維卡軟化點(VICAT softening point)；IZOD衝擊強度；ARM抗衝擊性；Charpy抗衝擊性，及顏色(白度及/或黃度指數)。

本發明之另一目標為提供包含本文所揭示之乙烯互聚物產物的硬質製品，其相對於由比較性乙烯互聚物形成的硬質製品而言，至少一種所要物理特性發生改善。

此章節中所述之硬質製品中所用的薄膜視其預定用途而定，可視情況包括添加劑及佐劑。添加劑及佐劑之非限制性實例包括抗氧化劑、助滑劑、加工助劑、抗靜電添加劑、著色劑、染料、填充材料、熱穩定劑、光穩定劑、光吸收劑、潤滑劑、顏料、塑化劑、成核劑及其組合。

測試方法

測試之前，各試樣在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50 \pm 10\%$ 相對濕度下適應至少24小時且隨後的測試在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50 \pm 10\%$ 相對濕度下進行。本文中，術語「ASTM條件」係指實驗室在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50 \pm 10\%$ 相對濕度下維持；且

所測試的試樣在測試之前，在此實驗室中適應至少24小時。ASTM係指美國測試與材料學會(American Society for Testing and Materials)。

乙烯互聚物產物密度係使用ASTM D792-13 (2013年11月1日)測定。

乙烯互聚物產物熔融指數係使用ASTM D1238 (2013年8月1日)測定。熔融指數 I_2 、 I_6 、 I_{10} 及 I_{21} 係在190°C，分別使用2.16 kg、6.48 kg、10 kg及21.6 kg之砝碼量測。本文中，術語「應力指數」或其縮寫字「S.Ex.」藉由以下關係式定義：

$$\text{S.Ex.} = \log(I_6/I_2)/\log(6480/2160)$$

其中 I_6 及 I_2 為分別使用6.48 kg及2.16 kg負載在190°C所量測的熔體流速。

乙烯互聚物產物分子量 M_n 、 M_w 及 M_z 以及多分散性(M_w/M_n)係使用ASTM D6474-12 (2012年12月15日)測定。此方法藉由高溫凝膠滲透層析法(GPC)來說明乙烯互聚物產物之分子量分佈。該方法使用市售聚苯乙烯標準物來校準GPC。

所揭示之實例及比較實例中的「組成分佈分支指數」或「CDBI」係使用晶體-TREF單元市售形式聚合物ChAR (Valencia, Spain)測定。縮寫字「TREF」係指升溫溶離分級。將乙烯互聚物產物樣品(80至100 mg)置放於聚合物ChAR晶體-TREF單元之反應器中，用35 ml 1,2,4-三氯苯(TCB)填充反應器，加熱至150°C且在此溫度下保持2小時以溶解樣品。接著將TCB溶液的等分試樣(1.5 mL)裝載至填充有不鏽鋼珠粒的聚合物ChAR TREF管柱中且使管柱在110°C平衡45分鐘。接著藉由使用每分鐘0.09°C之冷卻速率將管柱自110°C緩慢冷卻至30°C而使乙烯互聚物產物在TREF管柱中自TCB溶液中結晶。TREF管柱接著在30°C平衡30分鐘。接著使結晶的乙烯互聚物產物自TREF管柱中溶離，此係藉由當利用每分鐘0.25°C之加熱速率使管柱溫度自

30°C 緩慢升高至120°C時，以0.75毫升/分鐘之流速傳送純TCB溶劑通過管柱來達成。使用聚合物ChAR軟體，當乙烯互聚物產物自TREF管柱溶離時產生TREF分佈曲線，亦即TREF分佈曲線為乙烯互聚物自管柱溶離之量(或強度)隨TREF溶離溫度而變的圖。根據所分析之各種乙烯互聚物產物之TREF分佈曲線來計算CDBI₅₀。「CDBI₅₀」定義為組成在中值共聚單體組成之50%內(中值共聚單體組成之每一側為25%)的乙烯互聚物百分比；其根據TREF組成分佈曲線及TREF組成分佈曲線之歸一化累積積分計算。熟習此項技術者應理解，將TREF溶離溫度換算為共聚單體含量(亦即在特定溫度下溶離之乙烯互聚物溶離份中的共聚單體量)需要校準曲線。此類校準曲線之產生描述於先前技術中，例如Wild等人，J. Polym. Sci., 部分B, Polym. Phys., 第20(3)卷, 第441-455頁：該文獻以引用的方式完全併入本文中。

中子活化分析(下文稱N. A. A.)用於測定乙烯互聚物中的催化劑殘餘物且如下進行。將乙烯互聚物產物樣品填入輻射瓶(由超純聚乙烯組成，7 mL內部體積)且記錄樣品重量。使用氣動轉移系統將樣品置放於SLOWPOKE™核反應器(Atomic Energy of Canada Limited, Ottawa, Ontario, Canada)內且針對短半衰期元素(例如Ti、V、Al、Mg及Cl)照射30至600秒或針對長半衰期元素(例如Zr、Hf、Cr、Fe及Ni)照射3至5小時。反應器內之平均熱中子通量為 $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2 / \text{s}$ 。照射之後，自反應器抽取樣品且進行老化，讓放射性衰減；短半衰期元素老化300秒或長半衰期元素老化數日。老化之後，使用鍺半導體 γ 射線偵測器(Ortec GEM55185型, Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, TN, USA)及多通道分析儀(Ortec DSPEC Pro型)記錄樣品的 γ 射線光譜。根據 γ 射線光譜計算樣品中各元素之量且以相對於乙烯互聚物樣品之總重量的百萬分率來記錄。使用Specpure標準物(所要元素之1000 ppm溶液(大於99%純))校準N.A.A.系統。將1 mL溶液(所關注的

元素)吸移至15 mm×800 mm矩形濾紙上且風乾。接著將濾紙置放於1.4 mL聚乙烯輻照瓶中且藉由N.A.A.系統加以分析。標準物用於測定N.A.A.程序的靈敏度(計數/微克)。

使用ASTM D1709-09方法A (2009年5月1日)測定薄膜落鏢衝擊強度。在本發明中，落鏢衝擊測試係使用1.5吋(38 mm)直徑半球形頭落鏢。

使用ASTM D5748-95 (最初於1995年採納，2012年重獲批准)測定薄膜「刺孔」(薄膜斷裂所需的能量(J/mm))。

「潤滑刺孔」測試如下進行：使用0.75吋(1.9 cm)直徑、經氟碳塗佈之梨形探針測定將薄膜樣品刺孔的能量(J/mm)，該探針以每分鐘10吋(25.4厘米/分鐘)行進。使用ASTM條件。測試試樣之前，探針頭用Muko潤滑膠狀物人工潤滑以減小摩擦。Muko潤滑膠狀物為水溶性個人潤滑劑，其獲自Cardinal Health Inc., 1000 Tesma Way, Vaughan, ON L4K 5R8 Canada。探針安裝於Instron 5 SL型通用測試機中且使用1000-N測力計。將薄膜樣品(1.0密耳(25 μm)厚、5.5吋(14 cm)寬及6吋(15 cm)長)安裝於Instron中且刺孔。

使用ASTM D882-12 (2012年8月1日)測定以下薄膜拉伸特性：拉伸斷裂強度(MPa)、斷裂伸長率(%)、拉伸屈服強度(MPa)、拉伸屈服伸長率(%)及薄膜斷裂韌性或總能量(ft·lb/in³)。量測吹塑薄膜之縱向(MD)與橫向(TD)上的拉伸特性。

正割模數為薄膜硬度之度量。正割模數為應力-應變曲線上之兩個點之間所繪製的直線(亦即正割直線)斜率。應力-應變曲線上的第一點為起點，亦即對應於起源的點(零應變百分比及零應力的點)，且應力-應變曲線上的第二點為對應於1%應變的點；在此兩個點指定的情況下，計算1%正割模數且以每個單位面積上的力(MPa)表示。類似地計算2%正割模數。由於應力-應變關係不遵循虎克定律(Hook's law)，

亦即聚乙烯的應力-應變行為呈非線性，因此使用此方法計算薄膜模數。使用裝備有200 lbf測力計的習知Instron拉伸測試器量測正割模數。將單層薄膜樣品切成具有以下尺寸的條用於測試：14吋長、1吋寬及1密耳厚；確保樣品邊緣不存在刻痕或切口。在縱向(MD)與橫向(TD)上切割薄膜樣品且測試。使用ASTM條件調節樣品。使用手持式測微計精確量測各薄膜的厚度且連同樣品名稱一起輸入Instron軟體中。將樣品以10吋之握持間距裝載於Instron中且以1吋/分鐘之速率牽引，從而產生應變-應變曲線。使用Instron軟體計算1%及2%正割模數。

使用ASTM D2582-09 (2009年5月1日)測定吹塑薄膜的抗刺孔撕裂擴散性。此測試係量測吹塑薄膜對刺戳的抗性，或更準確而言，對動態刺孔及導致撕裂之該刺孔之擴散的抗性。量測吹塑薄膜之縱向(MD)及橫向(TD)上的抗刺孔撕裂擴散性。

藉由ASTM D1922-09 (2009年5月1日)測定薄膜抗撕裂度效能；抗撕裂度之等效術語為「艾勉道夫抗撕裂度」。量測吹塑薄膜之縱向(MD)與橫向(TD)上的薄膜抗撕裂度。

薄膜光學特性如下量測：混濁度，ASTM D1003-13 (2013年11月15日)，及光澤度，ASTM D2457-13 (2013年4月1日)。

使用儀器的衝擊測試係在稱為Dynatup衝擊測試儀的機器上進行，該機器購自Illinois Test Works Inc., Santa Barbara, CA, USA；熟習此項技術者通常稱此測試為Dynatup衝擊測試。根據以下程序完成測試。藉由將吹塑薄膜捲筒切成約5吋(12.7 cm)寬與約6吋(15.2 cm)長的條來製備測試樣品；薄膜厚約1密耳。測試之前，各樣品之厚度使用手持式測微計精確量測且記錄。使用ASTM條件。測試樣品安裝於使用氣動夾鉗的9250 Dynatup衝擊滴落塔/測試機中。使用所供應的Allen螺栓將Dynatup錘球#1 (直徑為0.5吋(1.3 cm))附接至十字頭上。

測試之前，將十字頭升高至使得薄膜衝擊速度為 10.9 ± 0.1 ft/s的高度。將砝碼添加至十字頭上，使得：1)十字頭減速或鎚球減速為不超過測試初始至峰值負載點的20%及2)鎚球必須穿過試樣。若鎚球未穿過薄膜，則將另一砝碼添加至十字頭上以提高撞擊速度。在每次測試期間，Dynatup脈動資料擷取系統軟體收集實驗資料(負載(lb)相對於時間)。測試至少5個薄膜樣品且軟體報導以下平均值：「Dynatup最大(Max)負載(lb)」，衝擊測試期間所量測的最高負載；「Dynatup總能量(ft·lb)」，自測試初始至測試結束的負載曲線下面積(樣品穿孔)，及「最大負載時的Dynatup總能量(ft·lb)」，測試初始至最大負載點的負載曲線下面積。

在本發明中，「熱黏性測試」係使用ASTM條件如下進行。使用J&B熱黏性測試儀產生熱黏性資料，J&B熱黏性測試儀可購自Jbi Hot Tack, Gelooslaan 30, B-3630 Maamechelen, Belgium。在熱黏性測試中，在將兩個薄膜樣品(自2.0密耳(51 μ m)厚度薄膜之同一捲筒切得兩個薄膜樣品)熱密封在一起(亦即當組成薄膜的聚烯烴大分子處於半熔融狀態時)之後，緊接著量測聚烯烴與聚烯烴密封強度。此測試係在高速自動封裝機(例如垂直或水平形式，填充及密封設備)上模擬聚乙烯薄膜的熱密封。J&B熱黏性測試中使用以下參數：薄膜試樣寬度，1吋(25.4 mm)；薄膜密封時間，0.5秒；薄膜密封壓力， 0.27 N/mm^2 ；延遲時間，0.5秒；薄膜剝離速度，7.9吋/秒(200毫米/秒)；測試溫度範圍， 203°F 至 293°F (95°C 至 145°C)；溫度增量， 9°F (5°C)；且依各溫度增量來測試五個薄膜樣品以計算各溫度下的平均值。記錄所揭示之實例薄膜及比較實例薄膜的以下資料：「1.0 N下的黏性發生溫度($^\circ\text{C}$)」，觀測到1 N之熱黏性力(5個薄膜樣品之平均值)時的溫度；「最大熱黏性強度(N)」，在測試溫度範圍內所觀測到的最大熱黏性力(5個薄膜樣品之平均值)及；「最大熱黏性溫度($^\circ\text{C}$)」，觀測到最大熱黏性時

的溫度。

在本發明中，「熱密封強度測試」如下進行。使用ASTM條件。使用習知的Instron拉伸測試器產生熱密封資料。在此測試中，在一定溫度範圍內將兩個薄膜樣品(自2.0密耳(51 μm)厚度薄膜之同一捲筒切得兩個薄膜樣品)密封。熱密封強度測試中使用以下參數：薄膜試樣寬度，1吋(25.4 mm)；薄膜密封時間，0.5秒；薄膜密封壓力，40 psi (0.28 N/mm^2)；溫度範圍，212°F至302°F (100°C至150°C)及溫度增量，9°F (5°C)。在ASTM條件下老化至少24小時之後，使用以下拉伸參數測定密封強度：牽引(十字頭)速度，12吋/分鐘(2.54 cm/min)；牽引方向，90°(相對於封口)；以各溫度增量測試5個薄膜樣品。密封起始溫度(下文稱S.I.T.)定義為形成商業上可行之密封所需要的溫度；商業上可行之密封具有每吋封口2.0 lb之密封強度(每25.4 mm封口8.8 N)。

己烷可萃取物係根據聯邦法規公報 (Code of Federal Registration)21 CFR §177.1520 Para (c) 3.1及3.2測定；其中薄膜中之己烷可萃取材料的量係以重力方式測定。詳言之，將2.5公克之3.5密耳(89 μm)單層薄膜置放於不鏽鋼籃框中，將薄膜及籃框稱重(w^i)，同時在籃框中，薄膜在49.5°C用正己烷萃取兩小時；在真空烘箱中、在80°C乾燥2小時；在乾燥器中冷卻30分鐘，且稱重(w^f)。重量損失百分比為己烷可萃取物百分比(w^{C6})： $w^{C6} = 100 \times (w^i - w^f) / w^i$ 。

實例

聚合

以下實例係為了說明本發明之所選實施例之目的而呈現；應瞭解，所呈現之實例不限制所呈現之申請專利範圍。

所揭示之乙烯互聚物產物實施例係在試驗性工廠中使用圖1中所示的連續溶液聚合法之串聯模式實施例來製備。比較性乙烯互聚物產

物係在試驗性工廠中使用圖3中所示的比較性連續溶液法(方法A)來製備。甲基戊烷用作製程溶劑(甲基戊烷異構體之商用摻合物)。第一CSTR反應器(R1)之體積為3.2加侖(12 L)，第二CSTR反應器(R2)之體積為5.8加侖(22 L)且管式反應器(R3)之體積為0.58加侖(2.2 L)或4.8加侖(18 L)。表1A-1C、2A-2C、3A-3C及4A-4C中所示的乙烯互聚物產物之實例及比較實例係使用約14 MPa至約18 MPa的R1壓力產生；R2係在較低壓力下操作以促進自R1至R2的連續流。R1及R2以串聯模式操作，其中第一出口流自R1直接流至R2中。兩個CSTR均攪拌以得到將反應器內容物充分混合的條件。該方法係藉由將新鮮製程溶劑、乙烯、1-辛烯及氫氣饋入反應器中來連續操作。

所用單點催化劑組分：組分(i)，環戊二烯基三(第三丁基)膾亞胺二氯化鈦($\text{Cp}[(\text{t-Bu})_3\text{PN}]\text{TiCl}_2$)(表1A、2A及3A中縮寫為PIC-1)，或環戊二烯基三(異丙基)膾亞胺二氯化鈦($\text{Cp}[(\text{異丙基})_3\text{PN}]\text{TiCl}_2$)(表4A中縮寫為PIC-2)；組分(ii)甲基鋁氧烷(MAO-07)；組分(iii)，肆(五氟-苯基)硼酸三苯甲酯，及組分(iv)，2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚。所用單點催化劑組分溶劑對於組分(ii)及(iv)而言為甲基戊烷且對於組分(i)及(iii)而言為二甲苯。添加至相應反應器「R1 (i) (ppm)」或「R2 (i) (ppm)」中之PIC-1或PIC-2的量顯示於表1A、2A及3A中；為了清楚起見，在表1A中之比較實例1中，R1及R2中之溶液分別含有0.11 ppm及0.27 ppm PIC-1。相應反應器中之單點催化劑組分的莫耳比亦顯示於表1A、2A、3A及4A中；特定言之：(ii)/(i) [(MAO-07)/(PIC-1)]；(iv)/(ii) [(2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚)/(MAO-07)]，及；(iii)/(i) [(肆(五氟-苯基)硼酸三苯甲酯)/(PIC-1)]。為了清楚起見，在比較實例1(表1A)中，R1中之莫耳比為：R1 (ii)/(i) = 100；R1 (iv)/(ii) = 0.3，及；R1 (iii)/(i) = 1.2。在比較實例1中，R2中之莫耳比為：R2 (ii)/(i) = 25；R2 (iv)/(ii) = 0.3，及；R2 (iii)/(i) = 1.27。

線上齊格勒-納塔催化劑調配物係利用以下組分製備：組分(v)，丁基乙基鎂；組分(vi)，第三丁基氯化物；組分(vii)，四氯化鈦；組分(viii)，二乙基乙醇鋁，及；組分(ix)，三乙基鋁。甲基戊烷用作催化劑組分溶劑。對於表1A中所示的實例1至5、表2A中所示的實例6至8、表3A中所示的實例9至11及表4A中所示的實例12，使用以下步驟製備線上齊格勒-納塔催化劑調配物。在步驟1中，將三乙基鋁及二丁基鎂溶液((三乙基鋁)/(二丁基鎂)莫耳比為20)與第三丁基氯化物溶液合併且允許反應約30秒(HUT-1)；在步驟2中，將四氯化鈦溶液添加至步驟1所形成的混合物中且允許反應約14秒(HUT-2)，及；在步驟3中，允許步驟2所形成的混合物反應另外3秒(HUT-3)，隨後注入R2中。藉由將二乙基乙醇鋁溶液注入R2中而在R2中形成線上齊格勒-納塔催化劑調配物。添加至反應器2 (R2)中之四氯化鈦的量「R2 (vii) (ppm)」顯示於表1A中；為了清楚起見，在實例1中，R2中之溶液含有4.0 ppm TiCl₄。線上齊格勒-納塔催化劑組分之莫耳比亦顯示於表1A中，特定言之：(vi)/(v)或(第三丁基氯化物)/(丁基乙基鎂)；(viii)/(vii)或(二乙基乙醇鋁)/(四氯化鈦)，及；(ix)/(vii)或(三乙基鋁)/(四氯化鈦)。為了清楚起見，在實例1中，利用以下莫耳比合成線上齊格勒-納塔催化劑：R2 (vi)/(v)=2.04；R2 (viii)/(vii)=1.35，及R2 (ix)/(vii)=0.35。參看圖1，在所揭示之所有實例中，物流10d (組分(viii))中之100%二乙基乙醇鋁經由物流10h添加至反應器12a中。

反應器中之溶劑的平均滯留時間主要受流經各反應器之溶劑的量及流經溶液法之溶劑的總量影響，以下為表1A至4C中所示之實例的代表性或典型值：平均反應器滯留時間為：R1中為約61秒，R2中為約73秒，對於0.58加侖(2.2 L)之R3體積而言為約7.3秒，且對於4.8加侖(18 L)之R3體積而言為50秒。

連續溶液聚合法中的聚合係藉由將催化劑去活化劑添加至離開

管式反應器(R3)的第三出口流中來終止。所用催化劑去活化劑為辛酸(羊脂酸)，其可購自P&G Chemicals, Cincinnati, OH, U.S.A.。添加催化劑去活化劑，使得脂肪酸的添加莫耳數為添加至聚合法中之鈦及鋁之總莫耳量的50%；為了清楚起見，辛酸的添加莫耳數=0.5×(鈦莫耳數+鋁莫耳數)；此莫耳比一致地用於所有實例(實例及比較實例)中。

利用兩階段去揮發方法回收製程溶劑中的乙烯互聚物產物，亦即使用兩個氣/液分離器且傳遞第二底部流(得自第二V/L分離器)通過齒輪泵/製粒機組合。Kyowa Chemical Industry Co. LTD, Tokyo, Japan 供應的DHT-4V (水滑石)用作連續溶液法中的鈍化劑或除酸劑。第一V/L分離器之前，添加DHT-4V於製程溶劑中的漿液。所添加之DHT-4V莫耳量為添加至溶液法中之第三丁基氯化物及鈦四氯化物之莫耳量的10倍。

粒化之前，藉由添加500 ppm Irganox 1076 (第一抗氧化劑)及500 ppm Irgafos 168 (第二抗氧化劑)(以乙烯互聚物產物之重量計)而使乙烯互聚物產物穩定化。將抗氧化劑溶於製程溶劑中且在第一與第二V/L分離器之間添加。

在實例1-5及比較實例1及2的情況下，表1B及1C揭示其他方法參數，例如乙烯及1-辛烯在反應器之間的分流，及反應器溫度及乙烯轉化率等。在表1A至1C中，目標乙烯互聚物產物為1.0熔融指數(I₂)(ASTM D1239, 2.16 kg 負載, 190 °C)及0.917 g/cm³ (ASTM D792)。在表1A-1C中，應將比較實例1與實例1進行比較。在比較實例1中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與反應器R2中，ES^{R1}為40%，ES^{R2}為60%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)；R2體積之10%。在實例2中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中，ES^{R1}為40%，ES^{R2}為60%且R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。相對於比較實例1，實例1之生產速率提高8.8%。

在表1A-1C中，應將比較實例2與實例2進行比較。在比較實例2中，將單點催化劑調配物注入R1與R2中， ES^{R1} 為40%， ES^{R2} 為60%且R3體積為4.8加侖(18.0 L)；R2體積之82%。在實例2中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%， ES^{R2} 為60%且R3之體積為4.8加侖(18.0 L)。藉由比較實例2、3及4，分流至R1的乙烯(ES^{R1})分別為40%、44%及47%；生產速率相對於比較實例2而言分別高17.6%、22.7%及27.5%。

如表1A-1C中所示，不論R3之體積(亦即分別為0.58加侖(2.2 L)及4.8加侖(18 L))，比較實例1與2之生產速率基本相同，分別為81.1 kg/hr及80.6 kg/hr。

在實例5中，將乙烯注入R3 (管式反應器)中；特定言之， ES^{R1} 為40%， ES^{R2} 為50%且 ES^{R3} 為10%。在實例5中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中且R3體積為4.8加侖(18.0 L)。相對於比較實例2而言，實例5之生產速率增加17.4%。

表2A-2C揭示在以下生產期間所記錄的連續溶液法參數：(a)目標熔融指數為0.65 dg/min且目標密度為0.916 g/cm³的乙烯互聚物產物(實例6及7；及比較實例3)，及；(b)目標熔融指數為4.0 dg/min且密度為0.917 g/cm³的乙烯互聚物產物(實例8及比較實例4)。相對於比較實例3而言，實例6及7分別具有12.7%及24.3%的增加之生產速率。在比較實例3中，將單點催化劑調配物注入R1與R2中， ES^{R1} 為50%， ES^{R2} 為50%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例6及7中，將單點催化劑調配物注入R1中且將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中且R3體積為4.8加侖(18 L)。實例6及7在乙烯分流方面不同，亦即 ES^{R1} 分別為40%及47%。相對於比較實例4，實例8具有22.4%之增加之生產速率。在比較實例4中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與R2中， ES^{R1} 為45%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例8中，將

單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%且R3體積為4.8加侖(18 L)。

表3A-3C揭示在以下生產期間所記錄之連續溶液法參數：(a)目標熔融指數為0.85 dg/min且目標密度為0.919 g/cm³ (實例9及比較實例5)的乙烯互聚物產物；(b)目標熔融指數為0.85 dg/min且目標密度為約0.924 g/cm³的乙烯互聚物產物(實例10及比較實例6)，及；(c)目標熔融指數為1.0 dg/min且目標密度為0.912 g/cm³的乙烯互聚物產物(實例11及比較實例7)。相對於比較實例5而言，實例9具有29.2%之增加之生產速率。在比較實例5中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與R2中， ES^{R1} 為45%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例9中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%且R3體積為4.8加侖(18 L)。相對於比較實例6，實例10具有10.5%之增加之生產速率。在比較實例6中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與R2中， ES^{R1} 為45%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例10中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%且R3體積為4.8加侖(18 L)。相對於比較實例7，實例11具有20.9%之增加之生產速率。在比較實例7中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與R2中， ES^{R1} 為50%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例11中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%且R3體積為4.8加侖(18 L)。

在表4A-4C中，PIC-2用作單點催化劑組分(i)且揭示生產目標熔融指數為1.0且目標密度為0.917 g/cm³之乙烯互聚物產物的連續溶液法參數。如表4A中所示，相對於比較實例8，實例12具有12.0%之增加之生產速率。在比較實例8中，將單點催化劑調配物注入反應器R1與R2中， ES^{R1} 為50%且反應器R3之體積為0.58加侖(2.2 L)。在實例12

中，將單點催化劑調配物注入R1中，將線上齊格勒-納塔催化劑調配物注入R2中， ES^{R1} 為40%且R3體積為4.8加侖(18 L)。

在表1A至4C中所提供之連續溶液聚合條件給定的情況下，所生產的所得乙烯互聚物產物概述於表5中。表5亦包括以下市售產物：比較實例A及D為由NOVA Chemicals Company (Calgary, Alberta, Canada)生產的市售溶液法乙烯/1-辛烯聚合物，分別為SURPASS® FPs117-C及SURPASS® FPs317-A；比較實例B及C為The Dow Chemical Company (Midland, Michigan, USA)所生產的市售溶液法乙烯/1-辛烯共聚物，分別為Elite® 5401G及Elite® 5400G。

如表6中所示，中子活化分析結果揭示實例2、5及8及比較實例D中的催化劑殘餘物。比較實例D (SURPASS® FPs117-C)係根據圖3中所示的方法A、使用單點催化劑調配物、在R1與R2中生產。

表7A概述電腦產生之模擬實例13，其係使用4.8加侖(18 L)之R3(管式反應器)體積，基於上文所述之溶液法試驗工廠組態。在模擬實例13中，R1中使用單點催化劑調配物(PIC-1)且R2中使用線上齊格勒-納塔催化劑調配物。表7A揭示三個反應器(R1、R2及R3)中所生產之第一、第二及第三乙烯互聚物之密度、熔融指數及分子量的非限制性實例；將此等三種互聚物組合以生產模擬實例13(乙烯聚合物產物)。為了清楚起見，模擬實例13具有0.9169 g/cm³之密度、1.0 dg/min之熔融指數、12.1之分支鏈頻率(每1000個碳原子之C₆分支鏈(1-辛烯共聚單體)數目)及3.11之M_w/M_n。模擬實例13之模擬生產速率為90.9 kg/hr且R3出口溫度為217.1°C。

表7B概述電腦產生之模擬比較實例9，其係使用4.8加侖(18 L)之R3(管式反應器)體積，基於上文所述之溶液法試驗工廠組態。在模擬比較實例9中，R1與R2中均使用單點催化劑調配物(PIC-1)。表7B揭示三個反應器(R1、R2及R3)中所生產之第一、第二及第三乙烯互聚

物之密度、熔融指數及分子量之實例，其組合而形成模擬比較實例9。模擬比較實例9之生產速率為82.6 kg/hr且R3出口溫度為200.2°C。

電腦模擬與表1A至4C中所示的結果一致，亦即模擬實例13之生產速率比模擬比較實例9高9.6%。

薄膜生產

在Gloucester擠壓機上生產單層吹塑薄膜，該擠壓機具有2.5吋(6.45 cm)機筒直徑、24/1 L/D (機筒長度/機筒直徑)，裝備有：障壁螺桿；具有35密耳(0.089 cm)模隙的4吋(10.16 cm)直徑低壓模，及Western Polymer Air環。藉由調節擠壓機螺桿速度而以100 lb/hr (45.4 kg/hr)之恆定輸出速率生產1.0密耳(25 μm)厚的吹塑薄膜，且藉由調節冷卻空氣而使霜線高度維持在約16吋(40.64 cm)。比較實例A、B及C及實例2及5的吹塑薄膜加工條件揭示於表8中。亦生產2.0密耳(51 μm)及3.5密耳(89 μm)的單層吹塑薄膜用於特定測試。薄膜擠出之前，向實例2及5中添加加工助劑；所添加的加工助劑為Dynamar FX 5920A (可購自The 3M Company, St. Paul, MN, USA)。

如表8中所示，在吹塑薄膜方法中，實例2及5相對於比較實例B及C具有改善之可加工性，亦即較低之擠出壓力。由於改善之可加工性意謂較高生產速率，例如每小時所生產之薄膜磅數增加，或每小時所生產之薄膜英尺(公尺)數增加，因此薄膜轉換器非常需要改善之可加工性。

表9A及9B揭示由實例2及實例5產生之吹塑薄膜的物理特性，可將其與三個比較實例A、B及C進行比較。

如表9A中所示，相對於比較實例A、B及C，由實例2及5產生的吹塑薄膜可有利地用於需要改善之薄膜光學特性(亦即改善之薄膜45°光澤度及/或薄膜混濁度)的任何薄膜應用中。

如表9A中所示，相對於比較實例A、B及C，由實例2及5產生的

吹塑薄膜可有利地用於其中改善之薄膜落鏢衝擊具有價值的任何薄膜應用中。

如表9A中所示，相對於比較實例B及C，由實例2及5產生的吹塑薄膜可有利地用於任何薄膜應用中，其中需要改善之艾勉道夫抗撕裂度，亦即改善之縱向艾勉道夫抗撕裂度及/或改善之橫向艾勉道夫抗撕裂度。

如表9B中所示，相對於比較實例A、B及C，由實例2產生的吹塑薄膜可有利地用於任何薄膜應用中，其中改善之薄膜模數具有價值，亦即縱向及/或橫向上的較高1%正割模數及/或較高2%正割模數。

如表9A中所示，相對於比較實例B，由實例2產生的吹塑薄膜可有利地用於其中需要改善之抗刺孔撕裂擴散性的任何薄膜應用中。

表1A. 實例1-5及比較實例1-2之連續溶液法催化劑參數；1.0 I₂及0.917 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物

製程參數	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	比較實例1	比較實例2
R1催化劑	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2催化劑	ZN	ZN	ZN	ZN	ZN	PIC-1	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.1	0.12	0.12	0.12	0.09	0.11	0.1
R1 (ii)/(i)莫耳比	100	100	100	100	100	100	100
R1 (iv)/(ii)莫耳比	0	0	0	0	0	0.3	0.3
R1 (iii)/(i)莫耳比	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2
R2 (i) (ppm)	0	0	0	0	0	0.27	0.22
R2 (ii)/(i)莫耳比	0	0	0	0	0	25	25
R2 (iv)/(ii)莫耳比	0	0	0	0	0	0.3	0.3
R2 (iii)/(i) 莫耳比	0	0	0	0	0	1.27	1.27
R2 (vii) (ppm)	4.0	4.2	5.1	6.5	4.5	0	0
R2 (vi)/(v)莫耳比	2.04	2.07	2.05	2.03	1.97	0	0
R2 (viii)/(vii)莫耳比	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	0	0
R2 (ix)/(vii)莫耳比	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0
生產速率(kg/h)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生產速率增幅(%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

表1B. 實例1-5及比較實例1-2的其他溶液法參數。

製程參數	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	比較實例1	比較實例2
R3體積(L)	2.2	18	18	18	18	2.2	18
ES ^{R1} (%)	40	40	44	47	40	50	50

ES ^{R2} (%)	60	60	56	53	50	50	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	10	0	0
R1 乙烯濃度(wt%)	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	9.8	9.8
R2 乙烯濃度(wt%)	15.4	15.4	16	16.4	15	13.2	12.6
R3 乙烯濃度(wt%)	15.4	15.4	16	16.4	15.8	13.2	12.6
((1-辛烯)/(乙烯)) ^{R1} (wt%)	0.66	0.67	0.74	0.78	0.61	0.73	0.71
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4
H ₂ ^{R2} (ppm)	3.7	3.5	4	16	4	0.8	0.8
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0.5	0	0
生產速率(kg/h)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生產速率(%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

表1C. 實例1-5及比較實例1-2的其他溶液法參數；目標產物1.0 I₂及0.917 g/cm³。

製程參數	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	比較實例1	比較實例2
R1總溶液法速率(kg/h)	360.5	358.8	410.2	449	369.9	404.1	385.7
R2總溶液法速率(kg/h)	239.5	241.2	189.8	151	199.3	195.9	214.3
R3溶液法速率(kg/h)	0	0	0	0	30.8	0	0
總溶液法速率(kg/h)	600	600	600	600	600	600	600
R1入口溫度(°C)	30	30	30	30	30	30	30
R2入口溫度(°C)	30	30	30	30	30	30	30
R3入口溫度(°C)	130	130	130	130	130	130	130
R1平均溫度(°C)	141	141	141	141	140	140	140
R2平均溫度(°C)	206	206	213	218	203	195	188
R3出口溫度(實際)(°C)	208	214	219	223	219	195	195
R3出口溫度(計算值)(°C)	207	217	223	229	223	196	193
Q ^{R1} (%)	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2	81.6	81.6
Q ^{R2} (%)	80	80	80	80	80	83.9	83.9
Q ^(R2+R3) (%)	80.8	90	88.8	89.6	86.4	86.4	92.6
Q ^{R3} (%)	4	49.8	44	48	57	15.4	54
Q ^I (%)	93.4	93.1	93.1	93.4	90.7	91.9	95.6
生產速率(kg/h)	88.2	94.8	98.9	102.8	94.6	81.1	80.6
生產速率增幅(%)	8.8	17.6	22.7	27.5	17.4		

表2A. 實例6及7及比較實例3 (0.65 I₂及0.916 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)以及實例8及比較實例4 (4.0 I₂及0.917 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)的連續溶液法催化劑參數。

製程參數	實例6	實例7	比較實例3	實例8	比較實例4
R1催化劑	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2催化劑	ZN	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.09	0.1	0.07	0.11	0.25

R1 (ii)/(i)莫耳比	100	100	100	100	100
R1 (iv)/(ii)莫耳比	0	0	0.3	0	0.3
R1 (iii)/(i)莫耳比	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1
R2 (i) (ppm)	0	0	0.14	0	0.17
R2 (ii)/(i)莫耳比	0	0	25	0	25
R2 (iv)/(ii)莫耳比	0	0	0.3	0	0.3
R2 (iii)/(i)莫耳比	0	0	1.27	0	1.27
R2 (vii) (ppm)	3.2	4.8	0	4.8	0
R2 (vi)/(v)莫耳比	1.98	1.98	0	2.03	0
R2 (viii)/(vii)莫耳比	1.35	1.35	0	1.35	0
R2 (ix)/(vii)莫耳比	0.35	0.35	0	0.35	0
生產速率(kg/h)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生產速率增幅(%)	12.7	24.3		22.4	

表2B. 實例6-8及比較實例3及4的其他溶液法參數。

製程參數	實例6	實例7	比較實例3	實例8	比較實例4
R3體積(L)	18	18	2.2	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	47	50	40	45
ES ^{R2} (%)	60	53	50	60	55
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
R1 乙烯濃度(wt%)	10.3	10.3	10.3	9.6	9.3
R2 乙烯濃度(wt%)	13.7	14.9	12.7	15.5	13.5
R3 乙烯濃度(wt%)	13.7	14.9	12.7	15.5	13.5
((1-辛烯)/(乙烯)) ^{R1} (wt%)	0.63	0.66	0.81	0.79	0.65
OS ^{R1} (%)	100	100	83.3	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	16.7	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.2	1.3	1.5	1
H ₂ ^{R2} (ppm)	1	1	0.8	15	1.4
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0
生產速率(kg/h)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生產速率增幅(%)	12.7	24.3		22.4	

表2C. 實例6-8及比較實例3及4的其他溶液法參數。

製程參數	實例6	實例7	比較實例3	實例8	比較實例4
R1總溶液法速率(kg/h)	319.9	409.1	369.9	386.6	391.9
R2總溶液法速率(kg/h)	280.1	190.9	230.1	213.4	208.1
R3溶液法速率(kg/h)	0	0	0	0	0
整體上的總溶液法速率(kg/h)	600	600	600	600	600
R1入口溫度(°C)	30	30	30	30	30
R2入口溫度(°C)	30	30	30	30	30
R3入口溫度(°C)	130	130	130	130	130
R1平均溫度(°C)	140.3	140.1	140.2	140.6	144.1
R2平均溫度(°C)	187.8	202.5	185.7	208.3	194.9
R3出口溫度(實際)(°C)	198.4	212.1	186	216.7	196
R3出口溫度(計算值)(°C)	200.4	215.3	187.6	222.2	197.1
Q ^{R1} (%)	78.2	78.2	78.2	82.6	88.5

Q^{R2} (%)	80	80	81	80	81.2
Q^{R2+R3} (%)	92	92.5	83.7	92.4	84.2
Q^{R3} (%)	60	62.4	14.1	62.2	16.1
Q^I (%)	94.5	95.2	90.1	94.9	90.5
生產速率(kg/h)	85.2	94	75.6	99.7	81.4
生產速率增幅(%)	12.7	24.3		22.4	

表3A. 實例9及比較實例5 (0.85 I₂及0.919 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)；實例10及比較實例6 (0.85 I₂及0.924 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)，及實例11及比較實例7 (1.0 I₂及0.912 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)的連續溶液法催化劑參數。

製程參數	實例9	比較實例5	實例10	比較實例6	實例11	比較實例7
R1催化劑	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1	PIC-1
R2催化劑	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1	ZN	PIC-1
R1 (i) (ppm)	0.1	0.15	0.47	0.12	0.1	0.08
R1 (ii)/(i)莫耳比	100	100	50	100	100	100
R1 (iv)/(ii)莫耳比	0	0.3	0	0.3	0	0.3
R1 (iii)/(i)莫耳比	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2
R2 (i) (ppm)	0	0.3	0	0.08	0	0.42
R2 (ii)/(i)莫耳比	0	25	0	25	0	25
R2 (iv)/(ii)莫耳比	0	0.3	0	0.3	0	0.3
R2 (iii)/(i)莫耳比	0	1.27	0	1.5	0	1.2
R2 (vii) (ppm)	4	0	3.3	0	4.7	0
R2 (vi)/(v)莫耳比	2.03	0	1.98	0	2.03	0
R2 (viii)/(vii)莫耳比	1.35	0	1.35	0	1.35	0
R2 (ix)/(vii)莫耳比	0.35	0	0.35	0	0.35	0
生產速率(kg/h)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生產速率增幅(%)	29.2		10.5		20.9	

表3B. 實例9-11及比較實例5-7的其他溶液法參數。

製程參數	實例9	比較實例5	實例10	比較實例6	實例11	比較實例7
R3體積(L)	18	2.2	18	2.2	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	45	40	45	40	50
ES ^{R2} (%)	60	55	60	55	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
R1乙烯濃度(wt%)	10.2	9.9	8.1	8.4	9.2	9.9
R2乙烯濃度(wt%)	15.7	13.1	14	13.1	14.6	11.6
R3乙烯濃度(wt%)	15.7	13.1	14	13.1	14.6	11.6
((1-辛烯)/(乙烯)) ^{R1} (wt%)	0.68	0.51	0.29	0.32	0.77	0.96
OS ^{R1} (%)	100	100	100	100	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0	0	0	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0	0	0	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.8	0.2	1.2	0.2	0.7

H ₂ ^{R2} (ppm)	10	0.8	2	0.8	1	0.9
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0	0	0	0	0
生產速率(kg/h)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生產速率增幅(%)	29.2		10.5		20.9	

表3C. 實例9-11及比較實例5-7的其他溶液法參數。

製程參數	實例9	比較實例5	實例10	比較實例6	實例11	比較實例7
R1總溶液法速率(kg/h)	368.3	358.1	414.2	420.3	382.3	352.6
R2總溶液法速率(kg/h)	231.7	241.9	185.8	179.7	217.7	247.4
R3溶液法速率(kg/h)	0	0	0	0	0	0
整體上的總溶液法速率(kg/h)	600	600	600	600	600	600
R1入口溫度(°C)	30	30	30	30	30	30
R2入口溫度(°C)	30	30	30	30	30	30
R3入口溫度(°C)	130	130	130	130	130	130
R1平均溫度(°C)	140.2	136.7	135.6	130	134.8	140.5
R2平均溫度(°C)	208.7	188	189.3	190	198.7	182
R3出口溫度(實際)(°C)	215.7	191	201.9	190.1	209.9	187.8
R3出口溫度(計算值)(°C)	222.1	190.7	201.3	192	210.2	182.7
Q ^{R1} (%)	78.2	79	94	86.1	82	80.7
Q ^{R2} (%)	80	81	77.5	82.5	80	87.8
Q ^{R2+R3} (%)	91.6	84.6	90.1	85.5	90.8	89.3
Q ^{R3} (%)	58.2	19	56.2	17	54	12
Q ^I (%)	94.3	90.1	93.9	91.1	93.8	93.6
生產速率(kg/h)	98.2	76	84	76	92.3	76.3
生產速率增幅(%)	29.2		10.5		20.9	

表4A. 實例12及比較實例8 (1.0 I₂及0.917 g/cm³下的目標乙烯互聚物產物)的連續溶液法催化劑參數。

製程參數	實例12	比較實例8
R1催化劑	PIC-2	PIC-2
R2催化劑	ZN	PIC-2
R1 (i) (ppm)	0.21	0.14
R1 (ii)/(i)莫耳比	40	100
R1 (iv)/(ii)莫耳比	0.1	0.5
R1 (iii)/(i)莫耳比	1.23	1.2
R2 (i) (ppm)	0	0.38
R2 (ii)/(i)莫耳比	0	30
R2 (iv)/(ii)莫耳比	0	0.5
R2 (iii)/(i)莫耳比	0	1.5
R2 (vii) (ppm)	4.7	0
R2 (vi)/(v)莫耳比	2.02	0
R2 (viii)/(vii)莫耳比	1.35	0
R2 (ix)/(vii)莫耳比	0.35	0
生產速率(kg/h)	85.9	76.7
生產速率增幅(%)	12%	

表4B. 實例12及比較實例8的其他溶液法參數。

製程參數	實例12	比較實例8
R3體積(L)	18	2.2
ES ^{R1} (%)	40	50
ES ^{R2} (%)	60	50
ES ^{R3} (%)	0	0
R1乙烯濃度(wt%)	8.3	9.1
R2乙烯濃度(wt%)	14.1	13.4
R3乙烯濃度(wt%)	14.1	0
((1-辛烯)/(乙烯)) ^{R1} (wt%)	0.38	0.37
OS ^{R1} (%)	100	100
OS ^{R2} (%)	0	0
OS ^{R3} (%)	0	0
H ₂ ^{R1} (ppm)	0.2	0.5
H ₂ ^{R2} (ppm)	6.9	0.5
H ₂ ^{R3} (ppm)	0	0
生產速率(kg/h)	85.9	76.7
生產速率增幅(%)	12%	

表4C. 實例12及比較實例8的其他溶液法參數。

製程參數	實例12	比較實例8
R1總溶液法速率(kg/h)	407.4	439.8
R2總溶液法速率(kg/h)	192.6	160.2
R3溶液法速率(kg/h)	0	0
整體上的總溶液法速率(kg/h)	600	600
R1入口溫度(°C)	30	30
R2入口溫度(°C)	30	30
R3入口溫度(°C)	130	130
R1平均溫度(°C)	135	141
R2平均溫度(°C)	193	191
R3出口溫度(實際)(°C)	207	186
R3出口溫度(計算值)(°C)	204	193
Q ^{R1} (%)	91	89
Q ^{R2} (%)	80	79
Q ^{R2+R3} (%)	91	81.5
Q ^{R3} (%)	55	12
Q ^I (%)	94.3	89.7
生產速率(kg/h)	85.9	76.7
生產速率增幅(%)	12%	

表5：所揭示之實例及比較實例的物理特性。

實例	支持性製程參數	密度 (g/cm ³)	熔融指數 I ₂ (g/10 min)	應力指數	M _w	M _w /M _n	CDBI ₅₀
實例1	表1A-1C	0.9169	0.88	1.23	109444	3.09	74.8
實例2		0.9160	1.04	1.26	104966	3.66	71.6
實例3		0.9164	0.90	1.27	111344	3.78	67.3
實例4		0.9154	0.97	1.33	109146	4.20	67.1
實例5		0.9163	1.04	1.23	110808	3.39	67.5
比較實例1		0.9152	1.04	1.28	97646	3.44	75.0
比較實例2		0.9147	1.06	1.29	92762	3.15	73.7
實例6	表2A-2C	0.9152	0.67	1.23	113893	2.87	69.0
實例7		0.9155	0.70	1.24	114401	3.88	65.7
比較實例3		0.9150	0.58	1.27	112210	2.79	74.0
實例8	表2A-2C	0.9176	4.64	1.25	70452	3.83	68.2
比較實例4		0.9154	4.10	1.23	68320	2.41	80.7
實例9	表3A-3C	0.9190	0.91	1.38	112368	4.00	68.9
比較實例5		0.9197	0.85	1.28	101971	2.67	85.6
實例10	表3A-3C	0.9232	0.94	1.24	110036	2.60	53.6
比較實例6		0.9233	0.82	1.21	n/a	n/a	n/a
實例11	表3A-3C	0.9113	0.91	1.24	109556	2.86	71.6
比較實例7		0.9112	1.02	1.30	97302	4.09	n/a
實例12	表4A-4C	0.9171	1.11	1.23	103551	2.42	33.2
比較實例8		0.9162	0.96	1.30	94536	2.88	92.1
比較實例A	n/a	0.9176	0.86	1.26	99674	3.34	73.5
比較實例B	n/a	0.9179 ^a	1.0	1.33	98469	2.74	57.1
比較實例C	n/a	0.9161	1.0	1.35	102142	2.63	62.8
比較實例D	n/a	0.9171	4.1	1.22	67106	2.21	83.2

^a 基本樹脂密度0.9165 g/cm³ (校正)；所供應的比較例B含有2500 ppm防結塊劑。

表6：實例2、5及8以及比較實例D的中子活化分析資料。

實例	密度(g/cm ³)	熔融指數I ₂ (g/10 min)	經由中子活化分析進行的元素分析		
			Ti (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)
實例2	0.9160	1.04	7.4 ± 0.4	97 ± 4	199 ± 8
實例5	0.9163	1.04	6.7 ± 0.6	140 ± 6	287 ± 12
實例8	0.9176	4.64	7.6 ± 0.5	177 ± 7	365 ± 15
比較實例D	0.9171	4.10	0.35 ± 0.04	9.1 ± 0.4	<1 ^a

^a 不可偵測的鎂含量

表7A：電腦產生之模擬實例13：R1中之單點催化劑調配物(PIC-1)；R2中之線上齊格勒-納塔催化劑調配物；R3 4.8加侖(18 L)；生產速率

90.9 kg/hr，及R3出口溫度217.1℃。

模擬物理特性	反應器1 (R1) 第一乙烯互聚物	反應器2 (R2) 第二乙烯互聚物	反應器3 (R3) 第三乙烯互聚物	模擬實 例13
重量百分比(%)	36.2	56.3	7.5	100
M_n	63806	25653	20520	31963
M_w	129354	84516	67281	99434
M_z	195677	198218	162400	195074
多分散性(M_w/M_n)	2.03	3.29	3.28	3.11
分支鏈頻率(每1000個 C存在的C ₆ 分支鏈數)	12.6	11.4	15.6	12.1
CDBI ₅₀ (%) (範圍)	90至95	55至60	45至55	65至70
密度(g/cm ³)	0.9087	0.9206	0.9154	0.9169
熔融指數(dg/min)	0.31	1.92	4.7	1.0

表7B：電腦產生之模擬比較實例9：R1 (PIC-1)及R2 (PIC-1)中之單點催化劑調配物；R3 4.8加侖(18 L)；生產速率82.6 kg/hr，及R3出口溫度200.2℃。

模擬物理特性	反應器1 (R1) 第一乙烯互聚物1	反應器2 (R2) 第二乙烯互聚物2	反應器3 (R3) 第三乙烯互聚物3	模擬比 較實例9
重量百分比(%)	45.1	49.9	5.0	100
M_n	91365	15325	9440	23386
M_w	186753	30650	20424	100602
M_z	283433	45975	32901	244909
多分散性(M_w/M_n)	2.04	2.00	2.16	4.30
分支鏈頻率(每1000個 C存在的C ₆ 分支鏈數)	13.2	14.1	18.7	13.9
CDBI ₅₀ (%) (範圍)	90至95	80至90	70至75	65至75
密度(g/cm ³)	0.9038	0.9213	0.9186	0.9170
熔融指數(dg/min)	0.8	89.0	446	1.02

表8：以1.0密耳(25 μm)薄膜及100 lb/hr輸出速率為目標的吹塑薄膜加工條件。

加工參數	單位	實例2	實例5	比較實例A	比較實例B	比較實例C
加工助劑	Ppm	800	800	0	0	0
輸出(lbs/hr)	lb/hr	100	100	100	100	100
機筒區1	°F	420	420	420	420	420
機筒區2	°F	400	400	400	400	400
機筒區3	°F	400	400	400	401	401
機筒區4	°F	400	400	400	400	400
轉接區9	°F	420	420	420	420	420
阻擋區10	°F	420	420	420	420	420
模區11	°F	420	420	420	420	420
模區12	°F	440	440	440	440	440

熔融溫度	°F	426	426	431	430	428
擠壓機壓力	Psi	3920	3725	3778	4205	4070
擠壓機電流	Amp	36.3	36.0	38.3	36.4	37.5
擠壓機電壓	Volt	190	188	190	190	185
差壓計	in/H ₂ O	9.8	12.0	12.3	10.0	10.0
螺桿速度	Rpm	41	40	41	42	41
夾持輥速度	ft/min	130	130	130	130	132
霜線高度	In	16	16	16	16	17
特定輸出	lb/(hr·rpm)	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4
特定功率	lb/(hr·amp)	2.8	2.8	2.6	2.7	2.7
特定能量	W/lb/hr	69.0	67.7	72.8	69.2	69.4

表9A：實例及比較實例吹塑薄膜之物理特性；薄膜厚度1.0密耳(25 μm)，除非另外指明。

物理特性	單位	方法	實例2	實例5	比較實例A	比較實例B	比較實例C
薄膜厚度	密耳	測微計	1.03	1.07	1.01	1.02	1.00
落鏢衝擊	公克/密耳	ASTM D1709 方法A	569	746	478	478	556
潤滑刺孔	J/mm	內部	74	79	66	30	99
刺孔	J/mm	ASTM D5748	71	n/a	72	18	119
Dynatup最大負載	Lb	內部	6.23	n/a	5.54	5.46	6.03
Dynatup總能量	ft·lb	內部	0.99	n/a	0.51	0.58	1.02
Dynatup最大負載下 能量	ft·lb	內部	0.84	n/a	0.5	0.57	0.93
MD抗撕裂度	公克/密耳	ASTM D1922	300	291	314	261	288
TD抗撕裂度	公克/密耳	ASTM D1922	541	524	488	477	470
MD刺孔擴散	N	ASTM D2582	19.4	n/a	19.7	18.6	n/a
TD刺孔擴散	N	ASTM D2582	22.0	n/a	21.7	20.8	n/a
45°光澤度		ASTM D2457	80.0	82.2	47.9	66.5	74.8
混濁度	%	ASTM D1003	4.4	3.5	10.8	8.7	4.6
薄膜己烷可萃取物 ^a	wt%	21 CFR §177.1520	1.01	1.02	0.62	0.63	0.64
1.0 N ^b 下之黏性發生	°C	內部	100	96.6	104.6	96	92
最大熱黏性強度 ^b	N	內部	4.5	4.3	4.6	4.1	4.6
產生最大熱黏性的 溫度 ^b	°C	內部	125	115	125	130	115
S.I.T., 4.4N/13mm ^b	°C	內部	98	100	97	99	96

^a = 3.5密耳薄膜(89 μm)

^b = 2.0密耳薄膜(51 μm)

表9B：實例及比較實例吹塑薄膜之物理特性；薄膜厚度為1.0密耳(25 μm)。

物理特性	單位	方法	實例2	實例5	比較實例A	比較實例B	比較實例C
薄膜厚度	密耳	測微計	1.03	1.07	1.01	1.02	1.00
1% MD正割模數	MPa	內部	164	136	136	147	155
1% TD正割模數	MPa	內部	177	158	143	169	160
2% MD正割模數	MPa	內部	147	128	120	127	133
2% TD正割模數	MPa	內部	150	138	125	141	132
2%正割模數平均值	MPa	內部	149	133	123	134	133
MD拉伸斷裂應力	MPa	ASTM D882	50.5	55.1	46.2	35.2	50.1
TD拉伸斷裂應力	MPa	ASTM D882	49	51.8	40.4	31.7	46.1
MD斷裂伸長率	%	ASTM D882	536	551	539	468	536
TD斷裂伸長率	%	ASTM D882	757	782	753	662	752
MD拉伸收率應力	MPa	ASTM D882	9.1	9.2	8.5	8.6	9.4
TD拉伸屈服應力	MPa	ASTM D882	9.4	9.1	8.6	8.8	9.2
MD拉伸屈服伸長率	%	ASTM D882	14	14	14	15	14
TD拉伸屈服伸長率	%	ASTM D882	15	15	22	22	16
薄膜韌性，MD斷裂總能量	ft·lb/in ³	ASTM D882	1198	1319	1110	927	1306
薄膜韌性，TD斷裂總能量	ft·lb/in ³	ASTM D882	1198	1727	1408	1078	1551
薄膜韌性，斷裂總能量平均值	ft·lb/in ³	ASTM D882	1198	1523	1259	1003	1429

【符號說明】

- 1 製程溶劑/物流
- 2 乙烯/物流
- 3 視情況存在之 α -烯烴/物流
- 4 物流
- 5a 單點催化劑組分流/物流
- 5b 單點催化劑組分流/物流

5c	單點催化劑組分流/物流
5d	單點催化劑組分流/物流
5e	單點催化劑組分流/物流
6	製程溶劑/物流
7	乙烯/物流
8	視情況存在之 α -烯烴/物流
9	物流
10a	物流
10b	物流
10c	物流
10d	物流
10e	物流
10f	物流
10g	物流
10h	物流
11a	反應器
11b	攪拌組合作
11c	物流
11d	流量控制器
11e	物流
11f	流量控制器
11g	物流
12a	反應器
12b	組合作
12c	物流
12d	物流

12e	物流
13	製程溶劑/物流
14	乙烯/物流
15	視情況存在之 α -烯烴/物流
16	氫氣/物流
17	反應器
17b	第三出口流
18A	催化劑去活化劑槽
18B	催化劑去活化劑槽
19	物流
20	減壓裝置
21	熱交換器
22	鈍化劑槽
23	鈍化溶液
24	減壓裝置
25	第一氣/液分離器
26	第一氣態頂部流/物流
27	第一底部流
28	第二V/L分離器
29	第二氣態頂部流/物流
30	第二底部流
31	第三V/L分離器
32	第三氣態頂部流/物流
33	產物流
34a	物流
34b	物流

34c	物流
34d	物流
34e	物流
34h	物流
60a	物流
60b	物流
60c	物流
60d	物流
60e	物流
60f	物流
60g	物流
60h	物流
90a	物流
90b	物流
90c	物流
90d	物流
90e	物流
90f	物流
101	製程溶劑/物流
102	乙烯/物流
103	視情況存在之 α -烯烴/物流
104	視情況存在之氫氣/物流
105a	視情況存在之催化劑流
105b	催化劑流
105c	催化劑流
105d	催化劑流

105e	單點催化劑調配物/物流
106	製程溶劑/物流
107	乙烯/物流
108	視情況存在之 α -烯烴/物流
109	視情況存在之氫氣/物流
110a	視情況存在之催化劑流
110b	催化劑流
110c	催化劑流
110d	催化劑流
110e	單點催化劑調配物/物流
111a	反應器
111b	攪拌組合作件
111c	出口流
112a	反應器
112b	攪拌組合作件
112c	出口流
112e	活化流
113	製程溶劑/物流
114	乙烯/物流
115	視情況存在之 α -烯烴/物流
116	視情況存在之氫氣/物流
117	反應器
118A	催化劑去活化劑儲槽
118B	催化劑去活化劑儲槽
119	去活化流
120	減壓裝置

121	熱交換器
124	減壓裝置
125	V/L分離器
126	氣態頂部流
127	底部流
128	V/L分離器
129	氣態頂部流
130	底部流
131	V/L分離器
132	氣態頂部流
133	產物流
RF1	反應器饋料流
RF2	反應器饋料流
RF3	反應器饋料流
RF101	反應器饋料流
RF102	反應器饋料流
RF103	反應器饋料流

申請專利範圍

1. 一種連續溶液聚合法，包含：

i) 將乙烯、製程溶劑、單點催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第一反應器中，以產生含有第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第一出口流；

ii) 傳送該第一出口流至第二反應器中且將乙烯、該製程溶劑、第一非均相催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入該第二反應器中，以產生含有第二乙烯互聚物及該第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第二出口流；

iii) 傳送該第二出口流至第三反應器中且視情況將乙烯、製程溶劑、一或多種 α -烯烴、氫氣及第二非均相催化劑調配物注入該第三反應器中，以產生含有視情況存在之第三乙烯互聚物、該第二乙烯互聚物及該第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第三出口流；

iv) 對該第三出口流進行相分離，以回收包含該第一乙烯互聚物、該第二乙烯互聚物及視情況存在之該第三乙烯互聚物的乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換；其中生產速率係以每小時所生產的該乙烯互聚物產物之公斤數來度量。

2. 一種連續溶液聚合法，包含：

i) 將乙烯、製程溶劑、單點催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第一反應器中，以產生含有第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第一出口流；

ii) 將乙烯、該製程溶劑、第一非均相催化劑調配物、視情況存在之一或多種 α -烯烴及視情況存在之氫氣注入第二反應器中，以產生含有第二乙烯互聚物於該製程溶劑中的第二出口流；

iii) 合併該第一出口流與該第二出口流以形成第三出口流；

iv) 傳送該第三出口流至第三反應器中且視情況將乙烯、該製程溶劑、一或多種 α -烯烴、氫氣及第二非均相催化劑調配物注入該第三反應器中，以產生含有視情況存在之第三乙烯互聚物、該第二乙烯互聚物及該第一乙烯互聚物於該製程溶劑中的第四出口流；

v) 對該第四出口流進行相分離，以回收包含該第一乙烯互聚物、該第二乙烯互聚物及視情況存在之該第三乙烯互聚物的乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換；其中生產速率係以每小時所生產的該乙烯互聚物產物之公斤數來度量。

3. 如請求項1之方法，進一步包含：

a) 視情況在該第二反應器之下游添加催化劑去活化劑A至該第二出口流中，從而形成去活化的溶液A；

b) 在該第三反應器之下游添加催化劑去活化劑B至該第三出口流中，從而形成去活化的溶液B；其限制條件為若在步驟a)中添加該催化劑去活化劑A，則省略步驟b)；

c) 對該去活化的溶液A或B進行相分離以回收該乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相

催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換。

4. 如請求項2之方法，進一步包含：

a) 視情況在該第一反應器及該第二反應器之下游添加催化劑去活化劑A至該第三出口流中，從而形成去活化的溶液A；

b) 在該第三反應器之下游添加催化劑去活化劑B至該第四出口流中，從而形成去活化的溶液B；其限制條件為若在步驟a)中添加該催化劑去活化劑A，則省略步驟b)；

c) 對該去活化的溶液A或B進行相分離以回收該乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換。

5. 如請求項3之方法，進一步包含：

a) 添加鈍化劑至該去活化的溶液A或B中，從而形成鈍化溶液，及；

b) 對該鈍化溶液進行相分離以回收該乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換。

6. 如請求項4之方法，進一步包含：

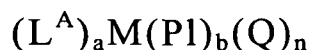
a) 添加鈍化劑至該去活化的溶液A或B中，從而形成鈍化溶液，及；

b) 對該鈍化溶液進行相分離以回收該乙烯互聚物產物；

其中該生產速率相對於連續溶液聚合法而言提高至少約9%，其中該第一非均相催化劑調配物及視情況存在之該第二非均相催化劑調配物係經該單點催化劑調配物置換。

7. 如請求項5之方法，其中該單點催化劑調配物包含：

a) 由下式定義之組分(i)



其中 L^A 係選自由以下組成之群：未經取代之環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、未經取代之茛基、經取代之茛基、未經取代之萘基及經取代之萘基；

M為選自鈦、鉛及鋇之金屬；

Pl為膦亞胺配位體；

Q獨立地選自由以下組成之群：氫原子、鹵素原子、 C_{1-10} 烴基、 C_{1-10} 烷氧基及 C_{5-10} 芳基氧化物基團；其中該烴基、烷氧基及芳基氧化物基團中之每一者可未經取代或進一步經以下取代：鹵素原子、 C_{1-18} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之醯胺基，或未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之磷橋基團；

其中a為1；b為1；n為1或2；且(a+b+n)相當於金屬M之價數；

b) 鋁氧烷共催化劑；

c) 硼離子活化劑，及；

d) 視情況存在之位阻苯酚。

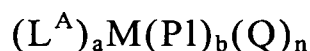
8. 如請求項7之方法，其中在該第一反應器中，該硼離子活化劑相對於該組分(i)的莫耳比為約0.1:1至約10:1；在該第一反應器中，該鋁氧烷共催化劑相對於該組分(i)的莫耳比為約1:1至約1000:1，且在該第一反應器中，視情況存在之該位阻苯酚相對於該鋁氧烷共催化劑的莫耳比為0.0:1至約10:1。

9. 如請求項7之方法，其中該鋁氧烷共催化劑為甲基鋁氧烷(MAO)。

10. 如請求項7之方法，其中該硼離子活化劑為肆(五氟-苯基)硼酸三苯甲酯。

11. 如請求項6之方法，其中該單點催化劑調配物包含：

a) 由下式定義之組分(i)



其中 L^A 係選自由以下組成之群：未經取代之環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、未經取代之茛基、經取代之茛基、未經取代之萘基及經取代之萘基；

M為選自鈦、鋁及鎢之金屬；

PI為膦亞胺配位體；

Q獨立地選自由以下組成之群：氫原子、鹵素原子、 C_{1-10} 烴基、 C_{1-10} 烷氧基及 C_{5-10} 芳基氧化物基團；其中該烴基、烷氧基及芳基氧化物基團中之每一者可未經取代或進一步經以下取代：鹵素原子、 C_{1-18} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之醯胺基，或未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之磷橋基團；

其中a為1；b為1；n為1或2；且(a+b+n)相當於金屬M之價數；

b) 鋁氧烷共催化劑；

c) 硼離子活化劑，及；

d) 視情況存在之位阻苯酚。

12. 如請求項11之方法，其中在該第一反應器中，該硼離子活化劑相對於該組分(i)的莫耳比為約0.1:1至約10:1；在該第一反應器中，該鋁氧烷共催化劑相對於該組分(i)的莫耳比為約1:1至約1000:1，且在該第一反應器中，視情況存在之該位阻苯酚相對於該鋁氧烷共催化劑的莫耳比為0.0:1至約10:1。

13. 如請求項11之方法，其中該鋁氧烷共催化劑為甲基鋁氧烷(MAO)。
14. 如請求項11之方法，其中該硼離子活化劑為肆(五氟-苯基)硼酸三苯甲酯。
15. 如請求項5之方法，其中該第一非均相催化劑調配物及該第二非均相催化劑調配物為第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物。
16. 如請求項15之方法，其中該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係以線上方法形成，該方法包含：
 - i) 藉由合併物流S1與物流S2而在第一非均相催化劑組合件中形成第一產物混合物且允許該第一產物混合物平衡HUT-1秒；其中該物流S1包含存在於該製程溶劑中的鎂化合物及鋁化烷且該物流S2包含存在於該製程溶劑中的氯化物化合物；
 - ii) 藉由合併該第一產物混合物與物流S3而在該第一非均相催化劑組合件中形成第二產物混合物且允許該第二產物混合物平衡HUT-2秒；其中該物流S3包含存在於該製程溶劑中的金屬化合物；
 - iii) 藉由合併該第二產物混合物與物流S4而在該第一非均相催化劑組合件中形成該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物且允許該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物平衡HUT-3秒，隨後注入該第二反應器內且視情況注入該第三反應器中，其中該物流S4包含存在於該製程溶劑中的烷基鋁共催化劑；
 - iv) 視情況，省略步驟iii)且在該第二反應器內且視情況在該第三反應器內形成該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第

鈮、鉻或其混合物。

20. 如請求項16之方法，其中在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該鋁化烷相對於該鎂化合物的莫耳比為約3.0:1至約70:1；在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該氯化物化合物相對於該鎂化合物的莫耳比為約1.0:1至約4.0:1；在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該烷基鋁共催化劑相對於該金屬化合物的莫耳比為約0:1至約10:1，且在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該鋁化烷相對於該金屬化合物的莫耳比為約0.05:1至約2:1。
21. 如請求項6之方法，其中該第一非均相催化劑調配物及該第二非均相催化劑調配物為第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物。
22. 如請求項21之方法，其中該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係以線上方法形成，該方法包含：
 - i) 藉由合併物流S1與物流S2而在第一非均相催化劑組合件中形成第一產物混合物且允許該第一產物混合物平衡HUT-1秒；其中該物流S1包含存在於該製程溶劑中的鎂化合物及鋁化烷且該物流S2包含存在於該製程溶劑中的氯化物化合物；
 - ii) 藉由合併該第一產物混合物與物流S3而在該第一非均相催化劑組合件中形成第二產物混合物且允許該第二產物混合物平衡HUT-2秒；其中該物流S3包含存在於該製程溶劑中的金屬化合物；
 - iii) 藉由合併該第二產物混合物與物流S4而在該第一非均相催化劑組合件中形成該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物且允許該第一線上齊格勒-納塔

催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物平衡HUT-3秒，隨後注入該第二反應器內且視情況注入該第三反應器中，其中該物流S4包含存在於該製程溶劑中的烷基鋁共催化劑；

iv) 視情況，省略步驟iii)且在該第二反應器內且視情況在該第三反應器內形成該第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物；其中該第二產物混合物再平衡HUT-3秒且注入該第二反應器中且視情況注入該第三反應器中，且該物流S4獨立地注入該第二反應器中且視情況注入該第三反應器中，及；

v) 視情況，該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物係在第二非均相催化劑組合件中藉由執行步驟i)至iii)且視情況執行步驟iv)而形成，其中形成該第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物且注入該第三反應器中。

23. 如請求項22之方法，其中該HUT-1為約5秒至約70秒，該HUT-2為約2秒至約50秒且該HUT-3為約0.5秒至約15秒。

24. 如請求項22之方法，其中：

i) 該鎂化合物係藉由式 $Mg(R^1)_2$ 定義，其中該等 R^1 基團可相同或不同；

ii) 該鋁化烷係藉由式 $Al(R^3)_3$ 定義，其中該等 R^3 基團可相同或不同；

iii) 該氯化物化合物係藉由式 R^2Cl 定義；

iv) 該金屬化合物係藉由式 $M(X)_n$ 或 $MO(X)_n$ 定義，其中M表示鈦、鋯、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、鎳、銻、鐵、鈮、鐵或其混合物，O表示氧，X表示氯或溴，且n為滿足該金屬M之氧化態的整數，及；

v) 該烷基鋁共催化劑係藉由式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ 定義，其中

該等 R^4 基團可相同或不同，該等 OR^5 基團可相同或不同且 $(p+q+r)=3$ ，其限制條件為 p 大於 0；

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 表示具有 1 至 10 個碳原子的烴基； R^2 視情況可為氫原子。

25. 如請求項 24 之方法，其中該金屬化合物中的 M 表示鈦、鋯、鉛、釩、鉻或其混合物。
26. 如請求項 22 之方法，其中在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該鋁化烷相對於該鎂化合物的莫耳比為約 3.0:1 至約 70:1；在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該氯化物化合物相對於該鎂化合物的莫耳比為約 1.0:1 至約 4.0:1；在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該烷基鋁共催化劑相對於該金屬化合物的莫耳比為約 0:1 至約 10:1，且在該第二反應器中且視情況在該第三反應器中，該鋁化烷相對於該金屬化合物的莫耳比為約 0.05:1 至約 2:1。
27. 如請求項 5 之方法，其中該第一非均相催化劑調配物及該第二非均相催化劑調配物為第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物及第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物。
28. 如請求項 27 之方法，其中該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物係以分批法形成，該方法包含：
 - i) 藉由合併物流 S5 與物流 S4 而形成該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物且將該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物注入該第二反應器中，其中該物流 S4 包含存在於該製程溶劑中的烷基鋁共催化劑且該物流 S5 包含存在於該製程溶劑中的第一分批齊格勒-納塔原催化劑(procatalyst)；
 - ii) 視情況藉由合併物流 S6 與該物流 S4 來形成該第二分批齊格

或其混合物，O表示氧，X表示氯或溴，且n為滿足該金屬M之氧化態的整數，及；

其中R¹、R²及R⁶表示具有1至10個碳原子的烴基；R²視情況可為氫原子。

31. 如請求項30之方法，其中該金屬化合物中的M表示鈦、鋯、鉛、釩、鉻或其混合物。
32. 如請求項30之方法，其中在該分批齊格勒-納塔原催化劑中，該氯化物化合物相對於該鎂化合物的莫耳比為約2:1至約3:1；其中在該原催化劑中，該鎂化合物相對於該金屬化合物的莫耳比為5:1至約10:1；其中在該原催化劑中，該鹵化鋁化烷相對於該鎂化合物的莫耳比為約0:1至約0.5:1，且其中在該原催化劑中，該烷基鋁共催化劑相對於該金屬化合物的莫耳比為約0.5:1至約10:1。
33. 如請求項6之方法，其中該第一非均相催化劑調配物及該第二非均相催化劑調配物為第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物及第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物。
34. 如請求項33之方法，其中該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物及該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物係以分批法形成，該方法包含：
 - i) 藉由合併物流S5與物流S4而形成該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物且將該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物注入該第二反應器中，其中該物流S4包含存在於該製程溶劑中的烷基鋁共催化劑且該物流S5包含存在於該製程溶劑中的第一分批齊格勒-納塔原催化劑；
 - ii) 視情況藉由合併物流S6與該物流S4來形成該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況將該第二分批齊格勒-納塔催化劑

調配物注入該第三反應器中，其中該物流S6包含存在於該製程溶劑中的第二分批齊格勒-納塔原催化劑；

iii) 視情況，省略步驟i)及ii)且在該等反應器內形成該第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物及該視情況存在之該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物；其中將該物流S5注入該第二反應器中且視情況將該物流S6注入該第三反應器中且將該物流S4獨立地注入該第二反應器中且視情況注入該第三反應器中；

iv) 視情況藉由合併該物流S5與該物流S4而形成該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物且視情況將該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物注入該第三反應器中；或藉由將該物流S5及該物流S4獨立地注入該第三反應器中而在該第三反應器內形成該第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物。

35. 如請求項34之方法，其中該烷基鋁共催化劑係藉由式 $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ 定義，其中該等 R^4 基團可相同或不同，該等 OR^5 基團可相同或不同且 $(p+q+r)=3$ ，其限制條件為 p 大於0；其中 R^4 及 R^5 表示具有1至10個碳原子的烴基。

36. 如請求項34之方法，其中該第一及第二分批齊格勒-納塔原催化劑包含：

i) 由式 $Mg(R^1)_2$ 定義的鎂化合物，其中該等 R^1 基團可相同或不同；

ii) 由式 R^2Cl 定義的氯化物化合物；

iii) 視情況存在之由式 $(R^6)_vAlX_{3-v}$ 定義的鹵化鋁化烷；其中該等 R^6 基團可相同或不同， X 表示氯或溴，且 v 為1或2；

iv) 由式 $M(X)_n$ 或 $MO(X)_n$ 定義的金屬化合物，其中 M 表示鈦、鋯、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、鎳、銻、鐵、鈮、銻或其混合物， O 表示氧， X 表示氯或溴，且 n 為滿足該金屬 M 之氧

化態的整數，及；

其中 R^1 、 R^2 及 R^6 表示具有1至10個碳原子的烴基； R^2 視情況可為氫原子。

37. 如請求項36之方法，其中該金屬化合物中的M表示鈦、鋯、鉛、釩、鉻或其混合物。
38. 如請求項36之方法，其中在該分批齊格勒-納塔原催化劑中，該氯化物化合物相對於該鎂化合物的莫耳比為約2:1至約3:1；其中在該原催化劑中，該鎂化合物相對於該金屬化合物的莫耳比為5:1至約10:1；其中在該原催化劑中，該鹵化鋁化烷相對於該鎂化合物的莫耳比為約0:1至約0.5:1，且其中在該原催化劑中，該烷基鋁共催化劑相對於該金屬化合物的莫耳比為約0.5:1至約10:1。
39. 一種使用連續溶液聚合法所生產的乙烯互聚物產物，其包含：
- (i) 約15 wt%至約60 wt%的第一乙烯互聚物，其具有約0.01公克/10分鐘至約200公克/10分鐘之熔融指數及約0.855 g/cm³至約0.975 g/cm³之密度；
 - (ii) 約30 wt%至約85 wt%的第二乙烯互聚物，其具有約0.3公克/10分鐘至約1000公克/10分鐘之熔融指數及約0.89 g/cm³至約0.975 g/cm³之密度；
 - (iii) 視情況存在之約0 wt%至約30 wt%的第三乙烯互聚物，其具有約0.5公克/10分鐘至約2000公克/10分鐘之熔融指數及約0.89 g/cm³至約0.975 g/cm³之密度，及；
 - (iv) 使該乙烯互聚物產物之生產速率提高至少約9%的方式；其中生產速率係以每小時所生產之該乙烯互聚物產物的公斤數度量；
- 其中該乙烯互聚物產物的特徵為具有約0.3公克/10分鐘至約

500公克/10分鐘之熔融指數、約 0.869 g/cm^3 至約 0.975 g/cm^3 之密度、約2至約25之 M_w/M_n 及約20%至約97%之 $CDBI_{50}$ ；其中熔融指數係根據ASTM D1238 (2.16 kg負載及 190°C)量測，密度係根據ASTM D792量測且重量百分比為該第一乙烯互聚物、該第二乙烯互聚物或視情況存在之該第三乙烯互聚物之重量除以該乙烯互聚物產物之重量。

40. 如請求項39之乙烯互聚物產物，其中該第一乙烯互聚物係使用單點催化劑調配物產生，該第二乙烯互聚物係使用第一非均相催化劑調配物產生，視情況存在之該第三乙烯互聚物係使用該第一非均相催化劑調配物或第二非均相催化劑調配物與該第一非均相催化劑調配物產生。
41. 如請求項40之乙烯互聚物產物，其中該第一非均相催化劑調配物包含第一線上齊格勒-納塔催化劑調配物或第一分批齊格勒-納塔催化劑調配物，視情況存在之該第二非均相催化劑調配物包含第二線上齊格勒-納塔催化劑調配物或第二分批齊格勒-納塔催化劑調配物。
42. 如請求項40之乙烯互聚物產物，其中該乙烯互聚物產物的特徵為具有小於百萬分之約0.6份的金屬A；其中該金屬A源自合成該單點催化劑調配物所用之組分(i)。
43. 如請求項42之乙烯互聚物產物，其中金屬A為鈦、鋯或鉛。
44. 如請求項40之乙烯互聚物產物，其中該乙烯互聚物產物含有金屬B及視情況存在之金屬C且該乙烯互聚物產物中之該金屬B加該金屬C之總量為約0.2 ppm至約11 ppm；其中該金屬B源自形成該第一非均相催化劑調配物所用的第一組分(vii)且該金屬C源自形成該第二非均相催化劑調配物所用的第二組分(vii)。
45. 如請求項44之乙烯互聚物產物，其中該金屬B及該金屬C獨立地

選自鈦、鋯、鉛、鈇、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、鎳、銻、銻、鐵、鈮或鐵。

46. 如請求項44之乙烯互聚物產物，其中該等金屬B及C獨立地選自鈦、鋯、鉛、鈇或鉻。
47. 如請求項39之乙烯互聚物產物，其中該第一乙烯互聚物具有第一 M_w/M_n ，該第二乙烯互聚物具有第二 M_w/M_n 且視情況存在之該第三乙烯互聚物具有第三 M_w/M_n ；其中該第一 M_w/M_n 低於該第二 M_w/M_n 及視情況存在之該第三 M_w/M_n 。
48. 如請求項47之乙烯互聚物產物，其中該第二乙烯互聚物與該第三乙烯互聚物之組合產生具有第四 M_w/M_n 的非均相乙烯互聚物摻合物；其中該第四 M_w/M_n 不比該第二 M_w/M_n 寬。
49. 如請求項47之乙烯互聚物產物，其中該第二 M_w/M_n 及視情況存在之該第三 M_w/M_n 小於約4.0。
50. 如請求項39之乙烯互聚物產物，其中該第一乙烯互聚物具有第一 $CDBI_{50}$ ，該第二乙烯互聚物具有第二 $CDBI_{50}$ 且視情況存在之該第三乙烯互聚物具有第三 $CDBI_{50}$ ；其中該第一 $CDBI_{50}$ 高於該第二 $CDBI_{50}$ 及視情況存在之該第三 $CDBI_{50}$ 。
51. 一種根據請求項5所生產的乙烯互聚物產物。
52. 一種根據請求項6所生產的乙烯互聚物產物。
53. 如請求項5或6之方法，其中該製程溶劑為一或多種 C_5 至 C_{12} 烷烴。
54. 如請求項5或6之方法，其中該第一、第二及第三反應器係在約 80°C 至約 300°C 溫度及約3 MPag至約45 MPag壓力下操作。
55. 如請求項5或6之方法，其中該第一反應器中之該製程溶劑具有約10秒至約600秒之平均反應器滯留時間且該第二反應器中之該製程溶劑具有約10秒至約720秒之平均反應器滯留時間。

56. 如請求項5或6之方法，其中反應器溫度差異($T^{R2}-T^{R1}$)在約1°C至約120°C範圍內；其中 T^{R2} 為該第二反應器中之溶液溫度且 T^{R1} 為該第一反應器中之溶液溫度。
57. 如請求項5或6之方法，其中視情況存在之該一或多種 α -烯烴為 C_3 至 C_{10} α -烯烴。
58. 如請求項5或6之方法，其中視情況存在之該 α -烯烴為1-己烯或1-辛烯，或1-己烯與1-辛烯之混合物。
59. 一種根據如請求項1或請求項2之方法製造的乙烯互聚物產物。

圖式

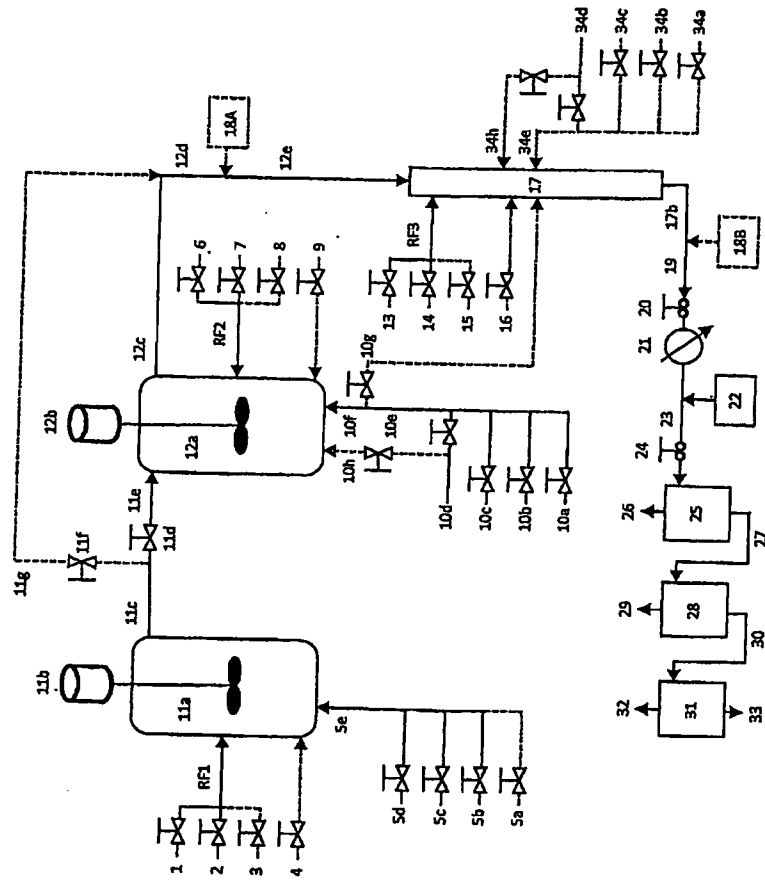


圖 1

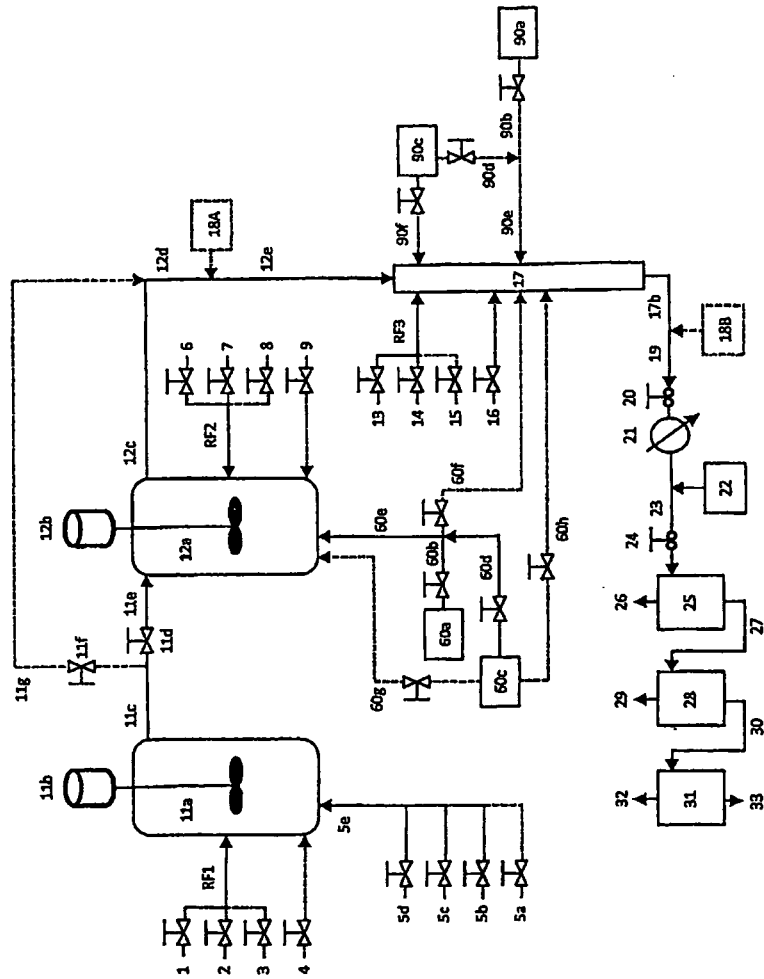


圖2



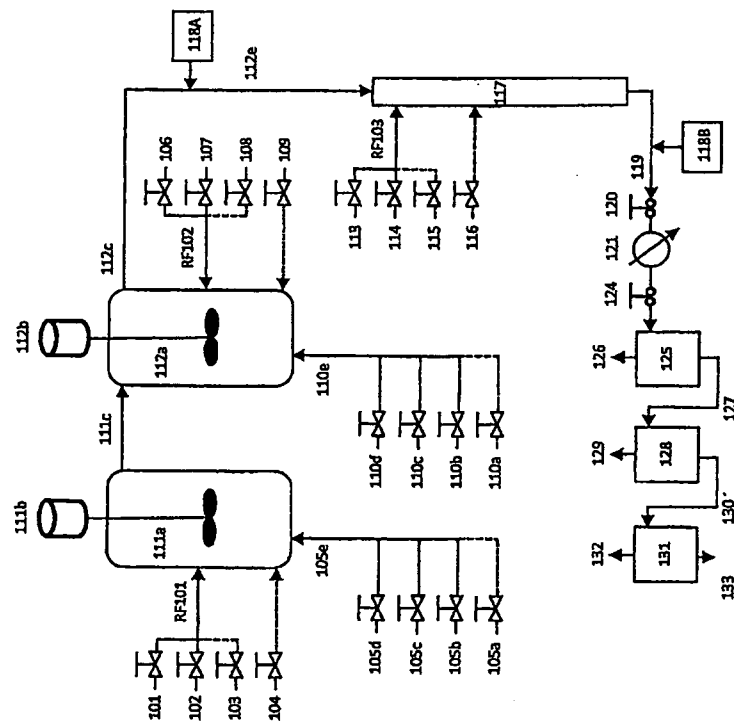


圖 3