



(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 202000707 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108120638 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : *C08F10/02 (2006.01)* *B29C49/04 (2006.01)*
B29K23/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/15 美國 62/685540

(71)申請人：美商陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
 (US)
 美國

(72)發明人：哈特 凱爾 E HART, KYLE E. (US)；德米洛斯 邁梅特 DEMIRORS, MEHMET
 (NL)；甘布里爾 汀摩子 W GAMBREL, TIMOTHY W. (US)；方丹 菲利普 P
 FONTAINE, PHILIP P. (US)；卡拉哈里 維耶克 KALIHARI, VIVEK (US)；歐拉
 季德 法蘭西斯 O J R OLAJIDE, FRANCIS O., JR. (US)；帕特爾 拉傑 M
 PATEL, RAJEN M. (US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 60 頁

(54)名稱

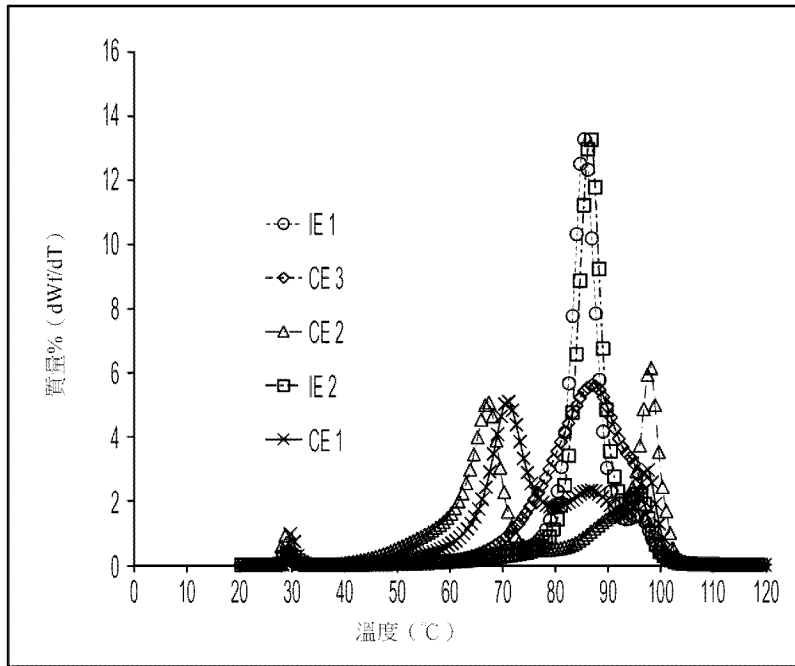
包括具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物的吹製膜

(57)摘要

一種具有雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，所述雙峰乙烯基聚合物包含 3.0%至 25.0%之高密度分率 (HDF)、5.5 至 7.5 之 I_{10}/I_2 比、低於或等於 10°C 之短鏈分支化分佈 (SCBD)、1.0 至 2.5 之零剪切黏度比、0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之密度及 0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之熔體指數 (I_2)。

A blown film having a bimodal ethylene-based polymer including a high density fraction (HDF) from 3.0% to 25.0%, an I_{10}/I_2 ratio from 5.5 to 7.5, a short chain branching distribution (SCBD) less than or equal to 10 °C, a zero shear viscosity ratio from 1.0 to 2.5, a density from 0.902 g/cc to 0.925 g/cc, and a melt index (I_2) from 0.5 g/10 mins to 2.0 g/10 mins.

指定代表圖：



【圖2】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 包括具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物的吹製膜

【英文發明名稱】 BLOWN FILMS COMPRISING BIMODAL
ETHYLENE-BASED POLYMERS HAVING HIGH MOLECULAR WEIGHT HIGH
DENSITY FRACTIONS

【技術領域】

【0001】 本揭示案之實施例一般關於包括具有高密度分率之雙峰乙烯基聚合物的吹製膜，且尤其關於包括具有高密度分率且具有經改良濫用特性（abuse property）及視覺特性之雙峰乙烯基聚合物的吹製膜。

【先前技術】

【0002】 諸如乙烯基聚合物之聚合物材料在吹製膜製程中之使用為眾所周知的。擠製-吹製膜製程為眾所周知之用於製備塑膠膜之方法。擠製-吹製膜製程採用加熱、熔融及輸送熔融聚合物且迫使其通過環形模具之擠出機。將熔融聚合物自模具中拉出且成型為管狀形態，且最終通過一對拉伸輥或軋輥。隨後，自心軸引入內部壓縮空氣，使管之直徑增加，由此形成具有所需尺寸之泡狀物。亦沿泡狀物周邊引入外部空氣以在熔體離開模具時冷卻熔體。膜寬度通常藉由將更多或更少內部空氣引入泡狀物中，因此增加或減小泡狀物尺寸來加以改變。膜厚度通常藉由加快或減慢拉伸輥或軋輥之速度，以控制拉伸速率來加以控制。隨後，在通過拉伸輥或軋輥之後立即將泡狀物塌縮成兩個雙層膜。接著，可藉由切割或密封來進一步加工冷卻膜以生產各種消費型產品。

【發明內容】

【0003】 吹製聚合物膜之膜特性可能受聚合物分子結構影響。諸如經改良光學特性（例如如藉由霧度、光澤度及透明度測試所證明）、經改良濫用特性（例如如藉由鏢錘、穿刺及撕裂測試所證明）及經改良機械特性（例如如藉由拉伸及模數測試所證明）之經改良膜特性顯然是各種應用所期望的。已提出不同聚合物來達成所述經改良特性。

【0004】 因此，隨著塑膠膜行業中之競爭加劇，乙烯基聚合物生產商努力使其產品具有更廣泛之可用於形成具有經改良光學特性、濫用特性及機械特性組合之膜的特性。因此，持續需要具有諸如（例如）高分子量高密度分率之更廣泛特性之乙烯基聚合物。已發現，藉由控制催化劑入口之位置以使得其位於第一反應器之上游及第二反應器之下游，可更好地控制在存在催化劑之情況下之組分反應。此外，由於催化劑與流動受限區域中之組分組合，故與反應器之主體相比，催化劑及組分在其到達第二反應器之前充分混合，且第二反應器可為降低成本及能量消耗之非攪動式反應器。藉由所述方法產生之乙烯基聚合物具有高分子量高密度分率，所述乙烯基聚合物可單獨或與其他聚乙烯膜組合用於塑膠膜中，以提供具有經改良光學特性、濫用特性及機械特性之膜。

【0005】 本揭示案提供包括具有高密度分率之雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，及用於製造所述雙峰乙烯基聚合物之製程及方法。

【0006】 本揭示案之實施例係關於包括雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，所述雙峰乙烯基聚合物包括：3.0%至 25.0%之高密度分率（HDF），其中高密度分率係藉由結晶溶析分級（crystallization elution fractionation，CEF）積分在 93°C至 119°C之溫度下來量測；5.5 至 7.5 之 I_{10}/I_2 比率，其中 I_2 為在根據 ASTM D 1238

在 2.16 kg 之負荷及 190°C 之溫度下量測時之熔體指數，且 I_{10} 為在根據 ASTM D 1238 在 10 kg 之負荷及 190°C 之溫度下量測時之熔體指數；低於或等於 10°C 之短鏈分支化分佈 (SCBD)，其中短鏈分支化分佈係藉由 CEF 半高全寬來量測；0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之密度，其中密度係根據 ASTM D792 方法 B 來量測；及 0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之熔體指數 (I_2)，其中熔體指數 (I_2) 係根據 ASTM D1238 在 190°C 下在 2.16 kg 下來量測。

【0007】 額外特點及優點將闡述於後續具體實施方式中，且部分地為本領域中熟習此項技術者根據所述實施方式而顯而易知，或藉由實踐本文（包含後續具體實施方式、申請專利範圍以及附圖）所描述之實施例而認識到。

【0008】 應理解，前文一般描述及以下具體描述兩者均描述各種實施例，且意欲提供綜述或架構以便理解所主張之主題之本質及特徵。包含附圖以提供對各種實施例之進一步理解，且附圖併入本說明書中且構成本說明書之一部分。圖式說明本文所描述之各種實施例且與實施方式一起用以解釋所主張之主題之原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖 1 示意性描繪根據本文所揭示且描述之實施例之用於產生具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物之系統；且

【0010】 圖 2 圖解地描繪根據實施例及比較實例之聚合物之 CEF 圖。

【實施方式】

【0011】 現將描述本申請之具體實施例。然而，本揭示案可以不同形式實施，且不應解釋為限於本揭示案中所闡述之實施例。相反地，提供此等實施例

以使得本揭示案將透徹且完整，且將向本領域中熟習此項技術者充分傳達主題之範疇。

【0012】 根據一個實施例，包括雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，所述雙峰乙烯基聚合物包括：3.0%至 25.0%之高密度分率（HDF），其中高密度分率係藉由結晶溶析分級（CEF）積分在 93°C至 119°C之溫度下來量測；5.5 至 7.5 之 I_{10}/I_2 比率，其中 I_2 為在根據 ASTM D 1238 在 2.16 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之熔體指數，且 I_{10} 為在根據 ASTM D 1238 在 10 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之熔體指數；低於或等於 10°C之短鏈分支化分佈（SCBD），其中短鏈分支化分佈係藉由 CEF 半高全寬來量測；0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之密度，其中密度係根據 ASTM D792 方法 B 來量測；及 0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之熔體指數（ I_2 ），其中熔體指數（ I_2 ）係根據 ASTM D1238 在 190°C下在 2.16 kg 下來量測。

【0013】 定義

【0014】 術語「聚合物」係指藉由使相同或不同類型之單體聚合而製備之聚合化合物。因此，通用術語聚合物涵蓋術語「均聚物」，其通常用於指僅由一種類型之單體製備之聚合物；以及「共聚物」，其係指由兩種或更多種不同單體製備之聚合物。如本文所使用之術語「互聚物」係指藉由使至少兩種不同類型之單體聚合而製備之聚合物。因此，通用術語互聚物包含共聚物，及諸如三元共聚物之由超過兩種不同類型之單體製備之聚合物。

【0015】 如本文所使用之「雙峰」意謂可藉由具有有不同密度及重均分子量且視情況亦可具有不同熔體指數值之至少兩（2）種聚合物子組分或「級分」來表徵之組合物。在一個實施例中，雙峰可藉由在顯示分子量分佈之凝膠滲透層析法（GPC）層析圖中具有至少兩個不同峰來定義。在另一實施例中，雙峰可藉由在顯示短鏈分支化分佈之結晶溶析分級（CEF）層析圖中具有至少兩個不同峰來定義。雙峰包含具有兩個峰之樹脂以及具有超過兩個峰之樹脂。

【0016】 如本文所使用之「溶液聚合反應器」為執行溶液聚合之容器，其中乙烯單體及至少 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體在溶解於含有催化劑之非反應性溶劑之後共聚。在溶液聚合過程中，可利用氫氣；然而，並非在所有溶液聚合過程中均需要氫氣。

【0017】 「聚乙烯」或「乙烯基聚合物」應意謂包括大於 50 莫耳%衍生自乙烯單體之單元之聚合物。此包含乙烯基均聚物或共聚物（意謂衍生自兩種或更多種共聚單體之單元）。本領域中已知之常見形式之聚乙烯包含但不限於低密度聚乙烯(LDPE)；線性低密度聚乙烯(LLDPE)；超低密度聚乙烯(ULDPE)；極低密度聚乙烯(VLDPE)；單位點催化線性低密度聚乙烯，包含線性低密度樹脂及實質上線性之低密度樹脂兩者(m-LLDPE)；中密度聚乙烯(MDPE)；及高密度聚乙烯(HDPE)。

【0018】 術語「LDPE」亦可稱為「高壓乙烯聚合物」或「高度分支化聚乙烯」且定義為意謂在高壓釜或管式反應器中在高於 14,500 psi (100 MPa) 之壓力下在使用諸如過氧化物之自由基引發劑之情況下聚合物部分或完全均聚或共聚（參見例如 U.S. 4,599,392，其特此以引用之方式併入）。LDPE 樹脂之密度通常在 0.916 g/cm 至 0.940 g/cm 之範圍內。

【0019】 術語「LLDPE」包含使用戚格勒-納他催化劑（Ziegler-Natta catalyst）系統製得之樹脂；以及使用單位點催化劑（包含但不限於雙茂金屬催化劑（有時稱為「m-LLDPE」）、磷亞胺及限定幾何構型催化劑）製得之樹脂；及使用茂金屬後分子催化劑（包含但不限於雙(聯苯基苯氧基)催化劑（亦稱為多價芳氧基醚催化劑））製得之樹脂。LLDPE 包含線性、實質上線性或非均質乙烯基共聚物或均聚物。LLDPE 含有比 LDPE 少之長鏈分支化，且包含在美國專利第 5,272,236 號、美國專利第 5,278,272 號、美國專利第 5,582,923 號及美國專利第 5,733,155 號中進一步定義之實質上線性之乙烯聚合物；均勻分支化乙烯聚

合物，諸如美國專利第 3,645,992 號中之均勻分支化乙烯聚合物；非均質分支化乙烯聚合物，諸如根據美國專利第 4,076,698 號中所揭示之製程製備之非均質分支化乙烯聚合物；及其摻合物（諸如美國專利第 3,914,342 號或美國專利第 5,854,045 號中所揭示之其摻合物）。LLDPE 樹脂可使用本領域中已知之任何類型之反應器或反應器組態經由氣相、溶液相或漿液聚合或其任何組合來製備。LLDPE 樹脂可使用本領域中已知之任何類型之反應器或反應器組態經由氣相、溶液相或漿液聚合或其任何組合來製備。

【0020】 術語「主催化劑」係指當與活化劑組合時具有催化活性之化合物。術語「活化劑」係指以將主催化劑轉化為催化活性催化劑之方式與主催化劑發生化學反應之化合物。如本文所使用之術語「輔催化劑」及「活化劑」為可互換術語。

【0021】 術語「非攪動式反應器」係指不包含機械攪動（諸如藉由攪拌器、混合器、捏合機或其類似者進行之攪動）之反應器。非攪動式反應器之實例包含柱塞流反應器、槽反應器及環流反應器，全部反應器均無攪拌器、混合器或其類似者。

【0022】 術語「混合器」係指機械混合裝置中所存在之組分之裝置。混合器之實例包含靜態混合器、流動整形器及包括攪拌器、混合器、捏合機或其類似者之容器。在實施例中，混合器中所存在之組分-諸如單體、共聚單體等-將在混合器中反應。

【0023】 術語公克/密耳（g/mil）為以密耳為單位量測之公克力/膜厚度之量度。

【0024】 系統組態

【0025】 現將詳細參考用於產生根據本文所揭示且描述之實施例之具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物之系統。

【0026】 在現在參考圖之情況下，用於產生根據實施例之具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物之系統 **100** 包括第一反應器 **110** 及流體連接至第一反應器 **110** 之第二反應器 **120**。用於第一反應器 **110** 及第二反應器 **120** 之反應器之類型不受限制，且在實施例中，為適用作溶液聚合反應器之反應器。在實施例中，第一反應器 **110** 為攪動式溶液聚合反應器，諸如（例如）環流反應器、恆溫反應器、絕熱反應器以及並聯、串聯及其任何組合之連續攪拌槽反應器。根據實施例，第二反應器 **120** 為非攪動式溶液聚合反應器，諸如（例如）非攪動式槽反應器或管式反應器（例如柱塞流反應器、活塞流反應器等）。

【0027】 根據實施例，一或多個混合器 **130** 位於第一反應器 **110** 之下游及第二反應器 **120** 之上游。儘管圖僅描繪一個混合器，但應理解，額外混合器可串聯或並聯位於第一反應器 **110** 之下游及第二反應器 **120** 之上游。混合器 **130** 可為流動整形器或靜態混合器。舉例而言，在一些實施例中，混合器 **130** 可包括流動整形器及靜態混合器。如本文所使用之「流動整形器」可為更改組分流之流動之任何類型之裝置，諸如（例如）錐形管、擴散器或噴嘴。在諸如圖中所描繪之實施例之實施例中，混合器 **130** 及非攪動式反應器 **120** 可為獨立物理裝置。然而，在一些實施例中，混合器 **130** 及非攪動式反應器 **120** 可為具有兩個不同區域之單個物理裝置。作為實例，在實施例中，混合器 **130** 及非攪動式反應器 **120** 均可容納在細長管中。在靜態混合器可位於細長管之第一部分中，而細長管之第二部分不包含靜態混合器-或任何其他類型之攪動器。在此類實施例中，存在靜態混合器之細長管之第一區為混合器 **130**，而不存在攪動器之細長管之第二區為非攪動式反應器 **120**。在此類實施例中，混合器 **130** 及非攪動式反應器容納在單個物理裝置中。

【0028】 如圖中所描繪之實施例中所示，第一反應器 **110** 配置成接受：包括於溶劑中之乙烯單體及 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體之進料流 **101**；第一催化劑流

103；及視情況選用之氫氣 (H₂) 流 **102**。進料流 **101**、第一催化劑流 **103** 及視情況選用之氫氣流 **102** 之組分在第一反應器 **110** 中反應以產生第一聚合物級分。此第一聚合物級分作為流出物 **111a** 自第一反應器 **110** 輸出。在實施例中，除第一聚合物級分之外，流出物 **111a** 亦包括未反應乙烯單體及未反應 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體。應理解，在一些實施例中，進料流 **101** 之組分可一起或作為單獨物料流添加至第一反應器 **110** 中。舉例而言，乙烯單體及溶劑可作為獨立於 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體之物料流添加至第一反應器中。乙烯單體、C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體及溶劑進入第一反應器 **110** 之次序不受限制。

【0029】 在仍參考圖之情況下，將第二催化劑流 **112** 添加至第一反應器 **110**（亦即攪動式溶液聚合反應器）下游及第二反應器 **120**（亦即非攪動式溶液聚合反應器）上游之流出物 **111a** 中。在實施例中，第二催化劑流 **112** 可添加至混合器 **130** 中。在其他實施例中，第二催化劑流 **112** 可在混合器 **130** 前不久添加。第二催化劑流 **112** 包括與第一催化劑流 **103** 不同之催化劑，且促進流出物 **111a** 中所存在之未反應乙烯單體及未反應 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體的反應以產生第二聚合物級分。在實施例中，第二聚合物級分之密度及熔體指數 (I₂) 不同於第一聚合物級分之密度及熔體指數 (I₁)。將包括第一聚合物級分、第二聚合物級分及第二催化劑之經改質流出物 **111b** 自混合器 **130** 傳送至第二反應器 **120** 中。

【0030】 將包括額外乙烯單體、額外 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體及溶劑之第二進料流 **121** 傳送至第二反應器 **120** 中。來自第二進料流 **121** 之額外乙烯單體及額外 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體在經由經改質流出物 **111b** 引入第二反應器 **120** 中之第二催化劑存在之情況下反應以形成額外第二聚合物級分。因此，包括第一聚合物級分及第二聚合物級分之雙峰乙烯基聚合物在產物流 **122** 中自第二反應器 **120** 輸出。

【0031】 藉由在第一反應器 **110** 之下游及第二反應器 **120** 之上游引入第二

催化劑流 **112**，使第二催化劑流 **112** 在將第二催化劑引入第二反應器 **120** 中之前與流出物 **111a** 中所存在之未反應乙烯單體及未反應 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體混合。此阻止當將第二催化劑直接引入第二反應器 **120** 中時發生之常見問題；第二催化劑入口之塗膠不期望地限制添加至第二反應器 **120** 中之第二催化劑之量。因此，藉由提供第一反應器 **110** 下游及第二反應器 **120** 上游之第二催化劑流 **112**，在第二反應器 **120** 中不必要進行攪動，此可降低設備及操作成本。在將流出物 **111a** 及第二催化劑流 **112** 傳送至第二反應器 **120** 中之前，混合器 **130** 將第二催化劑流 **112** 與流出物 **111a** 中所存在之未反應乙烯單體及未反應 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體混合。在第二催化劑存在之情況下未反應乙烯單體及未反應 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體在混合器 **130** 中之混合允許未反應乙烯單體及未反應 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體在低溫及高乙烯單體濃度下反應，此引起在混合器 **130** 中形成具有高密度、高分子量部分之第二聚合物級分。

【0032】 另外，在一些實施例中，可在第一反應器 **110** 之下游及第二反應器 **120** 之上游將額外乙烯單體添加諸如（例如）至混合器 **130** 中，以促進在經改質流出物 **111b** 進入第二反應器 **120** 中之前形成第二聚合物級分。在一些實施例中，可將額外乙烯單體添加至流出物 **111a** 中（亦即在將第二催化劑流 **112** 引入混合器 **130** 中之前），且在其他實施例中，可將額外乙烯單體添加至混合器 **130** 中。

【0033】 方法及組件

【0034】 現將詳細參考用於產生根據本文所揭示且描述之實施例之具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物之上文所揭示實施例之系統中所使用的方法及組件。

【0035】 如本文先前所揭示且參考圖，作為攪動式溶液聚合反應器之第一反應器 **110** 接受進料流 **101**、第一催化劑流 **103** 及視情況選用之氫氣流 **102**。進

第9頁，共 54 頁(發明說明書)

料流 **101** 之組分-視情況具有來自氫氣流 **102** 之氫氣-在經由第一催化劑流 **103** 引入第一反應器 **110** 中之第一催化劑存在之情況下反應以形成第一聚合物級分。第一聚合物級分及未反應組分經由流出物 **111a** 離開第一反應器 **110**。下文更詳細地描述此等物料流中之各者及第一反應器 **110** 內之反應條件。

【0036】 進料流 **101** 包括於溶劑中之乙烯單體及 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體。在一些實施例中，共聚單體為 C_3-C_8 α -烯烴。例示性 α -烯烴共聚單體包含但不限於丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯及 4-甲基-1-戊烯。在實施例中，一或多種 α -烯烴共聚單體可選自由以下組成之群組：丙烯、1-丁烯、1-己烯及 1-辛烯。在實施例中，進料流中所存在之溶劑可為芳族溶劑及石蠟溶劑。在一些實施例中，溶劑可為諸如（例如）由埃克森美孚化工（ExxonMobil Chemical）製造之 ISOPAR E 之異烷烴。

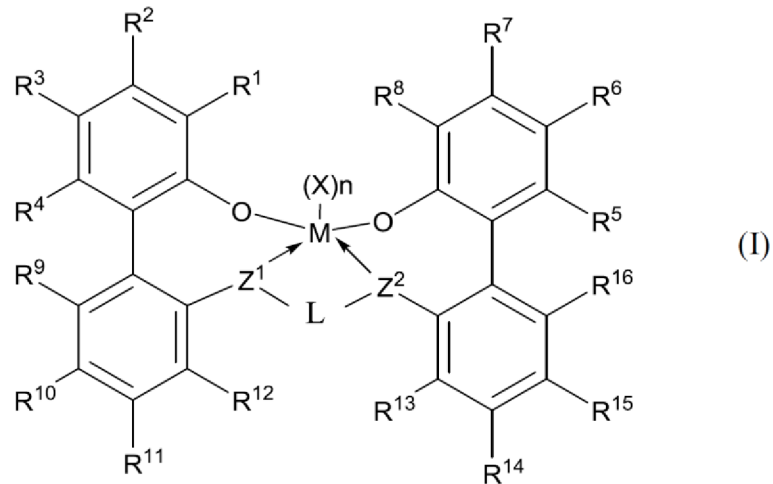
【0037】 在實施例中，氫氣流 **102** 基本上為純氫氣，且包括諸如大於 98 vol.% 氫氣或大於 99 vol.% 氫氣之大於 97 體積%（vol.%）氫氣。

【0038】 第一催化劑經由第一催化劑流 **103** 添加至第一反應器 **110** 中，且促進乙烯單體、 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體及視情況選用之氫氣之間之反應。可用於實施例中之催化劑包含但不限於茂金屬後催化劑、限定幾何構型錯合物（CGC）催化劑、膦亞胺催化劑或雙(聯苯基苯氧基)催化劑。美國專利第 5,272,236 號；第 5,278,272 號；第 6,812,289 號；及 WO 公開 93/08221 中提供 CGC 催化劑之細節及實例，所述專利全部均以全文引用之方式併入本文中。美國專利第 6,869,904 號；7,030,256 號；8,101,696 號；8,058,373 號；第 9,029,487 號中提供雙(聯苯基苯氧基)催化劑之細節及實例，所述專利全部均以全文引用之方式併入本文中。在實施例中，第一催化劑可為包含但不限於雙(聯苯基苯氧基)催化劑（亦稱為多價芳氧基醚催化劑）之分子催化劑。

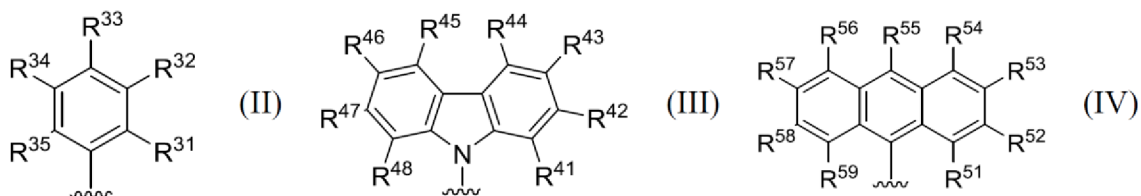
【0039】 雙(聯苯基苯氧基)催化劑為包括雙(聯苯基苯氧基)主催化劑、活

第10頁，共 54 頁(發明說明書)

化主催化劑之輔催化劑以及其他視情況選用之成分之多組分催化劑系統。在實施例中，雙(聯苯基苯氧基)主催化劑可包含根據式 (I) 之金屬-配位體錯合物：



【0040】 在式 (I) 中，M 為選自鈦、鋯或鉛之金屬，所述金屬呈+2、+3 或+4 正氧化態；n 為 0、1 或 2；當 n 為 1 時，X 為單牙配位體或雙牙配位體；當 n 為 2 時，各 X 為單牙配位體且為相同或不同的；金屬-配位體錯合物為總電荷中性的；O 為 O (氧原子)；各 Z 獨立地選自-O-、-S-、-N(R^N)-或-P(R^P)-；L 為(C₁-C₄₀)伸烴基或(C₁-C₄₀)伸雜烴基，其中(C₁-C₄₀)伸烴基具有包括連接式 (I) 中之兩個 Z 基團(與 L 鍵結)之 1 個碳原子至 10 個碳原子連接基團主鏈之部分，或(C₁-C₄₀)伸雜烴基具有包括連接式 (I) 中之兩個 Z 基團之 1 個原子至 10 個原子連接基團主鏈之部分，其中(C₁-C₄₀)伸雜烴基之 1 個原子至 10 個原子連接基團主鏈之 1 至 10 個原子中之各者獨立地為碳原子或雜原子，其中各雜原子獨立地為 O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^C)或 N(R^C)，其中各 R^C 獨立地為(C₁-C₃₀)烴基或(C₁-C₃₀)雜烴基；R¹ 及 R⁸ 獨立地選自由以下組成之群組：(C₁-C₄₀)烴基、(C₁-C₄₀)雜烴基、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^N)₂NC(O)-、鹵素及具有式 (II)、式 (III) 或式 (IV) 之基團：



【0041】 在式 (II)、(III) 及 (IV) 中， R^{31-35} 、 R^{41-48} 或 R^{51-59} 中之各者獨立地選自 (C_1-C_{40}) 烴基、 (C_1-C_{40}) 雜烴基、 $-\text{Si}(R^C)_3$ 、 $-\text{Ge}(R^C)_3$ 、 $-\text{P}(R^P)_2$ 、 $-\text{N}(R^N)_2$ 、 $-\text{OR}^C$ 、 $-\text{SR}^C$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $R^C\text{S}(\text{O})-$ 、 $R^C\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(R^C)_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $R^C\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $R^C\text{OC}(\text{O})-$ 、 $R^C\text{C}(\text{O})\text{N}(R^N)-$ 、 $(R^N)_2\text{NC}(\text{O})-$ 、鹵素或 H ，其限制條件為 R^1 或 R^8 中之至少一個為具有式 (II)、式 (III) 或式 (IV) 之基團。

【0042】 在式 (I) 中， R^{2-4} 、 R^{5-7} 及 R^{9-16} 中之各者獨立地選自 (C_1-C_{40}) 烴基、 (C_1-C_{40}) 雜烴基、 $-\text{Si}(R^C)_3$ 、 $-\text{Ge}(R^C)_3$ 、 $-\text{P}(R^P)_2$ 、 $-\text{N}(R^N)_2$ 、 $-\text{OR}^C$ 、 $-\text{SR}^C$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $R^C\text{S}(\text{O})-$ 、 $R^C\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(R^C)_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $R^C\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $R^C\text{OC}(\text{O})-$ 、 $R^C\text{C}(\text{O})\text{N}(R^N)-$ 、 $(R^C)_2\text{NC}(\text{O})-$ 、鹵素及 H 。

【0043】 現將詳細描述可存在於以式 (I) - (IV) 描繪之組合物中之各種官能基之詳細實施例。應理解，以下官能基為例示性的且揭示為提供可根據實施例使用之雙(聯苯基苯氧基)主催化劑之非限制性實例。

【0044】 如本文所使用之「獨立地選擇」指示 R 基團，諸如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 可相同或不同（例如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 可全部為經取代之烷基，或 R^1 及 R^2 可為經取代之烷基，且 R^3 可為芳基等）。單數使用包含複數使用且反之亦然（例如己烷溶劑，包含己烷）。附名 R 基團一般具有在本領域中辨識為對應於具有所述名稱之 R 基團之結構。此等定義意欲補充且說明、不排除熟習此項技術者已知之定義。

【0045】 當用於描述某些含有碳原子之化學基團時，具有「 (C_x-C_y) 」形式之括號表示式或具有「 C_x-C_y 」形式之非括號表示式意謂未經取代形式之化學基團具有 x 個碳原子至 y 個碳原子（包含 x 及 y ）。舉例而言， (C_1-C_{40}) 烷基為呈未

經取代形式之具有 1 至 40 個碳原子之烷基。在一些實施例及一般結構中，某些化學基團可經一或多個諸如 R^S 之取代基取代。使用括號「 (C_x-C_y) 」或非括號「 C_x-C_y 」定義之 R^S 取代版本之化學基團可視任何基團 R^S 之一致性而定含有超過 y 個碳原子。舉例而言，「其中 R^S 為苯基($-C_6H_5$)之經恰好一個基團 R^S 取代之 (C_1-C_{40}) 烷基」可含有 7 至 46 個碳原子。因此，一般而言，當使用括號「 (C_x-C_y) 」非括號 C_x-C_y 」定義之化學基團經一或多個含有碳原子之取代基 R^S 取代時，化學基團之碳原子之最小及最大總數目係藉由將來自所有含有碳原子之取代基 R^S 之碳原子數組合總和添加至 x 及 y 兩者來測定。

【0046】 在一些實施例中，式 (I) 金屬-配位體錯合物之化學基團（例如 X 、 R 等）中之各者可為未經取代的，不具有 R^S 取代基。在其他實施例中，式 (I) 金屬-配位體錯合物之化學基團中之至少一個可獨立地含有一個或超過一個 R^S 。在一些實施例中，式 (I) 金屬-配位體錯合物之化學基團中之 R^S 之總和不超過 20。在其他實施例中，化學基團中之 R^S 之總和不超過 10。舉例而言，若各 R^{1-5} 經兩個 R^S 取代，則 X 及 Z 不能經 R^S 取代。在另一實施例中，式 (I) 金屬-配位體錯合物之化學基團中之 R^S 之總和可不超過 5 個 R^S 。當兩個或超過兩個 R^S 與式 (I) 金屬-配位體錯合物之相同化學基團鍵結時，各 R^S 獨立地與相同或不同碳原子或雜原子鍵結，且可包含化學基團之全取代。

【0047】 如本文所使用之「取代」意謂至少一個鍵結至對應未經取代之化合物或官能基之碳原子或雜原子之氫原子 ($-H$) 由取代基（例如 R^S ）置換。如本文所使用之術語「全取代」意謂每個鍵結至對應未經取代之化合物或官能基之碳原子或雜原子之氫原子 (H) 由取代基（例如 R^S ）置換。如本文所使用之術語「多取代」意謂至少兩個但少於全部之鍵結至對應未經取代之化合物或官能基之碳原子或雜原子之氫原子由取代基置換。

【0048】 如本文所使用之「 $-H$ 」意謂與另一原子共價鍵結之氫或氫基團。

第13頁，共 54 頁(發明說明書)

「氫」及「-H」可互換，且除非明確規定，否則意思相同。

【0049】 如本文所使用之「(C₁-C₄₀)烴基」意謂具有 1 至 40 個碳原子之烴基，且術語「(C₁-C₄₀)伸烴基」意謂具有 1 至 40 個碳原子之烴基，其中各烴基及各烴雙基為芳族或非芳族的、飽和或不飽和的、直鏈或分支鏈的、環狀（包含單環及多環、稠合及非稠合多環，包含雙環；3 個或更多個碳原子）或無環的，且為未經取代的或經一或多個 R^S 取代。

【0050】 如在本揭示案中所使用，(C₁-C₄₀)烴基可為未經取代或經取代之(C₁-C₄₀)烷基、(C₃-C₄₀)環烷基、(C₃-C₂₀)環烷基-(C₁-C₂₀)伸烷基、(C₆-C₄₀)芳基或(C₆-C₂₀)芳基-(C₁-C₂₀)伸烷基。在一些實施例中，前述(C₁-C₄₀)烴基中之各者具有最多 20 個碳原子（亦即(C₁-C₂₀)烴基），且在其他實施例中具有最多 12 個碳原子。

【0051】 如本文所使用之「(C₁-C₄₀)烷基」及「(C₁-C₁₈)烷基」意謂未經取代或經一或多個 R^S 取代的分別具有 1 至 40 個碳原子或 1 至 18 個碳原子之飽和直鏈或分支鏈烴基。未經取代之(C₁-C₄₀)烷基之實例為未經取代之(C₁-C₂₀)烷基；未經取代之(C₁-C₁₀)烷基；未經取代之(C₁-C₅)烷基；甲基；乙基；1-丙基；2-丙基；1-丁基；2-丁基；2-甲基丙基；1,1-二甲基乙基；1-戊基；1-己基；1-庚基；1-壬基；及 1-癸基。經取代之(C₁-C₄₀)烷基之實例為經取代之(C₁-C₂₀)烷基、經取代之(C₁-C₁₀)烷基、三氟甲基及[C₄₅]烷基。如本文所使用之術語「[C₄₅]烷基」（具有方括號）意謂包含取代基之基團中存在最多 45 個碳原子，且例如分別為經一個 R^S 取代之(C₂₇-C₄₀)烷基，所述 R^S 為(C₁-C₅)烷基。各(C₁-C₅)烷基可為甲基、三氟甲基、乙基、1-丙基、1-甲基乙基或 1,1-二甲基乙基。

【0052】 如本文所使用之「(C₆-C₄₀)芳基」意謂具有 6 至 40 個碳原子之未經取代或經（一或多個 R^S）取代之單環、雙環或三環芳族烴基，其中碳原子中之至少 6 至 14 個為芳環碳原子，且單環、雙環或三環基團分別包括 1、2 或 3

個環；其中 1 個環為芳族的且 2 個或 3 個環獨立地為稠合或非稠合的，且 2 個或 3 個環中之至少一個為芳族的。未經取代之(C₆-C₄₀)芳基之實例為未經取代之(C₆-C₂₀)芳基；未經取代之(C₆-C₁₈)芳基；2-(C₁-C₅)烷基-苯基；2,4-雙(C₁-C₅)烷基-苯基；萘基；蒽基；四氫蒽基；二環戊二烯并苯基；六氫二環戊二烯并苯基；茛基；二氫茛基；萘基；四氫萘基；及菲。經取代之(C₆-C₄₀)芳基之實例為經取代之(C₁-C₂₀)芳基；經取代之(C₆-C₁₈)芳基；2,4-雙[(C₂₀)烷基]-苯基；多氟苯基；五氟苯基；及蒽-9-酮-1-基。

【0053】 如本文所使用之「(C₃-C₄₀)環烷基」意謂未經取代或經一或多個 R^S 取代之具有 3 至 40 個碳原子之飽和環烴基。其他環烷基(例如(C_x-C_y)環烷基)係以類似方式定義為具有 x 至 y 個碳原子且未經取代或經一或多個 R^S 取代。未經取代之 (C₃-C₄₀)環烷基之實例為未經取代之(C₃-C₂₀)環烷基、未經取代之(C₃-C₁₀)環烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基及環癸基。經取代之(C₃-C₄₀)環烷基之實例為經取代之(C₃-C₂₀)環烷基、經取代之(C₃-C₁₀)環烷基、環戊酮-2-基及 1-氟環己基。

【0054】 (C₁-C₄₀)伸烴基之實例包含未經取代或經取代之(C₆-C₄₀)伸芳基、(C₃-C₄₀)伸環烷基及(C₁-C₄₀)伸烷基(例如(C₁-C₂₀)伸烷基)。在一些實施例中，雙基係在同一碳原子(例如-CH₂-)或在相鄰碳原子(亦即 1,2-雙基)上，或由一個、兩個或超過兩個中間碳原子(亦即各別 1,3-雙基、1,4-雙基等)間隔開。一些雙基包含 α,ω-雙基。α,ω-雙基為在基團碳之間具有最大碳主鏈間距之雙基。(C₂-C₂₀)伸烷基 α,ω-雙基之一些實例包含乙烷-1,2-二基(亦即-CH₂CH₂-)、丙烷-1,3-二基(亦即-CH₂CH₂CH₂-)、2-甲基丙烷-1,3-二基(亦即-CH₂CH(CH₃)CH₂-)。(C₆-C₄₀)伸芳基 α,ω-二基之一些實例包含苯基-1,4-二基、萘-2,6-二基或萘 3,7-二基。

【0055】 如本文所使用之「(C₁-C₄₀)伸烷基」意謂未經取代或經一或多個

第15頁，共 54 頁(發明說明書)

R^S 取代之具有 1 至 40 個碳原子之飽和直鏈或分支鏈雙基（亦即基團不在環原子上）。未經取代之 (C_1-C_{40}) 伸烷基之實例為未經取代之 (C_1-C_{20}) 伸烷基，包含未經取代之 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-CH_2C^*HCH_3$ 及 $-(CH_2)_4C^*(H)(CH_3)$ ，其中「 C^* 」指示自其移除氫原子以形成第二或第三烷基之碳原子。經取代之 (C_1-C_{40}) 伸烷基之實例為經取代之 (C_1-C_{20}) 伸烷基、 $-CF_2-$ 、 $-C(O)-$ 及 $-(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5-$ （亦即 6,6-二甲基取代之正 1,20-伸二十烷基）。由於如先前所提及，兩個 R^S 可一起形成 (C_1-C_{18}) 伸烷基，故經取代之 (C_1-C_{40}) 伸烷基之實例亦包含 1,2-雙(亞甲基)環戊烷、1,2-雙(亞甲基)環己烷、2,3-雙(亞甲基)-7,7-二甲基-雙環[2.2.1]庚烷及 2,3-雙(亞甲基)雙環[2.2.2]辛烷。

【0056】 如本文所使用之「 (C_3-C_{40}) 伸環烷基」意謂未經取代或經一或多個 R^S 取代之具有 3 至 40 個碳原子之環狀雙基（亦即基團在環原子上）。

【0057】 如本文所使用之「雜原子」係指除氫或碳以外之原子。含有一個或超過一個雜原子之基團之實例包含 O 、 S 、 $S(O)$ 、 $S(O)_2$ 、 $Si(R^C)_2$ 、 $P(R^P)$ 、 $N(R^N)$ 、 $-N=C(R^C)_2$ 、 $-Ge(R^C)_2$ -或 $-Si(R^C)-$ ，其中各 R^C 及各 R^P 為未經取代之 (C_1-C_{18}) 烴基或 $-H$ ，且其中各 R^N 為未經取代之 (C_1-C_{18}) 烴基。術語「雜烴」係指其中一或多個碳原子經雜原子置換之分子或分子構架。術語「 (C_1-C_{40}) 雜烴基」意謂具有 1 至 40 個碳原子之雜烴基，且術語「 (C_1-C_{40}) 伸雜烴基」意謂具有 1 至 40 個碳原子之雜烴雙基，且各雜烴基具有一或多個雜原子。雜烴基之基團係在碳原子或雜原子上，且雜烴基之雙基可在以下上：（1）一或兩個碳原子、（2）一或兩個雜原子或（3）碳原子及雜原子。各 (C_1-C_{40}) 雜烴基及 (C_1-C_{40}) 伸雜烴基可為未經取代或經（一或多個 R^S ）取代的、芳族或非芳族的、飽和或不飽和的、直鏈或分支鏈的、環狀（包含單環及多環、稠合及非稠合多環）或無環的。

【0058】 (C_1-C_{40}) 雜烴基可為未經取代或經取代的。 (C_1-C_{40}) 雜烴基之非限制性實例包含 (C_1-C_{40}) 雜烷基、 (C_1-C_{40}) 烴基- $O-$ 、 (C_1-C_{40}) 烴基- $S-$ 、 (C_1-C_{40}) 烴基

-S(O)-、(C₁-C₄₀)烴基-S(O)₂-、(C₁-C₄₀)烴基-Si(R^C)₂-、(C₁-C₄₀)烴基-N(R^N)-、(C₁-C₄₀)烴基-P(R^P)-、(C₂-C₄₀)雜環烴基、(C₂-C₁₉)雜環烴基-(C₁-C₂₀)伸烴基、(C₃-C₂₀)環烴基-(C₁-C₁₉)伸雜烴基、(C₂-C₁₉)雜環烴基-(C₁-C₂₀)伸雜烴基、(C₁-C₅₀)雜芳基、(C₁-C₁₉)雜芳基-(C₁-C₂₀)伸烴基、(C₆-C₂₀)芳基-(C₁-C₁₉)伸雜烴基或(C₁-C₁₉)雜芳基-(C₁-C₂₀)伸雜烴基。

【0059】 如本文所使用之「(C₁-C₄₀)雜芳基」意謂具有 1 至 40 個總碳原子及 1 至 10 個雜原子之未經取代或經（一或多個 R^S）取代之單環、雙環或三環雜芳烴基，且單環、雙環或三環基團分別包括 1、2 或 3 個環，其中 2 個或 3 個環獨立地為稠合或非稠合的；且 2 個或 3 個環中之至少一個為雜芳族的。其他雜芳基（一般例如為(C_x-C_y)雜芳基，諸如(C₁-C₁₂)雜芳基）以類似方式定義為具有 x 至 y 個碳原子（諸如 1 至 12 個碳原子）且為未經取代的或經一個或超過一個 R^S 取代。單環雜芳烴基為 5 員或 6 員環。5 員環具有 5 減 h 個碳原子，其中 h 為雜原子之數目且可為 1、2 或 3；且各雜原子可為 O、S、N 或 P。5 員環雜芳烴基之實例為吡咯-1-基；吡咯-2-基；呋喃-3-基；噻吩-2-基；吡唑-1-基；異噁唑-2-基；異噻唑-5-基；咪唑-2-基；噁唑-4-基；噻唑-2-基；1,2,4-三唑-1-基；1,3,4-噁二唑-2-基；1,3,4-噻二唑-2-基；四唑-1-基；四唑-2-基；及四唑-5-基。6 員環具有 6 減 h 個碳原子，其中 h 為雜原子之數目且可為 1 或 2，且雜原子可為 N 或 P。6 員環雜芳烴基之實例為吡啶-2-基；嘧啶-2-基；及吡嗪-2-基。雙環雜芳烴基可為稠合 5,6-環系統或 6,6-環系統。稠合 5,6-環系統雙環雜芳烴基之實例為吡啶-1-基；及苯并咪唑-1-基。稠合 6,6-環系統雙環雜芳烴基之實例為喹啉-2-基；及異喹啉-1-基。三環雜芳烴基可為稠合 5,6,5-環系統；5,6,6-環系統；6,5,6-環系統；或 6,6,6-環系統。稠合 5,6,5-環系統之實例為 1,7-二氫吡咯并[3,2-f]吡啶-1-基。稠合 5,6,6-環系統之實例為 1H-苯并[f]吡啶-1-基。稠合 6,5,6-環系統之實例為 9H-吡嗪-9-基。稠合 6,6,6-環系統之實例為吡啶-9-基。

第17頁，共 54 頁(發明說明書)

【0060】 前述雜烷基可為含有(C₁-C₄₀)碳原子或少數碳原子及一或多個雜原子之飽和直鏈或分支鏈基團。同樣，伸雜烷基可為含有 1 至 50 個碳原子及一個或超過一個雜原子之飽和直鏈或分支鏈雙基。如上文所定義之雜原子可包含 Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)₂、P(R^P)、N(R^N)₂、N(R^N)、N、O、OR^C、S、SR^C、S(O)及 S(O)₂，其中雜烷基及伸雜烷基中之各者未經取代或經一或多個 R^S 取代。

【0061】 未經取代之(C₂-C₄₀)雜環烷基之實例為未經取代之(C₂-C₂₀)雜環烷基、未經取代之(C₂-C₁₀)雜環烷基、氮丙啶-1-基、氧雜環丁烷-2-基、四氫呋喃-3-基、吡咯啶-1-基、四氫噻吩-S,S-二氧-2-基、嗎啉-4-基、1,4-二噁烷-2-基、六氫氮呋-4-基、3-氧雜-環辛基、5-硫代-環壬基及 2-氮雜-環癸基。

【0062】 如本文所使用之「鹵素原子」或「鹵素」意謂具有氟原子 (F)、氯原子 (Cl)、溴原子 (Br) 或碘原子 (I) 之基團。術語「鹵素離子」意謂陰離子形式之鹵素原子：氟 (F⁻)、氯 (Cl⁻)、溴 (Br⁻) 或碘 (I⁻)。

【0063】 如本文所使用之「飽和」意謂缺少碳-碳雙鍵、碳-碳三鍵及（在含雜原子之基團中）碳-氮雙鍵、碳-磷雙鍵及碳-矽雙鍵。在飽和化學基團經一或多個取代基 R^S 取代之情況下，一或多個雙鍵及/或三鍵視情況可或可不存在於取代基 R^S 中。術語「不飽和」意謂含有一或多個碳-碳雙鍵、碳-碳三鍵及（在含雜原子之基團中）碳-氮雙鍵、碳-磷雙鍵及碳-矽雙鍵，不包含可存在於取代基 R^S（若需要）中或存在於(雜)芳環（若需要）中之任何所述雙鍵。

【0064】 考慮各種過程控制方法。在一個實施例中，傅里葉變換近紅外 (Fourier Transform Near-Infrared, FTnIR) 光譜儀可用於過程控制回饋迴路中。舉例而言，在第一溶液聚合反應器中，使用具有充分不同之反應性比之兩種催化劑在充分不同之密度之情況下產生第一及第二乙烯基組分。隨後，可經由在第一反應器出口處藉由 FTnIR 光譜儀量測之共聚單體濃度實時精確監測各組分

之重量百分比。因此，可調節催化劑進料比以達到目標共聚單體濃度，所述目標共聚單體濃度負責達到第一反應器內之各組分之目標重量百分比。可替代地，拉曼光譜儀（Raman Spectrometer）可用於過程控制回饋迴路中，因為其提供比傅立葉變換近紅外（FTnIR）光譜儀更佳之共聚單體濃度量測解析度及精確度。

【0065】 如上所述，在實施例中，第一催化劑可包括主催化劑-諸如（例如）上文所描述之雙(聯苯基苯氧基)主催化劑-及一或多種活化主催化劑之輔催化劑。根據實施例使用之合適活化輔催化劑包含烷基鋁；聚合或寡聚鋁氧烷（alumoxane）（亦稱為鋁氧烷（aluminoxane））；中性路易斯酸或強路易斯酸；及非聚合、非配位之離子形成化合物（包含在氧化條件下使用所述化合物）。例示性合適輔催化劑包含但不限於：經改質甲基鋁氧烷（MMAO）、雙(氫化牛脂烷基)甲基肆(五氟苯基)硼酸(1)胺、三乙基鋁（TEA）及其組合。合適活化技術為整批電解。亦考慮前述活化輔催化劑及技術中之一或多種之組合。如本文所使用之術語「烷基鋁」意謂單烷基鋁二氯化物或單烷基鋁二鹵化物、二烷基鋁氫化物或二烷基鋁鹵化物或三烷基鋁。聚合或寡聚鋁氧烷之實例包含甲基鋁氧烷、三異丁基鋁改質之甲基鋁氧烷及異丁基鋁氧烷。

【0066】 根據實施例之路易斯酸活化劑（輔催化劑）之實例包含含有 1 至 3 個如本文所描述之(C₁-C₂₀)烴基取代基之第 13 族金屬化合物。在實施例中，第 13 族金屬化合物為三((C₁-C₂₀)烴基)取代之鋁或三((C₁-C₂₀)烴基)-硼化合物。在其他實施例中，第 13 族金屬化合物為三(烴基)取代之鋁、三(烴基)-硼化合物、三((C₁-C₁₀)烷基)鋁、三((C₆-C₁₈)芳基)硼化合物及其鹵化（包含全鹵化）衍生物。在另外實施例中，第 13 族金屬化合物為參(氟取代之苯基)硼烷、參(五氟苯基)硼烷。在一些實施例中，活化輔催化劑為肆((C₁-C₂₀)烴基)硼酸酯（例如四氟硼酸三苯甲酯）或三((C₁-C₂₀)烴基)銨四((C₁-C₂₀)烴基)硼烷（例如雙(十八烷基)甲基銨

肆(五氟苯基)硼烷)。如本文所使用之術語「銨」意謂氮陽離子，其為 $((C_1-C_{20})$ 烴基) $_4N^+$ 、 $((C_1-C_{20})$ 烴基) $_3N(H)^+$ 、 $((C_1-C_{20})$ 烴基) $_2N(H)_2^+$ 、 (C_1-C_{20}) 烴基 $N(H)_3^+$ 或 $N(H)_4^+$ ，其中各 (C_1-C_{20}) 烴基在兩個或多個存在時可相同或不同。

【0067】 如本文所描述之中性路易斯酸活化劑(輔催化劑)之組合包含包括三 $((C_1-C_4)$ 烷基)鋁及鹵化三 $((C_6-C_{18})$ 芳基)硼化合物之組合之混合物，尤其為參(五氟苯基)硼烷。其他實施例為所述中性路易斯酸混合物與聚合或寡聚鋁氧烷之組合，以及單一中性路易斯酸(尤其參(五氟苯基)硼烷)與聚合或寡聚鋁氧烷之組合。(金屬-配位體錯合物):(參(五氟苯基)硼烷):(鋁氧烷)[例如(第4族金屬-配位體錯合物):(參(五氟苯基)硼烷):(鋁氧烷)]之莫耳數比為 1:1:1 至 1:10:30，在其他實施例中為 1:1:1.5 至 1:5:10。

【0068】 在實施例中，一或多種式(I)金屬-配位體錯合物之總莫耳數與活化輔催化劑中之一或多種之總莫耳數的比率為 1:10,000 至 100:1。在一些實施例中，比率為至少 1:5000，在一些其他實施例中，至少 1:1000；且 10:1 或更小，且在一些其他實施例中，1:1 或更小。在一些實施例中，當僅使用鋁氧烷作為活化輔催化劑時，所用鋁氧烷之莫耳數為式(I)金屬-配位體錯合物之莫耳數之至少 100 倍。在一些其他實施例中，當僅使用參(五氟苯基)硼烷作為活化輔催化劑時，所用參(五氟苯基)硼烷之莫耳數與一或多種式(I)金屬-配位體錯合物之總莫耳數為 0.5:1 至 10:1、1:1 至 6:1 或 1:1 至 5:1。剩餘活化輔催化劑一般以約等於一或多種式(I)金屬-配位體錯合物之總莫耳量之莫耳量採用。

【0069】 現將描述第一反應器 110 中用於使乙烯單體、 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體及視情況選用之氫氣在存在第一催化劑-其實施例如上所提供-之情況下反應之反應條件。

【0070】 在實施例中，為促進乙烯單體與 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體在存在第一催化劑之情況下之反應，將第一反應器 110 加熱至諸如 160°C 至 190°C、165°C

至 190°C、170°C至 190°C、175°C至 190°C、180°C至 190°C或 185°C至 190°C之 155°C至 190°C之溫度。在實施例中，將第一反應器加熱至諸如 155°C至 180°C、155°C至 175°C、155°C至 170°C、155°C至 165°C或 155°C至 160°C之 155°C至 185°C之溫度。應理解，上述溫度範圍包含其中所列舉之端點（例如「155°C至 190°C」包含 155°C及 190°C兩者），且第一反應器 **110** 之溫度可用任何習知反應器溫度監測系統及軟體來量測。

【0071】 在實施例中，引入第一反應器 **110** 中之進料流 **101** 包括高濃度乙烯單體。在一些實施例中，進料流 **101** 包括 70 公克/升 (g/L) 至 135 g/L 乙烯單體。在一些實施例中，進料流 **101** 包括 75 g/L 至 135 g/L 乙烯單體，諸如 80 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、85 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、90 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、95 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、100 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、105 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、110 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、115 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、120 g/L 至 135 g/L 乙烯單體、125 g/L 至 135 g/L 乙烯單體或 130 g/L 至 135 g/L 乙烯單體。在其他實施例中，進料流 **101** 包括 70 g/L 至 130 g/L 乙烯單體，諸如 70 g/L 至 125 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 120 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 115 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 110 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 105 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 100 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 95 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 90 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 85 g/L 乙烯單體、70 g/L 至 80 g/L 乙烯單體或 70 g/L 至 75 g/L 乙烯單體。

【0072】 進料流 **101** 中之共聚單體之濃度不受限制，且存在濃度可為 0.0 g/L 至 95.0 g/L，諸如 5.0 g/L 至 95.0 g/L、15.0 g/L 至 95.0 g/L、25.0 g/L 至 95.0 g/L、35.0 g/L 至 95.0 g/L、45.0 g/L 至 95.0 g/L、55.0 g/L 至 95.0 g/L、65.0 g/L 至 95.0 g/L、75.0 g/L 至 95.0 g/L 或 85.0 g/L 至 95.0 g/L。在一些實施例中，進料流 **101** 中之共聚單體之濃度為 0.0 g/L 至 90.0 g/L、0.0 g/L 至 80.0 g/L、0.0 g/L 至 70.0 g/L、0.0 g/L 至 60.0 g/L、0.0 g/L 至 50.0 g/L、0.0 g/L 至 40.0 g/L、0.0 g/L 至 30.0 g/L、0.0

g/L 至 20.0 g/L 或 0.0 g/L 至 10.0 g/L。

【0073】 在實施例中，第一催化劑在第一反應器 **110** 中之存在濃度為 0.06 微莫耳/升($\mu\text{mol/L}$)至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ ，諸如 $0.500 \mu\text{mol/L}$ 至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ 、 $1.00 \mu\text{mol/L}$ 至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ 、 $1.50 \mu\text{mol/L}$ 至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ 、 $2.00 \mu\text{mol/L}$ 至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ 或 $2.50 \mu\text{mol/L}$ 至 $3.00 \mu\text{mol/L}$ 。在實施例中，第一催化劑在第一反應器 **110** 中之存在濃度為 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $2.50 \mu\text{mol/L}$ ，諸如 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $2.00 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $1.50 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $1.00 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $0.500 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $0.250 \mu\text{mol/L}$ 或 $0.06 \mu\text{mol/L}$ 至 $0.100 \mu\text{mol/L}$ 。

【0074】 在此等反應條件下，乙烯單體、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ α -烯烴共聚單體及視情況選用之氫氣在存在諸如（例如）上文所描述之催化劑之第一催化劑之情況下反應以形成第一聚合物級分。在實施例中，此第一聚合物級分之密度及熔體指數 (I_2) 低於混合器 **130** 中形成之第二聚合物級分之密度及熔體指數 (I_2)。

【0075】 如本揭示案中先前所描述，至少第一聚合物級分、未反應乙烯單體及未反應 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ α -烯烴共聚單體在流出物 **111a** 中離開第一反應器 **110**。經由第二催化劑流 **112** 將第二催化劑引入流出物 **111a** 中，使未反應乙烯單體及未反應 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ α -烯烴共聚單體在存在第二催化劑之情況下反應且形成第二聚合物級分。存在於進料流 **101** 及流出物 **111a** 兩者中之高濃度乙烯單體確保當在混合器 **130** 處將第二催化劑流 **112** 引入流出物 **111a** 中時存在足夠乙烯以允許形成第二聚合物級分。

【0076】 在實施例中，流出物 **111a** 包括 20 公克/升 (g/L) 至 45 g/L 乙烯單體。在一些實施例中，流出物 **111a** 包括 25 g/L 至 45 g/L 乙烯單體，諸如 30 g/L 至 45 g/L 乙烯單體、35 g/L 至 45 g/L 乙烯單體或 40 g/L 至 45 g/L 乙烯單體。在其他實施例中，流出物 **111a** 包括 20 g/L 至 40 g/L 乙烯單體，諸如 20 g/L 至 35 g/L 乙烯單體、20 g/L 至 30 g/L 乙烯單體或 20 g/L 至 25 g/L 乙烯單體。

【0077】 當經改質流出物 **111b**-包括乙烯單體、 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體、第二催化劑及第二聚合物級分-行進通過混合器 **130** 朝向第二反應器 **120** 時，存在於經改質流出物 **111b** 中之乙烯單體及 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體繼續在存在第二催化劑之情況下反應以形成第二聚合物級分。應理解，將第二催化劑流 **112** 引入流出物 **111a** 中之情況下之溫度約等於低於第二反應器中之溫度之第一反應器 **110** 內之溫度（亦即 155°C 至 190°C ）。此外，儘管乙烯單體在第一反應器 **110** 中反應以形成第一聚合物級分，但引入第一反應器 **110** 中之乙烯之量使得流出物 **111a** 中之未反應乙烯單體之濃度足以形成第二聚合物級分。在一些實施例中，可將額外之新製乙烯單體添加至流出物 **111a** 中（亦即在將第二催化劑流 **112** 引入流出物中之前）或添加至經改質流出物 **111b** 中（亦即在將第二催化劑流 **112** 引入流出物中之後）。在實施例中，乙烯單體及 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體在存在第二催化劑之情況下之反應發生在混合器 **130** 中。在將經改質流出物 **111b** 引入第二反應器 **120** 中之前使乙烯單體及 C_3-C_{12} α -烯烴共聚單體在存在第二催化劑之情況下反應產生具有高分子量高密度分率之第二聚合物級分，之後產生具有更佳密度及熔體指數平衡之雙峰乙烯基聚合物。在不受任何特定理論束縛之情況下，咸信相對低溫度之經改質流出物 **111b** 及高濃度之經改質流出物 **111b** 中之乙烯單體引起增加之傳播速率，諸如（例如）比在於第二反應器處及於更高溫度下添加第二催化劑的習知方法中達成的傳播速率高 2 至 4 倍的傳播速率。咸信增加之傳播速率提供雙峰乙烯基聚合物中之高分子量高密度分率。

【0078】 在實施例中，經由第二催化劑流 **112** 引入流出物 **111a** 中之第二催化劑為威格勒-納他催化劑或第二分子催化劑-其詳細描述於上文中。在實施例中，例示性威格勒-納他催化劑為衍生自（1）有機鎂化合物、（2）烷基鹵化物或鹵化鋁或氯化氫及（3）過渡金屬化合物之催化劑。所述催化劑之實例描述於美國專利第 4,314,912 號（Lowery, Jr.等人）、第 4,547,475 號（Glass 等人）及第

第23頁，共 54 頁(發明說明書)

4,612,300 號 (Coleman, III) 中，其教示內容以全文引用之方式併入本文中。戚格勒-納他主催化劑可藉由以下形成：(a) 使烴可溶性有機鎂化合物或其錯合物及活性非金屬或金屬鹵化物反應以形成鹵化鎂載體；b) 使鹵化鎂載體與含有選自由硼、鋁、鎘、銻及碲組成之群組之元素之調節化合物在足以形成經調節鹵化鎂載體之條件下接觸；(c) 使鹵化鎂載體及含有作為第一金屬之鈦之化合物接觸以形成負載型鈦化合物；及 (d) 視情況使負載型鈦化合物及第二金屬以及視情況選用之獨立地選自過渡金屬系列的第三金屬接觸，其限制條件為第二金屬及第三金屬不相同；且其另一限制條件為鎂與鈦及第二金屬及第三金屬組合的莫耳比在 30:1 至 5:1 範圍內；全部均處於足以形成主催化劑的條件下。

【0079】 用於戚格勒-納他催化劑之特別合適之有機鎂化合物包含例如諸如二烷基鎂及二芳基鎂之烴可溶性二烴基鎂。例示性合適二烷基鎂特別包含正丁基第二丁基鎂、二異丙基鎂、二正己基鎂、異丙基正丁基鎂、乙基正己基鎂、乙基正丁基鎂、二正辛基鎂及其類似物，其中烷基具有 1 至 20 個碳原子。例示性合適二芳基鎂包含二苯基鎂、二苄基鎂及二甲苯基鎂。合適有機鎂化合物包含烷基及芳基鎂烷氧化物及芳氧化物以及芳基及烷基鎂鹵化物。在一些實施例中，有機鎂化合物為不含鹵素之有機鎂。

【0080】 經改質流出物 **111b**-其包括未反應亞甲基、未反應 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體、第二催化劑、第一聚合物級分及第二聚合物級分-存在於混合器 **130** 中達 3 分鐘至 6 分鐘 (諸如 3 分鐘至 5 分鐘或 3 分鐘至 4 分鐘) 之持續時間，之後將其引入第二反應器 **120** 中。

【0081】 在將經改質流出物 **111b** 引入作為非攪動式溶液聚合反應器之第二反應器 **120** 中之後，將經改質流出物 **111b** 加熱至高於第一反應器 **110** 中之溫度且高於混合器 **130** 中之經改質流出物 **111b** 之溫度的溫度。在實施例中，第二反應器 **120** 內之溫度為 190°C 至 265°C。在一些實施例中，第二反應器 **120** 內之

溫度為 195°C 至 265°C，諸如 200°C 至 265°C、205°C 至 265°C、210°C 至 265°C、215°C 至 265°C、220°C 至 265°C、225°C 至 265°C、230°C 至 265°C、235°C 至 265°C、240°C 至 265°C、240°C 至 265°C、245°C 至 265°C、250°C 至 265°C 或 255°C 至 265°C。在其他實施例中，第二反應器內之溫度為 190°C 至 260°C，諸如 190°C 至 255°C、190°C 至 250°C、190°C 至 245°C、190°C 至 240°C、190°C 至 235°C、190°C 至 230°C、190°C 至 225°C、190°C 至 220°C、190°C 至 215°C、190°C 至 210°C、190°C 至 205°C、190°C 至 200°C 或 190°C 至 195°C。應理解，上文溫度範圍包含其中所列舉之端點（例如「190°C 至 265°C」包含 190°C 及 265°C 兩者），且第二反應器 **120** 之溫度可用任何習知反應器溫度監測系統及軟體來量測。

【0082】 進入第二反應器 **120** 中之經改質流出物 **111b** 中之未反應乙烯單體及未反應 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體將在存在第二催化劑之情況下反應以形成額外第二聚合物級分。另外，將包括於溶劑中之乙烯單體及 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體之第二進料流 **121** 引入第二反應器 **120** 中。來自第二進料流 **121** 之乙烯單體及 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體亦將在存在第二催化劑之情況下反應以形成額外第二聚合物級分。應理解，儘管圖 1 描繪作為單一進料流之第二進料流 **121**，但可將組分單獨引入第二反應器 **120** 中。

【0083】 在於第二反應器 **120** 中足夠量之時間之後，包括雙峰乙烯基聚合物之產物流 **122** 離開第二反應器 **120**。存在於產物流 **122** 中之雙峰乙烯基聚合物之特性將更詳細地描述於下文中。儘管未在圖 1 及圖 2 中示出，但應理解，存在於產物流 **122** 中之任何未反應乙烯單體、未反應 C₃-C₁₂ α-烯烴共聚單體及溶劑可與雙峰乙烯基聚合物分離，且循環回至系統 **100** 或 **200**，在進料流 **101** 中進入第一反應器 **110**，或在第二進料流 **121** 中進入第二反應器 **120**。

【0084】 系統 **100** 中之乙烯單體之轉化速率為 90% 至 94%，諸如 91% 至 94%、92% 至 94% 或 93% 至 94%。

【0085】 雙峰乙烷基聚合物特性

【0086】 現將提供根據本文所揭示且描述之實施例產生之雙峰乙烷基聚合物之例示性特性。如上所述且在不受任何特定理論束縛之情況下，咸信上文所揭示且描述之方法及系統使得下文所列舉之例示性特性之組合成為可能。

【0087】 根據實施例，雙峰乙烷基聚合物之根據 ASTM D792 量測之密度可為 0.900 g/cc 至 0.925 g/cc。在一些實施例中，雙峰乙烷基聚合物之密度為 0.905 g/cc 至 0.925 g/cc，諸如 0.910 g/cc 至 0.925 g/cc、0.915 g/cc 至 0.925 g/cc 或 0.920 g/cc 至 0.925 g/cc。在其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物之密度為 0.900 g/cc 至 0.920 g/cc，諸如 0.900 g/cc 至 0.915 g/cc、0.900 g/cc 至 0.910 g/cc 或 0.900 g/cc 至 0.905 g/cc。在又其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物之密度為 0.905 g/cc 至 0.920 g/cc，諸如 0.910 g/cc 至 0.915 g/cc。在再其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物之密度為 0.910 g/cc 至 0.920 g/cc 或 0.910 g/cc 至 0.918 g/cc。應理解，上述密度範圍包含其中所列舉之端點。

【0088】 實施例之雙峰乙烷基聚合物之高密度分率 (HDF) -藉由結晶溶析分級 (CEF) 積分在 93°C 至 119°C 之溫度下所量測-為 3.0% 至 25.0%，諸如 5.0% 至 25.0%、7.5% 至 25.0%、10.0% 至 25.0%、12.5% 至 25.0%、15.0% 至 25.0%、17.5% 至 25.0%、20.0% 至 25.0% 或 22.5% 至 25.0%。在其他實施例中，實施例之雙峰乙烷基聚合物之 HDF 為 3.0% 至 22.5%，諸如 3.0% 至 20.0%、3.0% 至 17.5%、3.0% 至 15.0%、3.0% 至 12.5%、3.0% 至 10.0%、3.0% 至 7.5% 或 3.0% 至 5.0%。在再其他實施例中，實施例之雙峰乙烷基聚合物之 HDF 為 5.0% 至 22.5%，諸如 7.5% 至 20.0%、10.0% 至 17.5% 或 12.5% 至 15.0%。應理解，上文 HDF 範圍包含其中所列舉之端點。

【0089】 在實施例中，雙峰乙烷基聚合物之熔體指數 (I₂) -根據 ASTM D 1238 在 2.16 kg 之負荷下所量測-為 0.5 公克/10 分鐘 (g/10 min) 至 2.0 g/10 min，

第26頁，共 54 頁(發明說明書)

諸如 0.7 g/10 min 至 2.0 g/10 min、0.9 g/10 min 至 2.0 g/10 min、1.0 g/10 min 至 2.0 g/10 min、1.2 g/10 min 至 2.0 g/10 min、1.4 g/10 min 至 2.0 g/10 min、1.6 g/10 min 至 2.0 g/10 min 或 1.8 g/10 min 至 2.0 g/10 min。在其他實施例中，雙峰乙烯基聚合物之 I_2 為 0.5 g/10 min 至 1.8 g/10 min，諸如 0.5 g/10 min 至 1.6 g/10 min、0.5 g/10 min 至 1.4 g/10 min、0.5 g/10 min 至 1.2 g/10 min、0.5 g/10 min 至 1.0 g/10 min、0.5 g/10 min 至 0.9 g/10 min 或 0.5 g/10 min 至 0.7 g/10 min。在又其他實施例中，雙峰乙烯基聚合物之 I_2 為 0.7 g/10 min 至 1.8 g/10 min，諸如 0.9 g/10 min 至 1.6 g/10 min、1.0 g/10 min 至 1.4 g/10 min 或 1.1 g/10 min 至 1.2 g/10 min 或 3.0 g/10 min 至 3.5 g/10 min。應理解，上文 I_2 範圍包含其中所列舉之端點。

【0090】 雙峰乙烯基聚合物之 I_{10}/I_2 比-其中 I_2 為在根據 ASTM D 1238 在 2.16 kg 之負荷及 190°C 之溫度下量測時之熔體指數且 I_{10} 為在根據 ASTM D 1238 在 10 kg 之負荷及 190°C 之溫度下量測時之熔體指數-可為 5.5 至 7.5，諸如 6.0 至 7.5、6.5 至 7.5 或 7.0 至 7.5、7.0 至 7.5。在一些實施例中，雙峰乙烯基聚合物之 I_{10}/I_2 比可為 5.5 至 7.0，諸如 5.5 至 6.5 或 5.5 至 6.0。在又其他實施例中，雙峰乙烯基聚合物之 I_{10}/I_2 比為 6.0 至 7.0。應理解，上文 I_{10}/I_2 比範圍包含其中所列舉之端點。

【0091】 根據實施例，雙峰乙烯基聚合物之短鏈分支化分佈 (SCBD) 低於 10°C-藉由 CEF 半高全寬所量測。在一些實施例中，雙峰乙烯基聚合物之 SCBD 低於 9°C、低於 8°C、低於 7°C、低於 6°C、低於 5°C、低於 4°C 或低於 3°C。應理解，上文 SCBD 範圍包含其中所列舉之端點。

【0092】 根據實施例，雙峰乙烯基聚合物之零剪切黏度比為 1.1 至 3.0，諸如 1.2 至 3.0、1.3 至 3.0、1.4 至 3.0、1.5 至 3.0、1.6 至 3.0、1.7 至 3.0、1.8 至 3.0、1.9 至 3.0、2.0 至 3.0、2.1 至 3.0、2.2 至 3.0、2.3 至 3.0、2.4 至 3.0、2.5 至 3.0、2.6 至 3.0、2.7 至 3.0、2.8 至 3.0 或 2.9 至 3.0。在一些實施例中，雙峰乙烯

基聚合物之零剪切黏度比為 1.1 至 2.9、1.1 至 2.8、1.1 至 2.7、1.1 至 2.6、1.1 至 2.5、1.1 至 2.4，諸如 1.1 至 2.3、1.1 至 2.2、1.1 至 2.2、1.1 至 2.1、1.1 至 2.0、1.1 至 1.9、1.1 至 1.8、1.1 至 1.7、1.1 至 1.6、1.1 至 1.5、1.1 至 1.4、1.1 至 1.3 或 1.1 至 1.2。在再其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物之零剪切黏度比為 1.2 至 2.9，諸如 1.3 至 2.8、1.4 至 2.7、1.5 至 2.6、1.6 至 2.5、1.7 至 2.4、1.8 至 2.3、1.9 至 2.2 或 2.0 至 2.1。應理解，上文零剪切黏度比範圍包含其中所列舉之端點。

【0093】 根據實施例，雙峰乙烷基聚合物包括 70.0 重量% (wt.%) 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分及 8.0 wt.% 至 30.0 wt.% 第二聚合物級分。在一些實施例中，雙峰乙烷基聚合物包括 72.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分，諸如 74.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、76.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、78.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、80.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、82.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、84.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、86.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分、88.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分或 90.0 wt.% 至 92.0 wt.% 第一聚合物級分。在其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物包括 70.0 wt.% 至 90.0 wt.% 第一聚合物級分，諸如 70.0 wt.% 至 88.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 86.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 84.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 82.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 80.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 78.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 76.0 wt.% 第一聚合物級分、70.0 wt.% 至 74.0 wt.% 第一聚合物級分或 70.0 wt.% 至 72.0 wt.% 第一聚合物級分。在再其他實施例中，雙峰乙烷基聚合物包括 72.0 wt.% 至 90.0 wt.% 第一聚合物級分，諸如 74.0 wt.% 至 88.0 wt.% 第一聚合物級分、76.0 wt.% 至 86.0 wt.% 第一聚合物級分、78.0 wt.% 至 84.0 wt.% 第一聚合物級分或 80.0 wt.% 至 82.0 wt.% 第一聚合物級分。應理解，上文重量百分比範圍包含其中所列舉之端點。

【0094】 在一些實施例中，雙峰乙烷基聚合物包括 10.0 wt.% 至 30.0 wt.%

第28頁，共 54 頁(發明說明書)

第二聚合物級分，諸如 12.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、14.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、16.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、18.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、20.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、22.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、24.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分、26.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分或 28.0 wt.%至 30.0 wt.%第二聚合物級分。在其他實施例中，雙峰乙烯基聚合物包括 8.0 wt.%至 28.0 wt.%第二聚合物級分，諸如 8.0 wt.%至 26.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 24.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 22.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 20.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 18.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 16.0 wt.%第二聚合物級分、8.0 wt.%至 14.0 wt.%第二聚合物級分或 8.0 wt.%至 12.0 wt.%第二聚合物級分。在再其他實施例中，雙峰乙烯基聚合物包括 10.0 wt.%至 28.0 wt.%第二聚合物級分、12.0 wt.%至 26.0 wt.%第二聚合物級分、14.0 wt.%至 24.0 wt.%第二聚合物級分、16.0 wt.%至 22.0 wt.%第二聚合物級分或 18.0 wt.%至 20.0 wt.%第二聚合物級分。應理解，上文重量百分比範圍包含其中所列舉之端點。

【0095】 雙峰乙烯基聚合物中之各聚合物級分之量可基於應用或用途進行調節。舉例而言，在低溫應用（例如低於 0°C）對雙峰乙烯基聚合物經受較高溫度（例如高於 40°C之溫度）之應用中，可能需要不同特性平衡。

【0096】 在實施例中，第二聚合物級分之熔體指數及密度由在混合器 **130** 中形成之聚合物級分及第二反應器 **120** 之反應環境組成。在混合器 **130** 中製得之聚合物級分具有較低熔體指數（MI），且在第二反應器 **120** 中形成之聚合物級分具有較高 MI（例如比在混合器 **130** 中形成之聚合物級分高約 4 倍）。在混合器 **130** 及第二反應器 **120** 中形成之合併第二聚合物級分具有高密度分率，如 CEF 峰值溫度所示，所述密度比第一乙烯基聚合物級分之密度大至少 0.03 g/cc，諸如比第一乙烯基聚合物級分之密度大至少 0.04 g/cc。另外，使用用於形成根據

本文所揭示且描述之實施例之雙峰乙烯基聚合物之方法，最終雙峰乙烯基聚合物（亦即包含第一聚合物級分及第二聚合物級分）具有比第一聚合物級分更高之密度及更高之熔體指數（ I_2 ）。此外，在混合器中形成之第二聚合物級分部分具有比在第二非攪動式反應器中形成之第二聚合物級分部分更高之分子量。

【0097】 在實施例中，用於吹製膜中之雙峰乙烯基聚合物包括 3.0%至 25.0%之高密度分率（HDF），其中高密度分率係藉由結晶溶析分級（CEF）積分在 93°C至 119°C之溫度下來量測；5.5 至 7.5 之 I_{10}/I_2 比，其中 I_2 為在根據 ASTM D 1238 在 2.16 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之熔體指數，且 I_{10} 為在根據 ASTM D 1238 在 10 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之熔體指數；低於或等於 10°C之短鏈分支化分佈（SCBD），其中短鏈分支化分佈係藉由 CEF 半高全寬來量測；1.0 至 2.5 之零剪切黏度比；0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之密度；及 0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之熔體指數（ I_2 ）。

【0098】 吹製膜及特性

【0099】 在實施例中，吹製膜係藉由吹製膜擠出法形成，其中將如上文所揭示之雙峰乙烯基聚合物熔融擠出通過環形圓模具，由此形成管。所述管藉由空氣膨脹，例如其直徑之兩倍或三倍，且與此同時，經冷卻空氣使幅材冷卻至固態。吹製或伸展程度決定拉伸及衝擊特性之平衡及水準。亦可使用內部空氣冷卻環以便提高產出率及光學品質。快速冷卻對於達成得到透明有光澤膜所必需之晶體結構至關重要。隨後，使膜管在 V 形輥框內塌縮且夾持在框架端部以在泡狀物內捕獲空氣。輥輥亦將膜自模具中拉出。控制拉伸速率以平衡物理特性與藉由吹拉比達成之橫向特性。所述管可如此纏繞，或可被切開且作為單膜層纏繞至一或多個輥上。所述管亦可直接加工成袋。

【0100】 在實施例中，吹製膜係藉由吹製膜擠出法形成，其中將如上文所

揭示之雙峰乙烷基聚合物與另一聚合物或添加劑混合，且使混合物熔融擠出通過環形圓模具，由此形成管。所述管藉由空氣膨脹，例如其直徑之兩倍或三倍，且與此同時，經冷卻空氣使幅材冷卻至固態。吹製或伸展程度決定拉伸及衝擊特性之平衡及水準。亦可使用內部空氣冷卻環以便提高產出率及光學品質。快速冷卻對於達成得到透明有光澤膜所必需之晶體結構至關重要。隨後，使膜管在 V 形輥框內塌縮且夾持在框架端部以在泡狀物內捕獲空氣。輥輥亦將膜自模具中拉出。控制拉伸速率以平衡物理特性與藉由吹拉比達成之橫向特性。所述管可如此纏繞，或可被切開且作為單膜層纏繞至一或多個輥上。所述管亦可直接加工成袋。

【0101】 在一些方法中，諸如塑化劑之加工助劑亦可包含在雙峰乙烷基聚合物產品中。此等助劑包含但不限於鄰苯二甲酸酯，諸如鄰苯二甲酸二辛酯及鄰苯二甲酸二異丁酯；天然油，諸如羊毛脂；及石蠟、由石油精製獲得之環烷油及芳族油以及來自松香或石油原料之液體樹脂。適用作加工助劑之例示性油類包含白色礦物油，諸如 KAYDOL 油（康涅狄格州米德爾伯里之科聚亞公司（Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.））及 SHELLFLEX 371 環烷油（德克薩斯州休斯敦（Houston, Tex.）之 Shell Lubricants）。另一合適油為 TUFFLO 油（德克薩斯州休斯敦之 Lyondell Lubricants）。

【0102】 在一些方法中，雙峰乙烷基聚合物組合物經一或多種穩定劑處理，所述穩定劑例如為抗氧化劑，諸如 IRGANOX 1010 及 IRGAFOS168（瑞士格拉特布魯格之汽巴精化（Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland））。一般而言，聚合物在擠出或其他熔融過程之前經一或多種穩定劑處理。在其他實施例方法中，其他聚合物添加劑包含但不限於紫外線吸收劑、抗靜電劑、顏料、染料、成核劑、填充劑、助滑劑、阻燃劑、塑化劑、加工助劑、潤滑劑、穩定劑、煙霧抑制劑、黏度控制劑及抗黏連劑。以本發明之乙烷基聚合物組合

物之重量計，雙峰乙烯基聚合物組合物可例如包括少於 10 組合重量%一或多種添加劑。

【0103】 所產生之雙峰乙烯基聚合物組合物可進行進一步配混。在一些實施例中，可將一或多種抗氧化劑進一步配混至雙峰乙烯基聚合物組合物中，且使所配混之聚合物粒化。所配混之乙烯基聚合物組合物可含有任何量之一或多種抗氧化劑。舉例而言，所配混之雙峰乙烯基聚合物組合物可包括約 200 至約 600 份一或多種酚系抗氧化劑/一百萬份雙峰乙烯基聚合物組合物。另外，所配混之雙峰乙烯基聚合物組合物可包括約 800 至約 1200 份亞磷酸鹽基抗氧化劑/一百萬份本發明之乙烯基聚合物組合物。

【0104】 雙峰乙烯基聚合物組合物可用於各種習知熱塑性製造方法中以生產有用製品，其包含包括諸如單層膜之至少一個膜層或藉由澆鑄、吹製、壓延或擠出塗佈方法製備之多層膜中之至少一個層的物體；模製品，諸如吹模製品、射出模製品或旋轉模製品；擠出品；纖維；以及織造織物或非織造織物。包括雙峰乙烯基聚合物組合物之熱塑性組合物包含與其他天然或合成材料之共混物、聚合物、添加劑、增強劑、阻燃添加劑、抗氧化劑、穩定劑、著色劑、增量劑、交聯劑、發泡劑及塑化劑。

【0105】 添加劑及佐劑可在形成後添加至本發明之乙烯基聚合物組合物中。合適添加劑包含填充劑，諸如有機或無機顆粒，包含黏土、滑石、二氧化鈦、沸石、粉末金屬、有機或無機纖維（包含碳纖維、氮化矽纖維）、鋼絲或網及耐綸或聚酯塞繩、奈米尺寸之顆粒、黏土等等；增黏劑、油增量劑，包含石蠟油或環烷油；及其他天然及合成聚合物，包含根據實施例方法製得或可製得之其他聚合物。

【0106】 可執行雙峰乙烯基聚合物組合物與其他聚烯烴之共混及混合。用於與本發明之乙烯基聚合物組合物共混之合適聚合物包含熱塑性聚合物及非熱

塑性聚合物，包含天然及合成聚合物。用於共混之例示性聚合物包含聚丙烯（同時抗衝擊性改質聚丙烯、同排聚丙烯、雜排聚丙烯及無規乙烯/丙烯共聚物）、各種類型之聚乙烯（PE）（包含高壓自由基低密度聚乙烯（LDPE）、戚格勒-納他線性低密度聚乙烯（LLDPE）、茂金屬 PE（包含多種反應器 PE（「在戚格勒-納他 PE 及茂金屬 PE 之反應器共混物中」，諸如美國專利第 6,545,088 號（Kolthammer 等人）；美國專利第 6,538,070 號（Cardwell 等人）；美國專利第 6,566,446 號（Parikh 等人）；美國專利第 5,844,045 號（Kolthammer 等人）；美國專利第 5,869,575 號（Kolthammer 等人）；及美國專利第 6,448,341 號（Kolthammer 等人）中所揭示之產品））、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、乙烯/乙醇共聚物、聚苯乙烯、抗衝擊性改質聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氫化衍生物（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）及苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯（SEBS））以及熱塑性聚胺基甲酸酯。諸如烯烴塑膠及彈性體、乙烯基共聚物及丙烯基共聚物之均質聚合物（例如可以 VERSIFY™ Plastomers & Elastomers 商標名獲得之聚合物（陶氏化學公司（The Dow Chemical Company））、SURPASS™（Nova Chemicals）及 VISTAMAXX™（埃克森美孚化工））亦可適用作包括本發明之乙烯基聚合物之共混物中的組分。在實施例中，適合與本文所揭示之雙峰乙烯基聚合物混合之聚合物包含 LDPE 及 LLDPE，諸如（例如）AGILITY 1200（由陶氏化學公司製造）。

【0107】 現將提供包括根據本文所揭示且描述之實施例產生之雙峰乙烯基聚合物之吹製膜之例示性特性。如上文所描述，雙峰乙烯基聚合物之分子構成（例如分子量分佈、分支化結構等）將影響由各種雙峰乙烯基聚合物製得之吹製膜之特性。應理解，本文所揭示之吹製膜之特性可在本揭示案之範疇內以任何方式組合。以下膜特性係在如上文所描述產生之吹製膜上量測-不將雙峰乙烯基聚合物與另一聚合物混合-且具有約 2.0 密耳之厚度。

【0108】 實施例之吹製膜之平均透明度範圍為 97.0%至 99.5%，諸如 97.5%至 99.5%、98.0%至 99.5%、98.5%至 99.5%或 99.0%至 99.5%。在實施例中，吹製膜之平均透明度為 97.0%至 99.0%，諸如 97.0%至 98.5%、97.0%至 98.0%或 97.0%至 97.5%。在再其他實施例中，吹製膜之平均透明度為 97.5%至 99.0%，諸如 98.0%至 98.5%。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0109】 在實施例中，吹製膜之平均光澤度為 50 至 75，諸如 55 至 75、60 至 75、65 至 75 或 70 至 75。根據一些實施例，吹製膜之平均光澤度為 50 至 70，諸如 50 至 65、50 至 60 或 50 至 55。在其他實施例中，吹製膜之平均光澤度為 55 至 70，諸如 60 至 65。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0110】 實施例之吹製膜之平均體霧度為 6.25%至 13.75%，諸如 6.50%至 13.75%、7.00%至 13.75%、7.50%至 13.75%、8.00%至 13.75%、8.50%至 13.75%、9.00%至 13.75%、9.50%至 13.75%、10.00%至 13.75%、10.50%至 13.75%、11.00%至 13.75%、11.50%至 13.75%、12.00%至 13.75%、12.50%至 13.75%、13.00%至 13.75%或 13.50%至 13.75%。在一些實施例中，吹製膜之平均體霧度為 6.25%至 13.50%，諸如 6.25%至 13.00%、6.25%至 12.50%、6.25%至 12.00%、6.25%至 11.50%、6.25%至 11.00%、6.25%至 10.50%、6.25%至 10.00%、6.25%至 9.50%、6.25%至 9.00%、6.25%至 8.50%、6.25%至 8.00%、6.25%至 7.50%、6.25%至 7.00%或 6.25%至 6.50%。在其他實施例中，吹製膜之平均體霧度為 6.50%至 13.50%，諸如 7.00%至 13.00%、7.50%至 12.50%、8.00%至 12.00%、8.50%至 11.50%、9.00%至 11.00%或 9.50%至 10.50%。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0111】 根據實施例，吹製膜之平均鏢錘衝擊強度為 450 公克/密耳至 700 公克/密耳，諸如 475 公克/密耳至 700 公克/密耳、500 公克/密耳至 700 公克/密耳、525 公克/密耳至 700 公克/密耳、550 公克/密耳至 700 公克/密耳、575 公克/密耳至 700 公克/密耳、600 公克/密耳至 700 公克/密耳、625 公克/密耳至 700 公

克/密耳、650 公克/密耳至 700 公克/密耳或 675 公克/密耳至 700 公克/密耳。在實施例中，吹製膜之平均鏢錘衝擊強度為 450 公克/密耳至 675 公克/密耳，諸如 450 公克/密耳至 650 公克/密耳、450 公克/密耳至 625 公克/密耳、450 公克/密耳至 600 公克/密耳、450 公克/密耳至 575 公克/密耳、450 公克/密耳至 550 公克/密耳、450 公克/密耳至 525 公克/密耳、450 公克/密耳至 500 公克/密耳或 450 公克/密耳至 475 公克/密耳。在其他實施例中，吹製膜之平均鏢錘衝擊強度為 475 公克/密耳至 675 公克/密耳，諸如 500 公克/密耳至 650 公克/密耳、525 公克/密耳至 625 公克/密耳或 550 公克/密耳至 600 公克/密耳。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0112】 實施例之吹製膜之平均抗穿刺度為 125.0 呎磅/立方吋 (ft·lb/in³) 至 175.0 ft·lb/in³，諸如 130.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、135.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、140.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、145.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、150.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、155.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、160.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³、165.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³ 或 170.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³。在實施例中，吹製膜之平均抗穿刺度為 125.0 ft·lb/in³ 至 170.0 ft·lb/in³，諸如 125.0 ft·lb/in³ 至 165.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 160.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 155.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 150.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 145.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 140.0 ft·lb/in³、125.0 ft·lb/in³ 至 135.0 ft·lb/in³ 或 125.0 ft·lb/in³ 至 130.0 ft·lb/in³。在實施例中，吹製膜之平均抗穿刺度為 130.0 ft·lb/in³ 至 170.0 ft·lb/in³，諸如 135.0 ft·lb/in³ 至 165.0 ft·lb/in³、140.0 ft·lb/in³ 至 160.0 ft·lb/in³ 或 145.0 ft·lb/in³ 至 155.0 ft·lb/in³。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0113】 實施例之吹製膜之平均橫向 (CD) 抗撕裂度為 325 公克/密耳至 550 公克/密耳，諸如 350 公克/密耳至 550 公克/密耳、375 公克/密耳至 550 公克/密耳、400 公克/密耳至 550 公克/密耳、425 公克/密耳至 550 公克/密耳、450 公

克/密耳至 550 公克/密耳、475 公克/密耳至 550 公克/密耳、500 公克/密耳至 550 公克/密耳或 525 公克/密耳至 550 公克/密耳。在一些實施例中，吹製膜之平均 CD 抗撕裂度為 325 公克/密耳至 525 公克/密耳，諸如 325 公克/密耳至 500 公克/密耳、325 公克/密耳至 475 公克/密耳、325 公克/密耳至 450 公克/密耳、325 公克/密耳至 425 公克/密耳、325 公克/密耳至 400 公克/密耳、325 公克/密耳至 375 公克/密耳或 325 公克/密耳至 350 公克/密耳。在一些實施例中，吹製膜之平均 CD 抗撕裂度為 350 公克/密耳至 525 公克/密耳，諸如 375 公克/密耳至 500 公克/密耳、375 公克/密耳至 475 公克/密耳或 400 公克/密耳至 450 公克/密耳。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0114】 根據實施例，吹製膜之平均縱向（MD）抗撕裂度為 250 公克/密耳至 350 公克/密耳，諸如 275 公克/密耳至 350 公克/密耳、300 公克/密耳至 350 公克/密耳或 325 公克/密耳至 350 公克/密耳。在實施例中，吹製膜之平均 MD 抗撕裂度為 250 公克/密耳至 325 公克/密耳，諸如 250 公克/密耳至 300 公克/密耳或 250 公克/密耳至 275 公克/密耳。在實施例中，吹製膜之平均 MD 抗撕裂度為 275 公克/密耳至 325 公克/密耳。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0115】 實施例之吹製膜之平均 CD 正割模數為 10,000 磅/平方吋（psi）至 39,000 psi，諸如 15,000 psi 至 39,000 psi、20,000 psi 至 39,000 psi、25,000 psi 至 39,000 psi、30,000 psi 至 39,000 psi 或 35,000 psi 至 39,000 psi。在實施例中，吹製膜之平均 CD 正割模數為 10,000 psi 至 35,000 psi，諸如 10,000 psi 至 30,000 psi、10,000 psi 至 25,000 psi、10,000 psi 至 20,000 psi 或 10,000 psi 至 15,000 psi。在實施例中，吹製膜之平均 CD 正割模數為 15,000 psi 至 35,000 psi，諸如 20,000 psi 至 30,000 psi。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0116】 根據實施例，吹製膜之平均 MD 正割模數為 10,000 磅/平方吋（psi）至 39,000 psi，諸如 15,000 psi 至 39,000 psi、20,000 psi 至 39,000 psi、25,000

psi 至 39,000 psi、30,000 psi 至 39,000 psi 或 35,000 psi 至 39,000 psi。在實施例中，吹製膜之平均 MD 正割模數為 10,000 psi 至 35,000 psi，諸如 10,000 psi 至 30,000 psi、10,000 psi 至 25,000 psi、10,000 psi 至 20,000 psi 或 10,000 psi 至 15,000 psi。在實施例中，吹製膜之平均 MD 正割模數為 15,000 psi 至 35,000 psi，諸如 20,000 psi 至 30,000 psi。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0117】 實施例之吹製膜之平均 CD 抗拉強度為 7500.0 psi 至 8000.0 psi，諸如 7550.0 psi 至 8000.0 psi、7600.0 psi 至 8000.0 psi、7650.0 psi 至 8000.0 psi、7700.0 psi 至 8000.0 psi、7750.0 psi 至 8000.0 psi、7800.0 psi 至 8000.0 psi、7850.0 psi 至 8000.0 psi、7900.0 psi 至 8000.0 psi 或 7950.0 psi 至 8000.0 psi。在實施例中，吹製膜之平均 CD 抗拉強度為 7500.0 psi 至 7950.0 psi，諸如 7500.0 psi 至 7900.0 psi、7500.0 psi 至 7850.0 psi、7500.0 psi 至 7800.0 psi、7500.0 psi 至 7750.0 psi、7500.0 psi 至 7700.0 psi、7500.0 psi 至 7650.0 psi、7500.0 psi 至 7600.0 psi 或 7500.0 psi 至 7550.0 psi。在實施例中，膜之平均 CD 抗拉強度為 7550.0 psi 至 7950.0 psi，諸如 7600.0 psi 至 7900.0 psi、7650.0 psi 至 7850.0 psi 或 7700.0 psi 至 7800.0 psi。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0118】 在實施例中，吹製膜之平均 MD 抗拉強度為 8000.0 psi 至 8700.0 psi，諸如 8050.0 psi 至 8700.0 psi、8100.0 psi 至 8700.0 psi、8150.0 psi 至 8700.0 psi、8200.0 psi 至 8700.0 psi、8250.0 psi 至 8700.0 psi、8300.0 psi 至 8700.0 psi、8350.0 psi 至 8700.0 psi、8400.0 psi 至 8700.0 psi、8450.0 psi 至 8700.0 psi、8500.0 psi 至 8700.0 psi、8550.0 psi 至 8700.0 psi、8600.0 psi 至 8700.0 psi 或 8650.0 psi 至 8700.0 psi。根據實施例，吹製膜之平均 MD 抗拉強度為 8000.0 psi 至 8650.0 psi，諸如 8000.0 psi 至 8600.0 psi、8000.0 psi 至 8550.0 psi、8000.0 psi 至 8500.0 psi、8000.0 psi 至 8450.0 psi、8000.0 psi 至 8400.0 psi、8000.0 psi 至 8350.0 psi、8000.0 psi 至 8300.0 psi、8000.0 psi 至 8250.0 psi、8000.0 psi 至 8200.0 psi、8000.0 psi

至 8150.0 psi、8000.0 psi 至 8100.0 psi 或 8000.0 psi 至 8050.0 psi。在實施例中，吹製膜之平均抗拉強度為 8050.0 psi 至 8650.0 psi，諸如 8100.0 psi 至 8600.0 psi、8150.0 psi 至 8550.0 psi、8200.0 psi 至 8500.0 psi、8250.0 psi 至 8450.0 psi 或 8300.0 psi 至 8400.0 psi。應理解，上文範圍包含其中所列舉之端點。

【0119】 如上文所揭示，由本文所揭示之雙峰乙烷基聚合物形成吹製膜，可調配具有光學特性、濫用特性及機械特性之良好平衡之吹製膜。亦即，雖然本文所揭示之吹製膜之單獨光學特性、濫用特性及機械特性可能不-當單獨考慮時-比其他已知膜表現得更佳；但當膜之光學特性、濫用特性及機械特性視為整體時，本文所揭示之吹製膜比其他已知膜表現得更佳。舉例而言，如本文所揭示之吹製膜可具有與其他已知膜相當之濫用特性，但如本文所揭示之吹製膜將例如具有比其他已知膜更佳之光學特性。因此，迄今為止，不可能平衡吹製膜之特性以具有本文所揭示且描述之吹製膜之總體效能。

【0120】 測試方法

【0121】 測試方法包含以下：

【0122】 熔體指數 (I_2) 及 (I_{10})

【0123】 雙峰乙烷基聚合物之熔體指數 (I_2) 值係根據 ASTM D1238 在 190°C 下在 2.16 kg 下來量測。類似地，雙峰乙烷基聚合物之熔體指數 (I_{10}) 值係根據 ASTM D1238 在 190°C 下在 10 kg 下來量測。值係以對應於每 10 分鐘溶析之公克數之 g/10 min 為單位來報導。根據等式 30 及下文所描述之方法計算第一乙烷基組分、第二乙烷基組分及第三乙烷基組分之熔體指數 (I_2) 值。

【0124】 密度

【0125】 雙峰乙烷基聚合物之密度量測係根據 ASTM D792 方法 B 來進行。對於第一及第二乙烷基組分，使用等式 28 及下文所描述之方法獲得密度值。對於第三乙烷基組分，使用等式 29 計算密度值。

【0126】 習知凝膠滲透層析法（習知 GPC）

【0127】 層析系統由配備有內部 IR5 紅外偵測器（IR5）之 PolymerChar GPC-IR（西班牙瓦倫西亞（Valencia, Spain））高溫 GPC 層析儀組成。將自動取樣器烘箱室設置在 160°C 下且將管柱室設置在 150°C 下。所用管柱為 4 個 Agilent 「混合 A」 30 cm 20 微米線性混合床柱。所用層析溶劑為 1,2,4 三氯苯且含有 200 ppm 丁基化羥基甲苯（BHT）。溶劑源為氮氣充氣的。所用注射體積為 200 微升且流動速率為 1.0 毫升/分鐘。

【0128】 GPC 管柱組校準係利用至少 20 種具有在 580 g/mol 至 8,400,000 g/mol 範圍內之分子量之窄分子量分佈聚苯乙烯標準品來執行且佈置於 6 種「混合液」混合物中且單獨分子量之間具有至少十倍間距。標準品係購自安捷倫科技（Agilent Technologies）。對於等於或大於 1,000,000 g/mol 之分子量以於 50 毫升溶劑中 0.025 公克且對於小於 1,000,000 g/mol 之分子量以於 50 毫升溶劑中 0.05 公克來製備聚苯乙烯標準品。將聚苯乙烯標準品在 80°C 下溶解且輕輕攪動 30 分鐘。使用等式 6 將聚苯乙烯標準品峰值分子量轉化成乙烷基聚合物分子量（如 Williams 及 Ward，聚合物科學雜誌《J. Polym.Sci.》，《Polym.Let.》，6, 621 (1968)中所描述）：

$$M_{\text{聚乙炔}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (\text{等式 6})$$

其中 M 為分子量，A 之值為 0.4315 且 B 等於 1.0。

【0129】 五階多項式用於擬合各別乙烷基聚合物等效校準點。對 A（約 0.39 至 0.44）作出小調整以糾正管柱解析度及帶增寬作用以使得獲得 52,000 g/mol 分子量之 NIST 標準品 NBS 1475。

【0130】 利用二十烷（以於 50 毫升 TCB 中 0.04 g 製備，且輕輕攪動以溶解 20 分鐘）執行 GPC 管柱組之總板計數。根據以下等式在 200 微升注射液上量測板計數（等式 7）和對稱性（等式 8）：

第39頁，共 54 頁(發明說明書)

$$\text{板計數} = 5.54 \times \left(\frac{RV_{\text{最高峰}}}{\text{半高峰寬}} \right)^2 \quad (\text{等式 7})$$

其中 RV 為以毫升為單位之滯留體積，峰寬以毫升為單位，最高峰為峰之最大高度，且半高為最高峰高度之一半。

$$\text{對稱性} = \frac{(\text{後峰 } RV_{\text{十分之一高度}} - RV_{\text{最高峰}})}{(RV_{\text{最高峰}} - \text{前峰 } RV_{\text{十分之一高度}})} \quad (\text{等式 8})$$

其中 RV 為以毫升為單位之滯留體積且峰寬以毫升為單位，最高峰為峰之最高位置，十分之一高度為最高峰高度之十分之一高度，且其中後峰係指在比最高峰較晚滯留體積下之峰尾部，且其中前峰係指在比最高峰較早滯留體積下之峰前部。層析系統之板計數應大於 22,000 且對稱性應在 0.98 及 1.22 之間。

【0131】利用 PolymerChar 「儀器控制」軟體以半自動方式製備樣品，其中樣品之重量目標為 2 mg/ml，且將溶劑（含有 200 ppm BHT）經由 PolymerChar 高溫自動取樣器添加至預先氮氣充氣之隔板封蓋小瓶中。將樣品在「低速」搖晃下在 160°C 下溶解 3 小時。

【0132】 $M_{n(\text{GPC})}$ 、 $M_{w(\text{GPC})}$ 及 $M_{z(\text{GPC})}$ 之計算係基於 GPC 結果，使用 PolymerChar GPC-IR 層析儀之內部 IR5 偵測器（量測通道）根據等式 9-12，使用 PolymerChar GPCOne™ 軟體、在各等距間隔之資料收集點 i (IR_i) 處之基線扣除 IR 層析圖及自等式 6 之點 i ($M_{\text{聚乙烯},i}$ 以 g/mol 為單位) 的窄標準品校準曲線獲得之乙烯基聚合物等效分子量。隨後，GPC 分子量分佈 (GPC-MWD) 曲線圖 ($wt_{\text{GPC}}(\lg MW)$) 對 $\lg MW$ 曲線圖，其中 $wt_{\text{GPC}}(\lg MW)$ 為用於可獲得之乙烯基聚合物樣品之具有 $\lg MW$ 分子量之乙烯基聚合物分子的重量分率。分子量係以 g/mol 為單位且 $wt_{\text{GPC}}(\lg MW)$ 遵循等式 9。

$$\int wt_{\text{GPC}}(\lg MW) d \lg MW = 1.00 \quad (\text{等式 9})$$

【0133】數量平均分子量 $M_{n(\text{GPC})}$ 、重量平均分子量 $M_{w(\text{GPC})}$ 及 z 平均分子量 $M_{z(\text{GPC})}$ 可按以下等式計算。

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{聚乙烯},i}} \right)} \quad (\text{等式 10})$$

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯},i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{等式 11})$$

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯},i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯},i})} \quad (\text{等式 12})$$

【0134】為監測隨時間推移之偏差，經由受 PolymerChar GPC-IR 系統控制之微型泵將流動速率標記物（癸烷）引入各樣品中。此流動速率標記物（FM）係用於藉由使樣品（RV（FM 樣品））內之各別癸烷峰值之 RV 與窄標準品校準（RV（FM 校準））內之癸烷峰值之 RV 比對來線性校正各樣品之泵流動速率（流動速率（標稱））。隨後，假設癸烷標記物峰值之時間中之任何變化均與整個操作之流動速率（流動速率（有效））中之線性位移相關。為促進流動標記物峰值之最高精確性 RV 量測，使用最小平方擬合常式使流動標記物濃度層析圖之峰值擬合至二次等式。隨後，二次等式之第一導數用於求解真實峰位置。在基於流動標記物峰值校準系統之後，按等式 13 計算有效流動速率（就窄標準品校準而言）。經由 PolymerChar GPCOne™ 軟體進行流動標記物峰值處理。可接受流動速率校正使得有效流動速率在標稱流動速率之 0.5% 內。

$$\text{流動速率}_{\text{有效}} = \text{流動速率}_{\text{標稱}} \times (\text{RV}(\text{FM}_{\text{校準}}) / \text{RV}(\text{FM}_{\text{樣品}})) \quad (\text{等式 13})$$

【0135】IR5 GPC 共聚單體含量（GPC-CC）曲線圖

【0136】使用至少十種具有已知短鏈分支化（SCB）頻率之乙烯基聚合物標準品（乙烯基聚合物均聚物及乙烯/辛烯共聚物）執行 IR5 偵測器配給校準（參考材料之共聚單體含量係使用 ¹³C NMR 分析根據例如美國專利第 5,292,845 號

(川崎, 等人)中及 J. C. Randall 在《高分子化學與物理綜述(Rev. Macromol.Chem. Phys.) 》, C29, 201-317 中所描述之技術來測定, 所述文獻以引用之方式併入本文中), 所述頻率在均聚物 (0 SCB/1000 總 C) 至約 50 SCB/1000 總 C 範圍內, 其中總 C 等於主鏈中之碳加分支中之碳。各標準品之重量平均分子量均為 36,000 公克/莫耳至 126,000 公克/莫耳且如藉由 GPC 所測定之分子量分佈均為 2.0 至 2.5。典型共聚物標準品特性及量測結果顯示於表 A 中。

【0137】表 A: 「共聚物」標準品

Wt.%共聚單體	IR5 面積比	SCB / 1000 總 C	M _w (GPC) g/mol	M _w (GPC)/M _n (GPC)
0.0	0.1809	0.0	38,400	2.20
1.1	0.1810	1.4	107,000	2.09
5.4	0.1959	6.8	37,400	2.16
8.6	0.2043	10.8	36,800	2.20
9.4	0.2031	11.8	103,200	2.26
14.0	0.2152	17.5	36,000	2.19
14.3	0.2161	17.9	103,600	2.20
23.1	0.2411	28.9	37,300	2.22
35.9	0.2708	44.9	42,200	2.18
39.2	0.2770	49.0	125,600	2.22

【0138】針對「共聚物」標準品中之各者計算「IR5 甲基通道感測器之基線扣除面積響應」對「IR5 量測通道感測器之基線扣除面積響應」(如由 PolymerChar 供應之標準過濾器及過濾器輪: 部件號 IR5_FWM01, 作為 GPC-IR 儀器之一部分包含在內)之「IR5 面積比」(或「IR5_{甲基通道面積}/IR5_{量測通道面積}」)。

以以下等式 14 之形式建構 Wt.%共聚單體對「IR5 面積比」之線性擬合:

$$\text{共聚單體 wt\%} = A_0 + [A_1 (\text{IR5}_{\text{甲基通道面積}} / \text{IR5}_{\text{量測通道面積}})] \quad (\text{等式 14})$$

【0139】因此, 可獲得 GPC-CC (GPC-共聚單體含量) 曲線圖 (wt.%共聚單體對 lgMW)。wt.%共聚單體資料之端基校正可在與共聚單體末端 (甲基) 存在相當大之頻譜重疊情況下經由瞭解末端機制、經由在各層析分割區處測定之分子量來進行。

【0140】結晶溶析分級 (CEF)

【0141】亦通常稱為短鏈分支化分佈 (SCBD) 之共聚單體分佈分析係用結晶溶析分級 (CEF) (西班牙之 PolymerChar) (Monrabal 等人, 《高分子學術研討會 (Macromol.Symp.)》257, 71-79 (2007), 所述文獻以全文引用之方式併入本文中) 來量測, 其配備有 IR (IR-4 或 IR-5) 偵測器 (西班牙之 PolymerChar) 及 2-角度光散射偵測器型號 2040 (Precision Detectors, 目前為安捷倫科技)。具有 600 ppm 抗氧化劑丁基化羥基甲苯 (BHT) 之經蒸餾無水鄰二氯苯 (ODCB) 用作溶劑。對於具有 N₂ 吹掃能力之自動取樣器, 不添加 BHT。GPC 保護管柱 (20 微米或 10 微米, 50×7.5 mm) (安捷倫科技) 僅在偵測器烘箱中之 IR 偵測器安裝之前安裝。樣品製備係利用自動取樣器於 160°C 下在 4 mg/ml 振盪下進行 2 小時 (除非另外規定)。注射體積為 300 µl。CEF 之溫度分佈為: 以 3 °C /min 自 110 °C 結晶至 30 °C, 在 30 °C 下熱平衡 5 分鐘, 以 3 °C/min 自 30 °C 溶析至 140 °C。結晶期間之流動速率為 0.052 ml/min。溶析期間之流動速率為 0.50 ml/min。在一個資料點/秒收集資料。

【0142】CEF 管柱由陶氏化學公司用 1/8 吋不鏽鋼管裝填有 125 µm ± 6% 玻璃珠 (MO-SCI Specialty Products)。玻璃珠由 MO-SCI Specialty 應陶氏化學公司需要而進行酸洗滌。管柱體積為 2.06 ml。管柱溫度校準係藉由使用 NIST 標準品參考材料線性乙烯基聚合物 1475a (1.0 mg/ml) 及於 ODCB 中之二十烷 (2 mg/ml) 之混合物來執行。溫度係藉由調節溶析加熱速率以使得 NIST 線性乙烯基聚合物 1475a 具有在 101.0°C 下之峰值溫度且二十烷具有 30.0°C 之峰值溫度來校準。CEF 管柱解析度係用 NIST 線性乙烯基聚合物 1475a (1.0 mg/ml) 及六十烷 (Fluka, 提純 ≥ 97.0%, 1mg/ml) 之混合物來計算。達成六十烷與 NIST 乙烯基聚合物 1475a 之基線分離。六十烷面積 (35.0 至 67.0°C) 比 NIST 1475a 面積 (67.0 至 110.0 °C) 為 50 比 50, 低於 35.0°C 之可溶性級分之量少於 1.8 wt.%。CEF 管柱解析度係以等式 15 定義:

第43頁, 共 54 頁(發明說明書)

$$\text{解析度} = \frac{\text{峰值溫度}_{\text{NIST1475A}} - \text{峰值溫度}_{\text{六十烷}}}{\text{半高寬度}_{\text{NIST1475A}} + \text{半高寬度}_{\text{六十烷}}} \geq 6.0 \quad (\text{等式 15})$$

其中半高寬係以溫度量測且解析度為至少 6.0。

【0143】短鏈分支化分佈 (SCBD) -CEF 半高全寬

【0144】描述短鏈分支化分佈之額外參數為 CEF 半高全寬。此係藉由下文所概述之程序進行：

【0145】(A) 根據以下等式依據 CEF 獲得在 20.0°C 至 119.0°C 之各溫度 (T) ($w_T(T)$) 下之重量分率，且溫度梯度增加為 0.20°C：

$$\int_{20.0}^{119.0} w_T(T) dT = 1, \text{ 及} \quad (\text{等式 16})$$

【0146】(B) 藉由檢索各資料點之 35.0 °C 至 119.0 °C 之最高峰值依據 CEF 共聚單體分佈獲得最高峰高度。SCBD CEF 半高全寬定義為在半最高峰高度處前溫度與後溫度之間之整個溫度差。正向檢索半最高峰處之前溫度為 35.0 °C，且為大於或等於半最高峰高度之第一資料點。反向檢索半最高峰處之後溫度為 119.0 °C，且為大於或等於半最高峰高度之第一資料點。

【0147】高密度分率 (HDF) 可依據自 93°C 至 119°C 之 CEF 曲線按積分計算。根據以下等式，此定義為在 93°C 至 119°C 範圍內之溶析溫度中之 IR-4 層析圖 (基線扣除量測通道) 積分除以 20°C 至 140°C 之總積分：

$$\text{HDF} = \frac{\int_{93.0}^{119.0} IR dT}{\int_{20.0}^{140.0} IR dT} * 100\% \quad (\text{等式 17})$$

其中 T 為溶析溫度 (依據如上文所述之校準)。

【0148】零剪切黏度比 (ZSVR)

【0149】根據以下等式 18，零剪切黏度比定義為分支鏈聚乙烯材料之零剪切黏度 (ZSV) 與等效重量平均分子量 (M_w (習知 gpc)) 線性聚乙烯材料 (參見下文 ANTEC 會刊) 之 ZSV 之比：

$$\text{【0150】} \quad \text{ZSVR} = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_w^{3.65} (\text{習知 gpc})} \quad (\text{等式 18})$$

【0151】由蠕變測試在 190°C 下經由上文所描述之方法獲得 ZSV 值。Mw (習知 gpc) 值係藉由如上文所論述之習知 GPC 方法 (等式 3) 來測定。基於一系列線性聚乙烯參考材料確立線性聚乙烯之 ZSV 與其 Mw (習知 gpc) 之間的相關性。ZSV-Mw 關係之描述可見於 ANTEC 會刊：Karjala 等人,《聚烯烴中之少量長鏈分支化之偵測 (Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins)》,第 66 次塑膠工程師協會年度技術會議 (Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers) (2008), 887-891 中。

【0152】透明度

【0153】如 ASTM D 1746 中所規定,使用 BYK Gardner 霧度計量測平均透明度。

【0154】鏢錘

【0155】根據 ASTM-D 1709-04 方法 A 量測平均鏢錘衝擊強度。

【0156】光澤度

【0157】使用 BYK Gardner 光澤度計微光澤度 45°根據 ASTM D2457 量測平均光澤度。

【0158】體霧度

【0159】使用 BYK Gardner 霧度計根據 ASTM D1003 量測平均體霧度。

【0160】抗穿刺性

【0161】用 TestXpertII 軟體在 ZWICK 型號 Z010 上量測抗穿刺性。樣本尺寸為 6"×6", 且進行至少 5 次量測以測定平均抗穿刺度值。使用具有圓形樣本固持器之 1000 牛頓測力計。樣本為 4 吋直徑圓形樣本。在對此處所描述之探針修改之情況下, 抗穿刺性程序遵循 ASTM D5748-95 標準。刺紮探針為 1/2 吋直徑球形拋光不鏽鋼探針。不存在標距; 探針儘可能地靠近樣本, 但不接觸樣本。藉由升高探針設置探針直至其接觸樣本為止。隨後, 探針逐漸降低, 直至其不接

觸樣本為止。隨後，將十字頭設置為零。考慮到最大行進距離，所述距離應為約 0.10 吋。所用十字頭速度為 250 毫米/分鐘。厚度係在樣本中間進行量測。膜厚度、十字頭行進距離及峰負載係藉由軟體用於測定抗穿刺度。穿刺探針係在各樣本之後進行清潔。斷裂穿刺力為斷裂最大峰負載（以牛頓為單位），且穿刺能為負載/伸長率曲線之曲線下面積（以焦耳為單位）。

【0162】 艾勉道夫抗撕裂性（Elmendorf Tear Resistance）

【0163】 根據 ASTM D1922 在縱向（MD）及橫向（TD）量測平均艾勉道夫抗撕裂性。

【0164】 正割模數

【0165】 根據 ASTM D882 在縱向（MD）及橫向（CD）量測平均正割模數。

【0166】 抗拉強度

【0167】 根據 ASTM D882 在縱向（MD）及橫向（CD）量測平均抗拉強度。

實例

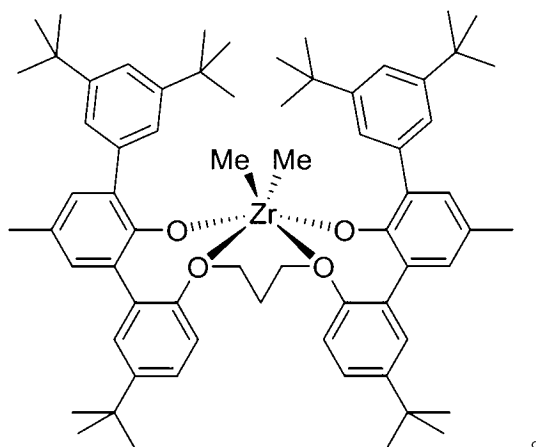
【0168】 以下實例說明本揭示案之特點，但並不意欲限制本揭示案之範疇。

【0169】 實例 1

【0170】 此實例比較根據本文所揭示且描述之實施例製備之膜（亦即用具具有高分子量高密度分率之雙峰乙烷基聚合物形成之吹製膜）與比較實例 1-3 之吹製膜（其分別由市售乙烷基聚合物 ELITE 5400、INNATE ST 50（兩者均由陶氏化學公司製造）及 EXCEED 1018（由埃克森美孚公司製造）形成）的兩個樣品-樣品 1 及樣品 2。

【0171】 明確而言，樣品 1 為使用環流反應器作為第一反應器及柱塞流反

應器作為第二反應器形成之雙峰乙烯基聚合物。向第一反應器中之進料流包含 1117 磅/小時 (lb/hr) ISOPAR-E 溶劑、196 lb/hr 乙烯單體、78 lb/hr 辛烯。亦在 6398 sccm 下將氫氣引入第一反應器中。第一反應器出口乙烯濃度為 28 g/L。引入第一反應器中之第一催化劑包含主催化劑及輔催化劑。主催化劑為具有以下結構之鋯,二甲基[[2,2''-[1,3-丙烷二基雙(氧基-κO)]雙[3'',5,5''-參(1,1-二甲基乙基)-5'-甲基[1,1':3',1''-聯三苯基]-2'-醇根基-κO]](2-)] :



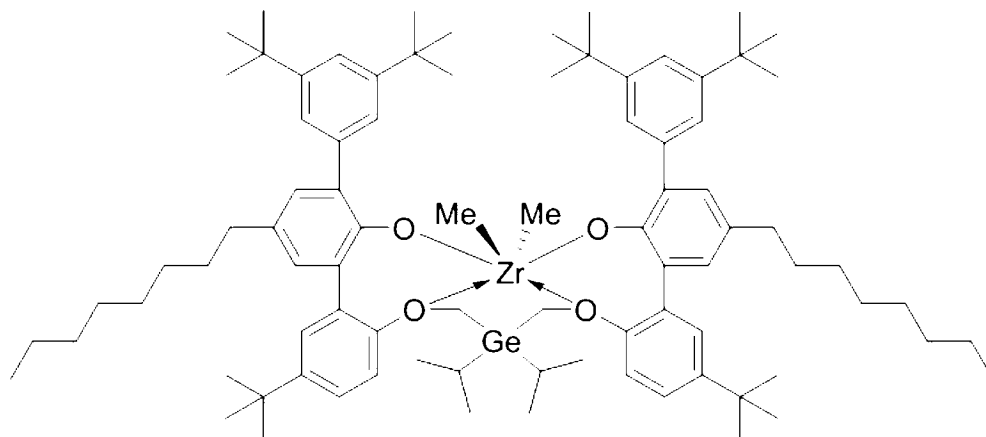
視需要添加主催化劑以控制 28 g/L 反應器出口乙烯濃度，且反應器出口中之主催化劑負載量通常為 0.15 μmol/L。輔催化劑為雙(氫化牛脂烷基)甲基,肆(五氟苯基)硼酸(1-)胺。

【0172】 將第一反應器加熱至 165°C 之溫度且使乙烯單體及辛烯在存在第一催化劑之情況下反應以形成第一聚合物級分。

【0173】 將第二催化劑添加至第一反應器下游及第二反應器上游之流出物以形成經改質流出物。第二催化劑為在約 1.1 μmol/L 濃度下之威格勒-納他催化劑。將經改質流出物引入第二柱塞流反應器中，其中使未反應乙烯及未反應辛烯以及未反應氫氣在存在第二催化劑之情況下反應以形成第二聚合物級分。

【0174】 樣品 2 為使用環流反應器作為第一反應器及柱塞流反應器作為第二反應器形成之雙峰乙烯基聚合物。向第一反應器中之進料流包含 1130 磅/小時 (lb/hr) ISOPAR-E 溶劑、198 lb/hr 乙烯單體及 72 lb/hr 辛烯。亦在 5523 sccm

下將氫氣引入第一反應器中。流出物乙烯濃度為 30 g/L。引入第一反應器中之第一催化劑包含主催化劑及輔催化劑。主催化劑具有化學式 $C_{86}H_{126}F_2GeO_4Zr$ 且具有以下結構：



視需要添加主催化劑以控制流出物中之 30 g/L 乙烯濃度，且流出物中之主催化劑負載量通常為 0.12 $\mu\text{mol/L}$ 。輔催化劑為雙(氫化牛脂烷基)甲基,肆(五氟苯基)硼酸(1-)胺。

【0175】 將第一反應器加熱至 165°C 之溫度且使乙烯單體及己烯在存在第一催化劑之情況下反應以形成第一聚合物級分。

【0176】 將第二催化劑添加至第一反應器下游及第二反應器上游之流出物以形成經改質流出物。第二催化劑為在約 0.8 $\mu\text{mol/L}$ 濃度下之戚格勒-納他催化劑。將經改質流出物引入第二柱塞流反應器中，其中使未反應乙烯及未反應辛烯以及未反應氫氣在存在第二催化劑之情況下反應以形成第二聚合物級分。

【0177】 所得雙峰乙烯基聚合物樣品具有表 B 中所示之根據本文所揭示且描述之技術量測之特性。

【0178】 表 B

	樣品 1	樣品 2	比較樣品 1	比較樣品 2	比較樣品 3
I₁₀/I₂	6.72	5.70	8.2	7.7	6.0
HDF (%)	9.03	11.91	16.8	31.6	15.10
SCBD (°C)	4.8	4.8	30.8	35.6	17.2

第48頁，共 54 頁(發明說明書)

ZSVR	2.51	1.58	2.13	1.53	1.35
密度 (g/cc)	0.9182	0.9179	0.9162	0.9174	0.9191
熔體指數 (I ₂ ; g/10 min)	0.87	0.91	0.93	0.83	0.95

【0179】 樣品 1 及樣品 2 及比較樣品 1-3 之雙峰乙烷基聚合物在配備有 ID 3.5 吋、30/1 L/D 比之半溝槽機筒、屏障型螺桿及 Alpine 空氣環之 Sterling 擠出機上形成為吹製膜。擠出管線具有伴以內部泡狀物冷卻之 8 吋模具。吹製膜管線具有如如下表 C 中所列舉之以下特性。另外，在相同吹製膜管線上使用比較實例 1-3 之聚乙烷基聚合物形成三個比較吹製膜。此實例中之各吹製膜之厚度為 2 密耳。

【0180】 表 C

吹製膜管線參數	
模具	8 in
模具間隙 (BUR)	70 密耳
泡狀物冷卻	2.5:1
輸出量	IBC
熔融溫度	10 lb/hr/in 模具 (250 lb/hr)
冰凍管線高度	430°F
	35 in

【0181】 形成樣品 1 及 2 及比較樣品 1-3 之聚合物之所製備吹製膜之特性係根據本文所揭示之測試參數來量測，且提供於表 D 中。

【0182】 表 D

	樣品 1	樣品 2	比較樣品 1	比較樣品 2	比較樣品 3
厚度 (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光學特性					
平均透明度 (%)	98.10	99.46	98.82	97.26	92.80
平均光澤度	56.02	71.39	58.15	46.12	32.06
平均霧度 (%)	13.53	6.52	11.50	16.84	25.70
濫用特性					
平均鏢錘 (g)	1192	1348	1144	1740	1345
平均抗穿刺度 (ft·lb/in ³)	134.6	174.2	168.5	154.0	183.5
平均抗撕裂度-	1015.0	765.9	990.6	977.2	659.5

CD (gf)					
平均抗撕裂度- MD (gf)	606.5	603.5	641.4	617.3	589.0
平均正割模數- CD (psi)	36,329	38,967	44,087	52,865	40,900
機械特性					
平均正割模數- MD (psi)	32,687	33,431	38,711	42,401	38,019
平均抗拉強度- CD (psi)	7603.0	7805.1	7394.2	5048.8	6613.6
平均抗拉強度- MD (psi)	8107.4	8528.0	5748.0	6911.8	6237.8

【0183】 如自實例 1 之吹製膜之特性可見，根據本文所揭示且描述之實施例製備之樣品 1 及樣品 2 之吹製膜具有與由習知乙烯基聚合物製備之比較樣品 1-3 相當的濫用特性及機械特性，但樣品 1 及樣品 2 具有在與比較樣品 1-3 相比時改良的光學特性，此顯示根據本文所揭示且描述之實施例製得的吹製膜的經改良的光學特性、濫用特性及機械特性平衡。

【0184】 實例 2

【0185】 此實例比較與 10 wt.% LDPE（由陶氏化學公司製造之 AGILITY 1200）混合之根據本文所揭示且描述之實施例製備之膜（亦即用具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物形成之吹製膜）與由與 10 wt.% LDPE（由陶氏化學公司製造之 AGILITY 1200）混合之市售乙烯基聚合物形成之吹製膜的兩個樣品。

【0186】 樣品 1 及樣品 2 之吹製膜分別由與 10 wt.% AGILITY 1200 混合之實例 1 之樣品 1 及樣品 2 的雙峰乙烯基聚合物製成。用於此實例之吹製膜由此等聚合物混合物（亦即與 AGILITY 1200 混合之雙峰乙烯基聚合物）使用相同吹製膜管線及如實例 1 中所揭示之特性形成。同樣，此實例之比較樣品 1-3 分別由與 10 wt.% AGILITY 1200 混合之實例 1 之樣品 1-3 之聚合物製成，且吹製膜由此等聚合物混合物使用相同吹製膜管線及如實例 1 中所揭示之特性形成。

【0187】 經製備用於樣品 1 及 2 及比較樣品 1-3 之聚合物之吹製膜之特性係根據本文所揭示之測試參數來量測，且提供於表 E 中。

【0188】 表 E

	樣品 1	樣品 2	比較樣品 1	比較樣品 2	比較樣品 3
厚度 (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光學特性					
平均透明度 (%)	97.90	98.72	96.16	97.14	98.54
平均光澤度	65.83	70.71	55.99	50.89	71.73
平均霧度 (%)	7.70	5.93	10.64	12.68	6.37
濫用特性					
平均鏢錘 (g)	666	762	728	1044	720
平均抗穿刺度 (ft·lb/in ³)	174.6	182.6	164.3	153.4	158.9
平均抗撕裂度- CD (gf)	1131.7	1117.9	1227.9	1262.3	1028.6
平均抗撕裂度- MD (gf)	454.3	460.7	482.1	513.6	453.0
機械特性					
平均正割模數- CD (psi)	40,994	40,803	36,956	46,906	39,172
平均正割模數- MD (psi)	35,081	34,980	34,101	39,567	34,766
平均抗拉強度- CD (psi)	7683.1	7815.7	6435.6	7008.7	7930.6
平均抗拉強度- MD (psi)	6998.1	7922.1	7072.5	7201.6	7641.7

【0189】 如自實例 2 之吹製膜之特性可見，與 10 wt.% LDPE 混合之根據本文所揭示且描述之實施例製備之樣品 1 及樣品 2 之吹製膜具有與由與 10 wt.% LDPE 混合之習知乙烯基聚合物製備之比較樣品 1-3 相當的濫用特性及機械特性，但樣品 1 及樣品 2 具有在與比較樣品 1-3 相比時改良的光學特性，此顯示即使當與 LDPE 混合時根據本文所揭示且描述之實施例製得的吹製膜的經改良的光學特性、濫用特性及機械特性平衡。

【0190】 實例 3

【0191】 此實例比較與 20 wt.% LDPE (由陶氏化學公司製造之 AGILITY

1200) 混合之根據本文所揭示且描述之實施例製備之膜(亦即用具有高分子量高密度分率之雙峰乙烷基聚合物形成之吹製膜)與由與 20 wt.% LDPE(由陶氏化學公司製造之 AGILITY 1200) 混合之市售乙烷基聚合物形成之吹製膜的兩個樣品。

【0192】 樣品 1 及樣品 2 之吹製膜分別由與 20 wt.% AGILITY 1200 混合之實例 1 之樣品 1 及樣品 2 的雙峰乙烷基聚合物製成。用於此實例之吹製膜由此等聚合物混合物(亦即與 AGILITY 1200 混合之雙峰乙烷基聚合物)使用相同吹製膜管線及如實例 1 中所揭示之特性形成。同樣,此實例之比較樣品 1-3 分別由與 20 wt.% AGILITY 1200 混合之實例 1 之樣品 1-3 之聚合物製成,且吹製膜由此等聚合物混合物使用相同吹製膜管線及如實例 1 中所揭示之特性形成。

【0193】 經製備用於樣品 1 及 2 及比較樣品 1-3 之聚合物之吹製膜之特性係根據本文所揭示之測試參數來量測,且提供於表 F 中。

【0194】 表 F

	樣品 1	樣品 2	比較樣品 1	比較樣品 2	比較樣品 3
厚度 (mm)	2.0	6.3	2.0	2.0	2.0
光學特性					
平均透明度 (%)	93.68	94.76	91.3	92.86	94.46
平均光澤度	54.59	62.07	46.45	45.19	61.58
平均霧度 (%)	9.85	8.21	12.94	14.22	8.32
濫用特性					
平均鏢錘 (g)	504	444	527	738	459
平均抗穿刺度 (ft·lb/in ³)	138.6	153.6	153.6	146.9	160.9
平均抗撕裂度- CD (gf)	1347.0	1584.6	1162.0	1281.5	1359.6
平均抗撕裂度- MD (gf)	365.4	375.4	352.6	375.6	300.1
機械特性					
平均正割模數- CD (psi)	41,542	40,858	40,326	47,639	41,865
平均正割模數- MD (psi)	34,912	33,731	32,844	37,427	34,992
平均抗拉強度-	7149.5	6439.1	6013.5	6420.4	7291.5

CD (psi)					
平均抗拉強度- MD (psi)	7121.9	7036.4	6305.9	6648.4	7422.0

【0195】 如自實例 3 之吹製膜之特性可見，與 20 wt.% LDPE 混合之根據本文所揭示且描述之實施例製備之樣品 1 及樣品 2 之吹製膜具有與由與 20 wt.% LDPE 混合之習知乙烯基聚合物製備之比較樣品 1-3 相當的濫用特性及機械特性，但樣品 1 及樣品 2 具有在與比較樣品 1-3 相比時改良的光學特性，此顯示即使當與 LDPE 混合時根據本文所揭示且描述之實施例製得的吹製膜的經改良的光學特性、濫用特性及機械特性平衡。

【0196】 顯而易見，在不脫離隨附申請專利範圍中所定義之本揭示案之範疇之情況下修改及變化為有可能的。更特定言之，儘管本揭示案之一些態樣在本文中鑑別為較佳或尤其有利的，但預期本揭示案不必限於此等態樣。另外，除非以其他方式特定地說明（諸如「少於」或「多於」），否則本揭示案中所列舉之全部範圍包含範圍端點。

【符號說明】

【0197】

100：系統

101：進料流

102：氫氣流

103：第一催化劑流

110：第一反應器

111a：流出物

111b：經改質流出物

112：第二催化劑流

120：第二反應器

121：第二進料流

122：產物流

130：混合器



202000707

【發明摘要】

【中文發明名稱】 包括具有高分子量高密度分率之雙峰乙烯基聚合物的吹製膜

【英文發明名稱】 BLOWN FILMS COMPRISING BIMODAL

ETHYLENE-BASED POLYMERS HAVING HIGH MOLECULAR WEIGHT HIGH DENSITY FRACTIONS

【中文】

一種具有雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，所述雙峰乙烯基聚合物包含 3.0% 至 25.0% 之高密度分率 (HDF)、5.5 至 7.5 之 I_{10}/I_2 比、低於或等於 10°C 之短鏈分支化分佈 (SCBD)、1.0 至 2.5 之零剪切黏度比、0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之密度及 0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之熔體指數 (I_2)。

【英文】

A blown film having a bimodal ethylene-based polymer including a high density fraction (HDF) from 3.0% to 25.0%, an I_{10}/I_2 ratio from 5.5 to 7.5, a short chain branching distribution (SCBD) less than or equal to 10 °C, a zero shear viscosity ratio from 1.0 to 2.5, a density from 0.902 g/cc to 0.925 g/cc, and a melt index (I_2) from 0.5 g/10 mins to 2.0 g/10 mins.

【指定代表圖】 圖2

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種包括一雙峰乙烯基聚合物之吹製膜，所述雙峰乙烯基聚合物包括：

3.0%至 25.0%之一高密度分率（HDF），其中所述高密度分率係藉由結晶溶析分級（CEF）積分在 93°C至 119°C之溫度下來量測；

5.5 至 7.5 之一 I_{10}/I_2 比，其中 I_2 為在根據 ASTM D 1238 在 2.16 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之一熔體指數，且 I_{10} 為在根據 ASTM D 1238 在 10 kg 之負荷及 190°C之溫度下量測時之一熔體指數；

低於或等於 10°C之一短鏈分支化分佈（SCBD），其中所述短鏈分支化分佈係藉由 CEF 半高全寬來量測；

0.902 g/cc 至 0.925 g/cc 之一密度，其中所述密度係根據 ASTM D792 方法 B 來量測，及

0.5 g/10 min 至 2.0 g/10 min 之一熔體指數（ I_2 ），其中所述熔體指數（ I_2 ）係根據 ASTM D1238 在 190°C下在 2.16 kg 下來量測。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一密度為 0.910 g/cc 至 0.920 g/cc。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項所述之吹製膜，其中雙峰乙烯基聚合物之一熔體指數（ I_2 ）為 0.7 g/10 min 至 1.8 g/10 min。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一零剪切速度比為 1.1 至 3.0。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均透明度為 97.0%至 99.5%，其中所述平均透明度係如 ASTM D 1746 中所規定使用 BYK Gardner 霧度計來量測。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均光澤度為 50 至 75，其中所述平均光澤度係根據 ASTM D2457 使用一 BYK Gardner 光澤度計微光澤在 45°下來量測。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均體霧度為 6.25%至 13.75%，其中所述平均體霧度係根據 ASTM D1003 使用 BYK Gardner 霧度計來量測。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均鏢錘衝擊強度為 450 公克/密耳至 700 公克/密耳，其中所述平均鏢錘衝擊強度係根據 ASTM-D 1709-04 方法 A 來量測。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均抗穿刺度為 125.0 ft·lb/in³ 至 175.0 ft·lb/in³，其中所述平均抗穿刺度係根據 ASTM D5748-95 來量測。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均橫向抗撕裂度為 325 公克/密耳至 550 公克/密耳，其中所述平均抗撕裂度為根據 ASTM D1922 量測之艾勉道夫抗撕裂性（Elmendorf Tear Resistance）。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均縱向抗撕裂度為 250 公克/密耳至 350 公克/密耳，其中所述平均抗撕裂度為根據 ASTM D1922 量測之艾勉道夫抗撕裂性。

【第12項】如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均橫向正割模數為 10,000 psi 至 39,000 psi，其中所述平均正割模數係根據 ASTM D882 來量測。

【第13項】如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均縱向正割模數為 10,000 psi 至 33,500 psi，其中所述平均正割

模數係根據 ASTM D882 來量測。

【第14項】如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均橫向抗拉強度為 7500.0 psi 至 8000.0 psi，其中所述平均抗拉強度係根據 ASTM D882 來量測。

【第15項】如申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜之平均橫向抗拉強度為 8000.0 psi 至 8700.0 psi，其中所述平均抗拉強度係根據 ASTM D882 來量測。

【第16項】如申請專利範圍第 1 項至第 15 項中任一項所述之吹製膜，其中所述吹製膜包括所述雙峰乙烯基聚合物及至少一種選自由以下組成之群組之聚合物的一混合物：低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、丙烯基聚合物及其混合物。

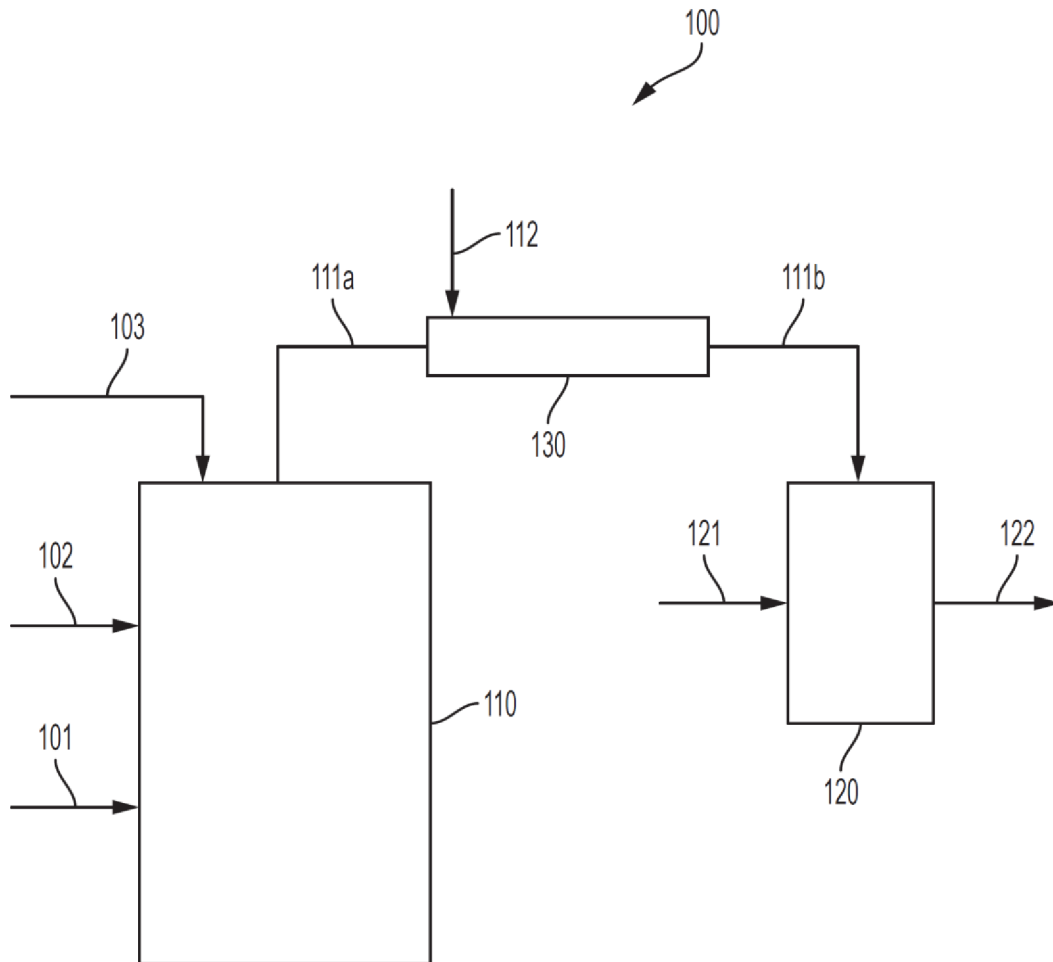
【第17項】如申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一 HDF 為 3.0 至 7.5。

【第18項】如申請專利範圍第 1 項至第 17 項中任一項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一 I_{10}/I_2 比為 5.5 至 6.0。

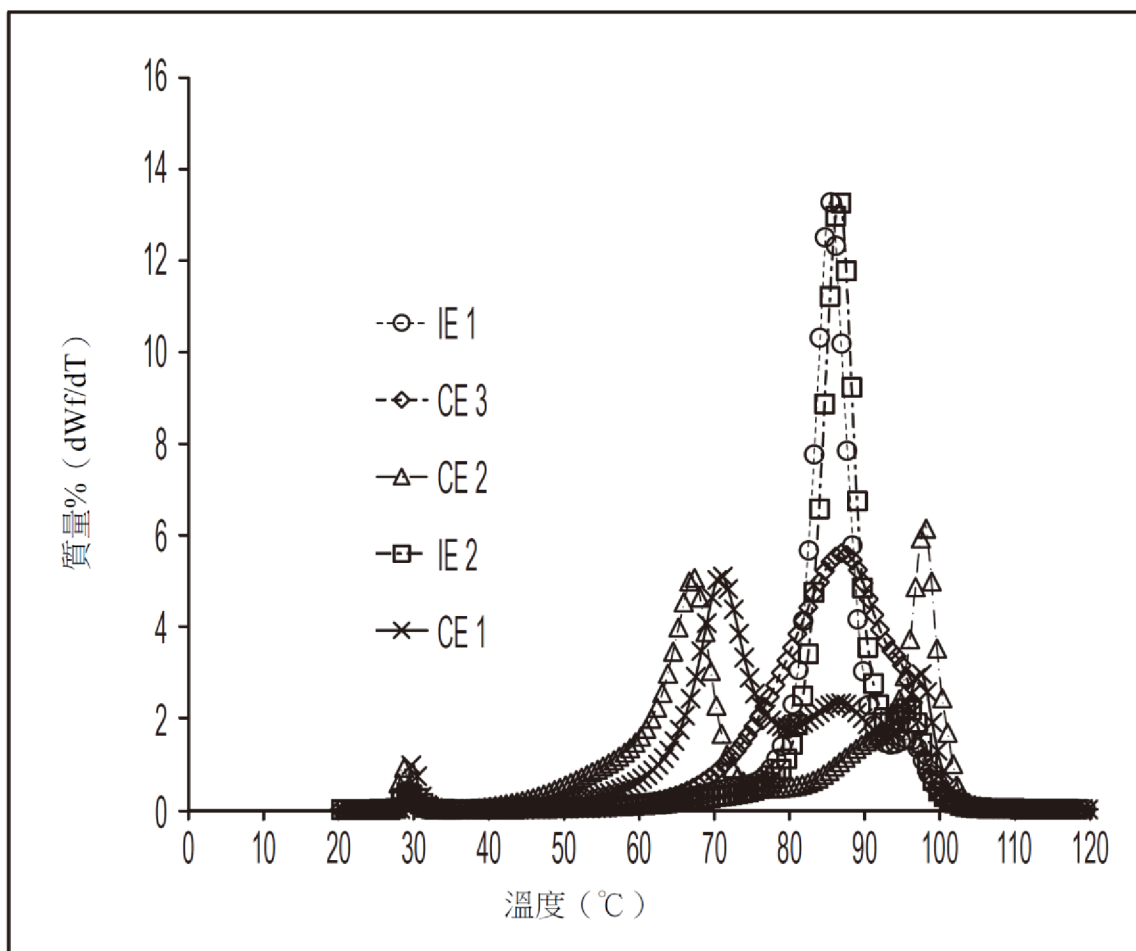
【第19項】如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一 SCBD 低於或等於 8°C。

【第20項】如申請專利範圍第 1 項至第 19 項中任一項所述之吹製膜，其中所述雙峰乙烯基聚合物之一 M_w 與 M_n 比小於 2.800。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】