

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96120532

※申請日期：96年06月07日

※IPC分類：C22F 220/16 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 用於旋轉成型與射出成型產品的以二茂金屬觸媒製成之聚合物

(英) Polymers made with metallocene catalysts, for use in rotomolding and injection molding products

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 羅歐 蒙特斯

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五號一九五〇室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 克里斯多夫 戴維

(英) DAVEY, CHRISTOPHER R.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 詹姆士 費利

(英) FARLEY, JAMES MCLEOD

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓名：(中) 瑞納 柯伯

(英) KOLB, RAINER

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 馬克 歐索斯基

國 籍：(英) OSSOWSKI, MARK P.  
(中) 美國  
(英) U.S.A.

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2006/06/27 ; 60/816,840  有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：用於旋轉成型與射出成型產品的以二茂金屬觸媒製成之聚合物

本發明揭示由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸形成的乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物。一些具體例中，此聚合物可具有：密度為 0.890 至 0.970 g/cc；熔融指數為 0.7 至 200 dg/分鐘；熔融指數比低於 30；ESCR 值大於 1000 小時；1%正割模數大於 75000 psi。其他具體例中，此聚合物可具有：密度為 0.930 g/cc 至 0.970 g/cc；熔融指數為 10 dg/分鐘至 200 dg/分鐘；熔融指數比為 10 至 25；螺旋流動試驗中單位重量 (part weight) 大於 3 g 與單位長度 (part length) 大於 38 cm；以及零剪切黏度低於 150 Pa·s。亦揭示製造這些聚合物的方法。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

### POLYMERS MADE WITH METALLOCENE CATALYSTS, FOR USE IN ROTOMOLDING AND INJECTION MOLDING PRODUCTS

Ethylene alpha-olefin copolymers formed by contacting at least one supported metallocene catalyst, ethylene, and an alpha-olefin in a gas phase reactor are disclosed. In some embodiments, the polymer may have: a density of between 0.890 and 0.970 g/cc; a melt index of between 0.7 and 200 dg/min; a melt index ratio of less than 30; an ESCR value of greater than 1000 hours; and a 1% secant modulus of greater than 75,000 psi. In other embodiments, the polymer may have: a density of between 0.930 g/cc and 0.970 g/cc; a melt index of between 10 dg/min and 200 dg/min; a melt index ratio of between 10 and 25; a part weight of greater than 3 g and a part length of greater than 38 cm in a spiral flow test, and; a zero shear viscosity of less than 150 Pa·s. Processes to produce these polymers are also disclosed.

七、指定代表圖：

- (一) 本案指定代表圖為：第(1)圖
- (二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明普遍地關於在氣相流體化床聚合反應器中製造聚烯烴的方法與由此製成的聚烯烴。

### 【先前技術】

近來在聚合與催化上的進展促成了許多新穎的且具備有用於多種優異產品與應用的改良物化性質之聚合物製造。雖然聚烯烴業界已有這些技術進展，但是一般問題與新的挑戰仍然存在。

聚合技術的進展提供了更有效、高產率、與更經濟的方法。這些進展中特別的例子為單一位置(single site)觸媒系統的發展。單一位置觸媒已顯示特別有用於製造聚烯烴，以良好聚合速率製造較均質的共聚物，使得吾人可以仔細地訂製所得聚合物的最終性質。不同於傳統的戚格勒-納他(Ziegler-Natta)觸媒組成物，單一位置觸媒組成物包括催化性化合物，其中各觸媒組成分子含一個或只含不多的聚合位置。二茂金屬為此類型單一位置觸媒先質中最廣為人知的一類，其為含一或多個 $\pi$ 鍵結部份(例如，環烷二烯基)並與元素週期表第 IIIB 至 VIII 族或鑰系金屬原子的有機金屬配位錯合物締合。

業界已有許多研究針對發展新穎與改良的二茂金屬觸媒系統，設計觸媒系統以製造新聚合物，以改善操作性與加工性，以及改善觸媒產率。二茂金屬觸媒的變數包括金

(2)

屬原子、與金屬原子締合的配位基或 $\pi$ 鍵結部份、所用觸媒載體的類型，以及任何觸媒活化劑與觸媒或觸媒先質的降低比(reduction ratio)。

不幸地，對產率、操作性、加工性與聚合法的經濟效益之改良仍需克服數個障礙，特別是使用新的觸媒時。這些議題於下列專利與公開專利申請案中有討論：美國專利第6,339,134號，其討論改良二茂金屬所製成的聚合物之熔融性質的方法；美國專利第6,987,152號，其討論進料雜質對製程的影響；美國專利第6,914,027號，其討論細料製造、片裂/積垢、及相關熱傳問題；與美國專利申請公開第2005/0137364號，其討論自聚合反應器移除熱的相關問題；各併入本案作為參考。各個這些參考案特別描述所遭遇的一般問題，此為製程中引入新觸媒所要注意的，因為新觸媒或觸媒系統具有不可預期的結果。

例如，二茂金屬與二茂金屬-類型所催化的聚乙烯(mPE)的加工性通常與高壓聚合法或用其他觸媒(例如，戚格勒-納他類型觸媒)製成的聚乙烯不同。例如，mPE典型具有窄分子量分布，所以一般傾向於難加工。一般而言，聚合物分子量分布越廣，則聚合物越易加工。這些例子例示了當新觸媒系統要商品化時將會遇到的挑戰。

一般而言，這些 mPE 需要較高馬達功率並產生較高擠製壓力以符合 LDPE 擠製速率。典型的 mPE 亦具有較低熔融強度，此將例如，不利地於吹膜擠製時影響氣泡安定性，且於一般剪切速率下易發生熔融破裂。另一方面，

(3)

相較於 LDPE，mPE 具有許多優異物理性質。

此外，聚合所用反應器條件與觸媒影響聚合物許多的物理與化學性質，包括分子量、分子量分布、組成分布、結晶性、熔融溫度、與可萃取含量(例如，己烷可萃取量)。除了製造過程中可控制的數個反應器與反應物加工控制參數，聚合物產品性質亦可因觸媒配方與結構而變化。形成二茂金屬錯合物的金屬原子與配位基( $\pi$ 鍵結部份)可影響所成聚合物產品的性質。載體結構、載體上的官能基(例如，矽石上的 -OH 基)數目、活化劑負載、與預浸漬觸媒負載亦可影響所成產品。

最終使用者通常希望數個聚合物性質的改良或平衡。其中包括一定密度下的熔點、撕裂性質、衝擊與拉伸強度、熱封與熱黏性質，以及其他。例如，業界極希望改良 PE 膜的熱封與熱黏性質。特別希望降低熱封溫度，使熱黏範圍較大，提高熱黏強度並保持低可萃取量以符合食品包裝的規定要件。這些改良通常藉降低膜樹脂的密度而達成。但是此舉將不利地影響其他膜性質，例如，撕裂強度、標槍式(dart)衝擊強度、韌性與降低膜的熔融溫度。此外，為達成良好透明度、低混濁與較佳加工性，通常將二茂金屬樹脂與高壓 LDPE 摻合，此增加了製造成本。

其他背景參考資料包括 EP 1300240A，WO 1996/00245，WO 2003/008468，WO 2003/093332，WO 2004/000919，美國專利申請公開第 2005/0058847 號，2005/054791 號，2005/288443 號。

(4)

所以需要製程改良(包括觸媒技術)以改良製程操作性、聚合物性質、及/或聚合物加工性。亦需要允許高製程彈性的二茂金屬觸媒，其中二茂金屬可用於製造各種密度與熔融流動範圍的多重等級、且可使觸媒轉換最小，同時符合特定最終應用(例如，旋轉成型與射出成型)的產品規格。

#### 【發明內容】

第一方面，本案所揭示的具體例關於由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸形成的乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，此共聚物具有下列性質：密度為0.890至0.970 g/cc；熔融指數為0.7至200 dg/分鐘；熔融指數比低於30；ESCR 值大於1000小時；1%正割模數大於75000 psi。

另一方面，本案所揭示的具體例關於製造乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物的方法，包括：令乙烯與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中，反應器壓力為0.7至70 bar、反應器溫度為20至150°C下，與二茂金屬觸媒接觸使乙烯與 $\alpha$ 烯烴聚合形成乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物符合下列條件：密度為0.890 g/cc 至0.970 g/cc；熔融指數為0.7 dg/分鐘至200 dg/分鐘；熔融指數比低於30；ECSR 值大於1000小時；1%正割模數大於75000 psi。

另一方面，本案所揭示的具體例關於由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸形



(5)

成的乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，此共聚物具有下列性質：密度為0.930 g/cc至0.970 g/cc；熔融指數為10 dg/分鐘至200 dg/分鐘；熔融指數比為10至25；螺旋流動試驗中單位重量大於3 g與單位長度大於38 cm；與零剪切黏度低於150 Pa•s。

另一方面，本案所揭示的具體例關於製造乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物的方法，包括：令乙烯與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中，反應器壓力為0.7至70 bar、反應器溫度為20至150°C下，與二茂金屬觸媒接觸使乙烯與 $\alpha$ 烯烴聚合形成乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物符合下列條件：密度為0.930 g/cc至0.970 g/cc；熔融指數為10 dg/分鐘至200 dg/分鐘；熔融指數比為10至25；螺旋流動試驗中單位重量大於3 g與單位長度大於38 cm；與零剪切黏度低於150 Pa•s。

本發明另些方面與優點將由下列說明與所附申請專利範圍得知。

### 【實施方式】

第一方面，本發明的具體例關於二茂金屬觸媒與製造聚合物的方法。特別地，本發明具體例關於乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物之製造與所得乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物性質的改良。

其他具體例中，本發明係關於二茂金屬觸媒與製造具有改良耐應力破裂性聚合物的聚合法。另一具體例中，本發明係關於具有改良加工性的二茂金屬。再一具體例中，

(6)

本發明係關於具有降低己烷可萃取量的二茂金屬。

### 二茂金屬觸媒化合物

本發明所述二茂金屬觸媒化合物包括"半夾層"與"全夾層"化合物，其具有一或多個 Cp 配位基(環戊二烯基以及與環戊二烯基等瓣(isolobal)的配位基)，該配位基結合至至少一種第3至12族金屬原子，並具有結合至該至少一種金屬原子的一或多個離去基。下文中，這些化合物將稱為"二茂金屬"或"二茂金屬觸媒成份"。二茂金屬觸媒成份可受承載於載體材料(如下述)上，且可於有或沒有另一觸媒成份下受承載。一具體例中，本發明一或多個二茂金屬觸媒成份如式(I)所示：



其中 M 為金屬原子，一具體例中，其選自第3至12族原子與鑷族原子，另一具體例中，M 可選自 Ti, Zr, Hf 原子。再一具體例中，M 為鈦(Hf)。各離去基 X 化學結合至 M；各 Cp 基團化學結合至 M；n 為0或1至4的整數，於特別具體例中，n 為1或2。

Cp 配位基為一或多個環或環系統，至少一部份包括  $\pi$ -鍵結系統，例如，環烷二烯基配位基與雜環類似物。Cp 配位基與結合至觸媒化合物的離去基不同處在於 Cp 配位基高度不易進行取代或消去(abstraction)反應。式(I)中

(7)

$Cp^A$  與  $Cp^B$  所代表的配位基可為相同或不同環戊二烯基配位以及與環戊二烯基等瓣 (isolobal) 的配位基， $Cp^A$  與  $Cp^B$  一者或二者可含雜原子，且一者或二者可被至少一種 R 基團取代。R 取代基的非限制例包括選自下列的基團：氫、烷基、烯基、炔基、環烷基、芳基、烷醯基、芳醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫醇、二烷胺、烷醯胺、烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、烷-胺甲醯基、與二烷-胺甲醯基、烷醯氧基、烷醯胺基、芳醯胺基、及其組合。一具體例中， $Cp^A$  與  $Cp^B$  獨立選自下列的基團：環戊二烯基、茛基、四氫茛基、萘基、以及各自的經取代衍生物。(本文中「經取代」一詞指在該詞之後所述基團具有至少一種部分將任何位置的一或多個氫換掉，該部份選自鹵素基團(例如，Cl、F、Br)、羥基、羰基、羧基、胺基、磷基、烷氧基、苯基、萘基、 $C_1-C_{10}$  烷基、 $C_2-C_{10}$  烯基、及其組合。經取代烷基與芳基的例子，包括，但不限於，烷醯基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、烷-胺甲醯基、與二烷-胺甲醯基、烷醯氧基、烷醯胺基、芳胺基、及其組合)。

一具體例中，上式 (I) 中各離去基 X 可獨立選自鹵素離子、氫負離子、 $C_{1-12}$  烷基、 $C_{2-12}$  烯基、 $C_{6-12}$  芳基、 $C_{7-20}$  烷芳基、 $C_{1-12}$  烷氧基、 $C_{6-16}$  芳氧基、 $C_{7-18}$  烷芳氧基、 $C_{1-12}$  氟烷基、 $C_{6-12}$  氟芳基、與  $C_{1-12}$  含雜原子的烴、以及其取代衍生物。本文中「離去基」一詞指一或多個結合至觸媒成份的金屬中心之化學部份，且可用活化劑自觸媒成

(8)

份剪下 (abstracted) 而產生對烯烴聚合或寡聚合具有活性的物種。該活化劑於下文中詳述。

二茂金屬觸媒成份的結構可為多種形式，例如，美國專利第 5,026,798 號，美國專利第 5,703,187 號與美國專利第 5,747,406 號所揭示的，包括二聚物或寡聚物結構，例如，美國專利第 5,026,798 號與美國專利第 6,069,213 號所揭示的。其他包括那些見於美國專利申請公開第 US20050124487A1、US20050164875A1 與 US20050148744 號的觸媒。前述文獻各併入本案作為參考。其他具體例中，二茂金屬可用鉛金屬原子生成，例如，美國專利第 6,242,545 號所述的，其併入本案作為參考。

某些具體例中，上述二茂金屬觸媒成份可包括結構或光學或鏡像異構物(外消旋混合物)，一具體例中，其可為純鏡像異構物。本文所指具有外消旋及/或內消旋異構物的單一、橋接、不對稱經取代二茂金屬觸媒成份本身不構成至少二不同橋接的二茂金屬觸媒成份。

一具體例中，二茂金屬觸媒含鉛作為金屬原子。其他具體例中，至少一配位基( $\pi$ 鍵結部份)含環戊二烯基。其他具體例中，二茂金屬含氫離去基。再其他具體例中，二茂金屬含氟離去基。再其他具體例中，二茂金屬含甲基離去基。

一些具體例中，二茂金屬觸媒可為雙(正丙基環戊二烯基)鉛  $X_n$ ，雙(正丁基環戊二烯基)鉛  $X_n$ ，雙(正戊基環戊二烯基)鉛  $X_n$ ，(正丙基環戊二烯基)(正丁基環戊二烯基)

(9)

鈐  $X_n$ ，雙[(2-三甲基矽烷基乙基)環戊二烯基]鈐  $X_n$ ，雙(三甲基矽烷基環戊二烯基)鈐  $X_n$ ，二甲基矽烷基雙(正丙基環戊二烯基)鈐  $X_n$ ，二甲基矽烷基雙(正丁基環戊二烯基)鈐  $X_n$ ，雙(1-正丙基-2-甲基環戊二烯基)鈐  $X_n$ ，(正丙基環戊二烯基)(1-正丙基-3-正丁基環戊二烯基)鈐  $X_n$ ，或其組合，其中  $X_n$  如上所述。

其他具體例中，二茂金屬觸媒可為二氯化雙(正丙基環戊二烯基)鈐，二氟化雙(正丙基環戊二烯基)鈐，或二甲基雙(正丙基環戊二烯基)鈐。

活化劑與活化二茂金屬觸媒化合物的方法

"活化劑"一詞定義為任何可活化如上所述大體積配位基過渡金屬二茂金屬-類型觸媒化合物的化合物或成份，例如，路易士酸或非配位離子性活化劑或可離子化活化劑或任何可將中性二茂金屬觸媒成份轉變為二茂金屬陽離子的化合物。屬於本發明範圍的有：使用鋁氧烷或改質鋁氧烷作為活化劑，及/或亦使用可離子化活化劑、中性或離子性，例如，三(正丁基)銨肆(五氟苯基)硼或三全氟苯基硼類金屬先質(其使中性二茂金屬化合物離子化)。本發明觸媒組成物所用較佳活化劑為甲基鋁氧烷("MAO")。MAO活化劑可與載體締合或與載體結合，且可與觸媒成份(例如，二茂金屬)締合或與觸媒成份分離，例如，Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalyst for Olefin Polymerization, 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374

(10)

(2000)所述。

鋁氧烷與改質鋁氧烷的製法眾多，非限制例子描述於美國專利第 4,665,208 號，4,952,540 號，5,091,352 號，5,206,199 號，5,204,419 號，4,874,734 號，4,924,018 號，4,908,463 號，4,968,827 號，5,308,815 號，5,329,032 號，5,248,801 號，5,235,081 號，5,157,137 號，5,103,031 號，5,391,793 號，5,391,529 號，5,693,838 號與歐洲公開案 EP-A-0 561 476，EP-B1-0 279 586 與 EP-A-0 594-218，及 PCT 公開案 WO 94/10180，前述全部併入本案作為參考。

可離子化的化合物可含活性質子或與該可離子化化合物的剩餘離子締合但非配位或僅鬆散配位之其他陽離子。此等化合物與類似者述於歐洲公開案 EP-A-0 570 982，EP-A-0 520 732，EP-A-0 495 375，EP-A-0 426 637，EP-A-500 944，EP-A-0 277 003 與 EP-A-0 277 004 與美國專利第 5,153,157 號，5,198,401 號，5,066,741 號，5,206,197 號，5,241,025 號，5,387,568 號，5,384,299 號，與 5,502,124 號，前述全部併入本案作為參考。活化劑的組合亦屬於本發明，例如，鋁氧烷與可離子化活化劑的組合，見例如，PCT 公開案 WO 94/07928 與 WO 95/14044 與美國專利第 5,153,157 號與第 5,453,410 號，前述全部併入本案作為參考。

承載方法

(11)

載體亦可為本發明觸媒系統的一部分。單一位置觸媒(如，二茂金屬)的載體、承載方法、改質，與活化載體討論於，例如，1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218(J.Scheirs & W.Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000)。本文中「載體」(support)或「載體」(carrier)可互換地使用，且指任何載體材料，包括無機或有機載體材料。一具體例中，載體材料可為多孔載體材料。載體材料的非限制例子包括無機氧化物與無機氯化物，特別的此類材料為滑石，黏土，矽石，鋁石，鎂石，鋯石，鐵氧化物，硼石，氧化鈣，氧化鋅，氧化鋇，鈦石，磷酸鋁凝膠，與聚合物，例如，聚乙烯氯與經取代聚苯乙烯，官能化或交聯有機載體，例如，聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烴或聚合化合物，及其混合物，與石墨(呈其各種形式中的任一種)。

適宜載體為無機氧化物，包括第2，3，4，5，13與14族的氧化物與氯化物。一具體例中，載體材料包括矽石，鋁石，矽石-鋁石，氯化鎂，石墨，及其混合物。其他有用的載體包括鎂石，鈦石，鋯石，蒙脫石(述於EP0511665B1)，頁矽酸鹽，與類似者。其他具體例中，可使用載體材料的組合，包括，但不限於，例如，矽石-鎢，矽石-鋁石，矽石-鈦石，與類似者等組合。其他載體材料可包括EP0767184B1所述多孔丙烯酸系聚合物。

本發明觸媒系統可由許多不同方式製造與使用。一具體例中，觸媒未承載，較佳呈液體形式，例如，美國專利

(12)

第 5,317,036 號與 5,693,727 號，與歐洲公開案 EP-A-0593083 所述，前述全部併入本案作為參考。較佳具體例中，本發明觸媒系統係受承載。本發明所用觸媒系統的承載例子見於美國專利第 4,701,432 號，4,808,561 號，4,912,075 號，4,925,821 號，4,937,217 號，5,008,228 號，5,238,892 號，5,240,894 號，5,332,706 號，5,346,925 號，5,422,325 號，5,466,649 號，5,466,766 號，5,468,702 號，5,529,965 號，5,554,704 號，5,629,253 號，5,639,835 號，5,625,015 號，5,643,847 號，5,665,665 號，5,468,702 號，與 6,090,740 號，與 PCT 公開案 WO 95/32995，WO 95/14044，WO 96/06187 與 WO 97/02297，前述全部併入本案作為參考。

另一具體例中，本發明觸媒系統含與聚合物結合的配位基，如美國專利第 5,473,202 號所述，其併入本案作為參考。一具體例中，本發明觸媒系統係如美國專利第 5,648,310 號所述噴乾，其併入本案作為參考。一具體例中，本發明載體如歐洲公開案 EP-A-0802203 所述官能化或其至少一種取代基或離去基係選自美國專利第 5,688,880 號所述者，前述二者併入本案作為參考。

本發明另一具體例中，本發明受承載觸媒系統包括抗靜電劑或表面改質劑，例如，美國專利第 5,283,278 號與 PCT 公開案 WO 96/11960 所述者，其併入本案作為參考。

本發明觸媒的較佳製法可見於 WO 96/00245 與 WO 96/00243，前述全部併入本案作為參考。



(13)

## 聚合法

本發明聚合法可用任何適宜方法進行，例如，溶液法，淤漿法，高壓法，與氣相法。製造本發明聚烯烴聚合物最適宜的方法為氣相聚合法，較佳利用流體化床反應器。此類型反應器與操作反應器的手段為公知且詳細見於，例如，美國專利第 3,709,853 號；4,003,712 號；4,011,382 號；4,302,566 號；4,543,399 號；4,882,400 號；5,352,749 號；5,541,270 號；EP-A-0 802 202 與比利時專利第 839,380 號。這些專利揭示氣相聚合法，其中聚合介質係機械攪拌或用氣體單體與稀釋劑連續流來流體化。

本發明方法所屬其他氣相法包括連續或多階段聚合法。又，亦為本發明涵蓋的氣相法包括美國專利第 5,627,242 號，5,665,818 號與 5,677,375 號，與歐洲公開案 EP-A-0 794 200，EP-B1-0 649 992，EP-A-0 802 202 與 EP-B-634 421 所述者，前述全部併入本案作為參考。

一般而言，本發明聚合法可為連續氣相法，例如，流體化床法。可用於本發明方法的流體化反應器典型具有反應區與所謂的減速區。反應區包括含下列物質之床：生長中的聚合物粒子、生成的聚合物粒子與少量觸媒粒子，其由氣體單體與稀釋劑的連續流所流體化以移除反應區的聚合熱。任意地，一些再循環氣體可被冷卻並壓縮成為液體，此舉使再循環氣體流再次進入反應區時具有較高的熱移除容量。氣體流的適宜速率可由簡單的試驗輕易決定。再循環氣體流中補足氣體單體的速率等於排出反應器的粒狀

(14)

聚合物產品與所締合單體之速率，且調整通過反應器之氣體組成以保持反應區中基本上為穩定狀態的氣體組成。將離開反應區的氣體通入減速區以移除捕獲的粒子。較細的捕獲粒子與粉塵可用旋風器及/或細過濾器移除。將氣體通過熱交換器(其中聚合熱被移除)，以壓縮機壓縮後送回反應區。

本發明方法適宜用來製造烯烴(包括乙烯)的均聚合物及/或烯烴的共聚物、三元共聚物，與類似者，包含包括乙烯與至少一種或多種其他烯烴的聚合物。烯烴可為 $\alpha$ 烯烴。烯烴，例如，一具體例中可含2至16個碳原子；於另一具體例中，乙烯與包括3至12個碳原子的共單體；另一具體例中，乙烯與包括4至10個碳原子的共單體；以及另一具體例中，乙烯與包括4至8個碳原子的共單體。

於具體例中，聚乙烯可由本發明方法製造。此類聚乙烯可包括乙烯均聚合物以及乙烯與至少一種 $\alpha$ 烯烴的互聚物，其中乙烯含量至少約50重量%(以所有總單體計)。本案可用的烯烴包括乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，4-甲基戊-1-烯，1-癸烯，1-十一烯，1-十六烯與類似者。亦可使用多烯，例如，1,3-己二烯，1,4-己二烯，環戊二烯、二環戊二烯、4-乙炔基環己-1-烯，1,5-環辛二烯，5-亞乙炔基-2-降莖烯與5-乙炔基-2-降莖烯，與於聚合介質中原位置形成的烯烴。當烯烴於聚合介質中原位置形成時，可能形成含長鏈分支的聚烯烴。

本方法可用的其他單體包括乙烯性不飽和單體，具有

(15)

4至18個碳原子的二烯烴，共軛或非共軛二烯，多烯，乙炔基單體與環烯烴。本方法可用的非限制單體可包括降莖烯，降莖二烯，異丁烯，異戊烯，乙炔基苯并環丁烯，苯乙烯，烷基經取代苯乙烯，亞乙炔基降莖烯、二環戊二烯與環二烯。本發明方法另一具體例中，乙炔或丙烯亦可與至少二不同共單體，任意地其中一者為二烯，聚合成三元共聚物。

一具體例中，共聚物中併入的 $\alpha$ 烯烴總含量可為不大於30莫耳%；其他具體例中則為3至20莫耳%，本文中"聚乙炔"一詞泛指任何或所有如上述包括乙炔的聚合物。

氫氣通常用於烯烴聚合中控制聚烯烴的最終性質。當使用本發明觸媒系統時，已知若氫濃度(分壓)提高則可提高所得聚烯烴的熔融流動指數(MFI)及/或熔融指數(MI)。所以，MFI或MI可受氫濃度影響。聚合中的氫數量可表為對所有可聚合單體(例如，乙炔，或是乙炔與己烯或丙烯的摻合物)的莫耳比。本發明聚合法所用的氫數量為達成最終聚烯烴樹脂所需MFI或MI的數量。

再者，常使用利用二或多個串聯反應器的階段反應器，其中一個反應器可製造，例如，高分子量成份而另一反應器可製造低分子量成份。本發明一具體例中，聚烯烴係由階段氣相反應器製造。此類市售聚合系統描述於，例如，2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378(John Scheirs & W.Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000)；美國專利第5,665,818號，美國專利第5,677,375號，以

(16)

及 EP-A-0 794 200。

一具體例中，氣相或流體化床聚合法中的一或多個反應器可具有約 0.7 至約 70 bar (約 10 至 1000 psia) 的壓力；另一具體例中，為約 14 至約 42 bar (約 200 至約 600 psia) 的壓力。一具體例中，該一或多個反應器可具有約 10°C 至約 150°C 的溫度；另一具體例中，為約 40°C 至約 125°C 的溫度。一具體例中，反應器溫度可為最高可行溫度，但需考慮反應器中聚合物的燒結溫度。一具體例中，一或多個反應器中的超臨界氣體速度可為約 0.2 至 1.1 公尺/秒 (0.7 至 3.5 呎/秒)；另一具體例中為約 0.3 至 0.8 公尺/秒 (1.0 至 2.7 呎/秒)。

本發明一具體例中，聚合法為連續氣相法，包括如下步驟：(a) 將再循環流 (包括乙烯與  $\alpha$  烯烴單體) 引入反應器；(b) 引入受承載觸媒系統；(c) 將再循環流自反應器排出；(d) 冷卻再循環流；(e) 將另外單體引入反應器以替代已聚合的單體；(f) 將再循環流或其一部分再次引入反應器中；以及 (g) 將聚合物產品自反應器排出。

本發明一具體例中，一或多個烯烴， $C_2$ - $C_{30}$  烯烴或  $\alpha$ -烯烴，包括乙烯或丙烯或其組合，可於主聚合之前在如上所述二茂金屬觸媒系統存在下預聚合。預聚合可於氣體、溶液或淤漿相中批次或連續進行，包括於高壓下。預聚合可與任何烯烴單體或其組合進行，及/或於任何分子量控制劑 (例如，氫) 存在下進行。預聚合步驟的例子見美國專利第 4,748,221 號，4,789,359 號，4,923,833 號，4,921,825

(17)

號，5,283,278號，與5,705,578號，以及歐洲公開案 EP-B-0279 863與 PCT 公開案 WO 97/44371，前述全部併入本案作為參考。

本發明不限於任何特定類型的流體化或氣相聚合反應，且可於單一反應器或多個反應器(例如，二或多個串聯反應器)中進行。一具體例中，本發明可於流體化床聚合(其可機械攪拌及/或氣體流體化)或利用類似上述之氣相聚合進行。除了公知之習用氣相聚合法，“凝結模式”，包括“誘發凝結模式”，與氣相聚合的“液體單體”操作亦屬本發明範圍。

本發明具體例可利用凝結模式聚合，例如，美國專利第4,543,399號；4,588,790號；4,994,534號；5,352,749號；5,462,999號；與6,489,408號所述者，各併入本案作為參考。凝結模式法可用於達成較高冷卻容量，所以具有較高反應器產能。除了聚合法本身之可凝結流體，亦可將其他可凝結流體加入聚合中以誘發凝結模式操作，例如，美國專利第5,436,304號所述方法，其併入本案作為參考。

本發明另外具體例亦可使用液體單體聚合模式，例如，美國專利第5,453,471號；美國申請序號第08/510,375號；PCT 95/09826(US)號與 PCT 95/09827(US)號所述者。當以液體單體模式操作時，液體可在整個聚合物床出現，惟床中出現的液體單體係吸附於床中固體粒狀物之上或之內，該固體粒狀物例如，所製得聚合物或惰性粒狀材料(例如，碳黑，矽石，黏土，滑石，及其混合物)，只要沒有

(18)

實質量自由液體單體出現即可。以液體單體模式操作使得吾人可以於氣相反應器中用具有遠高於習知聚烯烴的製造溫度之凝結溫度的單體來製造聚合物。

一具體例中，有用的聚合技術可如下操作：將溫度保持在低於聚合物進入溶液的溫度之聚合法或淤漿法。其他淤漿法包括使用迴路式反應器或是使用多個串聯、並聯、或其組合之攪拌反應器。淤漿法的非限制例子包括連續迴路或攪拌槽法。又，淤漿法的其他例子描述於美國專利第 4,613,484 號與 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 322-332(2000)。

一具體例中，淤漿聚合法一般使用的壓力為 1 至 50 bar，甚至更高，溫度為 0°C 至 120°C。淤漿聚合時，於液體聚合稀釋劑介質中形成固體粒狀聚合物的懸浮液，並將乙烯與共單體，一般還有氫，以及觸媒加入。該懸浮液，包括稀釋劑，間歇或連續地移出反應器，將揮發成份與聚合物分離後，任意地予以蒸餾後，再循環至反應器。聚合介質中所用液體稀釋劑典型為具有 3 至 7 個碳原子的烷類；一具體例中，該烷類可為分支烷類。所用介質於聚合條件下應為液體且相對惰性。當使用丙烷介質時，製程必須要於反應稀釋劑的臨界溫度與壓力之上操作。一具體例中，使用己烷或異丁烷介質。

本發明方法一具體例中，淤漿或氣相法可於二茂金屬-類型觸媒系統存在下進行，且於捕捉劑(例如，三乙基鋁，三甲基鋁，三-異丁基鋁與三-正己基鋁與氯化二乙基

(19)

鋁，二丁基鋅，與類似者)不存在下或基本上沒有時進行。 「基本上沒有」指這些化合物並非蓄意加至反應器或任何反應器成份中，且若存在，其於反應器中為低於1 ppm。

如上所述，本發明聚合法可利用溶液法進行。溶液法的非限制例子述於，例如，美國專利第4,271,060號，5,001,205號，5,236,998號，與5,589,555號。

另一具體例中，一或所有觸媒與至多15重量%(以觸媒系統(或其成份)重量計)的金屬-脂肪酸化合物，例如，硬脂酸鋁，合併，例如，美國專利第6,300,436號與5,283,278號所揭示的。其他適宜金屬包括其他第2族與第5-13族金屬。另一具體例中，將金屬-脂肪酸化合物的溶液饋入反應器中。另一具體例中，將金屬-脂肪酸化合物與觸媒混合後另外再饋入反應器中。這些物劑可與觸媒混合或以溶液或淤漿形式(無論有無觸媒系統或其成份)饋入反應器中。

本發明聚合法使用具有最佳金屬負載與活化劑濃度之改良二茂金屬觸媒系統。更特別地，本發明改良二茂金屬觸媒系統的二茂金屬與活化劑濃度於一具體例中係選擇使觸媒活性與聚合物產品總體密度達到最大，同時亦使觸媒操作性達到最大。

## 聚合物

本發明聚烯烴可與其他聚合物及/或添加劑摻合以形

(20)

成可用於製造物件的組成物。這些添加劑包括抗氧化劑，成核劑，酸捕捉劑，塑化劑，安定劑，抗腐蝕劑，吹塑劑，紫外線吸收劑，中斷劑，抗靜電劑，助滑劑，顏料，染料與填料，與固化劑(例如，過氧化物)。聚烯烴業中的這些與其他一般添加劑的存在量，於一具體例中，佔聚烯烴組成物的0.01至50重量%，另一具體例中為0.1至20重量%，再其他具體例中為1至5重量%，其中預期的範圍可包括任一上限重量%與任一下限重量%。一具體例中，抗氧化劑與安定劑，例如，有機次磷酸，位阻胺，與酚系抗氧化劑可佔本發明聚烯烴組成物的0.001至5重量%，另一具體例中為0.01至0.8重量%，再其他具體例中為0.02至0.5重量%。

一具體例中，填料可佔組成物的0.1至50重量%，另一具體例中為0.1至25重量%，再其他具體例中為0.2至10重量%。理想的填料包括，但不限於，二氧化鈦、碳化矽、矽石(與其他矽石的氧化物，無論是否為沉澱者)，氧化錒、碳酸鉛、鋅白、鋅銀白、鋯石、剛玉、尖晶石、磷灰石、重晶石粉、硫酸鋇、鎂石、碳黑、白雲石、碳酸鈣、滑石；Mg、Ca、或Zn與Al、Cr或Fe與CO<sub>3</sub>及/或HPO<sub>4</sub>離子的水滑石化合物(無論是否水合)；石英粉、鹽酸碳酸鎂、玻璃纖維、黏土、鋁石、與其他金屬氧化物與碳酸鹽、金屬氫氧化物，鉻化物，磷系與溴化阻焰劑，三氧化錒，矽石，矽氧，與其摻合物。這些填料可特別包括此技藝已知其他填料與多孔填料與載體。



(21)

脂肪酸鹽亦可出現於本發明聚烯烴組成物中。一具體例，此類鹽的量佔組成物的0.001至2重量%，另一具體例為0.01至1重量%。脂肪酸金屬鹽的例子包括月桂酸，硬脂酸，琥珀酸，硬脂基乳酸，乳酸，苯二甲酸，苯甲酸，羥基硬脂酸，蓖麻油酸，環烷酸，油酸，棕櫚酸，與芥子酸，適宜金屬包括 Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb 等等。理想的脂肪酸鹽選自硬脂酸鎂，硬脂酸鈣，硬脂酸鈉，硬脂酸鋅，油酸鈣，油酸鋅，與油酸鎂。

有關製造聚烯烴與一或多個添加劑之摻合物的物理製程時，應有足夠混合以便於轉化成最終產品之前確保均勻摻合物製成。適合本發明所用的聚烯烴當與一或多個添加劑摻合時可呈任何物理形式。一具體例中，使用反應器顆粒(定義為由聚合反應器單離出的聚合物顆粒)與添加劑摻合。反應器顆粒具有的平均直徑為10  $\mu\text{m}$  至5 mm；另一具體例為50  $\mu\text{m}$  至10 mm。或者，聚烯烴呈小丸狀，例如，由反應器顆粒熔融擠製型成的具有平均直徑為1 mm 至6 mm 的小丸。

將添加劑與聚烯烴摻合的方法之一為在滾筒或其他物理摻合裝置中令成份接觸，而聚烯烴呈反應器顆粒形式。然後，若需要，於擠製機中熔融摻合。另一摻合成份的方法為直接於擠製機，BRABENDER<sup>®</sup>或其他熔融摻合裝置，中令聚烯烴小丸與添加劑熔融摻合。

所成本發明聚烯烴與聚烯烴組成物可用適宜裝置再加工，例如，軋光，鑄造，塗覆，混練，擠製，發泡；所有

(22)

成型方式，包括模壓成型，射出成型，吹塑，旋轉成型，與轉移成型；吹膜或鑄造以及所有達成，例如，單軸或雙軸配向的膜形成方法；熱成型，以及疊層，拉擠，拉減 (draw reduction)，結紡，熔紡，熔融吹製，及其他纖維與非織造織物的形成方式，及其組合。這些與其他適宜加工技術描述於，例如，PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986)。

射出成型各種物件時，小丸的簡單固體狀態摻合物的功用與原料聚合物顆粒、顆粒與小丸、或二成份小丸的丸粒化熔融狀摻合物相同，這是因為成型製程包括原料的再熔融與混合。但是於醫療裝置的模壓成型時，熔融成份僅發生些微混合，所以丸粒化熔融摻合物會比組成小丸、及/或顆粒的簡單固體狀摻合物為佳。熟習本技藝人士將可以決定摻合聚合物的適宜步驟以平衡組成成份的充分混合需求與製程經濟效益。

製成的聚合物可再含添加劑，例如，助滑劑，抗結塊劑，抗氧化劑，顏料，填料，抗霧劑，UV 安定劑，抗靜電劑，聚合物加工助劑，中和劑，潤滑劑，界面活性劑，顏料，染料與成核劑。較佳添加劑包括二氧化矽，合成矽石，二氧化鈦，聚二甲基矽氧烷，碳酸鈣，金屬硬脂酸鹽，硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，滑石，BaSO<sub>4</sub>，矽藻土，蠟，碳黑，阻焰添加劑，低分子量樹脂，烴樹脂，玻璃珠與類似者。添加劑可以此技藝公知典型有效量存在，例如，0.001重量%至10重量%。

(23)

一具體例中，本發明聚合物可具有的熔融指數(MI 或  $I_2$ )，依 ASTM-D-1238-E(190°C，2.16 kg 重)測量，為 0.01 dg/分鐘至 1000 dg/分鐘。其他具體例中，聚合物可具有的 MI 為約 0.01 dg/分鐘至約 200 dg/分鐘；一具體例中為約 0.1 dg/分鐘至約 100 dg/分鐘；再其他具體例中為約 0.5 dg/分鐘至約 70 dg/分鐘。

另一具體例中，本發明聚合物可具有的熔融指數比( $I_5/I_2$ )( $I_5$ 依 ASTM-D-1238-G，於 190°C，5 kg 重，測量)為 5 至 300。其他具體例中，聚合物可具有的熔融指數比為約 10 至小於 250；一具體例中為 15 至 200；再其他具體例中為 20 至 180。其他具體例中，聚合物可具有的熔融指數比為 15 至 30；其他具體例中為 15 至 20；其他具體例中為 10 至 40；再其他具體例中為 5 至 50。

一具體例中，本發明聚合物可具有的熔融流動比(MFR)( $I_{21}/I_2$ ，其中  $I_{21}$  依 ASTM-D-1238-F，於 190°C，21.6 kg 重，測量)為 5 至 300；其他具體例中為約 10 至小於 250；再其他具體例中為 15 至 200；又其他具體例中為 20 至 180。其他具體例中，聚合物可具有的 MFR 為 15 至 30；其他具體例中為 10 至 40；其他具體例中為 15 至 20；又其他具體例中為 5 至 50。

本發明聚合物具有的總體密度，依 ASTM-D-1895(方法 B)測量，於一具體例中為大於至少 0.30 g/cm<sup>3</sup>。其他具體例中，聚合物總體密度為 0.30 至 0.50 g/cm<sup>3</sup>。

密度可用 ASTM-D-4703-03 與 ASTM-D-1505 所述測試

(24)

方法測量。

然後可將聚烯烴製成膜，模製物件，片，線與纜線包衣與類似者。可用任何此領域公知的習知技藝來形成膜，包括擠製，共擠製，層疊，吹製與鑄造。可用平膜法或管狀法得到膜，然後可於單軸方向或膜平面二互相垂直方向(程度可相同或不同)予以配向。二方向上的配向程度可相同或不同。將聚合物形成膜的特佳方法包括於吹膜或鑄膜生產線上擠製或共擠製。

模製物件的聚烯烴加工方法討論於，例如，Carraher, Jr., Charles E. (1996): POLYMER CHEMISTRY: AN INTRODUCTION, Marcel Dekker Inc., New York, 512-516，其併入本案作為參考。本發明聚烯烴組成物適宜用於下列物件：膜、纖維、非織造織物、擠製與模製物件。膜的例子包括以下述方法形成的吹膜或鑄膜：共擠製法或用於收縮膜、黏著膜、拉伸膜、密封膜、配向膜、點心包裝、重負載袋、雜貨袋、烘烤與冷凍食品包裝、醫療包裝、工業用襯裡、膜等與食品接觸與非接觸應用、農業用膜與片的層疊法。纖維的例包括用於織造或非織造形式來製造過濾物、尿布織物、衛生產品，醫療服裝，土工織物(geotextiles)等熔紡，溶液紡絲與熔融吹製纖維操作。擠製物件的例子包括管材，醫療管材，線與纜線包衣，導管，土工膜(geomembranes)，與池塘襯裡。模製物件的例子包括單層與多層構造的瓶、槽、大型中空物件、剛性食品容器與玩具等。

其他可由本發明聚烯烴製成及/或併有本發明聚烯烴

(25)

的物件包括汽車零件，運動設備，戶外傢俱(例如，庭院傢俱)與遊樂設備，船與水中機具零件，及其他此類物件。更特別地，汽車零件包括例如，保險槓，架，平衡零件，擋泥板與儀表板，外門與車蓋零件，擾流板，擋風玻璃，輪圈蓋，鏡子外殼，車體面板，保護用側面飾條，及其他車用、卡車用、船用、其他運輸工具用的內裝與外部零件。

其他可由應用本發明製造的聚烯烴製成或併有應用本發明製造的聚烯烴的有用物件與商品包括：條板箱，容器，包裝材料，實驗器具，辦公室地板墊子，儀器設備的試樣挾持件與試樣視窗；醫療用液體貯存容器，例如，靜脈內輸送或貯存血液或溶液的袋、囊與瓶；輻射保存食品用的包裝或容器，其他醫療設備，包括點滴套組，套管，與可能會用 $\gamma$ 或紫外線照射的呼吸治療與醫療設備或食品包裝材料，包括托盤及貯存液體，特別是水、牛奶或果汁，容器，包括單份與總體貯存容器。

本發明組成物可用的聚乙烯可由多種方法製得。可以溶液相法，氣相法，與類似者進行聚合。本發明可用的乙烯均聚物與乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物可包括線性聚乙烯，包括線性低密度聚乙烯(LLDPE，具有密度0.918至0.927 g/cc，依ASTM D 792測定)，中密度聚乙烯(MDPE，密度為0.927至0.940 g/cc)，高密度聚乙烯(HDPE，密度大於0.940)，極低密度聚乙烯(VLDPE，密度為0.900至0.918)與超低密度聚乙烯(ULDPE，密度為0.860至0.899 g/cc)。一些具體例

(26)

中，本發明可用的乙烯均聚物與乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物的密度為0.927至0.970 g/cc；其他具體例中，為0.930至0.960。

本發明聚合物典型具有的重量平均分子量/數量平均分子量( $M_w/M_n$ )大於1.5至約5，特別是大於2至約4.0，更佳大於約2.2至小於3.5。

本發明聚合物可具有較窄組成物分布，以組成物分布寬度指數(CDBI)測知。測量共聚物 CDBI 的進一步細節為熟習本技藝人士所公知。見，例如，PCT 專利申請案 WO 93/03093，公開於1993年2月18日，其併入本案作為參考。CDBI 定義為共單體含量在中位數總莫耳共單體含量50%內的共聚物分子之重量%。線性聚乙烯不含共單體，故其 CDBI 定義為100%。如本技藝所公知，CDBI 由溫度上升沖提分級(TREF)或由結晶分析分級(CRYSTAF)所得數據計算出。

本發明聚合物具體例的 CRYSTAF 分析(如下述)中，90%的聚合物在低於50°C的溫度區間結晶且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度低於85°C。其他具體例中，90%的聚合物在低於30°C的溫度區間結晶且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度低於84°C。其他具體例中，90%的聚合物在低於20°C的溫度區間結晶且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度低於84°C。再其他具體例中，90%的聚合物在低於20°C的溫度區間結晶且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度低於82°C。

一具體例中，本發明聚合物可具有 CDBI 為大於

(27)

35%至100%；其他具體例中為大於35%至約99%；其他具體例中為40%至85%；再其他具體例中為50%至80%。一些具體例中，本發明聚合物可具有的CDBI大於60%；其他具體例中為大於70%。其他具體例中，以較寬CDBI較佳，聚合物可具有的CDBI低於50%，或其他具體例中低於40%，或低於30%。

一些具體例中，本發明二茂金屬觸媒可允許較大製程彈性。發現到本發明二茂金屬可製造涵蓋大範圍密度與熔融指數的各種等級。於特別具體例中，無須改變觸媒先質降低比與觸媒載體，此操作為以其他二茂金屬製造不同產品等級時所必需的。改良的製程彈性可使觸媒轉化最少，而可能使非等級內的製造降低並可能免去當轉化觸媒發生時需要的昂貴步驟。

一具體例中，具有特定載體與先質降低比的單一二茂金屬觸媒可用來製造多等級聚合物或共聚物，其至少分布於密度範圍為約0.927 g/cc至約0.940 g/cc；其他具體例中為約0.918 g/cc至約0.955 g/cc；其他具體例中為0.900 g/cc至約0.955 g/cc；其他具體例中為約0.890 g/cc至約0.955 g/cc。一些具體例中，此多等級可具有的熔融指數( $I_2$ )為約0.1 dg/分鐘至約100 dg/分鐘；其他具體例中為約1.0 dg/分鐘至約80 dg/分鐘；再其他具體例中為約1.0 dg/分鐘至約60 dg/分鐘。

其他具體例中，本發明二茂金屬觸媒可產出具有改良性質的產品。例如，發現某些等級的光學性質、拉伸強度

(28)

與耐衝孔性可被改良，因為使用某些二茂金屬觸媒可允許較高製造溫度。此外，使用本發明二茂金屬所製得的各等級聚乙烯意料外地比相同之戚格勒-納他等級具備有利的高耐應力破裂性，更均勻的機械方向/橫向試樣，與較佳加工性。

例如，一具體例中，一含乙烯 $\alpha$ 烯烴的組成物，其中該乙烯 $\alpha$ 烯烴的密度為約0.912 g/cc至約0.955 g/cc，熔融指數( $I_2$ )為約0.1至約50 dg/分鐘，分子量分布( $M_w/M_n$ )低於3.5，熔融流動比(MFR;  $I_{21}/I_2$ )低於25，該組成物可具有的環境耐應力破裂性(ESCR)大於1000小時，其中以75 mil試片(無裂縫)於100% Igepal，23°C，測量ESCR。

其他具體例中，一含乙烯 $\alpha$ 烯烴的組成物，其中該乙烯 $\alpha$ 烯烴的密度為約0.912 g/cc至約0.965 g/cc，熔融指數( $I_2$ )為約0.1至約100 dg/分鐘，分子量分布( $M_w/M_n$ )低於3.5，MFR( $I_{21}/I_2$ )低於25，該組成物可具有的依FDA法測得之己烷可萃取含量低於2%(此FDA法細節與食品接觸、反覆加熱或烹調的要求見21 C.F.R. 177.1520, 2005年4月1日修正)。

一類具體例中，共聚物具有的己烷可萃取含量為2.5%或更低，當依21 C.F.R. § 177.1520所述FDA法測試。

另一類具體例中，共聚物具有的己烷可萃取含量為2.0%或更低，當依21 C.F.R. § 177.1520所述FDA法測試。

再其他類具體例中，共聚物具有的己烷可萃取含量為



(29)

1.5%或更低，當依 21 C.F.R. § 177.1520所述 FDA 法測試。

其他具體例中，己烷可萃取物含量可低於 1.75%；其他具體例中為低於 1.5%；再其他具體例中為低於 1.4%。

其他具體例中，一含乙烯 $\alpha$ 烯烴的組成物，其中該乙烯 $\alpha$ 烯烴的密度為約 0.912 g/cc 至約 0.965 g/cc，熔融指數 ( $I_2$ ) 為約 0.1 至約 100 dg/分鐘，分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 低於 3.5，與  $MFR(I_{21}/I_2)$  低於 25，此組成物可具有改良的擠出性，相較於類似密度與熔融指數之戚格勒-納他所製得共聚物而言。例如，於 690 bar (10000 psi) 螺旋流動試驗之比較數據顯示，二茂金屬共聚物可比類似密度與熔融指數之戚格勒-納他所製得共聚物具有至少長 15% 的擠出長度與至少重 5% 的重量。

其他具體例中，包括由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸形成的乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物之組成物可具有下列性質：密度為 0.890 至 0.970 g/cc；熔融指數為 0.7 至 200 dg/分鐘；熔融指數比低於 30；ESCR 值大於 1000 小時；1% 正割模數大於 75000 psi。

其他具體例中，包括由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸形成的乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物之組成物可具有下列性質：密度為 0.930 g/cc 至 0.970 g/cc；熔融指數為 10 dg/分鐘至 200 dg/分鐘；熔融指數比為 10 至 25；螺旋流動試驗中單位重量大於 3 g 與單位長度大於 38 cm，與；零剪切黏度低於 150 Pa·s。其他

(30)

具體例中，零剪切黏度可低於 120 Pa·s。

再其他具體例中，當氣相反應器以凝結模式操作時，使用較高量的凝結劑可使某些本發明二茂金屬觸媒的活性再提高。

觸媒系統與產品分析的更明確具體例將由下述實施例來例示說明。

## 實施例

### 實例 1

於連續聚合反應器中以受承載二甲基雙(正丙基環戊二烯基)鈦觸媒製得用於旋轉成型與射出成型之三個等級的各種聚乙烯樹脂。這三個等級的目標熔融指數為 1.5 至 80 dg/分鐘，目標密度為 0.940 至 0.954 g/cc，所成樹脂具有表 1 所示性質。

表 1. 製造目標

試樣	觸媒類型	熔融指數(I <sub>2</sub> )	密度	應用目標
		Dg/分鐘	g/cc	
1	二茂金屬	1.4	0.9445	mHDPE；旋轉成型
2	二茂金屬	6.0	0.9404	mMDPE；旋轉/射出成型
3	二茂金屬	80.6	0.9536	mHDPE；射出成型
CS1	Z-N	6.7	0.9521	HDPE；射出成型
CS2	Z-N	67.7	0.9530	HDPE；射出成型

此三個等級的製造使用單一觸媒與觸媒載體，顯示此

(31)

觸媒系統適合製造各種不同密度與熔融指數等級(吹膜或鑄膜，旋轉成型，射出成型)，其中無需改變降低比或載體(此通常為製造聚乙烯，包括戚格勒-納他-所催化的製造，時所需的)。

各二茂金屬-所製得聚乙烯試樣的性質，包括所成聚合物的實際熔融指數與密度，與下述由戚格勒-納他觸媒所製得聚乙烯(比較試樣1與2(CS1與CS2))相比較，其中比較試樣具有類似密度，及/或熔融指數。表1所列各聚合物為乙烯-己烯共聚物。

試樣1-3製成顆粒狀樹脂，與200 ppm IRGANOX™ 1076及1000 ppm 硬脂酸鋅乾摻合，然後丸粒化。本文中討論的所有性質接著亦於調配好的樹脂測出。

將試樣1-3特徵化，包括分析樹脂固有性質，產品性能性質，與樹脂加工性比較。測量的樹脂固有性質包括：熔融流動性質；密度；MWD(以大小排斥層析(SEC)測量)；共單體分支分布(以CRYSTAF測量)；與黏彈特性(以震盪流變計測量)。以試片與射出成型試樣的產品性能分析包括：耐應力破裂性(ESCR)，於100% Igepal中(>55 dg/分鐘 MI 試樣)與10% Igepal中(<10 dg/分鐘 MI 試樣)(以75 mil 試片(無裂縫)於100% Igepal，23°C，測量)；拉伸性質；1%正割模數；與Izod衝擊。樹脂加工性比較包括：螺旋流動試驗；與己烷可萃取量(以FDA法測量，此FDA法細節與食品接觸、反覆加熱或烹調的要求見21 C.F.R. 177.1520, 2005年4月1日修正)。

(32)

### 熔融流動性質與加工性

共單體分支分布(組成分布)以市售 CRYSTAF 儀器 (Model 200, PolymerChar S.A.) 測量。將約 20-30 mg 的聚合物溶於 30 mL 1,2-二氯苯 (ODCB, Aldrich 99+% , 以 0.5g BHT/4L 安定) 中, 保持於 160°C 共 60 分鐘, 接著於 100°C 保持 45 分鐘平衡時間。然後以結晶速率為 0.2 K/分鐘 (0.2°C / 分鐘) 將聚合物溶液冷卻至 0°C。結晶過程中使用二波長紅外線偵測器測量聚合物濃度 (3.5  $\mu\text{m}$ , 2853  $\text{cm}^{-1}$  對稱拉伸), 分析時補償基線漂移 (3.6  $\mu\text{m}$ )。於特定溫度間隔監看溶液濃度, 得出累計的濃度曲線。此曲線對溫度的微分表示結晶聚合物於各溫度之重量分率。

試樣 2 及試樣 3 的 CRYSTAF 結果各與 CS1 及 CS2 比較, 如圖 1。此 CRYSTAF 結果顯示二茂金屬旋轉與射出成型產品與 Z-N 對照組極類似。對應峰線寬度類似, 雖然二茂金屬所製得試樣 2 與 3 的高峰結晶溫度略低於戚格勒-納他所催化的比較試樣 1 與 2 (CS1 與 CS2)。

表 2 中試樣 2 與 3 測量的固有性質與 CS1 與 CS2 比較。二茂金屬-所製得試樣當與戚格勒-納他-所製得比較試樣比較時, 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 與熔融流動比 (MFR) ( $I_{21}/I_2$ ) 較窄。

(33)

表 2. 樹脂固有性質

試樣	CS1	2	CS2	3
I <sub>2</sub> (dg/分鐘)	6.67	6.03	67.70	80.56
I <sub>21</sub> (dg/分鐘)	151.35	104.16	1604.60	1520.95
MFR(I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	22.68	17.26	23.70	18.88
I <sub>5</sub> (dg/分鐘)	18.91	15.68	195.75	209.83
MFR(I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub> )	8.00	6.64	8.20	7.25
密度(g/cc)	0.9521	0.9404	0.9530	0.9536
Mn	16,342	32,673	8,191	14,452
Mw	76,205	70,731	41,169	37,366
Mz	251,185	131,887	148,142	69,154
Mw/Mn	4.66	2.16	5.02	2.59
CRYSTAF 高峰溫度	85.6	81.8	84.3	81.8
DSC 高峰熔融溫度(°C )	132.2 , 單一峰線	127.3 , 單一峰線	130.3 , 單一峰線	129.6 , 單一峰線
零剪切黏度, $\eta_0$ (Pa-s)	1166	1190	119	85

二壓力設定下所得螺旋流動試驗數據顯示類似熔融指數樹脂之螺旋件的重量與長度改變。較大的長度與重量顯示改良之加工性(熔融物於類似溫度與壓力下的流動改良)，此材料可允許射出模較易填充，較短循環時間與總能量的節省。較低分子量(I<sub>2</sub>>55 dg/分鐘)的加工性得到改良，如表 3 所示。相較於威格勒-納他-所製得比較試樣，高熔融指數樹脂顯現改良的加工性，雖然 mPE 具有較窄的 MFR。

(34)

表 3. 高熔融指數樹脂的螺旋流動試驗數據

試樣	CS2	3
I <sub>2</sub> (dg/分鐘)	67.70	80.56
MFR	23.7	18.9
密度(g/cc)	0.953	0.954
射出壓力：690 bar(10,000 psi)		
長度(cm)	33.0	39.0
單位重量(g)	2.88	3.15
射出壓力：1035 bar，(15,000 psi)		
長度(cm)	43.0	49.0
單位重量(g)	3.40	3.67

二茂金屬所製得試樣的黏彈性以動力應力流變計測試。雖然試樣 3 比 CS2 有較佳流動性(由表 3 螺旋流動數據得知)，震盪剪切流變實驗中試樣 3 顯現與 CS2 非常類似的行為。

#### 基於試片性質的產品性能

許多射出成型產品的性能由耐衝擊性，韌性，與環境耐應力破裂性(ESCR)決定。於此研究中，將各樹脂製成兩種類型的試片，一為射出成型，另一為 ASTM 條件下之模壓成型。使用不同試樣可以比較製程參數對產品性質(例如，剪切流動影響 MD/TD 配向，冷卻與固化影響結晶性)的影響。射出成型試樣(IM)與 ASTM 模壓成型試樣(ASTM)的測試結果見表 4。除了 ESCR 試片，所有試樣的厚度為 125 mil，ESCR 試片的厚度為 75 mil。

(35)

表 4. 試片性質

製造方法	IM			ASTM		
試樣	CS1	2	1	CS1	2	1
熔融指數, I <sub>2</sub> (dg/分鐘)	6.67	6.03	1.43	6.67	6.03	1.43
密度(g/cc)	0.952	0.940	0.9445	0.952	0.940	0.9445
ESCR(小時)						
100% Igepal, 無裂縫, 23°C, 75 mil 試片	53	>1000	>1000	193	>1000	>1000

mPE 試樣 2 具有優異耐應力破裂性，即使考慮到它的密度較戚格勒-納他所製得之 CS2 為低。此特徵就燃料槽與需要對各種化學品具有良好抗性的其他類型容器而言是很有用的。試樣 1，具有較低熔融流動與介於 CS1 與試樣 2 的密度，亦具有優異耐應力破裂性。

如前所述，試樣 3 具有的加工性優於 CS2。試樣 3 亦具有類似於 CS2 的機械性質，如表 5 所示。

(36)

表 5. 高熔融指數樹脂的試片性質

製造方法	IM		ASTM	
試樣	CS2	3	CS2	3
MI(dg/分鐘)	67.7	80.6	67.7	80.6
密度(g/cc)	0.953	0.954	0.953	0.954
拉伸性質				
尖峰負載, N(lbf)	418.6 (94.1)	464.8 (104.5)	523.6 (117.7)	448.4 (100.8)
高峰應力, bar(psi)	206.8 (2,998)	230.7 (3,345)	255.4 (3,704)	241.0 (3,484)
裂斷應力, bar(psi)	206.8 (2,998)	230.7 (3,345)	253.4 (3,675)	230.4 (3,341)
裂斷應變(%)	6.1	8.8	10.3	10.3
裂斷能量, N-m(in×lbf)	0.88 (7.8)	1.54(13.6)	2.16 (19.1)	2.24 (19.8)
正割模數				
負載@1%, N(lbf)	319.8 (71.9)	321.2 (72.2)	390.1 (87.7)	371.0 (83.4)
1%正割模數, bar(psi)	6846 (99,262)	7888 (114,371)	9783 (141,859)	10273 (148,968)
負載@2%, N(lbf)	480.9 (108.1)	482.6 (108.5)	598.3 (134.5)	556.5 (125.1)
2%正割模數, bar(psi)	5158 (74,788)	5912 (85,724)	7510 (108,891)	7708 (111,763)
撓曲模數				
裂斷負載, N(lbf)	44.9 (10.1)	44.9 (10.1)	46.3 (10.4)	44.0 (9.9)
裂斷應力, bar(psi)	263.5 (3,821)	263.5 (3,821)	316.1 (4,583)	336.0 (4,872)
撓曲模數, bar(psi)	8452 (122,556)	8572 (124,299)	11086 (160,745)	12809 (185,740)
Izod 衝擊				
Izod 衝擊, 23°C , J/m(ft-lbs/in)	22.0 (0.41)	24.5 (0.46)	20.4 (0.38)	22.2 (0.42)
Izod 衝擊, -40°C , J/m(ft-lbs/in)	23.8 (0.45)	27.5 (0.52)	22.9 (0.43)	19.2 (0.36)



(37)

## FDA 法之己烷可萃取量

食品包裝的 FDA 規定要求己烷可萃取量於一般應用要低於 5.3%，而於“袋內沸騰”要低於 2.5%。由 Z-N 觸媒製成的高熔融指數之中低密度產品，通常藉由調整密度及/或改變共單體類型，典型符合第一個要求，但是其固有性質無法達到前述 2.5% 的限值。本發明二茂金屬可製成符合有關己烷可萃取量的 FDA 限制，包括最嚴苛的“袋內沸騰”限制，之各種熔融指數與密度的產品。一些具體例中，本發明二茂金屬可具有的 FDA 法己烷可萃取含量低於 2% (此 FDA 法細節與食品接觸、反覆加熱或烹調的要求見 21 C.F.R.177.1520, 2005 年 4 月 1 日修正)。其他具體例中，己烷可萃取量可低於 1.75%；其他具體例中為低於 1.5%；再其他具體例中為低於 1.4%。

總而言之，所評論的二茂金屬樹脂比相當的 Z-N 產品具有較高峰線熔點溫度與較窄的 MWD。MWD 的差異可能使低熔融指數 (~6 dg/分鐘) 樹脂的射出成型擠製受阻。低熔融指數二茂金屬等級具有優異高耐應力破裂性 (>1000 小時)。並且，二茂金屬 LLDPE 產品的低己烷可萃取量可能開啓新的、現今許多 Z-N 產品無法達到的食品包裝市場。

至少一具體例中，本發明有利地提出有用於製造具有改良物理與化學性質及增強的加工性之聚乙烯的二茂金屬觸媒系統。此外，二茂金屬觸媒系統可允許改良的分離、產出符合聚合物可萃取量之嚴苛 FDA 標準的許多應用之聚合物。

(38)

雖然本發明業已用有限數量的具體例說明，熟習本技藝人士在得知本揭示後將可領會不背離所揭示本發明的範圍之其他具體例。因此，本發明範圍應只受限於所附申請專利範圍。

所有優先權文件於所有允許此類併入的管轄範圍內以全文併入本案作為參考。另外，所有引用文件，包括測試步驟，於所有允許此類併入的管轄範圍內且該揭示與本發明說明相符時，以其全文併入本案作為參考。

#### 【圖式簡單說明】

圖1為本發明二茂金屬所製得共聚物具體例與類似密度及/或熔融指數之戚格勒-納他所製得共聚物的結晶分析分級(CRYSTAF)結果比較。

## 十、申請專利範圍

1. 一種乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與至少一種其他 $\alpha$ 烯烴於氣相反應器中接觸而形成，此共聚物具有下列性質：

- a) 密度為 0.940 至 0.954 g/cc；
- b) 熔融指數  $I_2$  為 1.5 至 80 dg/分鐘；
- c) 熔融指數比  $MI_{21}/MI_2$  為 20 或更低；
- d) ESCR 值為 1000 小時或更大；與
- e) 1% 正割模數為 75000 psi 或更大，

其中二茂金屬為雙(正丙基環戊二烯基)鉛  $X_n$ ，X 選自  $C_{1-12}$  烷基；其中 n 為 0 或 1 至 4 的整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物具有的熔融指數比  $MI_{21}/MI_2$  為 15 至 20。

3. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 2.0 重量% 或更低。

4. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 1.5 重量% 或更低。

5. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 1.4 重量% 或更低。

6. 一種物件，由如申請專利範圍第 1 項之乙烯 $\alpha$ 烯烴共聚物旋轉成型而形成。

7.如申請專利範圍第1項之乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中以CRYSTAF分析，90%的乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物在50°C或更低的溫度區間結晶，且所具有之CRYSTAF實驗的高峰溫度為85°C或更低。

8.如申請專利範圍第1項之乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中以CRYSTAF分析，90%的乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物在30°C或更低的溫度區間結晶，且所具有之CRYSTAF實驗的高峰溫度為84°C或更低。

9.如申請專利範圍第1項之乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中以CRYSTAF分析，90%的乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物在20°C或更低的溫度區間結晶，且所具有之CRYSTAF實驗的高峰溫度為84°C或更低。

10.如申請專利範圍第1項之乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中以CRYSTAF分析，90%的乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物在20°C或更低的溫度區間結晶，且所具有之CRYSTAF實驗的高峰溫度為82°C或更低。

11.一種製造乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物之方法，包括：於氣相反應器中，反應器壓力為0.7至70 bar、反應器溫度為20至150°C，令乙炔與至少一種其他 $\alpha$ 烯烴與二茂金屬觸媒接觸而使乙炔與 $\alpha$ 烯烴聚合形成乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物，其中乙炔 $\alpha$ 烯烴共聚物符合下列條件：

- a)密度為0.940 g/cc至0.954 g/cc；
- b)熔融指數 $I_2$ 為1.5 dg/分鐘至80 dg/分鐘；
- c)熔融指數比 $MI_{21}/MI_2$ 為20或更低；

d)ESCR 值為 1000 小時或更大；與

e)1%正割模數為 75000 psi 或更大，

其中二茂金屬為雙(正丙基環戊二烯基)鈰  $X_n$ ，X 選自  $C_{1-12}$  烷基；其中 n 為 0 或 1 至 4 的整數。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的熔融指數比  $MI_{21}/MI_2$  為 15 至 20。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 2.0 重量%或更低。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中至少一種受承載二茂金屬觸媒用矽石承載。

15.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中至少一種受承載二茂金屬觸媒與至少一種活化劑接觸。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中活化劑為鋁氧烷。

17.一種乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，由至少一種受承載二茂金屬觸媒，乙烯，與  $\alpha$  烯烴於氣相反應器中接觸而形成，此共聚物具有下列性質：

a)密度為 0.930 g/cc 至 0.970 g/cc；

b)熔融指數  $I_2$  為 10 dg/分鐘至 200 dg/分鐘；

c)熔融指數比  $MI_{21}/MI_2$  為 10 至 20；

d)螺旋流動試驗中單位重量為 3 g 或更高，單位長度為 38 cm 或更高，與；

e)零剪切黏度為 150 Pa·s 或更低，

其中二茂金屬為雙(正丙基環戊二烯基)鈰  $X_n$ ， $X$  選自  $C_{1-12}$  烷基；其中  $n$  為 0 或 1 至 4 的整數。

18. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的熔融指數比  $MI_{21}/MI_2$  為 15 至 20。

19. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 2.0% 或更低。

20. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 1.5% 或更低。

21. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物具有的己烷可萃取含量為 1.4% 或更低。

22. 一種物件，由如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物射出成型而形成。

23. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中零剪切黏度為 120 Pa·s 或更低。

24. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中以 CRYSTAF 分析，90% 的乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物在 50°C 或更低的溫度區間結晶，且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度為 85°C 或更低。

25. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中以 CRYSTAF 分析，90% 的乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物在 30°C 或更低的溫度區間結晶，且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度為 84°C 或更低。

26. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中以 CRYSTAF 分析，90% 的乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物在 20°C 或更低

的溫度區間結晶，且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度為 84°C 或更低。

27. 如申請專利範圍第 17 項之乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中以 CRYSTAF 分析，90% 的乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物在 20°C 或更低的溫度區間結晶，且所具有之 CRYSTAF 實驗的高峰溫度為 82°C 或更低。

28. 一種製造乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物之方法，包括：於氣相反應器中，反應器壓力為 0.7 至 70 bar、反應器溫度為 20 至 150°C，令乙烯與至少一種其他  $\alpha$  烯烴與二茂金屬觸媒接觸使乙烯與  $\alpha$  烯烴聚合形成乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物，其中乙烯  $\alpha$  烯烴共聚物符合下列條件：

a) 密度為 0.930 g/cc 至 0.970 g/cc；

b) 熔融指數  $I_2$  為 10 dg/分鐘至 200 dg/分鐘；

c) 熔融指數比  $MI_{2.1}/M_2$  為 10 至 20；

d) 螺旋流動試驗中單位重量為 3 g 或更高，單位長度為 38 cm 或更高，與；

e) 零剪切黏度為 150 Pa·s 或更低，

其中二茂金屬為雙(正丙基環戊二烯基)鈰  $X_n$ ，X 選自  $C_{1-12}$  烷基；其中 n 為 0 或 1 至 4 的整數。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中二茂金屬觸媒與至少一種載體材料接觸。

30. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中二茂金屬觸媒與至少一種活化劑接觸。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中活化劑為鋁  
氧烷。



圖 1

