

公告本

申請日期	88.6.17
案 號	88110371
類 別	C12-2107 4/60-1/25 C012-1/25

A4
C4 460485

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙 烯 · α - 烯 烴 共 聚 物 ， 其 組 成 物 及 其 薄 膜 及 彼 等 之 用 途
	英 文	ETHYLENE · α -OLEFIN COPOLYMER, AND COMBINATIONS, FILMS AND USE THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1. 江 頭 俊 昭 7. 淺 田 文 男 2. 樋 口 禮 司 8. 三 輪 伸 二 3. 坂 本 和 幸 9. 平 城 賢 一 4. 三 好 公 彌 10. 池 田 雅 昭 5. 若 山 昌 弘 11. 清 水 良 美 6. 山 口 辰 夫
	國 籍	1-11 皆 屬 日 本
	住、居所	1. 神 奈 川 縣 川 崎 市 川 崎 區 夜 光 二 丁 目 3 番 2 號 日 本 ポ リ オ レ フ ィ ン 株 式 會 社 研 究 開 發 セ ン タ ー 內 2-11 同 上 所
三、申請人	姓 名 (名稱)	日 本 聚 烯 烴 股 份 有 限 公 司 (日 本 ポ リ オ レ フ ィ ン 株 式 會 社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	東 京 都 港 區 虎 ノ 門 一 丁 目 26 番 5 號
	代 表 人 姓 名	花 倉 康 治

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

460485

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

- ① 1998年 6月19日 特願平10-173594號
- ② 1998年 7月13日 特願平10-197879號
- ③ 1998年 7月13日 特願平10-197880號
- ④ 1998年 8月10日 特願平10-226229號
- ⑤ 1998年 8月10日 特願平10-226231號

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術範疇

本發明係關於具有優良諸物性和加工性：乙炔· α -烯烴共聚物，其組成物及其薄膜、改質樹脂材料、使用乙炔· α -烯烴共聚物之製品、用途。尤指提供利用T形模具成型、吹氣膜成型等製成之各種包裝用薄膜，積層體用原版等薄膜成型體，中空成型所製成各種容器等中空成型體、射出成型製成之各種容器、蓋、容器等射出成型體、或電線、電纜、鋼管等被覆所適用之乙炔· α -烯烴共聚物，其組成物及其薄膜、改質樹脂材料。本案係根據日本專利申請案特願平10-173594、10-197879、10-197880、10-226229、10-226231號，上述申請案之內容於此列入參考。

背景技術

習知密度0.89~0.94克/立方公分之直鏈低密度聚乙炔(LLDPE)，係以齊格勒型觸媒製得之乙炔· α -烯烴共聚物。此習知LLDPE與利用高壓自由基聚合法所得低密度聚乙炔(HpLDPE)相較，強度和韌性俱優，可用於薄膜、片材、中空成型體、射出成型體等各種用途。

可是，習知LLDPE的問題是成型加工性劣。因此，在包裝材料等薄膜範疇中，例如美國專利4,243,619號(UCC)所示，係進行成型機的模具間隙寬度之改良，或混拌上述HpLDPE等改良。

最近要求因高速充填而加快成型周期、更減輕成型品，提高或加強LLDPE的密封強度(低溫熱封性)。

五、發明說明 (2)

近來開發出改良低溫熱封性或強度等之乙烯· α -烯烴共聚物。此乙烯· α -烯烴共聚物係由金屬茂系觸媒製得，分子量分佈和組成分佈極狹，具有高強度。此乙烯· α -烯烴共聚物，可參見例如特開昭60-35009號公報 (WPI:85-001577, USP4,540,753/Exxon)、特表平3-502710號公報 (WPI:90-132257, USP5,382,630/Exxon)、特表平7-500131號公報 (WPI:93-134412, USP 5,250,612/Dow)、特表平7-500662號公報 (WPI:93-152427, USP5,272,236, W0930822/Dow)、特開平8-311260號公報 (WPI:96-507707, USP5,792,427/UCC)、特開平9-255724號公報 (WPI:96-435560, EP735060/UCC)、特表平8-505174號公報 (USP:5,420,220/Mobil)、特表平9-511003號公報 (WPI:95-351300, EP751967, W095/26372/Mobil) 等。

可是，由金屬茂系觸媒製得之習知乙烯· α -烯烴共聚物 (mLLDPE) 仍有若干缺點。有例如組成分佈和分子量分佈極狹，黏度和強度相對於溫度之變化快速，成型加工時的溫度或壓出條件等適應範圍狹，成型加工性劣等問題。此 mLLDPE 即使加工成為成型品，耐熱性仍劣，且呈現適當熱封性強度之溫度範圍狹，熱封特性劣，為其缺點。

特表平6-509528號公報 (W093/03093/Exxon) 因使用組成分佈寬度指數 (CDBI) 50 以上之狹組成分佈的聚合物，顯示熱封開始溫度在 93℃ 以下之熱封性製品。然而，

五、發明說明(2)

此等熱封性製品是為改良低溫熱封性，但耐熱性、熱封強度仍弱，為其缺點。

由金屬茂系觸媒所得 mLLDPE 和 HpLDPE 混拌之組成物，或其製成之薄膜，載於特表平 9-511273 號公報 (W095/27005/Mobil)、特開平 6-65442 號公報 (WPI:93-407455, USP5,594,971/三井化學)、特開平 6-65443 號公報 (WPI:93-407455, USP5,674,945/三井化學)、特開平 6-136194 號公報 (WPI:94-197254/三井化學)、特開平 6-136196 號公報 (WPI:94-197255/三井化學)、特開平 9-183816 號公報 (EP781789A2, WPI:97-334856/三井化學)、特開平 9-59440 號公報 (WPI:97-248282/東受)、特開平 8-502532 號公報 (WPI:94-151264, USP5,562,958/Dow) 等，可是，此等組成物和薄膜由於成型加工性優，分子量分佈、組成分佈狹，以致有呈現熱封強度的溫度範圍狹等缺點。

為改進上述問題，由本申請人合資夥伴之日本石油化學公司提出特開平 8-32533 號公報 (WPI:96-435559, USP5,874,513/日本石油化學)，申請一種乙烯· α -烯烴共聚物。但此乙烯· α -烯烴共聚物之低溫熱封性、熱黏性等優，但耐熱性和成型加工性等不足。

一般而言，聚乙烯系樹脂之耐熱性可藉提高密度，增加高熔點成份而改進。可是，同時由於低熔點成份減少，會提高熱封開始溫度，降低透明性，又因彈性係數上升，不免會降低柔軟性，均為其缺點。

五、發明說明(4)

為解決此問題，特表平8-501812號公報(WPI:94-118420, USP5,376,439/Exxon)、特表平9-505094號公報(WPI:95-194055, USP5,530,065/Exxon)提議，將習知齊格勒型觸媒所製成耐熱性優良的聚乙烯系樹脂，與習知金屬茂系觸媒所製成，熱封開始溫度低，機械性強度優之聚乙烯系樹脂，加以混合之方法。

可是，由齊格勒型觸媒製成的聚乙烯系樹脂，仍有熱封開始溫度高，且機械性強度劣之缺點。另一方面，由金屬茂系觸媒製成之聚乙烯樹脂，其缺點為耐熱性和成型加工性劣。因此，單純將二者混合，與習知金屬茂系觸媒所製成聚乙烯系樹脂相較，因分子量分佈加寬，機械性強度劣化，而與齊格勒型觸媒所製成聚乙烯系樹脂相較，耐熱性和成型加工性差。

另一方面，在密度薄膜範疇中，亟需有透明性、衝擊強度、低溫密封性、密封強度等優良，且抗結塊性優之薄膜。此薄膜因阻氣性高，與韌性強的材料積層時，適用做醃漬物、奶品、蒸煮食品、冷凍食品等之各種包裝材料，醫藥用藥劑、輸液容器、各種液體輸送用包裝材料，瓶、容器等。在此範疇所用密度薄膜，有利用金屬茂系觸媒所得mLLDPE製成者。此等密封薄膜可參見特開平8-157611號公報(WPI:96-339289/積水)、特開平9-137132號公報(WPI:97-337244/積水)、特開平9-59442號公報(WPI:96-435559/日本石油化學)等。即使在此範疇中，仍亟需加快成型周期或耐熱性等。本

五、發明說明 (5)

發明相當於特開平 9-59442 號公報所載發明之改良。

另外，在基材積層樹脂之壓出積層成型、乾式積層成型等範疇中，亟需更高生產性、黏著強度、耐熱性。由金屬茂系觸媒所得 mLLDPE 製成之壓出積層用組成物，有多層膜等，參見特開平 7-26079 號公報 (WPI:95-102014/三菱化學)、特開平 7-26080 號公報 (WPI:95-102015/三菱化學)、特開平 9-57916 號公報 (WPI:97-208082/三菱化學) 等。

另外，積層成型製成的成型體用途之一為剝離體。此剝離體可用做黏著片材、接著材料、黏膠基材、工程紙等。此等剝離體詳見特開平 10-80972 號公報 (WPI:98-254960/日本石油化學)。此剝離體亦亟需更高生產性、黏著強度、耐熱性。本發明相當於特開平 10-80972 號公報所載發明之改良。

另，壓出積層成型製成的成型體之其他用途，有與紙之積層體，以及用此製成之紙容器。使用金屬茂系觸媒製成的 mLLDPE 之紙容器，有如特開平 9-29868 號公報

(WPI:97-160443/大日本印刷)、特開平 9-169068 號公報 (WPI:97-388884/大日本印刷)、特開平 9-187900 號公報 (WPI:97-419926/大日本印刷)、特開平 9-142455 號公報 (WPI:97-346826/凸版印刷)、特開平 9-193323 號公報 (WPI:97-430480/凸版印刷) 等。此等積層體和紙容器，亦亟需更高的生產性、黏著強度、耐熱性。

又，滅菌用容器可用 LLDPE 製醫療用容器，參見特公

五、發明說明(6)

昭5-59831號公報(WO86/024044/巴庫斯達)、特開平6-14952號公報(WPI:87-298701/磯野)。另外使用金屬茂系觸媒製得mLLDPE之醫療用容器,載於特開平9-99035號公報(WPI:97-275661/納魯摩)、特開平9-155996號公報(WPI:97-368349/東受)等。在滅菌用容器範疇中,在所用薄膜或容器等高壓蒸煮滅菌處理時,必須不致發出變形或熱封部之剝離。因此,滅菌用容器需至少有110℃以上的耐熱性。

電線、電纜所用電氣絕緣材料,可用金屬茂系觸媒所得mLLDPE,參見特開平8-111121號公報(WPI:96-265520/日立電線)、特開平8-111125號公報(WPI:96-266524/日立電線)、特開平8-222026號公報(WPI:96-448060/日立電線)、特表平6-509905號公報(USP5,246,783/Exxon)等。

然而,由此等金屬茂系觸媒所得mLLDPE,組成分佈和分子量分佈極狹,黏度和強度相對於溫度的變化極速,成型加工時的溫度或壓出條件等之適應範圍狹,成型加工性惡化。

此等改良方法,有在mLLDPE混拌不同分子量的成份,或利用多段聚合mLLDPE而得等方法。然而,即使採用此等改良手段,由金屬茂系觸媒所得mLLDPE之成型性加工性難稱有必要之充分水準。其他方法有將使用金屬茂系觸媒製成之乙烯系聚合物,與使用分子量不同的齊格勒系觸媒或菲律普觸媒製成之乙烯系聚合物,加以混拌之

五、發明說明(7)

方法，參見例如特表平9-505094號公報。然而，此法所得電氣絕緣材料，有分散性不足，會發生熔體破裂、機械性強度降低等缺點。

本發明人等，在特開平9-17235號公報（日本石油化學）中，擬議將上述金屬茂系觸媒所得 mLLDPE 加以改良，提供電氣活化能低，適合電氣絕緣材料之電氣絕緣。然而，此電氣絕緣材之缺點是成型性加工性不足。本發明相當於特開平9-17235號公報所載發明之改良。

再者，LLDPE 高密度聚乙烯等非極性聚乙烯樹脂，基本上缺乏對其他樹脂或金屬等基材之黏著性、與其他樹脂之相容性等。為賦予對聚乙烯樹脂之黏著性，或改良聚乙烯樹脂之相容性，乃採取將飽和羧酸及其衍生物等極性基加以共聚合，或利用接枝導入聚乙烯樹脂之方法。

使用金屬茂系觸媒所得 mLLDPE 之改質 LLDPE，參見特開平6-206947號公報（WPI:94-275906/三井化學）、特開平6-207062號公報（WPI:94-275961/三井化學）、特開平6-206946號公報（WPI:94-275905/三井化學）、特開平6-207058號公報（WPI:94-275960/三井化學）、特開平9-235319號公報（WPI:97-498357/日本石油化學）等。然而，此改質 LLDPE 的缺點是，黏著強度、耐熱性不足等。本發明相當於特開平9-235319號公報（WPI:97-498357/日本石油化學）所載發明之改良。

因此，本發明第一目的，在於提供一種特定乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物，具有比齊格勒型觸媒所得

五、發明說明(8)

LLDPE 更優的機械性強度、光學特性、耐熱性等，並具有與習知金屬茂系觸媒所得乙烯· α -烯烴共聚物同等之低溫熱封性、透明性、又比此乙烯· α -烯烴共聚物更優良之耐熱性、熱封強度和成型加工性。

本發明第二目的，在於提供由上述特定乙烯· α -烯烴共聚物，其組成物所成型之成型體。

此等成型體有薄膜包含，此薄膜之積層體，利用此積層體之剝離體、容器、食品和醫療範疇所用之滅菌容器、紙容器等。

本發明第三目的，在於提供成型加工性、機械性強度、電氣絕緣性均優之電氣絕緣材料，以及使用此材料之電線、電纜。

本發明第四目的，在於提供耐熱性、熱封強度和成型加工性優良，對各種基材具有優良黏著性，且含有與各種樹脂親和性優良之極性基的樹脂材料，以及使用此材料之積層體。

發明概要

本發明人等就上述目的潛心研究結果，發現儘管分子量分佈狹小，卻具有較寬組成分佈，又抗拉強度、耐衝擊性良好，並兼具低溫熱封性和耐熱性之乙烯· α -烯烴共聚物，因此達成上述目的。

本發明乙烯· α -烯烴共聚物係由乙烯和 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴共聚而成，其特徵為，符合下述(A)~(E)要件。

(A) 密度 $0.92 \sim 0.96$ 克/立方公分，

五、發明說明 (9)

(B) 熔體流量 (MFR) 0.01~200克 / 10分,

(C) 分子量分佈 (M_w/M_n) 1.5~5.0,

(D) 由連續升溫溶出分離法 (TREF) 所得溶出溫度-溶出量曲線有一高峰, 且由此溶出溫度-溶出量曲線之積分溶出曲線求得全體 25% 溶出之溫度 T_{25} 與全體 75% 溶出之溫度 T_{75} 相差 $T_{75}-T_{25}$, 及密度 d , 符合下列式 a 和式 b 關係:

式 a

$$T_{75}-T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ 克 / 立方公分時})$$

$$T_{75}-T_{25} \geq 0 \quad (d \geq 0.950 \text{ 克 / 立方公分時})$$

式 b

$$T_{75}-T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

(E) 有熔點高峰 1 至 2 個, 其中最高熔體 T_{m1} 與密度 d , 符合下列式 c 關係:

式 c

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17$$

此乙烯· α -烯烴共聚物具有比齊格勒型觸媒所得 LLDPE 更優良的機械性強度、光學特性、耐熱性等, 而且具有與習知金屬茂系觸媒所得乙烯· α -烯烴共聚物同等之低溫熱封性、透明性, 並且比此乙烯· α -烯烴共聚物更優良的耐熱性、熱封強度和成型加工性。

另外, 本發明樹脂組成物之特徵為, 含上述乙烯· α -烯烴共聚物 1~99 重量%, 和其他聚烯烴 99~1 重量%。

此等樹脂組成物具有優良的機械性強度、光學特性、

五、發明說明⁽¹⁰⁾

耐熱性、熱封強度和成型加工性。

是故由本發明乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物所得成型體，具有優良機械性強度、光學特性、耐熱性、熱封強度，以及生產性。

又，由本發明乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物所得薄膜，具有優良機械性強度、光學特性、耐熱性、熱封強度，以及生產性。

使用本發明乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物所得積層體，剝離體、容器、滅菌容器和紙容器，具有優良的生產性、黏著強度、耐熱性。

再者，本發明乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物所得電氣絕緣材料，具有優良的成型加工性、機械性強度、電氣絕緣性。

另外，本發明含極性基之樹脂材料，其特徵為，在含乙烯· α -烯烴共聚物之樹脂材料中，每克樹脂材料含選自下述(a)~(e)之一種單體 10^{-6} ~ 10^{-3} 莫耳者。

單體：

a: 含羧酸基或酸酐基之單體

b: 含環氧基之單體

c: 含羥基之單體

d: 含氨基之單體

e: 含矽烷基之單體

此等含極性基之樹脂材料，耐熱性、熱封強度和成型加工性均優，對各種基材具有優良黏著性，且與各種樹

五、發明說明⁽¹¹⁾

脂之親和性優異。

圖式簡單說明

第1圖表示本發明乙烯共聚物 TREF 曲線一具體例；

第2圖表示體積電阻測定用電極系，(a) 為俯視圖，(b) 為側視斷面圖；

第3圖為吸水測量裝置之側視斷面圖；

第4圖為本發明電力電纜一具體例之斷面圖。

發明之最佳實施例

茲詳述本發明如下。

本發明乙烯與 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴之共聚物（以下稱乙烯共聚物）的 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴含 $C_4 \sim C_{12}$ ，以 $C_5 \sim C_{10}$ α -烯烴為佳。此 α -烯烴具體例有 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯等。

又，此等 α -烯烴含量通常合計在 30 莫耳% 以下，以 3~20 莫耳% 範圍為佳。

本發明乙烯共聚物之 (A) 密度為 0.92~0.96 克/立方公分，以 0.92~0.94 克/立方公分為佳，而以 0.925~0.935 克/立方公分範圍更好。密度在 0.92 克/立方公分以下時，剛性和耐熱性劣。密度超過 0.96 克/立方公分時，乙烯共聚物會太硬，致斷裂強度、衝擊強度等機械性強度降低。

本發明乙烯共聚物之 (B) 熔體流量（以下稱 MFR）為 0.01~200 克/10 分，以 0.05~50 克/10 分為佳，而以

五、發明說明⁽¹²⁾

0.1~30克/10分鐘更好。MFR 在0.01克/10分以下時，成型加工性不良，MFR 超過200克/10分時，機械性強度下降。

本發明乙烯共聚物之(c)分子量分佈(Mw/Mn)在1.5~5.0範圍，以2.0~4.0為佳，而以2.3~4.0更好，又以2.5~3.5範圍尤佳。Mw/Mn在1.5以下時，成型加工性劣。Mw/Mn超過5.0時，耐衝擊性不佳。

一般而言，乙烯共聚物的分子量分佈(Mw/Mn)，是利用凝膠滲透層析法(GPC)求出重量平均分子量(Mw)和數平均分子量(Mn)，由此計算Mw/Mn比。

本發明乙烯共聚物如第1圖所示，(D)由連續升溫溶出分離法(TREF)所得溶出溫度-溶出量曲線有一高峰，且由此溶出溫度-溶出量曲線之積分溶出曲線求得全體25%量溶出之溫度，即將溶出溫度-溶出量曲線積分所得面積，佔全體25%面積之溫度 T_{25} ，與全體75%溶出之溫度，即將溶出溫度-溶出量曲線積分所得面積，佔全體75%面積之溫度 T_{75} ，其相差 $T_{75}-T_{25}$ ，以及密度d，符合下列式a和式b之關係：

式a： $T_{75}-T_{25} \geq -300 \times d + 285$ ($d < 0.950$ 克/立方公分時)

$$T_{75}-T_{25} \geq 0 \text{ (} d \geq 0.950 \text{ 克/立方公分時)}$$

式b： $T_{75}-T_{25} \leq -670 \times d + 644$

$T_{75}-T_{25}$ 和密度不符合上述式a關係時，熱封強度和耐熱性劣。而不符合上述式b關係時，低溫熱封性劣。

五、發明說明⁽¹³⁾

本發明 TREF 測量方法如下。於抗氧化劑（例如丁基羥基甲苯）之鄰二氯苯 (ODCB) 加試料，加到試料濃度為 0.10 重量%，在 140℃ 加熱溶解。取此試料溶液 5 毫升，注入充填玻璃珠之管柱，以 4℃ / 小時冷卻速度冷卻到 25℃，試料即沉積在玻璃珠表面。其次，於此管柱流入一定流量的 ODCB，將管柱溫度以 50℃ / 小時的一定速度升溫，依次溶出試料。此時，於溶劑中溶出的試料濃度，以紅外線檢測機測量對亞甲非對稱伸縮振動波數 2925 公分⁻¹ 之吸收，而連續檢測。由此值可定量分析溶液中乙烯·α-烯烴共聚物之濃度，求出溶出溫度和溶出速度之關係。按照 TREF 分析，以極少量試料即可連續分析出相對於溫度變化之溶出速度變化，連分離法無法檢測的較細的高峰，亦可檢測。

另外，本發明乙烯共聚物 (E) 具有熔點高峰 1 至 2 個，且其中最高熔點 T_{ml} 和密度，必須符合下列式 c 之關係：

$$T_{ml} \geq 150 \times d - 17 \quad (\text{式 c})$$

上述熔點 T_{ml} 和密度 d 不符上述式 c 關係時，耐熱性差。

本發明乙烯·α-烯烴共聚物係對特開平 8-32533 號公報所載乙烯·α-烯烴共聚物之改良，惟聚合物構造不同，具體言之之，本發明乙烯·α-烯烴共聚物依連續升溫溶出分離法 (TREF) 所得溶出溫度-溶出量曲線有一高峰，相對地，特開平 8-32533 號公報所載乙烯·α-烯

五、發明說明⁽¹⁴⁾

烴共聚物之 TREF 高峰為複數。另外，特開平 8-32533 號公報所載乙烯· α -烯烴共聚物，不符合表示耐熱性特徵之上述 (E) 要件，耐熱性等亦較本發明乙烯· α -烯烴共聚物為劣。

又，本發明乙烯共聚物宜進一步符合下列 (F) 的要件。

(F) 熔體張力 (MT) 和熔體流量 (MFR) 符合下列式 d 關係：

$$\log MT \leq 0.572 \times \log MFR + 0.3 \quad (\text{式 d})$$

MT 和 MFR 因符合上述式 d 的關係，其薄膜成型等成型加工性良好。

本發明乙烯共聚物儘管分子量分佈狹小，但因組成分佈較廣，故抗拉強度、衝擊強度等機械強度均強，熱封強度、抗結塊性優，而且耐熱性佳。

本發明乙烯共聚物係在習知典型的金屬茂系觸媒，即具有環戊二烯基骨架之配位基和含周期表第 IV 族過渡金屬化合物至少一種之觸媒存在下所得乙烯共聚物，故分子量分佈廣。而且，本發明乙烯共聚物之低溫熱封性，較齊格勒系觸媒所得低密度乙烯· α -烯烴共聚物為優。因此，本發明乙烯共聚物與此乙烯共聚物有明顯區別。

本發明乙烯共聚物只要符合前述特定之參變數，觸媒和製法等均無特別限定。本發明乙烯共聚物以在至少具有共軛雙鍵的有機環狀化合物和周期表第 IV 族過渡金屬化合物之觸媒存在下，將乙烯和 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴共聚合而得之乙烯共聚物為佳。此等共聚物的抗拉強度、衝擊

五、發明說明⁽¹⁵⁾

強度等機械性強度大，熱封強度、抗結塊性優，且耐熱性優。

本發明乙烯共聚物尤以下列 a1~a4 化合物混合所得觸媒聚合為佳。此等乙烯共聚物使用上述觸媒即可容易製成。

a1: 通式 $Me^1 R^1_p R^1_q R^2_r (OR^3)_r X^1_{4-p-q-r}$ 所示化合物，式中 Me^1 表示鋅、鈦、鉛， R^1 和 R^3 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基， R^2 為 2,4-戊二酸酯配位基或其衍生物，苯甲醯甲烴化物配位基，苯甲醯酯酮酸酯配位基或其衍生物， X^1 為鹵素原子， p 、 q 、 r 分別為符合 $0 \leq p \leq 4$ ， $0 \leq q \leq 4$ ， $0 \leq r \leq 4$ ， $0 \leq p+q+r \leq 4$ 範圍之整數。

a2: 通式 $Me^2 R^4_m (OR^5)_n X^2_{z-m-n}$ 所示化合物，式中 Me^2 為周期表第 I~III 族之元素， R^4 和 R^5 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基， X^2 為鹵素原子或氧原子，惟 X^2 為氫原子時， Me^2 限周期表第 III 族元素， z 為 Me^2 價數， m 和 n 分別符合 $0 \leq m \leq z$ ， $0 \leq n \leq z$ 範圍之整數，且 $0 \leq m+n \leq z$ 。

a3: 具有共軛雙鍵之有機環狀化合物，

a4: 含 Al-O-Al 鍵之改質有機鋁氧化合物和 / 或硼化合物。

茲詳述如下。

上述觸媒成份 a1 之通式 $Me^1 R^1_p R^1_q (OR^3)_r X^1_{4-p-q-r}$ 所示化合物式中， Me^1 為鋅、鈦、鉛。此等過渡金屬的種類不限，可用複數，以含有共聚物耐候性優良之鋅最好。 R^1 和 R^3 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基，以 $C_1 \sim C_{12}$ 烴基為佳。

五、發明說明⁽¹⁶⁾

，而以 $C_1 \sim C_8$ 烴基更好。具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、蒹基等芳基；苄基、三苯甲基、苯乙基、苯乙烯基、二苯甲基、苯丁基、2-甲基-2-苯丙基等芳烷基等。此可有支鏈。 R^2 為 2,4-戊二酸酯配位基及其衍生物、苯甲醯甲烷化物配位基、苯甲醯酯酮酸酯配位基及其衍生物。 X^1 為氟、碘、氯、溴等鹵素原子。 p 和 q 分別為符合 $0 \leq p \leq 4$, $0 \leq q \leq 4$, $0 \leq r \leq 4$, $0 \leq p+q+r \leq 4$ 範圍之整數。

上述觸媒成份 a1 之通式所示化合物，有例如四甲基銻、四乙基銻、四苄基銻、四丙氧基銻、三丙氧基單氯銻、四乙氧基銻、四丁氧基銻、四丁氧基鈦、四丁氧基鉛等。其中尤以四丙氧基銻、四丁氧基銻等 $Zr(OR)_4$ 化合物為佳。上述亦可二種以上混合使用。另外，前述 2,4-戊二酸酯配位基及其衍生物、苯甲醯甲烷化物配位基、苯甲醯酯酮酸酯配位基及其衍生物之具體例，有四(2,4-戊二酸酯)銻、三(2,4-戊二酸酯)氯化銻、二(2,4-戊二酸酯)二氯化銻、(2,4-戊二酸酯)三氯化銻、二(2,4-戊二酸酯)二乙氯化銻、二(2,4-戊二酸酯)二正丙氯化銻、二(2,4-戊二酸酯)二正丁氯化銻、二(2,4-戊二酸酯)二苄基銻、二(2,4-戊二酸酯)二(2-甲基-2-苯丙基)銻、四(二苯甲醯甲烷化物)銻、二(二苯甲醯甲烷化物)二乙氯化銻、二(二苯甲醯甲烷化物)二正丙氯化銻、二(二苯甲醯甲烷化物)二正丁氯化銻、二(二苯甲醯酯酮酸

五、發明說明(17)

酯)二乙氧化鋅、二(苯甲醯酯酮酸酯)二正丙氧化鋅、二(苯甲醯酯酮酸酯)二正丁氧化鋅等。

上述觸媒成份 a2 之通式 $Me^z R^4 (OR^5)_n X^z_{z-m-n}$ 所示化合物的式中 Me^z ，表示周期表第 I ~ III 族元素，有鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋅、硼、鋁等。 R^4 和 R^5 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基，以 $C_1 \sim C_{12}$ 烴為佳，而以 $C_1 \sim C_8$ 烴更好。具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、蒾基等芳基；苄基、三苯甲基、苯乙基、苯乙炔基、二苯甲基、苯丁基、2-甲基-2-苯丙基等芳烴基等。凡此可有支鏈。 X^z 為氟、碘、氯、溴等鹵素原子或氧原子，然而， X^z 為氧原子時， Me^z 限於硼、鋁等為例之周期表第 III 族元素， z 為 Me^z 的價數， m 和 n 分別符合 $0 \leq m \leq z$ ， $0 \leq n \leq z$ 範圍之整數，且 $0 \leq m+n \leq z$ 。

上述觸媒成份 a2 之通式所示化合物，有例如甲基鋰、乙基鋰等有機鋰化合物；二甲基鎂、二乙基鎂、甲基氯化鎂、乙基氯化鎂等有機鎂化合物；二甲基鋅、二乙基鋅等有機鋅化合物；三甲基硼、三乙基硼等有機硼化合物；三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丁基鋁、三己基鋁、三癸基鋁、二乙基氯化鋁、乙基二氯化鋁、乙基三氯化二鋁、二乙基乙氧化鋁、二乙基氮化鋁等有機鋁化合物等衍生物。

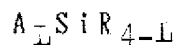
上述觸媒成份 a3 具有共軛雙鍵之有機環狀化合物，係具有環狀共軛雙鍵二個以上，較好是 2 ~ 4 個，更好是具

五、發明說明⁽¹⁸⁾

有 2~3 個之環 1 或 2 個以上，總碳 2~24，更好是 4~12 之環狀烴；該環狀烴化合物係部份以 1~6 個烴殘基（典型例為 C₁~C₁₂ 烷基或芳烷基）取代之環狀烴化合物；具有共軛雙鍵 2 個以上，較好是 2~4 個，更好是 2~3 個之環 1 個或 2 個以上，總碳 4~24，較好是 4~12 的環狀烴基之有機矽化合物；該環狀烴基部份以 1~6 個烴殘基或鹼金屬鹽（鈉或鉀鹽）取代之有機矽化合物。尤以分子中無論如何含有環戊二烯構造為宜。

上述較佳化合物有環戊二烯、蒎、甘菊環、及其烷基、芳基、芳烷基、烷氧基或芳氧基衍生物。又，此等化合物適用於經烷撐基（C₂~C₈，以 C₂~C₃ 為佳）結合（交聯）之化合物。

具有環狀烴基之有機矽化合物，如下列通式所示：



其中 A 表示以環戊二烯基、取代環戊二烯基、蒎基、取代蒎基為例之前述環狀烴基，R 為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基；苯基等芳基；苯氧基等芳氧基；苄基等芳烷基，C₁~C₂₄，更好是 C₁~C₁₂ 烴殘基，L 係 1 ≤ L ≤ 4，以 1 ≤ L ≤ 3 為佳。

上述成份 a3 之有機環狀烴化合物具體例，有環戊二烯、甲基環戊二烯、乙基環戊二烯、1,3-二甲基環戊二烯、蒎、4-甲基-1-蒎、4,7-二甲基蒎、環庚三烯、甲基環庚三烯、環辛四烯、甘菊環、蒎、甲基勿等 C₅~C₂₄

五、發明說明⁽¹⁹⁾

環多烯或被取代環多烯、單環戊二烯基矽烷、雙環戊二烯基矽烷、三環戊二烯基矽烷、單節基矽烷、雙節基矽烷、三節基矽烷等。

觸媒成份 a4 之含 Al-O-Al 鍵的改質有機鋁氧化合物，係由烷基烷化合物與水反應所得，通常稱為鋁氧烷之改質有機鋁氧化合物。此改質有機鋁氧化合物在分子中通常含 1~100 個，更好是 1~50 個 Al-O-Al 鍵。改質有機鋁氧化合物可為線型或環型。

有機鋁與水之反應，通常在惰性烴內進行。惰性烴以戊烷、己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等脂族、脂環族、芳族烴為佳。

水與有機鋁化合物之反應比(水/Al 莫耳比)通常為 0.25/1~1.2/1，以 0.5/1~1/1 為佳。

硼化合物有四(五氟苯基)硼酸三乙基鋁、三乙基鋁(五氟苯基)硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯鋁、二甲基苯鋁四(五氟苯基)硼酸酯、丁基鋁四(五氟苯基)硼酸酯、N,N-二甲基苯鋁四(五氟苯基)硼酸酯、N,N-二甲基苯鋁四(3,5-二氟苯基)硼酸酯等。

上述觸媒成份 a1~a4 可加以混合接觸而使用，惟以承載於無機載體和/或粒狀聚合物載體(a5)為宜。

該無機物載體和/或粒狀聚合物載體(a5)，有碳質物、金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳酸鹽，及其混合物，或熱塑性樹脂、熱固性樹脂等。可用做該無機載體之較佳金屬有鐵、鋁、鎳等。

五、發明說明(20)

具體例有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等，及其混合物， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 等，其中以選自 SiO_2 和 Al_2O_3 等之至少一種成份做主成份為佳。

有機化合物可選用熱塑性樹脂或熱固性樹脂。具體例有粒狀聚烯烴、聚酯、聚醯胺、聚氯乙炔、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚原冰片烯、各種天然高分子及其混合物等。

上述無機物載體和/或粒狀聚合物載體，可原狀使用，惟更好是經預處理，即將此等載體與有機鋁化合物或含 Al-O-Al 鍵之改質有機鋁化合物等接觸處理後，用做成份 a5。

本發明乙烯共聚物由於係使用上述觸媒成份中含氯等鹵素之觸媒製造，可使鹵素濃度至多 10ppm 以下，以 5ppm 以下為佳，而以實質上不含(即 2ppm 以下)更好。

由於使用此不含氯等鹵素之乙烯共聚物，故不必像以往使用酸中和劑，可提供化學安定性、衛生均優，尤其適用於食品包裝材料或醫療用等範疇之薄膜。

本發明乙烯共聚物在前述觸媒存在下，可按實質上無溶劑存在下之氣相聚合法，漿液聚合法、溶液聚合法等製造，在實質上斷氧、斷水等狀態，於丁烷、戊烷、己烷、庚烷等脂族烴，苯、甲苯、二甲苯等芳族烴，環己烷、甲基環己烷等脂環族烴等為例之惰性烴溶劑存在或

五、發明說明(21)

不存在下製造。聚合條件無特別限制，惟聚合溫度通常為 $15\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，以 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 為佳，而以 $50\sim 110^{\circ}\text{C}$ 更好，低中壓法之聚合壓力通常為常壓 $\sim 70\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，以常壓 $\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 為佳，而高壓法通常為 $1500\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 以下。低中壓法之聚合時間通常為3分鐘 ~ 10 小時，以5分鐘 ~ 5 小時為佳，而高壓法時通常為1 ~ 30 分鐘，以2 ~ 20 分鐘左右為佳。聚合法可為一段聚合法，或氫濃度、單體濃度、聚合壓力、聚合溫度、觸媒等聚合條件彼此不同的二段以上之多段聚合法等，並無特別限制。

本發明樹脂組成物包括符合上述特定條件之乙烯共聚物(以下稱(I)乙烯共聚物)99 ~ 1 重量%，和(I)乙烯共聚物以外之其他聚烯烴(以下稱(II)其他聚烯烴)1 ~ 99 重量%。本發明樹脂組成物更好是包括(I)乙烯共聚物5 ~ 99 重量%和(II)其他聚烯烴95 ~ 1 重量%，最好是包括(I)乙烯共聚物10 ~ 99 重量%和(II)其他聚烯烴99 ~ 1 重量%。

本發明中之(II)其他聚烯烴有上述(I)乙烯共聚物以外之全部聚烯烴樹脂。尤以(II a)密度 $0.86\sim 0.97$ 克/立方公分之乙烯均聚物或乙烯 $\cdot \alpha$ -烯烴共聚物，(II b)高壓自由觸媒聚合法所得乙烯系聚合物，(II c)聚丙烯系樹脂，(II d)乙烯 $\cdot \alpha$ -烯烴共聚物橡膠。

前述(II a)密度 $0.86\sim 0.97$ 克/立方公分的乙烯均聚物或乙烯 $\cdot \alpha$ -烯烴共聚物，不合上述(I)乙烯共聚物規定之特殊參變數，而是使用習知齊格勒系觸媒、菲律

五、發明說明(22)

普觸媒(以下二者合稱習知觸媒),或卡敏斯基觸媒、金屬茂系觸媒聚合所得之乙烯· α -烯烴共聚物。此等乙烯(共)聚合物,一般而言,分子量分佈或組成分佈均較(I)乙烯共聚物為廣。此等乙烯(共)聚合物包含由高、中、低壓法,及其他公知方法所得乙烯均聚物、乙烯和 $C_2 \sim C_{12}$ α -烯烴之共聚物,密度 $0.86 \sim 0.91$ 克/立方公分以下之超低密度聚乙烯(以下稱VLDPE),以及密度 $0.91 \sim 0.94$ 克/立方公分以下之線型低密度聚乙烯(以下稱LLDPE),密度 $0.94 \sim 0.97$ 克/立方公分之中高密度聚乙烯(以下稱MDPE或HDPE)。

上述習知觸媒所得高密度聚乙烯(HDPE),中密度聚乙烯(MDPE)之密度,在 $0.94 \sim 0.97$ 克/立方公分範圍。直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)密度在 $0.91 \sim 0.94$ 克/立方公分範圍,以 $0.91 \sim 0.93$ 克/立方公分範圍為佳。此等MFR為 $0.005 \sim 100$ 克/10分,以 $0.05 \sim 50$ 克/10分為佳,而以 $0.08 \sim 30$ 克/10分更好。Mw/Mn為 $2.5 \sim 13$,以 $3 \sim 8$ 範圍為佳。

上述習知觸媒所得超低密度聚乙烯(VLDPE),密度 $0.86 \sim 0.91$ 克/立方公分以下,以 $0.88 \sim 0.905$ 克/立方公分為佳, MFR為 $0.01 \sim 20$ 克/10分,而以 $0.1 \sim 10$ 克/10分範圍更好。

超低密度聚乙烯(VLDPE)係性質介於直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)和乙烯· α -烯烴共聚物橡膠(EPR、EPDM)中間之聚乙烯。VLDPE按微分掃描熱量測定法(DSC)之

五、發明說明(23)

最高峰溫度(T_m)在60℃以上，以100℃以上為佳，沸騰正己烷不溶份在10重量%以上。VLDPE係使用包括至少含鈦和/或鈳的固體觸媒成份與有機鋁化合物之觸媒聚合，合併具有直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)所示高度結晶部份，和乙烯· α -烯烴共聚物橡膠所示非結晶部份之樹脂。VLDPE平衡兼具LLDPE特徵之機械性強度、耐熱性等，以及乙烯· α -烯烴共聚物橡膠特徵之橡膠狀彈性、耐低溫衝擊性等為佳。

上述 α -烯烴具體例有丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等，其中以1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯為佳，而以1-丁烯和1-己烯最好。乙烯共聚物中 α -烯烴含量在40莫耳%以下為佳。

上述(II b)高壓自由基聚合法所得乙烯系聚合物，有高壓自由基聚合法所得密度0.91~0.94克/立方公分乙烯均聚物，乙烯·乙烯酯共聚物，乙烯· α, β -不飽和羧酸酯共聚物，乙烯和或不飽和二羧酸或其酐之共聚物，乙烯和 α, β -不飽和羧酸酯及不飽和二羧酸或其酐之共聚物等。

上述高壓自由基聚合法所得密度0.91~0.94克/立方公分之乙烯均聚物，係已知高壓自由基聚合法所得低密度聚乙烯。此低密度聚乙烯(LDPR)的MFR為0.85~100克/10分，而以0.1~50克/10分範圍為佳。薄膜成型時，若MFR在0.05~20克/10分範圍，熔體張力會在適當範圍，增進成型加工性。又，密度為0.91~0.94克/

五、發明說明⁽²⁴⁾

立方公分，以0.912~0.935克/立方公分範圍更好。在此範圍時，熔體張力適當，可增進成型加工性。熔體張力為1.5~25克，以3~20克為佳，而以3~15克更好。分子量分佈 M_w/M_n 為3.0~12，以4.0~8.0為佳。熔體張力為樹脂之彈性項目，只要在上述範圍，成型加工性即優良。

上述乙烯·乙烯酯共聚物係以高壓自由基聚合法所製成，以乙烯為主成份，乙烯與丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯等乙烯酯單體及其他不飽和單體之共聚物。其中以乙烯·乙酸乙烯酯共聚物最好。即以乙烯50~99.5重量%，乙酸乙烯酯0.5~50重量%，及其他不飽和單體0~25重量%組成的共聚物為佳。

前述其他不飽和單體係選自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等 $C_2 \sim C_{10}$ 烯烴類、 $C_2 \sim C_3$ 烷羧酸之乙烯酯類，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯類，(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸和馬來酐等乙烯系不飽和羧酸或其酐類之至少一種。

上述乙烯· α, β -不飽和羧酸酯共聚物，乙烯和不飽和二羧酸及其酐之共聚物，以及乙烯和 α, β -不飽和羧酸酯及不飽和二羧酸或其酐之共聚物，有高壓自由基聚合法所製成乙烯·(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、乙烯·

五、發明說明(25)

(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、乙烯·(甲基)丙烯酸甲酯·馬來酐共聚物，乙烯·(甲基)丙烯酸乙酯·馬來酐共聚物，乙烯·馬來酐共聚物等。即以乙烯50~99.5重量%、(甲基)丙烯酸乙酯0.5~50重量%、和不飽和二羧酸及其酐0~25重量%構成之共聚物為佳。

上述其他不飽和二羧酸及其酐，有馬來酸、富馬酸、馬來酐等。在無損黏著性之範圍，亦可與其他單體共聚合。

此等MFR一般為0.01~100克/10分，以0.1~70克/10分為佳，而以1~50克/10分範圍更好。MFR在0.01克/10分以下時，成型加工性不良，超過100克/10分時，強度不足。

前述(IIc)聚丙烯系樹脂有聚丙烯均聚物、丙烯與 α -烯烴之無規共聚物、嵌段共聚物等。

前述(II d)乙烯· α -烯烴共聚物橡膠，有以乙烯和丙烯為主成份之無規共聚物(EPM)，於此加二烯單體(二環戊二烯、乙叉原冰片烯等)第三成份做為主成份之無規共聚物(EPDM)。

於本發明樹脂組成物混配之(II)其他聚烯烴種類，分別視所需特性、用途而異。例如要求高耐熱性時，選用HDPE、LLDPE。要求透明性時，則以使用低密度聚乙烯或聚丙烯為佳。

本發明(I)乙烯共聚物及其組成物，在無損其特性範圍內，可添加飽和或不飽和脂肪醯胺、飽和或不飽和高

五、發明說明(26)

級脂肪酸金屬鹽等滑劑；氧化矽、碳酸鈣、滑粉、沸石、碳酸鎂、烷撐雙飽和或不飽和高級脂肪醯胺等抗結塊劑。然而，本發明(I)乙烯共聚物因抗結塊性太好，即不必添加此等滑劑、抗結塊劑。又，不添加飽和或不飽和高級脂肪酸金屬鹽為滑劑，即不必添加中和劑。尤其在食品、醫藥品用途方面，基於衛生問題，以不添加此等滑劑、抗結塊劑、中和劑為佳。

又，本發明(I)乙烯共聚物及其組成物，在無損其特性範圍內，可添加酚系抗氧化劑和/或磷酸抗氧化劑。然而，本發明(I)乙烯共聚物由於成型時溫度可較習知為低，故不一定須加此抗氧化劑。尤其在食品、醫藥品和電子組件等用途方面，就衛生上及雜質問題而言，以不加抗氧化劑為佳。

再者，本發明(I)乙烯共聚物在無損本發明目的之範圍，可混合其他熱塑性樹脂。另外，本發明(I)乙烯共聚物可視需要添加抗靜電劑、耐候劑、紫外線吸收劑、防霧劑、有機或無機系顏料、分散劑、成核劑、難燃劑、發泡劑、交聯劑等已知添加劑。

本發明成型體係由本發明(I)乙烯共聚物或其組成物所製成之成型體。本發明成型體較佳型態為薄膜。本發明薄膜可由通常風冷式吹氣成型、風冷式二段冷卻吹塑成型、T 模具薄膜成型、水冷式吹氣成型等加工而得。

本發明薄膜厚一般為了處理容易，為10~200微米，以30~100微米為佳。

五、發明說明(27)

本發明薄膜成型法之一例，是利用吹氣成型而得吹氣薄膜之成型法。

吹塑成型一般是在 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 溫度，利用壓出機壓出通過圓形模具，與風冷式空氣環吹出的空氣接觸而驟冷，凝固並以夾輾抽拉後，捲取在框架上。另外，不用抗氧化劑、安定劑等添加劑時，宜在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍低溫成型。本發明(I)乙烯共聚物及其組成物的特徵之一，即可在如此低溫成型。

薄膜的抽拉速度為 $20\sim 120$ 米/分，吹脹比為 $1.5\sim 4.0$ ，以 $1.7\sim 3.0$ 範圍為佳。

吹脹比在 1.5 以下時，無法展現優良的強度，以及縱、橫強度的平衡。另一方面，吹脹比超過 4.0 時，成型中的氣泡振動大，失去成型安定性。

吹氣成型時的凍結線高度為 100 毫米 ~ 700 毫米，以 300 毫米 ~ 600 毫米範圍為佳。凍結線高度在 100 毫米以下時，必須有強風量的冷卻空氣，成型時氣泡振動大，失去成型安定性。凍結線高度超過 700 毫米時，由於是以弱風量的冷卻空氣把氣泡徐冷，有無法呈現強度之虞。

再者，低溫成型時，以 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $140\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，更好是 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍成型為宜。成型溫度在 120°C 以下時，會發生熔體破裂或顫動(壓出變動)。成型溫度超過 180°C 時，若不用抗氧化劑、熱安定劑等添加劑，會發生凝膠、魚眼、成為氧化劣化之主因。

本發明薄膜具有耐衝擊性、撕裂強度、透明性、低溫

五、發明說明(28)

熱封性、熱黏性、耐熱性等，故適用做標準袋、砂糖袋、油物包裝袋、飲料包裝袋等各種包裝用膜，或農業用材料、箱用內袋等。

本發明薄膜可與其他基材積層，做為密封膜，用做各種包裝材料、容器等。此等積層體可利用壓出積層法、乾式積層法、夾心積層法、共壓出T型模具法、共壓出吹氣法等，積層於基材。具體詳述於特開平9-59442號公報，本發明即據此進行。

本發明所用基材有聚丙烷、聚醯胺、聚酯、乙烯·乙酸乙烷酯共聚物鹼化物，聚偏二氯乙烯等樹脂薄膜或薄片（包含此等延伸物、印刷物、金屬等蒸著物等二次加工薄膜、薄片），鋁、鐵、銅，以及以此為主成份之合金等金屬箔或金屬板，賽珞玢、紙、織布、不織布等。

一般包裝材料所用基材具體例，有賽珞玢、延伸尼龍、無延伸尼龍、特殊尼龍(MXD 6等)、K-尼龍(塗佈聚偏二氯乙烯)等尼龍基材，延伸PET、無延伸PET、K-PET等PET(聚對苯二甲酸乙二酯)系基材，延伸PP(OPP)、無延伸PP(OPP)、K-PP、共壓出薄膜PP等聚丙烷系基材、延伸HDPE薄膜、聚苯乙烷系薄膜等合成樹脂薄膜類，鋁蒸著PET、鋁蒸著PP、紙材、LDPE積層塗佈紙材等。凡此亦可加以印刷。

必要時還可實施電暈放電處理、火焰處理、電漿處理、紫外線處理、錨固式塗佈處理、臭氧處理等各種預處理。

五、發明說明(29)

上述積層體中，以具有本發明(I)乙烯共聚物及其組成物構成層，以及阻氣層和/或(II)其他聚烯烴構成層之積層體為佳。

具體例有 SLLDPE/紙、SLLDPE+LDPE/紙/SLLDPE+LDPE、SLLDPE+LDPE/OPP、SLLDPE+LDPE/OPP/SLLDPE+LDP、SLLDPE/PA、SLLDPE/PA/SLLDPE、SLLDPE/PES、SLLDPE/PES/SLLDPE、SLLDPE/EVOH、SLLDPE/EVOH/SLLDPE、SLLDPE/不織布、SLLDPE/Al箔、SLLDPE+HDPE/紙/SLLDPE等。

其中 SLLDPE 為本發明(I)乙烯共聚物，LDPE 為高壓自由基聚合法低密度聚乙烯，OPP 為雙軸延伸聚丙烯、PA 為聚醯胺、EVOH 為乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物，PES 為聚酯，Al 箔為鋁箔。

本發明成型體之一具體例為剝離體。本發明剝離體(離型紙)具有上述基材與本發明(I)乙烯共聚物及其組成物構成層之剝離劑層。本發明剝離體可用做黏著片、接著片、黏膠基材、工程紙等。

離型紙是在紙等基材設置剝離劑層，為提高該剝離劑之塗佈性、剝離性能，可在基材與剝離劑層間，介置以填縫層。

此等填縫層可單獨使用通常價廉而利用高壓自由基聚合法所得低密度聚乙烯，或使用齊格勒系觸媒所得乙烯均聚物之高密度聚乙烯，以及乙烯和其他 α -烯烴共聚物之直鏈狀低密度聚乙烯，混合於高壓自由基聚合法所

五、發明說明(30)

得低密度聚乙烯者。

尤其是迄今在該剝離體之製造步驟中，為降低成本，乃企圖縮短剝離劑層之形成步驟。剝離劑層之形成步驟，一般包含剝離劑之塗佈步驟和乾燥步驟。為縮短時間，必須在更短時間內進行乾燥步驟。於此，宜提高乾燥溫度。然而，提高乾燥溫度時，利用高壓自由基聚合法所得用做填縫層之低密度聚乙烯般低熔點物質，會有在乾燥步驟時熔解，發生許多針孔等問題。

為解決此問題，採取在高壓自由基聚合法所得低密度聚乙烯、混拌較高熔點的直鏈低密度聚乙烯或高密度聚乙烯之方法。然而，即使在此等混拌物中，乾燥溫度於熔點以上時仍會熔解，耐熱性不夠充分，有發生針孔之虞，更無法降低成本。因此，本發明人等在特開平10-80972號公報(WPO 98/254960/日本石油化學)擬議改良此問題之剝離體。本發明相當於此特開平10-80972號公報所載發明之改良。

本發明剝離體可依照特開平10-80972號公報揭示之技術成型。然而，以耐熱性更高的本發明(I)乙烯共聚物構成填縫層之剝離體，由於耐熱性高、光澤度佳(表面層光滑之故)，低紙之接觸度高(對紙滲透佳)，故耐熱性、耐針孔性、耐熱光澤等均優，且耐久性較通常為高(使用次數多)。使用此等剝離體之優點是，可得表面良好之合成皮革等製品。

本發明剝離體之基材，可視用途適當選擇，不加限制

五、發明說明⁽³¹⁾

，可適用於紙、織布、不織布等。紙有上等紙、牛皮紙、玻璃紙、無機纖維混抄紙、合成樹脂混抄紙等。

本發明成型體之其他具體例，有本發明(I)乙炔共聚物及其組成物利用直接射出成型、吹氣成型等成型所得容器、壓出成型等成型所得薄膜，以片材為袋體之容器，袋，將前述積層體適當組合的多層體所構成容器。多層體所構成的容器由於以本發明(I)乙炔共聚物及其組成物或其薄膜為內層，故低溫熱封性和耐熱性均優。且本發明(I)乙炔共聚物及其組成物，與習知LLDPE相較，因不含鹵素，無低分子量成份，成型加工性優，故不混配添加劑，即可成型。因此，使用本發明(I)乙炔共聚物及其組成物之容器，並無移入內容物之成份，在上述要求衛生性等範疇有益。

此等容器的較佳用途之一為滅菌容器。滅菌容器可用於高壓蒸煮滅菌處理，具體例包含高壓蒸煮食品容器，高壓蒸煮食品包，裝血液，藥液等之醫藥容器，輸液包等。本發明高壓蒸煮容器如上述，由本發明(I)乙炔共聚物及其組成物直接射出成型、吹氣成型等製成。

又，本發明高壓蒸煮容器亦可將具有利用壓出成型等所得薄膜、薄片之前述積層體，經適當組成形成多層體。尤其以輸液包而言，由於至少為三層之多層構造，內外層密度0.93克/立方公分以上，中間層密度0.92克/立方公分以下，故可得耐熱性、透明性、柔軟性、摔落強度等優良袋。

五、發明說明(32)

本發明(I)乙炔共聚物不含鹵素，且成型加工性良好，可形成無添加劑之容器。因此，使用本發明乙炔共聚物為內層，即可提供微粒非常少，且安全性優良之輸液包。

其他適當用途有紙容器。該紙容器已公知，一般是由紙和高壓自由基聚合法所得低密度聚乙烯(HpLDPE)之積層體所形成。然而，仍需改良以增進耐熱性、低限度等。另一方面，本發明乙炔共聚物或於該乙炔共聚物混配HpLDPE之組成物，由於不含鹵素，成型加工性優，不混配添加劑即可成型，故可應用於要求衛生性等食品之範疇之紙容器。

本發明紙容器係由紙和本發明(I)乙炔共聚物及其組成物構成之層至少二層形成的積層體所成型，由於該紙容器的耐熱性和上述剝離體同樣高，光澤度佳(表面層光滑之故)，對紙的接觸度高(對紙滲透佳)，故耐熱性、耐針孔性等優，耐久性較通常為高。此等紙容器可用做習知牛奶等奶品、果汁、飲料、水、醬油、酒容器等。本發明容器因具有耐熱性，其優點為可經加熱殺菌處理，熱液可原狀充填等。

本發明成型體之其他具體例，係使用本發明(I)乙炔共聚物及其組成物，成型加工性優，且機械性強度不降低，而電氣絕緣性優之電氣絕緣材料，以及用此之電線-電纜。

本發明電氣絕緣材料所用乙炔共聚物，尚需滿足下列

五、發明說明(33)

(G) 的要件。

(G) 電氣活化能在 0.4eV 以下

本發明電氣絕緣體所用(I)乙炔共聚物的電氣活化能，在 0.3eV 以下為佳，而以 0.25eV 以下更好。電氣活化能超過 0.4V 時，離子或電子等帶電載體量之移動性，會隨溫度上升而大增，熱和化學安定性降低。

此值和習知聚乙炔材料相較非常小，故本發明(I)乙炔共聚物所含帶電載體量及其移動性，不易受到溫度影響，可視為具有特殊的構造。

於此，活化能係以表示輸送現象過程中速度常數的溫度變化之阿雷尼厄斯式(Arrhenius equation)所含常數為 1 時，相當於從原系經過渡狀態移至生成系的過程中，過渡狀態能與原系狀態能之相差值。尤其是電氣活化能，係使用表示電流對溫度相關係的阿雷尼厄斯式。電氣活化能愈小，表示電流對溫度之相關係愈小。

本發明電氣活化能(U)，可由下式(阿雷尼厄斯)求出

$$I \propto \exp(-U/kT)$$

其中 I 為電流，k 為布茲曼常數，T 為絕對溫度。

上式中可代入室溫(20℃)和 90℃ 之電流值而求出。

本發明電氣絕緣材料中的(I)乙炔共聚物，只要符合前述特定參變數，則觸媒，製法等均無限制。本發明電氣絕緣材料中的(I)乙炔共聚物，以在含有至少具有共軛雙鍵的有機環狀化合物和周期表第 IV 族過渡金屬化合物之觸媒存在下，由乙炔和 C₄ ~ C₁₂ α-烯烴共聚合所

五、發明說明⁽³⁴⁾

得共聚物為宜。使用此等觸媒時，可使(I)乙炔共聚物的電氣活化能在 0.4eV 以下。

本發明電氣絕緣材料中(I)乙炔共聚物，宜由選擇自前述a1~a4化合物中不含鹵素者，加以混合而得觸媒所製成乙炔共聚物。此等乙炔共聚物不需添加鹵素補充劑，不會使電氣特性惡化。另外使用該a1~a4之化合物混合所得觸媒時，可得(G)符合電氣活化能在 0.4eV 以下要件之乙炔共聚物。

本發明電氣絕緣材料中之(I)乙炔共聚物，由於使用上述觸媒成份中不含氮等鹵素之觸媒製造，可得鹵素濃度至多 10ppm 以下，更好是 5ppm 以下，最好是實質上不含(即 2ppm 以下)。另外，由於成型加工性優，可低溫成型，對介質損失正切無不良影響，不必添加安定劑等。

由使用不含氮等鹵素，且無添加劑之乙炔共聚物，故電氣絕緣材料之電氣性能可飛躍性提升。

本發明電氣絕緣材料，係由具有上述(I)乙炔共聚物，或(I)乙炔共聚物與(II)其他聚烯烴之樹脂組成物所形成

即，本發明電氣絕緣材料以樹脂組成物而言，包括(I)乙炔共聚物 $99\sim 1$ 重量%，和(II)其他聚烯烴 $1\sim 99$ 重量%。尤其是使用(II b)低密度聚乙炔時，具有(I)乙炔共聚物 $1\sim 40$ 重量%和(II b)低密度聚乙炔 $60\sim 99$ 重量%之電氣絕緣材料，可維持不含鹵素，故電氣絕緣性良好。

五、發明說明 (35)

另外，(II b) 乙烯· 乙烯酯共聚物，或 乙烯和 α, β - 不飽和羧酸及其衍生物之共聚物，可進一步提高耐吸水性，最好用於特別要求此特性之情況。

所混配的(II)其他聚烯烴種類，分別視所要求特性而異。具體而言，重視成型加工性時，使用高壓自由基聚合法所得 乙烯(共)聚合物，而重視電纜製造時的處理性或經濟性、耐熱性等時，則用低、中、高壓下所得線狀低密度聚乙烯，中、高密度聚乙烯等。

本發明電氣絕緣材料，可原狀使用本發明樹脂組成物，並無差別。然而，為進一步提高耐熱性和機械強度，本發明樹脂組成物宜經交聯使用。交聯方法雖無特別限制，但使用利用有機過氧化物等自由基發生劑交聯，電子射線交聯，矽烷交聯等方法。其中以利用有機過氧化物等自由基發生劑之方法較佳，因經濟上較低廉。

自由基發生劑有例如 苯甲醯過氧化物、月桂醯過氧化物、二枯基過氧化物、特丁基過氧化物、 α, α -雙(特丁基過氧異丙基)苯、二特丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己炔、偶氮雙異丁腈等過氧化物，2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二(對甲基苯基)丁烷、2,3-二乙基-2,3-二(溴基苯基)丁烷等。

上述交聯中，此等自由基發生劑內可用二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷、2,5-二甲

五、發明說明⁽³⁶⁾

基-2,5-二(特丁基過氧)己炔等。而相對於電氣絕緣材料合計100重量份，自由基發生劑可用0.01~5重量份，以0.1~3重量份範圍為佳。

本發明電氣絕緣材料可視需要添加無機填料、有機填料、抗氧化劑、滑劑、有機或無機系顏料、紫外線防止劑、光安定劑、分散劑、銅害防止劑、中和劑、可塑劑、成核劑、顏料等。

本發明電氣絕緣可用於電線、電纜、電容器絕緣材料、X射線發生裝置等高壓部份的絕緣、配電線等。

本發明電線、電纜，係由前述電氣絕緣材料，或以此交聯的絕緣層構成之電線、電纜。

另外，本發明電線、電纜，可例如至少在導體上，將本發明電氣絕緣材料以通常壓出被覆法加以被覆，以構成絕緣層之電線電纜。本發明電線、電纜可視需要將導體部份製成集合線，於導體和絕緣層之間設置半導體層，在絕緣層外部構成難燃性樹脂層。

本發明電線、電纜之具體例，有在銅製集合線構成的金屬線，被覆加導電性碳或金屬粉之樹脂組成物，形成半導體層，上面再被覆本發明電氣絕緣材料，形成絕緣層，再於其上形成金屬薄片層或半導體層，最外部再被覆難燃性樹脂或鼠厭性樹脂所得電纜。另一具體例為在銅製單線被覆加碳或金屬粉之一樹脂組成物，形成半導體層，上面被覆本發明電氣絕緣材料，形成絕緣層，再上面形成金屬薄膜層，將此銅線被覆體數支至數十支加

五、發明說明(37)

以組合，最外部被覆難燃性樹脂或鼠厭性樹脂所得電纜等。尤其是本發明電氣絕緣材料對高壓電氣有特別顯著效果，適用於大容量電纜、直流電纜。

如上所述，本發明電氣絕緣材料因具有符合上述特定要件之乙烯· α -烯烴共聚物，故成型加工性優，機械性強度不會降低，而且電氣絕緣性優。

本發明含極性基之樹脂材料，其特徵為，在含有本發明(I)乙烯· α -烯烴共聚物之樹脂材料中，按每克樹脂材料具有選自下列(a)~(e)一種單體單位 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 莫耳者。

單體

a:含羧酸基或酸酐基之單體

b:含環氧基之單體

c:含羰基之單體

d:含氨基之單體

e:含矽烷基之單體

另外，本發明含極性基之樹脂材料，又具有(II)其他聚烯烴和(IV)橡膠，且以(I)乙烯· α -烯烴共聚物5重量%以上，(II)其他聚烯烴系樹脂95重量%以下，(IV)橡膠40重量%以下為宜。

前述(I)乙烯共聚物，(II)其他聚烯烴和(IV)橡膠至少一種，以含有選自前述a~e至少一種單體單位之樹脂或橡膠為宜。

前述(II)其他聚烯烴，宜選自(IIa)密度 $0.86 \sim 0.97$ 克/立方公分的乙烯均聚物，或乙烯· α -烯烴共聚物，

五、發明說明⁽³⁸⁾

和 (II b) 高壓自由基聚合法所得乙烯系聚合物之至少一種。

本發明積層體之特徵為，至少由上述任一含極性的樹脂材料所得層，和基材層所構成。

使用本發明含極性基的樹脂材料和黏著樹脂材料時，(I) 乙烯共聚物宜用 (a) 含羧酸基和酸酐基的單體，或 (b) 含環氧基的單體經接枝之改質乙烯· α -烯烴共聚物，尤以 (a) 含羧酸基或酸酐基的單體經接枝之改質乙烯· α -烯烴共聚物為佳。

茲詳述本發明含極性基之樹脂材料和積層體如下。

本發明含極性基之樹脂材料所用 (I) 乙烯共聚物和 (II) 其他聚烯烴，與上述乙烯· α -烯烴共聚物、其他聚烯烴同，無特別限制。

而 (IV) 橡膠有例如乙烯-丙烯系橡膠、丁二烯系橡膠、乙烯-丁烯系橡膠、異丁烯橡膠、異戊間二烯系橡膠、天然橡膠、晴橡膠等。凡此可單獨使用，亦可混合使用。其以乙烯-丙烯系橡膠和乙烯-丁烯橡膠為佳，因其增進機械性強度良好。

乙烯-丙烯系橡膠，有例如以乙烯和丙烯為主成份之無規共聚物 (EPR)，以及於此加二烯單體 (二環戊二烯、乙叉原冰片烯等) 第三成份者做為主成份之無規共聚物 (EPDM)。

丁二烯系橡膠係以丁二烯為構成要素之共聚物。丁二烯系橡膠有例如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS)，及其

五、發明說明⁽³⁹⁾

加氫或部份加氫衍生物之苯乙烯-丁二烯-乙烯共聚物 (SBES)、1,2-聚丁烯 (1,2-PB)、馬來酞-丁二烯-苯乙烯共聚物、具有芯殼構造之改質丁二烯橡膠等。

本發明含極性基的樹脂材料中，(I) 乙烯共聚物，(II) 其他聚烯烴，(IV) 橡膠至少一種，係以含有前述 a~e 的至少一種單體單位之樹脂或橡膠所構成。例如於 (I) 乙烯共聚物，(II) 其他聚烯烴，(IV) 橡膠至少一種，可將單體直接接枝、亦可混配含有以前述單體為共聚物成份之 (II) 其他聚烯烴或 (IV) 橡膠之一。

本發明含極性基之樹脂材料之組成份係，(I) 乙烯共聚物在 5 重量% 以上，(II) 其他聚烯烴在 95 重量% 以下，和 (IV) 橡膠在 40 重量% 以下，更好是 (I) 乙烯共聚物在 10 重量% 以上，(II) 其他聚烯烴在 90 重量% 以下，和 (IV) 橡膠在 40 重量% 以下。

本發明含極性基的樹脂材料中，(I) 乙烯共聚物在 5 重量% 以下時，有無法發揮機械特性、低溫熱封性、透明性、耐熱性、成型加工性、黏著性等效果之虞。而 (IV) 橡膠超過 40 重量% 時，機械強度會轉弱，故不宜。

另外，相對於樹脂材料 1 克，樹脂材料中的單體單位濃度為 1×10^{-8} ~ 1×10^{-3} 莫耳，以 1×10^{-7} ~ 1×10^{-4} 莫耳為佳。單體單位濃度在 1×10^{-8} 莫耳以下時，黏著性、親和性、化學反應性等改質效果不充分。單體單位濃度超過 1×10^{-3} 時，熱安定性不足，而且不合經濟。

五、發明說明⁽⁴⁰⁾

於本發明含極性基之樹脂材料，含有選自前述 a~e 至少一種單體單位之方法，係在 C₂~C₁₂ α-烯烴和該單體之共聚物，或 C₂~C₁₂ α-烯烴均聚物或交互共聚物，混配以將該單體接枝之改質物。

接枝改質之方法，有在自由基引發劑存在下，將選自前述 e~l 至少一種單體，在壓出機內，對 (I) 乙烯共聚物、(II) 其他聚烯烴、和 (IV) 橡膠反應之溶化法，或在溶液中反應之溶液法等。

a: 含羧酸基或酸酐基之單體，有馬來酸、富馬酸、樟康酸、衣康酸等 α, β-不飽和二羧酸及其酐、丙烯酸、異丁烯酸、呋喃酸、丁烯酸、乙烯基乙酸、戊烯酸等不飽和單羧酸等。

b: 含酯基之單體，有丙烯酸甲酯、異丁烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、異丁烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、異丁烯酸丁酯等。其中以丙烯酸甲酯為佳。

c: 含羥基之單體，有 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯等。

d: 含氨基之單體，有 2-氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、環己基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

e: 含矽烷基之單體，有乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯基矽烷、乙烯基三氯矽烷等不飽和矽烷化合物等。

此等單體中，a: 以含羧酸基或酐基之單體的馬來酸、

五、發明說明⁽⁴¹⁾

富馬酸、樟康酸、衣康酸等 α, β -不飽和二羧酸及其酐為佳。其中就性能和經濟性等觀點而言，以馬來酐為佳。

前述自由基引發劑有：有機過氧化物、二氫芳香族、二枯基化合物等。

有機過氧化物有例如過氧化氫、二枯基過氧化物、二特丁基過氧化物、特丁基枯基過氧化物、二烷基(烯丙基)過氧化物、二異丙基苯過氧化氫、二丙醯過氧化物、二辛醯過氧化物、苯甲醯過氧化物、過氧丁二酸、過氧縮醛、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己炔、2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷、特丁基過氧乙酸酯、特丁基過氧異丁酸酯等。

二氫芳香族有二氫喹啉及其衍生物、二氫咪喃、1,2-二氫苯、1,2-二氫萘、9,10-二氫菲等。

二枯基化合物有例如2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二(對甲基苯基)丁烷、2,3-二乙基-2,3-二(對溴苯基)丁烷等，而2,3-二乙基-2,3-二苯基丁烷為最佳。

本發明含極性基之樹脂材料(包含無規共聚物、接枝共聚物)，較佳組合之具體例如下。

1. 第一較佳例為一種含極性基之樹脂材料選自①(α)含極性基之乙烯共聚物，②(I)乙烯共聚物和(β)含極性之其他聚烯烴所得組成物，③(I)乙烯共聚物和(γ)含極性基之橡膠所得組成物，④(α)含極性基之乙烯共聚物和(β)含極性基之其他聚烯烴以及(γ)含極

五、發明說明⁽⁴²⁾

性基之橡膠所得組成物。

2. 第二較佳例為 (α) 含極性基之乙烯共聚物, (β) 含極性基之其他聚烯烴系樹脂, 和 (γ) 含極性基之橡膠任一種, 與 (I) 乙烯共聚物、(II) 其他聚烯烴、和 (IV) 橡膠之至少一種所組成, 且至少含有 (I) 乙烯共聚物的含極性基之樹脂材料。

3. 第三較佳例為選自 (α) 含極性基之乙烯共聚物、(β) 含極性基之其他聚烯烴、和 (γ) 含極性基之橡膠的二種, 與 (I) 乙烯共聚物、(II) 其他聚烯烴、和 (IV) 橡膠之至少一種所組成, 且至少含有 (I) 乙烯共聚物的含極性基之樹脂材料。

本發明含極性基之樹脂材料, 視其使用目的, 可在無損含極性基的樹脂材料特性之範圍內, 混配其他熱塑性樹脂、抗氧化劑、滑劑、顏料、紫外線吸收劑、成核劑等添加劑。尤以抗氧化劑對抑制燒焦或發生凝膠有效。

本發明含極性基的樹脂材料所用 (I) 乙烯共聚物, 儘管分子量分佈狹, 但具有較寬的組成分佈, 故本發明含極性基之樹脂材料, 抗拉強度和耐衝擊性良好, 兼具有低溫熱封性和高耐熱性, 又具有黏著性、親和性、化學反應性、抗靜電性等。此等含極性基的樹脂材料, 可用於例如與其他基材的黏著性良好之黏著劑, 工程塑膠之相容劑, 為改進樹脂印刷性、染色性、油漆性等之樹脂改質劑, 提高樹脂和填料等強度之偶合劑, 或電氣材料等。尤其是本發明含極性基之樹脂材料, 可用於多層膜中

五、發明說明⁽⁴³⁾

之黏著層，具有良好性能的化學反應性薄膜，或抗靜電薄膜等。

本發明積層體，具有前述含極性基的樹脂材料所得層，和基材形成之層。

前述基材以選自聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚醯胺、聚酯、聚胺酯、聚苯乙烯、木材、纖維和金屬箔之至少一種為佳。

本發明積層體為兼備含極性基的樹脂材料具有的黏著性、親和性、化學反應性、抗靜電性，以及聚烯烴具有的成型加工性、耐水性、耐藥品性、柔軟性等特性，或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚醯胺、聚酯、金屬箔所具有的良好阻氣性，或聚苯乙烯、金屬箔具有的剛性、或木材、纖維具有的機械性強度等之材料。

本發明積層體所用聚烯烴，有例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基-1-戊烯等烯烴均聚物；乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等彼此共聚物；乙烯與乙酸乙烯酯共聚物等乙烯-乙烯酯共聚物；乙烯-異丁烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-異丁烯酸乙酯共聚物等乙烯與不飽和羧酸、不飽和羧酸酯等共聚物，及其混合物等。

聚醯胺有例如尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍6-6、尼龍6-10、尼龍6-12等。木材有例如夾板、合板、木質纖維板、珠麗板等。纖維有例如碳纖或無機材料製成之各種纖維、織布、不織布等。金屬箔有例鋁、鐵、鋅、

五、發明說明⁽⁴⁴⁾

銅等箔。

前述當中尤以具有乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚醯胺、聚酯或金屬箔組成層之積層體、阻氣性優，適用於製造食品或藥劑保存容器、包裝體等。此等積層體即使在較高溫度也很少降低黏著強度，可耐用於例如烹煮、殺菌等煮沸，或暴露於屋外、汽車內等之高溫。

本發明積層體之形態有膜狀、板狀、管狀、箔狀、織布狀，或瓶、容器、射出成型品等，無特別限制。

本發明積層體之製法，可適用將預成型薄膜、薄片，利用壓出積層法、乾式積層法、夾心積層法等，其他層積層之方法，或使用多層模具，將熔化樹脂在模具前端結合成積層構造之多層吹氣性、多層T型模具等共同壓出成型法，以及多層吹氣成型法、射出成型法等常用成型法。

尤其是因為本發明含極性基的樹脂材料成型加工性良好，故本發明含極性基的樹脂材料所形成層，與乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚醯胺或聚酯所形成層之積層體製法，適用共壓出成型。此等積層體兼備本發明含極性基的樹脂材料具有之熱封性、耐衝擊強度、耐水性、耐藥品性，以及乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物、聚醯胺、聚酯所具有的阻氣性。另外，與金屬箔等之積層，以積層法進行為佳。

本發明積層體的構造，外層為乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物或金屬箔組成，內層以含極性基的樹脂材料組

五、發明說明⁽⁴⁵⁾

成時最好，兼具乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物或金屬箔之特性，以及含極性基的樹脂材料之特性。又，此積層體再加一層，例如在內側構成聚烯烴層時，可得經濟性等優異的積層體。具體之層構造有例如：乙烯·乙酸乙烯酯共聚物皂化物或金屬箔等層（阻氣層）／含極性基的樹脂層、阻氣層／含極性基的樹脂層／聚烯烴層、聚烯烴層／含極性基的樹脂材料／阻氣層／含極性基的樹脂層／聚烯烴層等。

綜上所述，本發明含極性基之樹脂材料，係在含符合上述特定要件的（I）乙烯共聚物之樹脂材料中，具有上述a~e特定的單體單位，故有黏著性、親和性、化學反應性、和抗靜電性，而且與具有優良機械特性、低溫熱封性、透明性、耐熱性、成型加工性之其他材料的黏著性、親和性均優。

另外，含極性基的樹脂材料係含（I）乙烯共聚物5重量%以上，（II）其他聚烯烴95重量%以下，和（IV）橡膠40重量%以下之樹脂組成物，其中至少一種為具有選自前述a~e至少一種之單體單位時，可兼備黏著性、親和性、化學反應性、抗靜電劑等各種功能，以及（II）其他聚烯烴系樹脂和（IV）橡膠具有的各種特性。

再者，前述（II）其他聚烯烴選自（II a）密度0.86~0.97克／立方公分的乙烯（共）聚物，（II b）高壓自由基聚合法所得乙烯系聚合物之至少一種時，有更優良的成型加工性、機械強度等。

五、發明說明⁽⁴⁶⁾

實施例

茲以下列實施例更詳述本發明，惟本發明不受此等實施例的限制。

試驗法

密度：按照 JIS K 6760 進行。

MFR：按照 JIS K 6760 進行。

由 DSC 測定 T_{m1} ：取厚 0.2mm 的薄片以熱壓機成型，沖打成約 5 毫克的試料。此試料在 230℃ 保持 10 分鐘後，以 2℃ / 分冷卻至 0℃。然後，試料再以 10℃ / 分升溫到 170℃，並進行微分掃描熱量測定 (DSC)，呈現最高溫的高峰頂點溫度，即為最高峰溫度 T_{m1} 。

M_w/M_n ：使用 GPC (華特斯公司製品 150C 型)，使用 135℃ ODCB 為溶劑。管柱使用東受的 $GMH_{HR}-H(S)$ 。

TREE：保持管柱在 140℃，注入試料，以 4℃ / 小時降溫至 25℃ 為止，俟聚合物在玻璃珠上澱積後，管柱按下述條件升溫，以紅外線檢測器定各溫度溶出的聚合物濃度。

溶劑為 ODCB；流速為 1 毫升 / 分；升溫速度為 50℃ / 小時，檢測器為紅外線分光器 (波長 2925 公分⁻¹)，管柱為 0.8 公分 ϕ × 12 毫升 (充填玻璃珠)，試料濃度為 1 毫克 / 毫升。

熔體張力：以應力錶測量熔化聚合物以一定速度延伸之應力來決定。測量試料使用造粒而得的丸粒，使用東洋精機製造廠 MT 測量裝置測量。所用細孔的孔徑 2.09 毫米 ϕ ，長度 8 毫米，測量條件為樹脂溫度 190℃，壓出

五、發明說明⁽⁴⁷⁾

速度 20 毫米 / 分，捲取速度 15 公尺 / 分。

氯濃度：利用螢光 X 射線法測量，測出 10 ppm 以上的氯時，即以此為分析值，在 10 ppm 以下時，以荅伊阿伊倪斯魯美斯公司製 TOX-100 型氯·硫黃分析裝置測量，2 ppm 以下時為 ND，視為實質上不含有。

薄膜的性能評估

薄膜衝擊：使用東洋精製公司製薄膜衝擊試驗機進行，衝擊頭球面為 1/2" ϕ 。

溫度：按照 ASTM D 1003-61 進行。

明晰度：使用村上色彩技術研究所製 TM-1D 型透明度測量裝置，垂直於薄膜射入光線，相對於通過薄膜的光線入射工比率，以百分比表示。此項明晰度的測量只對吹氣膜進行。

低溫熱封性：使用鐵斯塔公司製熱封試驗器，於適當選定的數點溫度，在壓力 2 公斤 / 立方公分，密封桿寬度 1 毫米，密封時間 1 秒鐘的條件下熱封。將密封部切成寬 15 毫米的矩形，於抗拉試驗機，以 300 毫米 / 分進行密封部的剝離試驗。此時以內插法求出試驗片的剝離強度達 500 克時的溫度值。此溫度愈低，低溫熱封性愈優。

高溫蒸煮耐性：將薄膜一端熱封製成容器，內裝蒸餾水，另一端熱封後，在預定溫度 (110℃, 121℃) 以高壓蒸汽滅菌 20 分鐘，目視觀察開口和薄膜白濁，無開口，亦無白濁者打 ⊙，無開口，稍有白濁者為 ○，開口，稍

五、發明說明⁽⁴⁸⁾

有白濁者△，開口而明顯白濁者為×。

實施例 1~5

固體觸媒之調製

在設有電磁感應攪拌機的觸媒調製裝置，於氮氣下加入甲苯 1000 毫升，四乙氧基鋯 ($Zr(OEt)_4$) 22 克和節 74 克，保持 90℃，於 100 分鐘內滴加三丙基鋁 100 克，然後在同樣溫度反應 2 小時。冷卻到 40℃ 後，加甲基鋁氧烷的甲苯溶液 (濃度 2.5 毫莫耳 / 毫升) 3200 ml，攪拌 2 小時。其次，加預先在 450℃ 煅燒 5 小時處理過的二氧化矽 (葛雷斯公司製 #952，表面積 300 平方公尺 / 克) 2000 克，在室溫攪拌 1 小時後，在 40℃ 吹氮氣並進行減壓乾燥，得流動性良好的固體觸媒。

氣相聚合

使用連續式流動床氣相聚合裝置，在聚合溫度 80℃ 和全壓 20 公斤 f / 平方公分 G，進行乙烯和 1-己烯共聚合。連續供應前述固體觸媒，保持乙烯、1-己烯和氫在預定莫耳比，進行聚合，而得各種乙烯共聚物。所得乙烯共聚物的各物性，使用上述試驗方法測量。結果如表 1 所示。

鑄膜成型

聚合的共聚物粉末造粒後，使用 T 型模具成型機 (65 毫米 ϕ 壓出機，650 毫米單層衣架式模具，層隙 1 毫米)，在成型溫度 230℃，壓出量 40 公斤 / 小時，抽拉速度 25 公尺 / 分，冷硬滾筒溫度 45℃，成型為厚 50 微米的薄膜，就所得薄膜進行上述評估。結果如表 1 所示。

五、發明說明(49)

表1

		實施例				
		1	2	3	4	5
物性	密度d (克/立方公分)	0.926	0.925	0.930	0.936	0.934
	MFR(克/10分)	3.9	2.1	3.5	4.2	2.6
	Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
	TREF高峰數	1	1	1	1	1
	T ₇₅ T ₂₅ (°C)	17.7	13.2	12.4	8.0	7.8
	(-300×d+285)	7.2	7.5	6.0	4.2	4.8
	(-670×d+644)	23.6	24.3	20.9	16.9	18.2
	T _{mL} (°C)	123	124	124	126	125
	(150×d-17)	121.9	121.8	122.5	123.4	123.1
	熔體張力(g)	0.5	0.8	0.6	0.4	0.8
	(logMT)	-0.30	-0.10	-0.22	-0.40	-0.10
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.04	0.12	-0.01	-0.06	0.06
	氮濃度(ppm)	ND	ND	ND	ND	ND
鑄膜	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	230	190	200	180	170
	濕度(%)	5.5	7.8	7.9	7.8	8.0
	熱封溫度(°C)	122	123	123	132	132
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	○	○	◎	◎
	高溫蒸煮耐性(121°C)	×	×	△	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁵⁰)比較例 1

使用四氯化鈦和三乙基鋁構成的觸媒，以氣相法將乙烯和1-己烯共聚，得線型低密度聚乙烯。和實施例1同樣測量線型低密度聚乙烯的物性，進行薄膜製作和評估。結果如表2所示。

比較例 2~4

使用四氯化鈦和二乙基氯化鋁構成的觸媒，以溶液法將乙烯與4-甲基-1-戊烯共聚，得線型低密度聚乙烯。和實施例1同樣測量線型低密度聚乙烯的物性，進行薄膜製作和評估。結果如表2所示。

比較例 5

使用金屬茂系觸媒製成的市售線型低密度聚乙烯（商標阿夫伊倪鐵伊 HF1030，陶氏化學公司製品）。和實施例1同樣測量線型低密度聚乙烯的物性，進行薄膜製作和評估。結果如表3所示。

比較例 6

使用金屬茂系觸媒製成的市售線型低密度聚乙烯（商標伊估冉枯投 3025，Exxon化學公司製品）。和實施例1同樣測量線型低密度聚乙烯的物性，進行薄膜製作和評估。結果如表3所示。

比較例 7

於裝有攪拌器且經氮氣排淨過的50公升加壓反應器，裝入精製甲苯25公升，其次，加1-丁烯183克，再加雙（正丁基環戊二烯基）氯化鋁和甲基鋁氧烷[MAO]混合液

五、發明說明⁽⁵¹⁾

(Al/Zr 莫耳比 500)，使 Zr 濃度為 0.33 毫莫耳，升溫至 80℃。再以乙炔控制於 9 公斤 / 平方公分 G，開始聚合。在乙炔連續聚合中，維持全壓為 9 公斤 / 平方公分 G，進行聚合 1 小時，製造乙炔共聚物。和實施例 1 同樣測量線型低密度聚乙烯的物性，進行薄膜製作和評估。結果如表 3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (52)

表2

		比較例			
		1	2	3	4
物性	密度d (克/立方公分)	0.927	0.944	0.932	0.926
	MFR(克/10分)	2.0	32	2.0	2.1
	Mw/Mn	4.5	3.2	2.7	2.7
	TREF高峰數	2	1	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	10.1	10.4	14.6
	(-300×d+285)	6.9	1.8	5.4	7.2
	(-670×d+644)	22.9	11.5	19.6	23.6
	T _{m1} (°C)	125	128	124	124
	(150×d-17)	122.1	124.6	122.8	121.9
	熔體張力(g)	1.5	無法測量	1	1
	(logMT)	0.18	-	0	0
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	-	0.13	0.12
氣濃度(ppm)	120	20	13	15	
鑄膜	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	80	-	110	150
	澀度(%)	20	-	8.1	5.8
	熱封溫度(°C)	135	138	135	135
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	△	△	△
	高溫蒸煮耐性(121°C)	×	×	×	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(53)

表 3

		比較例		
		5	6	7
物性	密度 d (克/立方公分)	0.935	0.911	0.918
	MFR(克/10分)	2.1	1.0	2.0
	Mw/Mn	2.2	2.3	2.4
	TREF 高峰數	1	1	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	3.0	6.4	19.0
	(-300×d+285)	4.5	11.7	9.6
	(-670×d+644)	17.6	33.6	28.9
	T _{m1} (°C)	121	105	115.6
	(150×d-17)	123.3	119.7	120.7
	熔體張力(g)	2.1	1.6	1.2
	(logMT)	0.32	0.20	0.08
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.12	0.18	0.25
	氧濃度(ppm)	15	15	ND
鑄膜	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	300	-	-
	濕度(%)	4.0	-	-
	熱封溫度(°C)	130	-	-
	高溫蒸煮耐性(110°C)	△	×	△
	高溫蒸煮耐性(121°C)	×	×	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽⁵⁴⁾

如實施例 1~5 所示，本發明乙烯共聚物的物性平衡佳，不會鹵素之故，相對地，比較例 1 的線型低密度聚乙烯的氯濃度高，薄膜衝擊性不佳。

另外，比較例 2~4 的線型低密度聚乙烯較具薄膜平衡性，惟耐熱性劣，蒸煮處理時出現變形。比較例 5 的線型低密度聚乙烯的耐熱性亦劣，蒸煮處理時出現變形。

實施例 6~10

吹氣薄膜成型

準備實施例 1~5 氣相聚合法所得乙烯共聚物，和市售高壓法所得低密度聚乙烯（商標迪耶伊雷茲枯斯 LD F31N，日本聚烯烴公司製品），按表 4 所示混配比，使用恒氏混合器混合 5 分鐘後，以 40 毫米 ϕ 壓出機混練，製粒而得乙烯· α -烯烴共聚物組成物。

使用所得乙烯· α -烯烴共聚物組成物，於 50 毫米 ϕ 的 LLDPE 薄膜專用成型機安裝直徑 100 毫米 ϕ 而唇隙 2 毫米模具，以吹氣比 1.9，抽拉速度 20 公尺/分，成型溫度 200℃ 的成型條件，成型為厚 30 微米的薄膜，就所得薄膜進行各種評估。結果如表 4 所示。

五、發明說明 (55)

表4

		實施例				
		6	7	8	9	10
乙 烯 共 聚 物	混配比(重量%)	90	80	95	95	95
	密度d(克/立方公分)	0.930	0.930	0.930	0.926	0.934
	MFR(克/10分)	3.8	3.8	3.8	3.9	2.6
	Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
	TREF高峰數	1	1	1	1	1
	T75-T25(°C)	12.4	12.4	12.4	17.7	7.8
	(-300×d+285)	6	6	6	7.2	4.8
	(-670×d+644)	20.9	20.9	20.9	23.6	18.2
	Tm1(°C)	124	124	124	123	125
	(150×d-17)	122.5	122.5	122.5	121.9	123.1
	熔體張力(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8
	(logMT)	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.10
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	-0.06
氣濃度(ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	
其 他 聚 烯 烴	種類	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE
	混配比(重量%)	10	20	5	5	5
	密度(克/立方公分)	0.924	0.924	0.924	0.924	0.924
	MFR(克/10分)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
吹 氣 薄 膜	濁度(%)	7.5	5.2	9.1	10.0	10.8
	明晰度(%)	79	78	79	78	76
	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	165	160	170	200	160
	熱封溫度(°C)	123	123	123	122	131
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	○	○	○	◎
	高溫蒸煮耐性(121°C)	△	△	△	×	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽⁵⁶⁾

實施例 11

使用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯（商標迪耶伊雷庫斯 LL A807F，日本聚烯烴公司製品），為其他聚烯烴，餘和實施例 6 同樣進行。結果如表 5 所示。

實施例 12~13

使用齊格勒系觸媒所得市售高密度聚乙烯（商標迪耶伊雷庫斯 HD F 5002M，日本聚烯烴公司製品），做為其他聚烯烴，餘和實施例 6 同樣進行。結果如表 5 所示。

實施例 14

使用市售無規聚丙烯（商標迪耶伊阿婁馬 PE F31S，日本聚烯烴公司製品），做為其他聚烯烴，餘和實施例 6 同樣進行。結果如表 5 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(57)

表 5

		實施例			
		11	12	13	14
乙 烯 共 聚 物	混配比(重量%)	70	70	30	95
	密度d(克/立方公分)	0.930	0.930	0.930	0.930
	MFR(克/10分)	3.8	3.8	3.8	3.8
	M _w /M _n	2.6	2.6	2.6	2.6
	TREF高峰數	1	1	1	1
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	12.4	12.4	12.4	12.4
	(-300×d+285)	6.0	6.0	6.0	6.0
	(-670×d+644)	20.9	20.9	20.9	20.9
	T _{m1} (°C)	124	124	124	124
	(150×d-17)	122.5	122.5	122.5	122.5
	熔體張力(g)	0.5	0.5	0.5	0.5
	(logMT)	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	氧濃度(ppm)	ND	ND	ND	ND
其 他 烯 烴	種類	LLDPE	HDPE	HDPE	PP
	混配比(重量%)	30	30	70	5
	密度(克/立方公分)	0.925	0.952	0.952	-
	MFR(克/10分)	0.7	0.21	0.21	9.0
吹 氣 薄 膜	濁度(%)	15.2	11.5	11.9	44.8
	明晰度(%)	73	73	73	59
	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	205	350	250	190
	熱封溫度(°C)	124	125	127	123
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	◎	◎	○
	高溫蒸煮耐性(121°C)	△	○	○	△

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁵⁸)

比較例 8~10

乙烯共聚物改用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯（商標迪耶伊雷庫斯 LL A820F，日本聚烯烴公司製品），餘和實施例 6~10 同樣進行。結果如表 6 所示，薄膜衝擊性、低溫熱封性劣。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(59)

表 6

		比較例		
		8	9	10
乙 烯 共 聚 物	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	混配比(重量%)	90	80	95
	密度 d (克/立方公分)	0.929	0.929	0.929
	MFR(克/10分)	1.8	1.8	1.8
	Mw/Mn	5.0	5.0	5.0
	TREF高峰數	2	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.8	17.8	17.8
	(-300×d+285)	6.3	6.3	6.3
	(-670×d+644)	21.6	21.6	21.6
	T _{m1} (°C)	125	125	125
	(150×d-17)	122.4	122.4	122.4
	熔體張力(g)	1.7	1.7	1.7
	(logMT)	0.23	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.15	0.15	0.15
氣濃度(ppm)	120	120	120	
其 他 聚 烯 烴	種類	LDPE	LDPE	LDPE
	混配比(重量%)	10	20	5
	密度(克/立方公分)	0.924	0.954	0.954
	MFR(克/10分)	2.0	2.0	2.0
吹 氣 鞣 薄	濁度(%)	7.5	5.2	9.1
	明晰度(%)	79	78	79
	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	165	160	170
	熱封溫度(°C)	123	123	123
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	○	○
	高溫蒸煮耐性(121°C)	△	△	△

五、發明說明⁽⁶⁰⁾

比較例 11

乙烯共聚物改用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標迪耶伊雷庫斯LL BF3350, 日本聚烯烴公司製品), 餘和實施例6同樣進行。結果如表7所示。薄膜衝擊性、低溫熱封性劣。

比較例 12

乙烯共聚物改用金屬茂系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標阿夫伊倪鐵伊HF1030, 陶氏化學公司製品), 餘和實施例6同樣進行。結果如表7所示。低溫熱封性、耐熱性劣。

比較例 13

乙烯共聚物改用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標西耶伊雷庫斯LL A820F, 日本聚烯烴公司製品), 餘和實施例11同樣進行。結果如表7所示。低溫熱封性劣。

比較例 14

除不混配其他聚烯烴外, 和比較例13同樣進行。結果如表7所示。薄膜衝擊性、低溫熱封性劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(61)

表 7

		比較例			
		11	12	13	14
乙 烯 共 聚 物	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	混配比(重量%)	95	95	70	100
	密度d(克/立方公分)	0.922	0.935	0.929	0.929
	MFR(克/10分)	2.0	2.1	1.8	1.8
	Mw/Mn	4.5	2.2	5.0	5.0
	TREF高峰數	2	1	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	3.0	17.8	17.8
	(-300×d+285)	8.4	4.5	6.3	6.3
	(-670×d+644)	26.3	17.6	21.6	21.6
	T _{m1} (°C)	125	121	125	125
	(150×d-17)	121.3	123.3	122.4	122.4
	熔體張力(g)	1.9	2.1	1.7	1.7
	(logMT)	0.28	0.32	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	0.12	0.15	0.15
氧濃度(ppm)	120	15	120	120	
其 他 烯 烴	種類	LDPE	LDPE	LLDPE	-
	混配比(重量%)	5	5	30	-
	密度(克/立方公分)	0.924	0.924	0.925	-
	MFR(克/10分)	2.0	2.0	0.7	-
吹 薄 氣 膠	濁度(%)	10.0	10.8	18.8	18.0
	明晰度(%)	78	76	76	75
	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	200	160	190	60
	熱封溫度(°C)	122	131	135	135
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	◎	○	○
	高溫蒸煮耐性(121°C)	×	△	△	△

五、發明說明(62)

比較例 15~16

乙烯共聚物改用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標迪耶伊雷庫斯LL A820F,日本聚烯烴公司製品),除改變混配比外,餘和實施例12~13同樣進行。結果如表8所示。光學性(濁度、明晰度),薄膜衝擊性、低溫熱封性劣。

比較例 17

乙烯共聚物改用齊格勒系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標迪耶伊雷庫斯LL A820F,日本聚烯烴公司製品),餘和實施例14同樣進行。結果如表8所示。薄膜衝擊性、低溫熱封性劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(63)

表 8

		比較例		
		15	16	17
乙 烯 共 聚 物	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	混配比(重量%)	60	30	95
	密度d(克/立方公分)	0.929	0.929	0.929
	MFR(克/10分)	1.8	1.8	1.8
	Mw/Mn	5.0	5.0	5.0
	TREF高峰數	2	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.8	17.8	17.8
	(-300×d+285)	6.3	6.3	6.3
	(-670×d+644)	21.6	21.6	21.6
	T _{EL} (°C)	125	125	125
	(150×d-17)	122.4	122.4	122.4
	熔體張力(g)	1.7	1.7	1.7
	(logMT)	0.23	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.15	0.15	0.15
氧濃度(ppm)	120	120	120	
其 他 聚 烯 烴	種類	HDPE	HDPE	PP
	混配比(重量%)	40	70	5
	密度(克/立方公分)	0.952	0.952	-
	MFR(克/10分)	0.21	0.21	9.0
吹 氣 膜	濁度(%)	25.3	38.0	20.5
	明晰度(%)	45	20	82
	薄膜衝擊(kg-cm/mm)	30	30	60
	熱封溫度(°C)	138	140	135
	高溫蒸煮耐性(110°C)	◎	◎	○
	高溫蒸煮耐性(121°C)	○	○	△

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁶⁴)

實施例 15 和 比較例 18

使用實施例 2 的 乙 烯 共 聚 物 (密 度 0.925 克 / 立 方 公 分 , MFR 2.1 克 / 10 分) , 利 用 T 型 模 具 鑄 造 法 製 成 薄 膜 。 其 次 , 在 下 列 條 件 下 , 於 該 薄 膜 以 乾 式 積 層 方 法 製 成 積 層 密 封 薄 膜 。 為 供 比 較 , 另 用 習 知 齊 格 勒 系 觸 媒 所 得 市 售 線 型 低 密 度 聚 乙 烯 (密 度 0.925 克 / 立 方 公 分 , MFR 2.0 克 / 10 分) , 得 同 樣 積 層 密 封 薄 膜 。

T 型 模 具 成 型 條 件

螺桿直徑：30 毫米 ϕ
 T 型 模 具：面長 300 毫米
 壓 出 量：50 rpm
 模 具 間 隙：1.2 毫米
 抽 拉 速 度：6.1~6.3 公 尺 / 分
 成 型 溫 度：210~240℃
 薄 膜 厚 度：50 微 米
 冷 卻 輻 溫 度：40℃
 電 量 放 電 處 理：約 45 達 因 / 公 分

乾 式 積 層 加 工 條 件

基 材：雙 軸 延 伸 尼 龍 薄 膜 (厚 15 微 米)
 積 層 機：拉 霸 公 司 製 試 驗 塗 佈 機 MGC-180
 錨 定 塗 劑：東 洋 摩 動 公 司 製 聚 醚 系 308A/B (混 配 比 1/1)
 貼 合 面：電 量 放 電 處 理 面
 老 化：積 層 後 40℃ 經 2 天

評 估 方 法

五、發明說明⁶⁵)

以上積層體的密封剖面為內面，製成袋體。在該袋體中充填蒸餾水後，熱封，於規定溫度進行耐熱試驗（鍋爐試驗：20袋）的評估。結果如表9所示。

表9

	實施例 15		實施例 16	
	評估	目視觀察	評估	目視觀察
熱水，100℃×30分鐘	◎	無變化	◎	無變化
蒸餾，110℃×30分鐘	○	全袋無異常， 透明性良好	△	九袋有異常， 稍有白濁傾向
蒸餾，120℃×30分鐘	△	八袋有異常， 有白濁	×	全袋破裂， 有強烈白濁

使用本發明乙烯共聚物的積層體，熱封強度高，確定很少向內容物移動。

剝離體之試驗方法

縮幅 (N1)

五、發明說明⁶⁶)

壓出機的成型條件設定膜厚30微米，抽拉速度60公尺／公分，將試料積層於基材上，測量積層膜寬(w)和模具寬(W_n)之差值(毫米)。N1=W_n-W

預拉伸(DD)

壓出機轉速設30rpm，徐徐提高抽拉速度，測量積層膜不破裂的最高抽拉速度。

耐熱光澤(%)

從積層的樣品切出A4大小的試料，於保持各溫度(130, 135, 140, 145, 150, 155, 160℃)的爐內，暴露30秒後取出，恢復常溫後，測量光澤。光澤50%以上時判定良好。

本發明乙烯共聚物之製造

使用實施例1調製之觸媒，和實施例1同樣進行氣相聚合，得(I)乙烯共聚物(I-1, I-2, I-3)。此等(I)乙烯共聚物的物性如表10所示。另使用下列為比較例所用其他聚烯烴系樹脂。物性如表11所示。

MLL：金屬茂系觸媒所得線型低密度聚乙烯

ZLL：齊格勒系觸媒所得線型低密度聚乙烯

MD：齊格勒系觸媒所得高密度聚乙烯

LDPE：高壓自由基法低密度聚乙烯

五、發明說明⁶⁷)

表 10

試 料	I - 1	I - 2	I - 3
密度 d (克 / 立方公分)	0.925	0.932	0.943
MFR (克 / 10分)	15	17	20
Mw / Mn	2.6	2.6	2.9
TREF 高峰數	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	20.8	16.8	5.7
(-300 × d + 285)	7.5	5.4	2.1
(-670 × d + 644)	24.3	20.0	12.2
T _{m1} (°C)	123	125.4	128.2
(150 × d - 17)	124.8	122.8	124.5
熔體張力 (g)	0.3 ≤	0.3 ≤	0.3 ≤
氯濃度 (ppm)	ND	ND	ND

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁶⁸)

表 11

試 料	II a-1	II a-2	I -4	II b-1	II b-2
觸 媒	ZLL	HD	MLL	LDPE	LDPE
密度 d (克 / 立方公分)	0.923	0.948	0.912	0.922	0.918
MFR (克 / 10分)	20	9	10	7	7
Mw / Mn	4.6	5.3	2.4	-	-
TREF 高峰數	2	2	2	-	-
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	21.5	6.1	9.6	-	-
(-300 × d + 285)	8.1	0.6	11.4	-	-
(-670 × d + 644)	25.6	8.8	33.0	-	-
T _{m1} (°C)	124.1	128.2	106	-	-
(150 × d - 17)	121.15	125.2	119.8	-	-
熔體張力 (g)	0.3 ≤	0.3 ≤	0.3 ≤	-	-
氮濃度 (ppm)	130	130	ND	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (69)

實施例 16

於本發明 乙烯·1-己烯共聚物 (I-1) 70 重量% 和高壓自由基聚合法線型低密度聚乙烯 (II b-1) 30 重量% 組成之樹脂組成物 100 重量份，添加抗氧化劑 0.09 重量份，硬脂酸鈣 0.1 重量份，於恆氏混合器均勻混合約 30 秒後，再於 ϕ 50 毫米的同向雙軸壓出機混練製粒，得樹脂組成物。

使用壓出積層器 (摩登機械公司製品，90 毫米 ϕ ，模具寬 80 毫米)，將此樹脂組成物於上等紙上，於樹脂溫度 315 $^{\circ}$ C 壓出積層，使厚度為 30 微米，製成剝離體。測量此時的縮幅、預拉伸、耐熱光澤。結果如表 12 所示。樹脂層對基材紙的滲透良好，紙面呈優良填縫性。又，樹脂組成物熔點即使遠超出所預期溫度，也能呈現耐熱光澤。

實施例 17

除以本發明 乙烯·1-己烯共聚物 (I-2) 為乙烯共聚物外，和實施例 16 同樣製造剝離體，加以評估。結果如表 12 所示。

實施例 18

使用本發明 乙烯·1-己烯共聚物 (I-3)，和高壓自由基聚合法線型低密度聚乙烯 (II b-2)，餘和實施例 16 同樣製造剝離體，加以評估。結果如表 12 所示。

實施例 19

使用本發明 乙烯·1-己烯共聚物 (I-3)，和高壓自由

五、發明說明 (70)

基聚合法線型低密度聚乙烯 (II b-1)，餘和實施例 16 同樣製造剝離體，加以評估。結果如表 12 所示。

實施例 20

實施例 19 的基材紙從上等紙改用牛皮紙，餘和實施例 19 同樣製造剝離體，加以評估。結果如表 12 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (71)

表 12

試料	實施例				
	16	17	18	19	20
I-1	70				
I-2		70			
I-3			70	70	70
II a-1					
II a-2					
I-4					
III b-1	30	30		30	30
III b-2			30		
基材	上等紙	上等紙	上等紙	上等紙	牛皮紙
積層體成型性					
NI: 縮幅 (20 μ m = 100m)	77	79	80	82	78
DD(75rpm)	>250	>250	210	>250	>250
耐熱光澤(%) 暴露30秒					
130℃	79.6	82.5	88.5	94.5	92.3
135℃	75.4	79.6	76.3	82.2	80.1
140℃	69.5	71.2	70.0	75.5	73.2
145℃	56.7	58.5	57.3	61.0	59.5
150℃	48.2	47.5	51.2	53.2	53.0
155℃	32.5	33.5	35.5	47.8	43.3
160℃	31.5	29.8	25.5	28.8	31.2
切開%秒所見紋路惡化					

五、發明說明 (72)

比較例 19

實施例 16 的 乙 烯 · 1-己 烯 共 聚 物 (I - 1) , 改 用 齊 格 勒 系 觸 媒 所 得 直 鏈 線 型 低 密 度 聚 乙 烯 (II a - 1) 70 重 量 % , 和 高 壓 自 由 基 聚 合 法 低 密 度 聚 乙 烯 (II b - 1) 30 重 量 % , 餘 和 實 施 例 16 同 樣 製 造 剝 離 體 , 加 以 評 估 。 結 果 如 表 13 所 示 。

比較例 20

在 比 較 例 19 中 , 除 直 鏈 低 密 度 聚 乙 烯 (II a - 1) 改 用 高 密 度 聚 乙 烯 (II a - 2) 和 高 壓 自 由 基 聚 合 法 低 密 度 聚 乙 烯 (II b - 2) 外 , 和 比 較 例 19 同 樣 製 造 剝 離 體 , 加 以 評 估 。 結 果 如 表 13 所 示 。

比較例 21

在 比 較 例 19 中 , 除 直 鏈 低 密 度 聚 乙 烯 (II a - 1) 改 用 高 密 度 聚 乙 烯 (II a - 2) 外 , 和 比 較 例 19 同 樣 製 造 剝 離 體 , 加 以 評 估 。 結 果 如 表 13 所 示 。

比較例 22

於 裝 設 攪 拌 器 且 經 氮 氣 排 淨 的 50 公 斤 加 壓 反 應 器 , 裝 入 精 製 甲 苯 25 公 升 。 其 次 , 加 1-丁 烯 183 克 , 再 加 雙 (正 丁 基 環 戊 二 烯 基) 氮 化 鎢 和 甲 基 鋁 氧 烷 [MAO] 混 合 液 (Al / Zr 莫 耳 比 500) , 使 Zr 濃 度 為 0.33 毫 莫 耳 , 升 溫 至 80 ℃ , 再 以 乙 烯 控 制 於 9 公 斤 / 平 方 公 分 G , 開 始 聚 合 。 在 乙 烯 連 續 聚 合 中 , 維 持 全 壓 為 9 公 斤 / 平 方 公 分 G , 進 行 聚 合 1 小 時 , 製 造 乙 烯 共 聚 物 (I - 4) 。 使 用 包 含 此 乙 烯 共 聚 物 (I - 4) 70 重 量 % 和 高 壓 自 由 基 聚 合 法 低 密 度 聚 乙 烯 (II b - 2) 30 重 量 % 之 樹 脂 組 成 物 , 和 比 較 例 19 同 樣 製 造 剝 離 體 , 加 以 評 估 。 結 果 如 表 13 所 示 。

五、發明說明 (73)

表 13

試料	比較例			
	19	20	21	22
I -1				
I -2				
I -3				
II a-1	70			
II a-2		70	70	
I -4				70
III b-1	30		30	
III b-2		30		30
基材	上等紙	上等紙	上等紙	上等紙
積層體成型性				
NI: 縮幅 (20 μ m · 100m)	78	83	97	69
DD(75rpm)	>250	>250	230	230
耐熱光澤(%) 暴露30秒				
130℃	52.5	79.9	83.2	78.8
135℃	24.5	78.2	78.3	76.5
140℃	22.5	48.5	59.6	65.2
145℃	-	29.8	43.2	49.9
150℃	-	-	23.5	43.1
155℃	-	-	-	-
160℃	-	-	-	-
切開50% 所見紋路惡化				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (74)

輸液袋的實施例

本發明乙烯共聚物

本發明(I)乙烯共聚物和實施例1方法同樣製造，得下列乙烯共聚物(PE1, PE2, PE3)。其物性如表14所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (75)

表 14

試 料	PE1	PE2	PE3
密度 d (克 / 立方公分)	0.930	0.935	0.940
MFR (克 / 10分)	3.5	3.5	3.5
M _w / M _n	2.6	2.7	2.7
TREF 高峰數	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	12.4	8.0	5.2
(-300 × d + 285)	7.5	5.4	3.0
(-670 × d + 644)	24.3	20.0	14.2
T _{m1} (°C)	124	126	128
(150 × d - 17)	122.5	123.4	124
熔體張力 (g)	0.3 ≤	0.3 ≤	0.6
氯濃度 (ppm)	ND	ND	ND

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (76)

其他使用樹脂

PE4: 於附設攪拌器並經氮氣排淨過的50公升加壓反應器，裝入精製甲苯25公升。其次，添加1-丁烯183克，再加雙(正丁基環戊二烯基)氯化鋯和甲基鋁氧烷[MAO]的混合液(Al/Zr 莫耳比500)，使Zr濃度為0.33毫莫耳，升溫至80℃。再以乙烯控制於9公斤/平方公分G，開始聚合。在乙烯連續聚合中，維持全壓為9公斤/平方公分G，進行聚合1小時，製造乙烯共聚物(PE4)。乙烯共聚物(PE4)密度為0.905克/立方公分，MFR為3.5克/10分。

PE5: 齊格勒系觸媒所得市售LLDPE

(密度0.920克/立方公分，MFR 3.5克/10分)

PE6: 齊格勒系觸媒所得市售HDPE

(密度0.950克/立方公分，MFR 4.0克/10分)

PE7: 齊格勒系觸媒所得市售MDPE

(密度0.935克/立方公分，MFR 3.5克/10分)

PE8: 於上述PE5的LLDPE混拌PE6的HDPE40重量%，

調成密度0.932克/立方公分

PE9: 市售高壓自由基聚合法低密度聚乙烯

(密度0.928克/立方公分，MFR 1.2克/10分)

實施例 21~25 和 比較例 23~27

使用上述樹脂製成表15所示構成之三層共壓出薄膜，由此製袋，評估115℃×30分蒸煮後的薄膜物性。結果如表16所示。

五、發明說明(77)

表 15

	全厚度 (μm)	內層		中間層		外層	
		樹脂	厚度 (μm)	樹脂	厚度 (μm)	樹脂	厚度 (μm)
實施例 21	250	PE2	25	PE4	200	PE2	25
實施例 22	250	PE2	10	PE4	230	PE2	10
實施例 23	250	PE3	25	PE4	200	PE3	25
實施例 24	250	PE3	10	PE4	230	PE3	10
實施例 25	250	PE1	25	PE4	200	PE1	25
比較例 23	250	PE5	25	PE4	200	PE5	25
比較例 24	250	PE7	25	PE4	200	PE7	25
比較例 25	250	PE8	25	PE4	200	PE8	25
比較例 26	250	PE6	25	PE4	200	PE6	25
比較例 27	250	PE2	25	PE4	200	PE9	25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(78)

表16

	熱封強度 (克/10毫米寬)	透明性 (濁度%)	彈性率 (公斤/平方公分)	外觀 (目視)
實施例21	4100	9.8	1320	○
實施例22	3800	8.1	1180	○
實施例23	3900	10.2	1440	○
實施例24	3600	9.3	1230	○
實施例25	4200	8.2	1090	○
比較例23	2800	25.1	1250	△
比較例24	2600	21.2	1460	○
比較例25	2700	23.4	1650	○
比較例26	2300	28.1	1830	○
比較例27	—	45.1	—	×(表面融解)

五、發明說明 (79)

如表 16 所示，和比較例 23-27 相較，可知實施例 21~25 有優良的蒸煮 (115℃，30 分鐘) 後透明性 (濁度)、熱封強度。

雷氣絕緣體的雷氣特性

體積電阻測量

如第 2 圖所示，使用體積電阻測量用電極系。此體積電阻測量用電極系，在板狀試料 3 表面，安裝有圓板狀主電極 1，以及以同心圓狀包圍主電極 1 的環狀護電極 2，在試料 3 裡面安裝有圓板狀高壓電極 4。電極材料在與不銹鋼板試料 3 接觸面，利用粉撲研磨器研磨到鏡面狀態為止。

在室溫 (20℃) 和 90℃ 氮氣氛圍下進行測量。測量時，把試料 3 設在電極系內，於主電極 1 和高壓電極 4 間短路 5 分鐘，以除去試料 3 表面靜電荷後才進行。在 90℃ 測量時，短路 7 分鐘，使試料中形成均勻 90℃。

施加電壓是利用電池的直流 3300V，測量器使用振動容量型電流計 (阿多磅鐵斯投公司製品 TR8411)。連接測定器和電極之電纜，使用管電纜，以消除外界雜訊。此測量系在室溫 $3 \times 10^{17} \Omega$ ，在 90℃ 到 $3 \times 10^{16} \Omega$ 可安定測量。試料 3 厚度約 0.3 毫米，各試料厚度可測量到小數以下二位為止。有極電極面積為 19.6 公分平方。從電流一時間特性的調查，在施加電壓後，藉吸收電流使電流減少，10 分鐘後即可測量安定電流。因此，施加電壓 10 分鐘後的電流值為測定值，電流經 10 分鐘還不安定時，

五、發明說明 (80)

可等 5 分鐘左右安定再測量，超過時即不予測量。根據測量所得電流值，求出體積電阻。測量進行十次，以平均值為數據。

電氣活化能

根據體積電阻測量時所得電流值，利用下列阿雷尼厄斯式求出電氣活化能。

$$I \propto \exp(-U/kT)$$

式中 I 為電流，k 為柏茲曼常數，T 為絕對溫度。

電線·電力-電纜特性

電線被覆性

將電氣絕緣材料被覆於銅線上後，目視觀察電線表面。表面明顯粗糙且無法成型者打×，表面粗糙不明顯者為○，以此評判電線被覆性。

電纜製造性

電纜絕緣層成型中，壓出壓力增加，或因厚度不勻致無法成型者打×，形成不產生厚度不勻、絕緣層、半導體層界面不整之優良電纜者打○，以此評判電纜製造性。

吸水測量

吸水測量是使用第 3 圖所示裝置，於室溫施加 10 仟伏特，10 仟赫茲電壓 30 天。施加結束後，就吸水發生和進展狀況加以染色，用顯微鏡觀察，吸水發生，進展明顯者打×，不明顯者○，以評判耐吸水性。第 3 圖所示吸水測量裝置，包括設在吸水測量用試料 11 下側的導電板 12，設在吸水測量用試料 11 上側而內部充填水 13 的容器

五、發明說明 (81)

15，安裝於導電板12的接地電極14，以及與容器15內的水13接觸之施加電極16，容器15底部即為試料11。

實施例 26~30

按照實施例1聚合方法，得各種乙烯·1-己烯煙共聚物(PE11~15)。使用上述試驗法測量此等共聚物之各物性。結果如表17所示。

體積電阻測量用試料之製作

利用熱壓機加工，把乙烯共聚物成型為0.3毫米薄片，此薄片用鋁片夾持，在140℃預熱5分鐘，於140℃，100公斤/平方公分加壓5分鐘，加壓下從190℃經5分鐘冷卻到30℃，製成體積電阻測量用試料。對此試料測量體積電阻，結果如表17所示。

電線製造

將乙烯共聚物被覆於0.9毫米 ϕ 銅線上，製成電線，評估電線被覆性。結果如表17所示。被覆條件：模具直徑2.5毫米，螺紋接口直徑0.95毫米。模具螺紋接口間隙5.3毫米，修飾外徑2.45毫米，抽拉速度100公尺/分。

電力電纜之製造

使用乙烯共聚物為絕緣材料，製造第4圖所示電力電纜，評估其製造性。結果如表17所示。第4圖之電力電纜，從內側依序按同心圓狀形成導電性金屬集合線構成之導電構件21、內部半導體層22、乙烯共聚物構成之絕緣層23、外部半導體層24、鋁箔25、保護材料26（加無機系難燃劑之聚烯煙）。

五、發明說明 (82)

表 17

	實施例				
	26	27	28	29	30
乙烯共聚物	PE11	PE12	PE13	PE14	PE15
密度d (克/立方公分)	0.926	0.925	0.930	0.936	0.934
MFR(克/10分)	3.9	2.1	3.5	4.2	2.6
Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
TREF高峰數	1	1	1	1	1
T ₂₅ -T ₂₅ (°C)	17.7	13.2	12.4	8.0	7.8
(-300×d+285)	7.2	7.5	6.0	4.2	4.8
(-670×d+644)	23.6	24.3	20.9	16.9	18.2
T _{m1} (°C)	123	124	124	126	125
(150×d-17)	121.9	121.9	122.5	123.4	123.1
熔體張力(g)	0.5	0.5	0.6	0.4	0.8
(logMT)	-0.30	-0.10	-0.22	-0.40	-0.10
(-0.572×logMFR+0.3)	-0.04	0.12	-0.01	-0.06	0.06
氧濃度(ppm)	ND	ND	ND	ND	ND
體積電阻(Ωcm)室溫	2.8×10 ¹⁸	2.6×10 ¹⁸	3.5×10 ¹⁸	4.0×10 ¹⁸	3.5×10 ¹⁸
體積電阻(Ωcm)90°C	4.0×10 ¹⁷	4.1×10 ¹⁷	5.6×10 ¹⁷	6.0×10 ¹⁷	6.0×10 ¹⁷
電氣活化能(eV)	0.25	0.24	0.24	0.25	0.23
電線被覆性	○	○	○	○	○
電纜製造性	○	○	○	○	○
而吸水性	○	○	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (83)

比較例 28~34

比較例所用乙炔(共)聚合物(PE16~22)如下。此等乙炔(共)聚合物的各物性如表18和表19所示。

PE16: 使用四氯化鈦和三乙基鋁構成之觸媒, 以氣相法將乙炔和1-己烯共聚合, 而得線型低密度聚乙烯。

PE17: 使用四氯化鈦和二乙基氯化鋁構成之觸媒, 以溶液法將乙炔和4-甲基-1-戊烯共聚合, 而得線型低密度聚乙烯。

PE18: 使用四氯化鈦和二乙基氯化鋁構成之觸媒, 以溶液法將乙炔和4-甲基-1-戊烯共聚合, 而得線型低密度聚乙烯。

PE19: 使用四氯化鈦和二乙基氯化鋁構成之觸媒, 以溶液法將乙炔和4-甲基-1-戊烯共聚合, 而得線型低密度聚乙烯。

PE20: 金屬茂系觸媒所得市售線型低密度聚乙烯(商標阿夫伊倪鐵伊HF1030, 陶氏化學公司製品)。

PE21: 市售線型低密度聚乙烯(商標AM1720, 日本聚烯烴公司製品)。

PE22: 市售高壓法低密度聚乙烯(商標W3300, 日本聚烯烴公司製品)。

使用此等(共)聚合物(PE16~22), 和實施例26~30同樣製作體積電阻測量用試料、電線、電力電纜, 進行評估。結果如表18和表19所示。

五、發明說明 (84)

表18

	比較例			
	28	29	30	31
乙烯共聚物	PE16	PE17	PE18	PE19
密度d (克/立方公分)	0.927	0.944	0.932	0.926
MFR (克/10分)	2.0	32	2.0	2.1
Mw/Mn	4.5	3.2	2.7	2.7
TREF高峰數	2	1	2	2
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	10.1	10.4	14.6
(-300×d+285)	6.9	1.8	5.4	7.2
(-670×d+644)	22.9	11.5	19.6	23.6
T _{m1} (°C)	125	128	125	124
(150×d-17)	122.1	124.6	122.8	121.9
熔體張力(g)	1.5	無法測量	1	1
(logMT)	0.18	—	0	0
(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	—	0.13	0.12
氮濃度(ppm)	120	20	13	15
體積電阻(Ω cm)室溫	1.0×10 ¹⁸	2.8×10 ¹⁸	1.0×10 ¹⁸	1.2×10 ¹⁸
體積電阻(Ω cm)90°C	8.0×10 ¹⁴	2.0×10 ¹⁵	6.0×10 ¹⁵	7.8×10 ¹⁴
電氣活化能(eV)	0.93	0.24	0.67	0.95
電線被覆性	×	×	×	×
電纜製造性	×	×	×	×
耐吸水性	×	×	×	×

五、發明說明 (85)

表 19

	比較例		
	32	33	34
乙 烯 共 聚 物	PE20	PE21	PE22
密 度 d (克 / 立 方 公 分)	0.935	0.935	0.925
MFR (克 / 10 分)	2.1	0.8	3.3
M_w / M_n	2.2	7.7	3.9
TREF 高 峰 數	1	—	—
T_{75-T25} (°C)	3.0	—	—
$(-300 \times d + 285)$	4.5	—	—
$(-670 \times d + 644)$	17.6	—	—
T_{m1} (°C)	121	—	—
$(150 \times d - 17)$	123.3	—	—
熔 體 張 力 (g)	2.1	—	—
$(\log MT)$	0.32	—	—
$(-0.572 \times \log MFR + 0.3)$	0.20	—	—
氧 濃 度 (ppm)	15	—	—
體 積 電 阻 ($\Omega \text{ cm}$) 室 溫	4.0×10^{17}	1.6×10^{18}	2.0×10^{17}
體 積 電 阻 ($\Omega \text{ cm}$) 90°C	5.0×10^{14}	9.2×10^{15}	2.0×10^{15}
電 氣 活 化 能 (eV)	0.87	0.67	0.60
電 線 被 覆 性	×	○	○
電 纜 製 造 性	×	○	○
耐 吸 水 性	×	×	×

五、發明說明 (86)

實施例 31

製備乙烯共聚物 (PE14)，和做為其他聚烯烴之乙烯 (共) 聚合物 (PE18)，按表 20 所示混配比，以塑性軋機在 160°C 混練 5 分鐘，得電氣絕緣用樹脂。對此組成物進行各種評估。結果如表 20 所示。

實施例 32

使用其他聚烯烴系樹脂和乙烯 (共) 聚合物 (PE21)，餘和實施例 31 同樣進行。結果如表 20 所示。

實施例 33

使用其他聚烯烴系樹脂和乙烯 (共) 聚合物 (PE22)，餘和實施例 31 同樣進行。結果如表 20 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (87)

表 20

	實施例		
	31	32	33
乙 烯 共 聚 物	PE14	PE14	PE14
混 配 比 (重 量 %)	10	10	10
其 他 聚 烯 烴	PE18	PE21	PE22
混 配 比 (重 量 %)	90	90	90
體 積 電 阻 (Ω cm) 室 溫	3.6×10^{18}	2.6×10^{18}	3.2×10^{18}
體 積 電 阻 (Ω cm) 90°C	1.0×10^{17}	4.1×10^{17}	1.0×10^{17}
電 線 被 覆 性	○	○	○
電 纜 製 造 性	○	○	○
耐 吸 水 性	○	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (88)

由實施例 26~30 可知，本發明電氣絕緣材料可提高體積電阻，其溫度依存性小。電線被覆性、電纜製造性亦佳、耐吸水性優。

由實施例 31~33 可知，本發明電氣絕緣材料即使摻合其他聚烯烴，仍顯示高度體積電阻，而電線被覆性、電纜製造性亦佳、耐吸水性優。

比較例 28~31 的電氣絕緣材料，由於氧濃度高，且體積電阻的溫度依賴性大，故 90℃ 體積電阻小。而且，電線被覆性、電纜製造性、耐吸水性劣。比較例 32 的電氣絕緣材料，也是體積電阻、電線被覆性、電纜製造性、耐吸水性均劣。

比較例 33 和 34 的電氣絕緣材料，其電線被覆性、電纜製造性良好，但體積電阻、耐吸水性劣。

含極性基的樹脂材料

吹氣薄膜成型

將所得含極性基的樹脂材料製粒，於 50 毫米 ϕ 的 LLDPE 薄膜專用成型機，安裝直徑 100 毫米 ϕ 、唇隙 2 毫米的模具，以吹氣比 1.9，抽拉速度 20 公尺 / 分，成型溫度 200℃ 的成型條件，成型厚 30 微米的薄膜。

吹氣薄膜之性能評估

薄膜衝擊

使用東洋精機公司製薄膜衝擊試驗機進行，衝擊頭球面為 1/2 吋 ϕ 。

低溫熱封性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (89)

使用鐵斯塔產業公司製熱封試驗器，以適當選擇數點的溫度，於壓力2公斤／平方公分，密封寬1毫米，密封時間1秒的條件下熱封。將密封部切成15毫米寬的矩形，用拉力試驗機以300毫／分，對密封部進行剝離試驗。此時試片的剝離強度，是以內插法求出達500克時的溫度值。此溫度愈低，低溫熱封性愈優。

高溫蒸煮耐性

將吹氣薄膜的一端熱封，製成容器。在此容器中充填蒸餾水，他端熱封後，於規定溫度(110℃，121℃)高壓蒸汽滅菌20分鐘，目視觀察開口和薄膜白濁。開口、白濁均無者打◎，無開口而稍有白濁者打○，開口且稍有白濁者打△，開口而白濁顯著者打×。

黏著強度測量

與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之黏著強度

使用小型多層T型模具，於成型溫度230℃、冷卻輾溫度25℃、抽拉速度11公尺／分的條件，成型厚100微米的積層體，使內層／黏著層／中間層／黏著層／外層之厚度比為35／0／10／10／35。其中內層和外層為LLDPE(密度0.935克／立方公分，MFR 2克／10分)，黏著層使用黏性樹脂材料，中間層使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(商標F101B，庫拉雷公司製品)。

將此積層體切出15毫米寬的矩形，以300毫米／分在黏著層和中間層間90°剝離，測量此時負荷。

與尼龍6的黏著強度

五、發明說明 (90)

使用小型多層T型模具，於成型溫度230℃、冷卻輓溫度25℃、抽拉速度13公尺／分的條件，成型厚60微米的積層體，使內層／黏著層／外層之厚度比為30／15／15。其中內層為LLDPE(密度0.935克／立方公分，MFR 2克／10分)，黏著層使用黏性樹脂材料，外層使用尼龍6(商標CM1021，東麗公司製品)。

將此積層體切出15毫米寬的矩形，以300毫米／分在黏著層和外層間90°剝離，測量此時負荷。

本發明乙炔共聚物之製造

按照實施例1的聚合條件，得各種乙炔共聚物(PE31~33)。使用上述試驗法測量此等乙炔共聚物之各種物性。測量結果如表21所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (91)

表 21

乙 烯 共 聚 物	PE31	PE 32	PE 33
密 度 d (克 / 立 方 公 分)	0.926	0.930	0.934
MFR (克 / 10 分)	3.9	3.5	2.6
M_w / M_n	2.6	2.6	2.6
TREF 高 峰 數	1	1	1
$T_{75} - T_{25}$ (°C)	17.7	12.4	7.8
$(-300 \times d + 285)$	7.2	6.0	4.8
$(-670 \times d + 644)$	23.6	20.9	18.2
T_{m1} (°C)	123	124	125
$(150 \times d - 17)$	121.9	122.5	123.1
熔 體 張 力 (g)	0.5	0.6	0.8
$(\log MT)$	-0.30	-0.22	-0.10
$(-0.572 \times \log MFR + 0.3)$	-0.04	-0.01	0.06
氧 濃 度 (ppm)	ND	ND	ND

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (92)

其他 乙 烯 共 聚 物

另外，下列條件所得乙 烯 共 聚 物 各 種 物 性，如表 22 所示。

乙 烯 共 聚 物 (PE34)：使用四 氯 化 鈦 和 三 乙 基 鋁 所 組 成 觸 媒，以 氣 相 法 將 乙 烯 和 1-己 烯 共 聚 合，而 得 線 型 低 密 度 聚 乙 烯 (LLDPE)。

乙 烯 共 聚 物 (PE35)：使用四 氯 化 鈦 和 二 乙 基 氯 化 鋁 所 組 成 觸 媒，以 溶 液 法 將 乙 烯 和 4-甲 基 -1-戊 烯 共 聚 合，而 得 線 型 低 密 度 聚 乙 烯 (LLDPE)。

乙 烯 共 聚 物 (PE36)：由 金 屬 茂 系 觸 媒 所 得 市 售 線 型 低 密 度 聚 乙 烯 (商 標 阿 夫 倪 鐵 伊 HF1030，陶 氏 化 學 公 司 製 品)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (93)

表 22

乙 烯 共 聚 物	PE34	PE35	PE36
密 度 d (克 / 立 方 公 分)	0.927	0.932	0.935
MFR (克 / 10 分)	2.0	2.0	2.1
M_w / M_n	4.5	2.7	2.2
TREF 高 峰 數	2	2	1
$T_{75} - T_{25} (^\circ\text{C})$	19.5	10.4	3.0
$(-300 \times d + 285)$	6.9	5.4	4.5
$(-670 \times d + 644)$	22.9	19.6	17.6
$T_{m1} (^\circ\text{C})$	125	125	121
$(150 \times d - 17)$	122.1	122.5	123.3
熔 體 張 力 (g)	1.5	1.0	2.1
$(\log MT)$	0.18	0	0.32
$(-0.572 \times \log MFR + 0.3)$	0.03	0.13	0.20
氣 濃 度 (ppm)	120	13	15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(94)

實施例 34

於乙炔共聚物(PE31)100重量份，添加2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷0.005重量份，使用恒氏混合器進行乾拌2分鐘。其次，加馬來酞0.1重量份，再乾拌2分鐘。所得混合物設定在250℃，使用單軸50毫米混練裝置熔混，得含極性基的乙炔共聚物。所得含極性基的乙炔共聚物所附加馬來酞量為 6×10^{-6} 莫耳/樹脂1克，含極性基的乙炔共聚物之MFR為3.2克/10分。

使用此含極性基的乙炔共聚物，進行吹氣薄膜成型，評估薄膜性能，結果如表23所示。

比較例 35

將乙炔共聚物(PE34)和實施例34同樣改質，得含極性基的乙炔共聚物。所得含極性基的乙炔共聚物附加之馬來酞量為 6×10^{-6} 莫耳/樹脂1克，MFR為1.4克/10分。使用此含極性基的乙炔共聚物，和實施例34同樣評估薄膜性能，結果如表23所示。

由TREF溶出溫度-溶出量曲線的高峰有二個之乙炔共聚物(PE34)經接枝改質，所得含極性基的乙炔共聚物之薄膜衝擊、低溫熱封性均較實施例34為劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (95)

表 23

		實施例 34	比較例 35
含極性基的 乙烯共聚物	原料樹脂	PE31	PE34
	含極性基的單體	馬來酐	
	單體量 (phr)*	0.1	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.005	
	單體含量 (莫耳 / 樹脂 1 克)	6×10^{-6}	6×10^{-6}
	MFR (克 / 10 分)	3.2	1.4
薄膜性能	薄膜衝擊 (kg/cm/mm)	240	90
	熱封溫度 (°C)	122	135
	高溫蒸煮耐性 (110°C)	○	○
	高溫蒸煮耐性 (121°C)	×	×
	氯濃度 (ppm)	ND	120

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (96)

實施例 35

於乙烯共聚物 (PE32) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.005 重量份，使用恒氏混合器進行乾拌 2 分鐘。其次，加丙烯酸甲酯 0.1 重量份，再乾拌 2 分鐘。所得混合物設定在 250℃，使用單軸 50 毫米混練裝置熔混，得含極性基的乙烯共聚物。所得含極性基的乙烯共聚物所附加丙烯酸甲酯量為 9×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，含極性基的乙烯共聚物之 MFR 為 2.9 克 / 10 分。

使用此含極性基的乙烯共聚物，進行吹氣薄膜成型，評估薄膜性能，結果如表 24 所示。

比較例 36

將乙烯共聚物 (PE35) 和實施例 35 同樣改質，得含極性基的乙烯共聚物。所得含極性基的乙烯共聚物附加之丙烯酸甲酯量為 9×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，MFR 為 1.5 克 / 10 分。使用此含極性基的乙烯共聚物，和實施例 35 同樣評估薄膜性能，結果如表 24 所示。

由 TREF 溶出溫度-溶出量曲線的高峰有二個之乙烯共聚物 (PE35) 經接枝改質，所得含極性基的乙烯共聚物之薄膜衝擊、低溫熱封性均較實施例 35 為劣。

五、發明說明 (97)

表 24

		實施例 35	比較例 36
含極性基的 乙烯共聚物	原料樹脂	PE32	PE35
	含極性基的單體	丙烯酸甲酯	
	單體量 (phr)*	0.1	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.005	
	單體含量 (莫耳 / 樹脂 1 克)	9×10^{-6}	9×10^{-6}
	MFR (克 / 10 分)	2.9	1.5
薄膜性能	薄膜衝擊 (kg/cm/mm)	220	120
	熱封溫度 (°C)	122	135
	高溫蒸煮耐性 (110°C)	○	△
	高溫蒸煮耐性 (121°C)	×	×
	氣濃度 (ppm)	ND	10

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (98)

實施例 36

於乙烯共聚物 (PE33) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.005 重量份，使用恆氏混合器進行乾拌 2 分鐘。其次，加 2-羥乙基丙烯酸酯 0.1 重量份，再乾拌 2 分鐘。所得混合物設定在 250℃，使用單軸 50 毫米混練裝置熔混，得含極性基的乙烯共聚物。所得含極性基的乙烯共聚物所附加 2-羥乙基丙烯酸酯量為 8×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，含極性基的乙烯共聚物之 MFR 為 3.0 克 / 10 分。

使用此含極性基的乙烯共聚物，進行吹氣薄膜成型，評估薄膜性能，結果如表 25 所示。

比較例 37

將乙烯共聚物 (PE36) 和實施例 36 同樣改質，得含極性基的乙烯共聚物。所得含極性基的乙烯共聚物附加之 2-羥乙基丙烯酸酯量為 8×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，MFR 為 1.6 克 / 10 分。使用此含極性基的乙烯共聚物，和實施例 36 同樣評估薄膜性能，結果如表 25 所示。

T₇₅-T₂₅ 與密度之關係不合上述式 a 和式 b 之乙烯共聚物 (PE36) 經接枝改質，所得含極性基的乙烯共聚物之薄膜衝擊、低溫熱封性均較實施例 36 為劣。

五、發明說明(99)

表 25

		實施例 36	比較例 37
含極性基的 乙烯共聚物	原料樹脂	PE33	PE36
	含極性基的單體	2-羥乙基丙烯酸酯	
	單體量(phr)*	0.1	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量(phr)*	0.005	
	單體含量(莫耳/樹脂1克)	8×10^{-6}	8×10^{-6}
	MFR(克/10分)	3.0	1.6
薄膜性能	薄膜衝擊(kg/cm/mm)	215	120
	熱封溫度(°C)	123	135
	高溫蒸煮耐性(110°C)	○	○
	高溫蒸煮耐性(121°C)	×	×
	氧濃度(ppm)	ND	10

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(100)

實施例 37

於乙烯共聚物 (PE34)100 重量份，添加 2,5-二甲基 - 2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.005 重量份，使用恒氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加馬來酞 0.1 重量份為單體，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用溫度設定 250℃ 的單軸 50 毫米混練裝置熔混，得含極性基之其他聚烯烴。所得含極性基的其他聚烯烴附加之馬來酞量為 6×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，MFR 為 0.6 克 / 10 分。

將此含極性基的其他聚烯烴 35 重量%、乙烯共聚物 (PE31)40 重量%、EPR 橡膠(丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分)25 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按照上述黏著強度測量方法測量黏著強度。結果如表 26 所示。

比較例 38

取實施例 37 所得含極性基的其他聚烯烴 35 重量%、乙烯共聚物 (PE34)40 重量%、EPR 橡膠(丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分)25 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按照上述黏著強度之測量方法測量黏著強度。結果如表 26 所示。

不含有符合特定要件的 (I) 乙烯共聚物之含極性基樹脂材料，其黏著強度較實施例 37 為劣。

五、發明說明(101)

表 26

		實施例 37	比較例 38
含極性基的 其他聚烯烴	原料樹脂	PE34	
	含極性基的單體	馬來酐	
	單體量(phr)*	0.1	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量(phr)*	0.005	
	單體含量(莫耳/樹脂1克)	6×10^{-6}	
	MFR(克/10分)	0.6	
	混配量(重量%)	35	
乙烯共聚物	種類	PE31	PE34
	混配量(重量%)	40	40
橡膠	混配量(重量%)	25	
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙酯共聚 物皂化物之黏著強度(克)	820	780

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

五、發明說明(102)

實施例 38

於乙 烯 共 聚 物 (PE34)70重 量 份， 和 EPR 橡 膠 (丙 烯 量 22重 量 %， MFR 2.1 克 / 10分)， 添 加 2,5-二 甲 基 -2,5-二 (特 丁 基 過 氧)己 烷 0.02重 量 份， 使 用 恒 氏 混 合 器 乾 拌 2 分 鐘。 接 著， 加 馬 來 酞 0.25重 量 份 為 單 體， 再 乾 拌 2 分 鐘。 所 得 混 合 物 使 用 溫 度 設 定 250℃ 的 單 軸 50毫 米 混 練 裝 置 熔 混， 得 含 極 性 基 之 其 他 聚 烯 烴。 所 得 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 附 加 之 馬 來 酞 量 為 2×10^{-5} 莫 耳 / 樹 脂 1 克， MFR 為 1.2克 / 10分。

將 此 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 60重 量 %、 乙 烯 共 聚 物 (PE31)40重 量 % 加 以 混 練， 得 含 極 性 基 之 樹 脂 材 料。 使 用 此 含 極 性 基 的 樹 脂 材 料， 按 照 上 述 黏 著 強 度 測 量 方 法 測 量 黏 著 強 度。 結 果 如 表 27所 示。

比較例 39

取 實 施 例 38所 得 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 60重 量 %、 乙 烯 共 聚 物 (PE34)40重 量 % 加 以 混 練， 得 含 極 性 基 之 樹 脂 材 料。 使 用 此 含 極 性 基 的 樹 脂 材 料， 按 照 上 述 黏 著 強 度 之 測 量 方 法 測 量 黏 著 強 度。 結 果 如 表 27所 示。

不 含 有 符 合 特 定 要 件 的 (I)乙 烯 共 聚 物 之 含 極 性 基 樹 脂 材 料， 其 黏 著 強 度 較 實 施 例 38為 劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (103)

表 27

		實施例 38	比較例 39
含極性基的 其他聚烯烴	原料樹脂	PE34 70重量% EPR 橡膠 30重量%	
	含極性基的單體	馬來酐	
	單體量 (phr)*	0.25	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.02	
	單體含量 (莫耳 / 樹脂 1 克)	2×10^{-5}	
	MFR (克 / 10 分)	1.2	
	混配量 (重量%)	60	
乙烯共聚物	種類	PE31	PE34
	混配量 (重量%)	40	40
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 皂化物之黏著強度 (g)	800	770

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (104)

實施例 39

於乙烯共聚物 (PE34) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.005 重量份，使用恒氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加丙烯酸甲酯 0.1 重量份為單體，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用溫度設定 250℃ 的單軸 50 毫米混練裝置熔混，得含極性基之其他聚烯烴。所得含極性基的其他聚烯烴附加之丙烯酸甲酯量為 9×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，MFR 為 1.3 克 / 10 分。

將此含極性基的其他聚烯烴 25 重量%、乙烯共聚物 (PE31) 75 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。對此含極性基的樹脂材料，評估薄膜性能。結果如表 28 所示。

比較例 40

取實施例 39 所得含極性基的其他聚烯烴 25 重量%、乙烯共聚物 (PE34) 75 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。對所得此含極性基的樹脂材料，評估薄膜性能。結果如表 28 所示。

不含有符合特定要件的 (I) 乙烯共聚物之含極性基樹脂材料，其薄膜性能較實施例 39 為劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (105)

表 28

		實施例 39	比較例 40
含極性基的 其他聚烯烴	原料樹脂	PE34	
	含極性基的單體	丙烯酸甲酯	
	單體量 (phr)*	0.1	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.005	
	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	9×10^{-6}	
	MFR (克/10分)	1.3	
	混配量 (重量%)	25	
乙烯共聚物	種類	PE31	PE34
	混配量 (重量%)	75	75
含極性基的 樹脂材料	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
	薄膜衝擊 (kg/cm/mm)	180	90
	熱封溫度 (°C)	127	135

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (¹⁰⁶)實施例 40

於乙 烯 共 聚 物 (PE34)100 重 量 份， 添 加 2,5-二 甲 基 - 2,5-二 (特 丁 基 過 氧)己 烷 0.005重 量 份， 使 用 恒 氏 混 合 器 乾 拌 2 分 鐘。 接 著， 加 異 丁 烯 酸 縮 水 甘 油 酯 0.15重 量 份 為 單 體， 再 乾 拌 2 分 鐘。 所 得 混 合 物 使 用 溫 度 設 定 250℃ 的 單 軸 50毫 米 混 練 裝 置 熔 混， 得 含 極 性 基 之 其 他 聚 烯 烴。 所 得 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 附 加 之 異 丁 烯 酸 縮 水 甘 油 酯 量 為 7×10^{-6} 莫 耳 / 樹 脂 1 克， MFR 為 1.2克 / 10分。

將 此 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 25重 量 %、 乙 烯 共 聚 物 (PE31)75重 量 % 加 以 混 練， 得 含 極 性 基 之 樹 脂 材 料。 對 所 得 含 極 性 基 的 樹 脂 材 料， 評 估 薄 膜 性 能， 結 果 如 表 29 所 示。

比較例 41

取 實 施 例 40所 得 含 極 性 基 的 其 他 聚 烯 烴 25重 量 %、 乙 烯 共 聚 物 (PE34)75重 量 % 加 以 混 練， 得 含 極 性 基 之 樹 脂 材 料。 對 所 得 含 極 性 基 的 樹 脂 材 料， 評 估 薄 膜 性 能， 結 果 如 表 29 所 示。

不 含 有 符 合 特 定 要 件 的 (I)乙 烯 共 聚 物 之 含 極 性 基 樹 脂 材 料， 其 薄 膜 性 能 較 實 施 例 40為 劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (107)

表 29

		實施例 40	比較例 41
含極性基的 其他聚烯烴	原料樹脂	PE34	
	含極性基的單體	異丁烯酸縮水甘油酯	
	單體量 (phr)*	0.15	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.005	
	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	7×10^{-6}	
	MFR (克/10分)	1.2	
	混配量 (重量%)	25	
乙烯共聚物	種類	PE31	PE34
	混配量 (重量%)	75	75
含極性基的 樹脂材料	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	1.7×10^{-6}	1.7×10^{-6}
	薄膜衝擊 (kg/cm/mm)	185	85
	熱封溫度 (°C)	126	135

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽¹⁰⁸⁾實施例 41

於乙烯共聚物 (PE34) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.005 重量份，使用恒氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加 2-羥乙基異丁烯酸酯 0.13 重量份為單體，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用溫度設定 250°C 的單軸 50 毫米混練裝置熔混，得含極性基之其他聚烯烴。所得含極性基的其他聚烯烴附加之 2-羥乙基異丁烯酸酯量為 8×10^{-6} 莫耳 / 樹脂 1 克，MFR 為 1.1 克 / 10 分。

將此含極性基的其他聚烯烴 25 重量%、乙烯共聚物 (PE31) 75 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。對所得含極性基的樹脂材料，評估薄膜性能，結果如表 30 所示。

比較例 42

取實施例 41 所得含極性基的其他聚烯烴 25 重量%、乙烯共聚物 (PE34) 75 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。對所得含極性基的樹脂材料，評估薄膜性能，結果如表 30 所示。

不含有符合特定要件的 (I) 乙烯共聚物之含極性基樹脂材料，其薄膜性能較實施例 41 為劣。

五、發明說明 (109)

表 30

		實施例 41	比較例 42
含極性基的 其他聚烯烴	原料樹脂	PE34	
	含極性基的單體	2-羥乙基異丁烯酸酯	
	單體量 (phr)*	0.13	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.005	
	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	8×10^{-6}	
	MFR (克/10分)	1.1	
	混配量 (重量%)	25	
乙烯共聚物	種類	PE31	PE34
	混配量 (重量%)	75	75
含極性基的 樹脂材料	單體含量 (莫耳/樹脂1克)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
	薄膜衝擊 (kg/cm/mm)	180	85
	熱封溫度 (°C)	126	130

* : 相對於原料樹脂的單體或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (J10)

實施例 42

於乙烯共聚物 (PE31) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.01 重量份，使用恆氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加馬來酞 0.4 重量份為單體，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用溫度設定 290℃ 的單軸 50 毫米混練裝置熔混，得改質乙烯共聚物。所得改質乙烯共聚物附加之馬來酞量為 0.30 重量%，改質乙烯共聚物的 MFR 為 2.1 克 / 10 分。

將此改質乙烯共聚物 30 重量%、通常齊格勒系觸媒製成 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 40 重量%、EPR 橡膠 (丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分) 30 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按照上述黏著強度測量方法測量與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之黏著強度。結果如表 31 所示。

比較例 43

將乙烯共聚物 (PE34) 和實施例 42 同樣改質，得改質乙烯共聚物。所得改質乙烯共聚物附加之馬來酞量為 0.30 重量%、MFR 為 1.2 克 / 10 分。使用此改質乙烯共聚物和實施例 42 同樣調製含極性基的樹脂材料，測量與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之黏著強度，結果如表 31 所示。

由 TREF，溶出溫度-溶出量曲線高峰有二個之乙烯共聚物 (PE34) 經接枝改質之改質乙烯共聚物，所混配的含極性基之樹脂材料，其黏著強度較實施例 42 含極性基的樹脂材料為劣。

五、發明說明⁽¹¹¹⁾

表 31

		實施例 42	比較例 43
改質 乙烯共聚物	原料樹脂	PE31	PE34
	接枝改質方法	熔體改質法	
	馬來酞量 (phr)*	0.4	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.01	
	馬來酞附加量 (重量%)	0.30	0.30
	MFR (克 / 10分)	2.1	1.2
	混配量 (重量%)	30	
其他聚烯烴	混配量 (重量%)	40	
橡膠	混配量 (重量%)	30	
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 物皂化物之黏著強度 (克)	950	870

* : 相對於原料樹脂的馬來酞或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽¹¹²⁾

實施例 43

取乙烯共聚物 (PE32) 910 克，連同甲苯 7 公升，投入附設攪拌器的 15 公升壓熱器內，攪拌中升溫到 127℃ 時，分別從不同口徑 6 小時滴加溶於甲苯 400 毫升的馬來酞 27.3 克和溶於甲苯 375 毫升的二特丁基過氧化物 2.4 克。滴加完成後，反應 1 小時。接著冷卻到 105℃ 時，加丙酮 7 公升，析出生成物加以回收，生成物以丙酮洗淨數次，得改質乙烯共聚物。所得改質乙烯共聚物附加之馬來酞量為 0.50 重量%，改質乙烯共聚物的 MFR 為 1.5 克 / 10 分。

取此改質乙烯共聚物 5 重量%，通常齊格勒系觸媒製造的 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 70 重量%，EPR 橡膠 (丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分) 25 重量%，加以混練，得含極性基的樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按照上述黏著強度之測量方法，測量與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之黏著強度。結果如表 32 所示。

比較例 44

將乙烯共聚物 (PE35) 和實施例 43 同樣改質，得改質乙烯共聚物。所得改質乙烯共聚物附加之馬來酞量為 0.50 重量%，MFR 為 0.8 克 / 10 分。使用此改質乙烯共聚物和實施例 43 同樣調製含極性基的樹脂材料，測量與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物之黏著強度，結果如表 32 所示。

五、發明說明⁽¹¹³⁾

由 TREF，溶出溫度-溶出量曲線高峰有二個之乙烯共聚物 (PE35) 經接枝改質之改質乙烯共聚物，所混配的含極性基之樹脂材料，其黏著強度較實施例 43 含極性基的樹脂材料為劣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (114)

表 32

		實施例 43	比較例 44
改質 乙烯共聚物	原料樹脂	PE32	PE35
	接枝改質方法	熔體改質法	
	馬來酞量 (phr)*	3	
	自由基引發劑	二特丁基過氧化物	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.26	
	馬來酞附加量 (重量%)	0.50	0.50
	MFR (克 / 10分)	1.5	0.8
	混配量 (重量%)	5	
其他聚烯烴	混配量 (重量%)	70	
橡膠	混配量 (重量%)	25	
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 物皂化物之黏著強度 (克)	880	790

* : 相對於原料樹脂的馬來酞或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明⁽¹¹⁵⁾實施例 44

取乙炔共聚物 (PE32) 910 克，連同甲苯 7 公升，投入附設攪拌器的 15 公升壓熱器內，攪拌中升溫到 127℃ 時，分別從不同口徑 6 小時滴加溶於甲苯 400 毫升的馬來酞 27.3 克和溶於甲苯 375 毫升的二枯基過氧化物 2.4 克。滴加完成後，反應 1 小時。接著冷卻到 105℃ 時，加丙酮 7 公升，析出生成物加以回收，生成物以丙酮洗淨數次，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.45 重量%，改質乙炔共聚物的 MFR 為 1.7 克 / 10 分。

取此改質乙炔共聚物 5 重量%，通常齊格勒系觸媒製造的 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 95 重量%，加以混練，得含極性基的樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按照上述黏著強度之測量方法，測量與尼龍 6 之黏著強度。結果如表 33 所示。

比較例 45

將乙炔共聚物 (PE35) 和實施例 44 同樣改質，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.44 重量%，MFR 為 0.8 克 / 10 分。使用此改質乙炔共聚物和實施例 44 同樣調製含極性基的樹脂材料，測量與尼龍 6 之黏著強度，結果如表 33 所示。

由 TREF，溶出溫度-溶出量曲線高峰有二個之乙炔共聚物 (PE35) 經接枝改質之改質乙炔共聚物，所混配的含極性基之樹脂材料，其黏著強度較實施例 44 含極性基的

五、發明說明⁽¹¹⁶⁾

樹脂材料為劣。

比較例 46

將乙烯共聚物 (PE32) 和實施例 44 同樣改質，得改質乙烯共聚物。所得改質乙烯共聚物附加之馬來酞量為 0.45 重量%、MFR 為 1.7 克 / 10 分。

取此改質乙烯共聚物 0.5 重量%，和通常齊格勒系觸媒所製造 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 99.5 重量%，加以混練，得含極性基的樹脂材料。使用此含極性基的樹脂材料，按上述黏著強度之測量方法，測量與尼龍 6 的黏著強度。結果如表 33 所示。

改質乙烯共聚物的混配量在 1 重量% 以下之極性基樹脂材料，其黏著強度較差。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽¹¹⁷⁾

表33

		實施例44	比較例45	比較例46
改質 乙烯共聚物	原料樹脂	PE32	PE35	PE32
	接枝改質方法	熔體改質法		
	馬來酞量(phr)*	3		
	自由基引發劑	二枯基過氧化物		
	自由基引發劑量(phr)*	0.01		
	馬來酞附加量(重量%)	0.45	0.44	0.45
	MFR(克/10分)	1.7	0.8	1.7
	混配量(重量%)	5		0.5
其他聚烯烴	混配量(重量%)	95		99.5
橡膠	混配量(重量%)	—		—
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 物皂化物之黏著強度(克)	800	740	230

*：相對於原料樹脂的馬來酞或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明⁽¹¹⁸⁾

實施例 45

於乙炔共聚物 (PE32) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.015 重量份，使用恒氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加馬來酞 0.8 重量份為，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用設定在溫度 290℃ 的單軸 50 毫米混練裝置加以熔混，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.51 重量%，MFR 為 1.7 克 / 10 分。

取此改質乙炔共聚物 20 重量%，以通常齊格勒系觸媒製成的 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 55 重量%、EPR 橡膠 (丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分) 25 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。使用此含極性基之樹脂材料，按照上述黏著強度測量方法，測量與乙炔-乙酸乙炔酯共聚物皂化物之黏著強度。結果如表 34 所示。

比較例 47

將乙炔共聚物 (PE35) 和實施例 45 同樣改質，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.50 重量%、MFR 為 0.9 克 / 10 分。使用此改質乙炔共聚物和實施例 45 同樣調製含極性基的樹脂材料，測量與乙炔-乙酸乙炔酯共聚物皂化物之黏著強度，結果如表 34 所示。

由 TREF，溶出溫度-溶出量曲線高峰有二個之乙炔共聚物 (PE35) 經接枝改質之改質乙炔共聚物，所混配的含極性基之樹脂材料，其黏著強度較實施例 45 含極性基的樹脂材料為劣。

五、發明說明⁽¹¹⁹⁾

表 34

		實施例 45	比較例 47
改質 乙烯共聚物	原料樹脂	PE32	PE35
	接枝改質方法	熔體改質法	
	馬來酞量 (phr)*	0.8	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.015	
	馬來酞附加量 (重量%)	0.51	0.50
	MFR(克/10分)	1.7	0.9
	混配量 (重量%)	20	
其他聚烯烴	混配量 (重量%)	55	
橡膠	混配量 (重量%)	25	
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 物皂化物之黏著強度(克)	900	830

* : 相對於原料樹脂的馬來酞或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (120)

實施例 46

於乙炔共聚物 (PE33) 100 重量份，添加 2,5-二甲基-2,5-二(特丁基過氧)己烷 0.01 重量份，使用恒氏混合器乾拌 2 分鐘。接著，加馬來酞 0.4 重量份為，再乾拌 2 分鐘。所得混合物使用設定在溫度 290℃ 的單軸 50 毫米混練裝置加以熔混，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.30 重量%，MFR 為 1.5 克 / 10 分。

取此改質乙炔共聚物 20 重量%，以通常齊格勒系觸媒製成的 LLDPE (密度 0.922 克 / 立方公分，MFR 15 克 / 10 分) 55 重量%、EPR 橡膠 (丙烯量 22 重量%，MFR 2.1 克 / 10 分) 25 重量% 加以混練，得含極性基之樹脂材料。使用此含極性基之樹脂材料，按照上述黏著強度測量方法，測量與乙炔-乙酸乙炔酯共聚物皂化物之黏著強度。結果如表 35 所示。

比較例 48

將乙炔共聚物 (PE36) 和實施例 46 同樣改質，得改質乙炔共聚物。所得改質乙炔共聚物附加之馬來酞量為 0.31 重量%、MFR 為 1.3 克 / 10 分。使用此改質乙炔共聚物和實施例 46 同樣調製含極性基的樹脂材料，測量與乙炔-乙酸乙炔酯共聚物皂化物之黏著強度，結果如表 35 所示。

$T_{75}-T_{25}$ 與密度 d 關係不符合上述式 a 和式 b 的乙炔共聚物 (PE36) 經接枝改質之改質乙炔共聚物，所混配的含極性基之樹脂材料，其黏著強度較實施例 46 含極性基的樹脂材料為劣。

五、發明說明⁽¹²¹⁾

表 35

		實施例 46	比較例 48
改質 乙烯共聚物	原料樹脂	PE33	PE36
	接枝改質方法	熔體改質法	
	馬來酞量 (phr)*	0.4	
	自由基引發劑	2,5-二甲基-2,5-二 (特丁基過氧)己烷	
	自由基引發劑量 (phr)*	0.01	
	馬來酞附加量 (重量%)	0.30	0.31
	MFR (克/10分)	1.5	1.3
	混配量 (重量%)	20	
其他聚烯烴	混配量 (重量%)	55	
橡膠	混配量 (重量%)	25	
含極性基的 樹脂材料	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚 物皂化物之黏著強度 (克)	850	770

* : 相對於原料樹脂的馬來酞或自由基引發劑量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(122)

產業上利用價值

如上所述，本發明乙烯· α -烯烴共聚物由於符合上述特定要件，具有比齊格勒系觸媒所得LLDPE更優良的機械強度、耐熱性等，而且具有與習知金屬茂系觸媒所得乙烯· α -烯烴共聚物同等的低溫熱封性、透明性，又有比該乙烯· α -烯烴共聚物更優良的耐熱性、熱封強度和成型加工性。

此種乙烯· α -烯烴共聚物特別適於利用T模具成型法、吹氣薄膜成型法等製造各種包裝用薄膜，積層用原版等薄膜。而且適用做蛋黃醬用容器、芥末等用的管狀容器、瓦楞箱等內裝用薄容器、洗潔液用容器等中空成型體，栓塞、帽蓋、容器蓋、滑雪鞋等射出成型體、電線、電纜被覆、鋼管被覆等用途。又，本發明乙烯· α -烯烴共聚物可利用乾式積層法、共同壓出法、壓出積層法，用做各種多層薄膜或積層薄片。

本發明薄膜具有耐衝擊性、撕裂強度、透明性、低溫熱封性、熱黏性、耐熱性等，適用做標準袋、砂糖袋、油物包裝袋、飲料包裝袋等各種包裝用薄膜，或農業用資材、套袋箱用之內袋等。

本發明剝離體由於耐熱性、耐針孔性、耐熱光澤等優良，故可用做塗佈壓敏性黏膠、熱敏性黏膠、預浸物黏膠等之黏膠片或黏膠帶。

本發明蒸煮用容器因具有優良耐熱性、熱封強度，故可用做蒸煮食品用容器、蒸煮食品用袋、裝血液、藥液

五、發明說明⁽¹²³⁾

等醫藥用容器、輸液袋等。

本發明電氣絕緣材料由於成型加工性優良，機械強度不會降低，而日電氣絕緣性優，故可用做電線、電纜、電容器之絕緣材料，X射線發生裝置等高電壓部份之絕緣，配電線等。

本發明含極性基之樹脂材料，顯示良好黏著強度，同時低溫熱封性、薄膜衝擊性等優異，故可用做黏著性樹脂、多層膜粘著層或多層薄膜密封層、化學反應性薄膜、抗靜電薄膜等功能性樹脂薄膜，相容劑等各種用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(124)

符號之說明

1	主電極
2	護電極
3	試料
4	高壓電極
11	試料
12	導電板
13	水
14	接地電極
15	容器
16	施加電極
21	導電配件
22	內部半導體層
23	絕緣層
24	外部半導體層
25	鋁箔
26	保護材料
A	電流計
B	高電壓源

四、中文發明摘要(發明之名稱： 乙 烯 · α -烯 烴 共 聚 物 ， 其 組 成 物 及)
其 薄 膜 及 彼 等 之 用 途

本發明係關於乙 烯 · α -烯 烴 共 聚 物 ， 其 組 成 物 及 其 薄 膜、改 質 樹 脂 材 料、使 用 乙 烯 · α -烯 烴 共 聚 物 之 製 品、用 途。本 發 明 乙 烯 · α -烯 烴 共 聚 物 之 特 徵 為：(A) 密 度 0.92~0.96 克 / 立 方 公 分，(B) 熔 體 流 量 0.01~200 克 / 10 分，(C) 分 子 量 分 佈 1.5~5.0，(D) 利 用 連 續 升 溫 溶 出 分 離 法 之 溶 出 溫 度 - 溶 出 量 曲 線 有 一 高 峰，且 由 此 溶 出 溫 度 - 溶 出 量 曲 線 之 積 分 溶 出 曲 線 求 出，全 體 之 25% 溶 出 的 溫 度 T_{25} 和 全 體 之 75% 溶 出 的 溫 度 T_{75} 差 值 $T_{75} - T_{25}$ ，以 及 密 度 d ，符 合 特 定 關 係，(E) 熔 點 高 峰 有 一 至 二 個，且 其 中 最 高 熔 體 T_{ml} 和 密 度 d ，符 合 特 定 關 係。此 等 乙 烯 · α -烯 烴 共 聚 物 具 有 優 良 耐 熱 性、熱 封 強 度 和 成 型 加 工 性。

英 文 發 明 摘 要 (發 明 之 名 稱： ETHYLENE · α -OLEFIN COPOLYMER, AND)
COMBINATIONS, FILMS AND USE THEREOF

This invention is related to ethylene · α -olefin copolymer, their combinations, films, modified resin material, products made of ethylene · α -olefin copolymer and use thereof. An ethylene · α -olefin copolymer of the invention is characterized in that (A) the density is 0.92~0.96 g/cm³, (B) the melt fluid is 0.01~200 g/min, (C) the molecular weight distribution is 1.5~5.0, (D) there is a peak existing in the elution temperature-elution quantity curve and a certain relationship between density d and the difference of $T_{75} - T_{25}$ of the intergrated elution temperature-elution quantity curve, wherein the T_{25} and T_{75} are the temperature of 25% and 75 % respectively of full operating temperature derived from the the intergrated elution temperature-elution quantity curve. (E) there are one or two peaks of melt point, wherein existing a certain relationship between the highest melt T_{ml} and density d . Those ethylene · α -olefin copolymers having properties of the excellent thermal resistance, heat-seal strength and molding processing.

修正 90.7.26
本 年 月 日
補充

公告本

六、申請專利範圍

第 88110371 號「乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物」專利案

(90年7月26日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種乙烯· α -烯烴共聚物，係由乙烯和 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴

烴共聚而成，其特徵為，符合下述 (A)~(E) 要件，

(A) 密度 $0.92 \sim 0.96$ 克/立方公分，

(B) 熔體流量 (MFR) $0.01 \sim 200$ 克/10 分，

(C) 分子量分佈 (Mw/Mn) $1.5 \sim 5.0$ ，

(D) 由連續升溫溶出分離法 (TREF) 所得溶出溫度-溶出量曲線有一高峰，且由此溶出溫度-溶出量曲線之積分溶出曲線所求得全體 25% 溶出之溫度 T_{25} 與全體 75% 溶出之溫度 T_{75} 相差 $T_{75} - T_{25}$ ，及密度 d ，符合下列式 a 和式 b 關係：

式 a

$$T_{75} - T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ 克/立方公分時})$$

$$T_{75} - T_{25} \geq 0 \quad (d < 0.950 \text{ 克/立方公分時})$$

式 b

$$T_{75} - T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

(E) 有熔點高峰 1 至 2 個，其中最高熔體 T_{m1} 與密度 d ，符合下列式 c 關係者：

式 c

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，另符合下列 (F) 要件：

六、申請專利範圍

(F) 熔體張力(MT)和熔體流量(MFR) 符合下列式 d 關係：

$$\log MT \leq -0.572 \times \log MFR + 0.3 \quad (\text{式 d})。$$

3. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其中鹵素濃度在 10ppm 以下者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，係在具有至少共軛雙鍵的有機環狀化合物和含有周期表第 IV 族過渡金屬化合物之觸媒存在下，由乙烯與 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴共聚而得者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，係在下列 a1~a4 化合物所得觸媒存在下，由乙烯與 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴共聚合而得：

a1: 通式 $Me^1R^1_pR^2_q(OR^3)_rX^1_{4-p-q-r}$ 所示化合物，式中 Me^1 表示鋅、鈦、鉛， R^1 和 R^3 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基， R^2 為 2,4-戊二酸酯配位基或其衍生物，苯甲醯甲烷化物配位基，苯甲醯醋酮酸酯配位基或其衍生物， X^1 為鹵素原子， p 、 q 、 r 分別為符合 $0 \leq p \leq 4$ ， $0 \leq q \leq 4$ ， $0 \leq r \leq 4$ ， $0 \leq p+q+r \leq 4$ 範圍之整數；

a2: 通式 $Me^2R^4_m(OR^5)_nX^2_{z-m-n}$ 所示化合物，式中 Me^2 為周期表第 I ~ III 族之元素， R^4 和 R^5 分別為 $C_1 \sim C_{24}$ 烴基， X^2 為鹵素原子或氫原子，惟 X^2 為氫原子時， Me^2 限周期表第 III 族元素， z 為 Me^2 價數， m 和 n 分別符合 $0 \leq m \leq z$ ， $0 \leq n \leq z$ 範圍之整數，且 $0 \leq m+n \leq z$ ；

a3: 具有共軛雙鍵之有機環狀化合物；

六、申請專利範圍

a4: 含 Al-O-Al 鍵之改質有機鋁氧化合物和 / 或硼化合物者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為一含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他聚烯烴 99~1 重量%之樹脂組成物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為成型體。
8. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之成型體。
9. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為薄膜。
10. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之薄膜。
11. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為具有由乙烯· α -烯烴共聚物所成之薄膜的積層體。
12. 如申請專利範圍第 6 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物製成之薄膜所成之積層體。

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為具有由乙烯· α -烯烴共聚物所成的薄膜層及阻氣層和／或其他聚烯烴層之積層體。
14. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物製成之薄膜層及阻氣層和／或其他聚烯烴層所成之積層體。
15. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由基材和乙烯· α -烯烴共聚物所成的薄膜層，和離型劑層所製成之剝離體。
16. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物製成之薄膜層、基材和離型劑層所成的剝離體。
17. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為容器。
18. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之容器。
19. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為蒸煮容器。
20. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚

六、申請專利範圍

物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之蒸煮容器。

21. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為輸液袋。
22. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之輸液袋。
23. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為具有紙和乙烯· α -烯烴共聚物構成層之紙容器。
24. 如申請專利範圍第 6 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的樹脂組成物所成之構成層和紙所成的紙容器。
25. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為電氣絕緣材料。
26. 如申請專利範圍第 25 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其中該乙烯· α -烯烴共聚物符合下式(G)要件：
(G) 電氣活化能在 0.4eV 以下。
27. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為包括 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物和其他聚烯烴 99~1 重量%之樹脂組成物所製成之電氣絕緣材料。

六、申請專利範圍

28. 如申請專利範圍第 27 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其中該乙烯· α -烯烴共聚物符合下式(G)要件：

(G) 電氣活化能在 0.4eV 以下。

29. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為電線電纜之電氣絕緣材料者。

30. 如申請專利範圍第 27 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其中其他種聚烯烴係為由高壓自由基聚合法製得之低密度聚乙烯。

31. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由含有 1~99 重量%之乙烯· α -烯烴共聚物，和其他 99~1 重量%之聚烯烴的所成之樹脂組成物形成的絕緣層電線電纜之電氣絕緣材料。

32. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為每 1 克樹脂材料中，係具有 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ 莫耳之選自下列(a)~(e)之一種單體單位之含極性基之樹脂材料：

a: 含羧酸基或酸酐之單體

b: 含環氧基之單體

c: 含羥基之單體

d: 含氨基之單體

e: 含矽烷基之單體。

33. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由 0.5~100 重量%之具有(a)含羧酸基或酸酐之單體或(b)含環氧基之單體所接枝而改質之乙烯· α -烯烴共聚物，以及 0~99.5 重量%之其他聚烯烴，和

六、申請專利範圍

0~40重量%之橡膠所成的含極性基之樹脂材料。

34.如申請專利範圍第1項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為每1克樹脂材料中，係具有 10^{-8} ~ 10^{-3} 莫耳之選自下列(a)~(e)之一種單體單位之含極性基之樹脂材料所成的層和基材所成之層的積層體：

a:含羧酸基或酸酐之單體

b:含環氧基之單體

c:含羥基之單體

d:含氨基之單體

e:含矽烷基之單體。

35.如申請專利範圍第1項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由0.5~100重量%之具有(a)含羧酸基或酸酐之單體或(b)含環氧基之單體所接枝而改質之乙烯· α -烯烴共聚物，以及0~99.5重量%之其他聚烯烴，和0~40重量%之橡膠所成的含極性基之樹脂材料所成的層和基材所成之層的積層體。

36.如申請專利範圍第1項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為每1克樹脂材料中，係具有 10^{-8} ~ 10^{-3} 莫耳之選自下列(a)~(e)之一種單體單位之含極性基之樹脂材料所成的層，由基材所成之層和乙烯· α -烯烴共聚物構成層、阻氣層和/或其他聚烯烴層：

a:含羧酸基或酸酐之單體

b:含環氧基之單體

c:含羥基之單體

六、申請專利範圍

d:含氨基之單體

e:含矽烷基之單體。

37.如申請專利範圍第1項之乙烯· α -烯烴共聚物，其係用來做為由0.5~100重量%之具有(a)含羧酸基或酸酐之單體或(b)含環氧基之單體所接枝而改質之乙烯· α -烯烴共聚物，以及0~99.5重量%之其他聚烯烴，和0~40重量%之橡膠所成的含極性基之樹脂材料所成的層、由基材所成之層、和乙烯· α -烯烴共聚物構成層、阻氣層和／或其他聚烯烴層。

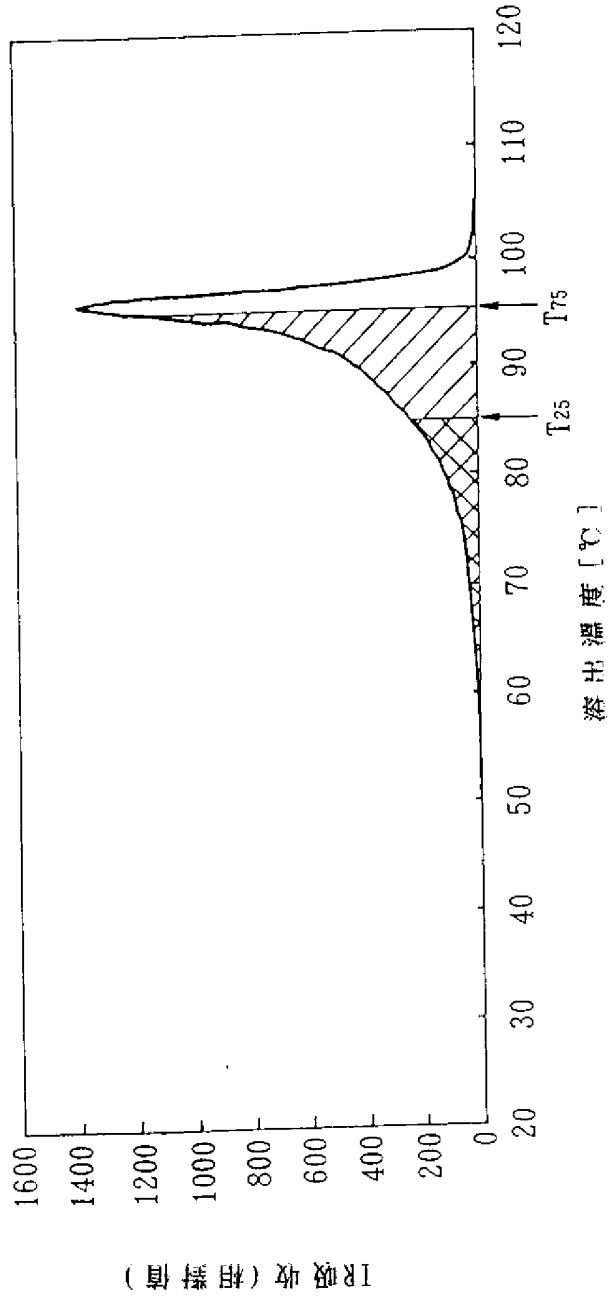
460485

88110371

9915372

公告本

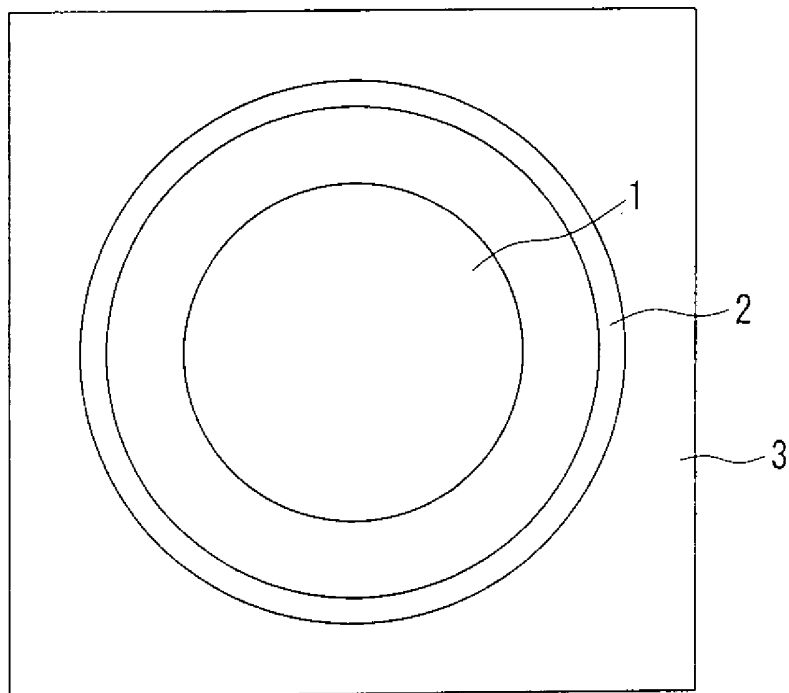
本發明乙烯共聚物的TREF曲線



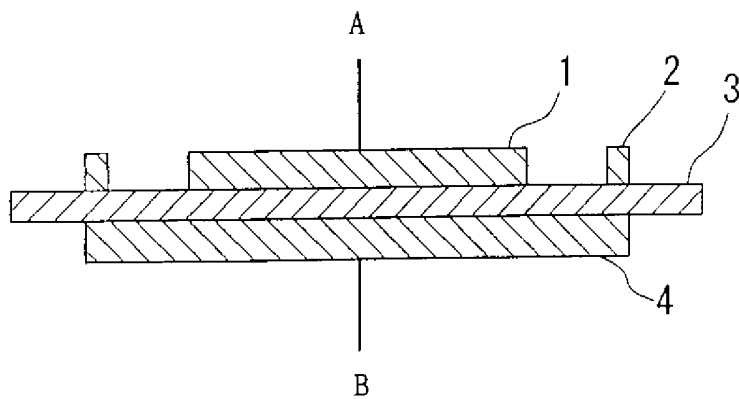
第1圖

96.7.26 修正
年 月 日
補充

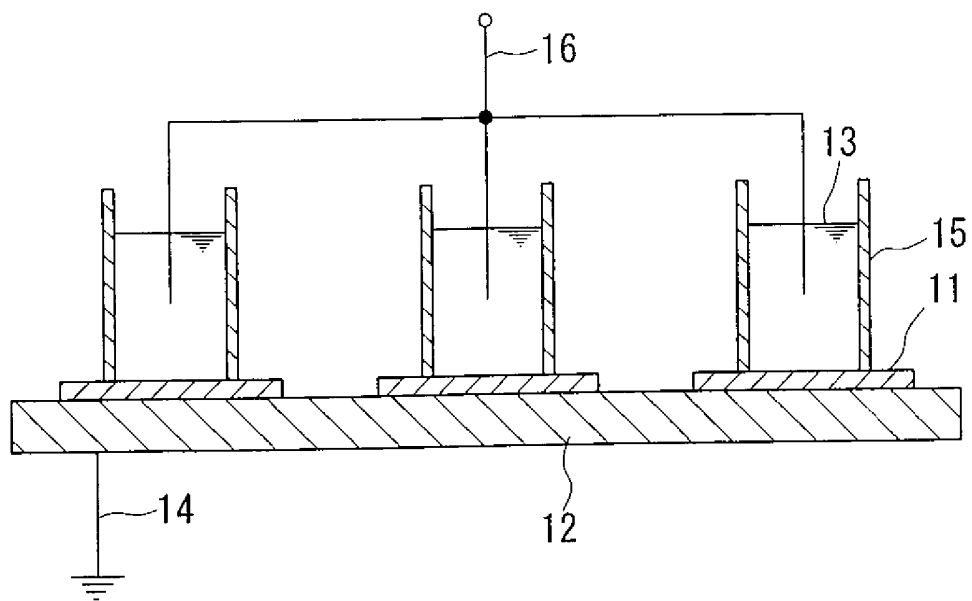
(a)



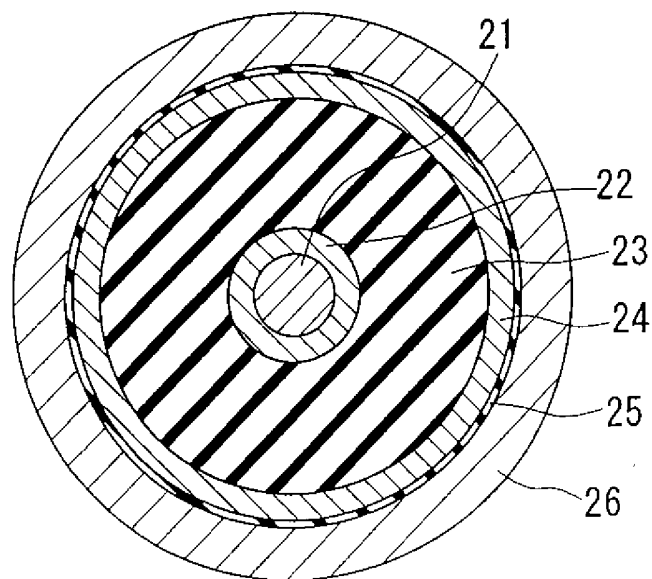
(b)



第2圖



第3圖



第4圖

五、發明說明(124)

符號之說明

1	主電極
2	護電極
3	試料
4	高壓電極
11	試料
12	導電板
13	水
14	接地電極
15	容器
16	施加電極
21	導電配件
22	內部半導體層
23	絕緣層
24	外部半導體層
25	鋁箔
26	保護材料
A	電流計
B	高電壓源

修正	90.7.26
補充	本 年 月 日

公告本

六、申請專利範圍

第 88110371 號「乙烯· α -烯烴共聚物及其組成物」專利案

(90年7月26日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種乙烯· α -烯烴共聚物，係由乙烯和 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烴

烴共聚而成，其特徵為，符合下述 (A)~(E) 要件，

(A) 密度 $0.92 \sim 0.96$ 克/立方公分，

(B) 熔體流量 (MFR) $0.01 \sim 200$ 克/10 分，

(C) 分子量分佈 (M_w/M_n) $1.5 \sim 5.0$ ，

(D) 由連續升溫溶出分離法 (TREF) 所得溶出溫度-溶出量曲線有一高峰，且由此溶出溫度-溶出量曲線之積分溶出曲線所求得全體 25% 溶出之溫度 T_{25} 與全體 75% 溶出之溫度 T_{75} 相差 $T_{75}-T_{25}$ ，及密度 d ，符合下列式 a 和式 b 關係：

式 a

$$T_{75}-T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ 克/立方公分時})$$

$$T_{75}-T_{25} \geq 0 \quad (d < 0.950 \text{ 克/立方公分時})$$

式 b

$$T_{75}-T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

(E) 有熔點高峰 1 至 2 個，其中最高熔體 T_{m1} 與密度 d ，符合下列式 c 關係者：

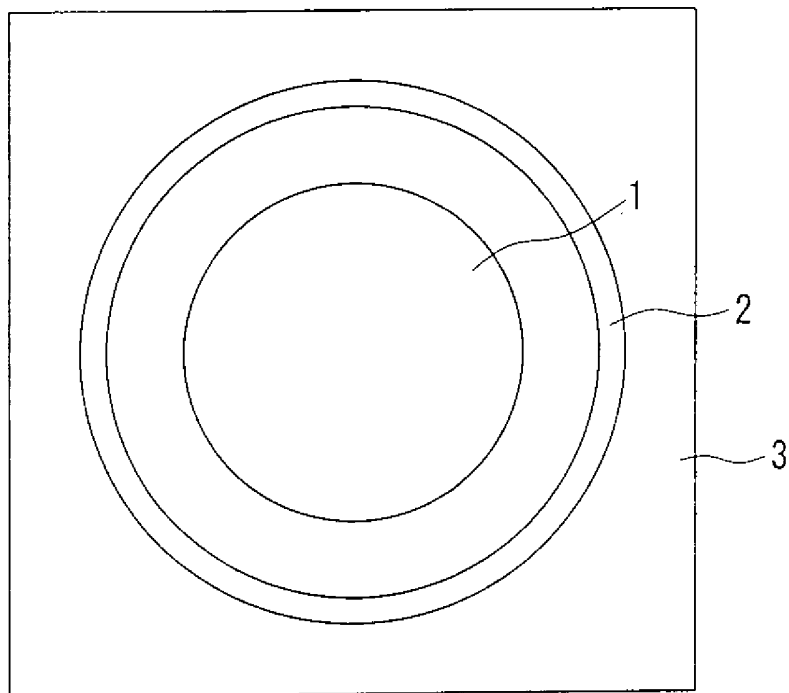
式 c

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17$$

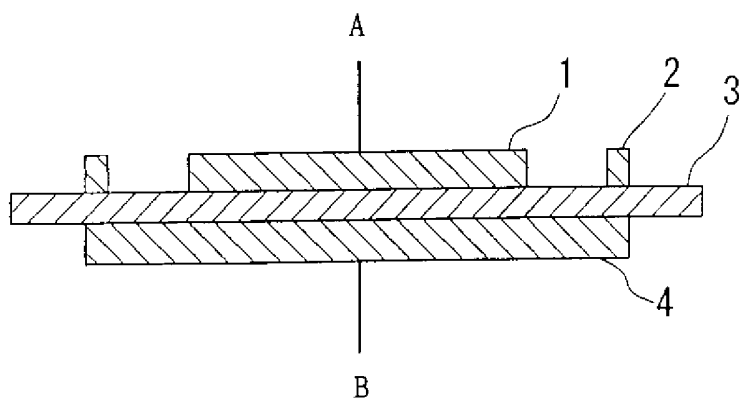
2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯· α -烯烴共聚物，另符合下列 (F) 要件：

96.7.26 修正
年 月 日
補充

(a)



(b)



第2圖