

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96111083

※ 申請日期： 96.3.29

※IPC 分類：C08J 3/02, 12000.00

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子量聚(α -烯烴)溶液及由其製得之物件

HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY(ALPHA-OLEFIN) SOLUTIONS
AND ARTICLES MADE THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商哈尼威爾國際公司
HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

夏娜 弗塔娃
VOTAVA, SHANNON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號
P.O. BOX 2245, 101 COLUMBIA ROAD, MORRISTOWN, NEW
JERSEY 07962, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 8 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 湯瑪斯 Y-T 譚
TAM, THOMAS Y-T
2. 權 鄒
ZHOU, QIANG
3. 約翰 A 楊
YOUNG, JOHN A.
4. 查理斯 R 雅內特
ARNETT, CHARLES R.
5. 約翰 D 博蒂
BRODIE, JOHN D.
6. 科諾 J 托米
TWOMEY, CONOR J.
7. 勞瑞 L 華格納
WAGNER, LORI L.
8. 雪爾墩 凱維斯
KAVESH, SHELDON

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 愛爾蘭 IRELAND
7. 美國 U.S.A.
8. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年03月30日；11/393,218

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供用於能夠在高產能下生產高強度材料、保持資源及能力要求之高分子量UHMW PO溶液之連續製備的穩固方法，及由其製得之物件。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於高分子量聚(α -烯烴)溶液之連續製備的方法及由其製得之模製物件。

【先前技術】

已在先前技術中描述關於高分子量聚合物之溶液紡絲的若干方法。高分子量聚乙烯之溶液紡絲在(例如)美國專利(USP)第4,413,110、4,344,908、4,430,383及4,663,101號中描述，將其之與本文無不相容之所有範圍併入本文中作為參考。高分子量聚乙烯醇及高分子量聚丙烯腈之溶液紡絲分別在美國專利(USP)第4,440,711及4,883,628號中描述。

關聯溶液紡絲之高分子量聚合物溶液之連續製備的方法在USP 4,413,110、4,440,711、4,663,101、4,668,717、4,784,820、4,883,628、5,032,338，WO 2005/066400、WO 2005/066401中及在J. Smook及A. J. Pennings之發明名稱為"Suspension Spinning of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene"出版物(*Polymer Bulletin*，10，291-297 (1983))中描述。

USP 4,413,110描述其中高分子量聚乙烯之研磨漿形成於第一容器中的方法。藉由足夠之滯留時間，在一強烈混合器中將研磨漿轉換成溶液。將聚合物溶液饋送至擠壓機且隨後借助於一齒輪泵饋送至紡絲頭。

USP 4,668,717描述在室溫下將十氫萘中之高分子量聚乙烯的懸浮液饋送至具有交替混合及輸送區的同向旋轉雙螺

桿擠壓機的方法。利用足夠之滯留時間、剪切速率及溫度，聚合物之溶液形成於擠壓機中且視需要經由一齒輪泵傳送至一孔。WO 2005/066400及WO 2005/066401描述雙螺桿擠壓機之使用以結合特定紡絲及拉伸條件形成一聚合物溶液。

USP 4,784,820描述形成高分子量聚合物之研磨漿且借助於正排量泵在壓力下轉移至一螺桿擠壓機的方法。利用足夠之滯留時間及溫度，一溶液形成於擠壓機中且借助於一計量泵將其饋送至一紡絲頭。

USP 5,032,338描述兩種方法。在一個方法中，高分子量聚乙烯之研磨漿形成於混合容器中且隨後經過一加熱盤管且直接至一紡絲頭。在第二方法中，高分子量聚乙烯之研磨漿形成於混合容器中。使研磨漿經過一預熱器持續足以溶解聚合物之5%至50%之時間及溫度。溶解過程在一螺桿擠壓機中完成且將溶液傳遞至一齒輪泵及紡絲頭。聚乙烯之粒度分佈達到以使得至少75重量%之粒子在100至400微米的尺寸範圍中。

上文提及之J. Smook及A. J. Pennings之出版物描述了高分子量聚乙烯溶液的半連續製備。聚乙烯粉末之懸浮液形成於以由具有一符合聚乙烯密度之密度的80/20 v/v石蠟油/1,2,4-三氯苯組成之混合溶劑之硬脂酸鋁的溶液中。聚乙烯溶液係藉由抽汲此懸浮液通過一加熱盤管約30分鐘之滯留時間來形成。應注意，必須特別小心以防止管堵塞。

上文所引用之專利及出版物中的每一者表示當前技術水

平的進展。然而，沒有一者描述本發明之特定方法且沒有一者滿足本發明所滿足的所有需要。此等早先方法具有若干缺陷。由先前技術專利中的若干所描述之強烈混合器及螺桿擠壓機為資源密集及功率密集的。其為用於分配混合之極好設備，但為提供滯留時間之非常昂貴的設備。為了向在此等設備中完成溶解方法提供足夠之滯留時間，產出率及產能未充分利用。由USP 5,032,338所描述之管狀溶解器及由Smook及Pennings之前述物件對聚合物的粒度分佈敏感及/或經受堵塞。

需要能夠以高產能生產高強度材料、對聚合物粒度分佈不敏感且保持資源及能量要求的穩固方法。

【發明內容】

本發明為用於超高分子量聚(α -烯烴)溶液之連續製備的高生產量方法及由其製得之模製物件。為本發明之目的，將一超高分子量聚(α -烯烴)(下文視需要簡略為UHMW PO)界定為在135°C下在十氫萘中量測具有5至45 dl/g之固有黏度中的一者。UHMW PO可為均聚物，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1，或其可為 α -烯烴之共聚物，或其可由至少50莫耳%之以一非烯烴單體共聚合之 α -烯烴單體組成。

在一第一實施例中，本發明為一用於在135°C下在十氫萘中量測具有5至45 dl/g之固有黏度的包含高達50重量%之UHMW PO溶液之連續製備的方法，該方法包含以下步驟：

a) 在UHMW PO之溶劑中、在一低於UHMW PO粒子將溶解

在該溶劑中之溫度的第一溫度下形成 UHMW PO 粒子之研磨漿；

- b) 經由一擠壓機操作處理該研磨漿，使得溶劑與 UHMW PO 之混合物在高於 UHMW PO 之熔融溫度的第二溫度下形成，且混合物中之 UHMW PO 之產出率為每分鐘至少 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中 D 表示擠壓機之螺桿直徑 (單位為公分)；
- c) 視需要，經由一正排量泵自擠壓機排放混合物；
- d) 將混合物通經一處於高於 UHMW PO 之熔融溫度之溫度的加熱容器，該容器具有得使混合物在容器中之平均滯留時間為自 2 至 120 分鐘之體積，藉以形成 UHMW PO 之溶液。

在另一實施例中，本發明為一用於由 UHMW PO 之研磨漿連續製備模製物件之方法，其包含以下步驟：

- a) 在一用於 UHMW PO 之溶劑中、在低於 UHMW PO 粒子將溶解在溶劑中之溫度的第一溫度下形成在 135°C 下在十氫萘中量測具有自 5 至 45 dl/g 之固有黏度的 UHMW PO 粒子的研磨漿；
- b) 經由擠壓機操作處理該研磨漿，使得於一高於 UHMW PO 之熔融溫度的溫度下形成該溶劑與 UHMW PO 之混合物，且混合物中之 UHMW PO 之產出率為每分鐘至少 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中 D 表示擠壓機之螺桿直徑 (單位為公分)；
- c) 視需要，經由一正排量泵自擠壓機排放混合物；

- d) 將混合物通過處於高於 UHMW PO 之熔融溫度之溫度的加熱容器，該容器具有得使混合物在容器中之平均滯留時間為 2 至 120 分鐘之體積，藉以形成 UHMW PO 之溶液；
- e) 經由一正排量泵及經由一成形孔將如此形成之溶液傳出容器，溶液處於一低於溶劑之大氣沸點之溫度以形成一模製溶液物件；
- f) 視需要，拉伸該模製溶液物件；
- g) 冷卻該模製溶液物件以形成一模製凝膠物件；
- h) 視需要，拉伸該模製凝膠物件；
- i) 自該模製凝膠物件移除溶劑以形成一模製固體物件，及
- j) 視需要，在 25°C 至 165°C 之溫度下在一或多個步驟中拉伸該固體物件。

在另一實施例中，本發明為一由以上方法所製備之模製凝膠物件。在又一實施例中，本發明為一由以上方法所製備之模製固體物件。

【實施方式】

UHMW PO 之溶液之製備並非平凡的工作。困難之一在於確定何時溶液已形成。一些先前技術工人已假定一清澈液體之形成為溶解過程之終點及均質性跡象的指示。此假定之錯誤在一高溫載台顯微鏡上對一靜態溶劑中之一具有約 150 微米直徑的單個超高分子量聚乙烯粒子之溶解的研究中說明 (M. Rammoorthy. Honeywell International Inc. 未出版之作品)。在高溫載台溫度接近聚乙烯熔點時，粒子

逐步看似在其外部邊緣處"溶解"且隨後在窄溫度範圍及短時間內消失不見。然而，當高溫載台冷卻下來時，粒子再結晶及重現。其畢竟未溶解。顯然，粒子已簡單熔融但未溶解。在熔融狀態，粒子不可見，因為熔融聚乙烯的折射率非常接近溶劑的折射率。因此，清澈液體之表像並非超高分子量聚乙烯已溶解之指示且並非已形成"均質溶液"的指示。

為了形成 UHMW PO 之溶液，兩個條件為公理化的。首先，溫度必須接近或超過結晶聚合物之熔融溫度。其次，必須存在足夠時間允許溶劑擴散至聚合物中及允許聚合物擴散至溶劑中。

當在(例如)UHMW PO 濃度高於約 2 重量%之情況下處理大量粒子時，情況變得較複雜。當將一溶劑中之 UHMW PO 粒子之研磨漿加熱至接近聚合物熔點時，粒子聚合並聚結。溶劑/聚合物混合物隨後包含聚合物之非常高濃度及非常低濃度兩種晶疇，其中不同晶疇具有基本上不同之黏度。此問題看似仍未被其他人識別。

製備自約 2 重量%直至約 50 重量%之濃度的 UHMW PO 溶液之工作可視為具有以下階段：

1. 在能夠溶解聚合物之溶劑中形成研磨漿，亦即，固體聚合物粒子之分散液。
2. 加熱研磨漿以熔融聚合物及在以減小混合物中熔融聚合物及溶劑之晶疇大小至微觀尺寸為目的的強烈分配及分散混合之條件下形成液體混合物。

3. 允許足夠時間發生溶劑至聚合物中的擴散及聚合物至溶劑中的擴散。

在先前技術方法中，均試圖藉由以少於強烈混合設備(例如，擠壓機)之通量容量操作此等設備以便提供滯留時間來在此等設備中完成第二及第三階段。結果為此等資源密集及能量密集機器之產能的低效率使用。擠壓機之容量定標為近似螺桿直徑之平方。因此，擠出操作之指標的數值在聚合物產出率與螺桿直徑的平方之間的比例。本發明為保持資源及能量要求兩者且能夠以高產能生產高強度材料的方法。本發明亦包括藉此產生之材料。

在一實施例中，本發明為一用於連續製備在135°C下在十氫萘中量測具有5至45 dl/g之固有黏度的包含高達50重量%之UHMW PO之溶液之的方法，該方法包含以下步驟：

- a) 在UHMW PO之溶劑中、在一低於UHMW PO將溶解在該溶劑中之溫度的第一溫度下形成UHMW PO之研磨漿；
- b) 經由一擠壓機操作處理該研磨漿，使得於一高於UHMW PO之熔融溫度的第二溫度下形成該溶劑與UHMW PO之混合物，且混合物中之UHMW PO之產出率為至少每分鐘 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中D表示擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)；
- c) 視需要，經由一正排量泵自擠壓機排放混合物；
- d) 將混合物通過一處於高於UHMW PO之熔融溫度之溫度的加熱容器，該容器具有得使混合物在容器中之平均滯

留時間為2至120分鐘之體積，藉以形成UHMW PO之溶液。

本發明之高生產量方法生產與先前技術相比改良之均一性及均質性的UHMW PO溶液，如由自其生產更高強度纖維所證明。

較佳地，在本發明之方法中，混合物在擠壓機中之平均滯留時間為至多 $0.6D(0.6 \times D)$ 之量，其中 D 為螺桿直徑(單位為公分)。更佳地，混合物之平均滯留時間為至多 $0.4D$ 之量。將平均滯留時間界定為以體積產出率除擠壓機之自由體積(機筒減去螺桿)，例如，以產出率(單位為 cm^3/min)除自由體積(單位為 cm^3)得出平均滯留時間(單位為分鐘)。

較佳地，在本發明之方法中，UHMW PO之產出率為至少 $4 D^2$ 克/分鐘，其中 D 為擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)。更佳地，UHMW PO之產出率為至少 $6 D^2$ 克/分鐘，其中 D 為擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)。又更佳地，UHMW PO之產出率為至少 $10 D^2$ 克/分鐘，其中 D 為擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)。目前，本發明性方法已達成 $15.8 D^2$ 之倍數。然而，由於本發明性方法按比例增加且更有效，因此，預期仍將達成更高倍數(例如， $20 D^2$ 、 $30 D^2$ 及 $40 D^2$)。最佳地，UHMW PO之產出率為自 $2.5 D^2$ 至 $40 D^2$ 克/分鐘，其中 D 為擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)。

在本發明性方法中使用之擠壓機具有將一聚合物研磨漿轉換成熔融聚合物及溶劑之均勻混合物的功能，理想上以微觀尺寸作為其晶疇大小。擠壓機必須具有足夠之加熱及

分配性混合能力以完成此目標。擠壓機可為一單螺桿擠壓機，或其可為一非啮合式雙螺桿擠壓機或一啮合式逆轉雙螺桿擠壓機。較佳地，在本發明性方法中使用之擠壓機為一啮合式同向旋轉雙螺桿擠壓機。較佳地，啮合式同向旋轉雙螺桿擠壓機之螺桿元件為向前傳送元件。

將在擠壓機中產生之液體混合物視需要通過一正排量泵(例如，齒輪泵)排放至一加熱容器中。加熱容器提供允許均勻聚合物/溶劑混合物轉換成真溶液所必要的滯留時間。滯留時間過短防止全溶液形成。滯留時間過長可導致聚合物之降解。較佳地，容器中之平均滯留時間為20至90分鐘。更佳地，容器中之平均滯留時間為4至60分鐘。將平均滯留時間界定為以體積產出率除容器之內部體積，例如，以產出率(單位為 cm^3/min)除體積(單位為 cm^3)得出平均滯留時間(單位為分鐘)。

加熱容器可具有任何形狀，只要其內部體積足以提供必要滯留時間。然而，需要在容器中之滯留時間分佈盡可能窄。較佳地，容器為一加熱管。加熱管可為直線長度之管，或其可具有彎頭，或其可為螺狀盤管。其可包含選定之不同長度及直徑之區以使得管上的壓降不會過量。由於進入管之聚合物/溶劑混合物為高度假塑性的，較佳加熱管含有一或多個靜態混合物以再分配每隔一段距離穿過管橫截面之流動，及/或提供額外分散液。

可藉由熱傳送流體之外部加套及循環來提供加熱，或管可藉由與電阻性元件相接觸來電加熱，或管可由耦接至電

源之電感來加熱。較佳地，由一熱傳送流體之外部循環來完成加熱。

本發明性方法之生產量及所生產之物件的性質取決於 UHMW PO 溶液之濃度及接近理想均質溶液之程度。

較高聚合物濃度提供較高生產量之潛力，但亦更難以溶解。較佳地，溶液中之 UHMW PO 濃度為 2 至 30 重量%(溶液之重量之百分之 2 至 30 的 UHMW PO)。更佳地，溶液中之 UHMW PO 濃度為 5 至 20 重量%。

較佳地，UHMW PO 為一在 135°C 下在十氫萘中量測具有 9 至 30 dl/g 之固有黏度的線性聚乙烯。通常，較高纖維性質可由具有較高固有黏度之聚乙烯獲得，但在較高固有黏度下，溶解過程通常將需要較長滯留時間。

較佳地，線性聚乙烯具有每 1000 個碳原子少於兩個取代基，且更佳地，每 1000 個碳原子少於一個取代基。

在本發明之方法中所使用之溶劑較佳選自由脂肪族、芳族、環脂肪族、鹵化脂肪族、鹵化芳族、鹵化環脂肪族及其混合物組成之群。更佳地，溶劑係選自由礦物油及十氫萘或其混合物組成之群。

溶劑中 UHMW PO 之研磨漿之形成可在一攪拌型混合貯槽中完成。可將 UHMW PO 粒子及溶劑連續地饋送至混合貯槽，且所形成之研磨漿被排放至擠壓機。可對混合貯槽進行加熱。在混合貯槽中之研磨漿之溫度及滯留時間視需要達到 UHMW PO 粒子將在一低於 UHMW PO 將溶解之溫度的溫度下吸收至少 5 重量%之溶劑的程度。較佳地，離開

混合貯槽之研磨漿溫度為自約40°C至約100°C。

預期進料給擠壓機之若干替代性模式。形成於一混合貯槽中之UHMW PO研磨漿可在無壓力的情況下被饋送至擠壓機進料斗。較佳地，一研磨漿在一至少約20 KPa之正壓力下進入擠壓機之密封進料區。進料壓力增強了擠壓機之傳送能力。或者，研磨漿可形成於擠壓機中。在此情況下，可將UHMW PO粒子饋送至一打開的擠壓機進料斗且將溶劑抽汲入機器中之進一步向前的一或兩個擠壓機機筒區。在又一替代性進料模式中，一濃縮研磨漿形成於一混合貯槽中，其在進料區進入擠壓機。一被預熱至一高於聚合物熔融溫度之溫度的純溶劑流進一步向前進入擠壓機若干個區，在此模式中，一些方法熱負荷被轉移出擠壓機且以此方式增強了其產能。

在另一實施例中，本發明為一用於自UHMW PO之研磨漿連續形成模製物件的方法。較佳地，模製物件係選自由纖維、帶、薄膜、薄片及管組成之群。為本發明之目的，纖維為一狹長體，其長度尺寸比寬度及厚度之橫向尺寸大得多。因此，術語"纖維"包括具有規則或不規則橫截面之長絲、織帶、條帶及其類似物。紗線為包含許多纖維或長絲之連續股束。

在此實施例中，本發明之方法包含以下步驟：

- a) 在一用於UHMW PO之溶劑中，在一低於UHMW PO將溶解在該溶劑中之溫度的第一溫度下，形成具有5至45 dl/g之固有黏度之UHMW PO粒子的研磨漿；

- b) 經由擠壓機操作處理該研磨漿，使得於一高於 UHMW PO 之熔融溫度的第二溫度下形成該溶劑與 UHMW PO 之混合物，且混合物中之 UHMW PO 之產出率為至少每分鐘 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中 D 表示擠壓機之螺桿直徑(單位為公分)；
- c) 視需要，經由一正排量泵自擠壓機排放混合物；
- d) 將混合物通過一處於高於 UHMW PO 之熔融溫度之溫度的加熱容器，該容器具有得使混合物在容器中之平均滯留時間為自 2 至 120 分鐘之體積，藉以形成 UHMW PO 之溶液；
- e) 經由一正排量泵及經由一成形孔將如此形成之溶液傳送
出容器，溶液處於一低於溶劑之大氣沸點之溫度以形成一
模製溶液物件；
- f) 視需要，拉伸該溶液物件；
- g) 冷卻該模製溶液物件以形成一模製凝膠物件；
- h) 視需要，拉伸該模製凝膠物件；
- i) 自該模製凝膠物件移除溶劑以形成一模製固體物件，及
- j) 視需要，在自 25°C 至 165°C 之溫度下在一或多個步驟中
拉伸該模製固體物件。

本發明亦包括選自藉由以上方法所製備之凝膠纖維、帶、薄膜、薄片及管，及固體纖維、帶、薄膜及管組成之群的模製凝膠物件及模製固體物件。模製固體物件在諸如彈道保護、碎片屏蔽、塑料及混凝土之增強複合物、繩、網、帆、縫合線、天線罩、管及許多其他之應用中有用。

較佳地，本發明之物件為一具有至少 27 g/d (23.8 cN/dtex)，更佳地至少 35 g/d (30.9 cN/dtex)，又更佳地 40 g/d (35.3 cN/dtex)，及最佳地至少 50 g/d (44.1 cN/dtex)之韌度的 UHMW PO 纖維。

呈現以下實例以提供對本發明之更完整理解。陳述以說明本發明之原理之特定技術、條件、材料、比例及報導資料為例示性的且不應解釋為限制本發明之範疇。

實例

比較實例 1

在室溫下、在十氫萘中製備包含具有 185 dl/g 之固有黏度之聚乙烯的 UHMW PO 之 20 重量 % 懸浮液。懸浮液經由一具有一 30 mm (3 cm) 之螺桿直徑及一 L/D 比為 27 的 ZSK 型 Werner 及 Pfleiderer 嚙合式同向旋轉雙螺桿擠壓機來擠壓。擠壓溫度為約 180°C。在擠壓機中之滯留時間為 3 分鐘。在擠壓機中之滯留時間比量 $0.6D = 0.6 \times 3 = 1.8$ min 更大，其中 D 為擠壓機螺桿直徑 (單位為公分)。

擠壓機製造商 Werner 及 Pfleiderer 指示此機器之自由體積 (機筒體積減去螺桿體積) 為 362 cm³。3 分鐘之滯留時間對應於 $362 \text{ cm}^3 / 3 \text{ min} = 121 \text{ cm}^3 / \text{min}$ 之產出率。聚乙烯在 180°C 下的密度為 0.756 g/cm³。十氫萘在 180°C 下的密度為 0.744 g/cm³。因此，聚乙烯在十氫萘中之 20 重量 % 混合物在 180°C 下的密度為 0.746 g/cm³ 且聚乙烯之產出率為 $0.746 \text{ g/cm}^3 \times 121 \text{ cm}^3 / \text{min} \times 0.20 \text{ g PE/g 溶液} = 18.0 \text{ g PE/min}$ 。因此，UHMW PO (聚乙烯) 產出率小於量 $2.5 D^2 = 2.5 \times (3)^2 = 22.5$ 。

不進一步處理擠出物。

針對此比較實例之資料在下表I中概述。

比較實例 2a 及 2b

在比較實例 1 中所描述之雙螺桿擠壓機中製備 UHMW PO(具有 15.5 dl/g 或 18 dl/g 之固有黏度之線性聚乙烯)之具有 3 重量% 或 5 重量% 之濃度的若干十氫萘溶液。在任何試驗中，在擠壓機中之最小滯留時間為 1.7 分鐘。離開擠壓機之混合物經過一齒輪泵且隨後穿過 1 mm 直徑之紡絲孔徑。用水驟冷溶液長絲以形成一凝膠長絲。用二氯甲烷萃取凝膠長絲以移除十氫萘繼之以在 120°C 下拉伸。

以 3 重量% 之 UHMW PO 濃度之任何試驗中，最大 UHMW PO 產量為 3.81 g/min，及以 5 重量% 之 UHMW PO 濃度之任何試驗中為 6.35 g/min。因此，在所有試驗中之最大 UHMW PO 產出率（單位為克 / 分鐘）少於量 $2.5 D^2 = 2.5 \times (3)^2 = 22.5$ 。

所獲得之單長絲之拉伸強度在 3 重量% 之濃度下平均為 2.5 Gpa (25.8 cN/dtex) 及在 5 重量% 之 UHMW PO 濃度下平均為 2.0 Gpa (20.6 cN/dtex)。所獲得之最大單長絲拉伸強度在 3 重量% 之 UHMW PO 濃度(例示性實例 2a) 下為 3.2 Gpa (33 cN/dtex) 及在 5 重量% 之 UHMW PO 濃度(例示性實例 2b) 下為 2.9 Gpa (29.9 cN/dtex)。

針對此等比較實例之資料在下表 I 中概述。

實例 1

在室溫下、在一攪拌型混合貯槽中製備之研磨漿由 10 重

量 % 之 UHMW PO 及 90 重量 % 的白色礦物油組成。UHMW PO 為一具有在 135°C 下在十氫萘中之 25 dl/g 之固有黏度的線性聚乙烯。線性聚乙烯具有每 1000 個碳原子少於約 0.5 取代基，及熔點為 138°C。白色礦物油為 HYDROBRITE® 550 PO, Crcmpton 公司之一種低揮發性油，由約 70 % 之石蠟碳及約 30 % 之環烷碳組成。

將研磨漿連續饋送至一具有 40 mm (4 cm) 之螺桿直徑之啮合式雙螺桿擠壓機的進料斗。螺桿元件為完全向前傳送元件。在此擠壓機中之自由體積 (機筒體積減去螺桿體積) 為 1400 cm³。擠壓機機筒溫度為 260°C。螺桿旋轉速度為 300 RPM。以 2.3 分鐘之平均滯留時間經過擠壓機之方式在 260°C 下將 UHMW PO/礦物油研磨漿轉換成一液體混合物。因此，在本發明之此實例中之擠壓機中的平均滯留時間少於量 $0.6 D = 0.6 \times 4 = 2.4$ min，其中 D 為擠壓機螺桿直徑 (單位為公分)。

研磨漿之產出率為 423.6 g/min 及 UHMW PO 之產出率為 42.36 克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO 之產出率 (單位為克/分鐘) 超過量 $2.5 D^2 = 2.5 \times (4)^2 = 40$ 。

離開擠壓機之液體混合物經過一齒輪泵且自此經過一由外部加熱管組成之容器，外部加熱管處於 273°C 下，長度為 46.5 呎 (14.17 米)、內部體積為 29.212 cm³ 及具有若干彎頭及直徑的改變。在管內相隔一定距離處，存在具有 L/D 比為 8 的七個靜態混合器。以 46.7 分鐘之平均滯留時間經過容器來將液體混合物轉換成一溶液。

將離開管容器之 UHMW PO 溶液經過一齒輪泵且自此經過一紡絲組合 (spin block) 及一具有 0.035 吋 (0.889 mm) 之直徑的孔之紡絲頭以形成 240 個長絲的溶液紗線。以經過一氣隙之方式以 7.82:1 之比例將溶液紗線拉伸至一水浴，在該水浴中其被淬火成一凝膠紗線。在室溫下以 3:1 之比例拉伸凝膠紗線。

礦物油係經由將逆流通過三氯三氟乙烷之流來自凝膠紗線萃取且隨後將其乾燥。紗線之一些拉伸發生於萃取及乾燥期間。在 150°C 下以 6:1 的比例對乾燥之紗線進行拉伸。本發明之經拉伸之 UHMW PO 紗線由 354 丹尼爾 (393 dtex) 製成且具有 41.1 g/d (36.3 cN/dtex) 之韌度。

此實例之資料在下表 I 中概述。

實例 2

在一混合貯槽中製備與實例 1 中相同之 UHMW PO 及礦物油之 10 重量 % 的研磨漿且將其饋送至如實例 1 中所描述之相同擠壓機。擠壓機機筒溫度為 280°C。螺桿旋轉速度為 180 RPM。以 2.1 分鐘之平均滯留時間經過擠壓機之方式在 280°C 下將 UHMW PO/礦物油研磨漿轉換成一液體混合物。在擠壓機中之平均滯留時間因此少於量 $0.6 D = 0.6 \times 4 = 2.4$ min，其中 D 為擠壓機螺桿直徑 (單位為公分)。

研磨漿之產出率為 454 g/min 及 UHMW PO 之產出率為 45.4 克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO 之產出率 (單位為克/分鐘) 超過量 $2.5 D^2 = 2.5 \times (4)^2 = 40$ 。

離開擠壓機之液體混合物經過一齒輪泵且自此經過一由外部加熱管組成之容器，外部加熱管處於 290°C 下，長度為31.6呎(9.63米)、內部體積為 17.026 cm^3 及具有若干彎頭及直徑的改變。在管內相隔一定距離處，存在具有L/D比為8的三個靜態式混合器。在本發明之此實例中，液體/溶液在此管容器中之平均滯留時間為24.9分鐘。以經過容器之方式將液體混合物轉換成一溶液。

將離開管容器之UHMW PO溶液經過一齒輪泵且自此經過一紡絲組合及一具有0.040吋(1.016 mm)之直徑的孔之紡絲頭以形成118個長絲的溶液紗線。以經過一氣隙之方式以3.16:1之比例將溶液紗線拉伸至一水淬火浴。在室溫下以3:16之比例拉伸所形成之凝膠紗線。將凝膠紗線逆流經過三氯三氟乙烷之流以萃取礦物油且將其乾燥。在萃取及乾燥期間以1.47:1之比例對紗線進行拉伸。經乾燥之紗線在 133°C 與 139°C 之間的溫度間隔中以1.7:1之比例被拉伸且隨後在 150°C 下以5.1:1之比例被拉伸。本發明之經拉伸之UHMW PO紗線由497丹尼爾(552 dtex)製成且具有46.6 g/d (41.1 cN/dtex)的韌度。

此實例之資料在下表I中概述。

實例3

在一混合貯槽中之白色礦物油(Crompton公司之550 PO)中製備UHMW PO(具有 135°C 下在十氫萘中之 18.3 dl/g 之固有黏度、 138°C 之熔點及每1000個碳原子少於0.5取代基的線性聚乙烯)之20重量%的研磨漿且將其整夜保持於 90°C 之

溫度。以 810 g/min 之速率將研磨漿連續計量至與在實例 1 中所描述之相同擠壓機的進料斗中。擠壓機機筒溫度為 280°C 且其旋轉速度為 300 RPM。以 270 g/min 之速率自擠壓機之進料端在第五個機筒區處將預熱至 280°C 的溫度之相同白色礦物油之流計量至擠壓機中。20 重量 % 之 UHMW PO 研磨漿與預熱之礦物油的相對進料速率達到 15 重量 % 之 UHMW PO 液體混合物形成於擠壓機中的程度。

液體混合物之產出率為 1080 g/min 及 UHMW PO 之產出率為 162 克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO 之產出率(單位為克/分鐘)超過量 $10 D^2 = 10 \times (4)^2 = 160$ 。液體混合物在擠壓機中之平均滯留時間為 0.9 分鐘。

離開擠壓機之液體混合物經過一齒輪泵且自此經過一由在 280°C 下外部加熱之具有 9072 cm³ 的內部體積之管組成的容器。在管內，存在具有 L/D 比為 8 的兩個靜態混合器。在本發明之此實例中，液體/溶液在此管容器中之滯留時間為 5.7 分鐘。以經過容器之方式將液體混合物轉換成一溶液。

將離開管容器之 UHMW PO 溶液經過一齒輪泵且自此經過一紡絲組合及一具有 0.040 吋 (1.016 mm) 之直徑的孔之紡絲頭以形成 360 個長絲的溶液紗線。以經過一氣隙之方式以 3.07:1 之比例將溶液紗線拉伸至一水淬火浴。在室溫下以 4.75:1 之比例拉伸所形成之凝膠紗線。將凝膠紗線逆流經過三氯三氟乙烷之流以萃取礦物油且將其乾燥。在萃取步驟中以 1.37:1 之比例拉伸紗線及在乾燥器中以 1.07:1 的比

例拉伸。在150℃下以3.58:1的比例對乾燥之紗線進行拉伸。本發明之經拉伸之UHMW PO紗線由712丹尼爾(791 dtex)製成且具有27.2 g/d (24.0 cN/dtex)之韌度。

此實例之資料在下表I中概述。

實例4

在一混合貯槽中製備與實例1中相同之UHMW PO及礦物油之10重量%的研磨漿且將其饋送至如實例1中所描述之相同擠壓機。擠壓機機筒溫度為280℃。螺桿旋轉速度為350 RPM。以經過擠壓機之方式將UHMW PO/礦物油研磨漿轉換成一液體混合物。研磨漿之產出率為681 g/min及UHMW PO之產出率為68.1克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO之產出率(單位為克/分鐘)超過量 $4D^2=4\times(4)^2=64$ 。液體混合物在擠壓機中之平均滯留時間為1.4分鐘。

離開擠壓機之液體混合物經過一齒輪泵且自此經過一由外部加熱管組成之容器中，外部加熱管處於280℃下，長度為31.6呎(9.63米)、內部體積為17.026cm³及具有若干彎頭及直徑的改變。在管內，存在具有L/D比為8的兩個靜態混合器。在本發明之此實例中，液體/溶液在此管容器中之滯留時間為16.8分鐘。以經過容器之方式將液體混合物轉換成一溶液。

將離開管容器之UHMW PO溶液經過一齒輪泵且自此經過一紡絲組合及一具有0.040吋(1.016 mm)之直徑的孔之紡絲頭以形成118個長絲的溶液紗線。以經過一氣隙之方式

以4:1之比例將溶液紗線拉伸至一水淬火浴。在室溫下，以2.5:1之比例拉伸所形成之凝膠紗線。將凝膠紗線逆流經過三氯三氟乙烷之流以萃取礦物油且將其乾燥。紗線之一些拉伸發生於萃取及乾燥期間。在150℃下以5.79:1的比例對經乾燥之紗線進行拉伸。本發明之經拉伸之UHMW PO紗線由608丹尼爾(676 dtex)製成且具有41.8 g/d (36.9 cN/dtex)之韌度。

此實例之資料在下表I中概述。

實例5

在一混合貯槽中製備與實例1中相同之UHMW PO及礦物油之12重量%的研磨漿且將其饋送至如實例1中所描述之相同擠壓機。擠壓機機筒溫度為280℃。螺桿旋轉速度為200 RPM。以經過擠壓機之方式將UHMW PO/礦物油研磨漿轉換成一液體混合物。研磨漿之產出率為665 g/min及UHMW PO之產出率為90.8克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO之產出率(單位為克/分鐘)超過量 $4D^2=4 \times (4)^2=64$ 。液體混合物在擠壓機中之平均滯留時間為1.4分鐘。

離開擠壓機之液體混合物經過一齒輪泵且自此經過一由外部加熱管組成之容器，外部加熱管處於280℃下，長度為31.6呎(9.63米)、內部體積為17.026 cm³及具有若干彎頭及直徑的改變。在管內，存在具有L/D比為8的三個靜態混合器。在本發明之此實例中，液體/溶液在此管容器中之滯留時間為16.7分鐘。以經過容器之方式將液體混合物轉

換成一溶液。

將離開管容器之 UHMW PO 溶液經過一齒輪泵且自此經過一紡絲組合及一具有 0.040 吋 (1.016 mm) 之直徑的孔之紡絲頭以形成 118 個長絲的溶液紗線。以經過一氣隙之方式以 4:1 之比例將溶液紗線拉伸至一水淬火浴。在室溫下以 2.5:1 之比例拉伸所形成之凝膠紗線。將凝膠紗線逆流經過三氯三氟乙烷之流以萃取礦物油且將其乾燥。紗線之一些拉伸發生於萃取及乾燥期間。在 150°C 下，以 5.5:1 之比例對乾燥之紗線進行拉伸。本發明之經拉伸之 UHMW PO 紗線由 646 丹尼爾 (718 dtex) 製成且具有 37.2 g/d (32.8 cN/dtex) 的韌度。

此實例之資料在下表 I 中概述。

實例 6

在相同白色礦物油中製備與實例 1 中相同之 UHMW PO 之 10 重量 % 的研磨漿。將研磨漿連續饋送至一具有 58 mm (5.8 cm) 之螺桿直徑的啮合式雙螺桿擠壓機。螺桿元件為完全向前傳送元件。此擠壓機中之自由體積 (機筒體積減去螺桿體積) 為 6476 cm³。擠壓機機筒溫度為 260°C。螺桿旋轉速度為 300 RPM。以經過擠壓機之方式將 UHMW PO/礦物油研磨漿轉換成一液體混合物。研磨漿之產出率為 5319 g/min 及 UHMW PO 之產出率為 531.9 克/分鐘。因此，在本發明之此實例中，UHMW PO 之產出率 (單位為克/分鐘) 超過量 $10 D^2 = 10 \times (5.8)^2 = 336$ 。液體混合物在擠壓機中之平均滯留時間為 0.8 分鐘。使離開擠壓機之液體混合物

經過一齒輪泵。

隨後將液體混合物經過一由外部加熱管組成之容器中，外部加熱管處於 290°C 下，長度為75呎(22.86米)、內部體積為 $60,000\text{ cm}^3$ 及具有若干彎頭及直徑的改變。在管內相隔一定距離處，存在具有L/D比為8的九個靜態混合器。液體/溶液在此管容器中之滯留時間計劃為7.8分鐘。以經過容器之方式將液體混合物轉換成一溶液。

將離開管容器之UHMW PO溶液經過組合、紡絲泵及紡絲頭以形成各自具有240個長絲之六個溶液紗線。以經過一氣隙之方式將溶液紗線拉伸至一水淬火浴。在室溫下拉伸所形成之凝膠紗線，萃取其以移除礦物油且將其乾燥。在 150°C 下拉伸經乾燥之紗線。咸信經拉伸之紗線將具有至少 30 g/d (24.5 cN/dtex)之韌度。

此實例之資料在下表I中概述。

將可見，在本發明之每一實例中，UHMW PO產出率(單位為克/分鐘)超過量 2.5 D^2 。亦將可見，在本發明之每一實例中，擠壓機中之平均滯留時間(單位為分鐘)小於量 0.6 D ，及容器中之平均滯留時間超過2分鐘。最後，將可見本發明之多長絲紗線通常具有超過先前技術單長絲之韌度的韌度，儘管本發明之纖維係在高得多之濃度下紡紗的得到的，但認為改良了溶液品質。

雖然因此已非常完整詳細描述本發明，但應理解，不必要嚴格遵守此細節，而熟習此項技術者可想到其他改變及修改，所有術語由附加申請專利範圍所界定之本發明之範

疇。

表 I

資料概述

實例	UHMW PO 濃度 重量%	D, 擠壓機 螺桿 直徑, cm	平均滯留時間, min		擠壓機 滯留 時間 /D, min/cm	w, UHMW PO 產出 g/min	W/D ² , g/min- cm ²	纖維/紗線 韌度 cN/dtex
			擠壓機	容器				
比較1	20	3	3.0	無	1.00	18.0	2.00	n.a.
比較2a	3	3	2.1	無	0.70	3.81	0.42	33(最佳)
比較2b	5	3	12.0	無	4.00	6.35	0.70	29.9(最佳)
1	10	4	2.3	46.7	0.58	42.36	2.65	36.3
2	10	4	2.1	24.9	0.52	45.4	2.84	41.1
3	15	4	0.9	5.7	0.22	162	10.13	24.0
4	10	4	1.4	16.8	0.35	68.1	4.26	36.9
5	12	4	1.4	16.7	0.35	90.8	5.68	32.8
6	10	5.8	0.8	7.8*	0.14	531.9	15.81	n.a.

n.a-不適用

*目標

十、申請專利範圍：

1. 一種連續製備包含至多 50 重量 % 之具有當在 135°C 下在十氫萘中所量測之 5 至 45 dl/g 之固有黏度的 UHMW PO 之溶液的方法，其包含以下步驟：
 - a) 在該 UHMW PO 之溶劑中、在一低於 UHMW PO 粒子將溶解在該溶劑中之溫度的第一溫度下形成該等 UHMW PO 粒子之研磨漿；
 - b) 經由一擠壓機操作處理該研磨漿，使得該溶劑與該 UHMW PO 之混合物在一高於該 UHMW PO 之熔融溫度的第二溫度下形成，且 UHMW PO 之產出率為每分鐘至少 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中 D 表示以公分計之該擠壓機之螺桿直徑；
 - c) 視需要，經由一正排量泵自該擠壓機排放該混合物；
 - d) 將該混合物通經一處於高於該溶劑中之該 UHMW PO 之熔融溫度的溫度下的加熱容器，該加熱容器具有以得使該混合物在該容器中之平均滯留時間為 2 至 120 分鐘之體積，藉以形成該 UHMW PO 之溶液。
2. 如請求項 1 之方法，其中將該研磨漿保持於一低於該 UHMW PO 將溶解於該溶劑中之溫度的溫度下，且持續一段足以在經由一擠壓機處理該研磨漿之前使該 UHMW PO 粒子吸收至少 5 重量 % 之該溶劑的時間。
3. 如請求項 1 之方法，其中該擠壓機為一嚙合式同向旋轉雙螺桿擠壓機，且其中該擠壓機之螺桿元件為向前傳送元件。

4. 如請求項1之方法，其中該加熱容器為含有一或多個靜態混合器之管。
5. 一種用於自超高分子量UHMW PO之研磨漿連續製備模製物件的方法，其包含以下步驟：
 - a) 在一用於該UHMW PO之溶劑中、在一低於該UHMW PO粒子將溶解於該溶劑中之溫度的第一溫度下形成具有一種在135°C下在十氫萘中量測係具有5至45 dl/g之固有黏度的超高分子量UHMW PO粒子之研磨漿；
 - b) 經由擠壓機操作處理該研磨漿，使得於一高於該UHMW PO之熔融溫度的第二溫度下形成該溶劑與該UHMW PO之混合物，且該混合物中之UHMW PO之產出率為每分鐘至少 $2.5 D^2 (2.5 \times D \times D)$ 克之量，其中D表示以公分計之該擠壓機之螺桿直徑；
 - c) 視需要，經由一正排量泵自該擠壓機排放該混合物；
 - d) 將該混合物通過一處於高於該UHMW PO之該熔融溫度之溫度的加熱容器，該容器具有得使該混合物在該容器中之平均滯留時間為2至120分鐘之體積，藉以形成該UHMW PO之溶液；
 - e) 經由一正排量泵及經由一成形孔將如此形成之溶液傳送該容器，該溶液處於一低於該溶劑之大氣沸點之溫度下以形成一模製溶液物件；
 - f) 視需要，拉伸該模製溶液物件；
 - g) 冷卻該溶液物件以獲取一模製凝膠物件；
 - h) 視需要，拉伸該模製凝膠物件；

- i) 大體上自該模製凝膠物件移除該溶劑以形成一模製固體物件；及
 - j) 視需要，在25℃至165℃之溫度下在一或多個步驟中拉伸該模製固體物件。
6. 如請求項5之方法，其中將該研磨漿保持於一低於該UHMW PO將溶解於該溶劑中之溫度的溫度下，且持續一段足以在經由一擠壓機處理該研磨漿之前使該UHMW PO粒子吸收至少5重量%該溶劑的時間。
7. 如請求項5之方法，其中該擠壓機為一嚙合式同向旋轉雙螺桿擠壓機，且其中該擠壓機之螺桿元件為向前傳送元件。
8. 如請求項5之方法，其中該模製固體物件為纖維、帶、薄膜、薄片或管。
9. 一種模製固體物件，其包含一選自由如請求項5之方法所製備之由纖維、帶、薄膜、薄片及管組成之群之構件。
10. 如請求項9之物件，其包含一具有至少27 g/d (23.8 cN/dtex)之韌度的多長絲UHMW PO纖維。