

公 告 本

申請日期	86. 8. 27.
案 號	86112328
類 別	608L ²³ / ₆₀ 2 ² / ₄

A4
C4

452537

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	矽酮改良之低密度聚乙烯及製備方法
	英 文	"SILICONE MODIFIED LOW DENSITY POLYETHYLENE AND PREPARATORY METHOD"
二、發明 人	姓 名	1.大衛 喬瑟夫 羅密尼斯可 2.戴爾 厄 豪恩斯坦 3.關凱保
	國 籍	1.-2.均美國 3.中國大陸
	住、居所	1.美國密西根州密德蘭市艾姆區4102號 2.美國密西根州密德蘭市珍金斯大道2111號 3.美國密西根州密德蘭市藍特巷5713號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商道康寧公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密蘭市
	代 表 人 姓 名	諾曼·愛德華·雷威斯

452587

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
美國 1996年8月28日 08/703,161 ☒有主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明有關一種具有改良之疏水性的經改良聚乙烯組合物，其中於聚乙烯樹脂中添加少量相互反應性二有機聚矽氧烷。

本發明因此提供一種組合物，其包含：

(A) 100 重量份數之低密度聚乙烯樹脂；及

(B) 高於 1 重量份數之相互反應性二有機聚矽氧烷，該二有機聚矽氧烷之數量平均分子量至少 38,000。

於較佳具體實例中，直鏈低密度聚乙烯係使用羥官能基之二有機聚矽氧烷改良。該組合物具有意外之疏水性。

低密度聚乙烯(A)為諸如由實質直鏈之乙烯均聚物/乙烯與具有 3 至 10 個碳原子之 α -烯屬烴之實質直鏈異種高聚物共聚物所製得之低密度聚乙烯(LDPE)及直鏈低密度聚乙烯(LLDPE)。此等系統一般具有 0.85 至 0.97 g/cm³ 之密度，以 0.875 至 0.930 g/cm³ 更佳，而重量平均分子量(Mw)為 60,000 至 200,000。此等聚合物係技藝界所周知，而不必進一步描述。

本發明之二有機聚矽氧烷(B)為相互反應性油或超高分子量二有機矽氧烷，數量平均分子量(Mn)至少約 38,000，而低於約 1,000,000 較佳。(B)之 Mn 以 38,000 至 450,000 較佳，而 75,000 至 450,000 更佳。

已知有許多本發明組合物可於習用擠塑裝置或注射模塑裝置中加工。擠塑此等組合物時，成份(B)之分子量會影響組合物之加工特性。當 Mn 低於 38,000 時，組合物之螺桿滑動性易過高，諸如每分鐘轉速(RPM)之輸出較特定擠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(2)

塑機低。此外，於較低分子量下，該組合物第二次擠塑時，擠塑機輸出大幅降低。工業操作通常需要第二次擠塑。例如，製造商之錯誤，諸如擠機設定不正確或關鍵成份缺失/量不足，則"脫離規格"之材料需再次擠塑。相同地，於吹膜操作中，修剪扁平氣泡之邊緣部分，並再循環回擠塑機。此外，當廢料回收而再循環時採用再次擠塑，此方法於技藝界中稱為"後續消費者再循環"。另一方面，當Mn高於1,000,000時，雖可採用該種矽氧烷，但難以將二有機聚矽氧烷混入聚乙烯中。

對本發明實驗亦具重要性者為用於本發明擠塑方法中之模類型。通常需要經由金屬模擠塑或注射該組合物。較佳模為不銹鋼，但亦可使用鉻、鎳及鉑。該金屬並非必要為實心鉻或鉑；因為該模可經電鍍。該模吸引聚二有機矽氧烷之相互反應性基團，使聚二有機矽氧烷向著模具移動。結果，聚二有機矽氧烷聚集於膜表面，產生具有改良疏水性之膜。

成份(B)以樹膠為佳，Mn在100,000至1,000,000範圍內，而250,000至350,000最佳。成份(B)可為直鏈或支鏈聚合物或共聚物，其中有機基團各選自甲基或苯基。

適當二有機聚矽氧烷包括聚二甲基矽氧烷均聚物、實質上由二甲基矽氧烷單元及甲苯基矽氧烷單元組成之共聚物、實質上由二甲基矽氧烷單元及二苯基矽氧烷單元所組成之共聚物、實質上由二苯基矽氧烷及甲苯基矽氧烷單元所組成之共聚物、及甲苯基矽氧烷單元之均聚物。亦可使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

用兩種或多種聚合物或共聚物之混合物作為成份(B)。

就本發明申請範圍而言，該二有機聚矽氧烷(B)需每個分子含有至少1個相互反應性基團，以2或多個較佳，諸如羥基、胺或烯基。"相互反應性"一辭意指該基團被諸如擠塑模之金屬表面吸引的傾向。羥基最佳。相互反應性基團可位於分子末端，於鏈中央或同時位於兩位置上。若為羥基，則該相互反應性基團以位於分子鏈末端較佳，而為二有機羥基矽氧基形式，諸如二甲基羥基矽氧基、二苯基羥基矽氧基及甲苯基羥基矽氧基。當相互反應性基團僅位於鏈中時，二有機聚矽氧烷之末端基可為任為非反應性部分，一般為二-或三有機矽氧基，諸如二甲基乙烯基矽氧基或三甲基矽氧基。

二有機聚矽氧烷(B)以含有高達50莫耳百分比之苯基之直鏈聚二甲基矽氧烷。而以具有二甲基羥基矽氧末端基之聚二甲基矽氧烷均聚物最佳。

本發明組合物係藉著將至少1重量份數二有機聚矽氧烷(B)充分分散於100重量份數LDPE(A)中而製備。就母體混合物而言，本發明組合物可含有高達50重量份數之成份(B)。就最終產物而言，相對於每100重量份數成份(A)使用1至5重量份數成份(B)較佳。而每100重量份數(A)使用1至4份(B)更佳，而1至3份(B)最佳。當二有機聚矽氧烷添加濃度低於每100重量份數(A)有1.0份時，則相對於對應未改良聚烯烴之接觸角改良程度極小，尤其高速擠塑時為然。相同地，濃度高於每100重量份數(A)有10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

重量份數時，擠塑物表面品質開始變差。此外，使用每100重量份數(A)高於10份(B)時，於擠塑物表面上發現過量矽氧烷，而損及諸如印刷性及密封性等性質。此外，最終擠塑物之物性受損。因此，較佳組成範圍使良好接觸角、疏水性及低螺桿滑動性於加工期間產生所需平衡，尤其是高擠塑機輸出率下。

二有機聚矽氧烷(B)於聚乙烯(A)中之分散一般係藉著任何習用裝置達成，用以於高溫下添加劑混合熱塑性樹脂中。例如，於雙螺桿擠塑機中、BanburyTM混合機、雙輥磨或單螺桿擠塑機中摻合該兩成份，可使用或不使用混合頭。用以混合此等成份之裝置不嚴格，只要可將(B)均勻分散於(A)中即可。分散粒徑以不大於10微米較佳。

除前述成份外，本發明組合物亦可含有高達1重量百分比之以下化合物：填料、固化劑、潤滑劑、UV安定劑、抗氧劑、催化劑安定劑及其他常用以改良聚烯屬烴之加工助劑。使用高於1重量百分比任何此等添加劑時，本發明目的受到干擾，使形成之擠塑之加工及/或特性之優勢無法最佳化。若為吹膜製造，則此項特別重要，其中良好之表面品質極具關鍵性。而且，本發明整體組合物之高達15重量%可包含防結塊劑。

前述添加劑之特定非限制實例有以下物質。矽藻土、3-(3,5-二-5-丁基-4-羥苯基)-丙酸十八酯、雙(2-羥乙基)牛脂胺、硬脂酸鈣、N,N-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)-1,6-己烷二胺與2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪及2,4,6-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(5)

三氯-1,3,5-三嗪之聚合物及2,4,4-三甲基-1,2-戊胺、丁二酸二甲酯與2,2,6,6-四甲基-1-六氫吡啶乙醇之聚合物、2,2-硫基雙[4-第三-辛基酚鹽基(octylphenolato)]正丁胺鎳、亞磷酸三(2,4-二第三丁苯)酯、雙(2,4-二第三丁苯基)四級戊四醇二磷酸酯、亞磷酸三壬苯酯、聚乙二醇、伊如卡鹽胺(Erucamide)、二氧化鈦、氧化鋁、水合氧化鋁、滑石、2-羥基-4-正辛氧-二苯甲酮、二氧化矽、氧化鋅、硫化鋅及硬脂酸鋅。

根據本發明，將二有機聚矽氧烷(B)添加於低密度聚乙烯樹脂(A)中，而於樹脂在高溫下擠塑為成型品(例如圓柱剖面，諸如薄膜、扁帶、桿、環、纖維、板片等)時，作為加工助劑。形成之擠塑物具有較不含二有機聚矽氧烷(B)之擠塑物改良之疏水性。此種方法特別可用以製造鑄膜或吹膜，亦可用於擠壓吹塑；注射模塑；管、線或纜擠塑；纖維製造；及任何類似之聚烯烴樹脂高剪切熔體加工。

簡言之，吹膜一般係藉"氣泡"技術製造，其中聚烯烴組合物(即熔體)經環狀模擠塑形成氣泡型薄膜。以大於擠塑速率之速率自該模取出此氣泡，而氣泡內保持正氣壓。此方式所製造之薄膜於徑向及軸向拉伸之結果，被雙軸定向，而此種定向通常使該膜具有改良之機械性質。鑄膜通常係藉著經由狹縫型模擠塑聚乙烯，隨後於一或多個冷卻輥上冷卻而製得。當本發明組合物接受注射模塑時，該模亦需為金屬或注射熱塑料用之模具需要由金屬製造，諸如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

不銹鋼或鍍鉻、鎳或鉑。

本發明組合物亦可進行其他技藝界熟知之加工步驟，諸如注射模塑、注射吹塑、擠壓吹塑、吹膜加工、鑄膜加工、輪廓擠塑、旋轉模塑、壓縮模塑、轉模、熱成型及軋壓。

雖然在經給料斗餵入聚乙烯丸粒之同時，可將成份(B)注入擠塑機之螺桿部分而得到相當均勻之分散物，但以先將成份(B)充分分散於一部分成份(A)中以形成母體混合物較佳。此母體混合物(或濃縮物)含有1至50重量百分比之二有機聚矽氧烷，以20至50重量百分比為佳，可經研磨或造粒，形成之微粒狀乾燥摻合物含有額外聚乙烯(基質)，隨後此摻合物被擠塑成適當之本發明組合物。此種母體混合物技術之使用使二有機聚矽氧烷更均勻地分佈於聚乙烯基質內。

用以製備母體混合物之聚乙烯可與基質聚乙烯樹脂相同或相異。兩種為相同類型為佳(例如母體混合物及基質中聚乙烯相同)。然而，於本發明較佳具體實例中，其中基質聚乙烯為LLDPE，發明再添加雙成份系統較佔優勢。

因此，本發明較佳組合物包含100重量份數LLDPE及由1至10重量份數之二有機聚矽氧烷。此等組合物亦可包含LDPE。然而，是否於組合物中添加LDPE端視組合物如何加工而定。欲吹塑該膜時，熟習此技藝者已知熱塑性樹脂成份(A)組合物僅有10重量%可為LDPE，因為含量高於10%時，吹膜過程中會產生困難。然而，若該樹脂欲為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(7)

鑄膜，則不產生此等困難，而LDPE可構成聚乙烯成份(A)之任何分量。用於吹塑過程中時，三成份組合物之每100重量份數LLDPE使用低於1份LDPE時，通常無法較僅包含成份(A)及(B)之系統優越。於此等吹膜具體實例中，較佳比例為每100重量份數LLDPE(A)有0.1至5重量份數LDPE(C)，而較佳二有機聚矽氧烷(B)含量如前文所述。

本發明中之LDPE(C)可為任何一種數量平均分子量高達4,000,000而密度為0.915至0.925克/厘米³之高分枝鏈聚乙烯均聚物。

本發明經改良之熱塑性樹脂具有各種改良之性質。例如，吾人相信矽氧烷向著熱塑料表面移動，此種移動產生表面改良性質，諸如改良之疏水性及傾倒性。因此，本發明所製造之膜及成型品，諸如瓶或容器具有較佳疏水性及/或傾倒性。

而且，聚矽氧烷聚集於熱塑料表面，使熱塑料之"手感"改善。此外，添加本發明聚有機矽氧烷亦改善熱塑料之加工效率。

以下實施例係用以進一步說明本發明，申請專利範圍中有更詳盡之定義。實施例中所有份數及百分比皆以重量計，而所有測量值皆於25°C下得到，除非另有陳述。

特定液體液滴與特定基板間之接觸角係使用測角計測定，測量液滴輪廓相對於表面之正切角。試驗材料可為液體或基板。於此等實例中，使用蒸餾水，藉著添加不同之矽氧烷或不同量之矽氧烷而改變基板。以與液體及基板相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

符之角度記錄觀察角。此方法如同ASTM D 724。

測量時，提高測角計之光學枱。於支撐台上放置特定基板並固定。調整該枱，使得可透過顯微鏡或攝影機清楚見到該基板或膜。藉著液體與表面直接接觸而於基板上放置液滴(直徑2.5毫米)。該液體未滴落於表面上，否則於放置時分散。調整照明器至最佳高度，顯微鏡對焦於與較亮背景相反之暗色液滴輪廓。滴液之左手及右手固體/液體界面之正切角，並記錄。重複該步驟三次，此等測量值之平均值記錄至最接近程度。

實施例中使用以下材料。

LLDPE二直鏈低密度聚乙烯；以辛烯為底質之乙烯共聚物，密度為0.917克/厘米³，MI之Midland的道耳化學公司，商標DOWLEX™ 2045A。

LDPE=低密度聚乙烯，密度為0.923克/厘米³，道耳化學公司，商標DOW™ GP-LDPE 5004IM。

實施例1

將下述矽氧烷混入前述聚乙烯之母體混合物係藉著使此等成份與聚乙烯於高溫下充分混合而製備。聚乙烯為100% LDPE。添加足量聚矽氧，以產生其中聚矽氧為形成之LLDPE組合物之25重量%之母體混合物。

聚矽氧A為OH末端之聚二甲基矽氧烷，Mn為400,000，而於25°C下之黏度為 2.5×10^7 mPa·s (cp)。

聚矽氧B為OH末端之聚二甲基矽氧烷，Mn為65,000，而黏度為60,000 mPa·s (cp)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

聚矽氧C為OH末端之聚二甲基矽氧烷，Mn為38,000，而黏度為10,000 mPa·s(cp)。

聚矽氧D為乙烯基末端之聚二甲基矽氧烷，Mn為400,000，而黏度為 2.5×10^7 mPa·s(cp)。

於Haake RheocordTM 90系統雙螺桿擠機(Haake公司-Paramus, 紐澤西)上製備特定母體混合物(MB)，裝有LeistritzTM Micro 18共同旋轉雙螺桿擠塑機，L/D(長度/直徑)為40/1，螺桿直徑為18毫米。擠塑機各槽之八個區域的溫度各設定為185°C。每一種情況下，MB組合物皆經索狀模擠塑，而於水浴中冷卻時切成丸粒。

前述MB用為供聚乙烯使用之加工助劑，彼者充分分散於LLDPE基質中。丸粒用量針對所用之四種聚矽氧樹脂計算為總聚矽氧濃度為熱塑性樹脂之1重量%及2.5重量%。

前述混合物藉著於高溫下再次混合熱塑性聚矽氧丸粒及聚乙烯而充分調配，於前述Haake雙螺桿擠塑機上進行，其中擠塑機各槽之八個區域設定於185°C。於每一個情況下，母體混合物組合物經索模擠塑，而於水浴中冷卻時裁成丸粒。聚乙烯為LLDPE及LDPE之50/50摻合物。

於雙螺桿擠塑機中調配後，丸粒置入來自David StandardTM型號KL-075之吹膜擠塑機中，1.9厘米(3/4英吋)落地型擠塑機，L/D為24/1，具有3個220°C之加熱區。使用保持220°C之圓型6.35厘米(2.5英吋)直徑之不銹鋼模，以產生氣泡。氣泡內之空氣壓力設定至吹脹比為2，而產生12.7厘米(5英吋)"平置"之膜管。該氣環使用室

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

內空氣以使氣泡周圍冷卻，而該膜結晶。收縮閘門及夾帶滾筒系統用以收縮該膜。取樣以測定接觸角。

下表1顯示特定之聚矽氧改良基板之接觸角，顯示疏水性程度較未改良聚乙烯之標準對照組高。

表 1

試樣	聚矽氧於聚乙烯(PE)中之百分比	水接觸角，度數
試樣10567-123-1	原如PE，50% 5004 IM LDPE， 50% 2045 LLDPE	100
聚矽氧A	1%	100
聚矽氧A	2.5%	111
聚矽氧B	1%	102
聚矽氧B	2.5%	108
聚矽氧C	1%	101
聚矽氧C	2.5%	103
聚矽氧D	1%	102
聚矽氧D	2.5%	103

如前文所示，於LDPE中流出官能基末端化矽氧烷可使疏水性自1%改善至10%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱:矽酮改良之低密度聚乙烯及製備方法)

本發明揭示一種聚烯烴組合物，其於相當高速率下擠塑成爲具有改良疏水性之擠塑物，該組合物包含

(A) 100重量份數之聚乙烯樹脂；

(B) 1至5重量份數相互反應性二有機聚矽氧烷加工助劑，該二有機聚矽氧烷之數量平均分子量至少10,000。於較佳具體實例中，與低密度聚乙烯組合之相互反應二有機聚矽氧烷用爲供直鏈低密度聚乙烯使用之加工助劑。

英文發明摘要(發明之名稱: "SILICONE MODIFIED LOW DENSITY POLYETHYLENE AND PREPARATORY METHOD")

There is disclosed herein a polyolefin composition which is extruded at relatively high rates to provide extrudates of improved hydrophobicity, said composition comprising

(A) 100 parts by weight of a polyethylene resin;
and

(B) 1 to 5 parts by weight of an interactive diorganopolysiloxane process aid, said diorganopolysiloxane having a number average molecular weight of at least 10,000. In preferred embodiments, an interactive diorganopolysiloxane in combination with a low density polyethylene is used as a process aid for linear low density polyethylene.

4E 86112328

第86112328號專利申請案

中文申請專利範圍修正本(89年11月)

A8
B8
C8
D889年11月7日修正
補充

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種具有增進疏水性之改良聚乙烯組合物，其包含：
(A) 100重量份數低密度聚乙烯樹脂；及
(B) 1至50重量份數之相互反應性二有機聚矽氧烷，
具有羥基、胺基或烯基，及數量平均分子量為38,000
至1,000,000，
其中低密度聚乙烯具有重量平均分子量(Mw)為60,000至
200,000。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該樹脂(A)係
為直鏈低密度聚乙烯樹脂。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該二有機聚矽
氧(B)為聚二甲基矽氧烷，具有至少一個選自包括羥
基、胺及烯基之側向或末端相互反應性基。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之組合物，其另
外包含：
(C) 0.01至100重量份數低密度聚乙烯，其具有重量平均
分子量(Mw)為60,000至200,000。
5. 一種製造低密度聚乙烯樹脂之方法，其中添加加工助劑
於聚乙烯樹脂中，其特徵為該加工助劑係為選自申請專
利範圍第1或4項之組合物，與該聚乙烯樹脂形成均勻
摻合物，另一項特徵為該組合物及該聚乙烯樹脂係經由
金屬模加工，而經加工之樹脂具有較未經改良樹脂之疏
水性。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中經加工之樹脂進
行其他加工步驟，選自包括注射模塑、注射吹塑、擠壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

六、申請專利範圍

吹塑、吹膜加工、鑄膜加工、輪廓擠塑、旋轉模塑、壓縮模塑、轉模、熱成型及軋壓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4E 86112328

第86112328號專利申請案

中文申請專利範圍修正本(89年11月)

A8
B8
C8
D889年11月7日修正
補充

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種具有增進疏水性之改良聚乙烯組合物，其包含：
(A) 100重量份數低密度聚乙烯樹脂；及
(B) 1至50重量份數之相互反應性二有機聚矽氧烷，
具有羥基、胺基或烯基，及數量平均分子量為38,000
至1,000,000，
其中低密度聚乙烯具有重量平均分子量(Mw)為60,000至
200,000。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該樹脂(A)係
為直鏈低密度聚乙烯樹脂。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該二有機聚矽
氧(B)為聚二甲基矽氧烷，具有至少一個選自包括羥
基、胺及烯基之側向或末端相互反應性基。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之組合物，其另
外包含：
(C) 0.01至100重量份數低密度聚乙烯，其具有重量平均
分子量(Mw)為60,000至200,000。
5. 一種製造低密度聚乙烯樹脂之方法，其中添加加工助劑
於聚乙烯樹脂中，其特徵為該加工助劑係為選自申請專
利範圍第1或4項之組合物，與該聚乙烯樹脂形成均勻
摻合物，另一項特徵為該組合物及該聚乙烯樹脂係經由
金屬模加工，而經加工之樹脂具有較未經改良樹脂之疏
水性。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中經加工之樹脂進
行其他加工步驟，選自包括注射模塑、注射吹塑、擠壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉