



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I751602 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：109122748

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08J11/06 (2006.01)

B29B17/02 (2006.01)

B29K23/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/08

歐洲專利局

19 184 976.9

(71)申請人：奧地利商柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)

奧地利

(72)發明人：維傑 薩米爾 VIJAY, SAMEER (IN)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 5767230

WO 2011/068717AA1

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

醛含量降低方法及具有低醛含量之經回收的聚烯烴

(57)摘要

一種處理塑膠廢料屑之方法，該等塑膠廢料屑含有含量為至少 83.0 重量%至小於 100 重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有 C7 至 C11 醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 在處理容器中提供塑膠廢料屑，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的入口及出口，從而該等塑膠廢料屑含有

- 藉由使用 HS-SPME-GC x GC-MS 測定的含量為 8000 ppb 至 20000 ppb 的 C7 至 C11 醛；且進一步含有

- 藉由使用 HS-SPME-GC-MS 測定的含量為 5 ppm 至 500 ppm 的檸檬烯

(b) 任選地清洗及乾燥步驟(a)的該等塑膠廢料屑；

(c) 任選地預熱該等塑膠廢料屑至 20°C 至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C 的點的範圍內的溫度；

(d) 使該等塑膠廢料屑在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受氣流，以在 20°C 至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C 的點的範圍內的溫度，達到 35 至 1200 的範圍內的雷諾數；

(e) 回收經處理的該等塑膠廢料屑，其含有

- 藉由使用 HS-SPME-GC x GC-MS 測定的總量為 50 ppb 至小於 5000 ppb 的 C7 至 C11 醛，及
- 藉由使用 HS-SPME-GC-MS 測定的含量為 0.5 ppm 至 5 ppm 的檸檬烯；

(f) 使步驟(e)的經處理的該等塑膠廢料屑經受擠壓步驟而產生顆粒；

(g) 回收該等顆粒。

A process for treating plastic waste chips containing a blend of polypropylene and polyethylene in an amount of at least 83.0 wt.-% to less than 100 wt.-% and further containing C7 to C11 aldehydes and limonene, the process comprising the steps of:

- (a) providing plastic waste chips in a treatment vessel having inlet and outlet for gas at opposite sides at upper and lower part section of the treatment vessel, whereby the plastic waste chips contain
- C7 to C11 aldehydes in an amount of 8000 ppb to 20000 ppb as determined by using HS-SPME-GC x GC-MS; and further contain
 - limonene in an amount of 5 ppm to 500 ppm as determined by using HS-SPME-GC-MS
- (b) optionally washing and drying said plastic waste chips of step (a);
- (c) optionally preheating said plastic waste chips to a temperature in the range of 20°C to a point 10°C below the Vicat softening point (10N, ISO 306) of said plastic waste chips;
- (d) subjecting said plastic waste chips, in a fixed bed without stirring under standard pressure or reduced pressure, to a gas flow for achieving a Reynolds number in the range of 35 to 1200 at a temperature in the range of 20°C to a point 10°C below the Vicat softening point (10N, ISO 306) of said plastic waste chips;
- (e) recovering the treated plastic waste chips containing
- C7 to C11 aldehydes in a total amount of 50 ppb to less than 5000 ppb as determined by using HS-SPME-GC x GC-MS and
 - limonene in an amount of 0.5 to 5 ppm as determined by using HS-SPME-GC-MS;
- (f) subjecting said treated plastic waste chips of step (e) to an extrusion step yielding pellets;
- (g) recovering said pellets.



I751602

【發明摘要】

【中文發明名稱】 醛含量降低方法及具有低醛含量之經回收的聚烯烴

【英文發明名稱】 ALDEHYDE CONTENT REDUCTION PROCESS AND RECYCLED POLYOLEFIN WITH LOW ALDEHYDE CONTENT

【中文】

一種處理塑膠廢料屑之方法，該等塑膠廢料屑含有含量為至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有C7至C11醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 在處理容器中提供塑膠廢料屑，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的入口及出口，從而該等塑膠廢料屑含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量為8000 ppb至20000 ppb的C7至C11醛；且進一步含有

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為5 ppm至500 ppm的檸檬烯

(b) 任選地清洗及乾燥步驟(a)的該等塑膠廢料屑；

(c) 任選地預熱該等塑膠廢料屑至20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度；

(d) 使該等塑膠廢料屑在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受氣流，以在20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度，達到35至1200的範圍內的雷諾數；

(e) 回收經處理的該等塑膠廢料屑，其含有

• 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的總量為50 ppb至小於5000 ppb的C7至C11醛，及

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至5 ppm的檸檬烯；
- (f) 使步驟(e)的經處理的該等塑膠廢料屑經受擠壓步驟而產生顆粒；
- (g) 回收該等顆粒。

【英文】

A process for treating plastic waste chips containing a blend of polypropylene and polyethylene in an amount of at least 83.0 wt.-% to less than 100 wt.-% and further containing C7 to C11 aldehydes and limonene, the process comprising the steps of:

(a) providing plastic waste chips in a treatment vessel having inlet and outlet for gas at opposite sides at upper and lower part section of the treatment vessel, whereby the plastic waste chips contain

- C7 to C11 aldehydes in an amount of 8000 ppb to 20000 ppb as determined by using HS-SPME-GC x GC-MS; and further contain

- limonene in an amount of 5 ppm to 500 ppm as determined by using HS-SPME-GC-MS

(b) optionally washing and drying said plastic waste chips of step (a);

(c) optionally preheating said plastic waste chips to a temperature in the range of 20°C to a point 10°C below the Vicat softening point (10N, ISO 306) of said plastic waste chips;

(d) subjecting said plastic waste chips, in a fixed bed without stirring under standard pressure or reduced pressure, to a gas flow for achieving a Reynolds number in the range of 35 to 1200 at a temperature in the range of 20°C to a point 10°C below the Vicat softening point (10N, ISO 306) of said plastic waste chips;

(e) recovering the treated plastic waste chips containing

- C7 to C11 aldehydes in a total amount of 50 ppb to less than 5000 ppb as determined by using HS-SPME-GC x GC-MS and
 - limonene in an amount of 0.5 to 5 ppm as determined by using HS-SPME-GC-MS;
- (f) subjecting said treated plastic waste chips of step (e) to an extrusion step yielding pellets;
- (g) recovering said pellets.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 醛含量降低方法及具有低醛含量之經回收的聚烯烴

【英文發明名稱】 ALDEHYDE CONTENT REDUCTION PROCESS AND RECYCLED POLYOLEFIN WITH LOW ALDEHYDE CONTENT

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種降低回收料流中醛含量的方法，且進一步涉及一種具有低醛含量的經回收的料流。

【先前技術】

【0002】 聚烯烴廢料，特別是家用聚烯烴廢料，是一種用於聚烯烴組成物的具吸引力的原料流。然而，這種廢料受到存在物質的極其廣泛的組合的影響。這些物質通常導致經回收的聚烯烴組成物的惡臭，這影響了經回收的聚烯烴對若干應用及用途的適用性。這些物質例如包括印刷油墨、其他塑膠、木材及紙張殘渣的汙染、殘膠及主要是食物殘渣及食物殘渣上的微生物活性。

【0003】 在典型回收方法中，會在清洗經切碎的材料之前將垃圾材料進行處理及切碎，以回收經切碎的富含聚烯烴的材料流。清洗步驟的目的是去除或清洗碎片中的可溶性及易於去除的廢料。清洗後，聚烯烴材料流與洗液分離、乾燥，並送至具有或不具有脫氣口的擠出步驟而產生顆粒。由於擠出步驟不足以明顯去除惡臭，因此該方法仍在顆粒中留下令人無法接受的氣味。

【0004】 已進一步知曉掩蓋或捕獲氣味物質。然而，這樣的添加非但不能解決含有惡臭物質本身的汙染，反而導致進一步汙染。

【0005】 申請人已發現到，取決於垃圾材料的本質，即垃圾的源頭，引起

惡臭的物質在其組成方面存在顯著不同，且在其數量方面也存在顯著不同。舉例來說，已發現到一些物流含有相當大量的C7-C11醛。

【0006】 US 5,767,230涉及一種用於從由消費後經回收的聚烯烴（PCR聚烯烴）構成的碎屑中去除揮發物的方法，由此獲得的碎屑基本上應無異味。US 5,767,230教示了將預分類的聚乙烯切成碎片，並將該等碎片引入攪拌床中，並以表觀速度通氣，從而減少了約90%的揮發性雜質。在實驗部分，研究了檸檬烯含量的降低以及其他不良成分含量的降低。然而，在攪拌床條件下進行的方法能耗大，且不適於用於較高沸點的汙染。除此之外，氣味的去除與檸檬烯含量的降低無法同步進行。在US 5,767,230中出現的雷諾數沒有字面限制，然而其中所述的碎屑尺寸及氣體速度對應的雷諾數範圍為2.7至約18。

【0007】 因此，仍需減少引起回收流中惡臭的C7-C11醛的含量，其不耗費能源且適用於多種回收料流。

【發明內容】

【0008】 本發明是基於以下發現：可藉由以下方法解決本案問題，其中使用固定床反應器在不攪拌的情況下使來自回收源的切碎的聚烯烴經受長時間的氣流，其中描述氣體流經該等聚烯烴雷諾數在一定範圍內，特別是在35至1200的雷諾數範圍。換句話說，已發現到當雷諾數範圍為35至1200時，能在合理的能耗下有效降低聚烯烴中C7-C11醛的含量。

【0009】 出於說明書及接續請求項的目的，「經回收的廢料」乙詞是用於表示從消費後廢料及工業廢料中回收的材料，而非原始聚合物。消費後廢料是指至少已完成第一個使用周期（或生命週期）的物品，即已達到其最初目的的物品；而工業廢料是指通常不會到達消費者手中的製造廢料。

【0010】 根據本發明的汙染是由以下一或多種組成：己醛、庚醛、辛烷、

壬醛、癸醛、十一醛、反-2-庚烯、反-2-辛烯、反-2-壬烯、反-2-癸烯、反-2-十一烯及檸檬烯。

【0011】 聚烯烴是由乙烯及/或任選的 α -烯烴及/或二烯生產的聚合物。

【0012】 碎屑是不規則的塑膠片。對於本發明而言，塑膠廢料屑表示源自廢塑膠的塑膠片，其中95重量%，較佳99重量%的該等塑膠片的最長尺寸為0.4 cm至5 cm，且厚度為0.02 cm至0.3 cm。具有這些尺寸的塑膠廢料屑可經由篩分輕易獲得。

【0013】 本文所用的「氣體」乙詞是指適於加熱至至少50°C並適於去除本發明污染物的任何氣體。合適的氣體例如是氮氣或空氣或其混合物。僅出於成本原因，用於本發明方法的最佳氣體是空氣。

【0014】 諸如本文所用的「壓力」乙詞是存在於處理容器內部的壓力。當儲倉用作最典型的處理容器時，應易於在自由頂部空間，特別是在儲倉頂部的自由板或氣體出口管處測量壓力。

【0015】 在0 m的海拔高度處，標準壓力為1.01325 bar，然而對於本發明而言，該詞的含義為0.8 bar至1.2 bar。

【0016】 減壓意味著壓力低於標準壓力。

【0017】 處理時間的定義取決於是否有預熱步驟。在預熱步驟的情況下（即所提供的塑膠碎屑或所提供的原顆粒經預熱至所需溫度），處理時間是氣流啟動及停止之間的時間（即所產生氣流在處理容器中流動的持續時間）。在這種情況下，氣流一旦經啟動始並經調節且氣流通過處理容器，就將處理時間計為運行時間。若沒有預熱，則處理時間的定義會有所不同。當滿足以下兩個條件時，會將處理時間計為運行時間：首先是基質（意指所提供的塑膠碎屑或所提供的原顆粒）達到了所需的處理溫度，其次是氣流已經啟動。當氣流停止時，處理時間結束。應進一步提到的是，在沒有預熱步驟的具體實例中的期望溫度與在包括該

預熱步驟的具體實例中的期望溫度相同，即20°C至比維卡低10°C。

【0018】 根據定義，對於碎屑及顆粒而言，藉由使用恆定的床空隙率 $e=0.4$ ，可容易地計算出本發明的雷諾數。

【0019】 導管中處理氣體線性流動的雷諾數由式(I)給出。

$$Re = (\rho v_s D)/\mu \quad (I)$$

其中：

- ρ 是所用溫度下的處理氣體密度 (kg/m^3)
- μ 是所用溫度下處理氣體的動態黏度 ($\text{kg}/\text{m s}$)
- V_s 是處理氣體相對於碎屑或顆粒的表觀速度，定義作 Q/A ，其中 Q 是處理氣體的體積流量 (m^3/s)，而 A 是可供流動的橫截面積 (m^2)
- D 是以公尺 (m) 為單位的特徵線性尺寸

【0020】 在流過諸如碎屑或顆粒之類的顆粒的情況下，需要包括特徵性的床空隙率及其作用。這些作用反映為

$$v_s = u_c/e \quad (II)$$

其中 u_c 是流體的平均流速 (m/s) (不包括碎屑或顆粒)，而 e 是床空隙率

D 進一步由以下反映： $e/S*(1-e)$ (III)

其中 S 是碎屑或顆粒的比表面積 ($1/\text{m}$)，其進一步定義作碎屑或顆粒的表面積 (m^2) 除以其體積 (m^3)。

【0021】 請參考Chemical Engineering Vol. 2 (5th Ed.) Coulson & Richardson 4.2.3 pp 194-196 ISBN 978-0-7506-4445-7, particularly equations 4.7 (page 195) and 4.8 (page 195)，其以引用方式併入本文。

【0022】 HS-SPME-GC×GC-MS表示頂空固相微萃取，接著進行綜合氣相層析-質譜法。

【0023】 HS-SPME-GC-MS表示頂空固相微萃取，接著進行氣相層析-質譜

法。

【0024】 令人驚訝地發現到，若使塑膠廢料屑或原聚烯烴顆粒經受氣流以使雷諾數在特定範圍內，則可將回收聚烯烴的惡臭降至最低。

【0025】 作為第一具體實例，提供一種處理塑膠廢料屑之方法，該等塑膠廢料屑含有含量為至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有C7至C11醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 在處理容器中提供塑膠廢料屑，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的人口及出口，從而該等塑膠廢料屑含有

- 使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量為8000 ppb至20000 ppb的C7至C11醛；且進一步含有

- 藉由HS-SPME-GC-MS測定的含量為5 ppm至500 ppm的檸檬烯

(b) 任選地清洗及乾燥步驟(a)的該等塑膠廢料屑；

(c) 任選地預熱該等塑膠廢料屑至20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度；

(d) 使該等塑膠廢料屑在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受氣流，以在20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度，達到35至1200的範圍內，較佳100至900，更佳150至800，且最佳200至700的雷諾數；

(e) 回收經處理的該等塑膠廢料屑，其含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定總量為50 ppb至小於5000 ppb，較佳小於4000 ppb，更加小於3500 ppb的C7至C11醛，及

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至5 ppm的檸檬烯；

(f) 使步驟(e)的經處理的該等塑膠廢料屑經受擠壓步驟而產生顆粒；

(g) 回收該等顆粒。

(h) 步驟(d)中的壓力較佳在3至15 mbarg的範圍內。

【0026】 作為第二具體實例，本發明用於處理塑膠廢料屑，該等塑膠廢料屑含有含量為至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有C7至C11醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 提供塑膠廢料屑，其中該等塑膠廢料屑含有

- 使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量為8000 ppb至20.000 ppb的C7至C11醛；且進一步含有

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為5 ppm至500 ppm的檸檬烯

(b) 使該等塑膠廢料屑經受擠出步驟而產生原顆粒；

(c) 將該等原顆粒放置在處理容器中，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的入口及出口；

(d) 任選地預熱該等原顆粒至20°C至低於維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度而產生經預熱的原顆粒；

(e) 使該等塑膠廢料屑在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受氣流，以在20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度，達到35至1200，較佳100至900，更佳150至800，且最佳200至700的範圍內的雷諾數

(f) 回收步驟(e)的經處理的該等顆粒，其含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的總量為50 ppb至小於5000 ppb，較佳小於4000 ppb，更佳小於3500 ppb的C7至C11醛，及

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至小於5 ppm的檸檬烯。

【0027】 步驟(e)中的壓力較佳在3至15 mbarg內。

【0028】 不言而喻的是，必須調整氣體流量及氣流以及經處理的聚合物碎屑或顆粒的尺寸，以滿足雷諾數在規定範圍內的要求。藉由篩分，可容易地調節

經處理的聚合物碎屑的尺寸以滿足需求。任選地，可使用研磨步驟以提供足夠的尺寸。在本發明中經處理的塑膠廢料屑，通常最長尺寸為0.4 cm至5.0 cm，而厚度為0.02 cm至0.3 cm。較佳為99重量%的塑膠碎屑落在這些尺寸內。篩分可用於調整尺寸。

【0029】 本領域技術人員將理解的是，如在第一具體實例的步驟(d)或在第二具體實例的步驟(e)中採用的固定床系統將由位於網格頂部的聚合物顆粒床組成，氣體垂直通過該網格，諸如在儲倉中。這種固定床系統所涉及的氣體速度通常低於流體化床系統所要求的速度，在流體化床系統中，顆粒懸浮在氣流中，並使總體顆粒能以類似於液體的方式流動。對於本發明而言，假定固定床的恆定床空隙率為 $\epsilon=0.4$ ，這也得到了文獻的充分支持。

【0030】 根據本發明的方法的特徵在於，經回收的顆粒具有的氣味活性值（如實驗部分所述）小於4000，其衍生自庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、t-2-庚醛、t-2-辛醛、t-2-壬稀醛、t-2-癸烯醛、t-2-十一烯醛的總和。

【0031】 如本領域技術人員將理解的，可藉由本領域中通常使用的任何方法實現第一具體實例的步驟(c)及第二具體實例的步驟(d)的任選的預熱。

【0032】 本領域技術人員將進一步理解的是，第一具體實例的步驟(f)或第二具體實例的步驟(b)的擠出機可以是本領域中典型使用的任何擠出機。這種擠出機的一些實例為單螺桿擠出機或同向旋轉雙螺桿擠出機。

【0033】 儘管可設想在本發明的方法中可使用任何適當的非反應性氣體，然而在該方法中使用的氣體較佳為空氣。

【0034】 離開處理容器的氣體較佳經受消除污染物的步驟而產生經純化的氣體。在一個較佳的具體實例中，該經純化的氣體被送回到處理容器中。處理氣體的這種回收排除了這種處理設備的臭味，且藉由避免過多的成本進一步使得能夠使用除空氣之外的氣體。此外，當將離開處理容器的氣體經受消除污染的

步驟而產生經純化的氣體，且將該經純化的氣體送回到處理容器中時，無需使用熱交換器等的情況下即可最大程度地減少熱量形式的能量損失。

【0035】 在一個特別較佳的具體實例中，藉由在待純化的氣體的氣流內進行局部冷卻而消除污染物。在另一個較佳的態樣中，從該局部冷卻中去除的熱量被用於對將被送回到處理容器中的空氣進行加熱。本領域技術人員將理解的是，這可經由使用熱交換器及/或熱泵輕易地實現。在一個特別較佳的態樣中，從離開處理容器的氣體中去除的熱量被傳遞到作為處理氣體而饋送到處理容器的氣體。

【0036】 在替代的第二具體實例中，處理氣體是空氣，且簡單地自周圍環境中獲取，且在需要時進行純化之後，排放到大氣中。為了減少能量需求，離開處理容器的空氣較佳藉由熱交換器引導。經回收的熱量較佳被傳遞到取自周圍環境的空氣中。這允許對待饋送到處理容器中的空氣進行預熱。本領域技術人員將進一步理解的是，藉由冷凝阱對排出的空氣進行純化允許經由使用如上所述的用於第一具體實例的熱交換器及/或熱泵而回收熱量。

【0037】 根據本發明的處理容器較佳是儲倉。

【0038】 進一步較佳處理時間最多為3小時。處理時間通常將至少為0.5小時，較佳為1小時。如上所述，處理時間不包括預熱所需的時間。至於處理時間的計算，請參考上述內容。

【0039】 存在於用於本發明方法中的塑膠廢料碎屑中的聚烯烴組成物(以下稱為「聚烯烴組成物」或「用於本發明中使用的聚烯烴組成物」或聚丙烯及聚乙烯的摻合物)可從廢料，較佳從家庭廢料中獲得。更佳地，根據本發明的聚烯烴組成物或聚丙烯及聚乙烯的摻合物可從廢料中獲得，而無需任何預先的流體化床處理。

【0040】 存在於塑膠廢料屑中的聚烯烴組成物或聚丙烯及聚乙烯的摻合

物包括，較佳由從消費後及/或工業廢料中回收，更佳為從消費後廢料中回收的材料的經回收的廢料組成。

【0041】 「經回收的廢料」中可存在許多不同種類的聚乙烯或聚丙烯。特別地，聚丙烯級分可包含：同排丙烯均聚物、丙烯與乙烯及/或C₄ - C₈ α -烯烴的隨機共聚物、包含丙烯均聚物及/或至少一種C₂或C₄ - C₈ α -烯烴共聚物的異相共聚物，以及包含乙烯與丙烯及/或C₄ - C₈ α -烯烴共聚物的彈性體部分，任選地含有少量二烯。

【0042】 檸檬烯通常在經回收的聚烯烴材料中發現，且源自化妝品、清洗劑、洗髮劑及類似產物領域的包裝應用。因此，當聚烯烴組成物含有源自此類類型的家庭廢料流的材料時，組成物含有檸檬烯。

【0043】 在一個具體實例中，在本發明中使用的聚合物組成物中聚丙烯與聚乙烯的重量比為3:7至7:3。較佳地，在本發明中使用的聚烯烴組成物藉由本領域已知的塑膠回收方法從經回收的廢料中獲得。這樣的回收物是可商購的，例如購自Corepla（用於收集、回收、再循環包裝塑膠廢料的義大利財團）、Resource Plastics Corp.（Brampton, ON）、Kruschitz GmbH、Plastics and Recycling（AT）、Vogt Plastik GmbH（DE）、Mtm Plastics GmbH（DE）等。富含聚乙烯的經回收的材料的非詳盡實例包括：DIPOLEN S（Mtm Plastics GmbH），食品級rHDPE（BIFFA PLC），及一系列富含聚乙烯的材料，諸如PLASgran Ltd.的HD-LM02041。

【0044】 在某些較佳的具體實例中，使用於本發明的聚烯烴組成物是DIPOLEN（Mtm Plastics GmbH），諸如DIPOLEN S或DIPOLEN H，較佳DIPOLEN S。DIPOLEN是從家庭廢料流（即，其是家庭回收的產物），例如在德國部分地區運行的「黃色袋（yellow bag）」回收系統中獲得。

【0045】 相對於聚丙烯及聚乙烯的摻合物的總重量而言，使用於本發明的

聚烯烴組成物可較佳具有大於20重量%，較佳大於27重量%，更佳大於30重量%，還更佳大於35重量%，最佳大於40重量%的衍生自乙烯的單元的相對量。衍生自乙烯的單元的相對量通常將不大於95重量%。

【0046】 另外，相對於聚烯烴組成物的總重量而言，聚烯烴組成物可較佳具有大於40重量%但小於65重量%的衍生自丙烯的單元的相對量。

【0047】 經回收的材料的聚乙烯級分可較佳包含經回收的高密度聚乙烯 (rHDPE)、經回收的中密度聚乙烯 (rMDPE)、經回收的低密度聚乙烯 (rLDPE) 及其混合物。在某些具體實例中，經回收的材料是高密度PE，其平均密度大於 0.8 g/cm^3 ，較佳大於 0.9 g/cm^3 ，最佳大於 0.91 g/cm^3 。

【0048】 在第二具體實例中，在本發明中使用的聚合物組成物中聚丙烯與聚乙烯的重量比為9:1至13:7。該第二具體實例涉及富含聚丙烯的材料。這樣的回收物是可商購的，例如購自Corepla（用於收集、回收、再循環包裝塑膠廢料的義大利財團）、Resource Plastics Corp. (Brampton, ON)、Kruschitz GmbH、Plastics and Recycling (AT)、Vogt Plastik GmbH (DE)、Mtm Plastics GmbH (DE) 等。富含聚丙烯的經回收的材料非詳盡實例包括：Purpolen®PP (Mtm Plastics GmbH)、Axpoly®經回收的聚丙烯顆粒 (Axion Ltd)，及聚丙烯共聚物 (BSP化合物)。吾人認為本發明適用於具有高含量的經回收的聚丙烯的多種經回收的材料或組成物。富含聚丙烯的經回收的材料可以是顆粒形式。在某些較佳的具體實例中，使用Purpolen®PP (Mtm Plastics GmbH)。

【0049】 在另一具體實例中，塑膠廢料屑，更佳塑膠廢料屑中的聚烯烴組成物含有：

(i) 少於6.0重量%的聚苯乙烯；諸如0.1重量%至小於6.0重量%的聚苯乙烯及/或

(ii) 少於3.0重量%的滑石粉；諸如0.1重量%至3.0重量%的滑石粉

及/或

(vii) 少於5.0重量%的聚醯胺；諸如0.1重量%至小於5.0重量%的聚醯胺

及/或

(viii) 少於3.0重量%的白堊；諸如0.1重量%至小於3.0重量%的白堊。

【0050】 本發明進一步涉及一種藉由本發明的方法可獲得的聚烯烴組成物，該聚烯烴組成物含有：

- 至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，其中聚丙烯與聚乙烯的重量比為3:7至7:3；及

- 0.1重量%至6.0重量%的聚苯乙烯；

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的滑石；

及/或

- 0.1重量%至5.0重量%的聚醯胺

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的白堊；

其特徵在於，該聚烯烴組成物含有藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量在50 ppb至小於5000 ppb，較佳小於4000 ppb，更佳小於3500 ppb的範圍內的C7至C11醛，且進一步含有藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至小於5 ppm的檸檬烯。

【0051】 上面關於本文揭示的方法而討論的所有態樣也應適用於聚烯烴組成物。

【0052】 在另一具體實例中，本發明進一步涉及一種藉由本發明的方法可獲得的聚烯烴組成物，該聚烯烴組成物含有：

- 至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，其中聚丙烯

烯與聚乙烯的重量比為9:1至13:7；及

- 0.1重量%至6.0重量%的聚苯乙烯；

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的滑石；

及/或

- 0.1重量%至5.0重量%的聚醯胺

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的白堊；

其特徵在於，該聚烯烴組成物含有藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量在50 ppb至小於5000 ppb，較佳小於4000 ppb，更佳小於3500 ppb的範圍內的C7至C11醛，且進一步含有藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至小於5 ppm的檸檬烯。

【0053】 上面關於本文揭示的方法而討論的所有態樣也應適用於聚烯烴組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0054】 測試方法

【0055】 a) 衍生自C2及C3的單元的比：

【0056】 共聚物的共聚單體含量是藉由定量傅立葉轉換紅外線光譜（FTIR）測定，其已校準為從定量¹³C NMR光譜獲得的結果。

【0057】 在190°C下將薄膜壓制至300至500 μm的厚度，並以透射模式記

錄光譜。相關的儀器設置包括5000到400波數 (cm^{-1}) 的頻譜窗、 2.0 cm^{-1} 的解析度及8次掃描。

【0058】 使用Bruker Avance III 400 NMR光譜儀在溶液狀態下記錄定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光譜，對於 ^1H 及 ^{13}C ，分別在400.15及100.62 MHz下操作。所有的光譜都是使用 ^{13}C 最佳化的10mm延伸溫度探針頭在 125°C 下記錄，對於所有的氣動使用氮氣。將約200mg的材料與乙醯丙酮鉻(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 一起溶於3 ml的1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2)，得到65 mM緩和劑在溶劑中的溶液 (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475)。為了確保溶液均勻，在加熱塊中進行初始樣品製備後，會將NMR管在旋轉烘箱中進一步加熱至少1小時。插入磁鐵後，管在10 Hz下旋轉。選擇此設置主要是為了獲得高解析度，且需要進行定量以進行準確的乙烯含量定量。使用無NOE的標準單脈衝激發，採用經最佳化的頂錐角，1秒循環延遲及雙級WALTZ16去偶合方案(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128)。每個光譜共採集了6144 (6k) 個瞬態。對定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光譜進行處理、積分並從積分中測定相關的定量性質。所有化學位移都是使用溶劑的化學位移間接參考30.00 ppm的乙烯嵌段 (EEE) 的中心亞甲基。即使當此結構單元不存在時，此方法也可進行比較引用。觀察到對應於乙烯摻入的特徵訊號 (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950)，而共聚單體分數計算為聚合物中乙烯相對於聚合物中所有單體的分數： $f_E = (E / (P + E))$ 。使用Wang等人 (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) 的方法藉由對 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 光譜中整個光譜區域內積分多個訊號而量化共聚單體分數。選擇該方法的原因是因其穩健本質及在需要時能夠解釋區域缺陷的存在的能力。稍微調節積分區域，以提高在所遇到的共聚單體含量的整個範圍內的適用

性。由莫耳分數計算共聚單體引入的莫耳百分比： $E [\text{mol}\%] = 100 * f_E$ 。由莫耳分數計算共聚單體引入的重量百分比： $E [\text{wt}\%] = 100 * (f_E * 28.06) / ((f_E * 28.06) + ((1-f_E) * 42.08))$

【0059】 b) 滑石粉及白堊含量：

【0060】 藉由熱重分析 (TGA) 測量；實驗是以Perkin Elmer TGA 8000進行。將約10-20 mg的材料置於鉑盤中。溫度在50°C下平衡10分鐘，接著在氮氣下以20 °C/min的加熱速率升至950°C。約550°C及700°C (WCO_2) 之間的重​​量損失被歸屬為由 CaCO_3 形成而來的 CO_2 ，因此白堊含量被評估為：

$$\text{白堊含量} = 100/44 \times \text{WCO}_2$$

【0061】 之後，以20 °C/min的冷卻速率將溫度降低至300°C。接著將氣體切換為氧氣，並將溫度再次升高至900°C。在該步驟中的重量損失被歸屬為碳黑 (Wcb)。在已知碳黑及白堊的含量下，除白堊及碳黑外的灰分計算如下：

$$\text{灰分} = (\text{灰分}) - 56/44 \times \text{WCO}_2 - \text{Wcb}$$

【0062】 其中在氮氣下進行的第一步中，是在900°C下測得的灰分殘餘物為重量%。灰分含量估計與所研究的回收物的滑石含量相同。

【0063】 c) 氣味OAV

【0064】 經回收的PO材料散發出數百種臭味化合物。然而，這些化合物中的每一種都不太可能對複雜氣味混合物的香氣作出同等貢獻。評估單個化合物在複雜氣味混合物中的相對重要性的方法之一是氣味活性值 (OAV)。OAV是特定化合物對樣品氣味的重要性的標準。氣味活性值OAV是根據有氣味化學物質 C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)的單個濃度，藉由氣味濃度閾值 $\text{COT}_{i,i}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)的歸一化而定，其中 $\text{OAV}_i = C_i / \text{COT}_{i,i}$ 。

【0065】 OAV被廣泛用於評估典型氣味區域上的氣味刺激濃度及單個氣味貢獻。OAV越大，化合物越有可能對複雜氣味混合物的總體氣味產生影響。當

OAV大於或等於1時，香料成分對芳香系統有積極的貢獻。隨著OAV的增加，其貢獻變得更大。若OAV接近於零，則可忽略香料成分對系統香氣的貢獻。

【0066】 參考資料

- Friedrich, J. E., T. E. Acree. 1998. Gas chromatograph olfactometry (GC/O) of dairy products. Intl. Dairy J. 8(3): 235-241, Grosch, W. 1994。
- Grosch, W. 1994. Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odor activity values (OAVs). Flavour and 10 Fragrance J. 9(4): 147-158。
- Leonardos G., Kendall D., Barnard N. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. J. Air Pollut. Control. Assoc. 1969; 19:91–95。
- T. Hoffmann et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7124 – 7143。
- van Gemert LJ (2003) Compilations of odor threshold values in air, water and other media. Oliemans Punter & Partner BV, Utrecht。

【0067】 對於C7至C11醛，情況如下。

	MW	感覺閾限 (水中µg/kg)
庚醛	114	3
辛醛	128	0.4
壬醛	142	2.5
癸醛	156	0.5
十一醛	170	5
2-庚烯醛	112	13
2-辛烯醛	126	0.2
2-壬烯醛	140	0.08
2-癸烯醛	154	0.4
2-十一烯醛	168	3

【0068】 d) C7至C11醛的測定

【0069】 樣品製備

【0070】 藉由頂空固相微萃取（HS-SPME）對所有樣品進行樣品製備。

【0071】 固相微萃取（SPME）是一種固相萃取採樣技術，其涉及使用塗覆有萃取相的纖維，該萃取相可以是液體（聚合物）或固體（吸附劑），可從液相或氣相的不同種類的介質中萃取不同種類的分析物(包括揮發性及非揮發性)。

【0072】 只要達到平衡，或在短時間預平衡的情況下，借助對流或攪拌，藉由纖維萃取的分析物的數量與其在樣品中的濃度成正比。

【0073】 請參考Pawliszyn J.: Handbook of Solid Phase Microextraction, Chemical Industry Press, 2009。

【0074】 綜合GCxGC-MS

【0075】 該技術涉及使用裝配有兩個不同極性的毛細管柱的單個GC烘箱。

【0076】 首先將樣品引入並在第一毛細管柱上分離。然而，不是將流出物送到檢測器，而是將其引入塗覆有不同的固定相的第二個毛細管柱中，以進一步分離。兩個管柱藉由稱作調製器的特殊介面連接。

【0077】 調製器藉由使用冷與熱噴射系統將第一根毛細管柱的峰「切割（cut）」成小切片。調節器允許控制分析物從第一管柱到第二管柱的流動。來自第一毛細管柱的所有物質都在第二毛細管柱的開始處被捕獲。藉由在短時間內（例如350 msec）以給定的脈衝時間（調製時間，通常在2-8秒之間的範圍內）施加熱空氣脈衝，可將經捕獲的化合物在第二個毛細管柱上分離。通常會在第一個毛細管柱中最佳化分離，因此僅使用2-3 °C/min的緩慢溫度梯度。調節頻率的選擇方式是每個化合物至少可進行三次調節。

【0078】 主管柱通常含有非極性固定相；因此，該管柱的分離主要根據分子尺寸及沸點而定。次管柱（通常比主管柱要短得多，且通常比主管柱要窄）通常塗覆有更大極性的固定相以實現正交性，並根據極性進行分離。次管柱中的分

離必須非常快(幾秒鐘),以確保對第一維度流出物的分數進行足夠頻繁的採樣,以保持在第一維度中完成的分離。來自次管柱的流出物被引導至檢測器。

【0079】 請參考Comprehensive chromatography in combination with mass spectrometry (Chapter 4 & 6) / Editor L .Mondello ., ISBN 978 0 470 43407 9, John Wiley & Sons 2010。

【0080】 在回收PO樣品中,揮發性成分可能很複雜,並因此需要靈敏且選擇性的方法。GCxGC-MS是這種技術。與GC-MS相比,使用GC×GC-MS的優勢在於可輕鬆藉由數據庫配對而對峰的同源性進行正向分配。

【0081】 在典型分析中,廣泛使用基於具有「標準」電子衝擊電離(EI 70eV)的四極質量過濾器的質量選擇檢測器。其顯示出靈敏度及耐用性間的良好折衷,並可在掃描模式下用作通用檢測器,或可在經選定的離子監測模式(SIM)中用作選擇性檢測器。

【0082】 物質的定量

【0083】 由於纖維材料的原因,所使用的基於固相微萃取(SPME)的樣品製備方法具有局限性,且顯示出一定的基質依賴性。為了消除特定物質定量中的這個問題,而使用了標準添加方法。

【0084】 標準添加方法

【0085】 從實驗上來說,取等體積的樣品溶液,除一種溶液外,其餘均分別用已知量及不同量的分析物「加標(spike)」,接著全部稀釋至相同體積。接著測定所有這些溶液的儀器訊號並繪製結果。通常,訊號繪製在y軸上;在這種情況下,x軸根據添加的分析物的量(作為絕對重量或作為濃度)進行分級。

【0086】 (未加權的)回歸線是以典型方式計算,然而為其提供空間以便外推到 $y = 0$ 的x軸上的點。x軸上的負截距對應於測試樣品中分析物的量。

【0087】 請參考: A systematic approach to standard addition methods in

instrumental analysis, Morris Bader, J. Chem. Educ.1980, 57, 10, 703
<https://doi.org/10.1021/ed057p703>。

【0088】 e) 檸檬烯含量

【0089】 這種方法可計算出原材料的回收本質。

【0090】 使用固相微萃取（HS-SPME-GC-MS）藉由標準添加進行檸檬烯定量。

【0091】 將50 mg磨碎的樣品稱重到20mL的頂空樣品瓶中，並在加入不同濃度的檸檬烯及玻璃塗層的磁力攪拌棒後，用襯有有機矽/PTFE的磁力蓋封閉樣品瓶。使用微毛細管（10 pL）將已知濃度的稀釋的檸檬烯標準液添加到樣品中。0、2、20及100 ng的添加等於0 mg/kg、0.1 mg/kg、1 mg/kg及5 mg/kg檸檬烯，另外標準量的6.6 mg/kg、11 mg/kg及16.5 mg/kg檸檬烯與本申請中測試的一些樣品結合使用。為了定量分析，使用在SIM模式中獲得的ion-93。揮發性組分的富集藉由在60°C下以2cm穩定的flex 50/30 pm DVB/Carboxen/PDMS纖維進行頂空固相微萃取20分鐘。在GCMS系統的經加熱的注射口中在270°C直接進行解吸附。

【0092】 GCMS參數：

管柱：30 m HP 5 MS 0.25*0.25

注射器：以0.75mm SPME襯裡進行非分流，270°C

溫度程序：-10°C（1 min）

載氣：氦氣5.0，線速度31 cm/s，恆定流量

MS：單四極，直接介面，介面溫度為280°C

收集：SIM掃描模式

掃描參數：20-300 amu

SIM參數：m/Z 93，100 ms的停留時間

【0093】 f) 塑膠廢料屑的粒度

【0094】 PE 或 PP 薄片 - 根據 Annex A EN 15348:2007 或 Annex E EN 15346:2007

【0095】 EN 15348:2007 (經回收的塑膠。描述對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 回收物的特性)

【0096】 EN 15346:2007 (塑膠。經回收的塑膠。描述聚氯乙烯 (PVC) 回收物的特性)

【0097】 g) 雷諾數的計算

【0098】 參考-Chemical Engineering Vol. 2 (5th Ed.) Coulson & Richardson 4.2.3 pp 194-196 ISBN 978-0-7506-4445-7。

【0099】 為了計算 Re ，填充床的描述如下：

【0100】 e =床的未被固體物質佔據體積的分數，且稱作分數空隙率、空隙率或孔隙率。其為無因次。因此，被固體物質佔據的床的體積分數為 $(1 - e)$ 。

【0101】 $S [1/m]$ =顆粒的比表面積，且為顆粒的表面積除以其體積。對於球體而言， $S = 6/d$

【0102】 $S_b [1/m]$ =當薄片填充在床中時，每單位體積床呈現予流體的表面積

【0103】 S 及 S_b 不相等，這是因為當顆粒填充到床中時存在空隙度。若粒子之間發生點接觸，從而僅因重疊而損失了很小一部分表面積，則：

【0104】 $S_b = S \cdot (1 - e)$

【0105】 若顆粒隨機填充，則 e 在整個床中應大致恆定，且在所有方向上的流動阻力均相同。

【0106】 $u_c [m/s]$ =流體的平均流速，定義作 $(1/A)(dV / dt)$ ， A =床的總橫截面面積， V =在時間 t 內流動的流體體積

【0107】 $u_1 [m/s]$ =通過孔道的平均流體速度

【0108】 對於隨機填充而言， $u_1 = u_c / e$ ，且因此，

【0109】 在多孔通道中流動的雷諾數- $Re_m = (u_c / e) (e / S*(1-e)) (\rho / \mu)$ 為了

比較目的，雷諾數的計算將參照US5767230及本發明的實施例進行解釋。

【0110】 US5767230規定在使用0.27-1.2192 m/s流速範圍及50-120°C空氣

溫度範圍的空氣中，碎屑的尺寸L（長度）為9.525 mm-31.75 mm，且厚度為0.398-1.5875 mm。

【0111】 在本發明實施例中，使用尺寸L在20至50 mm範圍內，厚度為2至

5 mm的碎屑。

【0112】 B（mm）為碎屑的寬度。

【0113】 比表面積計算-

參考	L (mm)	B (mm)	厚度 (mm)	S (1/m)
US5767230 較低的長度	9.525	1.58	0.398	6.50E+03
US5767230 上限長度	31.75	31.75	1.5875	1.39E+03
IE	20	20	3	8.67E+02
IE	50	50	2	1.08E+03
IE	50	50	5	4.80E+02

【0114】 流速計算

【0115】 當使用直徑約0.5-3 m且高度1-30 m的容器，體積流量為30-150

m³/h時，計算流速的範圍，以m/s表示。

容器直徑 (m)	容器高度 (m)	截面積 (m ²)	表觀速度 (m/s)		
			流量為 10m ³ /h	流量為 50m ³ /h	流量為150m ³ /h
0.5	1	0.2	50.93	254.65	763.94
1	10	7.85	1.27	6.37	19.10
3	30	212.06	0.05	0.24	0.71

【0116】 在恆定的床空隙率e=0.4，以空氣為流動介質的情況下，可計算以

下雷諾數。US5767230的數據僅供比較。

【0117】 雷諾數計算

溫度 (°C)	空氣密度 (kg/m³)	動態黏 度 (1e ⁶ Pa.s)	表觀速度 (m/s)	S (1/m)	Re_m	
50	1.093	19.53	0.27	6.50E+03	3.874	US5767230
			0.27	1.39E+03	12.644	US5767230
			1.27	3.00E+03	45.475	本發明
120	0.88	22.6	0.27	6.50E+03	2.695	US5767230
			0.27	1.39E+03	18.173	US5767230
			1.27	3.00E+03	39.487	本發明
			6.37	8.67E+02	685.574	本發明
150	0.834	23.8	6.37	8.67E+02	476.991	本發明
			19.1	1.08E+03	1032.627	本發明

【0118】 實驗

【0119】 實施例1

【0120】 將從MTM塑膠中收集的含有90重量%的聚乙烯及聚丙烯且C7至C11醛含量為8210 ppb的消費後塑膠廢碎片（縮寫為「PCW薄片」）與160 ppm檸檬烯篩分以收集尺寸為4 mm至12.5 mm的碎屑。將所得的碎屑分成兩部分。

【0121】 將第1部分在回收擠出機中擠出為顆粒（比較實施例）；第2部分按照本發明的方法（請求項1）進行加工，接著在同一擠出機中擠出為顆粒（發明實施例）。

【0122】 在120°C的溫度下，在相當於環境壓力的8 m/s的熱風下進行3小時的處理。

【0123】 將第1部分及第2部分都用單螺桿回收擠出機造粒，螺桿直徑為160 mm，L/D為45。擠出機機筒溫度保持在240°C。

【0124】 將製粒後收集的顆粒樣品在氮氣中冷凍研磨，以使樣品均質，保留揮發性氣味成分並獲得可比較的表面以用於分析測試。



顆粒1=比較實施例CE

顆粒2=本發明實施例IE

【0125】 條件：

- 沒有預熱（即沒有步驟c））
- 清洗及乾燥
- 固定床，無需攪拌（步驟d））
- 調整氣流，使得雷諾數為259至526（步驟d））
- 溫度120°C（步驟d））
- 處理氣體=空氣
- 處理時間3h
- 步驟(d)的壓力：環境壓力
- 重量比PP/PE 6.8/3.2

【0126】 HS-SPME

【0127】 對於所有樣品而言，使用相同的纖維及富集程序。該纖維是2 cm 穩定的flex 50/30 μm ，塗覆有DVB/Carboxen/PDMS材料。

【0128】 將樣品在20 mL的頂空瓶中稱重。為了提高靈敏度及再現性，將玻璃塗層的磁力攪拌棒（長度為5 mm）加入到樣品中。接著以磁蓋（襯有PTFE矽膠隔片）密封樣品瓶。

【0129】 在80°C下將所有樣品預熱5分鐘，並在80°C下進行20分鐘的揮發物富集。

【0130】 GCxGC-MS

【0131】 在270°C下以非分流模式直接在GC儀器的熱注射口中進行纖維的解吸附。將纖維在熱注射器中保持7分鐘，以防止任何殘留效應。

【0132】 使用的第一個管柱是Restek提供的Rxi-1HT，內徑為30 m x 0.25 mm，塗有厚度為0.25微米的二甲基聚矽氧烷（DMPS）膜

【0133】 使用的第二個管柱是由SGE Analytical Science提供的BPX5，內徑為2.5 m x 0.15 mm，塗覆有厚度為0.15微米的5%苯基聚矽亞苯基-矽氧烷膜。

【0134】 使用具有5秒的調節頻率的低溫調節器。在280°C下施加350 ms的熱脈衝以釋放出經捕獲的物質。

【0135】 所用GCxGC的烘箱溫度程序（總持續時間為69.83分鐘）如下：

速率（°C/min）	最終溫度(°C)	保持時間（min）
-	40	1
3	230	0
20	280	3

【0136】 所用的載氣是氮氣，以1.06 mL/min的流速通過管柱。使用1mL/min的吹掃流量。使用10的分流比例。

【0137】 MS程序：

電子衝擊-70 eV

離子源溫度-200°C

介面溫度-270°C

開始時間-4.1min

結束時間-63 min

掃描-每秒50次

掃描模式-35-300 amu

【0138】 醛的定量

【0139】 如上所述，標準添加方法允許測定已知化學物質的實際濃度。這需要添加已知量的特定化學物質並測量其訊號。

【0140】 此外，為消除所用溶劑（甲醇）的任何不利影響，所有樣品均以相同方式處理。這意味著標準液總是以10 µL的固定體積添加。即使沒有添加標準樣品，也會添加等量的溶劑。

【0141】 製備了三個不同的樣品，每個樣品都有20 mg的原始樣品–（a）原樣，無添加，（b）添加5 ng，及（c）添加10 ng的的目標化學物質。

【0142】 由於層析及質譜乾擾的緣故，無法在一維分離中分離醛。因此，對於每個樣品而言，特定物質的峰面積都是經由綜合GCxGC-MS（特定萃取離子）獲得。對於飽和醛（C7-C11）而言，使用在SIM模式中獲取的萃取離子44，而對於E-2-單不飽和醛（C7-C11）而言，使用在SIM模式中獲取的萃取離子83。

【0143】 下表顯示了兩個樣品中測得的醛濃度。

【0144】 結果：

	CE 顆粒1，ppb	IE 顆粒2，ppb
庚醛	370	206
辛醛	540	223
壬醛	1220	1100
癸醛	478	372
十一醛	370	117
總和（1-al）	2978	2018
2-庚烯醛	235	98
2-辛烯醛	170	79
2-壬烯醛	270	126
2-癸烯醛	930	671
2-十一烯醛	540	188
總和（2-al）	2978	2018
C7至C11醛總量	5123	3180
	CE 顆粒1，ppb	IE 顆粒2，ppb

C7至C11醛起始 總量	8210	8210
起始檸檬烯	160	160
C7至C11醛產生 總量	5123	3180
產生的檸檬烯	n,d.	< 5

【0145】 根據上述測量值，可計算出由於醛引起的氣味活性值

OAV/樣品	感覺閾值 [µg/kg]*	顆粒1 (CE)	顆粒2 (IE)
庚醛	3	123	68
辛醛	0.4	1350	557
壬醛	2.5	488	440
癸醛	0.5	956	744
十一醛	5	74	23
總和		3071	1881

OAV/樣品	感覺閾值 [µg/kg]*	顆粒1 (CE)	顆粒2 (IE)
t-2-庚烯醛	13	18	8
t-2-辛烯醛	0.2	850	396
t-2-壬烯醛	0.08	3375	1573
t-2-癸烯醛	0.4	2325	1676
t-2-十一烯醛	3	180	63
OAV總和		6748	3716

【0146】 以上令人信服地表明，本發明顯著減少由醛引起的惡臭。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種處理塑膠廢料屑之方法，該等塑膠廢料屑含有含量為至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有C7至C11醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 在處理容器中提供塑膠廢料屑，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的人口及出口，從而該等塑膠廢料屑含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量為8000 ppb至20000 ppb的C7至C11醛；且進一步含有

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為5 ppm至500 ppm的檸檬烯；

(d) 使該等塑膠廢料屑在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受處理氣體的氣流，以在20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度，達到35至1200的範圍內的雷諾數；

(e) 回收經處理的該等塑膠廢料屑，其含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的總量為50 ppb至小於5000 ppb的C7至C11醛，及

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至5 ppm的檸檬烯；

(f) 使步驟(e)的經處理的該等塑膠廢料屑經受擠壓步驟而產生顆粒；

(g) 回收該等顆粒。

【請求項2】根據請求項1之方法，其中步驟(d)的該壓力在3至15 mbarg的範圍內。

【請求項3】一種處理塑膠廢料屑之方法，該等塑膠廢料屑含有含量為至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，且進一步含有C7至C11醛及檸檬烯，該方法包含以下步驟：

(a) 提供塑膠廢料屑，其中該等塑膠廢料屑含有

- 藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量為8000 ppb至20000 ppb的C7至C11醛；且進一步含有

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為5 ppm至500 ppm的檸檬烯；

(b) 使該等塑膠廢料屑經受擠出步驟而產生原顆粒；

(c) 將該等原顆粒放置在處理容器中，該處理容器在該處理容器的上部及下部部分的相對側具有氣體的人口及出口；

(e) 使該等原顆粒或該等經預熱的原顆粒在標準壓力或減壓下不攪拌的固定床中經受處理氣體的氣流，以在20°C至低於該等塑膠廢料屑的維卡軟化點（10N，ISO 306）10°C的點的範圍內的溫度，達到35至1200的範圍內的雷諾數；

(f) 回收步驟(e)的經處理的該等顆粒，其含有

- 總量為50 ppb至小於5000 ppb的C7至C11醛，及

- 藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至小於5 ppm的檸檬烯。

【請求項4】根據請求項3之方法，其中步驟(e)的該壓力在3至15 mbarg的範圍內。

【請求項5】根據請求項1或3之方法，其中該氣體是空氣。

【請求項6】根據請求項1或3之方法，其中從該方法獲得的經回收的該等顆粒具有的氣味活性值（如說明書中所定義）小於4000，其衍生自庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、t-2-庚醛、t-2-辛醛、t-2-壬稀醛、t-2-癸烯醛、t-2-十一烯醛的總和。

【請求項7】根據請求項1或3之方法，其中藉由局部冷卻使離開該處理容器的該氣體經受純化步驟，且使用經去除的熱量用於加熱在請求項1的步驟(d)或請求項3的步驟(e)中待施加的該處理氣體。

【請求項8】根據請求項1或3之方法，其中該處理氣體經回收。

【請求項9】根據請求項1或3之方法，其中該處理氣體經排放至大氣中。

【請求項10】根據請求項1或3之方法，其中該等塑膠廢料屑包含

A-1) 聚丙烯，及

A-2) 聚乙烯，

其中聚丙烯A-1) 與聚乙烯A-2) 的重量比為3:7至7:3，或

其中聚丙烯A-1) 與聚乙烯A-2) 的重量比為9:1至13:7。

【請求項11】根據請求項1或3之方法，其中該等塑膠廢料屑含有

(i) 0.1重量%至6.0重量%的聚苯乙烯；

及/或

(ii) 0.1重量%至3.0重量%的滑石；

及/或

(vii) 0.1重量%至5.0重量%的聚醯胺

及/或

(viii) 0.1重量%至3.0重量%的白堊。

【請求項12】根據請求項1或3之方法，其中該處理容器是儲倉。

【請求項13】根據請求項1或3之方法，其中該處理氣體是空氣，且施加0.5至3小時的處理時間，當塑膠廢料屑達到了所需的處理溫度且當該處理氣體的氣流已經啟動，將處理時間計為運行中；當該處理氣體的氣流停止時，則處理時間結束。

【請求項14】根據請求項1或3之方法，其中該等塑膠廢料屑含有經回收的材料，該經回收的材料來自消費後廢料。

【請求項15】一種藉由請求項1至14中任一項的方法可獲得之聚烯烴組成物，其含有

- 至少83.0重量%至小於100重量%的聚丙烯及聚乙烯的摻合物，其中聚丙烯與聚乙烯的重量比為3:7至7:3，或

其中聚丙烯與聚乙烯的重量比為9:1至13:7；及

- 0.1重量%至6.0重量%的聚苯乙烯；

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的滑石；

及/或

- 0.1重量%至5.0重量%的聚醯胺

及/或

- 0.1重量%至3.0重量%的白堊；

其特徵在於該聚烯烴組成物含有

藉由使用HS-SPME-GC x GC-MS測定的含量在50 ppb至小於5000 ppb的範圍內的C7至C11醛，且進一步含有藉由使用HS-SPME-GC-MS測定的含量為0.5 ppm至小於5 ppm的檸檬烯。