

公 告 本

申請日期	91 年 6 月 4 日
案 號	91111996
類 別	B29B 7/00, C08L 23/4

A4
C4

590864

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	多重峰 (multimodal) 聚乙烯組成物的組合方法
	英 文	Method of compounding a multimodal polyethylene composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 瑪琳－法蘭斯·瑞堤 Raty, Marie-France
	國 籍	(1) 比利時
	住、居所	(1) 比利時珍納普泰尼特街二十五A號 Rue Cheniat, 25A, B-1470 Genappe, Belgium
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 首威聚烯烴歐比公司 Solvay Polyolefins Europe - Belgium
	國 籍	(1) 比利時
	住、居所 (事務所)	(1) 比利時布魯塞爾普林斯亞伯特路四十四號 44, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium
	代 表 人 姓 名	(1) 佛里塔·馬克士 Marckx, Frieda

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C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

歐洲 2001 年 6 月 14 日 01202289.3 ☒無主張優先權

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）

五、發明說明(1)

本發明關於一種多重峰聚乙炔組成物的組合方法，且更特別地，關於一種包括低分子量乙炔聚合物和高分子量乙炔聚合物之多重峰聚乙炔組成物的組合方法。

多重峰聚乙炔組成物在技藝中是已知的，“多重峰”聚乙炔組成物一詞係指組成物之分子量分佈由線的形式，亦即，作為其分子量之函數，聚合物重量分率之作圖的外觀。當聚合物在一連續步驟方法中（其利用順序偶合之反應器且在每一反應器中使用不同條件）產製時，在不同反應器中產製之不同部分會各自具有其本身之分子量分佈。當來自這些部分的分子量分佈由線重疊成整個所得之聚合物產物的分子量分布曲線時，那曲線會顯出二個以上之極大值或至少明顯地比個別部分之曲線更寬。在二個以上順序步驟中產製之此種聚合物產物依步驟數目被稱為雙重峰或多重峰。然而，多重峰聚乙炔組成物可選擇地可以藉物理性混合個別製備之不同成份而產製。

在此技藝中習知，當產製一個可用來製造不同物件之聚合物化合物時，其構份如不同聚合物，添加劑等應緊密混合以得到儘可能均質之化合物。一般地，此混合是在一組合裝置中完成，其中諸構份被混在一起且聚合物及可選擇地某些添加劑被熔融以致可發生緊密混合。此熔融物而後擠成棒狀物，冷卻且粒化。以此方式，所得化合物而後可用來製造不同的物件。

雖然一般組合裝置如成對混合機一單螺旋擠出機，混合機一齒輪泵及帶有或沒帶有齒輪泵之雙螺旋擠出機（其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

提供 1 . 5 分鐘以下之程度的滯留時間) 通常在組合聚合物組成物時得到具有可接受之品質結果，但當組合多重峰聚合物組成物且更特別地包括低分子量乙烯聚合物和高分子量乙烯聚合物時會遇到難題。當組合多重峰聚合物組成物以供例如管之製造時，在經組合之材料中發生所謂之“白點”。這些白點具有約 $10 - 80 \mu m$ 之尺寸且主要由高分子量聚合物粒子組成，該粒子尚未合適地組合於組成物中。除了破壞外形之外，白點可以不利地影響組成物之強度。再者，當組合多重峰聚合物組成物以供諸如產製膜時，具有約 $0.01 - 1 mm$ 尺寸之凝膠粒子常發生。這些次凝膠粒子以會破壞外形之雜質形式出現在最終之膜中且主要由高分子量聚合物粒子組成，該粒子尚未合適地組合（亦即分散）於組成物中。上述白點及凝膠粒子是聚合物工業中之嚴重問題且此問題之解決方式意謂使用優越之多重峰聚合物組成物之障礙的排除。

U S 6 , 0 3 1 , 0 2 7 意欲克服此問題，藉提供一種組合多重峰聚合物組成物之方法，其中此組成物在 10 至 60 秒之期間內保持在比低分子量聚乙炔聚合物熔點低 $10^{\circ}C$ 至高 $10^{\circ}C$ 之溫度範圍中。此種方法需要聚合物組成物之溫度的極良好控制且因此難以在現在所用之工業組合裝置中執行。

W O 0 0 / 1 2 4 8 2 1 係關於特別之多重峰聚乙炔組成物之擠出方法，其使用配備有齒輪泵之擠出機。然而，此技術並不能對所有多重峰組成物而言得到極好的結

(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)

果，特別是對富含低分子量聚合物之多重峰組成物而言。

本發明提供一種組合多重峰聚合物組成物之方法，其克服上述問題且能得到具有減低程度之白點及／或凝膠且具有優越機械性之極均質化合物。

本發明因此關於一種在組合裝置中組合多重峰聚乙炔組成物的方法，其中

a) 聚乙炔組成物在組合裝置中之總滯留時間是至少 1 . 5 分鐘，

b) 應用在聚乙炔組成物上之總驅動比能 (S E C) 是 0 . 2 7 0 至 0 . 4 6 0 k W h / k g ，

c) 可選擇地，至多 0 . 2 0 0 k W h / k g 之比冷卻能被應用在聚乙炔組成物上， d) 應用在聚乙炔組成物上之總比能 (總驅動比能 S E C 及比冷卻能 S C C 間之差) 是 0 . 2 2 0 至 0 . 3 3 0 k W h / k g 。

本發明是關於多重峰聚乙炔組成物之組合。爲了本發明之目的，多重峰聚乙炔組成物用來指明包括至少一低分子量乙炔聚合物和至少一高分子量乙炔聚合物之組成物。爲了本發明之目的，“乙炔聚合物”一詞包括乙炔均聚物和乙炔共聚物，後者包括至少 9 0 w t % 之衍生自乙炔的單元。與本發明有關地，聚合物之分子量藉其熔流速率來定義，如依 A S T M 1 2 8 6 - 9 0 b 標準所測量的。對特定形式之聚合物而言，其熔流速率愈高，則其平均分子量愈低。一般地，低分子量乙炔聚合物具有 0 . 1 至 5 0 0 0 克 / 1 0 分鐘，有利地 1 0 0 至 2 0 0 0 克 /

(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)

10分鐘之熔流速率 $M I_2$ ，此係在 190°C 下，216公斤負荷下依 ASTM 1286-90b 來測得者。一般地，高分子量乙烯聚合物具有 0.001 至 10.0 克/10分鐘，有利地 0.001 至 1.0 克/10分鐘之熔流速率 $H L M I$ ，此係在 190°C 下，21.6公斤負荷下依 ASTM 1286-90b 來測得者。如以上測定之多重峰聚乙烯組成物常包括 30 至 70 wt % 低分子量乙烯聚合物和 30 至 70 wt % 高分子量乙烯聚合物。

在依本發明之方法中，多重峰聚乙烯組成物在組合裝置中之總滯留時間有利地是至少 2，更有利地至少 3 分鐘，最有利地至少 4.5 分鐘。一般地，聚乙烯組成物在組合裝置中之總滯留時間不超過 15 分鐘，有利地不超過

10 分鐘。多重峰聚乙烯在組合裝置中之總滯留時間基於組合裝置之空餘體積及填充因素，速率（聚合物通過量），螺旋/轉子速度，螺旋/轉子輸送因素（由製造者提供）及熔融聚乙烯組成物之密度（ 0.7636 克/ cm^3 ，在 190°C 下）來計算。經計算之滯留時間值藉以下方式確認：使用在組合裝置入口處所引進且在組合裝置出口處偵測之彩色追蹤劑來入口測量。與本發明有關之滯留時間的值係指滯留時間分佈函數之峯，此相當於大部分之粒子；它們並不是指少數粒子在分佈之長尾中之最大滯留時間。

在依本發明之方法中，應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能（SEC）有利地是至少 0.305 kWh/kg

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (5)

。當應用在聚乙烯組成物上之總比能 (S E C) 是至少 $0.330 \text{ kWh} / \text{kg}$ 時，已得到良好結果。應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 (S E C) 有利地超過 $0.415 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。當應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 (S E C) 不超過 $0.360 \text{ kWh} / \text{kg}$ 時，已得到良好結果。在依本發明之方法中，應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 (S E C) 是組合裝置中所消耗之電力 (以 kW 表示) 及組合裝置中聚合物組成物之通過速率 (以 kg / h 表示) 間之比率。

依本發明方法之有利的變型，組合裝置配備有一冷卻裝置以使一特定的冷卻能量 (S C C) 能應用在聚乙烯組成物上。應用在聚乙烯組成物上之比冷卻能 (S C C) 由冷卻裝置入口處和出口處冷媒之溫差和冷媒之流速及比熱容來計算。

在依本發明之方法中，應用在聚乙烯組成物上之比冷卻能 (S C C) 有利地低於 $0.145 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，最有利地低於 $0.120 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。一般地，當所應用時，比冷卻能 (S C C) 是至少 $0.045 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地至少 $0.070 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，最有利地至少 $0.080 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。

在依本發明之方法中，總比能 (其是應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 S E C 和任何比冷卻能 S C C) 有利地是至少 $0.240 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，最有利地至少 $0.250 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。應用在聚乙烯組成物上之總比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

能有利地不超過 $0.300 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。

在依本發明之方法中所用之組合裝置可以是任何設備，其分批地或連續地可以提供本發明之條件。（關於滯留時間及應用在多重峰聚乙炔組成物上之比能）。依本發明之一有利實體，組合裝置包括至少一熔融區，其在至少一均質化區前。

“熔融區”意指一區，其中應用至聚乙炔組成物之比能被用來熔化聚合物組成物，有或沒有均質效率。此熔融暗指在熔融區中應用至聚乙炔組成物上之驅動比能（ $\text{SEC}_{\text{melting}}$ ）不超過 $0.260 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地不超過 $0.240 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。一般地，在此熔融區中應用至聚乙炔組成物上之驅動比能（ $\text{SEC}_{\text{melting}}$ ）受控制。一般地，在熔融區中應用至聚乙炔組成物上之驅動比能（ $\text{SEC}_{\text{melting}}$ ）不超過 $0.260 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地不超過 $0.240 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。一般地，在此熔融區中應用至聚乙炔組成物上之驅動比能（ $\text{SEC}_{\text{melting}}$ ）是至少 $0.190 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地至少 $0.200 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。驅動比能（ $\text{SEC}_{\text{melting}}$ ）是在熔融設備中所消耗之電力（以 kW 表示）和熔融區中聚合物組成物通過速率（以 kg / h 表示）間之比率。

在熔融區中聚乙炔組成物之滯留時間通常是至少 10 秒，有利地至少 15 秒。在熔融區中聚乙炔組成物之滯留時間通常不超過 60 秒，有利地不超過 45 秒。

通常，從熔融區出來之聚乙炔組成物之熔融溫度是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

220 至 300 °C，有利地 240 至 270 °C。最有利地，從熔融區出來之聚乙烯組成物之熔融溫度是 250 至 260 °C。熔融溫度是用一溫度探針來測量，此探針浸在熔融設備出口處在聚合物中深 2 公分處。

在熔融區中所應用之平均切變速率通常是在 30 至 500 s^{-1} 間。

均質化區意指一區，其中發生多重峰聚乙烯組成物之激烈的均質作用。進入均質化區之聚乙烯組成物之溫度通常是 220 至 300 °C，有利地 240 至 270 °C。最有利地，進入均質化區之聚乙烯組成物之溫度是 250 至 260 °C。

在均質化區中聚乙烯組成物之滯留時間通常是至少 1.5 分鐘，有利地至少 2 分鐘。最有利地，在均質化區中滯留時間是至少 3 分鐘。在均質化區中聚乙烯組成物之滯留時間通常不超過 14 分鐘，有利地不超過 9 分鐘。

在均質化區中應用至聚乙烯組成物之驅動比能 ($SEC_{homogenising}$) 通常不超過 0.200 kWh/kg，有利地不超過 0.175 kWh/kg。通常，在此均質化區中應用至聚乙烯組成物之驅動比能 ($SEC_{homogenising}$) 是至少 0.080 kWh/kg，有利地至少 0.105 kWh/kg。驅動比能 $SEC_{homogenising}$ 是均質設備中所消耗之電力（以 kW 表示）和均質化區中聚合物組成物通過速率（以 kg/h 表示）間之比率。

有利地，冷卻被應用在此均質化區中，此通常經由在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

均質裝置之包封中的冷凍劑的循環，而此至少部分地補償在此均質化區中之特定驅動能量之消耗。此比冷卻能 ($SCC_{\text{homogenising}}$) 通常是至少 $0.045 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地至少 $0.070 \text{ kWh} / \text{kg}$ 且最有利地至少 $0.080 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。此比冷卻能通常不超過 $0.145 \text{ kWh} / \text{kg}$ ，有利地不超過 $0.120 \text{ kWh} / \text{kg}$ 。

通常，從此均質化區中出來之聚乙烯組成物之熔融溫度會保持在比裂解閾更低之下。有利地，從此均質化區中出來之聚乙烯組成物之熔融溫度是在 265 至 310°C 範圍中，且最有利地在約 275 至 295°C 。熔融溫度用溫度探針來測量，此探針浸在均質設備出口處，在聚合物中深 2 公分處。

在均質化區中所應用之平均切變速率有利地保持儘可能低。通常，在均質化區中平均切變速率不超過 100 s^{-1} ，有利地不超過 50 s^{-1} 。

在依發明方法之有利實體中，組合裝置有利地是熔融設備和均質設備之成對組合。二設備可例舉有連續混合機或擠出機，其可以是單螺旋或雙螺旋型。最有利的是一包括連續混合機作為熔融裝置及擠出機（特別是單螺旋擠出機）作為均質裝置之組合裝置。當均質裝置是單螺旋擠出機時，它可以由傳統之輸送元件構成或它可包括發展切變及／或伸長應力之分散混合元件。有利地，使用會發展伸長應力而有至少 0.5 秒應用時間之元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

在依本發明方法中所用之組合裝置可以包括齒輪泵，如在某些一般的組合裝置中所用者。然而，有利地，使用一種不包括齒輪泵之組合裝置。組合裝置可以與其它元件如一般組合裝置中之篩裝交換器和粒化器連接。

依本發明之方法極適於組合多重峰聚乙炔組成物，此組成物包括 30 至 70 w t % 之具有 1 至 5000 克 / 10 分鐘，有利地 100 至 2000 克 / 10 分鐘之熔流速率 $M I_2$ (在 190 °C 下，在 2.16 公斤負荷下依 A S T M 1286 - 90 b 測得者) 之低分子量乙炔聚合物及 30 至 70 w t % 之具有 0.001 至 10.0 克 / 10 分鐘，有利地 0.001 至 1.0 克 / 10 分鐘之熔流速率 H L M I (在 190 °C 下，在 21.6 公斤負荷下，依 A S T M 1286 - 90 b 測得者) 之高分子量乙炔聚合物。此種多重峰聚乙炔組成物在此技藝中是已知的，它們已例如揭示於 U S 6,136,924 及 U S 6,225,421 中。一般地，多重峰聚乙炔組成物在 90 °C 下在 5 公斤負荷下依 A S T M 1286 - 90 b 測量會具有 0.01 至 10.0 克 / 10 分鐘，有利地 0.1 至 1.0 克 / 10 分鐘之熔流速率 $M I_5$ 且依 A S T M D 792 標準則量會具有 930 至 965 公斤 / m^3 ，有利地 935 至 960 公斤 / m^3 之密度。通常，在多重峰聚乙炔組成物中存在之低分子量聚乙炔之密度是至少 960 公斤 / m^3 ，有利地至少 965 公斤 / m^3 ，最有利地至少 970 公斤 / m^3 。通常

(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)

，在多重峰聚乙烯組成物中存在之高分子量聚乙烯之密度是 9 1 0 至 9 4 0 公 斤 / m³，有利地 9 1 5 至 9 3 5 公 斤 / m³。

依本發明之方法已極適於組合多重峰聚乙烯組成物，此組成物包括 5 1 至 6 5 w t % 之具有高於 1 0 0 克 / 1 0 分鐘之熔流速率 M I₂ 及高於 9 7 0 公 斤 / m³ 之密度的低分子量乙烯聚合物和 3 5 至 4 9 w t % 之具有 0 . 0 0 1 至 1 . 0 克 / 1 0 分鐘之熔流速率 H L M I 及低於 9 2 8 公 斤 / m³ 密度之高分子量乙烯聚合物。一般的組合方法，如單及雙螺旋擠出機通常不能得到這些混合物之均質化合物。

在依本發明之方法中所用之多重峰聚乙烯組成物可以包括進一步的乙烯聚合物，其具有異於低分子量及高分子量乙烯聚合物之熔流速率。通常，這些乙烯聚合物之總量不超過多重峰聚乙烯組成物之 2 0 w t %，有利地不超過 1 0 w t %。

本發明中所用之多重峰聚乙烯組成物有利地在一連續步驟方法中產製，此方法利用順序偶合之反應器且在每一反應器中使用不同條件，在不同反應器中所產製之不同部分會各自具有其本身之分子量分佈。可選擇地，多重峰聚乙烯組成物可以藉物理性地混合個別製備之不同的乙烯聚合物而產製。多重峰聚乙烯組成物也可藉此二種製備方法之結合而產製。

在依本發明之組合方法中，形成多重峰聚乙烯組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

之不同的乙烯聚合物可以同時添加至組合裝置中。可選擇地，某些乙烯聚合物或不同之乙烯聚合物的部分可以在組合方法期間在不同階段中添加至組合裝置中。

圖 1 至 5 概略地代表執行依本發明之方法的一些可能方式。在圖 1 至 5 中，S 1，S 2 和 S 3 代表不同的乙烯聚合物，其一是高分子量乙烯聚合物而另一者是低分子量乙烯聚合物。

在圖 1 中，包括 3 種不同乙烯聚合物 S 1，S 2 和 S 3（藉連續方法或藉物理性混合而得到）的多重峰聚乙烯組成物在一包括熔融區 M 和均質化區 H 之組合裝置中加工。

在圖 2 中，不同的乙烯聚合物 S 1，S 2，和 S 3（分別聚合者）在一分離的熔融裝置 M 1，M 2 和 M 3 中熔化且在進入均質化區 H 前混在一起。

在圖 3 中，乙烯聚合物 S 2 和 S 3（分別聚合者）在分離的熔融裝置 M 2 和 M 3 中熔融且在進入均質化區前混在一起且乙烯聚合物 S 1 在添加至均質化區 H 前在不同階段中在熔融裝置 M 1 中熔融。

在圖 4 中，乙烯聚合物 S 1 和 S 2（分別聚合者）在分離的熔融裝置 M 1 和 M 2 中熔融，在進入均質化區前混在一起且乙烯聚合物 S 3（固體形式）在不同階段中添加至均質化區 H 中。

在圖 5 中，乙烯聚合物之混合物（藉連續聚合或藉物理性混合而得者）在組合裝置 C 中加工且乙烯聚合物 C 3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

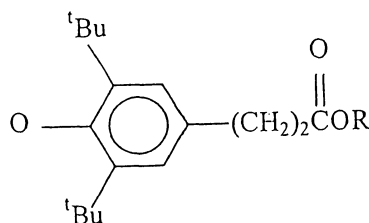
線

五、發明說明 (12)

(固體形式) 在組合裝置 C 中在不同階段中被加工。

一般添加至乙烯組成物之添加劑如抗氧化劑，抗紫外線劑，抗靜電劑，分散助劑，加工助劑和顏料可以在組合之前或之後添加至多重峰聚乙烯組成物中。這些添加劑之總含量通常不超過 10 重量份，有利地不大於 5 重量份每 100 重量份多重峰聚乙烯組成物。

已令人驚訝地發現：每 100 重量份多重峰聚乙烯組成物中 0.005 至 1 重量分之包括下式化合物之抗氧化劑添加劑之添加至多重峰聚乙烯組成物能使所得之多重峰化合物之均質性進一步被改良以致實質不再有凝膠出現。



其中 R 示包括 8 至 35 碳原子之烷基或烯基鏈。反映式 (I) 之抗氧化劑添加劑是習知的。用硬脂醯基 β - (3 , 5 - 二特丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯 ($\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$) 已得到良好結果。此添加劑是例如以 Irganox® 1076 之名銷售。特別有利者是包括式 (I) 化合物與亞磷酸酯型抗氧化劑，更特別地參 (2 , 4 - 二特丁基苯基) 亞磷酸酯之結合的抗氧化劑添加劑之添加。用包括約 20 wt % 硬脂醯基 β - (3 , 5 - 二特丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸酯和約 80 wt % 參 (2 , 4 - 二特丁基苯基) 亞磷酸酯之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

抗氧化劑添加劑，可以得到極好的結果。此種抗氧化劑添加劑是例如以 Irganox® B 9 0 0 之名銷售。

依本發明之組合多重峰聚乙烯組成物之方法可以提供一均質的組合材料，也稱為多重峰化合物，其含有低度的白點或凝膠，實質上無任何聚合物之裂解於組成物中。

用上述組合方法所得之多重峰化合物的品質可依 I S O 1 3 9 4 9 (1 9 9 7) 標準來測量。通常，本發明之方法可以依此標準提供一分散的引用。此對顏料及“白點”而言低於 3 且僅對“白點”而言低於 1 . 5 。分佈引用對顏料和“白點”而言常是 A 2 - B 1 。

本發明之方法可以提供一種具有低量凝膠之化合物。可以得到完全不含凝膠之品質。凝膠之存在藉計算在由化合物所作成之 2 0 0 μ 厚之吹製膜上的“凝膠”(人工地或用光學照像機)來量化。

本實例說明依本發明之方法。

實例 1 (依本發明)

藉著在順序安置之二反應器中聚合以製備多重峰聚乙烯組成物。多重峰組成物具有 9 5 4 . 0 公斤 / m^3 之密度及 0 . 3 5 克 / 1 0 分鐘之熔融指數 M I ₅ 且包括

— 6 0 . 3 重量分之具大 9 7 5 . 1 公斤 / m^3 之密度及 7 7 2 克 / 1 0 分鐘之熔融指數 M I ₂ 的低分子量聚乙烯；

— 3 9 . 7 重量分之具有 9 2 0 . 2 公斤 / m^3 之密度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

及 0 . 1 克 / 1 0 分鐘之熔融指數 H L M I 的高分子量聚乙烯。

對 1 0 0 份多重峰聚乙烯組成物而言，在此多重峰組成物中添加 0 . 3 5 重量份抗氧化劑 I R G A N O X[®] B 2 2 5，0 . 1 0 重量份硬脂酸鈣和 2 . 2 5 重量份碳黑。

所得組成物在一組合裝置中依表 1 中所定之條件擠出，此裝置包括一熔融區（單螺旋擠出機，9 0 m m 螺旋直徑，2 4 D 長度）及一均質化區（單螺旋擠出機，9 0 m m 螺旋直徑，3 6 D 長度）。在組合裝置之末端，所得化合物經過一股粒化器且所得化合物之粒子被收回且檢驗。所得結果呈現於表 2 中。

實例 2（依本發明）

在表 1 所定之條件下重現實例 1，藉著每 1 0 0 重量份多重峰聚乙烯組成物，添加 0 . 3 5 重量份抗氧化劑 I R G A N O X[®] B 2 2 5，0 . 2 5 重量份抗氧化劑 I R G A N O X[®] B 9 0 0，0 . 1 0 重量份硬脂酸鈣和 2 . 2 5 重量份之碳黑至實例 1 之多重峰組成物中。

實例 3 及 4（依本發明）

藉著在順序安置之二反應器中聚合製備多重峰聚乙烯組成物，其具有 9 5 5 . 6 公斤 / m³ 之密度及 0 . 6 克 1 0 分鐘之熔融指數 M I₅ 且包括

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

— 59 . 5 w t % 之具有 973 . 5 公斤 / m³ 密度及 581 克 / 10 分鐘熔融指數 M I₂ 之低分子量聚乙烯。

— 40 . 5 w t % 之具有 925 . 0 公斤 / m³ 密度及 0 . 17 克 / 10 分鐘熔融指數 H L M I 的高分子量聚乙烯 (乙烯 - 己烯共聚物) 。

每 100 重量份多重峰聚乙烯組成物而言，添加 0 . 35 重量份抗氧化劑 I R G A N O X ® B 225，0 . 10 份硬脂酸鈣和 2 . 25 份碳黑至多重峰聚乙烯組成物中。

所得組成物依表 1 中所定之條件在實例 1 中所述之組合裝置上擠出。所得結果呈現於表 2 中。

實例 4 R (比較性)

本實例 1 中所述之含添加劑的多重峰組成物以表 3 中所定之條件在雙螺旋擠出機 (商業的 Werner® Z S K 40 擠出機，以絕熱模式運轉，包括 40 m m 直徑，26 D 長度之雙螺旋) 及一股粒化器上來擠出。

所得化合物之性質呈現在表 4 中。

實例 5 (依本發明)

藉著在順序之二反應器中聚合以製備多重峰聚乙烯組成物。多重峰組成物具有 948 . 5 公斤 / m³ 之密度及

0 . 31 克 / 10 分鐘之熔融指數 M I₅ 且包括：

— 49 . 0 重量份之具有 973 . 0 公斤 / m³ 之密度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

及 398 克 / 10 分鐘之熔融指數 MI_2 的低分子量聚乙烯；

- 51.0 重量份之具有 923.4 公斤 / m^3 之密度 0.21 克 / 分鐘之熔融指數 HLM I 的高分子量聚乙烯 (乙烯 - 己烯共聚物) 。

對 100 份之多重峰聚乙烯組成物而言，添加 0.35 重量份抗氧化劑 I R G A N O X® B 225，0.10 重量份硬脂酸鈣和 2.25 重量份碳黑至多重峰聚乙烯組成物中。

此加有添加劑之組成物依表 1 中所定之條件在實例 1 中所述之組合裝置上擠出。所得結果呈現於表 2 中。

實例 6 (依本發明)

藉著在順序之二反應器聚合以製備多重峰聚乙烯組成物。多重峰組成物具有 953 公斤 / m^3 之密度及 0.28 克 / 10 分鐘之熔融指數 MI_5 且包括：

- 61.3 重量份之具有 973.5 公斤 / m^3 之密度及 400 克 / 10 分鐘之熔融指數 MI_2 的低分子量聚乙烯；

- 38.7 重量份之具有 918.0 公斤 / m^3 之密度及 0.06 克 / 10 分鐘之熔融指數 HLM I 的高分子量聚乙烯 (乙烯 - 己烯共聚物) 。

對 100 份多重峰聚乙烯組成物而言，添加 0.35 重量份抗氧化劑 I R G A N O X® B 225，0.10 重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

份硬脂酸鈣和 2 . 2 5 重量份碳黑至多重峰聚乙烯組成物中。

此加有添加劑之組成物依表 1 中所定之條件在實例 1 中所述之組合裝置上擠出。所得結果呈現於表 2 中。

實例 7 R , 8 R , 9 R (比較性)

在實例 3 中所述之含有添加劑的組成物以表 3 中所定之條件在雙螺旋擠出機 (商業的 Werner® Z S K 4 0 擠出機 , 以經控制之溫度範圍來運轉 , 包括 4 0 m m 直徑 , 2 6 D 長度之雙螺旋) 及一股粒化器上擠出。

所得化合物之性質呈現於表 4 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

表 1												
實例	速率 kg/h	熔融區				均質化區				總滯留時間	總 SEC kWh/kg	所應用之 總比能
		螺旋速度 rpm	SEC _{melting} kWh/kg	t ° melt ^{out} °C	螺旋速率 rpm	SCC _{homog} kWh/kg	SCC homog kWh/kg	t ° melt ^{out} °C				
1	75	112	0.231	239	30	0.139	0.090	273	270	0.340	0.250	
2	75	112	0.234	239	30	0.156	0.105	276	300	0.360	0.255	
3	75	112	0.224	233	30	0.140	0.080	275	270	0.334	0.254	
4	100	150	0.250	246	40	0.140	0.073	283	240	0.350	0.277	
5	75	113	0.242	271	20	0.115	0.115	272	300	0.357	0.242	
6	40	150	0.245	276	10	0.083	0.083	276	540	0.328	0.243	

表 1

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

表 2

實 例	顏 料 分 散 ISO 13949	白 點 分 散 ISO13949	顏 料 分 佈 ISO 13949	在 200 μ 之 膜 上 的 凝 膠 數
1	2.3	1.0	A2	17700
2	2.5	1.0	A2	2300
3	2.5	1.0	A2	6250
4	4.2	1.5	B1	9850
5	1.9	<1.0	A1	0
6	1.7	1.5	B1	3900

表 3

實 例	速 率 kg/h	總 滯 留 時 間 (s)	雙 螺 旋 擠 出 機		
			螺 旋 速 度 rpm	SEC _{melting} kWh/kg	t ° melt °C
4R	7	45	150	0.260	307
7R	20	20	330	0.265	263
8R	30	20	330	0.260	261
9R	40	20	330	0.255	257

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

表 4

實 例	白 點 分 散 ISO 13949	顏 料 分 佈 ISO 13949	在 200 μ 之 膜 上 之 凝 膠 數 /kg
4R	10	C2	數 不 盡
7R	7	C1	12600
8R	10	D1	36100
9R	15	D2	數 不 盡

主 要 元 件 對 照 表

S 1 , S 2 , S 3	乙 烯 聚 合 物
H	均 質 化 區
M , M 1 , M 2 , M 3	熔 融 裝 置
C	組 合 裝 置 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

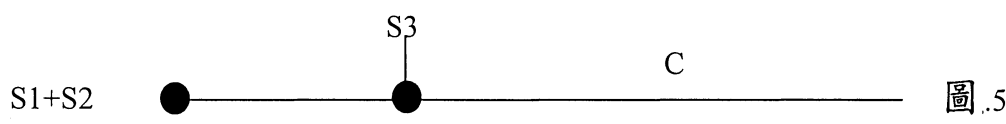
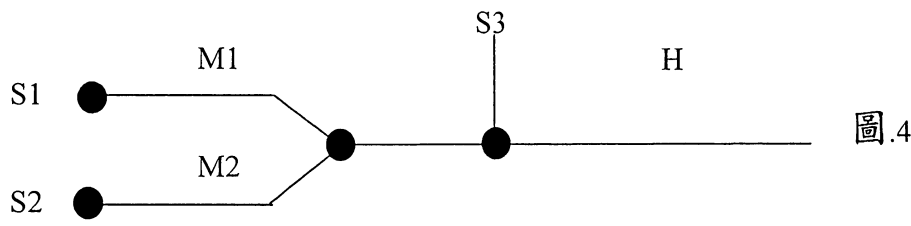
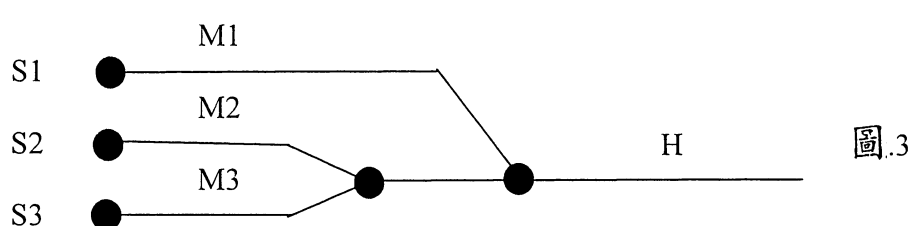
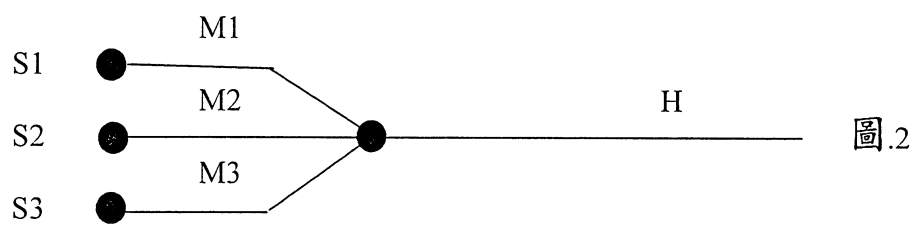
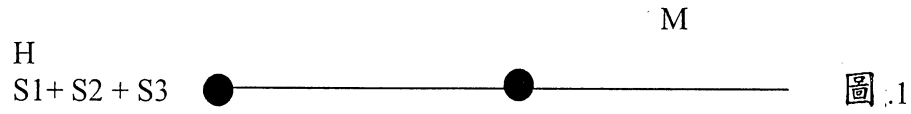
四、中文發明摘要（發明之名稱： 多重峰（multimodal）聚乙炔組成物的組合方法

一種在組合裝置中組合多重峰聚乙炔組成物的方法，其中 a) 聚乙炔組成物在組合裝置中之總滯留時間是至少 1.5 分鐘， b) 應用在聚乙炔組成物上之總驟動比能（SEC）是 0.270 至 0.460 kWh/kg， c) 視情況地，至多 0.200 kWh/kg 之比冷卻能（SCC）被應用在聚乙炔組成物上， d) 應用在聚乙炔組成物上之總比能（總驟動比能 SEC 及任何比冷卻能 SCC 間之差）是 0.220 至 0.330 kWh/kg。

英文發明摘要（發明之名稱：

Method of compounding a multimodal polyethylene composition

Method of compounding a multimodal polyethylene composition in a compounding device, wherein a) the total residence time of the polyethylene composition in the compounding device is at least 1.5 minutes, b) the total drive specific energy (SEC) applied on the polyethylene composition is from 0.270 to 0.460 kWh/kg, c) optionally, a specific cooling energy (SCC) of at most 0.200 kWh/kg is applied on the polyethylene composition, d) the total specific energy, which is the difference between the total drive specific energy SEC and any specific cooling energy SCC, applied on the polyethylene composition is from 0.220 to 0.330 kWh/kg.



六、申請專利範圍

附件一 B: 第 91111996 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 10 月 16 日修正

1. 一種在組合裝置中組合多重峰聚乙烯組成物的方法，其中：

- a) 在組合裝置中聚乙烯組成物之總滯留時間是在 1.5 分鐘至 15 分鐘之範圍，
- b) 應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 (SEC) 是 0.270 至 0.460 kWh/kg，
- c) 視情況地，應用在聚乙烯組成物上之比冷卻 (SCC) 是至多 0.200 kWh/kg，
- d) 應用在聚乙烯組成物上之總比能 (總驅動比能 SEC 和任何比冷卻能 (SCC) 間之差) 是 0.220 至 0.330 kWh/kg。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在組合裝置中聚乙烯組成物之總滯留時間是在 2 分鐘至 15 分鐘之範圍。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在組合裝置中聚乙烯組成物之總滯留時間是在 3 分鐘至 15 分鐘之範圍。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中在組合裝置中聚乙烯組成物之總滯留時間是 4.5 至 10 分鐘。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中應用在聚乙烯組成物上之總驅動比能 (SEC) 是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

0 . 3 0 5 至 0 . 4 1 5 k W h / k g 且其中應用在聚乙烯組成物上之比冷卻能 (S C C) 是 0 . 0 4 5 至 0 . 1 4 5 k W h / k g 。

6 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中組合裝置包括至少一熔融區在至少一均質化區之前。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中在熔融區中應用至組成物的驅動比能 (S E C_{melting}) 是 0 . 1 9 0 至 0 . 2 6 0 k W h / k g 。

8 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中從熔融區出來且進入均質化區之組成物的溫度是 2 2 0 至 3 0 0 °C 。

9 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中聚乙烯組成物在均質化區中之滯留時間是在 2 分鐘至 1 4 分鐘之範圍。

1 0 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中在均質化區中應用至聚乙烯組成物之驅動比能 (S E C_{homogenising}) 是 0 . 0 8 0 至 0 . 2 0 0 k W h / k g 且其中 0 . 0 4 5 至 0 . 1 4 5 k W h / k g 之比冷卻能 (S C C_{homogenising}) 被應用在均質化區中之聚乙烯組成物上。

1 1 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中從均質化區中出來之組成物的溫度是 2 6 5 至 3 1 0 °C 。

1 2 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中均質化區包括一單螺旋擠出機。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中單螺旋擠出機包括會發展切變及／或伸長應力之混合元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

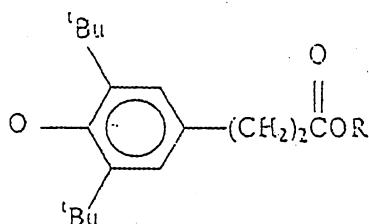
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 4 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中每 1 0 0 份多重峰聚乙烯組成物，添加 0 . 0 0 5 至 1 份之包括下式化合物之抗氧化劑添加劑至多重峰聚乙烯組成物中：



其中 R 代表包含 8 至 3 5 碳原子之烷基或烯基鏈。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中多重峰聚乙烯組成物具有 0 . 0 1 至 1 0 . 0 克／1 0 分鐘之熔流速率 $M I_5$ 及 9 3 0 至 9 6 5 公斤／ m^3 之密度且含有 3 0 至 7 0 w t % 之具有 1 至 5 0 0 0 克／1 0 分鐘之熔流速率 $M I_2$ 和至少 9 6 0 公斤／ m^3 密度之低分子量乙烯聚合物和 3 0 至 7 0 w t % 之具有 0 . 0 0 1 至 1 0 . 0 克／1 0 分鐘之熔流速率 $H L M I$ 及 9 1 0 至 9 4 0 公斤／ m^3 密度的高分子量乙烯聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂