



(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 I616463 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：105103463 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 03 日

(51) Int. Cl. : C08F255/02 (2006.01) B29C47/00 (2006.01)  
B29B9/06 (2006.01)(30) 優先權：2015/02/04 歐洲專利局 15153729.7  
2015/12/18 歐洲專利局 15201094.8(71) 申請人：柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)  
奧地利(72) 發明人：伯格曼 尼克 BERGMAN, NICKE (SE)；穆斯特 烏多 MUSTER, UDO (AT)；海  
謝爾特 諾伯特 REICHEL, NORBERT (AT)；吉爾菱格 沃爾夫岡 GIERLINGER,  
WOLFGANG (AT)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

CN	1352655A	EP	1354901A1
EP	2679630A1	EP	2810961A1
US	2006/0148993A1	WO	00/75228A1
WO	2014016205A1	WO	2014016206A1

審查人員：蔡春恩

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 55 頁

(54) 名稱

於擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED OLEFIN POLYMER IN AN EXTRUDER

(57) 摘要

本發明針對於具有饋料區、熔融區、視情況存在之混合區及視情況存在之模區的擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，(A)將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；(B)將自由基產生劑流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區(若存在)；(C)將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區(若存在)；(D)在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物；及視情況(G)經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

The present invention is directed to a process for producing a modified olefin polymer in an extruder having a feed zone, a melting zone, optionally a mixing zone and optionally a die zone, (A) introducing a stream of an olefin polymer into the feed zone of the extruder; (B) introducing a stream of a free radical generator directly into the feed zone or the melting zone or the mixing zone, if present, of the extruder; (C) introducing a stream of a functionally unsaturated compound directly into the feed zone or the melting zone or the mixing zone, if present, of the extruder; (D) extruding the mixture in the extruder at a temperature which is greater than the decomposition temperature of the free radical generator and the melting temperature of the olefin polymer but less than the decomposition temperature of the olefin polymer thereby producing

the modified olefin polymer in the extruder; and, optionally, (G) passing the melt of the modified olefin polymer through the die zone to a pelletiser.

指定代表圖：

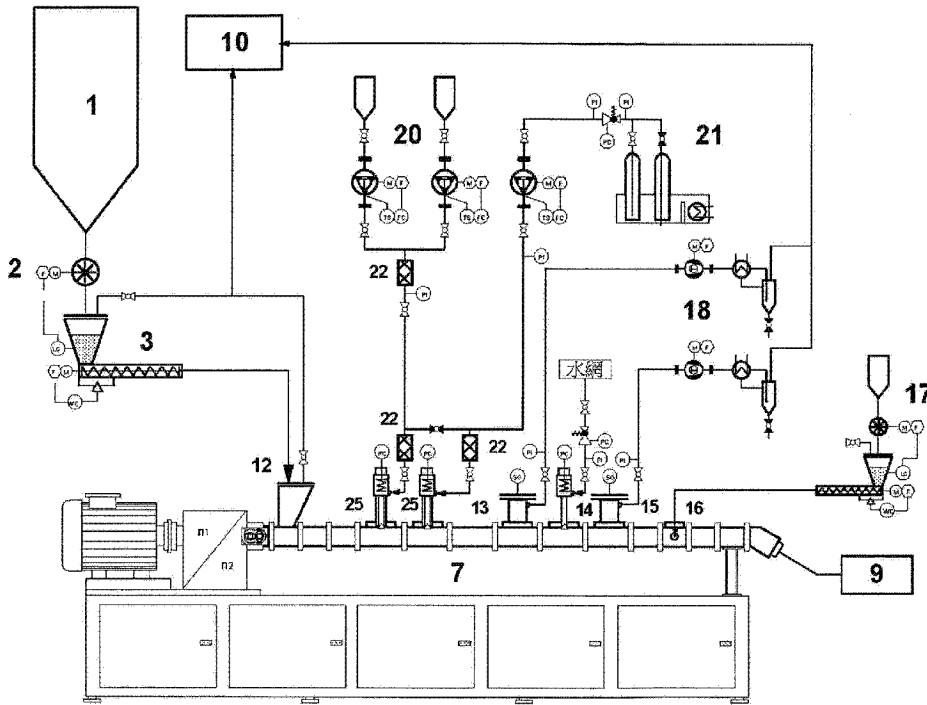


圖2

符號簡單說明：

- 1 . . . 烯烴聚合物之  
中間儲存倉
- 2 . . . 產物轉移管
- 3 . . . 固體之計量裝  
置
- 7 . . . 雙螺桿擠壓機
- 9 . . . 成粒設備(粒  
化器)
- 10 . . . 廢氣純化
- 12 . . . 用於供應烯  
烴聚合物至擠壓機之  
特殊殼體(饋料漏斗)
- 13 . . . 用於第1次  
排氣之特殊外殼(抽空  
端口或排出端口)
- 14 . . . 用於控制汽  
提劑供料之特殊裝  
置，例如特殊設計噴  
嘴
- 15 . . . 用於第2次  
精細排氣之特殊殼體  
(抽空端口或排出端  
口)
- 16 . . . 例如藉由支  
流螺桿輸送器之聚合  
物添加劑供料
- 17 . . . 包括重量流  
量量測及控制設備之  
聚合物添加劑倉
- 18 . . . 用於氣體單  
體及分解產物之蒸發  
器設備
- 20 . . . 用於包括稀  
釋劑之自由基產生劑  
的供料泵

21 . . . 用於液體/氣體單體之調節設備

22 . . . 用於液體/氣體或液體/液體混合之靜態混合元件

25 . . . 用於控制自由基形成劑或液體/氣體單體或兩者之液體混合物供料的特殊裝置，例如特殊設計水冷噴嘴

中烯烴在烯烴聚合催化劑存在下聚合。在粒子已自聚合反應器回收之後，其經受減壓及吹掃步驟以自聚合物移除殘餘烴。

【0024】 烯烴聚合物之粒子特性並非關鍵。此與先前技術方法形成對比，在先前技術方法中自由基產生劑及官能不飽和化合物預先混合，且浸至烯烴聚合物，且其中聚合物需要具有明確界定之粒子特性以確保恆定產品品質。然而，即使粒子特性並非關鍵，不論如何，均需要聚合物之粒徑不過大以確保在擠壓機中適當熔融且粉末之容積密度適當高以確保可接受之通量。中位粒徑適合為  $50\ \mu\text{m}$  至  $2000\ \mu\text{m}$ ，且較佳為  $100\ \mu\text{m}$  至  $1500\ \mu\text{m}$ 。此外，較佳地，粉末之容積密度為至少  $300\ \text{kg/m}^3$ ，更佳至少  $350\ \text{kg/m}^3$  且尤其至少  $400\ \text{kg/m}^3$ 。除非另有陳述，否則粒徑在此處通常意謂體積表面直徑。

#### 自由基產生劑

【0025】 自由基產生劑為能夠產生自由基之化合物。典型地，自由基產生劑分解且分解產物為自由基。

【0026】 一般過氧化物用作自由基產生劑。較佳地，自由基產生劑選自包含以下各物之群：過氧化醯基、過氧化烷基、氫過氧化物、過酸酯、過氧碳酸酯及其混合物。以下列舉之過氧化物尤其較佳：

過氧化醯基 (ACPER)：過氧化苯甲醯、過氧化 4-氯苯甲醯、過氧化 3-甲氧苯甲醯及/或過氧化甲基苯甲醯。

過氧化烷基 (ALPER)：過氧化烯丙基第三丁基、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、過氧化二異丙基胺基甲基-第三戊基、過氧化二甲胺基甲基-第三戊基、過氧化二乙胺基甲基-第三丁基、過氧化二甲胺基甲基-第

三丁基、1,1-二(第三戊基過氧基)環己烷、過氧化第三戊基、過氧化第三丁基異丙苯基、過氧化第三丁基及/或過氧化 1-羥丁基正丁基。

過酸酯及過氧碳酸酯 (PER)：過乙酸丁酯、過乙酸異丙苯酯、過丙酸異丙苯酯、過乙酸環己酯、過己二酸二第三丁酯、過壬二酸二第三丁酯、過戊二酸二第三丁酯、過鄰苯二甲酸二第三丁酯 (di-t-butyl perthalate)、過癸二酸二第三丁酯、過丙酸 4-硝基異丙苯酯、過苯甲酸 1-苯基乙酯、硝基-過苯甲酸苯基乙酯、第三丁基雙環-(2,2,1)庚烷過甲酸酯、第三丁基-4-甲氧羰基過丁酸酯、第三丁基環丁烷過甲酸酯、過氧甲酸第三丁基環己酯、過甲酸第三丁基環戊酯、第三丁基環丙烷過甲酸酯、過肉桂酸第三丁基二甲酯、過苯甲酸第三丁基-2-(2,2-二苯基乙基)酯、第三丁基-4-甲氧基過苯甲酸酯、過苯甲酸第三丁酯、第三丁基羧基環己烷、過萘甲酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過甲苯甲酸第三丁酯、過甲酸第三丁基-1-苯基環丙酯、第三丁基-2-丙基過戊烯-2-酸酯、過甲酸第三丁基-1-甲基環丙酯、過乙酸第三丁基-4-硝基苯酯、過氧胺基甲酸第三丁基硝基苯酯、第三丁基-N-丁二醯亞胺醯基過甲酸酯、過巴豆酸第三丁酯、第三丁基過順丁烯二酸、過甲基丙烯酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過異丁酸第三丁酯、過丙烯酸第三丁酯及/或過丙酸第三丁酯。

【0027】 亦涵蓋此等上列自由基產生劑之混合物。因此例如以下組合為可能的：

- i) ACPER 及 ALPER
- ii) ACPER 及 PER
- iii) ALPER 及 PER

iv) ACPER 及 ALPER 及 PER

【0028】 熟習此項技術者知道如何選擇將在根據本發明之用於製備經改質烯烴聚合物之方法期間產生自由基的適當自由基產生劑。

【0029】 在根據本發明之用於製備經改質烯烴聚合物之方法中，烯烴聚合物一般與以烯烴聚合物之重量計 0.05 重量%至 3.00 重量%自由基產生劑混合，較佳與以烯烴聚合物之重量計 0.10 重量%至 1.5 重量%自由基產生劑混合，更佳與以烯烴聚合物之重量計 0.1 重量%至 1.0 重量%自由基產生劑混合。以較佳工作方式，烯烴聚合物與以烯烴聚合物之重量計 0.05 重量%至 1.50 重量%過氧化醯基、過氧化烷基、氫過氧化物、過酸酯及/或過氧碳酸酯混合，較佳與以烯烴聚合物之重量計 0.05 重量%至 1.50 重量%過氧化醯基、過氧化烷基、過酸酯及/或過氧碳酸酯混合。

【0030】 尤其較佳地，自由基產生劑在 160°C 下具有不超過 60 秒之半衰期，如 1 至 60 s。詳言之，自由基產生劑在 160°C 下具有 10 至 50 s 且尤其 20 至 45 s 之半衰期。

【0031】 自由基產生劑之量基於乾燥烯烴聚合物之總量計算。

#### 官能不飽和化合物

【0032】 官能不飽和化合物可為選自以下各物之雙官能或多官能不飽和化合物：

雙官能不飽和單體、寡聚物及/或聚合物或

多官能不飽和單體、寡聚物及/或聚合物或

(a) 與 (b) 之混合物。

【0033】 如以上使用之「雙官能不飽和或多官能不飽和」意謂分別存

在兩個或超過兩個非芳族雙鍵。

【0034】 一般而言，僅僅使用可藉助於自由基寡聚或聚合之彼等雙官能或多官能不飽和化合物。

【0035】 雙官能不飽和單體一般選自：

二乙烯基化合物，諸如二乙烯基苯胺、間二乙烯基苯、對二乙烯基苯、二乙烯基戊烷及二乙烯基丙烷；

烯丙基化合物，諸如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸烯丙酯甲酯及烯丙基乙基醚；

二烯，諸如 1,3-丁二烯、氯丁二烯、環己二烯、環戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、異戊二烯及 1,4-戊二烯；

芳族及/或脂族雙(順丁烯二醯亞胺)雙(檸康醯亞胺)；

及任何此等不飽和單體之混合物。

【0036】 較佳地，雙官能不飽和單體為 1,3-丁二烯、異戊二烯、二甲基丁二烯及二乙烯基苯。

【0037】 雙官能不飽和聚合物一般為包含上述雙官能不飽和單體中之至少一者之聚合物。多官能不飽和聚合物含有超過一種如上所述之不飽和單體。此類聚合物（包括寡聚物）之實例為

聚丁二烯，尤其其中聚合物鏈中之不同微觀結構，亦即 1,4-順式、1,4-反式及 1,2-(乙烯基)主要呈 1,2-(乙烯基)組態，

在聚合物鏈中具有 1,2-(乙烯基)組態之丁二烯與苯乙烯之共聚物。

【0038】 較佳聚合物為聚丁二烯，尤其具有超過 50.0 wt%之呈 1,2-(乙烯基)組態之丁二烯的聚丁二烯。1,2-(乙烯基)組態藉由  $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}$  NMR 光譜

法測定。

【0039】 在根據本發明之用於製備經改質烯烴聚合物之方法中，視情況使用官能不飽和化合物。通常使用不超過三種不同官能不飽和化合物；較佳地，在根據本發明之用於製備經改質烯烴聚合物的方法中使用一種官能不飽和化合物。

【0040】 術語「官能不飽和化合物」表示先前已定義之官能不飽和化合物。一般使用濃度為以烯烴聚合物之重量計 0.05 重量%至 2.5 重量%官能不飽和化合物，較佳濃度為以烯烴聚合物之重量計 0.05 重量%至 1.5 重量%官能不飽和化合物，更佳濃度為以烯烴聚合物之重量計 0.1 重量%至 1.0 重量%官能不飽和化合物的官能不飽和化合物。官能不飽和化合物之量基於乾燥烯烴聚合物之總量計算。

### 擠壓機

【0041】 根據本發明之方法在擠壓機中進行。

【0042】 烯烴聚合物、自由基產生劑及官能不飽和化合物之流適當傳至擠壓機。擠壓機可為此項技術中已知之任何擠壓機。因此擠壓機可為單螺桿擠壓機；雙螺桿擠壓機，諸如同向旋轉雙螺桿擠壓機或反向旋轉雙螺桿擠壓機；或多螺桿擠壓機，諸如環狀擠壓機。尤其較佳擠壓機為同向旋轉雙螺桿擠壓機。此類擠壓機為此項技術中所熟知且例如藉由 Coperion、Japan Steel Works、Krauss Maffei Berstorff 或 Leisteritz 供應。

【0043】 擠壓機典型地包含饋料區、熔融區、混合區及視情況存在之模區。在包含模之情況下，經由模按壓之熔體典型地在粒化器中固化且切割成球粒。



【0044】 擠壓機典型地具有約 6:1 至約 65:1、較佳約 8:1 至 60:1 之長度:直徑比  $L/D$ 。如此項技術中熟知，同向旋轉雙螺桿擠壓機通常具有比反向旋轉雙螺桿擠壓機大的  $L/D$ 。

【0045】 擠壓機可具有一或多個抽空或排出端口，用於自擠壓機移除氣體組分。此類氣體組分可包括未反應之官能不飽和化合物、未反應之自由基產生劑或其分解產物。此類抽空端口應置於足夠下游位置以允許自由基產生劑及官能不飽和化合物與烯烴聚合物之反應時間足夠。抽空端口可適合位於熔融區之下游端內或混合區內。

【0046】 汽提劑，諸如水、蒸汽、二氧化碳或氮氣，適合添加至擠壓機以幫助自聚合物熔體移除揮發性組分，諸如未反應之官能不飽和化合物。此類汽提劑在使用時，添加在抽空端口上游或大部分下游抽空端口（若存在多個抽空端口）之上游。

【0047】 擠壓機亦可具有一或多個用於饋入其他組分，諸如聚合物、添加劑及其類似物至擠壓機中的饋料端口。此類其他饋料端口之位置視經由端口添加之材料類型而定。

### 饋料區

【0048】 烯烴聚合物經由饋料區引入擠壓機中。饋料區引導烯烴聚合物至熔融區。典型地，饋料區由饋料漏斗及連接漏斗至熔融區中之連接管形成。通常烯烴聚合物在重力作用下，亦即一般向下流過饋料區。饋料區中烯烴聚合物（及其他組分）之滯留時間典型地為短暫的，通常不超過 30 秒、更通常不超過 20 秒，諸如不超過 10 秒。典型地，滯留時間為至少 0.1 秒，諸如一秒。

【0049】 自由基產生劑、官能不飽和單體任一者或兩者的物流可直接引入擠壓機之饋料區。「直接」在此處意謂組分作為新鮮反應物進入饋料區且不通過先前反應或混合區。其中其將已與烯烴聚合物混合。藉此若自由基產生劑或官能不飽和單體或彼等之組合的物流傳至擠壓機之饋料區，則自由基產生劑或官能不飽和單體或彼等之組合與烯烴聚合物之間的接觸時間不超過 30 秒，或不超過 20 秒或不超過 10 秒。

### 熔融區

【0050】 聚合物自饋料區傳至熔融區。在熔融區中，顆粒狀烯烴聚合物熔融。固體聚合物粒子藉由由旋轉螺桿引起之拖動傳送。接著溫度沿螺桿長度經由摩擦熱之耗散增加，且增加至超過聚合物之熔融溫度的水準。藉此，固體粒子開始熔融。

【0051】 較佳地，熔融區中之螺桿經設計使得熔融區中之螺桿完全填充。藉此固體粒子在熔融區中形成緊密床。此發生在螺桿通道中產生足夠壓力及螺桿通道完全填充時。典型地，熔融區中之螺桿包含無實質反向流動之輸送元件。然而，為實現緊密床，可需要一些障壁或反混合元件安設在適合位置，例如接近熔融區之下游端。用於獲得緊密粒子床之螺桿設計為擠壓機行業中熟知。該問題尤其論述於 Chris Rauwendaal: 「Polymer Extrusion」之第 7.2.2 段及第 8.6.2 段, Carl Hanser Verlag, Munich 1986。

【0052】 歸因於摩擦熱，溫度沿螺桿長度增加且聚合物開始熔融。熔融行為論述於例如 Chris Rauwendaal 之上述書籍中第 7.3 段，尤其 7.3.1.1 及 7.3.2 中。

【0053】 在一特別較佳具體實例中，自由基產生劑及官能不飽和單體

之流中之至少一者引入熔融區中。物流適合藉由將液體形式之物流噴灑至熔融區來引入熔融區中。噴嘴可適合用於噴灑自由基產生劑或官能不飽和單體至熔融區。尤其較佳地，自由基產生劑及官能不飽和單體之流均引入熔融區中。接著物流可組合成一個物流，或其可作為分開物流饋入。若其作為分開物流饋入，則接著較佳地，官能不飽和單體之流在自由基產生劑流之下游進入擠壓機。

【0054】 當在熔融區中自由基產生劑或較佳官能不飽和單體之注射點上游形成固體聚合物粒子之緊密床時，自由基產生劑或官能不飽和單體無法自擠壓機經由饋料端口逸出。尤其官能不飽和單體可在擠壓機中在高溫下蒸發。然而，已在官能不飽和單體之注射點上游形成的緊密床防止氣化單體到達饋料端口且自該處逸出。

【0055】 當自由基產生劑或官能不飽和單體或彼等之組合的物流直接傳至擠壓機之熔融區(亦即不通過饋料區)時，反應物直接引入其應進行反應之環境。聚合物粒子之形態(諸如粒徑或粒子密度)使得反應物到達聚合物之方式無差異。因此，該方法對原材料特性之差異不敏感且可使用不同類型之聚合物。

### 混合區

【0056】 在熔融區之後，聚合物傳至混合區。混合區中之螺桿典型地包含一或多個包含提供一定程度反向流動之螺桿元件的混合區段。在混合區中，混合聚合物熔體以實現均質混合物。混合區亦可包含其他元件，諸如節流閥或齒輪泵。擠壓機製造商通常可提供適合於不同類型聚合物(如聚丙烯、聚乙烯等等)之混合區設計。此類設計一般可用於本發明之方法

中。

【0057】 亦可將自由基產生劑及官能不飽和單體之流中的一者或兩者引入混合區中。饋料可以與上文針對熔融區所論述相同之方式配置。

【0058】 混合區中之溫度大於烯烴聚合物之熔融溫度。此外，溫度需要大於自由基產生劑之分解溫度。溫度需要小於烯烴聚合物之分解溫度。溫度適合比烯烴聚合物之熔融溫度大約 5°C，較佳比烯烴聚合物之熔融溫度大約 10°C，較佳約 300°C，更佳約 280°C 且尤其較佳約 240°C。舉例而言，對於一些丙烯均聚物，溫度應較佳為至少 165°C，更佳至少 170°C。

【0059】 若自由基產生劑存在於熔融區中，則自由基產生劑之分解在熔融區中開始，且在混合區中繼續。因此形成之自由基與聚合物鏈及尤其其中三級碳原子及雙鍵反應，因此產生聚合物自由基。此等聚合物自由基可與官能不飽和化合物之雙鍵反應，因此產生具有雙鍵之聚合物鏈。聚合物鏈中之此等雙鍵可進一步與其他聚合物自由基反應，因此形成長鏈分支鏈聚合物。

【0060】 擠壓機之組合熔融區及混合區中整個平均滯留時間應較佳為至少約 25 秒且更佳至少約 30 秒。典型地，平均滯留時間不超過 60 秒且較佳其不超過 55 秒。當平均滯留時間在 30 至 45 秒範圍內時已獲得優良結果。

【0061】 如上文所述，較佳經由一或多個抽空端口或（其有時稱作）排出端口自擠壓機移除氣體物質。氣體物質典型地為未反應之官能不飽和化合物或自由基產生劑之降解產物。氣體物質自擠壓機之排出為行業中熟知，且論述於例如 Chris Rauwendaal 之上述書籍，第 8.5.2 段及第 8.5.3 段。

【0062】 可使用超過一個抽空端口。舉例而言，可存在兩個端口，用於粗物質排氣之上游端口及用於移除剩餘揮發性物質之下游端口。若擠壓機中存在大量氣體物質，則此類配置為有利的。

【0063】 排出端口適合位於混合區。然而，其亦可位於熔融區之下游端。尤其若存在多個排出端口，則大部分上游端口在熔融區內及隨後端口在混合區中有時為有利的。

【0064】 較佳地，排出端口連接於減壓，諸如自大氣壓至比大氣壓小 0.5 巴 (bar) 之壓力，更佳自比大氣壓小 0.05 巴之壓力至比大氣壓小 0.4 巴之壓力。

【0065】 亦可添加汽提劑，諸如水、蒸汽、CO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>，至擠壓機。此類汽提劑在使用時，引入排出端口之上游，或當存在多個排出端口時，大部分下游排出端口之上游及上游排出端口之下游。典型地，汽提劑引入混合區中或熔融區之下游端。汽提尤其論述於 Chris Rauwendaal 之書籍第 8.5.2.4 段。

### 模區

【0066】 模區典型地包含拉模板，其有時亦稱作緩衝板且為具有多個孔之厚金屬盤。孔平行於螺桿軸。熔融之烯烴聚合物經由拉模板按壓。熔融聚合物因此形成眾多絲束。接著絲束傳至粒化器。

【0067】 拉模板之功能為抑制聚合物熔體之螺旋運動且迫使其在一個方向上流動。

【0068】 模區亦可包含一或多個典型地由拉模板支撐之篩網。篩網用於自聚合物熔體移除外來物質且亦用於自聚合物移除凝膠。凝膠典型地

為未分散高分子量聚合物，例如交聯聚合物。

### 多步驟擠壓

【0069】 本發明之擠壓製程亦可作為多步驟擠壓、較佳兩步擠壓在兩個、視情況超過兩個級聯擠壓機中進行。在此類組態中，如上所定義之上游擠壓機包括饋料區、熔融區以及較佳混合區。下游擠壓機可包括混合區，且通常包括一或多個抽空端口。

【0070】 在本發明中，「上游擠壓機」與「第一擠壓機」同義使用。同樣，「下游擠壓機」與「第二擠壓機」同義使用。

【0071】 作為第二擠壓機，通常出於將聚合物去揮發之目的，存在抽空端口。

【0072】 第二擠壓機可進一步包含用於將添加劑饋入熔體之饋料端口。

【0073】 擠壓機可為單螺桿擠壓機；雙螺桿擠壓機，諸如同向旋轉雙螺桿擠壓機或反向旋轉雙螺桿擠壓機；或多螺桿擠壓機，諸如環狀擠壓機。尤其較佳擠壓機為單螺桿擠壓機。此類擠壓機為此項技術中所熟知且例如藉由 Coperion、Japan Steel Works、Krauss Maffei Berstorff 或 Leisteritz 供應。

【0074】 第二擠壓製程之擠壓機典型地包含去揮發區及模區。在去揮發區中，如上所述揮發性化合物經由一或多個抽空端口自熔體移除。

【0075】 第二擠壓製程之擠壓機典型地具有約 6:1 至約 65:1、較佳約 8:1 至 60:1 或約 6:1 至 20:1 之長度:直徑比 L/D。如此項技術中熟知，同向旋轉雙螺桿擠壓機通常具有比反向旋轉雙螺桿擠壓機大的 L/D。

【0076】 包含於第二個擠壓製程之擠壓機中之去揮發區一般包含一

或多個抽空或排出端口，用於自經改質烯烴聚合物之熔體移除氣體組分。此類氣體組分可包括未反應之官能不飽和化合物、未反應之自由基產生劑或其分解產物。

【0077】 較佳地，抽空端口連接於減壓，諸如自大氣壓至比大氣壓小 0.5 巴之壓力，更佳自比大氣壓小 0.05 巴之壓力至比大氣壓小 0.4 巴之壓力。

【0078】 汽提劑，諸如水、蒸汽或氮氣，適合添加至第二擠壓製程之擠壓機以幫助移除氣體組分。此類汽提劑在使用時，添加在抽空端口上游或大部分下游抽空端口（若存在多個抽空端口）之上游。

【0079】 第二擠壓製程之擠壓機亦可具有一或多個饋料端口用於饋入其他組分，諸如聚合物、添加劑及其類似物至此類擠壓機。此類其他饋料端口之位置視經由端口添加之物質類型而定。

【0080】 第二擠壓製程之去揮發區中經改質烯烴聚合物之熔體的滯留時間一般為至少 15 秒，諸如 >15 秒。

### 粒化器

【0081】 熔融聚合物之絲束通過拉模板至粒化器。通常，粒化器包含水浴及一組與拉模板相鄰之旋轉刀。絲束在水中冷卻且固化且旋轉刀將絲束切割成球粒。球粒之尺寸可藉由選擇適合數目之刀且選擇適合旋轉速度來調整。

【0082】 粒化器中之水溫典型地為 20°C 至 90°C 且較佳為 30°C 至 70°C。自粒化器抽取球粒懸浮於其中之水流。球粒與水流分離，之後乾燥且回收。水流傳至冷卻步驟且返回至粒化器。視情況，淡水添加至水流以補償損失。

### 經改質烯烴聚合物

公告本
-----

## 發明摘要

※ 申請案號：{05103463}

※ 申請日：{05.2.3}

※IPC 分類：C08F 255/02 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

B29B 9/06 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

於擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法

Process for Producing Modified Olefin Polymer in an Extruder

## 【中文】

本發明針對於具有饋料區、熔融區、視情況存在之混合區及視情況存在之模區的擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，

(A) 將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；

(B) 將自由基產生劑流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區(若存在)；

(C) 將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區(若存在)；

(D) 在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物；

及視情況

(G) 經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

## 【英文】

The present invention is directed to a process for producing a modified olefin polymer in an extruder having a feed zone, a melting zone, optionally a mixing zone



and optionally a die zone,

(A) introducing a stream of an olefin polymer into the feed zone of the extruder;

(B) introducing a stream of a free radical generator directly into the feed zone or the melting zone or the mixing zone, if present, of the extruder;

(C) introducing a stream of a functionally unsaturated compound directly into the feed zone or the melting zone or the mixing zone, if present, of the extruder;

(D) extruding the mixture in the extruder at a temperature which is greater than the decomposition temperature of the free radical generator and the melting temperature of the olefin polymer but less than the decomposition temperature of the olefin polymer thereby producing the modified olefin polymer in the extruder;

and, optionally,

(G) passing the melt of the modified olefin polymer through the die zone to a pelletiser.

圖式

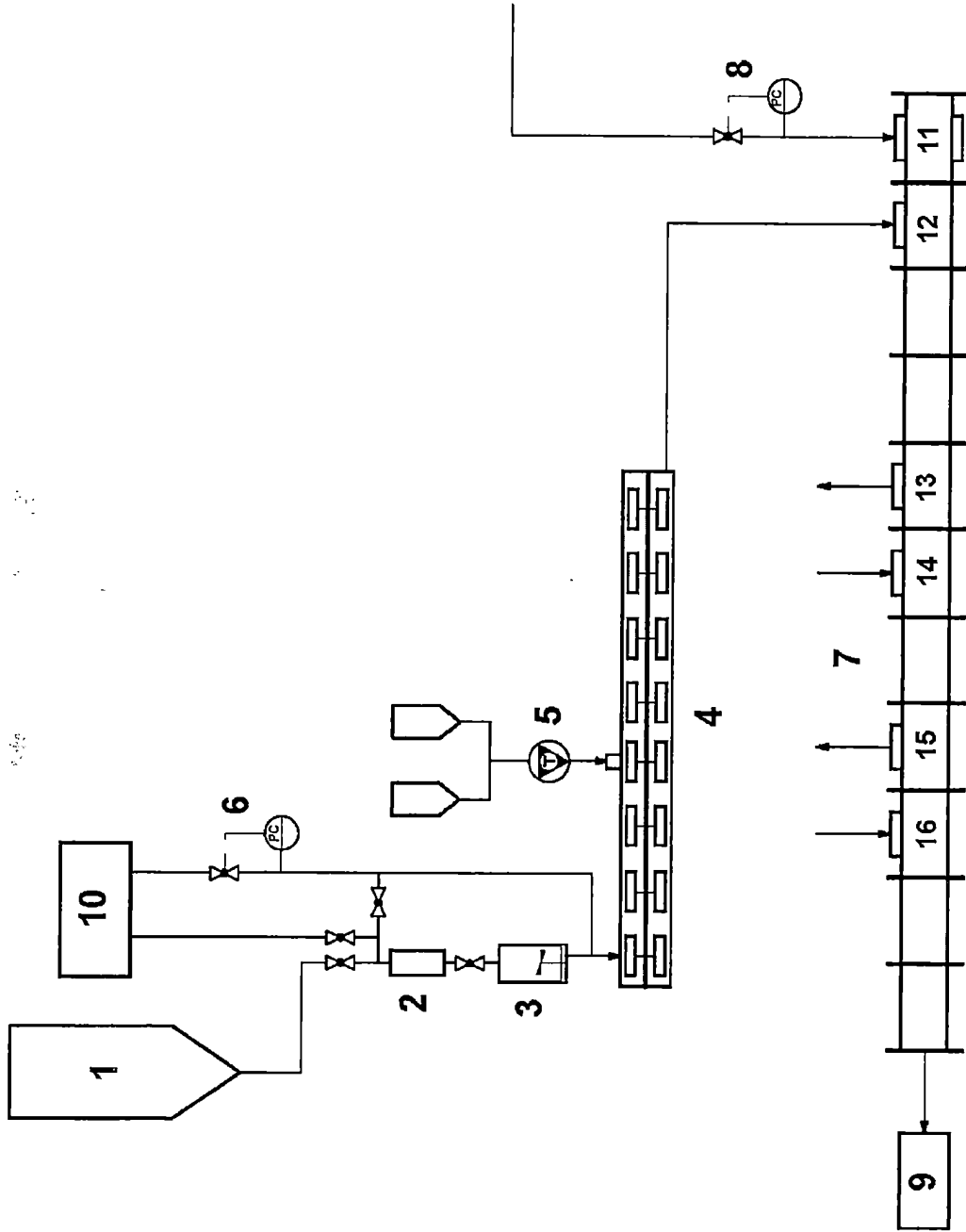


圖1

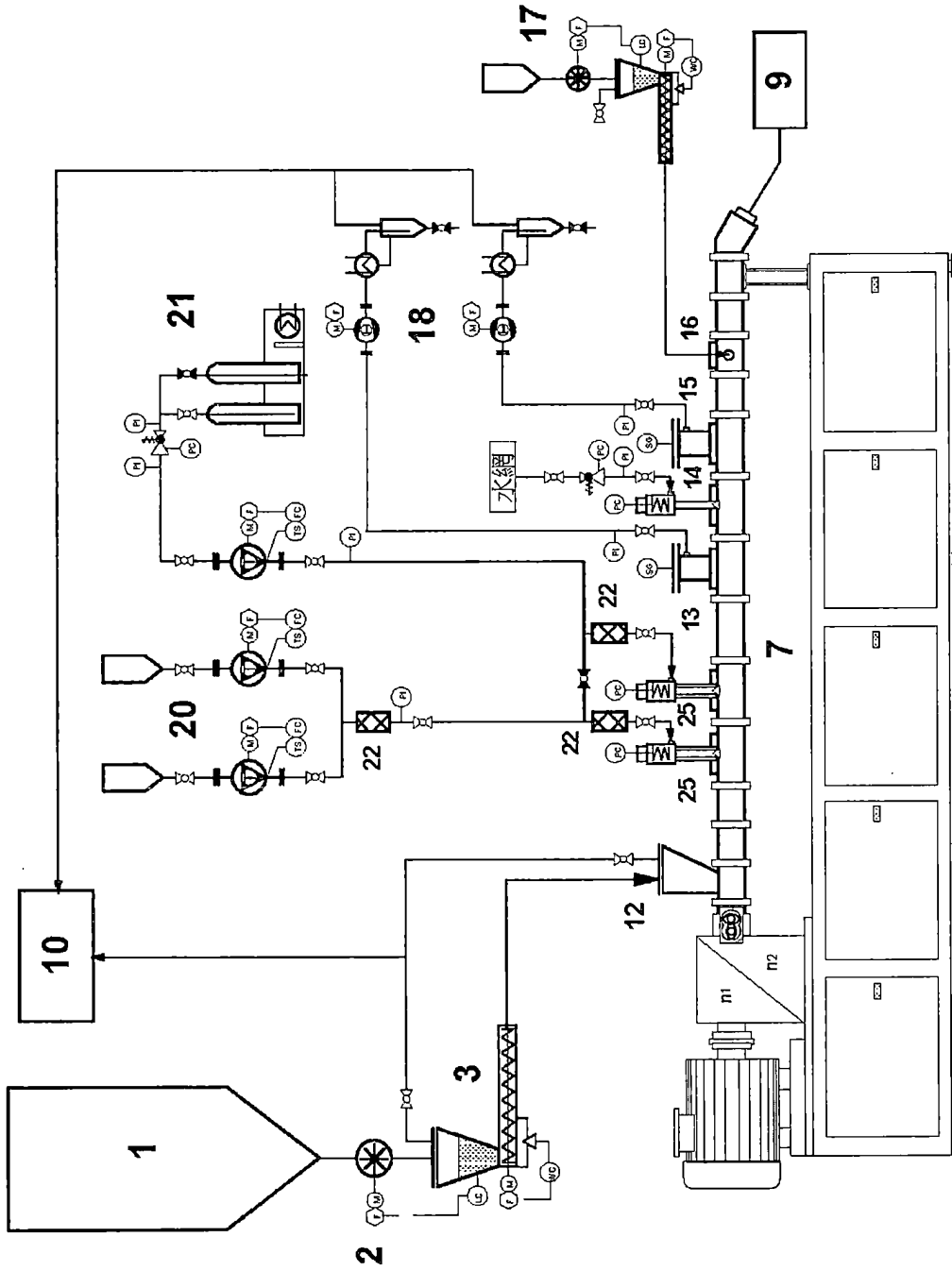


圖2

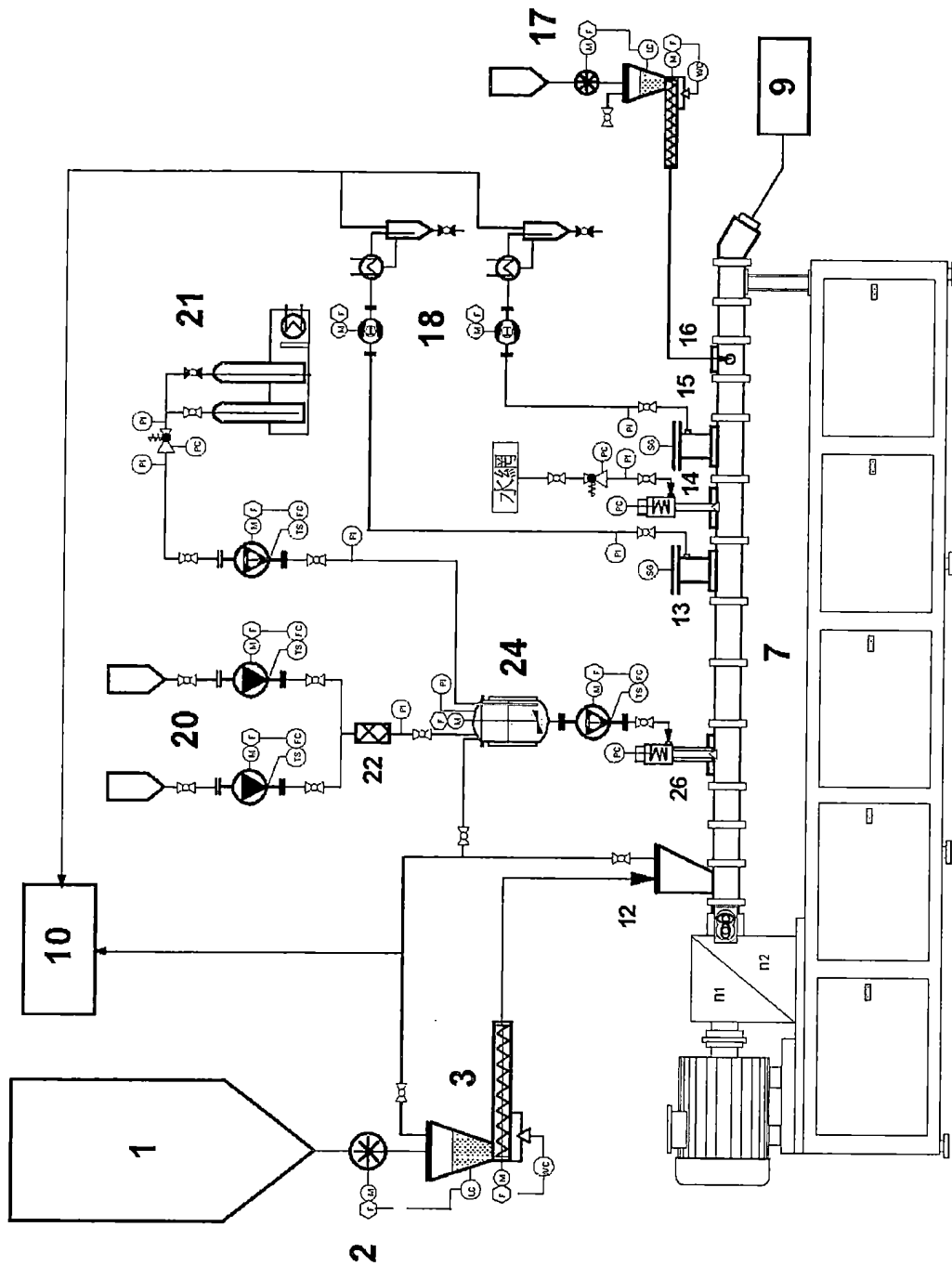


圖3

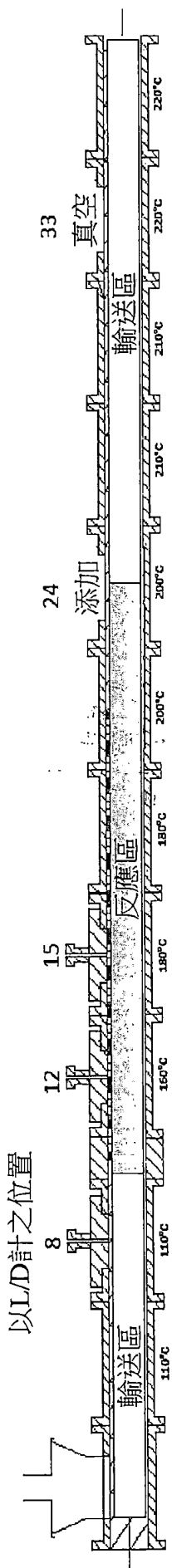


圖4

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 2 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

- 1：烯烴聚合物之中間儲存倉
- 2：產物轉移管
- 3：固體之計量裝置
- 7：雙螺桿擠壓機
- 9：成粒設備（粒化器）
- 10：廢氣純化
- 12：用於供應烯烴聚合物至擠壓機之特殊殼體（饋料漏斗）
- 13：用於第 1 次排氣之特殊外殼（抽空端口或排出端口）
- 14：用於控制汽提劑供料之特殊裝置，例如特殊設計噴嘴
- 15：用於第 2 次精細排氣之特殊殼體（抽空端口或排出端口）
- 16：例如藉由支流螺桿輸送器之聚合物添加劑供料
- 17：包括重量流量量測及控制設備之聚合物添加劑倉
- 18：用於氣體單體及分解產物之蒸發器設備
- 20：用於包括稀釋劑之自由基產生劑的供料泵
- 21：用於液體/氣體單體之調節設備
- 22：用於液體/氣體或液體/液體混合之靜態混合元件
- 25：用於控制自由基形成劑或液體/氣體單體或兩者之液體混合物供料的特殊裝置，例如特殊設計水冷噴嘴

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

於擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法

Process for Producing Modified Olefin Polymer in an Extruder

## 【技術領域】

【0001】 本發明針對一種於擠壓製程中製備具有增加之熔體強度的經改質烯烴聚合物的方法。本發明進一步關於可藉由根據本發明之方法獲得之丙烯產物。本發明尤其針對直接藉由反應性擠壓加工，製備具有高熔體強度(HMS)、高熔體延展性及低凝膠含量(XHU)之經改質烯烴聚合物的方法。詳言之，本發明針對一種製備經改質烯烴聚合物之低成本方法，其中該方法具有低投資及操作成本，同時仍製備優良且恆定之產品品質，尤其與如高熔體強度、熔體延展性及凝膠含量之材料特性相關。

## 【先前技術】

【0002】 高熔體強度聚丙烯(HMS-PP)一般為此項技術中已知。然而，該等已知方法包括用於獲得具有高熔體強度、高熔體延展性及低凝膠含量之聚丙烯之若干單元操作(多階段方法)。

【0003】 EP-A-792894 揭示一種多階段方法，其中熱可分解之自由基形成劑，諸如過氧化物，與不飽和單體均在聚合反應器下游以氣態饋入且隨後吸收至固體聚烯烴粒子中。隨後含有熱可分解之過氧化物及官能單體之反應性粉末混合物傳至反應階段，例如擠壓機中。可藉由在熱加熱裝置旁側施加額外高頻(HF-)及/或微波(MW-)電場來支持熱自由基產生劑之所需分解。



【0004】 EP-A-1174261 揭示一種方法，其中經改質聚丙烯藉由混合固體聚丙烯粉末、過氧碳酸酯及丁二烯製備，該等物質在連續操作混合器中混合約 10 分鐘之平均滯留時間，之後反應性粉末混合物轉移至擠壓機中。

【0005】 WO-A-99/27007 關於一種在兩階段方法中藉由以下來增強聚丙烯之熔體強度的方法：(1) 將固體聚丙烯粒子至少與一種固體有機基過氧碳酸酯混合且此外不與其他偶合劑混合；及(2) 例如在擠壓機中 150°C 與 300°C 之間的溫度下加熱反應性粉末混合物。在 120°C、較佳 150°C 之溫度下過氧碳酸酯應存在超過 50%、較佳 80%。

【0006】 US-A-6077907 揭示一種方法，其中聚丙烯與過氧化物及二烯或二乙烯苯在混合器中混合約 4 分鐘之滯留時間。將浸有過氧化物及雙官能單體之粉末傳至擠壓機用於製備經改質聚丙烯。

【0007】 US-B-6204348 及相應 EP-A-879830 在圖 1 中揭示一種具有連續預混合器之方法，該連續預混合器在聚丙烯粉末、自由基產生劑及多官能單體引入擠壓機之饋料端口前將其混合。因此形成之混合物在高於擠壓機中聚丙烯熔融溫度之溫度下進行改質反應以最終實現長鏈分支鏈聚丙烯。

【0008】 JP-A-09278917 揭示一種方法，其中聚丙烯、1,3-丁二烯及自由基產生劑之混合物在雙螺桿擠壓機中擠壓用於製備聚丙烯發泡體。該文獻未揭示該等組分如何引入擠壓機中。

【0009】 上述先前技術方法之一個問題為其需要存在預先混合或預先浸泡步驟以浸泡過氧化物及雙官能單體。此導致設備複雜且增加投資成本。

【0010】 與先前技術方法相關之另一問題為一部分官能不飽和化合物在製程中喪失。在增加溫度下官能不飽和化合物自擠壓機之熔融區中聚合物粒子蒸發，且藉由反向流過饋料漏斗喪失。藉此功效變低。

【0011】 因此，在此項技術中仍然需要一種更簡化方法，其具有更少製程階段，用於製備與藉由 EP-A-0879830 及其他先前技術文獻中之方法實現的高熔體強度聚丙烯（HMS-PP）之品質特性相比，具有恆定及/或改良品質之 HMS-PP。

### ● 【發明內容】

【0012】 上述缺點現已藉由提供一種於具有饋料區、熔融區、視情況存在之混合區及視情況存在之模區的擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法解決，

(A) 將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；

(B) 將自由基產生劑流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區（若存在）；

(C) 將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區（若存在）；

(D) 在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物，

及視情況 (G) 經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

【0013】 在一個變體中，本發明針對一種於具有饋料區、熔融區、混合區及模區之擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，該方法包含以下步

驟：(A) 將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；(B) 將自由基產生劑流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區中；(C) 將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區；(D) 在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物；及(G) 經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

【0014】 在另一個變體中，本發明針對一種製備經改質烯烴聚合物之方法，其中第一擠壓製程在具有饋料區、熔融區、混合區及視情況存在之模區之擠壓機中進行，該第一擠壓製程包含以下步驟：(A) 將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；(B) 將自由基產生劑流直接引入擠壓機之熔融區或混合區中；(C) 將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之熔融區或混合區；(D) 在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物；

視情況包含以下步驟：(E) 將經改質烯烴聚合物之熔體轉移至第二擠壓製程，該第二擠壓製程在具有去揮發區及模區之擠壓機中進行，其中此類第二擠壓製程包含以下步驟：(F) 擠壓經改質烯烴聚合物之熔體穿過去揮發區，藉此自聚合物熔體抽出揮發性組分；及(G) 經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

【0015】 除非另外明確相反陳述，否則在下文中，描述根據本發明之方法之較佳特徵，包括其所有變體。

【0016】 用於製備根據本發明之經改質烯烴聚合物的方法的投資及

操作成本低於先前技術方法。另一優點為此類方法減少例如氣體組分之化學物質排放至環境。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0017】

圖 1 展示根據 US-B-6204348 之用於製備經改質聚烯烴的先前技術方法。

圖 2 展示例示本發明之方法。

圖 3 展示例示本發明之一替代性具體實例。

圖 4 為展示實施例中使用之擠壓機的饋料端口之位置的示意圖。

### 【實施方式】

#### 烯烴聚合物

【0018】 根據本發明，用作本發明之方法中之原材料的烯烴聚合物可為具有 2 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴的任何均聚物或共聚物及其混合物。較佳地，烯烴聚合物選自由以下各物組成之群：乙烯均聚物及乙烯與一或多種具有 3 至 10 個碳原子之  $\alpha$  烯烴之共聚物；丙烯均聚物及丙烯與一或多種選自乙烯及具有 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；1-丁烯之均聚物及 1-丁烯與一或多種選自乙烯、丙烯及具有 6 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；以及 4-甲基-1-戊烯之均聚物及 4-甲基-1-戊烯與一或多種選自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯及具有 8 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；以及其混合物。尤其較佳地，烯烴聚合物為丙烯之均聚物或丙烯與一或多種選自乙烯及具有 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物或其混合物。

【0019】 用作本發明之方法中之原材料的烯烴聚合物較佳為基本上線性聚合物。「基本上線性」意謂烯烴聚合物可含有短的鏈分支，長度為至多 8 個碳原子，較佳至多 6 個碳原子，諸如 1 至 4 個碳原子。然而，長鏈分支較佳實質上不存在於原材料中。長鏈分支之存在可根據此項技術中已知之方法，諸如藉由使用流變學、藉由用 GPC 量測長鏈分支參數  $g'$  分析長鏈分支之含量來偵測。舉例而言，至少 0.96，諸如至少 0.97 或至少 0.98 之  $g'$  值表明不存在長鏈分支。另一方面，不超過 0.9 之  $g'$  值表明聚合物含有長鏈分支。

【0020】 烯烴聚合物之熔體流動速率可在相對廣泛之範圍中選擇。當烯烴聚合物為丙烯之均聚物或丙烯之共聚物時，熔體流動速率 MFR2 較佳為 0.1 至 50 g/10 min，更佳 0.5 至 40 g/10 min。根據 ISO 1133，在 2.16 kg 負載下及在 230°C 之溫度下，針對聚丙烯量測熔體流動速率 MFR2。

【0021】 如上文所提及，烯烴聚合物可為均聚物或共聚物。若烯烴聚合物為共聚物，則其一般含有 0.1 莫耳%至 10.0 莫耳%共聚單體。舉例而言，若烯烴聚合物為丙烯之共聚物，則其一般含有 90.0 莫耳%至 99.9 莫耳%，較佳 92.0 莫耳%至 99.5 莫耳%衍生自丙烯之單元，且一般含有 0.1 莫耳%至 10.0 莫耳%、較佳 0.5 莫耳%至 8.0 莫耳%衍生自共聚單體之單元。

【0022】 烯烴聚合物亦可為異相共聚物，諸如丙烯之異相共聚物，其中由彈性共聚物構成之非晶相分散至藉由半結晶烯烴均聚物或共聚物(諸如半結晶丙烯均聚物或共聚物)形成之基質相中。

【0023】 烯烴聚合物可呈粒子或球粒形式。烯烴聚合物較佳呈粒子形式。粒子通常於聚合製程，諸如漿液聚合製程或氣相聚合製程中形成，其

【0083】 經改質烯烴聚合物特性在於具有長鏈分支。其藉由如上所述烯烴聚合物、自由基產生劑及官能不飽和化合物之間的反應形成。

【0084】 較佳地，根據 ISO 16790:2005 在 30 巴模壓力下量測，經改質烯烴聚合物具有至少 3.4 cN、更佳 4.0 至 50.0 cN，諸如 10.0 至 40.0 cN 之  $F_{30}$  熔體強度。

【0085】 適合下限為 3.4 cN，較佳為 4.0 cN，更佳為 10.0 cN。適合上限為 50.0 cN，較佳為 40.0 cN。包括  $F_{30}$  熔體強度範圍之下限及上限指示值。

● 【0086】 根據 ISO 16790:2005 在 30 巴之模壓力下量測，可藉由根據本發明之製備經改質烯烴聚合物之方法獲得的聚丙烯產物一般具有至少 170 mm/s、較佳至少 200 mm/s、更佳在 240 至 300 mm/s 範圍內的  $v_{30}$  熔體延展性。

【0087】 此外，經改質烯烴聚合物較佳具有不超過 0.95、更佳不超過 0.90、甚至更佳不超過 0.80，諸如不超過 0.75 或 0.70 之  $g'$ 。一般  $g'$  為至少 0.5，諸如至少 0.6。

● 【0088】 藉由本發明之方法製備的經改質烯烴聚合物具有增加之熔體強度、增強之熔體延展性及低凝膠含量。

【0089】 如根據 VDA 277 量測，可藉由根據本發明之製備經改質烯烴聚合物之方法獲得的聚丙烯產物一般具有小於 200  $\mu\text{g/g}$ ，較佳小於 150  $\mu\text{g/g}$ ，更佳小於 100  $\mu\text{g/g}$  之殘餘分解產物量。

【0090】 經改質烯烴聚合物為此項技術中例如自 EP-A-792894、EP-A-1174261、WO-A-99/27007、US-A-6077907、US-B-6204348 及 JP-A-09278917 所熟知。

## 圖

【0091】 圖 1 揭示用於製備經改質烯烴之先前技術方法。

【0092】 烯烴聚合物自中間儲存倉（1），經產物轉移管（2）及固體計量裝置（3），傳至連續可加熱之流過物混合器（4），其在混合聚丙烯粒子與視情況添加之熱分解自由基產生劑期間具有高度均質化作用。

【0093】 自由基產生劑用計量泵（5）傳輸至用於霧化液體之設備且噴灑至藉由在流過物混合器（4）中機械混合聚合物粉末產生的流體化床上，其中氣相中之雙官能不飽和單體由烯烴聚合物粒子吸收。

【0094】 含有官能不飽和化合物之氣體混合物經數量控制器（6）計量，數量控制器之設定點固定為質量壓力或熔融指數之函數。氣體官能不飽和化合物傳至雙螺桿擠壓機（7）之特殊殼體（11），粉末狀反應混合物之饋料漏斗（12）之上游，且經由饋料漏斗（12）對流流至粉末，至連續可加熱之流過物混合器（4）。在流過物混合器（4）之添加管（2）及計量裝置（3）中，官能不飽和化合物與粉末中攜帶之惰性氣體或氧氣或惰性氣體/氧氣混合物混合。氣體混合物流過壓力控制器（6）至廢氣純化系統（10）。

【0095】 含有官能不飽和化合物之氣體混合物可視情況藉由壓縮機循環泵循環。

【0096】 安裝在具有用於供應氣體之連接件之特殊殼體（11）的雙螺桿擠壓機（7）可在連接件（12）與（13）之間在官能不飽和化合物存在下加熱及熔融經連接件（12）供應之經改質烯烴聚合物。

【0097】 連接件（13）用於自經改質烯烴聚合物移除大部分氣體。雙螺桿擠壓機裝備有用於計量夾帶劑之連接件（14）。在連接件（14）之下游，

存在用於排氣之第二連接件（15），其中剩餘未反應之官能不飽和化合物自擠壓機（7）抽取。視情況可經饋料端口（16）添加其他輔助材料，諸如添加劑。下游成粒設備（9）粉碎熔體擠出物。

【0098】 圖 2 展示根據本發明之一個具體實例。

【0099】 在根據本發明之方法中，烯烴聚合物自中間儲存倉（1），經產物轉移管（2）及固體計量裝置（3）傳送，將烯烴聚合物粉末直接饋入擠壓機（7）之饋料漏斗（12）。產物轉移管（2）可另外包括如圖 2 中所示之旋轉閥。計量裝置（3）適合為失重饋料器。

【0100】 烯烴聚合物粉末自計量裝置傳至擠壓機（7）之饋料漏斗（12）。聚合物熔體經由拉模板擠出至其中其切割成球粒之粒化器（9）。

【0101】 包含自由基產生劑之溶液藉由使用供料泵（20）自饋料容器轉移。溶液通過靜態混合器（22）且視情況與官能不飽和化合物組合。官能不飽和化合物來自裝備有用於保持官能不飽和化合物於所需條件下之調節單元的饋料容器。包含官能不飽和化合物及自由基產生劑之組合饋料通過靜態混合器（22）。接著物流經由噴嘴（25）通過擠壓機（7）之熔融區。或者，自由基產生劑及官能不飽和化合物之流可經由兩個分開的噴嘴（25）分開傳至擠壓機（7）之熔融區。

【0102】 呈顆粒狀形式之添加劑，諸如抗氧化劑、除酸劑、成核劑、分離劑、顏料及其類似物，可經由饋料端口（16）自添加劑倉使用適用於質量流量測及控制之設備（17）添加至擠壓機（7）。

【0103】 氣體物質，諸如未反應之官能不飽和化合物，經由一或多個抽空端口（13）及（15）自擠壓機（7）排出。上游抽空端口（13）用於達



成移除主要量之氣體物質的目的。接著下游抽空端口（15）用於移除剩餘未反應之官能不飽和化合物。因此回收之氣體物質通過一或多個蒸發器（18），因此消除抽取管線中液體之存在。亦可經由端口（14）饋入夾帶劑，諸如蒸汽或氮氣，以幫助經由抽空端口（13）及（15）自擠壓機移除所有氣體副產物。此外，過量氣體自粉末饋送器（3）及饋料漏斗（12）抽取。氣體引至廢氣純化（10）。

【0104】 除自由基產生劑及官能不飽和化合物在其傳至擠壓機（7）前混合在一起外，圖3之具體實例在其他方面均類似於圖2。為促進混合，將兩物流傳至氣液或液液吸收器（24）。吸收器（24）裝備有計量裝置，諸如供料泵，其將包含自由基產生劑及官能不飽和化合物之混合物轉移至噴嘴（26），經由噴嘴，混合物傳至擠壓機（7）之熔融區。

【0105】 圖4為展示實施例中使用之擠壓機的饋料端口之位置的示意圖。

### 方法

【0106】 根據本發明之於具有饋料區、熔融區、視情況存在之混合區及視情況存在之模區的擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，

（A）將烯烴聚物流引入擠壓機之饋料區；

（B）將自由基產生劑流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區（若存在）；

（C）將官能不飽和化物流直接引入擠壓機之饋料區或熔融區或混合區（若存在）；

（D）在擠壓機中大於自由基產生劑之分解溫度及烯烴聚合物之熔融溫

度，但小於烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓混合物，藉此在擠壓機中製備經改質烯烴聚合物，

及視情況

(G) 經改質烯烴聚合物之熔體通過模區至粒化器。

【0107】 一般而言，烯烴聚物流呈粒子或球粒形式引入饋料區中。

【0108】 自由基產生劑及官能不飽和化合物之流可引入擠壓機不同區中之第一或唯一擠壓製程中。自由基產生劑及官能不飽和化合物可引入第一或唯一擠壓製程中之此類區稱作供料端口。此類供料端口中之溫度一般在 20°C 與 180°C 之間以防止自由基來源不希望之分解及可能引起供料設備堵塞之可能寡聚反應。

【0109】 自由基產生劑、官能不飽和單體之一者或兩者的物流可直接引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之熔融區及/或混合區。「直接」在此處意謂組分作為新鮮反應物進入熔融區及/或混合區且不通過先前反應或混合製程。其中其將已與烯烴聚合物混合。

【0110】 一般而言，自由基產生劑及官能不飽和化合物之流中之至少一者引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機的熔融區或混合區中。較佳地，官能不飽和化物流引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之熔融區中。更佳地，自由基產生劑與官能不飽和化合物之流兩者引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之熔融區中。

【0111】 一般而言，自由基產生劑及/或官能不飽和化合物之流藉由噴灑液體形式之物流至擠壓機來引入第一或唯一擠壓製程中。噴嘴可適用於噴灑自由基產生劑或官能不飽和化合物至第一或唯一擠壓製程。該等物

流可組合成一個物流，或其可作為分開物流饋入。若其作為分開物流饋入，則接著較佳地，官能不飽和單體流在自由基產生劑流之下游進入擠壓機。

**【0112】** 當自由基產生劑與官能不飽和化合物之流均引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之熔融區或混合區中時（亦即不通過饋料區），自由基產生劑及官能不飽和化合物直接引入其應進行反應之環境。烯烴聚合物粒子之形態（諸如粒徑或粒子密度）使得自由基產生劑及官能不飽和化合物或組合到達烯烴聚合物之方式無差異。因此，該方法對原材料特性之差異不敏感且可使用不同類型之烯烴聚合物。

**【0113】** 當自由基產生劑引入包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機中時，此類自由基產生劑之分解開始且形成自由基。因此形成之自由基一般與烯烴聚合物鏈反應且尤其與其中三級碳原子及雙鍵反應，產生烯烴聚合物自由基。此等烯烴聚合物自由基可與官能不飽和化合物之雙鍵反應，因此產生具有雙鍵之烯烴聚合物鏈。烯烴聚合物鏈中之此等雙鍵可進一步與其他聚合物自由基反應，因此形成主要包含接枝至烯烴聚合物鏈之官能不飽和化合物之熔融烯烴聚合物。

**【0114】** 包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之熔融區中的擠壓溫度在 165°C 至 300°C 範圍內，較佳 170 至 280°C 範圍內，更佳 170°C 至 240°C 範圍內。

**【0115】** 包含於第一或唯一擠壓製程中之擠壓機之混合區中的擠壓溫度大於烯烴聚合物之熔融溫度。此外，溫度需要大於自由基產生劑之分解溫度。溫度需要小於烯烴聚合物之分解溫度。溫度適合比烯烴聚合物之熔融溫度大約 5°C，較佳比烯烴聚合物之熔融溫度大約 10°C，較佳約 260°C，

更佳約 240°C 且尤其較佳約 220°C。舉例而言，對於一些烯烴聚合物而言，如例如丙烯均聚物，溫度應較佳為至少 165°C，更佳至少 170°C。

【0116】 在根據本發明之製備經改質烯烴聚合物之製程中，諸如其他聚合物及/或添加劑之其他組分可引入擠壓機中。添加劑之實例包括（但不限於）穩定劑，諸如抗氧化劑（例如位阻苯酚、亞磷酸酯/亞磷酸二酯、含硫抗氧化劑、烷基清除劑、芳族胺、受阻胺穩定劑或其摻合物）、金屬去活化劑（例如 Irganox®MD 1024）或 UV 穩定劑（例如受阻胺光穩定劑）。其他典型添加劑為改質劑，諸如抗靜電或防霧劑（例如乙氧基化胺及醯胺或甘油酯）、除酸劑（例如硬脂酸鈣）、發泡劑、黏結劑（例如聚異丁烯）、潤滑劑及樹脂（例如離聚物蠟、聚乙烯及乙烯共聚物蠟、費-托蠟（Fischer-Tropsch wax）、基於褐煤之蠟、基於氟之化合物或石蠟）、成核劑（例如滑石、苯甲酸酯、基於磷之化合物、山梨糖醇、基於壬醇（nonitol）之化合物或基於醯胺之化合物）以及助滑劑及防黏劑（例如芥酸醯胺、油醯胺、滑石、天然二氧化矽及合成二氧化矽或沸石）及其混合物。其他聚合物之實例包括（但不限於）聚丙烯及聚乙烯均聚物及共聚物。

【0117】 在使用超過一個擠壓機之情況下，添加劑通常添加至第二或隨後擠壓機（若存在）。在僅僅使用一個擠壓機之情況下，添加劑添加至此擠壓機中。

【0118】 一般而言，在根據本發明之製備經改質烯烴聚合物之方法期間引入擠壓機中之添加劑的總量不超過 5.0 wt%、較佳不超過 1.0 wt%、更佳不超過 0.8 wt%。添加劑之量基於乾燥烯烴聚合物之總量計算。

【0119】 一般而言，在根據本發明之製備經改質烯烴聚合物之方法期

間引入擠壓機中之其他聚合物的總量不超過 wt%、較佳不超過 50 wt%，如在 10 wt%至 30 wt%範圍內，更佳不超過 20 wt%，甚至更佳不超過 10 wt%且尤其較佳不超過 5 wt%。其他聚合物之量基於乾燥烯烴聚合物之總量計算。

【0120】 一般而言，添加劑及/或聚合物在混合區中引入擠壓機中。

【0121】 如上所述，在擠壓製程中僅僅存在一個擠壓機下，較佳藉由例如施加 600 至 100 毫巴範圍內之真空，經由一或多個抽空端口或（其有時稱作）排出端口自第一擠壓製程之擠壓機移除氣體物質。該等氣體組分可包括未反應之官能不飽和化合物、未反應之自由基產生劑或其分解產物。氣體物質自擠壓機之排出為行業中熟知，且論述於例如 Chris Rauwendaal 之上述書籍，第 8.5.2 段及第 8.5.3 段。

【0122】 可使用超過一個抽空端口。舉例而言，可存在兩個端口，用於粗物質排氣之上游端口及用於移除剩餘揮發性物質之下游端口。若擠壓機中存在大量氣體物質，則此類配置為有利的。

【0123】 排出端口適合位於混合區。然而，其亦可位於熔融區之下游端。尤其若存在多個排出端口，則大部分上游端口在熔融區內及隨後端口在混合區中有時為有利的。

【0124】 亦可添加汽提劑，諸如水、蒸汽、CO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>，至擠壓機。此類汽提劑在使用時，引入排出端口之上游，或當存在多個排出端口時，大部分下游排出端口之上游及上游排出端口之下游。典型地，汽提劑引入混合區中或熔融區之下游端。汽提尤其論述於 Chris Rauwendaal 之書籍第 8.5.2.4 段。

【0125】 在一般自由基產生劑分解且一般形成大部分經改質烯烴聚

合物的第一擠壓製程之後，經改質烯烴聚合物之熔體轉移至粒化器或轉移至第二擠壓製程。當經改質烯烴聚合物之熔體轉移至第二擠壓製程時，此類熔體擠壓穿過去揮發區以移除在第一擠壓製程期間產生之分解產物及/或氣體物質至低於單一擠壓製程中實現之含量的含量。

● 【0126】 如上所述，去揮發區一般包含一或多個抽空或排出端口以自經改質烯烴聚合物之熔體移除氣體組分。氣體組分之移除一般藉由例如在壓力<100 毫巴下施加真空來進行。該等氣體組分可包括未反應之官能不飽和化合物、未反應之自由基產生劑或其分解產物。

● 【0127】 可使用超過一個抽空端口。舉例而言，可存在兩個端口，用於粗物質排氣之上游端口及用於移除剩餘揮發性物質之下游端口。若第二擠壓製程之擠壓機中存在大量氣體物質，則此類配置為有利的。

● 【0128】 亦可添加汽提劑，諸如水、蒸汽、二氧化碳或氮氣，至第二擠壓製程之擠壓機。此類汽提劑在使用時，引入排出端口之上游，或當存在多個排出端口時，大部分下游排出端口之上游及上游排出端口之下游。

● 汽提尤其論述於 Chris Rauwendaal 之書籍第 8.5.2.4 段。

● 【0129】 在特殊情況下，可亦自第一擠壓機移除氣體物質。

● 【0130】 在去揮發區末端，熔體一般進入模區。在經改質烯烴聚合物之熔體經由模按壓之後，其典型地在粒化器中固化且切割成球粒。

● 【0131】 如根據 VDA 277 量測，所得經改質烯烴聚合物一般具有少於 200 µg/g、較佳少於 150 µg/g、更佳少於 100 µg/g 之殘餘分解產物量。

● 【0132】 在以下條款中，描述本發明之較佳特徵。

● 【0133】 1. 一種於擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，該擠壓

機具有饋料區、熔融區、混合區及模區，該方法包含以下步驟：(A) 將該烯烴聚合物之流引入該擠壓機之該饋料區；(B) 將自由基產生劑流直接引入該擠壓機之該饋料區或該熔融區中；(C) 將官能不飽和化合物流直接引入該擠壓機之該饋料區或該熔融區；(D) 在該擠壓機中大於該自由基產生劑之分解溫度及該烯烴聚合物之熔融溫度，但小於該烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓該混合物，藉此在該擠壓機中製備該經改質烯烴聚合物；及 (E) 該經改質烯烴聚合物之熔體通過該模區至粒化器。

【0134】 2. 根據條款 1 之方法，其中該自由基產生劑或該官能不飽和化合物之流中之至少一者引入該擠壓機之該饋料區中。

【0135】 3. 根據條款 1 之方法，其中該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流中之至少一者引入該擠壓機之該熔融區中。

【0136】 4. 根據條款 3 之方法，其中該官能不飽和化合物之流引入該擠壓機之該熔融區中。

【0137】 5. 根據條款 3 或條款 4 之方法，其中該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流均引入該擠壓機之熔融區中。

【0138】 6. 根據條款 5 之方法，其中該官能不飽和化合物之流引入該自由基產生劑流之下游。

【0139】 7. 根據前述條款中任一項之方法，其中該烯烴聚合物選自由以下各物組成之群：丙烯均聚物；丙烯與一或多種選自乙烯及具有 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；及其混合物。

【0140】 8. 根據條款 7 之方法，其中該擠壓機之該熔融區中之溫度在 165°C 至 300°C、較佳 170°C 至 280°C 且尤其較佳 170°C 至 240°C 範圍內。

【0141】 9. 根據前述條款中任一項之方法，其中該自由基產生劑選自由過氧化醯基、過氧化烷基、氫過氧化物、過酸酯、過氧碳酸酯及其混合物組成之群。

【0142】 10. 根據條款9之方法，其中該自由基產生劑選自由以下各物組成之群：過氧化苯甲醯、過氧化4-氯苯甲醯、過氧化3-甲氧苯甲醯、過氧化甲基苯甲醯；過氧化烯丙基第三丁基、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、過氧化二異丙基胺基甲基-第三戊基、過氧化二甲胺基甲基-第三戊基、過氧化二乙胺基甲基-第三丁基、過氧化二甲胺基甲基-第三丁基、1,1-二(第三戊基過氧基)環己烷、過氧化第三戊基、過氧化第三丁基異丙苯基、過氧化第三丁基、過氧化1-羥丁基正丁基、過乙酸丁酯、過乙酸異丙苯酯、過丙酸異丙苯酯、過乙酸環己酯、過己二酸二第三丁酯、過壬二酸二第三丁酯、過戊二酸二第三丁酯、過鄰苯二甲酸二第三丁酯、過癸二酸二第三丁酯、過丙酸4-硝基異丙苯酯、過苯甲酸1-苯基乙酯、硝基-過苯甲酸苯基乙酯、第三丁基雙環-(2,2,1)庚烷過甲酸酯、第三丁基-4-甲氧羰基過丁酸酯、第三丁基環丁烷過甲酸酯、過氧甲酸第三丁基環己酯、過甲酸第三丁基環戊酯、第三丁基環丙烷過甲酸酯、過肉桂酸第三丁基二甲酯、過苯甲酸第三丁基-2-(2,2-二苯基乙烯基)酯、第三丁基-4-甲氧基過苯甲酸酯、過苯甲酸第三丁酯、第三丁基羧基環己烷、過萘甲酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過甲苯甲酸第三丁酯、過甲酸第三丁基-1-苯基環丙酯、第三丁基-2-丙基過戊烯-2-酸酯、過甲酸第三丁基-1-甲基環丙酯、過乙酸第三丁基-4-硝基苯酯、過氧胺基甲酸第三丁基硝基苯酯、第三丁基-N-丁二醯亞胺醯基



過甲酸酯、過巴豆酸第三丁酯、第三丁基過順丁烯二酸、過甲基丙烯酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過異丁酸第三丁酯、過丙烯酸第三丁酯、過丙酸第三丁酯及其混合物。

【0143】 11. 根據前述條款中任一項之方法，其中該官能不飽和化合物為雙官能不飽和單體或聚合物。

【0144】 12. 根據條款 11 之方法，其中該雙官能不飽和單體選自由二乙烯基化合物、烯丙基化合物、二烯、芳族或脂族雙(順丁烯二醯亞胺)、芳族或脂族雙檸康(檸康醯亞胺)及其混合物組成之群。

【0145】 13. 根據條款 12 之方法，其中該雙官能不飽和單體選自由以下各物組成之群：二乙烯基苯胺、間二乙烯基苯、對二乙烯基苯、二乙烯基戊烷、二乙烯基丙烷、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸烯丙酯甲酯、烯丙基乙烯基醚、1,3-丁二烯、氯丁二烯、環己二烯、環戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、異戊二烯、1,4-戊二烯及其混合物。

【0146】 14. 根據條款 1 至 10 之方法，其中該官能不飽和化合物為多官能不飽和聚合物。

【0147】 15. 根據條款 14 之方法，其中多官能不飽和聚合物選自由聚丁二烯、丁二烯與苯乙烯之共聚物及其混合物組成之群。

【0148】 16. 可藉由前述條款中任一項之方法獲得的聚丙烯產物，其特性在於至少 3.4 cN、更佳 4.0 至 50.0 cN，尤其較佳 10.0 至 40.0 cN 之 F30 熔體強度，及至少 170 mm/s、較佳至少 200 mm/s 且尤其較佳 240 至 300 mm/s 之 v30 熔體延展性。

【0149】 17. 可藉由前述條款中任一項之方法獲得的聚烯烴產物，其特性在於至少 3.4 cN、更佳 4.0 至 50.0 cN，尤其較佳 10.0 至 40.0 cN 之 F30 熔體強度，及至少 170 mm/s、較佳至少 200 mm/s 且尤其較佳 240 至 300 mm/s 之 v30 熔體延展性。

【0150】 在以下條款中，描述本發明之其他較佳特徵。

【0151】 1. 一種製備經改質烯烴聚合物之方法，其中第一擠壓製程於具有饋料區、熔融區、混合區及視情況存在之模區的擠壓機中進行，該第一擠壓製程包含以下步驟：(A) 將烯烴聚物流引入該擠壓機之該饋料區；(B) 將自由基產生劑流直接引入該擠壓機之該熔融區或該混合區；(C) 將官能不飽和化物流直接引入該擠壓機之該熔融區或該混合區；(D) 在該擠壓機中大於該自由基產生劑之分解溫度及該烯烴聚合物之熔融溫度，但小於該烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓該混合物，藉此在該擠壓機中製備該經改質烯烴聚合物。

【0152】 2. 根據條款 1 之方法，其包含以下步驟：(E) 將該經改質烯烴聚合物之熔體轉移至第二擠壓製程，該第二擠壓製程在具有去揮發區及模區之擠壓機中進行，其中此類第二擠壓製程包含以下步驟：(F) 擠壓該經改質烯烴聚合物之熔體穿過該去揮發區，藉此自該聚合物熔體抽出揮發性組分；及 (G) 該經改質烯烴聚合物之熔體通過該模區至粒化器。

【0153】 3. 根據條款 2 之方法，其中該第二擠壓製程之該去揮發區中該經改質烯烴聚合物之熔體的滯留時間>15 秒。

【0154】 4. 根據條款 2 或 3 中任一項之方法，其中如根據 VDA 277 量測，該所得經改質烯烴聚合物具有少於 100 µg/g 之殘餘分解產物量。

【0155】 5. 根據前述條款中任一項之方法，其包含在該第一擠壓製程中，將該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流中之至少一者引入該擠壓機之該混合區的步驟。

【0156】 6. 根據條款 1 至 4 或 5 中任一項之方法，其包含在該第一擠壓製程中，將該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流中之至少一者引入該擠壓機之該熔融區的步驟。

【0157】 7. 根據條款 6 之方法，其包含在該第一擠壓製程中將該官能不飽和化合物流引入該擠壓機之該熔融區的步驟。

【0158】 8. 根據條款 7 之方法，其包含在該第一擠壓製程中將該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流引入該擠壓機之該熔融區。

【0159】 9. 根據條款 8 之方法，其包含在該第一擠壓製程中將該官能不飽和化合物流引入該自由基產生劑流下游的步驟。

【0160】 10. 根據前述條款中任一項之方法，其中該烯烴聚合物選自由以下各物組成之群：丙烯均聚物；丙烯與一或多種選自乙烯及具有 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；及其混合物。

【0161】 11. 根據條款 10 之方法，其中該第一擠壓製程中該擠壓機之該熔融區中之溫度在 165°C 至 300°C、較佳 170°C 至 280°C 且尤其較佳 170°C 至 240°C 範圍內。

【0162】 12. 根據前述條款中任一項之方法，其中該自由基產生劑選自由過氧化醯基、過氧化烷基、氫過氧化物、過酸酯、過氧碳酸酯及其混合物組成之群。

【0163】 13. 根據前述條款中任一項之方法，其中該官能不飽和化合

物為雙官能不飽和單體或聚合物。

【0164】 14. 根據條款 12 之方法，其中該雙官能不飽和單體選自由二乙烯基化合物、烯丙基化合物、二烯、芳族或脂族雙(順丁烯二醯亞胺)、芳族或脂族雙檸康(檸康醯亞胺)及其混合物組成之群。

【0165】 15. 可藉由前述條款中任一項之方法獲得的聚丙烯產物，其特性在於至少 3.4 cN、更佳 4.0 至 50.0 cN，尤其較佳 10.0 至 40.0 cN 之 F30 熔體強度，及至少 170 mm/s、較佳至少 200 mm/s 且尤其較佳 240 至 300 mm/s 之 v30 熔體延展性，該所得經改質聚丙烯產物如根據 VDA 277 量測，具有少於 100  $\mu\text{g/g}$  之殘餘分解產物量。

【0166】 現藉由以下非限制性實施例描述本發明。

#### 量測方法

【0167】 除非另外定義，否則術語及測定方法之以下定義適用於本發明之以上一般描述以及以下實施例。

#### 熔體流動速率

【0168】 熔體流動速率 (MFR) 或熔融指數 (MI) 根據 ISO 1133 量測。在可使用不同負載下，負載通常指示為下標，例如指示 2.16 kg 負載之 MFR<sub>2</sub>。溫度根據 ISO 1133 針對特定聚合物來選擇，例如聚丙烯 230°C 且聚乙烯 190°C。因此，對於聚丙烯，MFR<sub>2</sub> 在 230°C 溫度下及 2.16 kg 負載下量測。

藉由 SEC/VISC-LS 測定分子量平均值、分子量分佈、長鏈分支指數(Mn、Mw、MWD、g')

【0169】 分子量平均值 (Mw、Mn)、分子量分佈 (MWD) 及其寬度

(藉由多分散指數  $PDI=M_w/M_n$  描述，其中  $M_n$  為數目平均分子量且  $M_w$  為重量平均分子量)藉由凝膠滲透層析法(GPC)根據 ISO 16014-4 2003 測定。使用 PL 220 (Polymer Laboratories) GPC，其裝備有折射率 (refractive index, RI)、線上四毛細管橋黏度計 (PL-BV 400-HT) 以及具有  $15^\circ$  及  $90^\circ$  角之雙重光散射偵測器 (PL-LS 15/90 光散射偵測器)。應用來自 Polymer Laboratories 之 3x Olexis 及 1x Olexis Guard 管柱作為固定相及 1,2,4-三氯苯 (TCB, 經 250 mg/L 2,6-二第三丁基-4-甲基-苯酚穩定) 作為流動相，在  $160^\circ\text{C}$  下且在 1 mL/min 之恆定流速下。每次分析注射 200  $\mu\text{L}$  樣品溶液。使用窄 PS 標準 ( $MWD = 1.01$ )、132900 g/mol 莫耳質量及 0.4789 dl/g 黏度測定相應偵測器常數以及偵測器間延遲體積。TCB 中之所用 PS 標準的相應  $dn/dc$  為  $0.053 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

【0170】 各洗提條帶下之莫耳質量藉由光散射，使用兩個角度  $15^\circ$  與  $90^\circ$  之組合來測定。使用 Cirrus Multi-Offline SEC-Software 第 3.2 版 (Polymer Laboratories a Varian 公司) 進行所有數據處理及計算。使用 Cirrus 軟體中欄位「樣品計算選項子欄位條帶 MW 數據 *sample calculation options subfield slice MW data from*」中之選項「使用 LS 角度組合」計算分子量。

【0171】 數據處理詳細描述於 G. Saunders, P. A. G: Cormack, S. Graham; D. C. Sherrington, *Macromolecules*, 2005, 38, 6418-6422。其中各條帶下  $M_w$  藉由  $90^\circ$  角度，藉由以下等式確定：

$$M_{w_i} = \frac{K_{LS} * R(\theta)^{90^\circ}}{\frac{dn}{dc} * R * P(\theta)}$$

【0172】 藉由 LS 偵測器量測  $90^\circ$  角之瑞立比率 (Rayleigh ratio)  $R(\theta)^{90^\circ}$

且 R 為 RI-偵測器之反應。粒子散射函數  $P(\theta)$  藉由如 C. Jackson 及 H. G. Barth 所述使用兩個角 (15° 及 90°) 來確定 (C. Jackson 及 H. G. Barth, 「Molecular Weight Sensitive Detectors」, Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 第 2 版, Marcel Dekker, New York, 2004, 第 103 頁)。

對於分別實現 LS 偵測器或 RI 偵測器較少信號之低及高分子區域, 線性擬合用於使洗提體積與相應分子量相關。

● 【0173】 等式中使用之  $dn/dc$  自 RI 偵測器之偵測器常數、樣品之濃度  $c$  及分析樣品之偵測器反應之面積計算。

● 【0174】 使用分支聚合物樣品之  $g'$  指數確定分支之相對量。長鏈分支 (LCB) 指數定義為  $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$ 。熟知若  $g'$  值增加, 則分支含量減少。 $[\eta]$  為一定分子量聚合物樣品在 TCB 中 160°C 下之固有黏度且藉由線上黏度及濃度偵測器量測。如 Cirrus Multi-Offline SEC-Software 第 3.2 版手冊中所述, 使用 Solomon-Gatesman 等式量測固有黏度。

● 【0175】 各洗提條帶之需要濃度藉由 RI 偵測器測定。

● 【0176】  $[\eta]_{lin}$  為線性樣品之固有黏度且  $[\eta]_{br}$  為相同分子量及化學組成之分支鏈樣品的黏度。 $g'_n$  之數目平均值及重量平均值  $g'_w$  定義為：

$$g'_n = \frac{\sum_0^i a_i * \frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}}{\sum a_i}$$

其中  $a_i$  為分數之  $dW/d\log M$  且  $A_i$  為聚合物至多分數  $i$  之累積  $dW/d\log M$ 。分子量上線性參考 (線性等規 PP) 之  $[\eta]_{lin}$  用線上黏度偵測器量測。在  $\log M = 4.5-6.1$  之分子量範圍內自線性參考獲得以下  $K$  及  $\alpha$  值 ( $K = 30.68 \times 10^{-3}$  且  $\alpha = 0.681$ )。對於  $g'$  計算, 每條帶分子量之  $[\eta]_{lin}$  藉由以下關係式  $[\eta]_{lin,i} =$

$K \cdot M_i^\alpha$  計算。 $[\eta]_{br,i}$  藉由線上黏度及濃度偵測器針對各特定樣品量測。

gpcBR 指數：

【0177】 gpcBR 指數藉由使用下式計算：

$$gpc_{BR} = \left[ \left( \frac{[\eta]_{lin}}{[\eta]_{(bulk)}} \right) \right] \cdot \left[ \frac{M_w(LS15)}{M_{w,lin}} \right]^\alpha - 1$$

其中藉由使用 Cirrus Multi-Offline SEC-Software 第 3.2 版， $M_w(LS15)$  自  $15^\circ$  角之光散射洗提面積計算且  $[\eta]$  (塊體) 自相應黏度偵測器洗提面積計算。

$$M_w(LS15) = \frac{K_{LS} \cdot \text{面積}_{LS15-det}}{\frac{dn}{dc} \cdot \text{面積}_{RI-det}}$$

$$[\eta](塊體) = K_{IV} \cdot \frac{\sum n S p_i}{C} (dl/g)$$

其中  $K_{LS}$  為  $15^\circ$  角之光散射常數， $dn/dc$  為折射率增量，如自 RI 偵測器之偵測器常數計算， $K_{IV}$  為黏度計之偵測器常數， $S p_i$  為各層析條帶之特定黏度且  $C$  為相應濃度，單位為 g/dl。

【0178】 最初使用統一校準方法，針對線性 PP (「線性」)，應用相應馬克·霍溫克常數 (Mark Houwink constant)，對於分子量與固有黏度，作為洗提體積之函數，使用相應等式，確定線性聚丙烯標準樣品之分子量及固有黏度：

$$[\eta]_{lin} = \sum w_i \cdot IV_{lin,i}$$

凝膠含量

【0179】 稱量約 2 g 聚合物 ( $m_p$ ) 且置於金屬網中且測定聚合物與網之組合重量 ( $m_p+m$ )。將網中之聚合物在索氏設備 (soxhlet apparatus) 中用沸騰二甲苯萃取 5 小時。洗提劑隨後經新製二甲苯替換且沸騰再持續一小

時。隨後，乾燥網且再次稱重，以獲得熱二甲苯不溶性聚合物（XHU）與網（ $m_{XHU+m}$ ）之組合質量。將藉由式  $m_{XHU+m} - m_m = m_{XHU}$  獲得之二甲苯熱不溶性聚合物（ $m_{XHU}$ ）之質量與聚合物（ $m_p$ ）之重量相關聯以獲得二甲苯不溶性聚合物之分數  $m_{XHU}/m_p$ 。接著二甲苯不溶性聚合物之此分數視為凝膠含量。

$F_{30}$  及  $F_{200}$  熔體強度及  $v_{30}$  及  $v_{200}$  熔體延展性

【0180】 本文所述之測試遵循 ISO 16790:2005。使用根據 ISO 16790:2005 之圖 1 之設備。

● 【0181】 應變硬化行為藉由文章「Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts」, M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, 第 36 卷, 第 925 頁至第 935 頁中所描述之方法測定。聚合物之應變硬化行為藉由 Rheotens 設備(Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Germany 之產品)分析，其中藉由以界定之加速度拉伸熔體絲束而使其伸長。

● 【0182】 Rheotens 實驗模擬工業紡絲及擠壓方法。原則上，將熔體按壓或擠壓穿過圓模且將所得絲束牽引出。記錄擠出物上之應力，其為熔體特性及量測參數（尤其輸出與牽引速度之間的比率，其實際上為伸長率之量度）之參數。針對下文呈現之結果，藉由實驗室擠壓機 HAAKE PolyLab 系統及具有圓柱形模之齒輪泵擠壓材料（ $L/D = 6.0/2.0$  mm）。為量測  $F_{30}$  熔體強度及  $v_{30}$  熔體延展性，藉由使擠壓之聚合物之一部分旁通將在擠壓機出口（=齒輪泵入口）之壓力設定成 30 巴。為量測  $F_{200}$  熔體強度及  $v_{200}$  熔體延展性，藉由使擠壓之聚合物之一部分旁通將在擠壓機出口（=齒輪泵入口）之壓力設定成 200 巴。

【0183】 將齒輪泵預調節至 5 mm/s 之絲束擠壓速率，且熔融溫度設



定成 200°C。模具與 Rheotens 輪之間的絲條長度為 80 mm。實驗開始時，將 Rheotens 輪之起始速度調節至擠壓之聚合物絲束（張力為零）之速度；隨後藉由緩慢增加 Rheotens 輪之起始速度，開始實驗，直至聚合物長絲斷裂。輪之加速度足夠小，以使得在準穩定條件下量測張力。經下拉之熔體絲束之加速度為 120 mm/sec<sup>2</sup>。Rheotens 與 PC 程式 EXTENS 組合操作。此為即時資料獲取程式，其顯示且儲存張力及下拉速度之量測資料。其中聚合物絲束破裂之 Rheotens 曲線（力與滑輪旋轉速度）之端點分別視為 F30 熔體強度及 v30 熔體延展性值或 F200 熔體強度及 v200 熔體延展性值。

#### 粒徑及粒徑分佈

【0184】 在聚合物樣品上進行分級測試。篩分析包括具有線網篩之篩套合管柱，具有以下尺寸：>20 μm，>32 μm，>63 μm，>100 μm，>125 μm，>160 μm，>200 μm，>250 μm，>315 μm，>400 μm，>500 μm，>710 μm，>1 mm，>1.4 mm，>2 mm，>2.8 mm。將樣品傾入具有最大篩網開口之頂篩中。管柱中之各下篩具有比在上方之篩小的開口（參見上文指示之尺寸）。底部為接收器。將管柱置放於機械震盪器中。震盪器震盪管柱。在完成震盪之後，將各篩上之材料稱重。隨後各篩之樣品之重量除以總重量得到在各篩上保留之百分比。

#### 實例

【0185】 在實施例中使用以下過氧化物溶液：

過氧化物溶液 1：75 重量%在 160°C 下半衰期為 25 至 45 秒之自由基產生劑（密度約 0.90 g/ml）；

過氧化物溶液 2：包含 67 重量%過氧化物溶液 1 及 33 重量%異十二烷

之溶液。

【0186】 在實施例中使用以下聚合物：

聚合物 1：具有 0.6 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub> 及 0.23 mm 之中位粒徑的粉末形式之聚丙烯均聚物。

聚合物 2：具有 0.8 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub> 及約 3.9-3.7 mm 之球粒尺寸的球粒形式之聚丙烯均聚物。

聚合物 3：具有 0.22 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub> 及 1.69 mm 之中位粒徑的粉末形式之丙烯與乙烯之無規共聚物。

聚合物 4：具有 0.8 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub> 及 1.55 mm 之中位粒徑的粉末形式之聚丙烯均聚物。

聚合物 5：具有 2.0 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub> 及約 0.55 mm 之中位粒徑的粉末形式之聚丙烯均聚物。

【0187】 將含有 17%硬脂酸鈣、17%合成水滑石及剩餘分數 Irganox B225 之添加劑包裝與所有實施例中引入饋料端口之聚合物混合。

### 實施例 1

【0188】 具有 38 之 L/D 之 ZSK 30 同向旋轉雙螺桿擠壓機如下用於反應性擠壓。粉末以離螺桿上游末端 L/D 1.5 之距離饋入。過氧化物及/或丁二烯饋料點為離螺桿之上游末端 8 及 12 之 L/D。添加劑饋料在 24 之 L/D 且真空端口在 33 之 L/D。在 9 至 24 之 L/D 範圍內，螺桿含有混合元件，而 1 至 9 及 24 至 38，含有輸送元件。圓筒溫度為在熔融區之上游末端約 110°C，在混合區中 180°C 至 200°C，且在模約 220°C。真空設為 -0.25 bar g。

【0189】 將聚合物 1 引入擠壓機之饋料端口中。向液體飼料端口 8

之 L/D 處引入 1,3-丁二烯及如上所述之過氧化物溶液 1，使得過氧化物溶液及丁二烯之饋料速率分別為丙烯均聚物、丁二烯及過氧化物溶液之組合饋料的 0.72 重量%及 0.23 重量%。聚合物饋料速率為 8 kg/h。

【0190】 所得聚合物具有 2.0 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub>、35 cN 之 F<sub>30</sub>、249 mm/s 之 v<sub>30</sub> 及 0.42% 之熱二甲苯不溶性物質分數。資料表明聚合物含有長鏈分支（高 F<sub>30</sub> 及 v<sub>30</sub> 值），但交聯物質之量低（低 XHU 值）。資料概述於表 1 中。

### 實施例 2

【0191】 除聚合物 5 用作聚合物原材料以外，重複實例 1 之程序。過氧化物溶液 1 及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 1 中所示。

### 實施例 3

【0192】 除聚合物 2 用作聚合物原材料且丁二烯引入饋料端口 12 之 L/D 以外，重複實施例 1 之程序。過氧化物溶液 1 及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 1 中所示。

### 實施例 4

【0193】 除使用過氧化物溶液 2 代替過氧化物溶液 1 以外，重複實施例 1 之程序。過氧化物溶液 2 及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 1 中所示。

表 1：

實施例	PP	POX	Pox 量， Wt%	BD 量， Wt%	MFR <sub>2</sub> ， g/10 min	F <sub>30</sub> ， cN	v <sub>30</sub> ， mm/s	XHU Wt%	SHI <sub>3/100</sub>
1	1	1	0.72	0.23	2.0	35	249	0.42	58
2	5	1	0.59	0.51	2.3	28	244	0.43	58
3	2	1	0.46	0.4	1.6	29	250	1.2	37
4	1	2	0.99	0.21	1.5	30	256	0.09	46
5	3	1	0.75	0.15	1.7	34	246	0.37	61
6	1	1	0.59	0.2	3.3	27	260	<0.05	38

### 實施例 5

【0194】 除聚合物 3 用作聚合物原材料以外，重複實施例 1 之程序。

過氧化物溶液 1 及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 1 中所示。

#### 實施例 6

【0195】 除過氧化物溶液及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 1 中所示以外，重複實施例 1 之程序。

#### 實施例 7：

【0196】 如實施例 1 中所述，操作實施例 1 中所述之擠壓機，例外如下。

【0197】 將聚合物 4 與過氧化物溶液 1 一起引入擠壓機之饋料端口中。將 1,3-丁二烯引入液體飼料端口 8 之 L/D 中。過氧化物溶液及丁二烯之饋料速率分別為丙烯均聚物、丁二烯及過氧化物溶液之組合饋料的 0.74 重量% 及 0.22 重量%。聚合物饋料速率為 8 kg/h。

【0198】 所得聚合物具有 1.6 g/10 min 之 MFR<sub>2</sub>、32 cN 之 F<sub>30</sub>、239 mm/s 之 v<sub>30</sub> 及 0.74% 之熱二甲苯不溶性物質分數。資料表明聚合物含有長鏈分支（高 F<sub>30</sub> 及 v<sub>30</sub> 值），但交聯物質之量低（低 XHU 值）。資料概述於表 2 中。

#### 實施例 8：

【0199】 除 1,3-丁二烯引入液體飼料端口 12 之 L/D 中以外，重複實施例 7 之程序。過氧化物溶液 1 及 1,3-丁二烯之饋料速率如表 2 中所示。此外，聚合物 2 用作聚合物原材料。

#### 參考實例 1

【0200】 藉由使用聚合物 1 作為聚合物原材料，重複 US-A-6077907 之實施例 1 之方法。過氧化物及 1,3-丁二烯之量分別為 0.09 重量% 及 0.28

重量%。資料展示於表 2 中。

表 2：

實施例	PP	POX	Pox 量， Wt%	BD 量， Wt%	MFR <sub>2</sub> ， g/10 min	F <sub>30</sub> ， cN	v <sub>30</sub> ， mm/s	XHU Wt%	SHI <sub>5/100</sub>
7	4	1	0.74	0.22	1.6	32	239	0.74	60
8	2	1	0.66	0.57	2.5	29	255	1.2	39
R1	1		0.09	0.28	2.1	35	250	0.5	

**【符號說明】**

【0201】 此圖 1 中參考編號具有以下含義。

- 1 烯烴聚合物之中間儲存倉
- 2 產物轉移管
- 3 固體之計量裝置
- 4 連續可加熱之流過物混合器
- 5 自由基產生劑之供料泵
- 6 氣壓控制器
- 7 雙螺桿擠壓機
- 8 用於單體計量之數量控制器
- 9 成粒設備（粒化器）
- 10 廢氣純化
- 11 具有用於供應氣體之連接件之特殊殼體
- 12 具有用於供應粉末狀反應混合物至擠壓機（饋料漏斗）之連接件的特殊殼體
- 13 具有用於排氣之連接件（抽空或排出端口）的特殊殼體
- 14 具有用於計量夾帶劑之連接件的特殊殼體
- 15 具有用於最終排氣之連接件（抽空或排出端口）的特殊殼體

16 具有用於計量其他物質之連接件的特殊殼體

此圖 2 中參考編號具有以下含義。

- 12 用於供應烯烴聚合物至擠壓機之特殊殼體（饋料漏斗）
- 13 用於第 1 次排氣之特殊外殼（抽空端口或排出端口）
- 14 用於控制汽提劑供料之特殊裝置，例如特殊設計噴嘴
- 15 用於第 2 次精細排氣之特殊殼體（抽空端口或排出端口）
- 16 例如藉由支流螺桿輸送器之聚合物添加劑供料
- 17 包括重量流量量測及控制設備之聚合物添加劑倉
- 18 用於氣體單體及分解產物之蒸發器設備
- 20 用於包括稀釋劑之自由基產生劑的供料泵
- 21 用於液體/氣體單體之調節設備
- 22 用於液體/氣體或液體/液體混合之靜態混合元件
- 25 用於控制自由基形成劑或液體/氣體單體或兩者之液體混合物供料的特殊裝置，例如特殊設計水冷噴嘴

## 申請專利範圍

1. 一種於擠壓機中製備經改質烯烴聚合物之方法，該擠壓機具有饋料區、熔融區、視情況存在之混合區及視情況存在之模區，
  - (A) 將烯烴聚物流引入該擠壓機之該饋料區，該烯烴聚合物為具有根據 ISO 1133 在 2.16 kg 負載下及在 230°C 之溫度下 0.1 至 50 g/10 min 之熔體流動速率的丙烯之均聚物或丙烯之共聚物；
  - (B) 將自由基產生劑流直接引入該擠壓機之該饋料區或該熔融區或該混合區（若存在）；
  - (C) 將官能不飽和化物流直接引入該擠壓機之該饋料區或該熔融區或該混合區（若存在），該官能不飽和化合物係選自
    - (i) 選自由以下所組成之群的雙官能不飽和單體：  
二乙烯基化合物、烯丙基化合物、二烯、芳族或脂族雙(順丁烯二醯亞胺)、芳族或脂族雙(檸康醯亞胺)及其混合物或聚合物，或
    - (ii) 雙官能或多官能不飽和聚合物；
  - (D) 在該擠壓機中大於該自由基產生劑之分解溫度及該烯烴聚合物之熔融溫度，但小於該烯烴聚合物之分解溫度的溫度下擠壓該混合物，藉此在該擠壓機中製備該經改質烯烴聚合物；  
及視情況
  - (G) 該經改質烯烴聚合物之熔體穿過該模區至粒化器，  
其中該經改質烯烴聚合物具有
    - 至少 3.4 cN 之  $F_{30}$  熔體強度，及
    - 至少 170 mm/s 之熔體延展性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基產生劑或該官能不飽和化合物之流中之至少一者直接引入該擠壓機之該饋料區。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自由基產生劑及該官能不飽和化合物之流中之至少一者直接引入該擠壓機之該熔融區或該混合區（若存在）。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該官能不飽和化合物流直接引入該擠壓機之該熔融區或該混合區（若存在）。
5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項之方法，其中該自由基產生劑與該官能不飽和化合物之流均直接引入該擠壓機之熔融區或該混合區（若存在）。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該官能不飽和化合物流引入該自由基產生劑流之下游。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該丙烯之均聚物或丙烯之共聚物選自由以下各物組成之群：丙烯均聚物；丙烯與一或多種選自乙烯及具有 4 至 10 個碳原子之  $\alpha$ -烯烴之共聚單體的共聚物；及其混合物。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該擠壓機之該熔融區中之溫度在 165°C 至 300°C 範圍內。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該自由基產生劑選自由過氧化醯基、過氧化烷基、氫過氧化物、過酸酯、過氧碳酸酯及其混合物組成之群。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該自由基產生劑選自由以下各物



組成之群：過氧化苯甲醯、過氧化 4-氯苯甲醯、過氧化 3-甲氧苯甲醯、過氧化甲基苯甲醯；過氧化烯丙基第三丁基、2,2-雙(第三丁基過氧基丁烷)、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、過氧化二異丙基胺基甲基-第三戊基、過氧化二甲胺基甲基-第三戊基、過氧化二乙胺基甲基-第三丁基、過氧化二甲胺基甲基-第三丁基、1,1-二(第三戊基過氧基)環己烷、過氧化第三戊基、過氧化第三丁基異丙苯基、過氧化第三丁基、過氧化 1-羥丁基正丁基、過乙酸丁酯、過乙酸異丙苯酯、過丙酸異丙苯酯、過乙酸環己酯、過己二酸二第三丁酯、過壬二酸二第三丁酯、過戊二酸二第三丁酯、過鄰苯二甲酸二第三丁酯、過癸二酸二第三丁酯、過丙酸 4-硝基異丙苯酯、過苯甲酸 1-苯基乙酯、硝基-過苯甲酸苯基乙酯、第三丁基雙環-(2,2,1)庚烷過甲酸酯、第三丁基-4-甲氧羰基過丁酸酯、第三丁基環丁烷過甲酸酯、過氧甲酸第三丁基環己酯、過甲酸第三丁基環戊酯、第三丁基環丙烷過甲酸酯、過肉桂酸第三丁基二甲酯、過苯甲酸第三丁基-2-(2,2-二苯基乙烯基)酯、第三丁基-4-甲氧基過苯甲酸酯、過苯甲酸第三丁酯、第三丁基羧基環己烷、過萘甲酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過甲苯甲酸第三丁酯、過甲酸第三丁基-1-苯基環丙酯、第三丁基-2-丙基過戊烯-2-酸酯、過甲酸第三丁基-1-甲基環丙酯、過乙酸第三丁基-4-硝基苯酯、過氧胺基甲酸第三丁基硝基苯酯、第三丁基-N-丁二醯亞胺醯基過甲酸酯、過巴豆酸第三丁酯、第三丁基過順丁烯二酸、過甲基丙烯酸第三丁酯、過辛酸第三丁酯、過氧異丙基碳酸第三丁酯、過異丁酸第三丁酯、過丙烯酸第三丁酯、過丙酸第三丁酯及其混合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該雙官能不飽和單體選自由以下各物組成之群：二乙烯基苯胺、間二乙烯基苯、對二乙烯基苯、二乙烯基戊烷、二乙烯基丙烷、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸烯丙酯甲酯、烯丙基乙基醚、1,3-丁二烯、氯丁二烯、環己二烯、環戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、異戊二烯、1,4-戊二烯及其混合物。
12. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中多官能不飽和聚合物選自由聚丁二烯、丁二烯與苯乙烯之共聚物及其混合物組成之群。
13. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之方法，其進一步包含 (E) 自該經改質烯烴聚合物之熔體抽出揮發性組分之步驟。
14. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其包含 (G) 該經改質烯烴聚合物之熔體傳至下游擠壓機之步驟；且其中該自該經改質烯烴聚合物之熔體抽出揮發性組分之步驟在該下游擠壓機中進行。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其進一步包含該經改質烯烴聚合物之熔體自該下游擠壓機通過該模區至該粒化器之步驟。