

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08J 9/28

(11) 공개번호 특2001-0013416  
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7011417		
(22) 출원일자	1999년12월04일		
번역문제출일자	1999년12월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/NL 1998/00321	(87) 국제공개번호	WO 1998/55540
(86) 국제출원출원일자	1998년06월02일	(87) 국제공개일자	1998년12월10일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 북한 대한민국 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 마케도니아 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 루마니아 싱가포르 인도네시아 유고슬라비아 시에라리온		
(30) 우선권주장	1006235 1997년06월05일	네덜란드(NL)	
	1007333 1997년10월23일	네덜란드(NL)	
(71) 출원인	디에스엠 엔.브이 윌리엄 로엘프 드 보에르 네델란드왕국 헤르렌 헤트 오버룬 1		
(72) 발명자	쉬렌베르그루돌프루시엔 벨기에호우탈렌-헬크테렌(우편번호:비-3530)크뤼스스트라아트11 스멜트하롤트잔 네덜란드신타르트(우편번호:엔엘-6132시더블유)펠릭스룻텐스트라아트67 드보스로엘로프프란시스쿠스게라르두스마리아 네덜란드미어센(우편번호:엔엘-6241이더블유)프린세스베아트릭스스트라아트9		
(74) 대리인	김명신, 김원오, 윤희영		

**심사청구 : 없음**

**(54) 다공성 폴리올레핀 입자의 제조방법**

**요약**

본 발명은 다공성 폴리올레핀 입자를 제조하는 방법 및 높은 유효 부하율 및 좁은 입자크기분포를 갖는 다공성 폴리올레핀 입자에 관한 것으로서,

- 1) 핵생성체의 부재하에서 용매내에 적어도 하나의 결정화가능한 폴리올레핀을 용해시키고,
- 2) 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀의 결정화 온도보다 높은 온도에서 계면활성제의 존재시 비용제내에 상기 얻은 폴리올레핀 용액을 분산시키고,
- 3) 상기 얻은 다상 시스템을 0.05 내지 10℃/분의 속도로 교반하면서 중합체 용액내 중합체의 결정화온도 이하의 온도로 냉각시켜, 견고한 폴리올레핀 입자를 형성하고,
- 4) 폴리올레핀 입자들을 분리하고,
- 5) 폴리올레핀 입자들을 건조시키는 단계로 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

**대표도**

**도5**

## 명세서

본 발명은 다공성 폴리올레핀 입자의 제조방법에 관한 것이다.

상기 방법은 유럽특허 EP 0 370 260 A1에 공지되어 있다. 그러나, 상기 방법의 단점은 다공성 중합체 입자를 제조할 수 있기 위해서는 다수의 다른 액체들을 필요로 한다는 점이다. 먼저, (적어도) 두 액체의 혼합물은 중합체를 용해하는데 사용되며, 이때문에 고온을 필요로 한다. 이로써 균질한 중합체 용액이 형성된다. 그후, 얻어진 중합체 용액에 제3 액체(뜨거운 비활성 분산제)가 첨가된다. 이로 인해 2상 시스템(two-phase system)이 얻어진다. 상기 2상 시스템은 격렬하게 교반되어 중합체 용액의 소적을 형성시킨다. 그후, 제4의 차가운 비활성 액체가 첨가된다. 다음으로, 소적들이 포집되어 마지막으로 추출단계가 일어난다. 적어도 다른 제5 액체는 추출을 필요로 한다. 일부의 경우에, 추출은 실시예 11에 명시된 바와 같은 다른 (적어도 제6의) 액체로 세척함으로써 실시되어야 한다. 공지된 방법에는 많은 액체를 필요로 하기 때문에, 산업적인 규모상으로는 정제되어야 하는 많은 폐기물 스트림을 생성한다. 환경적 및 공정기술적 측면에서, 상기 방법은 불만족스러우며, 따라서 보다 나은 방법이 필요하다.

본 발명의 목적은 상기 단점이 전체적으로 또는 일부 해소된 다공성 폴리올레핀 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 상기 목적은 방법이;

- 1) 핵생성체의 부재하에서 용매내에 적어도 하나의 결정화가능한 폴리올레핀을 용해시켜 폴리올레핀 용액을 제조하고,
- 2) 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀이 결정화되기 시작하는 온도보다 높은 온도에서 계면활성제의 존재시 비용제내에 상기 얻은 폴리올레핀 용액을 분산시켜, 다상 시스템을 형성하고,
- 3) 상기 얻은 다상 시스템을 0.05 내지 10°C/분의 속도로 교반하면서 중합체 용액내 중합체의 결정화온도 이하의 온도로 냉각시켜, 견고한 폴리올레핀 입자를 형성하고,
- 4) 폴리올레핀 입자를 분리해내고,
- 5) 폴리올레핀 입자를 건조시키는 단계로 구성됨으로써 이루어진다.

이는 본 발명에 따른 방법에 보다 적은 (다른)액체들이 필요하도록 하여, 정제되어야 하는 폐기물 스트림이 보다 적어지고, 유럽특허 EP 0 370 260 A1에 기술된 방법보다 쉽게 실시된다는 직접적인 결과를 제공한다. 그리고, 본 발명의 방법에 따르면 남은 하나 또는 그 이상의 액체중 나머지를 함유하는 다공성 폴리올레핀 입자가 제조될 위험이 적어진다. 그리고, 본 발명에 따른 방법의 장점은 다공성 폴리올레핀 입자의 치수가 보다 잘 조절될 수 있다는 점이다. 다른 장점은 제조된 다공성 폴리올레핀 입자의 치수가 종래보다 작게 연장된다는 점이다.

조절할 수 있는 치수를 갖는 중합체 입자를 제조하는 방법은 유럽특허 EP 0 644 230 A1에 공지되어 있지만, 다공성 중합체 입자가 제조되는 방법에 대해서는 아무런 지시도 되어있지 않다.

본 발명에 따른 방법을 사용하여 얻은 다공성 폴리올레핀 입자는 출발물질로서 여러 폴리올레핀을 사용하여 제조될 수 있다. 단일중합체가 적당하지만, 공중합체도 적당하다. '공중합체'라는 용어는 본 명세서에서 둘 또는 그 이상의 다른 단량체들로 조합된 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 사용된 단량체는  $\alpha$ -올레핀(가령, 에틸렌, 프로필렌 또는 4-12개의 탄소원자를 갖는 다른  $\alpha$ -올레핀)이다. 단량체는 또한, 예를 들어 비닐 아세테이트와 같은 극성의 성질을 가질 수 있다. 공단량체로서 비닐 아세테이트의 장점은 그로 제조된 다공성 입자가 극성 물질을 보다 잘 흡수할 수 있다는 점이다. 다공성 입자를 제조하는데 적당한 EVA(에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체)내 비닐 아세테이트와 같은 극성 단량체의 농도는 중합체의 전체 양에 대해 많아야 25wt.%이다. 본 발명의 상세한 설명에서, 다른 폴리올레핀의 혼합물을 사용할 수 있다.

사용될 수 있는 폴리올레핀은 새로 제조된 폴리올레핀과, 사용된 물질을 개선시킨후 얻어진 폴리올레핀, 가령 재생 계획에서 제조불량품 및 제조폐기물로서 수집된 폴리올레핀, 오염된 폴리올레핀 및 규격미달 제품과 같이 이미 명시된 제품조건을 만족시키지 않는 폴리올레핀이다.

폴리올레핀이 특정온도에서 가용성이고, 폴리올레핀이 결정화할 수 있어서 냉각단계에서 고체의 다공성 구조가 형성된다는 점은 중요하다. 그러나, 폴리올레핀이 완전히(100%) 결정화할 수 있을 필요는 없다.

본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자를 제조하는데 적당한 폴리올레핀은 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리시클로헥실에틸렌이다. 바람직하게, 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌이 사용되며, 더 바람직하게 폴리에틸렌이 사용된다. 본 발명의 방법에 사용되는 폴리에틸렌의 종류는 중요하지 않다. 폴리에틸렌은 용액, 슬러리, 기상 및 고압과정을 포함하는 그 자체로 공지된 방법으로 제조된다. 폴리에틸렌의 밀도는 880 내지 965kg/m<sup>3</sup>로 다양하다. 예를 들어, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 및 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)을 사용할 수 있다. LDPE 또는 LLDPE를 사용하는 것이 바람직하다.

'LLDPE'는 실제로 선형 단일중합체 또는 3-12개의 탄소원자 및 선택적으로 하나 또는 그 이상의 비결합 디엔을 갖는 하나 또는 그 이상의  $\alpha$ -올레핀과 에틸렌의 공중합체인 것으로 이해된다. 특히, 적당한  $\alpha$ -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1 및 1-옥텐이다. 적당한 디엔은 예를 들어, 1,7-옥타디엔 및 1,9-데카디엔이다. LLDPE는 주로 1 내지 10개의 탄소원자의 짧은 곁사슬 및 LDPE보다 상당히 짧은 곁사슬을 가진다.

LDPE는 고도의 가지형 폴리에틸렌이다. LDPE로서는 하나 또는 그 이상의 라디칼 개시제에 의해 고압과정에서 통상의 방법으로 생성되는 폴리에틸렌을 사용할 수 있다. 상기 고압과정은 오토클레이브 또는 관형 반응기내에서 일어날 수 있다. LDPE는 935kg/m<sup>3</sup> 이하의 밀도를 가진다. EVA와의 혼합물도 또한 매우 적당하다.

폴리프로필렌이 사용되는 경우, 동일배열 및 교대배열 폴리프로필렌 둘다 사용될 수 있다. 폴리프로필렌과 하나 또는 그 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀, 예를 들어 에틸렌 및 부틸렌의 공중합체도 또한 가능하다.

다공성 폴리올레핀 입자를 제조하는데 있어서, 하나의 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 혼합물을 사용할 수 있다. 하나의 폴리올레핀을 사용한다면, 상기 폴리올레핀은 적어도 5°C의 폭을 갖는 DSC 결정화 피크를 가지는 것이 바람직하다. 바람직하게, 결정화 피크의 폭은 적어도 10°C, 특히 적어도 15°C이다. 상기 폭은 DSC 곡선에서 결정화 피크의 높이의 반에서 측정된 피크폭이다.

폴리올레핀의 혼합물이 사용되는 경우, 바람직하게 상기 폴리올레핀은 다른 결정화 피크 온도를 가져야 한다. 바람직하게, 상기 결정화 온도에 있어서의 차이는 5°C 또는 그 이상이다. 높은 결정화 온도를 갖는 폴리올레핀의 양은 낮은 결정화 온도를 갖는 폴리올레핀에 대해 적어도 0.1wt.%, 바람직하게 1 내지 5wt.%이다.

바람직하게, 폴리올레핀 또는 폴리올레핀의 혼합물은 폴리올레핀 용액을 냉각할 때 신속한 결정화 행동을 보여준다. 결정화 행동은 이하에 기술되는 바와 같은 DSC 실험에서 결정화시작시 최대 결정화 피크가 5°C 이내에 있을 경우 신속한 것으로 간주된다.

폴리올레핀의 결정화 온도 및 열행동은 시차주사열량법(DSC) 기술에 의해 측정될 수 있다.

DCS 측정에 있어서, 한 물질 또는 그 물질들의 혼합물은 조절된 대기내 조절된 조건하에서 가열 또는 냉각되며, 그동안의 그 물질과 참고물질사이의 온도차이는 (물질내 에너지 변화의 결과로서) 연속적으로 측정된다. 전이(가열, 용융 또는 결정화)는 에너지를 흡수하거나 또는 방출하는 혼합물 또는 물질에 의해 표시되며, 이로써 DSC 곡선에서 대응하는 흡열 또는 발열 피크를 얻는다. 상기한 바와 같이, 곡선은 하나 이상의 피크를 포함할 수 있다.

DSC 측정은 폴리올레핀상, 그리고 용매내 폴리올레핀 용액상에서 모두 실시될 수 있다.

본 발명의 상세한 설명에서 DSC 측정을 위해, 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 용액은 5°C/분의 속도로 200°C까지 가열되고(제1 가열곡선); 그후 5°C/분의 속도로 -50°C까지 냉각된다(냉각곡선). 그후 제2 가열곡선은 5°C/분의 가열속도로 기록된다. 폴리올레핀의 용융 및 결정화 행동은 후자의 두 곡선을 기초로 하여 특징화된다. 용매의 결정화/용융은 또한 DSC 측정시 관찰될 수 있으며, 이는 폴리올레핀의 DSC 행동과 혼동되지 않아야 한다.

(DSC) 결정화 곡선(냉각곡선)이 기준선에서 1% 벗어나는 온도는 결정화가 시작하는 온도로서 이해되며, 상기 %는 최대 피크의 높이에 대한 비율이다. 결정화 피크의 폭은 냉각곡선이 최대를 나타내는 온도에서 높이의 절반에서의 폭을 의미한다.

본 발명의 방법은 핵생성체의 부재시 실시된다. 본 명세서에서 핵생성체는 폴리올레핀 용액을 냉각시키는 동안 폴리올레핀 결정이 형성되도록 자극할 수 있는 기능을 하고, 본 발명의 과정동안 폴리올레핀 용액에 용해되지 않는 성분이다.

중합체 입자는 폴리올레핀의 결정화중 실질적인 일부가 이미 일어난 온도에서 건조된다. 바람직하게, 건조 온도는 DSC 열분석도에서 결정화시 폴리올레핀의 전체 열의 50%가 방출되는 온도 이하이다. 결정화 온도는 DSC 열분석도에서 냉각곡선아래의 표면적으로 나타난다. 바람직하게, 건조온도는 결정화시 전체 열의 75%가 방출되는 온도보다 낮은 온도이다. 이는 다공성 폴리올레핀의 구조가 건조과정동안 가장 바람직하게 완전하게 그대로 남아있다는 것을 확신시킨다.

본 발명에 따른 방법은 하기와 같이 실시된다. 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 혼합물은 먼저 용매내에 용해된다. 여러 유기 액체는 용매로서 사용될 수 있다. 사용되는 용매의 종류는 폴리올레핀을 용해할 수 있는 용매의 능력에 높은 정도로 따를 것이다. 본 발명의 방법에 사용하기에 적당한 유기용매는 예를 들어, n-알칸, i-알칸, 시클로알칸, 돌 또는 그 이상의 고리구조를 갖는 다중고리형 화합물, 알켄, 시클로알켄, 치환되거나 또는 치환되지 않은 방향족 화합물, 염소화 탄화수소, 데칼린, 테트라린 또는 파라핀 오일의 시리즈에서 선택되는 화합물이다. 상기 화합물들은 모두 치환되고, 치환되지 않는다. 치환기는 모두 C원자 및 H원자 단독으로 구성되어 있으며, C, H 및/또는 헤테로원자로 구성되어 있다. 치환기는 3-100개의 탄소원자를 가지는 것이 바람직하다. n-알칸, i-알칸, 시클로알칸, 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물 및 데칼린 또는 그의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀으로서 폴리에틸렌이 사용되는 경우, 특히 시클로알칸 또는 알칸, 보다 바람직하게 시클로헥산, 끓는점 스피리트(boiling point spirit), 헥산, 헵탄 또는 옥탄 또는 그의 혼합물이 사용된다. 보통, 극성 용매는 극성 올레핀에 사용된다.

폴리올레핀은 동시에 가열하면서 용매에 선택적으로 용해될 수 있다. 필요하다면, 용해는 동적혼합 또는 정적혼합에 의해 가속화될 수 있다. 일부 경우에, 선택된 용매의 종류에 따라 높은 온도에서 작업하는 것이 유리하며, 이로써 용매의 대기 끓는점 이상의 온도에서 용해할 수 있게 한다. 당업자는 높은 온도에서 작업하는 것이 유리할 지 아닐지 쉽게 판단할 수 있을 것이다. 폴리올레핀이 용해되는 온도는 폴리올레핀이 용해하는한 중요하지 않다. 당업자는 이를 또한 쉽게 판단할 것이다. 보통, 용해온도는 40 내지 200°C일 것이다. 용해온도는 70 내지 180°C인 것이 바람직하다. 상기 조건하에서, 폴리올레핀은 용매내에 효과적으로 용해된다.

보통, 제조되는 폴리올레핀 용액이 약 0.1 내지 50wt.%, 바람직하게 15 내지 35wt.% 폴리올레핀을 함유하도록 하는 용매의 양을 사용한다. 이는 용매의 일부를 증발시키는 중간제거를 불필요하게 한다. > 50wt.%의 농도에서, 폴리올레핀 용액을 교반하기가 어려워지며, 저농도에서 상기 과정은 경제적인 측면에서 덜 매력적이다.

얻어진 폴리올레핀 용액 및 비용제는 동적 또는 정적혼합의 다른 형태 또는 교반으로 선택적으로 서로 분산된다. 비용제가 얻은 분산액내 연속상이라면, 비용제 및 폴리올레핀 용액이 분산을 위해 서로 첨가되는 순서는 중요하지 않다. 비용제는 폴리올레핀이 용해하지 않는 화합물이다. '비용제'라는 용어를 위해, 'Polymer Handbook', J. Bandrup and E.H. Immergut, eds., John Wiley and Sons, 3rd Ed. (1989),

pp. VII/379 등에 명시된 표를 참조한다. 비용제가 얻은 분산액내에 연속상으로 남아있다면, 사용되는 비용제의 양은 중요하지 않다. 폴리올레핀 용액:비용제 부피비율은 10:1 내지 1:10, 바람직하게 5:1 내지 1:5로 다양하다. 가장 바람직하게, 상기 비율은 1:1 내지 1:3이다.

비용제는 폴리올레핀의 극성에 따라 극성화합물 또는 무극성 화합물이다. 극성 비용제는 무극성 용매내에 용해하는 폴리올레핀과 함께 사용하기에 매우 적당하다. 비용제로서 사용하기에 적당한 극성 화합물은 예를 들어, 유기산 또는 무기산, 케톤 또는 알콜의 군에서 선택되는 화합물 또는 물이다. 물, 아세톤, 메탄올 또는 에탄올이 사용되는 것이 바람직하며, 물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 화합물의 혼합물도 또한 적당하다.

폴리올레핀 용액이 비용제내에 분산하는 동안, 다상 시스템이 형성되며, '다상 시스템'은 적어도 두개의 상, 그중 하나는 폴리올레핀을 함유하는 폴리올레핀-함유상으로 구성된 시스템으로 이해된다. 폴리올레핀 용액 및 비용제가 분산하는 동안, 폴리올레핀 용액 및 비용제의 온도는 폴리올레핀 용액내에서 폴리올레핀이 결정화하기 시작하는 온도이상이어야 한다. 상기 온도는 결정화가 시작하는 온도보다 적어도 15°C 높은 것이 바람직하다.

분산물의 치수, 및 얻어지는 다공성 폴리올레핀 입자의 기본크기를 조절하기 위해, 계면활성제를 비용제에 첨가할 필요가 있다. 계면활성제의 농도가 높을 수록, 입자는 작아지며, 계면활성제의 농도가 낮을 수록 입자는 커진다. 계면활성제 농도는 바람직하게 10ppm 내지 5wt.%, 더 바람직하게 100ppm 내지 1wt.%이다. 계면활성제의 농도가 너무 낮으면, 폴리올레핀 용액중 소적들은 너무 커서 응집하는 경향이 적어지는 것을 보여준다. 계면활성제의 농도가 너무 높으면, 매우 작은 입자들이 형성된다. 본 발명의 방법을 이용하는 것에 의해, 0.01 내지 약 12mm의 치수를 갖는 다공성 폴리올레핀 입자들이 얻어질 수 있다. 당업자들은 가장 바람직한 농도를 실험에 의해 쉽게 측정할 수 있을 것이다.

계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 텐시드(tenside)이다. 적당한 계면활성제로는 알칸 설포네이트, 알킬벤젠 설포네이트, 지방산 알콜 설포네이트, 알킬암모늄 화합물, 베타인 형의 텐시드, 알킬 폴리글리콜 에테르, 에톡시화 지방산 아민, 트윈(Tween)<sup>®</sup>, 스팬(Span)<sup>®</sup> 및 알킬 페놀 에톡실레이트 군의 화합물이 있다.

하나 또는 그 이상의 계면활성제의 존재로 인해 거품이 형성된다면, 거품억제제 및/또는 거품제거제가 첨가될 수 있다. 거품억제제 및/또는 거품제거제의 조합이 또한 가능하다. 상기 거품억제제 및/또는 거품제거제가 다른 과정단계에 첨가될 수 있지만, 분산단계전에 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 예를 들어 단계 2동안 또는 단계 2후에 용매의 일부가 형성된 다상 시스템으로부터 선택적으로 증발될 수 있다. 증발은 출발물질로서 사용되는 용매 및 폴리올레핀 및 초기 폴리올레핀 농도에 따라 필요하거나 필요하지 않을 수 있다. 증발되는 용매의 양은 폴리올레핀 용액의 농도에 따라 다르다. 농도가 낮을수록, 증발될 수 있는 양은 많아진다.

용매, 비용제 및 폴리올레핀(혼합물)은 또한 단일단계에서 조합될 수 있다. 그후, 상기 혼합물은 폴리올레핀이 용해되고, 폴리올레핀 용액이 비용제내에 분산되기까지 선택적으로 가열하면서 교반된다. 그후 얻어진 다상 시스템은 냉각된다.

본 발명에 따른 방법에서 다상 시스템의 냉각(단계 3)은 0.05 내지 10°C/분, 바람직하게 0.1 내지 5°C/분 및 특히 0.2 내지 2°C/분의 속도로 일어난다. 상기 냉각은 본래 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀의 결정화 및 전체 열의 50% 이상이 방출될때까지 계속된다. 상기 지점에 대응하는 온도는 상기 언급한 바와 같이, DSC 기술에 의해 측정될 수 있다.

상기 온도가 매우 높으면, 폴리올레핀 입자는 너무 연질이어서 효과적으로 분리할 수 없다. 상기 현상이 일어나면, 보다 강한 냉각이 요구될 것이다. 시클로헥산 및/또는 n-헥탄이 폴리올레핀으로서의 폴리에틸렌을 위한 용매로서 사용되는 경우, 냉각은 40°C 이하로 계속되는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌이 폴리올레핀으로서 가해지는 경우, 냉각은 70°C 이하까지 계속되는 것이 바람직하다.

분산은 다상 시스템을 냉각하는 동안 계속되어야 하며, 이는 정적 혼합 또는 동적 혼합에 의해 또는 교반기에 의해 이루어질 수 있다. 입자크기는 또한 교반기의 종류 및 속도에 따라 조절될 수 있다. 공급되는 에너지의 양이 많아질수록 또는 교반(같은 종류의 교반기로)이 보다 격렬해질수록, 다공성 폴리올레핀 입자들은 작아질 것이다. 그리고, 역으로도 마찬가지로 공급되는 에너지의 양이 적어질수록 또는 교반이 느려질수록, 입자는 보다 커질 것이다.

다음으로, 폴리올레핀-함유 입자는 다상 시스템으로부터 분리된다(단계 4). 상기 분리는 당업자에게 공지된 방법으로 일어날 수 있다. 적당한 기술은 예를 들어, 진공여과, 원심분리 및/또는 여과 프레스싱(pressing)이다. 중력의 영향하에서 여과를 사용하는 것이 바람직하다.

단계 5에서, 용매 및 선택적으로 비용제를 함유하는 분리된 폴리올레핀 입자들이 건조된다. 건조는 용매 및 비용제 제거의 소망하는 정도까지 일어난다. 상기 건조과정의 실시는 대부분 얻어진 폴리올레핀 입자들이 그들의 공극율을 보유할 것인지 아닌지를 결정한다. 다공성 폴리올레핀 입자들을 얻기 위한 건조과정은 서로 조합하거나 또는 상기와 같이 여러 방법으로 실시될 수 있다. 건조는 예를 들어 감압하에서 일어날 수 있으며, 폴리올레핀-함유 입자들은 기체 또는 증기로 제거될 수 있거나 또는 (예를 들어, 'Microwave Processing and Engineering', R.V. Decareau and R.A. Peterson, ed. Ellis Horwood Ltd and VCH GmbH, 1986 또는 'Industrial Microwave Heating', A.C. Metaxas and R.J. Meredith, Peter Peregrinus Ltd., 1983에 기술된 바와 같은 마이크로파 또는 RF(고주파) 건조에 의해) 폴리올레핀-함유 입자들은 절연건조될 수 있다.

탈거과정 및 선택적으로 감압하에서 건조하는 동안 사용하기에 적당한 기체는 예를 들어, 공기, 질소, 헬륨, 이산화탄소 및 메탄이다. 질소는 탈거기체로서 사용되는 것이 바람직하다.

또한, 감압과정하에 건조는 증기상내 용매의 부분압이 건조온도에서 용매의 정상증기압의 50% 이하, 보다

바람직하게 20% 이하가 되도록 하는 조건하에서 일어나는 것이 바람직하다.

폴리올레핀 입자를 건조시키는 동안의 초기 온도는 결정화시 전체 열의 75%가 방출되는 온도 이하인 것이 바람직하다. 상기 온도는 DSC에 의해 측정될 수 있다. 건조온도는 용매의 양이 감소함에 따라, 그리고 폴리올레핀의 농도가 증가하는 결과로서 보다 높아진다. 특히, 비용제를 제거하는 데는 유효하게 실시되는 보다 높은 건조온도가 필요하다. 폴리에틸렌이 폴리올레핀으로서 사용되는 경우, 건조는 초반에 30℃ 이하의 온도에서 실시되는 것이 바람직하며; 상기 온도는 20℃ 이하가 바람직하다.

선택된 건조방법의 유형과 관계없이, 건조는 (예를 들어, 모세관힘 및 기계적 힘에 의해) 입자구조의 분해를 가능한한 많이 막도록 하는 조건하에서 일어나는 것이 바람직하다. 입자구조의 분해는 입자크기분포를 증가시킬 것이다. 입자크기분포는 이하에 분산도(DOD)에 의해 정량화될 것이다. 당업자는 입자구조의 분해가 일어나는지의 여부를 1회 또는 그 이상의 실험으로 쉽게 결정할 수 있을 것이다.

본 발명에 따른 바람직한 구제예에서, 계면활성제로서 특정의 비이온성 텐시드를 사용한다. 특정의 비이온성 텐시드의 전형적인 예로는 알킬 폴리글리콜 에테르, 에톡시화 지방산 아민 또는 알킬 페놀 에톡실레이트로 구성된 군으로부터의 텐시드가 있다. 알킬 폴리글리콜 에테르 또는 에톡시화 지방산 아민을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 다공성 폴리올레핀 입자의 제조에 있어서 상기 비이온성 텐시드를 사용함으로써 매우 작은 DOD를 갖는 입자를 얻을 것이다.

상기 특정의 비이온성 텐시드를 사용하는 것의 잇점은 핵생성체의 부재하에서 실시되는 과정에 제한되지 않는다. 다공성 폴리올레핀 입자들을 제조하기 위한 유사한 방법에 핵생성체가 추가로 존재하는 경우에는 비교가능한 잇점이 얻어질 수 있다.

입자크기분포는 DIN 66 165에 따라 측정되는 바와 같이 분산도(DOD)에 의해 정량화된다. 작은 DOD를 갖는 다공성 폴리올레핀 입자의 잇점은 그들의 흐름특성이 매우 개선되고, 제조된 다공성 폴리올레핀 입자가 매우 신속하게 재생가능한 방법으로 압출기와 같은 공정기계에 투입될 수 있다는 점이다. 특정의 비이온성 텐시드가 본 발명에 따라 가해진 방법으로 얻은 입자들은 < 0.4의 DOD를 가진다. 상기 작은 DOD를 갖는 입자들은 아직까지는 알려져 있지 않다. 따라서, 본 발명은 또한 상기 다공성 폴리올레핀 입자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자는:

A) 5-85%의 공극율

B) 적어도 95%의 유효부하율(Effective loadability)( $E_{IA}$ ),

$$E_{IA} = \frac{\frac{m_A}{\rho_A}}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_{PO}}{\rho_{PO}}} \times 100\%$$

(여기서,  $E_{IA}$ 는 폴리올레핀 입자의 흡수제와의 유효 부하율이고,  $m_A$ 는 흡수제의 흡수중량이고,  $\rho_A$ 는 흡수제의 밀도이며,  $m_{PO}$ 는 흡수제를 흡수하기전 다공성 폴리올레핀 입자의 중량이며,  $\rho_{PO}$ 는 폴리올레핀의 밀도임)

C) 많아도 10분의 흡수시간( $t_a$ )

D) 0.4 이하의 DOD를 가진다.

상기 다공성 폴리올레핀 입자는 접속가능한 열린 소공구조 및 좁은 입자크기분포를 가진다. 상기 입자는 높은 유효부하율, 짧은 흡수시간을 가지며, 농축물로서 사용하기에 적합하고, 양호한 흐름특성 및 투입특성을 나타낸다.

유효부하율을 측정하기에 적당한 흡수제는 에톡시화 아민인 아트머(Atmer)® 163이다.

입자의 공극율( $\epsilon$ )은 마이크로메트릭스(Micrometrics)(USA)제 오토포어(Autopore) II 9220을 사용하여 ASTM-표준 D4284-83에 따른 수은(Hg) 다공도 측정법에 의해 측정된다. 공극율은 여러 압력에서 소공에 가해지는 Hg의 부피를 측정함으로써 결정된다. 상기 측정은 3kPa의 압력에서 출발한다. 상기 낮은 압력에서, 폴리올레핀 입자간의 열린 공간들은 사이(inter)에 Hg로 채워진다. 다음으로, 압력은 약 400MPa 이하로 연속해서 증가하여 폴리올레핀의 입자내(intra)로 Hg를 투입시킨다. 높은 압력에서, 중합성 물질의 압착이 일어난다. 가압화전 및 후에 팽창계내 Hg의 부피사이의 차이는 폴리올레핀의 공극율을 위한 측정치이다. 공극율은 소공의 85%가 채워지는 압력에서 측정된 투입-Hg-부피에서 소공의 15%가 채워지는 압력에서 측정된 투입-Hg-부피를 뺀 것을 다공성 입자의 전체부피로 나누어 계산된다. 다공성 입자의 전체 부피는 상기 명시된 바와 같이 그의 밀도로 나눈 중합체 시료의 중량과 투입된 Hg-부피를 합하여 계산된다. 입자 공극율은 5 내지 85%로 다양하다. 공극율은 바람직하게 25% 이상, 더 바람직하게 35% 이상이다. 공극율이 높으면, 다공성 폴리올레핀 입자에 대한 여러 용도가 가능하다. 소공 직경은 0.01 내지 100 $\mu$ m로 다양하다.

유효 부하율을 측정하기 위해, 정량의 다공성 입자가 실온에서 교반하면서 비이커내에 주입된다. 특정량의 흡수제, 가령 아트머® 163은 다공성 입자가 더 이상 흡수제를 흡수하지 않을때까지 교반하면서 첨가된다. 이는 아트머®의 액체 및/또는 소량의 필름이 비이커의 벽상에 형성되어 5분후에도 사라지지 않는 경우이다. 그후, 다공성 폴리올레핀 입자는 흡수제로 포화되어 있는 것으로 간주된다. 다공성 입자를 다시 중량함으로써, 흡수된 흡수제의 양이 측정될 수 있다. 본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자

에 있어서,  $E_{IA}$ 는 > 95%, 바람직하게 > 99%이다.

본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자의 주요 잇점은 입자가 다량의 흡수제를 흡수할 수 있고, 게다가 상기 흡수과정은 또한 신속하게 진행된다는 점이다. 본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자의 흡수시간은 길어야 10분이다. 흡수시간( $t_a$ )은 비이커에  $R_1$ 에서 점도 1cSt, 밀도 820kg/m<sup>3</sup>의 DOW 코닝(Corning)

200<sup>®</sup> 유액을 채워 측정된다. 다공성 폴리올레핀 입자는 상기 액체위에 위치한다. 흡수시간은 입자가 비이커의 바닥에 가라앉는데 필요한 시간의 양이다. 상기 모든 것은 실온에서 일어난다.

DOD는 입자크기를 측정하기 위한 실험에 의해 체로 걸러지지 않은 폴리올레핀을 사용하여 측정된다. 입자크기는 스탠다드 DIN 66 165에 따라 측정된다.

DOD는 하기와 같이 정의된다:

$$DOD=(d_{84}-d_{16})/2d_{50}$$

(상기에서,  $d_{xx}$ 는 다공성 폴리올레핀 입자의 xx wt%가 체를 통해 떨어지는 체의 메쉬크기를 나타낸다)

높은 DOD는 넓은 입자크기분포를 나타낸다. 작은 DOD는 좁은 입자크기분포를 나타내며, 다공성 폴리올레핀 입자의 흐름특성, 투입특성 및 혼합특성이 양호하다.

본 발명의 다공성 폴리올레핀 입자는 < 0.4의 DOD를 가진다. 바람직하게, DOD는 < 0.20이다. 보다 바람직하게, DOD는 < 0.15이다.

본 발명에 따른 다공성 폴리올레핀 입자의 크기( $d_p$ )는 보통 0.5 내지 12mm로 다양하다. 0.5mm 이하 및 12mm 이상의 입자들도 또한 가능하지만, 투입특성 및 흐름특성은 덜 양호하다.

상술에 의해, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 얻어진 다공성 폴리올레핀 입자들의 일부 전자현미경(SEM) 사진은 도 1-4에 나타나 있다. 도 5는 좁은 DOD를 갖는 다공성 폴리올레핀 입자들을 나타내는 반면에, 도 6은 넓은 DOD를 갖는 폴리올레핀 입자들을 나타낸다.

본 발명에 따른 방법으로 제조된 다공성 폴리올레핀 입자는 다른 용도, 예를 들어 농축제, 흡수제 또는 서서히 및/또는 조절된 방법으로 방출되는 물질의 운반체로서 적당하다.

첨가제 예를 들어, 플라스틱에 있어서 보조물질, 부속제제, 시약, 생성물 및 제조조절제를 양호하게 분산시키기 위해, 중합성 매트릭스내 첨가제의 농축물형태로 첨가제를 플라스틱에 첨가하는 것이 이로우며, 필요하다. 농축물은 예를 들어, 소위 마스터배치로서 플라스틱내에 종종 사용된다. 첨가제를 경제적으로 사용하기 위해, 마스터배치의 중합성 매트릭스내 첨가제가 가장 높은 가능한 농도를 가지는 것이 이롭다. 그러나, 특히 액체 첨가제의 경우, 중합체 매트릭스내 고농도의 첨가제를 양호하게 분산시킬 수 없다는 것을 종종 보여준다. 다공성 폴리올레핀 입자들은 특히 하나 또는 그 이상의 고농도의 첨가제를 흡수하기에 적당하다. 액체 첨가제의 경우, 첨가제는 직접 흡수될 수 있다. 첨가제가 고체형태로 있으면, 다공성 폴리올레핀 입자와 접촉하기 전에 적당한 액체내에 용융되거나, 용해되거나 또는 분산될 수 있다. 다공성 폴리올레핀 입자내에 첨가제를 흡수시키는 것은 공지된 기술에 따라 실시될 수 있다. 적당한 기술은 예를 들어 분말혼합기내 다공성 폴리올레핀 입자에 첨가제를 투입시키는 것이다.

농축물은 종종 다른 중합체, 예를 들어, 폴리올레핀과 압출기내에서 혼합되어 첨가제를 중합체내에 균일하게 분포시킨다. (본 발명의 방법에 따라 제조된) 다공성 폴리올레핀 입자는 혼합장비, 가령 압출기내에서 다른 중합체, 예를 들어 폴리올레핀과 혼합하기에 매우 적당하다. 이는 다공성 입자가 균형의 기계적 안정성을 가지고 있기 때문이다. 간단한 분말혼합기에서, 다공성 입자의 구조는 거의 전체적으로 완전하게 남아있을 것이어서 농축물을 형성하는동안 먼지가 거의 또는 안생긴다. 상기 농축물이 압출기내에서 중합체와 혼합되는 경우, 다공성 농축물은 압출기의 교체운반구역내에서 미세한 전체적인 압력의 영향하에서 분쇄되어 중합체가 용융되기 전에 중합체상에 농축물을 양호하게 분산시킨다. 그후, 중합체 용융물을 혼합할때 많이 부과할 필요가 없다. 그러므로 단일나사형 압출기와 같은 간단한 압출기를 사용할 수 있거나, 또는 소수의 압력-소비 혼합요소가 양호하게 혼합시키기 위해 압출기내에 필요하기 때문에 고효율로 실시될 수 있다.

본 발명에 따른 상기 다공성 폴리올레핀 입자들의 다른 용도에 있어서, 입자들은 활성물질들을 느리게 방출시키는데 사용될 수 있다. 상기를 위해, 먼저 활성물질은 다공성 폴리올레핀 입자에 의해 흡수되며, 그후 그 물질은 서서히 방출된다. 약물, 방향제, 살충제, 유인물질 및 비료가 활성물질의 예로서 언급될 수 있다.

다공성 폴리올레핀 입자는 또한, 특성의 물질들을 (선택적으로) 흡수하는데 적당하다. 실시에는 약취성분, 누출액 및/또는 유액의 흡수 또는 오염된 물 스트림의 정제이며, 상기 방법에서 다공성 폴리올레핀 입자는 오염물을 흡수한다. 극성의 다공성 폴리올레핀 입자, 가령, EVA로 인해 입자들은 극성물질들을 잘 흡수할 수 있다.

본 발명은, 또한 하기 실시예를 참고로 상술될 것이지만, 여기에 제한되지는 않는다.

실시예에서, 밀도(d)는 ASTM 스탠다드 D792-66에 따라 측정하였다. 용융지수(MI)는 ASTM 스탠다드 D1238, 조건 E에 따라 측정하였다.

DSC 측정은 페르킨-엘머(Perkin-Elmer) DSC-7을 사용하여 실시하였다. 온도 및 에너지 보정은 인듐 및 납의 용융을 기초로 하여 실시하였다. 냉각동안 온도측정은 4,4'-아족시-아니솔의 고체-고체 전이를 기초로 하여 조절된다. 5°C/분의 가열 및 냉각속도는 측정동안 사용하였다.

실시예의 측정결과는 표 1에 제공되어 있다.

실시예 1

삼각플라스틱내에서 (918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는) LDPE 60g을 환류하면서 약 95℃에서 헵탄 190g에 용해하였다. 상기 용액에 (936kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4.4dg/분의 MI를 갖는) LLDPE 0.6g을 첨가하고 용해시켰다. 다음으로, 비이온성 계면활성제 0.4g, 7개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르와 함께, 약 74℃의 물 500g을 함유하는 용기에 상기 얻은 용액을 주입하였다. 경사진-날을 구비한 교반기에 의한 교반(200-300W/m<sup>2</sup>) 및 10 l /시간의 연속질소흐름으로 온도는 78℃에서 일정하게 유지되고, 물 및 폴리올레핀 용액은 5분동안 분산되어 그후 약 1℃/분의 냉각속도로 실온까지 냉각되었다. 그후, 입자들을 체에 의해 분리하였다. 상기로서 1.85mm의 d50을 갖는 견고하고, 대다수가 구형인 습식 폴리올레핀 입자를 얻었다. 상기 입자는 그후 실온 및 < 10kPa의 압력의 진공스토브내에서 건조되었다. 종합체 입자의 구조는 주사전자현미경법(SEM) 주사로 가시화되었다. 다공성 폴리올레핀 입자들 80\*, 500\*, 1000\* 및 2000\* 확대한 것은 도 1 내지 4에 각각 나타나 있다. 도면들은 세포들을 상호연결하는 열린 소공구조를 보여준다. 좁은 입자분포는 도 5에 나타나 있으며, 입자들은 보다 균일한 크기를 가진다.

#### 실시에 II

폴리올레핀 입자는 실시에 I에 따라 제조하였다. 8개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 이소트리데실 알콜 폴리글리콜 에테르 0.4g을 비이온성 계면활성제로 사용하였다.

#### 실시에 III

비이온성 계면활성제 0.6g을 사용하여 실시에 II를 반복하였다. 균일하고 대다수가 구형인 폴리올레핀 입자를 얻었다. 실시에 II와 III의 비교는 비이온성 계면활성제의 농도가 증가하는 경우 다공성 폴리올레핀 입자는 보다 작아진다는 것을 보여준다.

#### 실시에 IV

삼각플라스틱내에서 (918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는) LDPE 80g을 환류하면서 약 95℃에서 헵탄 190g에 용해하였다. 상기 용액에 (936kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4.4dg/분의 MI를 갖는) LLDPE 0.8g을 첨가하고 용해시켰다. 74℃의 물 580g을 함유하는 용기에 상기 얻은 용액을 주입하고, 여기에 7개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르 0.4g을 비이온성 계면활성제로서 첨가하였다. 그후 실시에 I에 기술된 바와 같이 교반 및 냉각하였다. 폴리올레핀 입자는 체에 의해 분리하였다. 상기 입자를 40℃의 질소흐름을 갖는 유동층에서 건조시켰다. 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀의 농도가 높을수록 공극율이 낮은 다공성 폴리올레핀 입자를 얻는다.

#### 실시에 V

용기내에서 (918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는) LDPE 85g을 환류하면서 약 95℃에서 헵탄 300g에 용해하였다. 상기 용액에 (936kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4.4dg/분의 MI를 갖는) LLDPE 0.85g을 첨가하였다. 7개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르 0.6g을 비이온성 계면활성제로서 용해한 74℃의 물 750g을 상기 용액에 주입하였다. 나머지 제조는 실시에 I에서와 같이 실시하였다.

#### 실시에 VI

용기내에서 (918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는) LLDPE 11kg 및 (936kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4.4dg/분의 MI를 갖는) LLDPE 0.1kg을 약 95℃에서 헵탄 35kg에 30분내에 용해하였다. 약 1000w/m<sup>2</sup>의 전력을 공급하면서 교반하여 상기 용액을 비이온성 계면활성제(7개의 에틸렌 옥시드기로 구성된 사슬을 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르) 0.125kg이 첨가된 약 80℃의 물 125 l를 함유하는 용기에 주입하였다. 교반 배치는 4개의 배플을 구비한 MIG 교반기로 구성되어 있다. 압력은 헵탄/물 혼합물이 그의 공비끓는점에 도달하기 때문에 증가했다. 유기 상을 첨가한후, 상기 혼합물을 약 1℃/분의 속도로 냉각했다. 상기 혼합물이 30℃로 냉각된후, 이를 체에 부어 수상을 분리했다. 분리후, 직경 3 내지 4mm의 대다수가 구형인 폴리올레핀 입자들이 남는다. 상기 입자들은 질소순환을 하는 연속진동되는 유동층에서 건조되었으며, 유입 유동화기체는 40-60℃의 온도를 가진다. 층온도는 5 내지 60℃ 서서히 높아졌다.

다공성 폴리올레핀 입자는 실시에 I에서 제조된 입자와 비교가능한 특성을 나타냈다.

#### 실시에 VII

시클로헥산 37kg을 사용한 것 외에는 실시에 VI를 반복했다. 상기 입자들은 질소로 비활성화되고, 압력이 < 10kPa이고, 플레이트 온도가 20℃인 트레이 건조기에서 건조시켰다. 약 48시간후, 플레이트 온도는 50℃로 높아졌다.

#### 실시에 VIII

n-헵탄 190g, 918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는 LDPE 60g, 936kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4.4dg/분의 MI를 갖는 LLDPE 0.6g, 및 석액을 용기안에 주입하였다. 상기 석액은 광물제거수 580g 및 7개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르 0.40g으로 구성되어 있다. 얻어진 혼합물을 질소로 불활성화하고, 경사진-날을 구비한 교반기에 의해 교반(200W/m<sup>2</sup>)하면서 95℃로 가열했다. 교반기가 정지된후, 완전한 상 분리를 기다렸다. 2상 시스템은 1℃/분으로 교반하면서 25℃까지 냉각되었다. 폴리올레핀 입자가 체에 의해 분리된후, 견고하고 대다수가 구형인 입자들이 얻어졌다. 상기 입자들을 실온 및 < 10 kPa의 압력의 진공 스토브내에서 건조시켰다.

#### 실시에 IX

사용된 LDPE가 932kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는 것외에는 실시에 VIII를 반복하였다.

#### 실시에 X

904kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 19dg/분의 MI를 갖는 폴리프로필렌 17g을 삼각플라스틱내 130℃에서 p-크실렌 190g에

용해하였다. 얻은 용액을 그후 90℃의 온도를 갖는 석액을 함유하는 용기에 주입하였다. 석액은 광물제거수 780g 및 9개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 지방산 알콜 폴리글리콜 에테르 2.0g으로 구성되어 있다. 얻어진 혼합물을 질소로 불활성화시켰다. 물 및 폴리올레핀 용액을 경사진-날을 구비한 교반기에 의해 교반(250W/m<sup>2</sup>)하여 5분동안 분산시키고, 그후 1℃/분의 속도로 25℃까지 냉각했다. 그후 형성된 입자들을 체에 의해 물로부터 분리하였다. 견고하고 대다수가 구형인 습식 폴리올레핀 입자들이 얻어졌다. 상기 입자들을 건조기체의 온도가 5 내지 40℃인 질소의 흐름에 의해 유동층에서 건조시켰다. 용매를 증발시키는 동안, 상기 생성물의 온도는 20℃ 이상 높아지지 않았다. 공극율은 77%이었다.

#### 비교 실시예 A

삼각플라스크에서 (918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는) LDPE 60g을 환류하면서 약 95℃에서 헵탄 190g내에 용해하였다. 그후, 상기 용액을 80℃로 냉각시키고, 약 74℃의 물 500g을 함유하는 용기에 주입하고, 여기에 계면활성제(14.5 C 원자의 평균사슬길이를 갖는 알칸 설포네이트) 0.4g을 첨가하였다. 온도를 78℃에서 유지하면서 10ℓ/시간의 연속질소흐름 및 경사진-날을 구비한 교반기로 교반(250W/m<sup>2</sup>)하여 폴리올레핀 용액을 5분동안 물에 분산시키고, 약 1℃/분의 냉각속도로 실온까지 냉각시켰다. 그후, 입자들을 체에 의해 분리하였다. 이로써 견고한 대다수가 구형인 습식 겔 입자들을 얻었다. 상기 입자들을 실온 및 < 10kPa의 압력의 진공 스토브내에서 건조시켰다.

매우 넓은 입자크기분포를 갖는 다공성 폴리올레핀 입자가 형성된다(도 6 참조).

#### 비교 실시예 B

n-헵탄 158g, 926kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 4dg/분의 MI를 갖는 LDPE 52g, 디-에틸벤질리덴 소르비톨(미츠이 도아츠(Mitsui Toatsu)제 제품 NC-4) 0.6g, 및 석액을 용기안에 주입하였다. 상기 석액은 광물제거수 580g 및 7개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-옥소 알콜 폴리글리콜 에테르 0.4g으로 구성되어 있다. 얻어진 혼합물을 질소로 불활성화하고, 경사진-날을 구비한 교반기에 의해 교반(200W/m<sup>2</sup>)하면서 95℃로 가열했다. 교반기가 정지된후, 완전한 상 분리를 기다렸다. 2상 시스템은 1℃/분으로 교반하면서 25℃까지 냉각되었다. 폴리올레핀 입자가 체에 의해 분리된후, 넓은 DOD를 나타내는 견고한 입자들이 얻어졌다. 상기 입자들을 실온 및 < 10kPa의 압력의 진공 스토브내에서 건조시켰다.

#### 비교 실시예 C

삼각플라스크에서 918kg/m<sup>3</sup>의 밀도 및 8dg/분의 MI를 갖는 LDPE 45g을 시클로헥산의 환류하 약 80℃에서 시클로헥산 330g내에 용해하였다. 디-(에틸벤질리덴) 소르비톨(미츠이 도아츠제 제품 NC-4) 0.38g을 핵생성체로서 상기 용액에 첨가하였다. 약 65℃의 물 750g을 함유하는 용기에 상기 용액을 주입하고, 여기에 계면활성제(14.5 C 원자의 평균사슬길이를 갖는 알칸 설포네이트) 0.63g을 첨가하였다. 약 200W/m<sup>2</sup>의 전력을 유입하면서 상기 혼합물을 교반하는 동안, 20분동안 분산시키고, 그때 시클로헥산의 일부를 증발시켰다. 계속해서, 상기 혼합물을 약 0.6℃/분의 평균냉각속도로 실온까지 냉각시켰다. 상기 혼합물을 분별하여, 입자크기가 약 2-3mm인 단단한, 대다수인 구형의 겔 입자들을 얻었다. 상기 입자들을 실온 및 < 10kPa의 압력의 진공 스토브내에서 건조시켰다. 다공성 폴리올레핀 입자들이 형성되었다.

### [표 1]

#### 실시예의 결과

실시예/비교실시예	ε (%)	E <sub>1a</sub> (%)	t <sub>a</sub> (분)	DOD	D50(mm)
I	43	116	1.2	0.32	1.9
II	40	95	0.8	0.31	3.4
III	36	106	0.7	0.23	1.6
IV	28	100	0.5	0.16	3.5
V	50	n.d.	n.d.	0.13	1.5
VI	47	102	0.8	n.d.	n.d.
VII	44	108	n.d.	n.d.	n.d.
VIII	45	n.d.	n.d.	0.23	3.7
IX	60	112	0.8	0.40	2.4
X	77	n.d.	n.d.	0.24	2.8
A	30	n.d.	0.7	0.76	n.d.
B	49	n.d.	0.8	0.47	5.9
C	61	n.d.	0.8	0.76	6.0

n.d. = 측정되지 않음.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

- 1) 핵생성체의 부재하에서 용매내에 적어도 하나의 결정화가능한 폴리올레핀을 용해시켜 폴리올레핀 용액을 제조하고,
- 2) 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀의 결정화 온도보다 높은 온도에서 계면활성제의 존재시 비용체내에 상기 얻은 폴리올레핀 용액을 분산시켜, 다상 시스템을 형성하고,



3)상기 얻은 다상 시스템을 0.05 내지 10℃/분의 속도로 교반하면서 중합체 용액내 중합체의 결정화온도 이하의 온도로 냉각시켜, 견고한 폴리올레핀 입자를 형성하고,

4)폴리올레핀 입자들을 분리해내고,

5)폴리올레핀 입자들을 건조시키는 단계로 구성된 다공성 폴리올레핀 입자의 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용매 및 비용제내에 폴리올레핀을 용해하고 분산시키는 것은 단일단계로 일어나는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

다상 시스템이 냉각되기 전에 용매의 일부가 형성된 다상 시스템으로부터 증발되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 n-알칸, i-알칸, 시클로알칸, 알켄, 시클로알켄, 수소화 또는 비수소화 방향족 화합물, 다중 고리형 방향족 화합물, 염소화 탄화수소 또는 그의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 시클로헥산, 끓는점 스피리트, 헵탄 또는 옥탄인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 용액내 폴리올레핀의 농도는 10 내지 35wt.%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비용제는 무극성 폴리올레핀이 사용되는 경우 극성 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 비용제는 물, 아세톤, 메탄올, 에탄올 또는 상기 화합물들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다상 시스템은 0.1 내지 5℃/분의 속도로 냉각되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

건조하는동안, 증기상내 용매의 부분압력은 건조온도에서 용매의 정상 증기압력의 20% 이하인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 건조는 탈거 기체에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

비이온성 계면활성제가 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 알킬 폴리글리콜 에테르 또는 에톡시화 지방산 아민인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 17

다공성 폴리올레핀 입자가 하기 조건을 만족시키는 것을 특징으로 하는 다공성 폴리올레핀 입자:

A) 5-85%의 공극율

$$E_{1A} = \frac{\frac{m_A}{\rho_A}}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_{PO}}{\rho_{PO}}} \times 100\%$$

B) 적어도 95%의 유효 부하율( $E_{1A}$ ), (여기서,  $E_{1A}$ 는 폴리올레핀 입자의 흡수제와의 유효 부하율이고,  $m_A$ 는 흡수제의 흡수중량이고,  $\rho_A$ 는 흡수제의 밀도이며,  $m_{PO}$ 는 흡수제를 흡수하기 전 다공성 폴리올레핀 입자의 중량이며,  $\rho_{PO}$ 는 폴리올레핀의 밀도임)

C) 많아도 10분의 흡수시간( $t_a$ )

D) < 0.4의 입자크기분포의 분산도.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

공극율은 35-85%인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

$E_{1A} > 99\%$ 인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 20

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

분산도는 < 0.2인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 21

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입자는 하나의 폴리올레핀으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 적어도 5°C 폭의 DSC 결정화 피크를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 LDPE인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 24

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입자는 폴리올레핀의 혼합물, 다른 폴리올레핀의 결정화온도보다 높은 결정화온도를 갖는 혼합물내 폴리올레핀 또는 폴리올레핀으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 25

제 24 항에 있어서,

가장 높은 결정화 피크온도는 다른 폴리올레핀 또는 폴리올레핀의 결정화 피크온도보다 적어도 5℃ 높은 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 입자.

#### 청구항 26

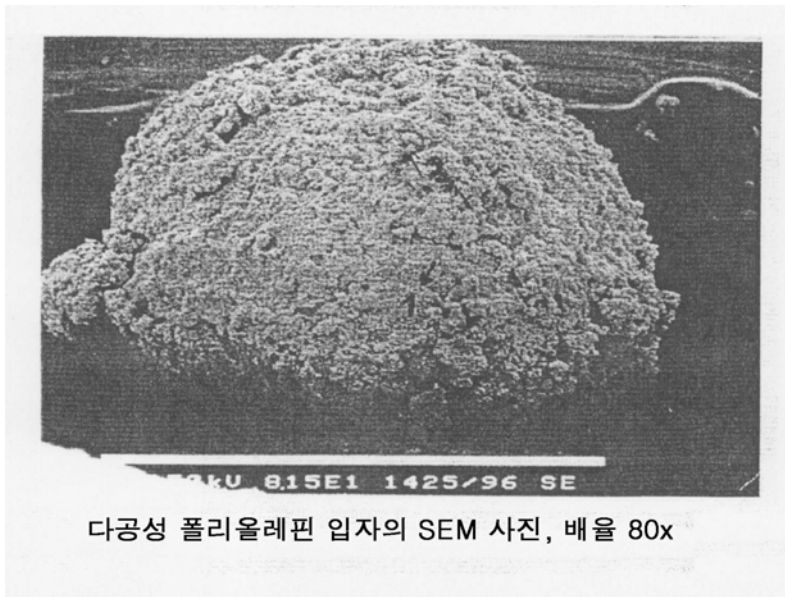
실시에에 기술 및 상술된 바와 같은 다공성 폴리올레핀 입자의 제조방법 및 용도.

#### 청구항 27

서서히 및/또는 조절된 방법으로 방출되는 첨가제의 운반체, 흡수제 또는 농축물로서의, 제 17 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따르거나 또는 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 얻은 다공성 폴리올레핀 입자의 용도.

#### 도면

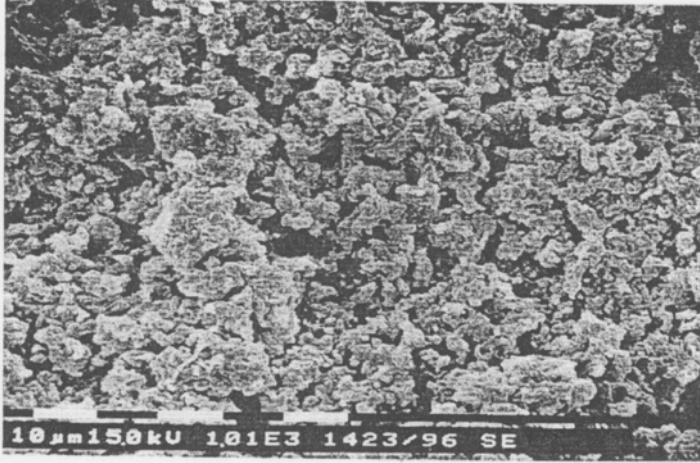
##### 도면1



##### 도면2

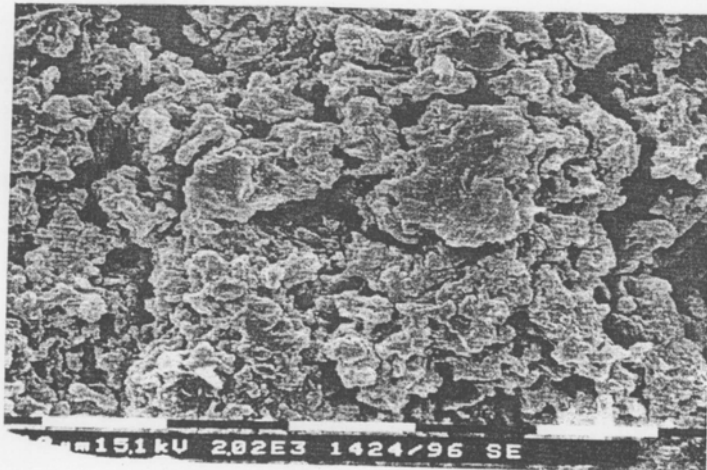


도면3



다공성 폴리우레핀 입자의 SEM 사진, 배율 1000x

도면4



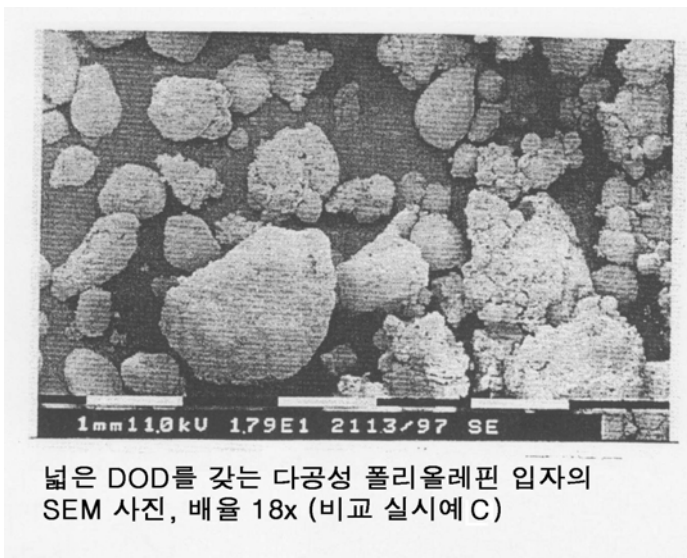
다공성 폴리우레핀 입자의 SEM 사진, 배율 2000x

## 도면5



좁은 DOD를 갖는 다공성 폴리우레탄 입자의 SEM 사진, 배율 18x (실시예 1)

## 도면6



넓은 DOD를 갖는 다공성 폴리우레탄 입자의 SEM 사진, 배율 18x (비교 실시예 C)