

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1007333

12 C OCTROOI⁶

21 Aanvraag om octrooi: 1007333

22 Ingediend: 23.10.97

51 Int.Cl.⁶
C08J9/28, A01N25/10, A61K47/30,
B01J20/26, C08L23/02

41 Ingeschreven:
27.04.99 I.E. 99/07

47 Dagtekening:
27.04.99

45 Uitgegeven:
01.07.99 I.E. 99/07

73 Octrooihouder(s):
DSM N.V. te Heerlen.

72 Uitvinder(s):
Roelof Franciscus Gerardus Maria de Vos te
Bunde

74 Gemachtigde:
Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s. te 6160 MA
Geleen.

54 **Werkwijze voor het bereiden van poreuze polyolefinedeeltjes.**

- 57 De uitvinding betreft een werkwijze voor het bereiden van poreuze polyolefinedeeltjes. De werkwijze volgens de uitvinding wordt erin gekarakteriseerd dat de werkwijze de volgende stappen omvat:
- 1) oplossen van ten minste één kristalliseerbaar polyolefine in een oplosmiddel buiten aanwezigheid van een kiemvormer,
 - 2) dispergeren van de verkregen polyolefine-oplossing in een non-solvent in aanwezigheid van een oppervlakte-actieve stof, bij een temperatuur die hoger is dan de kristallisatietemperatuur van het polyolefine in de polyolefine-oplossing,
 - 3) afkoelen van een verkregen meerfasensysteem onder roeren met een snelheid tussen 0.05 en 10°C/min tot een temperatuur die beneden de kristallisatietemperatuur van het polymeer in de polymeeroplossing ligt, zodat stevige polyolefinedeeltjes ontstaan,
 - 4) afscheiden van de polyolefinedeeltjes,
 - 5) drogen van de polyolefinedeeltjes.
- De uitvinding heeft eveneens betrekking op een poreus polyolefinedeeltje met een hoge effectieve beladbaarheid en een smalle deeltjesgrootteverdeling.

NL C 1007333

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN POREUZE

5

POLYOLEFINEDEELTJES

De uitvinding heeft betrekking op een
werkwijze voor het bereiden van poreuze polyolefine-
10 deeltjes. De werkwijze omvat de volgende stappen:

1) oplossen van tenminste één kristalliseerbaar
polyolefine in een oplosmiddel buiten aanwezigheid
van een kiemvormer, waarbij een polyolefine-
oplossing gevormd wordt,

15 2) dispergeren van de verkregen polyolefine-oplossing
in een non-solvent in aanwezigheid van een
oppervlakte-actieve stof, bij een temperatuur die
hoger is dan de beginkristallisatietemperatuur van
het polyolefine in de polyolefine-
20 oplossing, waarbij een meerfasensysteem gevormd
wordt,

3) afkoelen van het verkregen meerfasensysteem onder
roeren met een snelheid tussen 0.05 en 10 °C/min
tot een temperatuur die beneden de
25 kristallisatietemperatuur van het polymeer in de
polymeeroplossing ligt, zodat stevige
polyolefinedeeltjes ontstaan,

4) afscheiden van de polyolefinedeeltjes,

5) drogen van de polyolefinedeeltjes.

30 Een dergelijke werkwijze is bekend uit WO-A-
9.720.884. In deze publicatie wordt een werkwijze
beschreven voor het bereiden van poreuze
polyolefinedeeltjes waarbij het gebruik van een
kiemvormer noodzakelijk is. Verrassenderwijze is nu een
35 alternatieve werkwijze gevonden, waarbij poreuze
polyolefine deeltjes worden bereid in afwezigheid van
een kiemvormer. De afwezigheid van de kiemvormer levert
een eenvoudiger procesvoering op en heft een aantal
beperkingen op in het gebruik van het poreuze

polyolefine in een aantal toepassingen.

De poreuze polyolefinedeeltjes, die verkregen worden door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding, kunnen bereid worden uitgaande van een
5 grote variëteit aan polyolefinen. Niet alleen homopolymeren zijn geschikt, ook copolymeren kunnen gebruikt worden. Met de term copolymeren worden hier en hierna polymeren bedoeld die opgebouwd zijn uit 2 of
10 meer verschillende monomeren. De toe te passen monomeren kunnen α -olefines zijn (zoals b.v. etheen, propeen of andere α -olefines met 4-12 C atomen). Het monomeer kan ook polair van karakter zijn, zoals bijvoorbeeld vinylacetaat. Het voordeel van een
15 vinylacetaat als comonomeer is dat het poreuze deeltje beter in staat is om polaire stoffen te absorberen. Het gehalte aan polair monomeer, bijvoorbeeld vinylacetaat in EVA (etheen-vinylacetaat copolymeer), geschikt voor toepassing in poreuze deeltjes, is maximaal 25 gew.%
20 t.o.v. het totale polymeer. Het is, in het kader van de uitvinding, ook mogelijk om mengsels van verschillende polyolefinen te gebruiken.

De polyolefinen die gebruikt kunnen worden, kunnen zowel nieuw vervaardigde polyolefinen zijn, als
25 polyolefinen die verkregen zijn na opwerking van gebruikte materialen bijvoorbeeld in het kader van recycling, polyolefinen verzameld als produktie-uitval en -afval, verontreinigde polyolefinen en polyolefinen die niet aan de van tevoren vastgestelde produkteisen voldoen, de zogenoemde "off-spec"-produkten.

30 Belangrijk is dat de polyolefinen oplosbaar zijn bij een bepaalde temperatuur, en dat het polyolefine kristalliseerbaar is, zodat tijdens de afkoelstap vaste, poreuze structuren worden gevormd. Het is echter niet noodzakelijk dat het polyolefine
35 volledig (100%) kristalliseerbaar is.

Polyolefinen die geschikt zijn voor het vervaardigen van de poreuze polyolefinedeeltjes volgens

de uitvinding zijn bijvoorbeeld polyetheen, polypropeen, polybuteen, poly(4-methyl-1-penteen), polycyclohexyletheen. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van polyetheen en/of polypropeen, met meer
5 voorkeur wordt gebruik gemaakt van polyetheen. Het is niet kritisch welk type polyetheen wordt toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding. Zo kan het polyetheen bijvoorbeeld bereid zijn via op zichzelf bekende processen, waaronder solutie-, slurry-,
10 gasfase- en hoge-drukprocessen. De dichtheid van het polyetheen kan variëren tussen 880 en 965 kg/m³. Zo kan er gebruik gemaakt worden van bijvoorbeeld ultrahoogmoleculairgewicht polyetheen (UHMWPE), hogedichtheid polyetheen (HDPE), lineaire lagedichtheid
15 polyetheen (LLDPE), lagedichtheid polyetheen (LDPE), zeer lagedichtheid polyetheen (VLDPE) en ultralagedichtheid polyetheen (ULDPE). Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van LDPE of LLDPE.

Onder LLDPE wordt verstaan een hoofdzakelijk
20 lineair homo- of copolymeer van etheen met één of meer α -olefinen met 3-12 C-atomen en eventueel één of meer niet-geconjugeerde diënen. Geschikte α -olefinen in het bijzonder zijn propeen, 1-buteen, 1-hexeen, 4-methylpenteen-1 en 1-octeen. Geschikte diënen zijn
25 bijvoorbeeld 1,7-octadieen en 1,9-decadieen. LLDPE heeft in hoofdzaak korte zijketens van 1 tot 10 C-atomen en aanzienlijk minder lange zijketens dan LDPE.

LDPE is een hoog vertakt polyetheen. Als LDPE kan bijvoorbeeld polyetheen toegepast worden dat op de
30 gebruikelijke wijze in een hoge-drukproces met behulp van een of meer radicaalinitiatoren geproduceerd wordt. Dit hoge-drukproces kan plaatsvinden in een autoclaaf- of in een buisreactor. Bij voorkeur wordt LDPE toegepast die vervaardigd is in een autoclaafreactor.
35 LDPE heeft een dichtheid lager dan 935 kg/m³. Mengsels met EVA zijn ook zeer geschikt.

Bij de toepassing van polypropeen kan zowel

isotactisch als syndiotactisch polypropeen gebruikt worden. Copolymeren van propeen en een of meer andere α -olefinen, bijvoorbeeld etheen en buteen zijn ook mogelijk.

5 Bij de bereiding van de poreuze polyolefinedeeltjes kan worden uitgegaan van één polyolefine of van een mengsel van polyolefinen. Indien wordt uitgegaan van één polyolefine dan heeft dit polyolefine bij voorkeur een DSC-kristallisatiepiek
10 van ten minste 5°C breed. Bij voorkeur is de breedte van de kristallisatiepiek ten minste 10°C en in het bijzonder ten minste 15°C . Deze piekbreedte is gemeten op de halve hoogte van de kristallisatiepiek in de DSC-curve.

15 Uitgaande van een mengsel van polyolefinen dienen deze polyolefinen bij voorkeur verschillende kristallisatie-piek-temperaturen te hebben. Bij voorkeur is zo'n verschil in kristallisatietemperatuur 5°C of meer. De hoeveelheid polyolefine met een hogere
20 kristallisatietemperatuur is ten minste 0,1 gew.% ten opzichte van het polyolefine met een lagere kristallisatietemperatuur, en bij voorkeur tussen 1 en 5 gew.%. Gewoonlijk is de hoeveelheid polyolefine met de hogere kristallisatietemperatuur niet meer dan 20
25 gew.%.

De kristallisatietemperatuur en het thermisch gedrag van een polyolefine kunnen bepaald worden met behulp van de "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) techniek.

30 Tijdens een DSC-meting wordt een stof of een mengsel van stoffen gecontroleerd verwarmd of afgekoeld in een gecontroleerde atmosfeer terwijl continu het verschil in temperatuur tussen de stof en een referentie-materiaal ten gevolge van
35 energieveranderingen in de stof gemeten wordt. Een overgang (zoals smelten of kristalliseren) wordt gemarkeerd door opnemen of vrijkomen van energie door

de stof of door het mengsel, wat resulteert in een corresponderende endotherme of exotherme piek in de DSC-curve. Het is zoals reeds hiervoor vermeld mogelijk dat er meer dan één piek in de curve aanwezig is.

5 Een DSC-meting kan zowel aan het polyolefine, als aan de oplossing van het polyolefine in het oplosmiddel, worden bepaald.

Ten behoeve van de DSC-metingen in het kader van de huidige uitvinding worden het polyolefine of de
10 polyolefine-oplossing met 5°C/min opgewarmd tot 200°C (eerste opwarmcurve); vervolgens wordt afgekoeld met 5°C/min tot -50°C (afkoelcurve). Daarna wordt een tweede opwarmcurve opgenomen met een opwarmsnelheid van 5°C/min. Op basis van de twee laatstgenoemde curves
15 wordt het smelt- en kristallisatiegedrag van het polyolefine gekarakteriseerd. Uiteraard dient rekening gehouden te worden met het feit dat in de DSC-meting ook een kristallisatie/smelten van het oplosmiddel kan worden waargenomen, hetgeen niet verward moet worden
20 met het DSC-gedrag van de polyolefine.

Als beginkristallisatietemperatuur wordt de temperatuur aangehouden die hoort bij het punt waar de (DSC)-kristallisatiecurve (de afkoelcurve) 1% afwijkt van de basislijn; hierbij wordt het percentage
25 betrokken op hoogte van de maximale piek. De breedte van de kristallisatiepiek wordt gedefinieerd als de breedte op halve hoogte bij de temperatuur waarbij de afkoelcurve een maximum vertoont.

Het drogen van het polymeerdeeltje vindt
30 plaats bij een temperatuur, waarbij reeds een substantieel deel van de kristallisatie van het polyolefine heeft plaatsgevonden. Bij voorkeur ligt de droogtemperatuur onder de temperatuur in het DSC-thermogram waarbij 50% van de totale
35 kristallisatiewarmte van het polyolefine is vrijgekomen. De kristallisatiewarmte is het oppervlak onder de afkoelcurve in het DSC-thermogram. Bij

voorkeur is de droogtemperatuur lager dan de
temperatuur waarbij 60% van de totale
kristallisatiewarmte is vrijgekomen. Hierdoor blijft de
structuur van het poreuze polyolefinedeeltje optimaal
5 intact tijdens het droogproces.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt
als volgt te werk gegaan. Het polyolefine of het
mengsel van polyolefinen wordt eerst opgelost in een
oplosmiddel. Als oplosmiddel kunnen diverse organische
10 vloeistoffen gebruikt worden. De keus van het
oplosmiddel zal in grote mate bepaald worden door het
oplossend vermogen van het oplosmiddel voor het
polyolefine. Geschikte organische oplosmiddelen voor
toepassing in de werkwijze van de onderhavige
15 uitvinding zijn bijvoorbeeld verbindingen uit de reeks
der n-alkanen, i-alkanen, cycloalkanen, polycyclische
verbindingen met twee of meer cyclische structuren,
alkenen, cycloalkenen, al dan niet gesubstitueerde
aromaten, gechlloreerde koolwaterstoffen, decaline,
20 tetraline of paraffine-olie. Ook mengsels hiervan zijn
geschikt. De verbindingen kunnen zowel gesubstitueerd
als ongesubstitueerd zijn. De substituentgroep kan
zowel uit enkel C- en H-atomen als uit C-, H- en/of
hetero-atomen bestaan. De substituent-groep heeft bij
25 voorkeur 3-100 C-atomen. Bij voorkeur wordt gebruik
gemaakt van n-alkanen, i-alkanen, cycloalkanen, al dan
niet gesubstitueerde aromaten en decaline of mengsels
daarvan. Bij het gebruik van polyetheen als polyolefine
maakt men in het bijzonder gebruik van een cycloalkaan
30 of een alkaan, meer in het bijzonder van cyclohexaan,
kookpuntsbenzine, hexaan, heptaan of octaan of mengsels
daarvan. Voor polaire olefinen wordt in zijn
algemeenheid een polair oplosmiddel gebruikt.

Het oplossen van het polyolefine in het
35 oplosmiddel gebeurt eventueel onder gelijktijdig
verwarmen. Indien nodig kan het oplossen versneld
worden door dynamische of statische menging toe te

passen. Het kan in sommige gevallen, afhankelijk van de keuze van het oplosmiddel, van voordeel zijn om bij verhoogde druk te werken, hetgeen oplossen bij een hogere temperatuur dan het atmosferisch kookpunt van het oplosmiddel mogelijk maakt. Voor de vakman is het eenvoudig om vast te stellen of het werken bij verhoogde druk van voordeel is. De temperatuur waarbij het polyolefine wordt opgelost is niet kritisch, zolang het polyolefine maar oplost. De vakman kan dit eveneens eenvoudig bepalen. Gewoonlijk ligt de oplosttemperatuur tussen 40 en 150°C.

In zijn algemeenheid wordt er zoveel oplosmiddel gebruikt dat de polyolefine-oplossing die gevormd wordt tussen ca. 0,1 en 50 gew%, maar bij voorkeur tussen 15 en 30 gew% polyolefine bevat. Hierdoor hoeft het oplosmiddel niet tussentijds gedeeltelijk te worden afgedampt. Bij concentraties > 50 gew% wordt het moeilijk om de polyolefine-oplossing te roeren, bij lage concentraties wordt het proces uit economisch oogpunt minder interessant.

De verkregen polyolefine-oplossing en een non-solvent worden, eventueel onder roeren of een andere vorm van dynamische of statische menging, in elkaar gedispergeerd. De volgorde waarin non-solvent en polyolefine-oplossing aan elkaar toegevoegd worden om gedispergeerd te worden, is niet kritisch, zolang het non-solvent in de verkregen dispersie maar de continue fase is. Het non-solvent is een verbinding waarin het polyolefine niet oplost. Voor de term non-solvent wordt verwezen naar de tabellen zoals gepresenteerd in "Polymer Handbook", J. Brandrup en E.H. Immergut, eds., John Wiley and Sons, 3^e Ed. (1989), pg VII/379 en volgende. De te gebruiken hoeveelheid non-solvent is niet kritisch zolang het non-solvent in de verkregen dispersie maar de continue fase blijft. De volumeverhouding polyolefine-oplossing:non-solvent kan variëren tussen 10:1 - 1:10, bij voorkeur varieert deze

verhouding tussen 2:1 en 1:2.

Afhankelijk van de polariteit van het polyolefine is het non-solvent een polaire of apolaire verbinding. Bij een polyolefine dat oplost in een
5 apolair oplosmiddel is een polair non-solvent heel geschikt. Geschikte polaire verbindingen als non-solvent zijn bijvoorbeeld water of een verbinding uit de groep der organische of anorganische zuren, ketonen of alkoholen. Bij voorkeur worden water, aceton,
10 methanol of ethanol gebruikt en met meer voorkeur wordt gebruik gemaakt van water. Ook mengsels van deze verbindingen zijn geschikt.

Tijdens het dispergeren van de polyolefine-oplossing in het non-solvent wordt een meergefasensysteem
15 gevormd, waarbij met meergefasensysteem een systeem bedoeld wordt dat uit ten minste twee fasen bestaat, waarvan één fase het polyolefine bevat: de polyolefinebevattende fase. Tijdens het dispergeren van de polyolefine-oplossing en het non-solvent moet de
20 temperatuur van de polyolefine-oplossing en het non-solvent boven de beginkristallisatietemperatuur van het polyolefine in de polyolefine-oplossing liggen. Bij voorkeur ligt de temperatuur tenminste 15°C boven de beginkristallisatietemperatuur.

25 Het is noodzakelijk om, ter sturing van de afmetingen van de dispersie, en daarmee de uiteindelijke grootte van de te verkrijgen poreuze polyolefinedeeltjes, aan het non-solvent een oppervlakte-actieve stof toe te voegen. Hoe hoger de
30 concentratie oppervlakte-actieve stof des te kleiner worden de deeltjes en omgekeerd. De concentratie oppervlakte-actieve stof bedraagt bij voorkeur 10 ppm-5 gew%, met meer voorkeur 100 ppm-1 gew%. Bij een te lage concentratie aan oppervlakte-actieve stof kunnen de
35 druppels polyolefine-oplossing een te grote affiniteit om te aggregeren vertonen. Echter bij een te hoge concentratie aan oppervlakte-actieve stof kunnen er

teveel kleine druppels polyolefine-oplossing gevormd worden, die na het drogen te kleine deeltjes vormen. Voor de gemiddelde vakman is de meest gewenste concentratie eenvoudig experimenteel vast te stellen.

5 De oppervlakte-actieve stof kan een anionisch, kationisch, niet-ionisch of amfoteer tenside zijn. Geschikte oppervlakte-actieve stoffen zijn bijvoorbeeld verbindingen uit de groep der
10 alkaansulfonaten, alkylbenzeensulfonaten, vetalkoholsulfonaten, alkylammoniumverbindingen, tensiden van het betaïne-type, alkylpolyglycoethers, geethoxyleerde vetamines, Tween®, Span® en alkylfenolethoxylaten.

15 Als ten gevolge van de aanwezigheid van één of meer oppervlakte-actieve stoffen schuimvorming optreedt kan een schuimremmend en/of ontschuimend middel toegevoegd worden. Ook een combinatie van schuimremmende en/of ontschuimende middelen is mogelijk. Deze schuimremmende en/of ontschuimende
20 middelen kunnen in verschillende stappen van de werkwijze toegevoegd worden, maar bij voorkeur gebeurt dit voor het dispergeren.

Eventueel kan in de werkwijze volgens de uitvinding, b.v. tijdens of na stap 2, een deel van het
25 oplosmiddel uit het gevormde meerfasensysteem worden afgedampt. Het al of niet noodzakelijk zijn van het afdampen zal afhankelijk zijn van het polyolefine en het oplosmiddel waar men van uitgaat en de concentratie polyolefine waarmee men start. De hoeveelheid af te
30 dampen oplosmiddel is afhankelijk van de concentratie van de polyolefine-oplossing. Hoe lager de concentratie, hoe meer er afgedampt kan worden.

Het solvent, het non-solvent en het polyolefine(mengsel) kunnen ook in één stap bij elkaar
35 worden gevoegd. Vervolgens wordt dit mengsel, eventueel onder verwarmen, geroerd tot het polyolefine is opgelost en de polyolefine-oplossing in het non-solvent

is gedispergeerd. Het meerfasensysteem dat hierdoor ontstaat wordt vervolgens afgekoeld.

Het afkoelen van het meerfasensysteem volgens de werkwijze volgens de uitvinding (stap 3) geschiedt met een snelheid die ligt tussen 0,05 en 10°C/min, bij voorkeur met een snelheid die ligt tussen 0,1 en 5°C/min en in het bijzonder tussen 0,2 en 2°C/min. Deze afkoeling wordt in principe zolang uitgevoerd tot meer dan 50% van de kristallisatiewarmte van het polyolefine in de polyolefineoplossing is vrijgekomen. De temperatuur die bij dat punt ligt kan, zoals eerder beschreven, worden bepaald met behulp van de DSC-techniek.

Als de temperatuur nog te hoog is, zijn de polyolefinedeeltjes te week om goed afgescheiden te kunnen worden. Indien dit verschijnsel optreedt moet er dieper gekoeld worden. Bij het gebruik van cyclohexaan en/of n-heptaan als oplosmiddel voor polyetheen als polyolefine wordt er bij voorkeur afgekoeld tot beneden 40°C.

Tijdens het afkoelen van het meerfasensysteem moet de dispersie blijven bestaan, hetgeen kan geschieden met behulp van roerders of door middel van statische of dynamische menging. Afhankelijk van het type roerder en het toerental kan de deeltjesgrootte gestuurd worden. Hoe hoger de energietoever, ofwel, hoe harder (met hetzelfde type roerder) geroerd wordt, hoe kleiner de poreuze polyolefinedeeltjes zullen zijn. Omgekeerd geldt dat hoe lager de energietoever, ofwel, hoe langzamer er geroerd wordt, hoe groter de deeltjes zullen zijn.

Vervolgens worden de polyolefinebevattende deeltjes uit het meerfasensysteem afgescheiden (stap 4). Dit afscheiden kan gebeuren op een voor de vakman bekende wijze. Geschikte technieken zijn bijvoorbeeld vacuumfiltreren, centrifugeren en/of filtratiepersen. Met voorkeur wordt gebruik gemaakt van filtreren onder

zwaartekracht.

In stap 5) worden de afgescheiden, nog oplosmiddel en eventueel non-solvent bevattende, polyolefinedeeltjes gedroogd. Drogen kan tot elke
5 gewenste mate van oplosmiddelverwijdering plaatsvinden. De uitvoering van dit droogproces is in belangrijke mate bepalend voor het in stand houden van de porositeit van de verkregen polyolefinedeeltjes. Het droogproces om poreuze polyolefinedeeltjes te
10 verkrijgen kan op verschillende manieren uitgevoerd worden. Zo kan bijvoorbeeld het drogen onder verminderde druk plaatsvinden, de polyolefinebevattende deeltjes kunnen "gestript" worden met een gas of damp of de polyolefinebevattende deeltjes kunnen
15 diëlectrisch gedroogd worden (zoals bijvoorbeeld met behulp van microwave- of RF (radio-frequency)-drogen, zoals bijvoorbeeld beschreven in "Microwave Processing and Engineering", R.V. Decareau and R.A. Peterson, ed. Ellis Horwood Ltd and VCH GmbH, 1986 of in "Industrial
20 Microwave Heating", A.C. Metaxas and R.J. Meredith, Peter Peregrinus Ltd., 1983).

Geschikte gassen om te gebruiken tijdens het stripproces zijn bijvoorbeeld lucht, stikstof, helium, koolstofdioxide en methaan. Bij voorkeur wordt gebruik
25 gemaakt van stikstof als stripgas.

Het drogen, ook onder verminderde druk, vindt bij voorkeur onder zulke condities plaats dat de partiaaldruk van het oplosmiddel in de dampfase minder dan 50%, maar met meer voorkeur minder dan 20%, van de
30 normaal dampspanning van het oplosmiddel bij de droogtemperatuur bedraagt.

De temperatuur tijdens het drogen van de polyolefinedeeltjes ligt bij voorkeur beneden de temperatuur waarbij 50% van de totale
35 kristallisatiewarmte is vrijgekomen. Deze temperatuur is afhankelijk van de concentratie van het polyolefine en wordt steeds hoger naarmate de concentratie

polyolefine toeneemt. Bij het gebruik van polyetheen als polyolefine wordt bij voorkeur het drogen uitgevoerd bij een temperatuur beneden 30°C, bij voorkeur is deze temperatuur beneden 20°C.

5 Ongeacht de keuze voor het soort droogproces vindt het drogen bij voorkeur plaats onder zulke omstandigheden dat afbraak van de deeltjesstructuur zoveel mogelijk voorkomen wordt (bijvoorbeeld door capillaire krachtwerkingen). Afbraak van de
10 deeltjesstructuur zal tot gevolg hebben, dat de dispersiegraad toeneemt, dat de porositeit afneemt of dat de belaadbaarheid afneemt. Eventuele afbraak van de deeltjesstructuur is voor de vakman eenvoudig in één of meerdere experimenten vast te stellen.

15 Door de werkwijze van de onderhavige uitvinding toe te passen kunnen poreuze polyolefinedeeltjes verkregen worden met afmetingen van 0,01 tot ongeveer 12 mm en een porositeit van 5-85%.

 In een voorkeursuitvoering van de werkwijze
20 volgens de uitvinding wordt gebruik gemaakt van niet-ionische tensiden. Met meer voorkeur wordt gekozen uit de groep bestaande uit alkylpolyglycolethers, geethoxyleerde vetamines, Tween®, Span®, of alkylfenolethoxylaten. Met de meeste voorkeur wordt
25 gebruik gemaakt van alkylpolyglycolethers of geethoxyleerde vetamines. Gebruik van deze niet-ionische tensiden bij de bereiding van poreuze polyolefinedeeltjes levert verrassenderwijze deeltjes met een zeer smalle deeltjesgrootteverdeling. De
30 deeltjesgrootteverdeling wordt gekwantificeerd met een dispersiegraad, zoals bepaald volgens DIN 66 165. Voordeel van deze gelijkvormige deeltjes is dat het loopgedrag sterk verbeterd is en dat dosering van de aldus bereide poreuze polyolefinedeeltjes aan
35 verwerkingsmachines als extruders zeer nauwkeurig en reproduceerbaar is. De deeltjes verkregen met deze voorkeursuitvoering van de werkwijze volgens de

uitvinding bezitten een dispersiegraad $< 0,4$. Deeltjes met een zo kleine dispersiegraad zijn tot op heden nog niet bekend. Daarom heeft de uitvinding tevens betrekking op deze poreuze polyolefinedeeltjes.

5 De poreuze polyolefinedeeltjes volgens de uitvinding hebben een:

A) porositeit (ϵ) van 5-85%

B) effectieve belaadbaarheid, E_{1A} , van ten minste 95%, waarbij

10

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

15

20

C) absorptietijd (t_a) van maximaal 10 minuten

D) een dispersiegraad kleiner dan 0,4,

waarbij E_{1A} de effectieve belaadbaarheid is van het
25 polyolefinedeeltje met een absorptiemiddel, m_A het geabsorbeerde gewicht van het absorptiemiddel, ρ_A de dichtheid van het absorptiemiddel, m_{PO} het gewicht van de poreuze polyolefinedeeltjes voor absorptie van het absorptiemiddel, ρ_{PO} de dichtheid van het polyolefine is
30 en de dispersiegraad een maat is voor de deeltjesgrootte verdeling.

Deze poreuze polyolefinedeeltjes hebben een toegankelijke open poriestructuur en een smalle deeltjesgrootteverdeling. Deze deeltjes hebben een hoge
35 effectieve belaadbaarheid, een korte absorptietijd, een goede toepassing als masterbatch en een goed loop- en doseergedrag.

Een geschikt absorptiemiddel voor het bepalen van de effectieve belaadbaarheid is Atmer® 163, een
40 geethoxyleerd amine.

Porositeit en poriediameter van de deeltjes

worden bepaald met behulp van kwikporosimetrie op een Autopore II 9220 van de firma Micrometrics (U.S.A.). De porositeit van de deeltjes kan variëren tussen 5-85%. Bijvoorkeur bedraagt de porositeit meer dan 25%, met
5 meer voorkeur meer dan 35%. Een hoge porositeit geeft een groot scala aan toepassingsmogelijkheden voor het poreuze polyolefinedeeltje. De poriediameter varieert tussen 0,01 en 100 μm .

Om de effectieve beladingsgraad te bepalen
10 wordt een afgewogen hoeveelheid poreuze deeltjes bij kamertemperatuur in een bekersglas met een roervlo gebracht. Onder roeren voegt men een bepaalde hoeveelheid absorptiemiddel, zoals Atmer® 163, toe, totdat de poreuze deeltjes geen absorptiemiddel meer
15 opnemen. Dat is het geval wanneer er een vloeistoffilmpje en/of druppeltjes Atmer® langs de wand van het bekersglas wordt(en) gevormd dat/die na 5 minuten nog niet is/zijn verdwenen. De poreuze polyolefinedeeltjes zijn dan verzadigd. Door nu de
20 poreuze deeltjes opnieuw te wegen kan worden vastgesteld hoeveel absorptiemiddel is opgenomen. Voor de poreuze polyolefinedeeltjes volgens de uitvinding is $E_{1A} > 95\%$, bij voorkeur $> 99\%$.

Een groot voordeel van de poreuze
25 polyolefinedeeltjes volgens de uitvinding is dat de deeltjes veel absorptiemiddel kunnen opnemen en dat dit absorptieproces bovendien ook nog snel verloopt. Absorptietijd van de poreuze polyolefinedeeltjes volgens de uitvinding is maximaal 10 minuten. De
30 absorptietijd (t_a) wordt bepaald door een bekersglas te vullen met DOW Corning 200® Fluid, viscositeit 1 cSt, dichtheid 820 kg/m^3 . Bovenop deze vloeistof legt men de poreuze polyolefinedeeltjes. De absorptietijd is de
35 tijd die de deeltjes nodig hebben om naar de bodem van het bekersglas te zinken. Dit alles vindt bij kamertemperatuur plaats.

De dispersiegraad wordt bepaald, aan een

niet-gezeefd polyolefine, door middel van een experiment om de deeltjesgrootte vast te stellen. De deeltjesgrootte wordt bepaald door middel van een werkwijze zoals bepaald in norm DIN 66 165.

5 De dispersiegraad is gedefinieerd als:

$$\text{dispersiegraad} = (d_{84} - d_{16}) / 2d_{50}$$

10 waarbij de $d(x)$ aangeeft dat x gew% van de deeltjes een diameter bezitten die kleiner is dan $d(x)$.

Een grote dispersiegraad duidt op een brede deeltjesgrootte- verdeling. Een kleine dispersiegraad duidt op een smalle deeltjesgrootteverdeling en is gunstig voor het loop- en doseergedrag van de poreuze polyolefinedeeltjes. De poreuze polyolefinedeeltjes van 15 de uitvinding hebben een dispersiegraad $< 0,4$.

Bijvoorkeur is de dispersiegraad $< 0,2$. Met meer voorkeur is de dispersiegraad $< 0,15$.

20 De grootte van de poreuze polyolefinedeeltjes volgens de huidige uitvinding (d_p) varieert gewoonlijk tussen 0,5 en 12 mm. Deeltjes die kleiner zijn dan 0,5 mm en groter dan 12 mm zijn ook mogelijk, echter doseergedrag en loopgedrag zijn dan minder gunstig. Deeltjesgrootte kan worden bepaald met behulp van DIN 25 66 165.

30 Ter illustratie zijn enige electronenmicroscopie (SEM)-foto's van poreuze polyolefinedeeltjes, die verkregen zijn door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding (nl. Voorbeeld V, hiernavolgend), in Figuur 1 tot en met 4 weergegeven.

35 De poreuze polyolefinedeeltjes die bereid zijn met de werkwijze volgens de uitvinding zijn geschikt voor verschillende toepassingen, bijvoorbeeld als concentraten, als absorptentia of als dragers voor stoffen die langzaam en/of gecontroleerd afgegeven moeten worden.

Om additieven, bijvoorbeeld hulp- en toeslagstoffen, reactanten, product- en procesverbeteraars, goed gedispergeerd te krijgen in een kunststof is het voordelig en soms noodzakelijk om de additieven aan de kunststof toe te voegen in de vorm van een concentraat van de additieven in een polymere matrix. Concentraten bijvoorbeeld worden veel toegepast in kunststoffen als zogenaamde "masterbatches". Voor een economisch gebruik van de additieven is een zo hoog mogelijke concentratie van het additief in de polymere matrix van de masterbatch gunstig. Echter, met name in het geval van vloeibare additieven blijkt het vaak niet mogelijk om hoge concentraties van de additieven goed in de polymere matrix gedispergeerd te krijgen. Poreuze polyolefinedeeltjes zijn bij uitstek geschikt om hoge concentraties van een of meerdere additieven te absorberen. In het geval van vloeibare additieven kan het additief direkt geabsorbeerd worden. Indien het additief in vaste vorm is kan het additief opgesmolten, opgelost of in een geschikte vloeistof gedispergeerd worden vooraleer het in contact gebracht wordt met het poreuze polyolefinedeeltje. De absorptie van additieven in het poreuze polyolefinedeeltje kan volgens bekende technieken uitgevoerd worden. Een geschikte techniek is bijvoorbeeld het doseren van het additief aan het poreuze polyolefinedeeltje in een poedermenger.

Een masterbatch wordt veelal in een extruder opgemengd met een ander polymeer, bijvoorbeeld een polyolefine, zodat het additief homogeen verdeeld wordt in het polymeer. Het poreuze polyolefinedeeltje gemaakt volgens de werkwijze van deze uitvinding is bij uitstek geschikt om in mengapparatuur, zoals bijvoorbeeld een extruder, gemengd te worden met een ander polymeer, bijvoorbeeld een polyolefine. Het poreuze deeltje bezit namelijk een uitgebalanceerde mechanische stabiliteit. In een eenvoudige poedermenger blijft de structuur van het poreuze deeltje nagenoeg geheel intact, zodat

tijdens de vorming van de masterbatch weinig of geen
stof wordt gevormd. Bij het opmengen van deze
masterbatch met een polymeer in een extruder vergruist
de poreuze masterbatch onder invloed van de alzijdige
5 druk die heerst in de vaste-stof transportzone van de
extruder, zodat een goede dispersie van de masterbatch
over het polymeer wordt bereikt al voordat de polymeren
opgesmolten zijn. Er hoeven dan ook geen hoge eisen
gesteld te worden aan het mengen van de polymere smelt.
10 Er kan derhalve gebruik worden gemaakt van een
eenvoudige extruder, bijvoorbeeld een
enkelschroefsextruder, of er kan met hoge doorzetten
worden geextrudeerd, omdat slechts weinig
drukverbruikende mingelementen in de extruder
15 noodzakelijk zijn voor een goede menging.

Bij een andere toepassing van deze poreuze
polyolefinedeeltjes volgens de uitvinding kunnen de
deeltjes gebruikt worden om een langzame afgifte van
een werkzame stof te bewerkstelligen. Hiertoe wordt de
20 werkzame stof eerst geabsorbeerd door het poreuze
polyolefinedeeltje waarna de betreffende stof langzaam
weer afgestaan wordt. Als voorbeelden van werkzame
stoffen kunnen medicijnen, geurstoffen, insecticiden,
pheromonen en meststoffen genoemd worden.

25 Verder zijn de poreuze polyolefinedeeltjes
geschikt om (selectief) bepaalde stoffen te absorberen.
Voorbeelden hiervan zijn het absorberen van
stankcomponenten, gelekte en/of gemorste vloeistoffen
of het zuiveren van verontreinigde waterstromen,
30 waarbij het poreuze polyolefinedeeltje de
verontreinigingen absorbeert. Door toepassing van
polaire, poreuze polyolefine deeltjes, zoals EVA's,
zijn de deeltjes goed in staat om polaire stoffen te
absorberen.

35 De uitvinding zal verder worden toegelicht
aan de hand van de volgende voorbeelden zonder daartoe
te zijn beperkt.

In de voorbeelden wordt met de dichtheid, d , bedoeld de dichtheid zoals deze bepaald is met de ASTM-norm D792-66. De smeltindex, M.I., is bepaald volgens ASTM-norm D1238 conditie E.

- 5 De DSC-metingen zijn verricht op een Perkin-Elmer DSC-7. De temperatuur en energie ijkings zijn verricht op basis van het smelten van indium en lood. De temperatuurmeting tijdens afkoelen wordt gecontroleerd op basis van de vast-vast overgang van
- 10 4,4'-azoxy-anisole. Tijdens de meting is gebruik gemaakt van een opwarm- en afkoelsnelheid van $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De porositeit is bepaald m.b.v. Hg-porosimetrie op een Autopore II 9220 van de firma Micromeritics (U.S.A). De dispersiegraad is bepaald volgens DIN 66 165.
- 15 De deeltjesgrootte is visueel vastgesteld met behulp van een lineaal.
- Meetresultaten van de voorbeelden staan in tabel 1.

Voorbeeld I

- 20 In een Erlenmeyer kolf werd 60 gram LDPE (met een dichtheid van $918 \text{ kg}/\text{m}^3$ en een M.I. van 8 dg/min) opgelost in 190 gram heptaan bij ca. 95°C onder reflux. Aan deze oplossing werd 0,6 gram LLDPE (met een dichtheid van $936 \text{ kg}/\text{m}^3$ en een M.I. van 4,4 dg/min)
- 25 toegevoegd en opgelost. Vervolgens werd de verkregen oplossing gedoseerd aan een vat met 500 gram water van ca. 74°C met 0,4 gram niet-ionische oppervlakte-actieve stof, een C_{11} -oxo alcohol polyglycolether met 7
- 30 etheenoxide eenheden. Onder roeren met behulp van een schuine blad roerder ($200\text{-}300 \text{ W}/\text{m}^3$) en een continue stikstof-flow van 10 liter/uur, waarbij de temperatuur constant op 78°C werd gehouden, werd het water en de polyolefineoplossing gedurende 5 minuten gedispergeerd en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur met een
- 35 afkoelsnelheid van ca. $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Daarna werden de deeltjes water afgescheiden m.b.v. een zeef. Hierbij werden stevige, voornamelijk ronde natte

polyolefinedeeltjes met een deeltjesgrootte van ca. 3-4 mm verkregen. Deze deeltjes werden vervolgens gedroogd in een vacuumstoof bij kamertemperatuur en een druk van <math><100 \text{ mbar}</math> (<math><10^4 \text{ Pa}</math>). De dispersiegraad bedraagt 0.078.

5

Voorbeeld II

Bereiding van polyolefinedeeltjes als in Voorbeeld I, droging vond nu echter plaats in een fluid bed met een stikstofstroom en een temperatuur van het drooggas variërend van 5 tot 40°C. De producttemperatuur kwam tijdens het verdampen van de oplosmiddel niet boven de 20° uit.

15 Voorbeeld III

In een Erlenmeyer kolf werd 60 gram LDPE (met een dichtheid van 918 kg/m³ en een M.I. van 8 dg/min) opgelost in 190 gram heptaan bij ca. 95°C onder reflux. De oplossing werd vervolgens afgekoeld tot 80°C en vervolgens gedoseerd aan een vat met 500 g water van ca. 74°C, waaraan 0,4 g oppervlakte-actieve stof (een alkaansulfonaat met een gemiddelde ketenlengte van 14,5 C-atoom) was toegevoegd. Onder roeren met behulp van een schuine blad roerder (200-300 W/m³) en een continue stikstof-flow van 10 liter/uur, waarbij de temperatuur constant op 78°C werd gehouden, werd de polyetheenoplossing in het water gedurende 5 minuten gedispergeerd en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur met een afkoelsnelheid van ca. 1°C/min. Daarna werden de deeltjes afgescheiden m.b.v. een zeef. Hierbij werden stevige, voornamelijk ronde natte geldeeltjes met een deeltjesgrootte van ca. 3-4 mm verkregen. Deze deeltjes werden vervolgens gedroogd in een vacuumstoof bij kamertemperatuur en een druk van <math><100 \text{ mbar}</math> (<math><10^4 \text{ N/m}^2</math>).

35

Voorbeeld IV

Polyolefinedeeltjes werden bereid als beschreven in Voorbeeld I. Als niet-ionische oppervlakte-actieve stof werd 0,4 gram isotridecyl alcohol polyglycolether met 8 etheenoxide eenheden
5 gebruikt. De polyolefinedeeltjes hadden een deeltjesgrootte van ca. 2-3 mm. Het drogen werd uitgevoerd als in Voorbeeld I.

10 Voorbeeld V

Voorbeeld IV werd herhaald met 0,6 g niet-ionische oppervlakte-actieve stof. Er werden stevige, hoofdzakelijk ronde polyolefinedeeltjes verkregen. Uit vergelijking van Voorbeeld IV en V blijkt dat bij
15 verhoging van de concentratie niet-ionische oppervlakte-actieve stof de poreuze polyetheendeeltjes kleiner worden.

Voorbeeld VI

20 In een Erlenmeyer kolf werd 80 g LDPE (met een dichtheid van 918 kg/m³ en een M.I. van 8 dg/min) opgelost in 190 g heptaan bij ca. 95°C onder reflux. Aan de oplossing werd 0,8 g LLDPE (met een dichtheid van 936 kg/m³ en een M.I. van 4,4 dg/min) toegevoegd.
25 De oplossing werd aan een vat met 580 g water van 74°C gedoseerd waaraan 0,4 g C₁₁-oxo alcohol polyglycolether met 7 etheenoxide eenheden als niet-ionische oppervlakte-actieve stof was toegevoegd. Vervolgens werd geroerd en gekoeld als beschreven in Voorbeeld I.
30 De polyolefinedeeltjes werden met behulp van een zeef afgescheiden en hadden een deeltjesgrootte van 3-4 mm. Deze deeltjes werden gedroogd in een fluïd bed met een stikstofstroom van 40°C.

35 Voorbeeld VII

In een Erlenmeyer kolf werd 50 gram LDPE (met een dichtheid van 918 kg/m³ en een M.I. van 8 dg/min)

opgelost in 200 gram cyclohexaan bij ca. 80°C onder reflux. Aan de oplossing werd 0,6 gram LLDPE (met een dichtheid van 936 kg/m³ en een M.I. van 4,4 dg/min) toegevoegd. De oplossing werd gedoseerd aan een vat met
5 500 gram water van ca. 64°C waaraan 0,4 gram van een niet-ionische oppervlakte-actieve stof (een C₁₁-oxo alcohol polyglycolether met 7 etheenoxide eenheden) was toegevoegd. Onder roeren met behulp van een schuine
10 blad roerder (200-300 W/m³) en een continue stikstof-flow van 10 liter/uur, waarbij de temperatuur constant op 68°C werd gehouden, werd het mengsel gedurende 5 minuten gedispergeerd. Na afkoelen van het mengsel tot kamertemperatuur met een afkoelsnelheid van ca. 1°C/min werden m.b.v. een zeef stevige, hoofdzakelijk ronde
15 polyolefinedeeltjes met een deeltjesgrootte van ca. 2-3 mm van de waterfase afgescheiden. Deze deeltjes werden gedroogd in een vacuumstof bij kamertemperatuur en een druk van <100 mbar (<10⁴ N/m²).

20 Voorbeeld VIII

Voorbeeld I werd herhaald, het gebruikte LDPE had nu een dichtheid van 925 kg/m³ en een M.I. van 8 dg/min. De polyolefinedeeltjes hadden een deeltjesgrootte van ca. 3-4 mm. Na drogen als in
25 Voorbeeld I werden poreuze polyetheendeeltjes verkregen.

Voorbeeld IX

In een vat werd 85 g LDPE (met een dichtheid
30 van 918 kg/m³ en een M.I. van 8 dg/min) opgelost in 300 g heptaan bij 95°C onder reflux van heptaan. Aan de oplossing werd 0,85 gram LLDPE (met een dichtheid van 936 kg/m³ en een M.I. van 4,4 dg/min) toegevoegd. Vervolgens werd aan deze oplossing 750 g water van 74°C
35 gedoseerd, waarin 0,6 g niet-ionische oppervlakte-actieve stof, C₁₁-oxo alcohol polyglycolether met 7 etheenoxide-eenheden was opgelost. De rest van de

bereiding werd uitgevoerd als in Voorbeeld I. De polyolefinedeeltjes hadden een deeltjesgrootte van ca. 2-3 mm. Na drogen als in Voorbeeld I, werden poreuze polyetheendeeltjes verkregen.

5

Voorbeeld X

In een vat werd 11 kg LLDPE (met een dichtheid van 918 kg/m³ en een meltindex van 8 dg/min) en 0,1 kg LLDPE (met een dichtheid van 936 kg/m³ en meltindex van 4,4 dg/min) in 30 minuten opgelost in 35 kg heptaan bij ca. 95°C. De oplossing werd onder roeren, waarbij een vermogen van circa 800-1200 W/m³ toegevoerd werd, gedoseerd aan een vat met 125 liter water van ca. 80°C waaraan 0,125 kg van een niet-ionische oppervlakte actieve stof (C₁₁-oxo alcohol polyglycolether met een keten bestaande uit 7 etheenoxide groepen) was toegevoegd. De roerconfiguratie bestond uit MIG's roerders in combinatie met 4 baffles. Er vond een drukstijging plaats t.g.v. het bereiken van het azeotropisch kookpunt van het heptaan/water mengsel. Na het toevoegen van de organische fase werd het mengsel afgekoeld met een snelheid van ongeveer 1°C/min. Nadat het mengsel was afgekoeld tot 30°C werd het mengsel afgelaten op een zeef om de waterfase af te scheiden. Na scheiding resteerden voornamelijk ronde polyolefinedeeltjes met een diameter van 3 à 4 mm. Deze deeltjes werden vervolgens gedroogd in een continu getrild fluïdbed met stikstofcirculatie, waarbij het ingaande fluïdisatiegas een temperatuur had van 40-60°C. De bedtemperatuur varieerde van 5 tot 60°C.

Voorbeeld XI

De polyolefinedeeltjes verkregen volgens de werkwijze in Voorbeeld X werden nu gedroogd in een ladendroger, geïnertiseerd met stikstof, bij een druk van <100 mbar (<10⁴ N/m²) en een plaattemperatuur van

20°C. Na ongeveer 48 uur werd de plaattemperatuur verhoogd tot 50°C.

Voorbeeld XII

5 Voorbeeld X werd herhaald, er werd echter 37 kg cyclohexaan gebruikt. De polyolefinedeeltjes hadden een diameter van 3 à 4 mm. Deze deeltjes werden vervolgens gedroogd zoals beschreven in Voorbeeld XI.

10 Voorbeeld XIII

In een vat werden 190 g n-heptaan, 60 g LDPE met een dichtheid van 918 kg/m³ en een MI van 8 dg/min, en 0,6 g LLDPE met een dichtheid van 936 kg/m³ en een MI van 4,4 dg/min, en een zeepoplossing gebracht. De
15 zeepoplossing bestond uit 580 g demiwater en 0,40 g C₁₁-oxo-alcohol polyglycolether met 7 etheenoxide-eenheden. Het verkregen mengsel werd met stikstof geïnertiseerd en onder roeren met behulp van een schuine-bladroerder (200 W/m³) opgewarmd tot 95°C. Na het stilzetten van de
20 roerder werd gewacht tot volledige fasescheiding was opgetreden. Het tweefasensysteem werd vervolgens onder roeren afgekoeld to 25°C met 1°C/min. Na het afscheiden van de polyolefinedeeltjes met behulp van een zeef werden stevige, hoofdzakelijk ronde deeltjes met een
25 deeltjesgrootte van ca. 3-4 mm verkregen. Deze deeltjes werden gedroogd in een vacuumstoof bij kamertemperatuur en een druk <100 mbar (<10 N/m²).

Voorbeeld XIV

30 In een erlenmeyerkolf werd 17 g polypropeen met een dichtheid van 904 kg/m³ en een MI van 19 dg/min opgelost in 190 g p-xyleen bij 130 °C. Vervolgens werd de verkregen oplossing gedoseerd aan een vat met een zeepoplossing met een temperatuur van 90 °C. De
35 zeepoplossing bestond uit 780 g demiwater en 2,0 g vetalcohol-polyglycolether met 9 etheenoxide eenheden. Het verkregen mengsel werd met stikstof geïnertiseerd.

Onder roeren met behulp van een schuine bladroerder (200-300 W/m³) werd het water en de polyolefine oplossing gedurende 5 minuten gedispergeerd en daarna afgekoeld tot 25 °C met 1 °C/min. Daarna werden de
5 ontstane deeltjes van het water afgescheiden m.b.v. een zeef. Hierbij werden stevige, voornamelijk ronde natte polyolefinedeeltjes met een deeltjesgrootte van ca. 1-2 mm verkregen. Deze deeltjes werden vervolgens gedroogd in een fluid-bed met een stikstofstroom waarbij de
10 temperatuur van het drooggas werd gevarieerd van 5 tot 40 °C. De produkttemperatuur kwam tijdens het verdampen van het oplosmiddel niet boven de 20 °C uit. De porositeit bedroeg 77%.

Tabel 1
Resultaten van de Voorbeelden

	Vb.	ε (%)	E_{1a} (%)	t_a (sec)	dispersie graad	d_p (mm)
5	I	43	116	70	0,078	2-3
	II	45	116	50	n.b.	2-3
	III	30	n.b.	40	0,764	2-3
	IV	40	n.b.	n.b.	n.b.	1-2
10	V	37	107	n.b.	n.b.	<1
	VI	28	n.b.	30	n.b.	2-3
	VII	40	n.b.	30	n.b.	4-5
	VIII	40	112	50	n.b.	2-3
	IX	50	n.b.	n.b.	n.b.	2-3
15	X	43	102	50	n.b.	2-3
	XI	47	111	50	n.b.	2-3
	XII	50	n.b.	n.b.	n.b.	2-3
	XIII	45	n.b.	n.b.	n.b.	2-3
20	XIV	77	n.b.	n.b.	n.b.	1-2

n.b.: niet bepaald

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van poreuze polyolefinedeeltjes, welke werkwijze de volgende stappen omvat:
 - 1) oplossen van tenminste één kristalliseerbaar polyolefine in een oplosmiddel buiten aanwezigheid van een kiemvormer, waarbij een polyolefine-oplossing gevormd wordt,
 - 2) dispergeren van de verkregen polyolefine-oplossing in een non-solvent in aanwezigheid van een oppervlakte-actieve stof, bij een temperatuur die hoger is dan de kristallisatietemperatuur van het polyolefine in de polyolefine-oplossing, waarbij een meerfasensysteem gevormd wordt,
 - 3) afkoelen van het verkregen meerfasensysteem onder roeren met een snelheid tussen 0.05 en 10 °C/min tot een temperatuur die beneden de kristallisatietemperatuur van het polymeer in de polymeeroplossing ligt, zodat stevige polyolefinedeeltjes ontstaan,
 - 4) afscheiden van de polyolefinedeeltjes,
 - 5) drogen van de polyolefinedeeltjes.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oplossen en dispergeren van het polyolefine in het oplosmiddel en non-solvent in één stap geschiedt.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat vòòr het meerfasensysteem gekoeld wordt, een deel van het oplosmiddel uit het gevormde meerfasensysteem afgedampt wordt.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3 met het kenmerk, dat het polyolefine een polyetheen is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3 met het kenmerk, dat het polyolefine een copolymeer van etheen en een α -olefine is.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3 met het kenmerk, dat het polyolefine een polypropylene is.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, waarin het oplosmiddel een n-alkaan, i-alkaan,
5 cycloalkaan, alkeen, cycloalkeen, al dan nietgehydrogeneerde aromaat, polycyclische aromaat, gechloreerde koolwaterstof of een mengsel hiervan is.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk,
10 dat het oplosmiddel cyclohexaan, kookpuntsbenzine heptaan of octaan is.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de concentratie van het polyolefine in de polyolefine-oplossing tussen 10 en 30 gew%
15 bedraagt.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat bij het gebruik van een apolair polyolefine het non-solvent een polaire verbinding is.
- 20 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het non-solvent water, aceton, methanol, ethanol of een mengsel van deze verbindingen is.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat het meerfasensysteem gekoeld wordt
25 met een snelheid die ligt tussen 0,1 en 5°C/min.
13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat bij het drogen de partiaaldruk van het oplosmiddel in de dampfase minder dan 20% van de normaaldampspanning van het oplosmiddel bij de
30 droogtemperatuur bedraagt.
14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het drogen plaatsvindt door middel van een strippend gas.
15. Werkwijze volgens een der conclusies 1-14, met het kenmerk, dat een niet-ionische oppervlakteactieve
35 stof aanwezig is.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk,

dat de niet-ionische oppervlakteactieve stof een alkylnpolyglycolether of een geethoxyleerd vetamine is.

17. Poreuze polyolefinedeeltjes met het kenmerk, dat de poreuze polyolefinedeeltjes aan de volgende eigenschappen voldoen:

A) porositeit van 5-85%

B) effectieve belaadbaarheid E_{1A} van ten minste 95%, waarbij

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

C) absorptietijd van maximaal 10 minuten

D) de dispersiegraad van de deeltjesgrootteverdeling < 0.4

waarbij E_{1A} de effectieve belaadbaarheid is van het polyolefinedeeltje met een absorptiemiddel, m_A het geabsorbeerde gewicht van het absorptiemiddel, ρ_A de dichtheid van het absorptiemiddel, m_{PO} het gewicht van de poreuze polyolefinedeeltjes voor absorptie van het absorptiemiddel en ρ_{PO} de dichtheid van het polyolefine is.

18. Polyolefinedeeltjes volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de porositeit 35-85% bedraagt.

19. Polyolefinedeeltjes volgens een der conclusies 17-18, met het kenmerk, dat $E_{1A} > 99\%$.

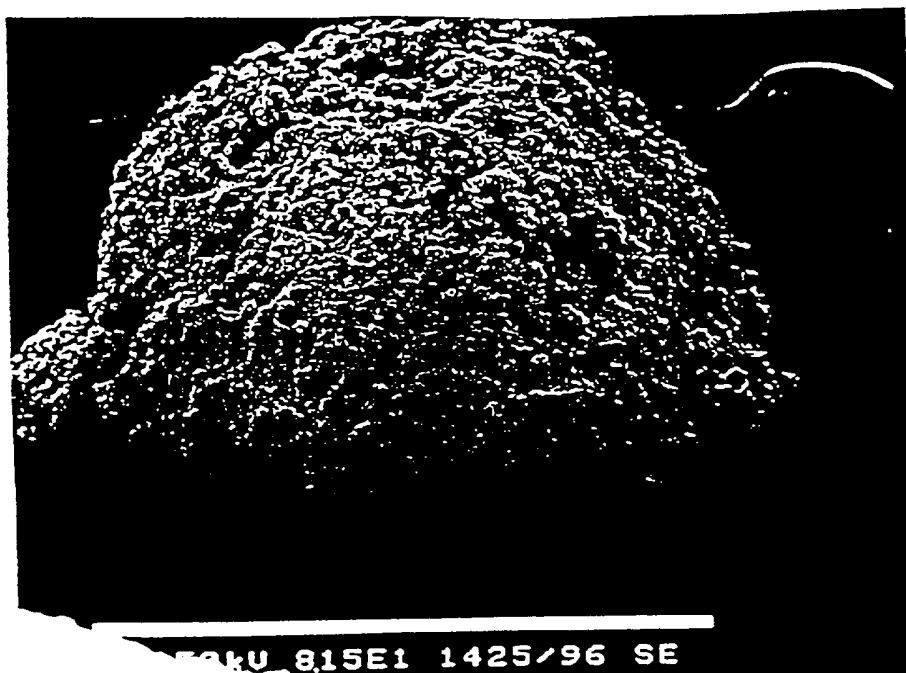
20. Polyolefinedeeltjes volgens een der conclusies 17-18, met het kenmerk, dat de dispersiegraad < 0.2 .

21. Polyolefinedeeltjes volgens een der conclusies 17-20, met het kenmerk, dat de deeltjes bereid zijn uit één polyolefine.

22. Polyolefinedeeltjes volgens conclusie 21, met het

kenmerk, dat het polyolefine een DSC-kristallisatiepiek heeft die ten minste 5°C breed is.

23. Polyolefinedeeltjes volgens conclusie 21 of 22, met het kenmerk, dat het polyolefine LDPE is.
24. Polyolefinedeeltjes volgens een der conclusies 17-20, met het kenmerk, dat de deeltjes bereid zijn uit een mengsel van polyolefinen, waarbij één polyolefine uit het mengsel een kristallisatietemperatuur heeft die hoger ligt dan de kristallisatietemperatuur van het/de andere polyolefine(n).
25. Polyolefinedeeltjes volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat de hoogste kristallisatie-piek-temperatuur ten minste 5°C hoger is dan de kristallisatie-piek-temperatuur van het/de andere polyolefine(n).
26. Werkwijze voor het bereiden van poreuze polyolefinedeeltjes en toepassing van de poreuze polyolefinedeeltjes zoals beschreven en toegelicht in de voorbeelden.
- 297 Toepassing van poreuze polyolefinedeeltjes volgens een der conclusies 17-25 of verkregen volgens de werkwijze volgens een der conclusies 1-16, als concentraat, als absorbens of als drager voor additieven die langzaam en/of gecontroleerd afgegeven moeten worden.



Figuur 1 SEM-opname van een poreus polyolefine deeltje bij een vergroting van 80x



Figuur 2 SEM-opname van een poreus polyolefine deeltje bij een vergroting van 500x

10 07 333



Figuur 3 SEM-opname van een poreus polyolefine deeltje bij een vergroting van 1000x



Figuur 4 SEM-opname van een poreus polyolefine deeltje bij een vergroting van 2000x