

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년09월01일  
B29B 9/12 (2006.01) (11) 등록번호 10-0618483  
(24) 등록일자 2006년08월24일

(21) 출원번호	10-2001-7007225	(65) 공개번호	10-2001-0093151
(22) 출원일자	2001년06월09일	(43) 공개일자	2001년10월27일
번역문 제출일자	2001년06월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1999/004184	(87) 국제공개번호	WO 2000/35646
국제출원일자	1999년12월10일	국제공개일자	2000년06월22일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장      9827432.7      1998년12월11일      영국(GB)

(73) 특허권자      보레알리스 테크놀로지 오와이.  
    핀란드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330

(72) 발명자      누드센,카린  
    노르웨이엔-3960스타텔레보레알리스에이에스  
  
    파트네스,앤,마리  
    노르웨이엔-3960스타텔레보레알리스에이에스  
  
    듀,마그네  
    노르웨이엔-3960스타텔레보레알리스에이에스

홀, 올라브  
노르웨이엔-3960스타텔레보레알리스에이에스

(74) 대리인                      주성민  
   김영

심사관 : 서상용

## (54) 펠릿화 폴리올레핀의 제조 방법

### 요약

본 발명은 폴리올레핀과 임의로 1종 이상의 첨가제의 혼합물을 제조하고; 용융물 형태의 상기 혼합물을 다이 내의 오르피스들을 통해 압출시키고; 상기 오르피스들을 통해 압출된 혼합물을 펠릿화하여 입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)-D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하인 마이크로펠릿을 형성하고; 상기 마이크로펠릿을 잔류 수분 함량이 1 중량% 이하가 되도록 건조시키고; 원한다면 상기 마이크로펠릿을 포장하는(packaging) 것을 포함하는, 회전 성형 마이크로펠릿 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

### 대표도

도 1

### 색인어

펠릿화 폴리올레핀, 핀홀 밀도, 회전 성형, 마이크로펠릿

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 회전 성형용의 펠릿화 폴리올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

회전 성형은 미립자형 중합체인 성형 분말을 오븐에 놓인 몰드(mould)에 채우고 회전시켜, 중합체가 용융되면서 몰드 내면을 코팅하도록 하는 성형 공정이다. 성형품에 흠이 없도록 하기 위해서, 성형 분말은 입도가 비교적 작아야 하고, 바람직하게는 입도 및 조성이 균일하여야 한다. 일반적으로 입도는 약 300  $\mu\text{m}$ 이다. 통상적인 경우에서와 같이 성형 분말이 착색제 또는 기타 첨가제, 예를 들어 안정화제를 함유해야 하는 경우, 성형 분말은 통상적으로 안정화된 반응기 등급 분말, 즉 일반적으로 3 내지 6 mm 크기의 펠릿으로부터 압출된 중합체 펠릿을 회전 성형에 정확한 입도로 연마함으로써 제조되는데, 보통 착색제 또는 기타 첨가제를 중합체 펠릿과 함께 첨가하거나 또는 연마된 성형 분말 내로 혼합시킨다. 비용이 많이 드는 것 외에도, 연마 공정은 소음과 먼지가 심하고, 일반적으로 연마 작업은 작업자에게 불리한 환경을 제공한다.

압출기를 사용하여 중합체와 첨가제를 혼합하고, 중합체 및 첨가제를 함유하는 펠릿을 압출하는 것이 가능하다. 하지만, 생성된 성형품의 표면이 작은 홀, "핀홀(pin holes)"로 덮이기 때문에 상기 펠릿은 회전 성형에 허용되는 것으로 밝혀지지 않았다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명에서는 펠릿의 수분 함량을 0.1 중량% ( $10^3$  ppm) 미만 또는 더욱 이롭게는 200 ppm 미만으로 감소시키는 경우, 압출된 마이크로펠릿을 회전 성형에서 사용할 수 있다는 것을 발견하기에 이르렀다. 이러한 방식으로, 회전 성형용 성형

분말의 제조를 위한 통상의 방법의 비용이 많이 들고 작업자에게 불리한 연마 단계를 피할 수 있다. 또한 마이크로펠릿은 연마된 분말보다 취급이 더 쉽고, 통상의 운반 시스템을 사용하여 이동시키기도 더 쉽다 (예를 들면, 건조 유동 능력 때문). 더군다나, 벌크 밀도가 보다 크기 때문에, 마이크로펠릿은 저장과 운반 부피, 및 그 자체의 회전 성형 공정 모두에 있어서 이점이 있다.

따라서 한 측면에서 본 발명은 입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm, 바람직하게는 0.2 내지 0.9 mm, 특히 0.3 내지 0.8 mm 이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)$ - $D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하, 바람직하게는 0.8 이하, 예를 들어 0.45 내지 0.70이며 수분 함량이 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 200 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 150 ppm 미만, 특히 100 ppm 미만, 예를 들어, 10 내지 200 ppm, 특히 30 내지 140 ppm인 펠릿화 올레핀 중합체를 포함하는 회전 성형 조성물을 제공한다.

이러한 매우 건조한 마이크로펠릿은 혼합, 펠릿화 및 건조 절차에 의해 제조할 수 있으며, 이것은 본 발명의 또다른 면을 형성한다.

이러한 측면에서 본 발명은,

폴리올레핀과 임의로, 하지만 바람직하게 1종 이상의 첨가제, 예를 들면 착색제, 안정화제 (예를 들어, 열 안정화제 및 복사 안정화제), 산화방지제, UV 흡수제, 대전방지제, 윤활제 및 충전제 (예를 들어, 유기 충전제)로부터 선택된 1종 이상의 첨가제와의 혼합물을 제조하고;

용융물 형태의 상기 혼합물을 다이 내의 오리피스들을 통해 압출시키고;

상기 오리피스들을 통해 압출된 혼합물을 펠릿화하여 입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm, 바람직하게는 0.2 내지 0.9 mm 등이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)$ - $D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하, 바람직하게는 0.8 이하인 마이크로펠릿을 형성하고;

상기 마이크로펠릿을 잔류 수분 함량이 0.1 중량% 이하, 바람직하게는 200 ppm 미만 등이 되도록 건조시키고;

원한다면, 상기 마이크로펠릿을 예를 들어, 후속적으로 수축 랩(shrink wrap) 코팅으로 코팅시킬 수 있는 방수 컨테이너 또는 마이크로천공 컨테이너 내에 포장하는(packaging) 것을 포함하는, 회전 성형 마이크로펠릿 조성물의 제조 방법을 제공한다.

펠릿화 공정에 의해, 펠릿화시키는 혼합물 중의 임의의 첨가제 (예를 들면, 안정화제 (예, 열 안정화제 또는 UV 안정화제, 특히 HALS (저해된(hindered) 아민 광 안정화제)와 같은 복사 안정화제), 착색제, 대전방지제, 산화방지제 (예, 페놀계 및 아인산계 산화방지제), 윤활제 등)는 생성된 회전 성형 펠릿 중에 매우 균일하게 분포된다. 이로 인해 펠릿 내에서 및 펠릿들 사이에서 고도의 균질성을 갖게 된다. 이는 회전 성형에 있어서 매우 중요한데, 이는 회전 성형 공정 자체가 압출 단계를 포함하지 않아서 그 자체로 첨가제 분포를 균일하게 할 수 없기 때문이다.

산화방지제, 윤활제 및 UV-안정화제와 같은 첨가제는 전형적으로 전체 중합체 중량에 대해 약 100 내지 5000 ppm, 예를 들어 500 내지 2500 ppm의 양으로 사용될 것이다.

건조 절차를 배치식으로 작동시킬 수 있지만, 본 발명의 방법은 연속적으로 작동하는 펠릿화기로부터의 마이크로펠릿의 배치에 대해 작동시킴으로써 연속적으로 유리하게 작동시킬 수 있다. 이러한 방식에서, 본 방법의 작동성 (본 방법이 작동 중인 시간의 백분율)은 95 % 이상일 수 있다. 임의의 상업적인 전체 규모의 중합체 성형 조성물 제조 방법에서는 95 % 이상의 작동성이 요구된다.

또다른 측면에서 본 발명은 회전 성형에 있어서의 본 발명의 마이크로펠릿 조성물 또는 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로펠릿 조성물의 용도를 제공한다. 별도 측면에서, 본 발명은 미립자형 중합체 조성물을 변형시켜 성형품을 제조하는 회전 성형 공정으로서, 상기 조성물으로서 본 발명의 마이크로펠릿 조성물 또는 본 발명의 방법에 의해 제조된 마이크로펠릿 조성물을 사용하는 회전 성형 공정을 또한 제공한다.

회전 성형은 잘 확립된 기술이며 (예를 들어 스웨덴 특허 공개 제9203167호 참조), 본 발명의 마이크로펠릿은 통상의 회전 성형 장치에서 사용할 수 있다.

일반적으로 본 발명의 방법에 있어서 초기 공급원료는 펠릿형 또는 비펠릿형의 임의로 반응기 등급의 중합체 또는 용융된 중합체인 건조 폴리올레핀 (예를 들면,  $C_{2-10}$  1-올레핀의 동중중합체 또는 공중합체, 더 특히 에틸렌 또는 프로필렌, 특히 에틸렌의 동중중합체 또는 공중합체)일 것이다. 폴리올레핀은 전형적으로 지글러-나타(Ziegler-Natta), 또는 크롬 기재 또는 메탈로센 또는 기타 단일 자리 촉매에 의해 촉매되는 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 폴리올레핀은 분자량 분포가 좁거나 넓을 수 있지만; 예를 들어 4 미만의 좁은 분자량 분포가 바람직하다. 폴리올레핀은 편리하게는  $MFR_{2.16}$ 이 2 내지 10, 특히 3 내지 6의 범위이다. 밀도 950 내지 920  $kg/m^3$ 의 PE가 특히 바람직하다.

전형적으로 초기 공급원료는 주변 온도 내지 30  $^{\circ}C$ 로 존재할 것이다.

임의의 착색제를 마스터 배치 형태로, 즉, 중합체, 일반적으로 초기 공급원료에서와 동일하거나 또는 유사한 중합체와 미리 혼합된 마스터 배치 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이런 점에서 LDPE가 사용하기 편리하다. 착색제는 성형 폴리올레핀 제품에서 편리하게 사용되는 것과 같은 무기 또는 유기 재료일 수 있다. 카본 블랙이 특히 바람직하다.

초기 공급원료, 착색제 및 임의의 기타 바람직한 첨가제, 예를 들어 복사 안정화제, 산화방지제, 대전방지제 등은 성분들을 목적하는 비로 균질하게 혼합시키도록 제어 시스템에 의해 압출기, 혼합기 또는 용융 펌프에 공급할 수 있다. 일반적으로 초기 공급원료는 생성된 혼합물의 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상을 구성할 것이며, 이 혼합물은 85 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 폴리올레핀일 것이다. 따라서, 예를 들어 미립자형 HDPE 99 내지 80 중량%, 및 LDPE 중 40 중량%의 카본 블랙을 함유하는 카본 블랙 마스터 배치 1 내지 20 중량%를 2개의 중량 감소식 공급장치를 사용하여 압출기에 공급할 수 있다.

혼합의 필요성과 중합체가 이미 용융되었는지 여부에 따라, 성분들을 혼합하고 다이의 오르피스들을 통해 적절한 흐름에 필요한 압력을 형성하기 위해 혼합기, 압출기 또는 용융 펌프를 사용할 수 있다. 일반적으로 혼합은 제어된 흐름 조건 (예를 들어, 필요하다면 적당한 제어 밸브 및 펌프를 사용하여) 하에서 1개 이상의 저장 탱크로부터 첨가제를 공급하는 것을 포함할 것이다. 첨가제 및 중합체를 혼합기 및(또는) 균질화기에 공급하여, 압출기를 위한 균질한 공급 스트림을 형성시킨다. 원하는 경우, 첨가제는 중합체의 일부와 함께 혼합하여 첨가제 마스터 배치를 형성시킬 수 있고, 이를 나머지 중합체와 함께 압출기에 공급할 수 있다. 이는 위성(satellite) 압출기를 통해 마스터 배치를 중합체에 공급하는 것을 포함할 수 있다. 전체 혼합물에 대한 압출 다이에서의 압력은 예를 들어 550 bar 이하일 수 있지만, 일반적으로는 100 내지 300 bar일 것이다. 다이 플레이트에 도달할 때 혼합물의 온도는 사용된 특정 중합체에 따를 수 있지만 중합체가 다이를 통해 통과할 수 있을 정도로 충분히 높아야 하며 중합체 분해를 감소시키거나 피하기 위해서 가능한 한 낮게 유지해야 한다.

다이 플레이트는 용융된 중합체의 압출에 필요한 압력을 견딜 수 있는 형태이어야 하고, 오르피스들은 목적하는 크기의 마이크로펠릿을 형성시키는 지름을 가져야 한다. 일반적으로 오르피스의 지름은 0.05 내지 1.0 mm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 mm, 매우 바람직하게는 0.2 내지 0.4 mm일 것이다. 공업적인 대규모 작동에서는 편리하게는 다이 플레이트는 이러한 오르피스들을 다수, 예를 들어 1000 내지 50000개 포함하고, 1시간당 0.25 톤 이상, 더욱 바람직하게는 1시간당 1 톤 이상을 압출시킬 수 있을 것이다.

펠릿화기는 편리하게는 용융물을 냉각시켜 빨리 응고시키는 물의 존재하에 다이 플레이트의 하류면을 가로질러 절단기(cutter)를 회전시킴으로써 작동하는 수중 펠릿화기일 수 있다. 펠릿화기의 작동 속도는 다이 플레이트의 크기와 오르피스의 수에 따라, 목적하는 펠릿의 크기와 모양을 얻도록 선택된다. 본 발명의 방법에 따라 마이크로펠릿을 제조하는 데에는 더 큰 펠릿의 제조에 필요한 것보다 다량의 펠릿화기 물의 사용을 필요로 할 수 있으며, 따라서 펠릿화기를 빠져나가는 조성물은 일반적으로 매우 높은 수분 함량, 예를 들어 95 내지 99 중량%, 더욱 일반적으로는 97 내지 98 중량%를 갖을 것이다.

이러한 수성 조성물은 예를 들어 예비농축기(pre-thickener), 즉, 그의 상단부에서 조성물이 집선을 따라 도입되고 물이 마이크로펠릿이 통과하지 못할 만큼 작은 구멍 (예를 들어, 0.15 x 2 mm)을 통해 배출되는 원뿔형 체를 통해 통과시킴으로써 체질하여 덩어리를 제거한 다음 거친 탈수 조작을 거치도록 하는 것이 바람직하다. 마이크로펠릿은 체의 바닥의 도관을 통해 제거한다. 바람직하게는 이는 수분 함량을 50 내지 80 중량%로 감소시킨다. 제거된 물은 펠릿화기로 재순환시킬 수 있다.

이어서 여전히 수성인 마이크로펠릿 조성물은 2번째 탈수 조작을 거쳐 수분 함량을 예를 들어 1 내지 10 중량%로 감소시킬 수 있다. 이는 전형적으로 원심분리기, 예를 들어 추진식(pusher) 원심분리기를 사용하여 달성할 수 있다. 다시 제거된

물은 펠릿화기로 재순환시킬 수 있다. 원심분리기 회전 속도와 체류 시간은 목적하는 탈수 정도를 얻을 수 있도록 선택할 수 있고 마이크로펠릿의 크기, 원심분리기의 크기 및 원심분리기의 하중에 따라 달라질 것이다. 전형적으로 300 내지 800 g의 g력이 요구되고, 체류 시간은 분 단위, 예를 들어 4분 미만이다.

이러한 방식으로, 가열식으로 작동하는 건조기를 사용하지 않으면서 수분 함량을 크게 감소시킬 수 있다.

생성되는 부분적으로 건조된 조성물의 수분 함량을 회전 성형에 요구되는 수준으로 감소시키는 것은 이후에 1회 이상의 추가의 건조 단계, 예를 들어 가열 기체 (예를 들어, 공기)를 마이크로펠릿의 유동상(fluidized bed)을 통해 통과시키는 유동상 건조기를 사용하거나, 또는 플래시 건조기를 사용함으로써 달성할 수 있다.

약 95 °C의 공기도입구 온도와 약 75 °C의 배출구 온도를 갖는 유동상 건조기를 사용하면, 요구되는 체류 시간은 또한 일반적으로 분 단위, 예를 들어 7 내지 13분이 될 것이다.

펠릿의 수분 함량은 칼 피셔(Karl Fischer) 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 시료 1 g을 오븐에서 180 °C까지 가열하고; 증발된 물을 KF-용액으로 모으고; 물을 적정하여 ppm 단위로 계산한다.

마이크로펠릿을 원하는 수준으로 건조시킨 후, 바람직하게는 이를 체질하여 굵은 것과 필요하다면 미세한 분획을 제거할 것이다.

그다음 건조시키고 체질한 마이크로펠릿은 예를 들어 일반적인 공기 운반 시스템에 의해 운반하여 포장하고 보관할 수 있다. 최종 건조 단계가 끝난 후, 예를 들어 운반, 보관 및 포장하는 동안, 마이크로펠릿은 바람직하게는 건조 조건 하에서 유지시켜 수분 함량이 원치않는 수준으로 증가하는 것을 방지한다. 또한, 이 단계에서 사용된 파이프는 마이크로펠릿의 정전기 대전과 이로 인해 발생할 수 있는 문제점, 예를 들어 동일한 장치상의 연속적인 생성물 흐름들 사이의 교차오염을 피할 수 있도록 선택되고 배치되어야 한다.

또다른 측면에서 본 발명은:

- (i) 폴리올레핀과 1종 이상의 첨가제의 혼합물을 제공하기 위해 배치된 혼합기;
- (ii) 상기 혼합물을 압출하고 펠릿화하기 위해 배치된 압출기 및 펠릿화기;
- (iii) 상기 혼합물을 탈수시키기 위해 배치된 원심분리기;
- (iv) 상기 탈수 혼합물을 예를 들어 수분 함량이 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 특히 200 ppm 이하가 되도록 건조시키기 위해 배치된 유동상 건조기를 포함하는, 회전 성형 폴리올레핀 펠릿의 제조 장치를 제공한다.

이 장치에서, 압출기와 펠릿화기는 바람직하게는 입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)-D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하인 펠릿을 생성시키기 위해 배치되어 있다. 또한, 과량의 물은 펠릿화된 혼합물로부터 원심분리 전에 예를 들어, 상기한 바와 같이 예비농축기에서 배출시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 마이크로펠릿은 매우 건조하기 때문에, 이를 사용하여 불량한 기계적 특성과 바람직하지 못한 외관을 주는 표면 피팅(pitting)과 불규칙성이 없이 회전 성형품을 만들 수 있다.

이러한 회전 성형 펠릿을 사용하여 제조된 회전 성형품을 비교해보면 눈에 보이는 "핀홀" (광학 현미경을 사용하여 제품 표면 상에 보이는 지름 100  $\mu\text{m}$  이상의 홀)의 수가 펠릿의 수분 함량이 감소함에 따라 줄어들어, 약 150 중량ppm 미만의 수분 함량에서는 광학 현미경에 의해 더 이상 관찰되지 않았다. 270 내지 160 ppm에서, 광학 현미경에 의해 보이는 핀홀의 수는 약 34배 감소하였다. 80 ppm에서는 195 mm x 195 mm 시험 표면 상에 어떠한 핀홀도 보이지 않았다. 핀홀 표면 밀도는 예를 들어 광학 현미경을 사용하여 회전 성형된 제품의 면적 (예를 들어, 10  $\text{cm}^2$  내지 50  $\text{cm}^2$ ) 상에 지름 100  $\mu\text{m}$  이상의 핀홀의 수를 계수함으로써 쉽게 측정할 수 있다. 따라서 또다른 측면에서 본 발명은 그의 표면 상의 핀홀 밀도가 10/ $\text{cm}^2$  미만, 바람직하게는 5/ $\text{cm}^2$  미만, 더욱 바람직하게는 1/ $\text{cm}^2$  미만인 회전 성형된 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀) 물품을 제공한다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 펠릿은 연마 형태의 동등한 중합체에 비해 건조 유동과 벌크 밀도가 향상된다. 따라서, 예를 들어 한 중합체에 있어서, 연마 중합체에 대해 건조 유동 및 벌크 밀도 값이 22 s/100 g 및 360 kg/ $\text{m}^3$ 인 것에 비해, 본 발명에 따른 펠릿은 건조 유동과 벌크 밀도 값 (ASTM-D 1895-89에 따라)이 14 s/100 g 및 476 kg/ $\text{m}^3$ 이다.

본 발명의 실시태양은 하기 비제한적인 실시예와 첨부하는 도면을 참조하여 설명할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법의 한 실시태양의 공정 단계를 도시하는 흐름도이고;

도 2 내지 도 4는 본 발명의 조성물의 예에 대한 입도 분포 곡선이고;

도 5 및 도 6은 2개의 회전 성형품 표면의 광학 현미경 화상이다.

도 1에서, 중합체는 저장 사일로(silos)로부터 압출기 공급 탱크(1)로 공급되고, 카본 블랙 마스터 배치는 저장 탱크(2)로부터 압출기 공급 탱크(3)로 공급된다. 공급 탱크(1)로부터 중합체는 표준 중량 감소식 공급장치(6)를 경유해 압출기(5)로 공급된다. 마스터 배치는 탱크(3)으로부터 중량 감소식 공급장치(4)로 공급된 다음 압출기(5)로 공급된다. 원하는 경우, 기타 첨가제들을 임의로 예를 들어 마스터 배치 형태로 카본 블랙 마스터 배치와 함께 또는 독립적인 수평 공급장치 (도시하지 않음)로부터 배합할 수 있다. 압출기(5)는 베르너 & 플라이데러 (Werner & Pfleiderer) (예를 들어, ZSK70MC), 베르스토르프(Berstorff) 또는 코브 스틸(Kobe Steel) (예를 들어, Hyperktx 59 xht)에서 입수가 가능한 표준 압출기일 수 있다. 압출기(5)에서, 중합체와 마스터 배치는 혼합되어 용융물 형태가 되어, 기어 펌프(7)를 경유하여 다이 플레이트를 통과해, 물 탱크(9)로부터 펠릿화기 물이 공급된 펠릿화기(8)로 통과한다. 적합한 다이 플레이트는 BKG 또는 갈라(Gala)에서 입수할 수 있다.

펠릿화기(8)에 의해 제조된 생성물을 함유하는 수성 마이크로펠릿은 덩어리 캐처(lump catcher; 15)를 통해 상기한 바와 같이 예비농축기(10)로 통과한다. 적합한 예비농축기는 크라우스-마파이(Krauss-Mafei) (예를 들어, EC800)에서 입수 가능하다. 분리된 물은 탱크(9)로 되돌아가고, 농축된 수성 마이크로펠릿 조성물은 추진식 원심분리기(11)로 통과한다. 적합한 원심분리기는 크라우스-마파이 (예를 들어, SZ32)로부터 입수 가능하다. 원심분리에 의해 제거된 물은 탱크(9)로 되돌아가고, 원심분리된 마이크로펠릿은 유동상 건조기(12)로 통과한다. 적합한 유동상 건조기는 불러(Buhler) (예를 들어, OTWG160) 또는 니로 에이/에스(Niro A/S) (예를 들어, 비브로플루이다이저(VibroFluidizer))에서 입수 가능하다. 건조기(12)로부터 건조된 마이크로펠릿은 스크린(13)에 의해 걸러져 공기 컨베이어(14)에 의해 운반되어 저장 및(또는) 포장된다.

## 실시예

### 실시예 1

94 중량부의 HDPE (보레알리스(Borealis)의 보레센(Borecene) ME8168 ( $MFR_2=6$ , 밀도=934 g/l, 산화방지제, UV-안정화제 및 윤활제를 약 1000 중량부의 1 수준으로 함유함))와 6 중량부의 카본 블랙 마스터 배치(LDPE 60 중량%와 카본 블랙 40 중량% 함유)의 혼합물을 약 250 °C에서 용융물로서 압출하고 0.4 mm 오리피스들을 갖고 약 290 °C로 가열된 다이 플레이트를 통해 펠릿화하였다. 생성된 펠릿 시료를 잔류 수분 함량이 60 내지 200 ppm이 되도록 건조시켰다.

도 2에 나타난 입도 분포는 맬버른 인스트루먼트(Malvern Instruments) 입도 분석기를 사용하여 측정하였다. 입도 분포는:  $D(v, 0.9)$  797  $\mu m$ ,  $D(v, 0.1)$  462  $\mu m$  및  $D(v, 0.5)$  642  $\mu m$ , 즉,  $(D(v, 0.9)-D(v, 0.1))/D(v, 0.5)=0.52$ 이었다.

추가로 2개의 마이크로펠릿 시료를 유사하게, 첫번째 경우에는 0.3 mm의 구멍들을 갖는 다이 플레이트를 사용하고 두번째 경우에는 보레센 ME8168 대신에 보레센 ME 8166 ( $MFR_2=3$ , 밀도=940 g/l)을 사용하고 0.3 mm 구멍들을 갖는 다이 플레이트를 사용하여 제조하였다. 각각 도 3 및 도 4에 나타난 입도 분포는:  $D(v, 0.9)$  701  $\mu m$ ,  $D(v, 0.1)$  410  $\mu m$  및  $D(v, 0.5)$  510  $\mu m$ , (즉,  $(D(v, 0.9)-D(v, 0.1))/D(v, 0.5)=0.57$ )이고,  $D(v, 0.9)$  740  $\mu m$ ,  $D(v, 0.1)$  410  $\mu m$  및  $D(v, 0.5)$  523  $\mu m$  (즉,  $(D(v, 0.9)-D(v, 0.1))/D(v, 0.5)=0.63$ )이었다.

### 실시예 2

#### 핀홀 밀도

실시에 1과 유사하게 제조된 마이크로펠릿을 재수화시켜 수분 함량을 80 내지 7000 중량ppm으로 하였다. 수분 함량은 칼 피셔 방법 (수분 함량이 낮은 경우) 및 중량측정법 (수분 함량이 높은 경우)에 의해 측정하였다.

오븐 온도 270 ℃에서 로토스피드(Rotospeed) E-60 회전 성형 장치를 사용하고 상이한 시료들을 사용하여 입방체 상자를 제조하였다. 각 경우에 상자의 동일한 면을 자르고 세척하였다. 8개의 14 mm x 18 mm 창을 갖는 마스크를, 자르고 세척한 면 위에 놓고, 고리형 조명을 갖는 와일드 포토 마크로스코프 M420을 사용하여 각 창 의 디지털 사진을 찍어 컴퓨터로 전송하였다. 화상을 처리하여 지름이 100  $\mu$ m 보다 큰 표면 핀홀의 수를 측정하였다. 도 5와 도 6은 수분 함량이 270 중량 ppm 및 160 중량ppm인 마이크로펠릿을 사용하여 제조한 각 표면의 화상을 보여준다. 보여지는 바와 같이, 160 중량ppm의 수분 함량에서는 실질적으로 어떠한 핀홀도 검출할 수 없었다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)-D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하이며, 수분 함량이 0.1 중량% 미만인 펠릿화 올레핀 중합체를 포함하는 회전 성형 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기  $[D(v, 0.9)-D(v, 0.1)]/D(v, 0.5)$  비가 0.8 이하인 조성물.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수분 함량이 200 중량ppm 미만인 조성물.

### 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수분 함량이 150 중량ppm 미만인 조성물.

### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수분 함량이 100 중량ppm 미만인 조성물.

### 청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 착색제, 안정화제, 산화방지제, UV 흡수제, 대전방지제, 윤활제 및 충전제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 조성물.

### 청구항 7.

삭제

### 청구항 8.

삭제

## 청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 올레핀이 에틸렌 또는 프로필렌의 동중중합체 또는 공중합체인 조성물.

## 청구항 10.

용융물 형태의 폴리올레핀을 다이의 오르피스들을 통해 압출시키고;

상기 오르피스들을 통해 압출된 폴리올레핀을 펠릿화하여 입도 분포  $D(v, 0.5)$ 가 0.1 내지 1 mm이고  $D(v, 0.5)$ 에 대한  $D(v, 0.9)-D(v, 0.1)$ 의 비가 1 이하인 마이크로펠릿을 형성하고;

상기 마이크로펠릿을 잔류 수분 함량이 0.1 중량% 이하가 되도록 건조시키는 것을 포함하는, 회전 성형 마이크로펠릿 조성물의 제조 방법.

## 청구항 11.

제10항에 있어서, 형성된 마이크로펠릿의  $[D(v, 0.9)-D(v, 0.1)]/D(v, 0.5)$ 의 비가 0.8 이하인 방법.

## 청구항 12.

삭제

## 청구항 13.

제10항 또는 제11항에 있어서, 형성된 마이크로펠릿의 잔류 수분 함량이 150 중량ppm 이하인 방법.

## 청구항 14.

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 압출 이전에 착색제, 안정화제, 산화방지제, UV 흡수제, 대전방지제, 윤활제 및 충전제로부터 선택된 첨가제와 혼합되는 것인 방법.

## 청구항 15.

삭제

## 청구항 16.

미립자 중합체 조성물을 변형시켜 성형품을 제조하는 회전 성형 방법에 있어서, 상기 조성물로서 제1항 또는 제2항에 따른 마이크로펠릿 조성물 또는 제10항 또는 제11항에 따른 방법에 의해 제조된 마이크로펠릿 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 회전 성형 방법.

## 청구항 17.

삭제

## 청구항 18.

삭제

## 청구항 19.



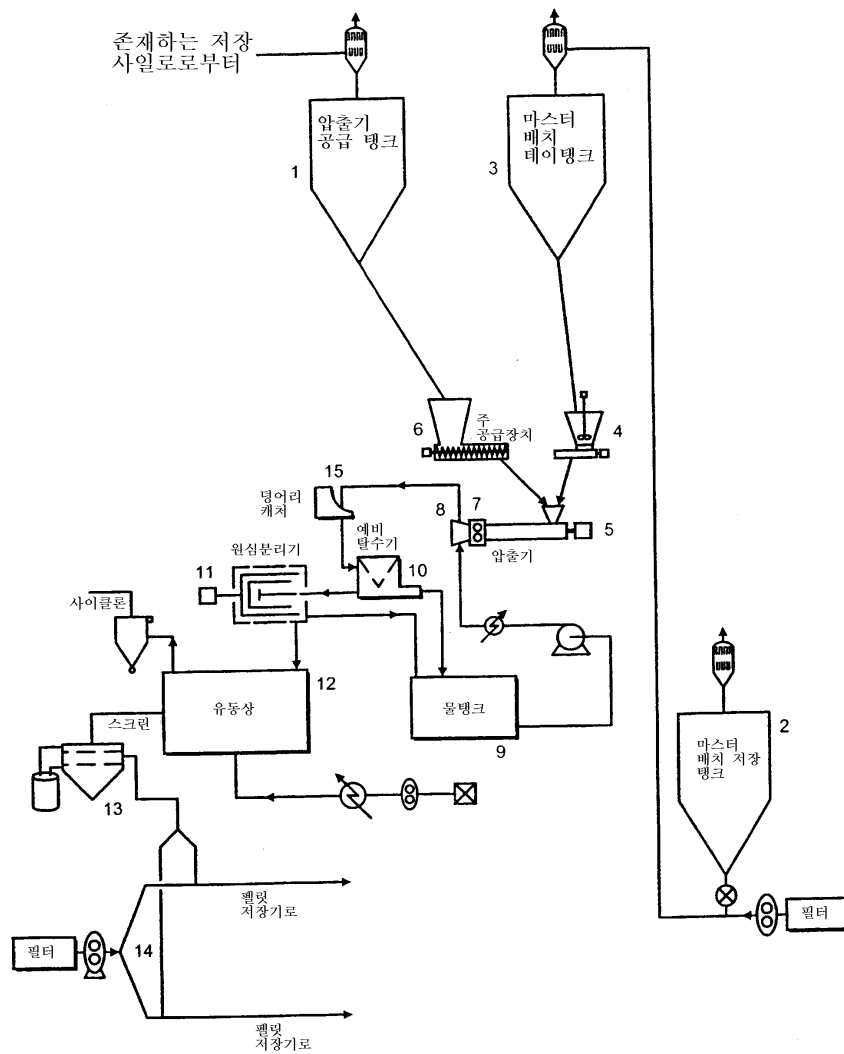
삭제

청구항 20.

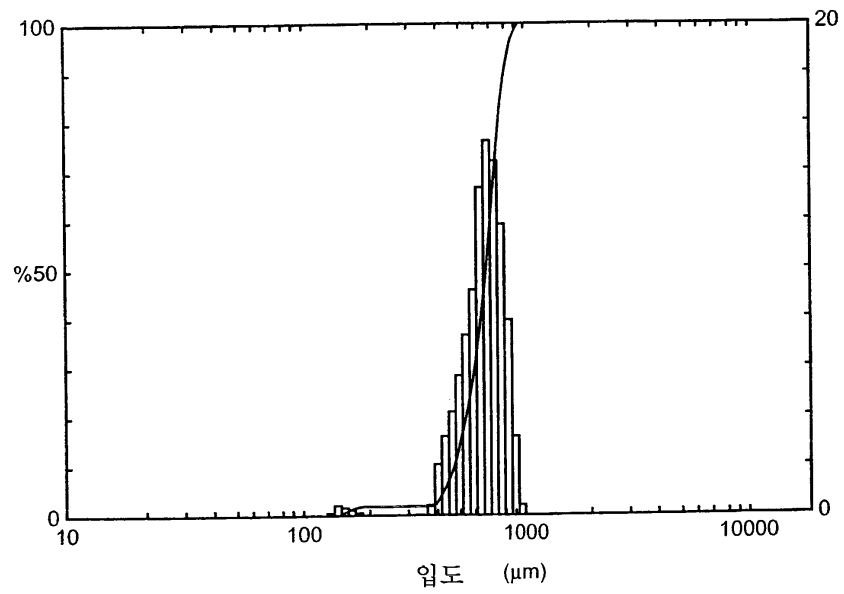
삭제

도면

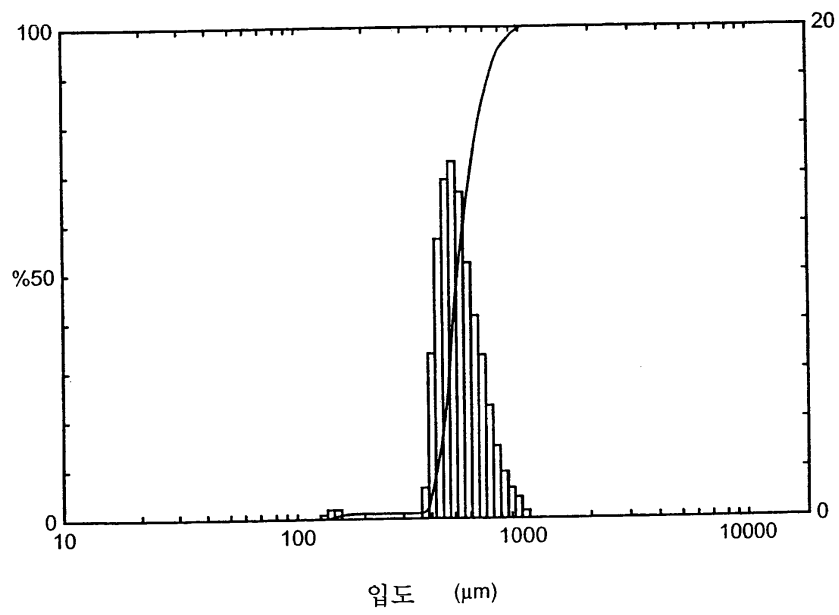
도면1



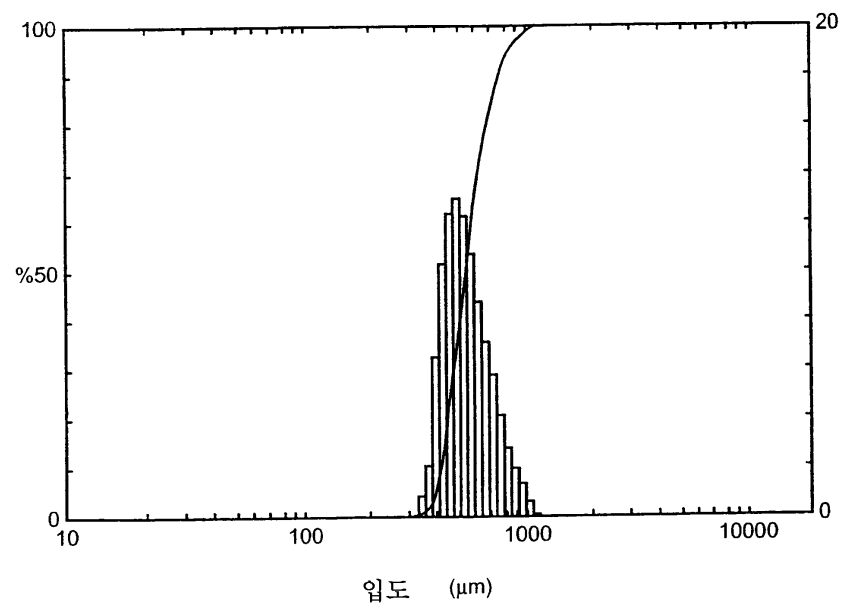
도면2



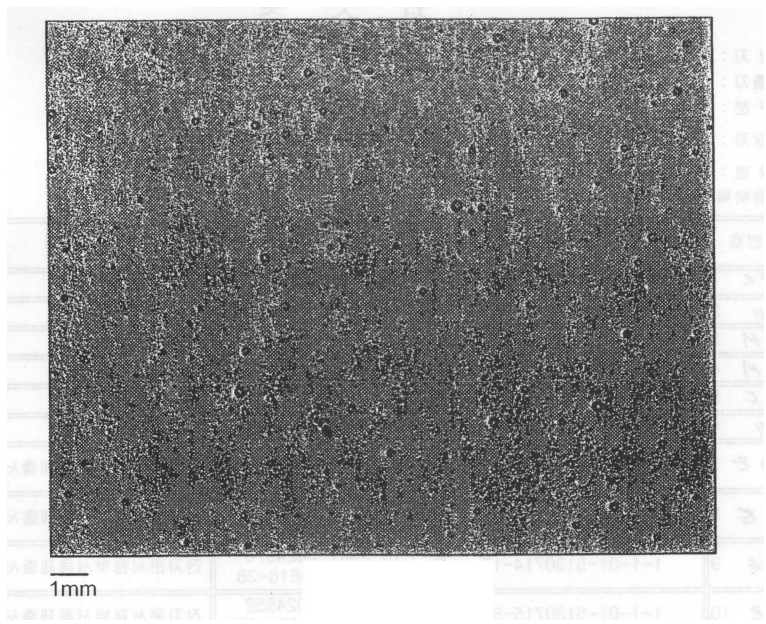
도면3



도면4



도면5



도면6

