



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월14일
(11) 등록번호 10-0794906
(24) 등록일자 2008년01월08일

(51) Int. Cl.
C08J 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7010834
(22) 출원일자 2002년08월20일
심사청구일자 2006년02월20일
번역문제출일자 2002년08월20일
(65) 공개번호 10-2002-0086552
(43) 공개일자 2002년11월18일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/000721
국제출원일자 2001년02월21일
(87) 국제공개번호 WO 2001/62833
국제공개일자 2001년08월30일
(30) 우선권주장
0004043.6 2000년02월21일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
EP0411628A
EP0310393A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
보레알리스 테크놀로지 오와이.
핀란드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330
(72) 발명자
파트네스, 안네, 마리에
노르웨이 엔-3960 스타텔레 보크핀크브 1
오이사에드, 하리
노르웨이 엔-3960 스타텔레 브라텔리아 1씨
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김란

(54) 중합체 입자로의 첨가제 첨가 방법

(57) 요약

회전성형용 폴리올레핀 중합체 분말은 공정 동안 및 사용시의 열화를 방지하기 위하여 UV 안정제를 포함한 안정제가 존재하여야 한다. (i) 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 인 다수의 폴리올레핀 중합체 입자를 수득하는 단계, (ii) A) 페놀계 산화방지제 1종 이상, B) 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 1종 이상, C) 치마소르브 2020, 시아소르브 UV 3346, 치마소르브 944, 시아소르브 4042 또는 시아소르브 4611로부터 선택된 UV 안정제 1종 이상, D) 희석제, 및 임의적인 E) 금속 스테아레이트의 혼합물을 20 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하는 단계, (iii) 혼합물을 상기 폴리올레핀 중합체 입자 상에 침착시키는 단계, 및 임의로는 (iv) 상기 혼합물 중에 성분 E가 없을 경우 생성된 폴리올레핀 중합체 입자에 금속 스테아레이트를 블렌드하는 단계를 포함함을 특징으로 하는, 회전성형 중합체 입자의 신규 제조 방법을 기술한다.

(72) 발명자

프로하우그, 아스트리드

노르웨이 엔-3960 스타텔레 페케스톡겐 7

잠트베르트, 스페인

노르웨이 엔-3960 스타텔레 블라바에르브 1

호프만, 쿠르트

스위스 체하-4002 바젤 클리벡스트라췌 141 시바
스페셜티 케미칼스 인크.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아(실용신안포함), 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코(실용신안포함), 독일(실용신안포함), 덴마크(실용신안포함), 에스토니아(실용신안포함), 스페인, 핀란드(실용신안포함), 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(실용신안포함), 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 인 폴리올레핀 중합체 입자를 수득하는 단계,

(ii)

A) 페놀계 산화방지제 1종 이상,

B) 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 1종 이상,

C) N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-

트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과 반응시킨 반응 생성물,

폴리((6-(4-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)헥사메틸렌(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)),

폴리(((6-((1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노)-1,3,5-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)-1,6-헥산디일((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)), 또는

N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4-디클로로-6-(4-모르폴리닐)-1,3,5-트리아진의 중합체 및 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀의 조성물

로부터 선택된 UV 안정제 1종 이상,

D) 희석제, 및 임의로는

E) 금속 스테아레이트

의 혼합물을 20 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하는 단계,

(iii) 상기 혼합물을 상기 폴리올레핀 중합체 입자 상에 침착시키는 단계, 및 임의로는

(iv) 상기 혼합물에 성분 E가 없을 경우에는 생성된 폴리올레핀 중합체 입자에 금속 스테아레이트를 블렌드하는 단계

를 포함하는, 회전성형용 중합체 성형 분말의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 페놀계 산화방지제가 옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 또는 펜타에리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)로부터 선택된 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제가 비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)아인산 에틸에스테르, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스-노닐페닐 포스페이트, 테트라키스-(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트 또는 아인산-시클릭 부틸에틸 프로판디올, 2,4,6-트리-t-부틸페닐 에스테르로부터 선택된 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올레핀 중합체 입자가 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 입자인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 UV 안정제가 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민

과 반응시킨 반응 생성물인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 페놀계 산화방지제가 옥타데실 3-(3',5'-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제가 비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)아인산 에틸에스테르인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 스테아레이트가 아연 스테아레이트인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희석제가 광유, 실리콘 오일(silicon oil), 왁스, 에폭사이드화된 콩기름, 대전방지제, 글리세릴 모노카르복실산 에스테르 및 N,N-비스(2-히드록시에틸)도데칸아미드로부터 선택된 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A) 내지 E)의 첨가량이, 성분 A) 내지 E)의 첨가량과 폴리올레핀 중합체 입자의 사용량 모두의 총 중량을 기준으로 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 0.01 내지 0.5 중량%, 페놀계 산화방지제 0.01 내지 0.5 중량%, UV 안정제 0.01 내지 2 중량%, 금속 스테아레이트 0.01 내지 0.05 중량% 및 희석제 0.02 내지 3 중량%인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합물의 모든 성분이 식품과의 접촉에 대해 승인된 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올레핀 중합체 입자의 평균 입자 크기가 100 내지 500 μm 인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리올레핀 중합체 입자의 겉보기 밀도(bulk density)가 300 내지 500 kg/m^3 인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

- <1> 본 발명은 성형된 폴리올레핀 중합체 생성물의 제조 방법, 특히 회전성형 기술에 의한 미립자 중합체 재료의 성형, 및 미립자 중합체 재료 및 성형된 중합체 생성물에 관한 것이다. 이 생성물은 식품 산업에서 사용될 수 있다.
- <2> 회전성형은 대형 중합체 생성물, 특히 용기 제조에 특히 적합한 중합체 성형 기술이다. 회전성형은 사출 성형 또는 취입 성형과 같은 다른 통상적인 성형 기술과 매우 상이하다. 금형에 중합체 분말을 충전시키고, 밀폐시키고, 금형을 오븐에 넣고 회전시켜 중합체 분말을 금형 표면 위에 분산시킨다. 중합체가 용융되어 금형 표면 위에 코팅물을 형성하면 금형을 냉각시킨다. 회전성형은 예를 들어 문헌[Oliveira et al. in J. Materials Sci. 31: 2227-2240 (1996), Bawiskar et al. in Polymer Engineering and Science 34: 815-820 (1994) 및 Bruins, "Basic Principles of Rotational Moulding", Gordon and Breach, NY, 1971]에 기술되어 있다.
- <3> 회전성형에 사용되는 폴리올레핀 중합체 분말, 예를 들어 폴리프로필렌 또는 보다 일반적으로 폴리에틸렌은 중합체가 제조된 때와 중합체가 성형될 때 사이에서 열화되는 것을 방지하기 위하여 UV 안정제를 포함한 안정제가 존재하여야 한다. 또한, 안정제는 회전성형 공정 동안의 열화 및 최종적인 회전성형된 물품의 열화를 방지하는 데에도 결정적이다. 중합체 입자로의 안정제 첨가는 일반적으로 전단력을 가하여 성분들을 혼합하고 중합체를 용융시키는 압출 혼합기 중에서 중합체와 안정제를 혼합함으로써 달성된다. 그 후에, 압출물을 분쇄하여 입자 크기가 적당한 성형 분말을 제조한다. 그러나, 이러한 절차는 에너지 소비가 크고 교차 오염(cross contamination)이 발생할 수 있다.
- <4> 따라서, 예를 들어 액체 안정제 또는 안정제 용액을 중합체 미립자에 분무하고(거나) 미립자 안정제를 중합체 미립자에 단순히 혼합함으로써, 입자의 크기가 회전성형하기에 이미 적당한 올레핀 중합체 미립자와 안정제를 단순히 블렌드하는 것이 안정화된 성형 분말을 제조하는 대안적인 방법으로 보인다. 그러나, 이 방법은 현재까지 회전성형에 사용되는 금형 표면 상에 수용불가능한 UV 안정제 침착물을 유발하고 있다.
- <5> 본 발명자들은 첨가제의 특수한 블렌드가 회전성형에 사용되는 금형 표면 상에 수용불가능한 UV 안정제 침착물의 형성 없이 용융 첨가제 첨가에 의해 사용될 수 있음을 드디어 발견하였다. 이 블렌드는 매우 균질이어야 하고, 이론에 제한되기를 바라지 않으나, 하기 기술된 블렌드는 폴리에틸렌과 같은 중합체에서의 용해성 및 중합체와의 상용성이 보다 높아서 놀랍게도 침착물 형성 없이 중합체 분말의 직접적인 회전성형을 가능하게 하는 것으로 파악된다.
- <6> 따라서, 일면의 본 발명은
- <7> (i) 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 인 다수의 폴리올레핀 중합체 입자를 수득하는 단계,
- <8> (ii) A) 바람직하게는 [옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](예를 들어, 이르가녹스(Irganox) 1076) 또는 [펜타에리트리톨-테트라키스(3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)](예를 들어, 이르가녹스 1010)로부터 선택된 페놀계 산화방지제 1종 이상,
- <9> B) 바람직하게는 [비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)아인산에틸에스테르](예를 들어, 이르가포스(Irgafos) 38), [트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트](예를 들어, 이르가포스 168), 트리스-노닐페닐 포스페이트, [테트라키스-(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트](예를 들어, 이르가포스 P-EPQ) 또는 [아인산-시클릭 부틸에틸 프로판디올, 2,4,6-트리-t-부틸페닐 에스테르](예를 들어, 울트라녹스(Ultrinox) 641)로부터 선택된 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 1종 이상,
- <10> C) [N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과 반응시킨 반응 생성물]([1,6-hexanediamine, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-, polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with, N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine])(예를 들어, 치마소르브(Chimassorb) 2020), [폴리((6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)헥사메틸렌(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)](예를 들어, 시아소르브(Cyasorb) UV 3346), [폴리((6-((1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노)-1,3,5-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)-1,6-헥사디일((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)](예를 들어, 치마소르브 944), 시아소르브 4042 또는 시아소르브 4611 [N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4-디클로로-6-(4-모르폴리닐)-1,3,5-트리아진의 중합체(1,6-hexanediamine, N,N'-

bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-, polymers with 2,4-dichloro-6-(4-morpholinyl)-1,3,5-triazine) (CAS 번호 82451-48-7) 및 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀 (CAS 번호 2725-22-6)의 조성물]로부터 선택된 UV 안정제 1종 이상,

- <11> D) 희석제, 및 임의적인
- <12> E) 금속 스테아레이트의 혼합물을 바람직하게는 불활성 분위기 하에서 20 내지 200 °C의 온도로 가열하는 단계,
- <13> (iii) 혼합물을 상기 폴리올레핀 중합체 입자 상에 침착시키는 단계, 및 임의로는
- <14> (iv) 상기 혼합물에 성분 E가 없을 경우 생성된 폴리올레핀 중합체 입자에 금속 스테아레이트를 블렌드하는 단계를 포함함을 특징으로 하는, 회전성형용 중합체 성형 분말의 제조 방법을 제공한다.
- <15> 또다른 면의 본 발명은 상기 기술된 바와 같은 방법으로 수득가능한 회전성형용 중합체 성형 분말을 제공한다.
- <16> 또다른 면의 본 발명은
- <17> (i) 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 인 다수의 폴리올레핀 중합체 입자를 수득하는 단계,
- <18> (ii) A) 페놀계 산화방지제 1종 이상,
- <19> B) 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 1종 이상,
- <20> C) UV 안정제 1종 이상,
- <21> D) 희석제, 및 임의적인
- <22> E) 금속 스테아레이트의 혼합물을 20 내지 200 °C의 온도로 가열하는 단계,
- <23> (iii) 혼합물을 상기 폴리올레핀 중합체 입자 상에 침착시키는 단계, 임의로는
- <24> (iv) 상기 혼합물에 성분 E가 없을 경우 생성된 폴리올레핀 중합체 입자에 금속 스테아레이트를 블렌드하는 단계,
- <25> (v) 상기 입자를 회전성형하는 단계를 포함함을 특징으로 하는, 성형 중합체 품목의 제조 방법을 제공한다.
- <26> 또다른 면의 본 발명은 본 발명의 중합체 성형 분말을 회전성형하는 방법으로 수득가능한 성형 중합체 품목을 제공한다.
- <27> 또다른 면의 본 발명은
- <28> A) 페놀계 산화방지제 1종 이상,
- <29> B) 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 1종 이상,
- <30> C) UV 안정제 1종 이상,
- <31> D) 희석제, 및 임의적인
- <32> E) 금속 스테아레이트의 혼합물로 코팅된, 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 인 다수의 폴리올레핀 중합체 입자의 회전성형에서의 용도를 제공한다.
- <33> 성분 A 내지 D 및 임의적인 성분 E를 임의의 편리한 용기에서 혼합할 수 있으나, 바람직하게는 철저하게 확실히 혼합되도록 배치 또는 연속식 혼합기에서 혼합한다. 적합한 혼합 장치로는 포르베르크(Forberg) 혼합기, 이데콘(Idecon) 혼합기 및 로디지(Lodge) 혼합기가 포함된다. 성분들의 혼합물은 바람직하게는 100 °C에서 액체 상태, 예를 들어 용융 상태 또는 용액 상태이고, 바람직하게는 100 내지 200 °C에서 중합체 분말 상에 분무된다. 이 방법에서는 성분 A 내지 D 및 임의적인 성분 E를 포함하는 액체 안정제 조성물을 90 내지 140 °C, 보다 바람직하게는 100 내지 130 °C 범위의 온도로 가열하는 것이 바람직하다.
- <34> 그 위에 혼합물이 침착되는, 예를 들어 분무되는 중합체 분말은 온도가 바람직하게는 20 내지 80 °C, 예를 들어 60 °C 또는 75 °C이어야 하고, 분무를 실시할 때 바람직하게는 혼합기 안에서 순환되어야 한다. 이것은 확실히 액체 안정제 용액이 중합체 입자 상에 고르게 분포되게 한다. 분무는 직접적으로, 예를 들어 예열된 분무 다이를 통해서 실시하거나, 또는 간접적으로, 예를 들어 액체의 흐름을 확산기 위로 유도함으로써 실시할 수 있

다. 성분 A 내지 D 및 임의적인 성분 E의 혼합물은 분무를 실시할 때 액체이어야 한다.

- <35> 불활성 분위기는 영족 기체 또는 바람직하게는 질소와 같은 통상적인 불활성 기체에 의해 제공될 수 있다.
- <36> 본 발명에 따라서 사용되는 성형 분말은 임의의 편리한 방법으로 수득될 수 있으나, 평균 입자 크기가 1 내지 2000 μm 이어야 한다. 바람직하게는, 중합체 입자의 평균 중합체 입자 크기(예를 들어, 말베른(Malvern) 분석기와 같은 입자 크기 분석기를 사용하여 측정됨)는 50 내지 1000 μm , 특히 100 내지 500 μm 이다. 입자 크기 분포는 바람직하게는
- <37> $D(v, 0.5)$ 가 100 내지 500 μm 이고,
- <38> $D(v, 0.1)$ 이 50 내지 300 μm 이고,
- <39> $D(v, 0.9)$ 가 300 내지 1000 μm 이고, 가장 바람직하게는
- <40> $D(v, 0.5)$ 가 200 내지 400 μm 이고,
- <41> $D(v, 0.1)$ 이 100 내지 200 μm 이고,
- <42> $D(v, 0.9)$ 가 400 내지 600 μm 이다.
- <43> ($D(v, 0.5)$ 는 50 부피%의 입자가 그보다 입자 직경이 작은 입자 직경을 의미하고, 유사하게 $D(v, 0.1)$ 은 10 부피%의 입자가 그보다 입자 직경이 작은 입자 직경이다.) 이러한 입자 크기 및 균일성의 선택은 확실하게 회전 성형된 생성물이 균일하게 생성되게 한다.
- <44> 적합한 크기의 중합체 입자는 분쇄, 압출 및 펠렛화와 같은 방법으로 또는 입자 크기가 적합한 중합체 입자를 직접 간단하게 합성하여 수득할 수 있다.
- <45> 상이한 폴리올레핀 중합체에서, 최적 입자 크기는 약간 상이할 것이다. 그러나, 예를 들어 MFR_2 가 1 내지 40이고, 밀도가 920 내지 950 kg/m^3 인 폴리에틸렌의 경우, 최적 입자 크기는 일반적으로 100 내지 600 μm 일 것이다. 입자 크기가 너무 클 경우, 회전성형시 용융 특성이 불량하여 기계적으로 표준 이하의 성형 생성물이 유발될 것이다. 반면, 입자 크기가 너무 작을 경우, 분말은 흐름 특성이 불량하여 금형에 고르게 분포되지 않을 것이다.
- <46> 사용되는 중합체는 바람직하게는 비교적 용점이 뚜렷하여 금형 중에서 확실히 고르게 분포되도록 분자량 분포 Mw/Mn 이 좁아야 한다. Mw/Mn 값은 바람직하게는 2 내지 10, 보다 특히 2 내지 5의 범위이다. 바람직하게는, 중합체는 용점이 100 내지 180 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 120 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 용융 범위가 20 $^{\circ}\text{C}$ 미만이어야 한다.
- <47> 폴리올레핀 중합체 미립자는 바람직하게는 매우 균질인 분자 구조를 가지며, 이는 시차 주사 열량계에 의해 수득된 곡선에서의 좁은 용융 범위 및 현미경 연구에서의 매우 고른 결정 구조로 나타난다. 이것은 확실하게 분말이 고르게 용융되고 성형 생성물의 균질성이 높게 한다.
- <48> 또한, 충분한 중합체가 회전성형에서 사용되는 금형에 적재되어 벽 두께가 적절한 성형 품목이 확실히 제조될 수 있도록 하기 위해, 성형 분말의 겉보기 밀도가 300 kg/m^3 이상, 보다 바람직하게는 330 kg/m^3 이상, 예를 들어 330 내지 500 kg/m^3 , 보다 특히 450 내지 490 kg/m^3 인 것이 바람직하다.
- <49> 중합체 밀도는 통상적으로 800 내지 1000 kg/m^3 , 특히 850 내지 950 kg/m^3 범위이다. 폴리에틸렌의 경우, 밀도는 바람직하게는 920 내지 950 kg/m^3 , 보다 바람직하게는 930 내지 940 kg/m^3 이다. 폴리프로필렌의 경우, 밀도는 바람직하게는 880 내지 950 kg/m^3 , 보다 바람직하게는 890 내지 910 kg/m^3 이다.
- <50> 중합체의 용융 흐름 속도 MFR_2 는 1 내지 30 g/10분, 보다 바람직하게는 2 내지 20 g/10분이다. 폴리에틸렌의 경우, MFR_2 는 바람직하게는 2 내지 10 g/10분, 보다 바람직하게는 5 내지 7.5 g/10분이다. 폴리프로필렌의 경우, MFR_2 는 바람직하게는 10 내지 20 g/10분, 보다 바람직하게는 12 내지 18 g/10분이다.
- <51> 중합체 성형 분말의 건조 흐름은 바람직하게는 10 내지 40 초/100g, 보다 바람직하게는 15 내지 30 초/100g이다.
- <52> 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 바람직하게는 α -올레핀의 단일중합체 또는 공중합체, 특히 C_{2-4} α -올레핀,

특히 프로필렌, 보다 특히 에틸렌과 임의로는 예를 들어 C_{2-14} 모노엔 또는 디엔과 같은 모노엔 또는 디엔, 특히 C_{2-8} α -올레핀으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체로부터 유도된 중합체이다. 바람직하게는, 중합체 구조물의 50 중량% 이상은 C_{2-4} α -올레핀으로부터 유도된다.

<53> 이러한 중합체는 예를 들어 지글러 나타 촉매 또는 메탈로센 촉매 또는 크롬 촉매, 및 기상법, 슬러리법 및 용액법과 같은 중합법, 특히 슬러리법과 같은 중합법을 사용하는 통상적인 올레핀 중합 기술에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로는, 기상 반응기, 루프(loop) 반응기 및 탱크 반응기가 사용될 수 있다. 그러나, 성형 분말의 제조를 위한 적절한 크기의 폴리올레핀 중합체 입자는 지지 촉매, 특히 촉매, 예를 들어 메탈로센 및 알루미늄 산의 반응 생성물이 적재된 다공성 미립자를 포함하는 촉매를 사용하여 용이하게 제조할 수 있다.

<54> 이러한 지지 촉매는 예를 들어 미립자 지지체, 메탈로센, 알루미늄 산 및 용매의 슬러리를 형성하고, 과량의 용매를 배출하고, 메탈로센/알루미늄 산을 수세하고 건조함으로써 제조할 수 있다. 이러한 촉매 지지체 제조 기술은 당업계에 공지되어 있다.

<55> 올레핀 중합 촉매를 담지하는데 사용되는 촉매 지지체는 편리하게는 무기재 또는 유기재, 예를 들어 실리카, 알루미늄이나 또는 지르코니아와 같은 무기 산화물 또는 염화마그네슘과 같은 무기 할로겐화물, 또는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 중합체이다. 바람직하게는, 지지재가 무기재일 경우, 지지재를 촉매 함침 전에 예를 들어 공기와 같은 건조된 비환원(예를 들어, 산소 함유) 분위기에서 200 °C 이상, 바람직하게는 400 °C 이상, 특히 바람직하게는 600 °C 이상의 온도로 0.5 내지 50 시간, 예를 들어 2 내지 30 시간, 바람직하게는 10 내지 20 시간 동안 열처리(하소)한다. 하소 전의 지지재는 편리하게는 표면적이 20 내지 500 ml/g(BET법)이고, 다공성이 0.2 내지 3.5 ml/g이고, 평균 입자 크기가 10 내지 200 μ m이다.

<56> 지지재에 함침되는 촉매는 임의의 중합 촉매일 수 있으나, 바람직하게는 지글러 나타 촉매(즉, 전이 금속(예를 들어, Ti, V 또는 Cr) 화합물 및 알루미늄 화합물의 배합물), 피라졸릴 촉매(예를 들어, WO 제97/17379호, US-A 제4808680호, EP-A 제482934호, US-A 제5312394호 또는 EP-A 제617052호에 기술된 것과 같음) 또는 메탈로센 촉매일 것이다.

<57> 적합한 촉매의 예는 EP-A 제206794호, EP-A 제22595호, EP-A 제420436호, EP-A 제347128호, EP-A 제551277호, EP-A 제648230호, WO 제94/03506호, WO 제96/28479호, US-A 제5057475호, EP-A 제672688호, EP-A 제368644호, EP-A 제491842호, EP-A 제614468호, EP-A 제705281호, WO 제93/19103호, WO 제95/07939호, WO 제97/29134호, WO 제98/02470호, WO 제95/12622호, US-A 제5086135호, US-A 제5455214호, WO 제97/32707호, EP-A 제519237호, EP-A 제518092호, EP-A 제444474호, EP-A 제416815호, EP-A 제62979호, EP-A 제284708호, EP-A 제354893호, EP-A 제567952호 및 EP-A 제661300호로부터 공지되어 있다.

<58> 메탈로센 기체 촉매의 경우, 촉매적으로 효과적인 금속은 바람직하게는 전이 금속 또는 란타네 원소, 특히 4족, 5족 또는 6족 금속, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf이다. 이러한 메탈로센으로는 η -결합 리간드, 예를 들어 바람직하게는 금속을 배위 결합시키는 η -결합기수가 1, 2 또는 3인 임의로 치환되고 임의로 융합된 호모시클릭 또는 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐 리간드가 포함된다(메탈로센이라는 용어는 금속이 η -결합기에 의해 배위 결합된 착물을 나타내는데 종종 사용되나, 본원에서는 보다 넓은 의미에서 금속이 하나 이상의 η -결합기, 즉 그의 π -오비탈로 금속을 착화하는 기에 의해 배위 결합된 착물을 포함하는 의미로 사용됨). 이러한 η -결합 리간드의 예로는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라히드로인데닐, 플루오레닐 및 옥타히드로플루오레닐 리간드 및 이러한 η -리간드가 예를 들어 1개, 2개, 3개 또는 4개 원자 사슬(예를 들어, C, N, O, S, Si 또는 P 사슬 원자를 함유하는 원자 사슬-예를 들어 에틸렌기 또는 $Si(CH_3)_2$ 기)를 경유하여 또다른 상기 η -리간드에 부착된 가교(bridged) 이량체가 포함된다.

<59> 따라서, 예를 들면, 메탈로센 촉매는 화학식 I의 촉매일 수 있다.

화학식 I

<60> $(CpR'_k)_mMR_nX_q$

<61> 상기 식에서,

<62> Cp는 융합되거나 또는 융합되지 않은 호모시클릭 또는 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐 η -리간드이고,

<63> R'은 탄소 원자수가 1 내지 20인 히드로카르빌기, 히드로카르빌옥시기, 히드로카르빌실릴옥시기 또는 히드로카

르빌게르밀옥시기이거나, 또는 하나의 R'이 바람직하게는 시클릭기 사이에 예를 들어 C, N, O, S, P 또는 Si, 특히 C 및(또는) Si 사슬 원자의 1개, 2개, 3개 또는 4개의 원자 사슬, 예를 들어 에틸렌기를 제공하는, 또다른 융합되거나 융합되지 않은 호모시클릭 또는 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐 n -리간드에 대한 가교기(bridging group)이고,

<64> k는 0 또는 1, 2, 3, 4 또는 5의 정수이고,

<65> M은 4족, 5족 또는 6족 금속이고,

<66> X는 할로젠 원자이고,

<67> R은 수소 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 히드로카르빌기 또는 히드로카르빌옥시기이고,

<68> m은 1, 2 또는 3의 정수이고,

<69> n 및 q는 0 또는 1, 2 또는 3의 정수이고,

<70> m, n 및 q의 합은 산화 상태로 존재하는 M에 대하여 가능한 배위수에 해당한다.

<71> 바람직하게는, 메탈로센은 미치환 시클로펜타디에닐 외의 Cp 1종 이상을 함유한다. 즉, 바람직하게는, 메탈로센은 "치환 메탈로센"이다.

<72> 특히 바람직하게는, 메탈로센은 가교 비스-인데닐 메탈로센이다.

<73> 예를 들어, 상기한 특허 공보 및 엑손(Exxon), 모빌(Mobil), 바스프(BASF), 다우(DOW), 피나(Fina), 헤스트(Hoechst) 및 보레알리스(Borealis) 등의 특허 공보, 예를 들어 EP-A 제206749호 등에 기술된 바와 같이 많은 메탈로센 촉매가 공지되어 있다.

<74> 적합한 메탈로센의 전형적인 예로는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐, 펜타메틸시클로부타디에닐, 메틸-시클로펜타디에닐, 1,3-디-메틸시클로펜타디에닐, 이소프로필-시클로펜타디에닐, 1,3-디-이소프로필-시클로펜타디에닐, n-부틸-시클로펜타디에닐, 1,3-디-n-부틸-시클로펜타디에닐, t-부틸-시클로펜타디에닐, 1,3-디-t-부틸-시클로펜타디에닐, 트리메틸실릴-시클로펜타디에닐, 1,3-디-트리메틸실릴-시클로펜타디에닐, 벤질-시클로펜타디에닐, 1,3-디-벤질-시클로펜타디에닐, 페닐-시클로펜타디에닐, 1,3-디-페닐-시클로펜타디에닐, 나프틸-시클로펜타디에닐, 1,3-디-나프틸-시클로펜타디에닐, 1-메틸-인데닐, 1,3,4-트리-메틸-시클로펜타디에닐, 1-이소프로필-인데닐, 1,3,4-트리-이소프로필-시클로펜타디에닐, 1-n-부틸-인데닐, 1,3,4-트리-n-부틸-시클로펜타디에닐, 1-t-부틸-인데닐, 1,3,4-트리-t-부틸-시클로펜타디에닐, 1-트리메틸실릴-인데닐, 1,3,4-트리-트리메틸실릴-시클로펜타디에닐, 1-벤질-인데닐, 1,3,4-트리-벤질-시클로펜타디에닐, 1-페닐-인데닐, 1,3,4-트리-페닐-시클로펜타디에닐, 1-나프틸-인데닐, 1,3,4-트리-나프틸-시클로펜타디에닐, 1,4-디-메틸-인데닐, 1,4-디-이소프로필-인데닐, 1,4-디-n-부틸-인데닐, 1,4-디-t-부틸-인데닐, 1,4-디-트리메틸실릴-인데닐, 1,4-디-벤질-인데닐, 1,4-디-페닐-인데닐, 1,4-디-나프틸-인데닐, 메틸-플루오레닐, 이소프로필-플루오레닐, n-부틸-플루오레닐, t-부틸-플루오레닐, 트리메틸실릴-플루오레닐, 벤질-플루오레닐, 페닐-플루오레닐, 나프틸-플루오레닐, 5,8-디-메틸-플루오레닐, 5,8-디-이소프로필-플루오레닐, 5,8-디-n-부틸-플루오레닐, 5,8-디-t-부틸-플루오레닐, 5,8-디-트리메틸실릴-플루오레닐, 5,8-디-벤질-플루오레닐, 5,8-디-페닐-플루오레닐 및 5,8-디-나프틸-플루오레닐이 포함된다.

<75> 촉매는 조촉매 또는 촉매 활성제의 사용을 필요로 할 수 있다. 붕소 화합물이 조촉매로서 바람직하며, 보다 바람직하게는 알루미늄옥산, 특히 바람직하게는 C_{10} 알킬 알루미늄옥산, 가장 특히 메틸 알루미늄옥산(MAO)이다.

<76> 이러한 알루미늄옥산은 단독 촉매로서 사용되거나 또는 별법으로 다른 조촉매와 함께 사용될 수 있다. 따라서, 알루미늄옥산 외에 또는 알루미늄옥산에 첨가하여, 다른 양이온 착물 형성 촉매 활성제가 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 당업계에 공지되어 있는 은 및 붕소 화합물을 언급할 수 있다. 이러한 활성제에 요구되는 것은 이러한 활성제가 메탈로센 또는 피라졸릴 착물과 반응하여 유기금속 양이온 및 비배위 음이온을 생성할 수 있어야 한다는 것이다(예를 들어, EP-A 제617052호(아사히(Asahi))의 비배위 음이온 J^- 에 대한 논의 참조).

<77> 알루미늄옥산 조촉매는 헤스트의 WO 제94/28034호에 기술되어 있다. 알루미늄옥산 조촉매는 $-[Al(R'')O]-$ (여기서, R''은 수소, C_{1-10} 알킬(바람직하게는 메틸) 또는 C_{6-18} 아릴 또는 이들의 혼합물) 반복 단위수가 40 이하, 바람직하게는 3 내지 20인 선형 또는 시클릭 올리고머이다.

<78> 조촉매가 사용될 경우, 조촉매는 별개로 사용될 수 있으나, 보다 바람직하게는 조촉매도 역시 다공성 지지체에

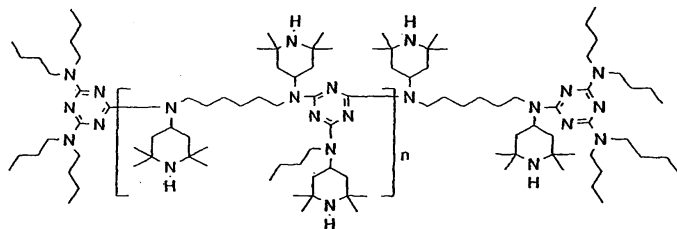
적재된다. 이 경우, 촉매 및 조촉매를 액상에서 반응시켜 반응 생성물을 지지체 상에 적재하는 것이 바람직하다.

<79> WO 제00/22011호에 기술된 절차를 따를 경우, 특히 바람직한 중합체 입자가 제조될 수 있다. 따라서, 기계적으로 유동화된 다공성 미립자 지지체에 적합한 촉매 및 조촉매를 함침시키고 단량체(들)를 중합하면, 회전성형에 이상적인 중합체 입자가 수득된다.

<80> 본 발명에 사용되는 UV 안정제 또는 안정제 혼합물은 중합체와 상용성이어야 하고, 용점이 비교적 낮고(거나) 첨가제 블렌드와 상용성이 양호하여야 한다. 따라서, 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌)에 용해되거나 또는 부분적으로 용해되는 UV 안정제가 바람직하다. 또한, UV 안정제가 식품과 접촉하는 폴리에틸렌에서의 사용이 승인된 것이라면 바람직하다. 바람직한 UV 안정제는 예를 들어 분자량이 1500 내지 4000, 바람직하게는 2000 내지 3000인 고분자량 힌더드 아민 광 안정제이다.

<81> 따라서, 특히 적합한 UV 안정제로는 [N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과 반응시킨 반응 생성물](예를 들어, 치마소르브 2020), [폴리((6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)헥사메틸렌(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)](예를 들어, 시아소르브 UV 3346) 또는 [폴리((6-((1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노)-1,3,5-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)-1,6-헥사디일((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)](예를 들어, 치마소르브 944)가 포함된다. 또한, 모두 사이텍(Cytec)으로부터 입수가능한 시아소르브 4042 또는 시아소르브 4611이 UV 안정제로서 사용된다.

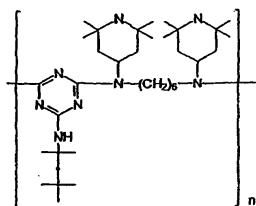
<82> 특히 바람직하게는, UV 안정제는 [N-부틸-1-부탄아민과 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과의 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 반응 생성물과의 1,6-헥산디아민, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-중합체]이다. 이들 안정제 대부분의 구조가 하기 화학식으로 예시된다.



<83>

<84> CAS 제192268-64-7호

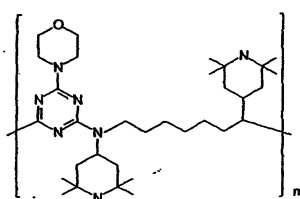
<85> 명칭: [N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과 반응시킨 반응 생성물]



<86>

<87> CAS 제71878-19-8호

<88> 명칭: 폴리((6-((1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노)-1,3,5-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)-1,6-헥사디일((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노))



<89>

<90>

CAS 제82451-48-7호

<91>

명칭: 폴리((6-모르폴리노-s-트리아진-2,4-디일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노)헥사메틸렌(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노))

<92>

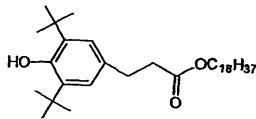
치마소르브 2020 및 치마소르브 944는 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능하다. 시아소르브 3346은 사이텍 또는 에버라이트(Everlight)(대만)로부터 입수가능하며, 상표명 에버소르브(Eversorb) 92로 판매된다. 시아소르브 4042 및 시아소르브 4611은 사이텍으로부터 입수가능하다.

<93>

본 발명에 따라서 사용되는 중합체 성형 분말은 UV 안정제 외에 폴리올레핀 중합체의 열화를 억제할 수 있는 물질, 즉 산화방지제 및 제산제를 포함한다.

<94>

페놀계 산화방지제는 식품과 접촉하는 폴리올레핀에서의 사용이 승인되어야 하며, 바람직하게는 [옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](예를 들어, 이르가녹스 1076) 또는 [펜타에리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)](예를 들어, 이르가녹스 1010)이다. 또한, 이들 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 이르가녹스 1010 및 이르가녹스 1076은 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수가능하다. 또한, 그레이트 레이크스 케미칼즈(Great Lakes Chemicals)도 각각 상표명 알카녹스(Alkanox) 20 및 알카녹스 240으로 이들 화합물을 판매하고 있다. 페놀계 산화방지제는 가장 바람직하게는 [옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]이다. 이들 화합물의 구조를 하기에 예시한다.



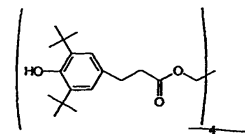
<95>

<96>

CAS 제2082-79-3호

<97>

명칭: 옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트



<98>

<99>

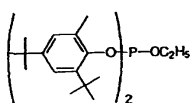
CAS 제6683-19-8호

<100>

명칭: 펜타에리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)

<101>

유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제는 식품과 접촉하는 폴리올레핀에서의 사용이 승인되어야 하며, [비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)아인산 에틸에스테르](예를 들어, 이르가포스 38), 트리스-노닐페닐 포스파이트, [트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트](예를 들어, 이르가포스 168), [테트라키스-(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트](예를 들어, 이르가포스 P-EPQ) 또는 [아인산, 시클릭 부틸에틸 프로판디올, 2,4,6-트리-t-부틸페닐 에스테르](예를 들어, 울트라녹스 641)일 수 있다. 이르가포스 계열은 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수가능하고 울트라녹스 641은 GE 스페셜티 케미칼즈(Specialty Chemicals)로부터 입수가능하다. 또한, 테트라키스-(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트는 그레이트 레이크스 케미칼즈에 의해 상표명 알카녹스 24-44로 판매되고, 클라리안트(Clariant)에 의해 상표명 샌도스타브(Sandostab) P-EPQ로 판매된다. 이르가포스 38, 이르가포스 P-EPQ 및 울트라녹스 641이 바람직하다. 특히 바람직한 유기 포스파이트 산화방지제는 비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐)아인산 에틸에스테르이다. 이들 화합물의 구조를 하기에 예시한다.

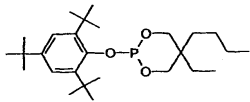


<102>

<103>

CAS 제14560-60-8호

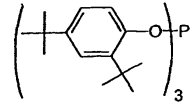
<104> 명칭: 비스(2-메틸-4,6-비스(1,1-디메틸에틸)페닐) 아인산 에틸에스테르



<105>

<106> CAS 제161717-32-4호

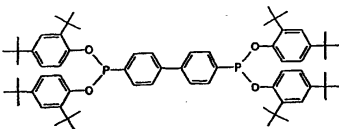
<107> 명칭: 아인산, 시클릭 부틸에틸 프로판디올, 2,4,6-트리-t-부틸페닐 에스테르



<108>

<109> CAS 제31570-04-4호

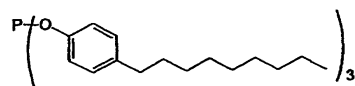
<110> 명칭: 트리스(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트



<111>

<112> CAS 제38613-77-3호, 제119345-01-6호

<113> 명칭: 테트라키스-(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트



<114>

<115> CAS 제26523-78-4호

<116> 명칭: 트리스-노닐페닐 포스파이트

<117> 제산제의 예로는 금속 스테아레이트, 가장 바람직하게는 Zn-스테아레이트 또는 Ca-스테아레이트가 포함된다. 스테아레이트는 코팅된 중합체 입자에 미세 분말로서 블렌드되거나 또는 부가 혼합물의 일부로서 중합체 분말 상에 침착될 수 있다.

<118> 적합한 희석제는 광유, 실리콘 오일, 왁스 예를 들어 폴리에틸렌 왁스, 에폭사이드화된 콩기름, 대전방지제, 글리세틸 모노카르복실산 에스테르 및 N,N-비스(2-히드록시에틸) 도데칸아미드이다. 특히 바람직하게는, 희석제는 광유 또는 N,N-비스(2-히드록시에틸) 도데칸아미드이다. N,N-비스(2-히드록시에틸) 도데칸아미드는 희석제로 작용할 뿐만 아니라 대전방지제로서 작용하는 것으로 생각되며, 이는 회전성형 및 회전성형된 물품에 유익할 수 있다. 또한, N,N-비스(2-히드록시에틸) 도데칸아미드를 사용하면 표면 마무리가 개선될 수 있다.

<119> 중합체 성형 분말은 바람직하게는 유기 포스파이트 또는 포스포나이트 산화방지제 0.01 내지 0.5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 0.2 중량%, 페놀계 산화방지제 0.01 내지 0.5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 0.3 중량%, UV 안정제 0.01 내지 2 중량%, 예를 들어 0.1 내지 1 중량%, 금속 스테아레이트 0.01 내지 0.05 중량%, 예를 들어 0.1 내지 0.3 중량% 및 희석제 0.02 내지 3 중량%, 예를 들어 0.1 내지 1 중량%를 포함하여야 한다.

<120> 안정제(들) 외에, 성형 분말은 다른 첨가제, 예를 들어 윤활제, 무적제(antifogging agent), 대전방지제, 청징제(clarifier), 기핵제, 발포제, 가소제, 난연제 등을 함유할 수 있다. 성형 중합체 분말을 사용하여 제조된 회전성형 품목이 식품 산업용일 경우 바람직하게는 회전성형 분말 중의 모든 구성 성분이 식품 접촉 목적으로 승인된 등급이어야 한다.

<121> 본 발명의 성형 분말을 사용한 회전성형은 통상적으로, 예를 들어 상업적으로 입수가능한 회전성형 장치를 사용하여 함으로써 실시될 수 있다. 오픈 온도 및 오픈 경화 시간은 중합체의 용융 특성 및 제조되는 품목의 두께에 따라서 선택될 수 있다.

<122> 본 발명의 중합체 성형 분말은 단독의 중합체 회전성형 성분으로서 사용되거나 또는 다른 중합체와 배합될 수 있다.

- <123> 하기의 비제한적인 실시예로 본 발명을 더 예시한다.
- <124> <실시예 1>
- <125> 에틸렌 및 공단량체로서의 헥스-1-엔을 메탈로센 촉매 중합하여 폴리에틸렌 분말(겉보기 밀도 460 내지 480 kg/m³, MFR₂ 5.9 내지 6.8 g/10분, 입자 크기 분포: 최대 600 μm 0 %, 최대 500 μm 5 %, 최대 425 μm 5 내지 30 %, 최대 300 μm 20 내지 40 %, 최대 212 μm 15 내지 35 %, 최대 150 μm 8 내지 20 %, 최대 150 μm 미만 10 %)을 수득하였다.
- <126> <실시예 2>
- <127> 실시예 1로부터의 PE 분말 ≈ 10 kg (거의 100 중량%)
- <128> 이르가녹스 1076 6 g
- <129> 이르가포스 38 12 g
- <130> 치마소르브 2020 17 g
- <131> 온디나(Ondina) 941 백색 광유 38 g
- <132> 아연 스테아레이트 18 g
- <133> 이르가녹스 1076(6 g), 이르가포스 38(12 g), 치마소르브 2020(17 g)을 온디나 941 광유(38 g, 셸 오일 캄파니(Shell Oil Company)로부터 입수가능함)와 함께 질소 분위기 하에서 100 내지 130 ℃로 가열하였다. 기계식 유동 층 혼합기, 예를 들어 포르베르크 혼합기에서, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된, 온도가 60 ℃인 순환되는 폴리에틸렌 분말 상에 뜨거운 첨가제를 분무하였다. 아연 스테아레이트 분말을 첨가하고 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다.
- <134> <실시예 3>
- <135> 회전성형
- <136> 로토스피드 E-60 익스프레스(Rotospeed E-60 Express) 회전성형기를 사용하여 실시예 2의 성형 분말을 성형하였다. 금형 위에 UV 안정제의 침착물이 없었고(금형의 육안 관찰 및 FT-IR 분석) 성형된 생성물은 충격 강도 및 UV 안정성이 만족스러웠다.
- <137> 회전성형기는 44 kW 프로판 가스 버너, 10000 CFM(283 m³/분) 순환 팬, 750 CFM(21 m³/분) 배기 팬 및 2개의 3350 CFM(95 m³/분) 강제 공기 냉각 팬이 제공된 하나의 크랭크 암(arm)이 있는 셔틀기(shuttle machine)이었다. 사용된 오븐 온도는 280 ℃이었고 오븐 시간은 14 분이었고 냉각 시간을 16 분이었다.
- <138> 사용된 금형은 약 7.4 리터 부피의 알루미늄 상자 금형이었다. 회전 비는 9:1.4였고 회전 속도는 9/mm 및 1.4/분이었다. 성형 분말 적재물은 700 g으로 약 4 mm의 벽 두께를 생성하였다.
- <139> 10번의 연속 성형 후에도 금형에서 침착물을 발견할 수 없었다.
- <140> 실시예 3에서와 같이 제조된 회전성형 품목을 통상적인 회전성형 분말(보레알리스의 RM8343)과 비교하였다. 용융 흐름 속도 및 충격 특성이 비슷하였다.
- <141> 첨가제가 첨가된 중합체 분말을 150일 동안 각각 23 ℃, 습도 50 % 및 50 ℃, 습도 95 %에서 보관하였다. 첨가제 분석은 가수분해 안정성이 양호함을 보여주었다(첨가제의 반응 없음, 가수분해 없음). 용융 흐름 속도는 변하지 않았다.
- <142> <실시예 4>
- <143> 실시예 1로부터의 PE 분말 10 kg(거의 100 중량%)
- <144> 이르가녹스 1076 6 g
- <145> 이르가포스 38 12 g
- <146> 치마소르브 2020 17 g

- <147> 온디나 941 백색 광유 38 g
- <148> 아연 스테아레이트 18 g
- <149> 이르가녹스 1076(6 g), 이르가포스 38(12 g), 치마소르브 2020(17 g), Zn-스테아레이트(18 g)를 온디나 941 광유(38 g, 셀 오일 캄파니로부터 입수가능함)와 함께 질소 분위기 하에서 120 내지 140 °C로 가열하였다. 기계식 유동 층 혼합기, 예를 들어 포르베르크 혼합기에서, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된, 온도가 60 °C인 순환되는 폴리에틸렌 분말 상에 뜨거운 첨가제를 분무하였다. 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다.
- <150> <실시예 5>
- <151> 회전성형된 물품의 특성에 대한 UV 안정제의 영향
- <152> 실시예 1로부터의 PE 분말 10 kg(거의 100 중량%)
- <153> 이르가녹스 1076 6 g(600 ppm)
- <154> 이르가포스 38 12 g(1200 ppm)
- <155> UV 안정제 20 g(2000 ppm)
- <156> 온디나 941 백색 광유 47 g(4700 ppm)
- <157> 이르가녹스 1076, 이르가포스 38, UV 안정제, Zn-스테아레이트를 온디나 941 광유와 함께 질소 분위기 하에서 120 내지 140 °C로 가열하였다. 기계식 유동 층 혼합기, 예를 들어 포르베르크 혼합기에서, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된, 온도가 60 °C인 순환되는 폴리에틸렌 분말 상에 뜨거운 첨가제를 분무하였다. 아연 스테아레이트 분말(9 g)을 첨가하고 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다. 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다. 실시예 3에 기술된 바와 같이 회전성형을 실시하였다.
- <158> 생성된 물품의 황변도를 측정하였다. 웨더-오-미터(weather-o-meter) C165에서 3000 시간 후 기계적 특성 보유율을 ISO 4892에 따라 측정하였다.

<159>

UV 안정제	YI ₀	과단 신도, ISO 527-5A
치마소르브 2020	-6.5	WOM에서 3000 시간 후 기계적 특성 보유율 65 %
시아소르브 3364	-6.8	WOM에서 3000 시간 후 기계적 특성 보유율 70 %
시아소르브 4042	-6.4	
시아소르브 4611	-5.2	

- <160> <실시예 6>
- <161> 회전성형된 물품의 특성에 대한 포스파이트/포스포나이트의 영향
- <162> 실시예 1로부터의 PE 분말 10 kg(거의 100 중량%)
- <163> 이르가녹스 1076 6 g(600 ppm)
- <164> 포스파이트 12 g(1200 ppm)
- <165> 치마소르브 2020 20 g(2000 ppm)
- <166> 온디나 941 백색 광유 47 g(4700 ppm)
- <167> 아연 스테아레이트 9 g(900 ppm)
- <168> 실시예 5에서 기술된 실험 절차에 따라 회전성형된 물품을 제조하였다. 생성된 물품의 황변도를 측정하였다.

<169>

포스파이트	YI ₀
이르가포스 38	-6.5
이르가포스 P-EPQ	-7.7
울트라녹스 641	-7.8

- <170> 실시예 5 및 6에서 제조된 회전성형된 물품의 YI 값은 통상적인 회전성형된 물품의 YI 값보다 낮았다. 측정된

기계적 특성 값은 통상적인 회전성형된 물품과 비슷하여 본 발명의 방법이 기계적 특성에 불리하게 영향을 미치지 않음을 보여주었다.

- <실시예 7>
- <172> 실시예 1로부터의 PE 분말 ≈ 10 kg (거의 100 중량%)
- <173> 이르가녹스 1076 6 g
- <174> 이르가포스 38 12 g
- <175> 치마소르브 2020 17 g
- <176> 디모단(Dimodan) PVP 47 g
- <177> 아연 스테아레이트 9 g
- <178> 이르가녹스 1076(6 g), 이르가포스 38(12 g), 치마소르브 2020(17 g)을 디모단(47 g, 다니스코 컬터(Danisco Cultor)로부터 입수가가능함)과 함께 질소 분위기 하에서 100 내지 130 °C로 가열하였다. 기계식 유동 층 혼합기, 예를 들어 포르베르크 혼합기에서, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된, 온도가 60 °C인 순환되는 폴리에틸렌 분말 상에 뜨거운 첨가제를 분무하였다. 아연 스테아레이트 분말을 첨가하고 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다.
- <실시예 8>
- <180> 실시예 1로부터의 PE 분말 ≈ 10 kg (거의 100 중량%)
- <181> 이르가녹스 1076 6 g
- <182> 이르가포스 38 12 g
- <183> 치마소르브 2020 17 g
- <184> 아르모스타트(Armostat) 2000 47 g
- <185> 아연 스테아레이트 9 g
- <186> 이르가녹스 1076(6 g), 이르가포스 38(12 g), 치마소르브 2020(17 g)을 아르모스타트(47 g, 아크조 노벨(Akzo Nobel)로부터 입수가가능함)와 함께 질소 분위기 하에서 90 °C로 가열하였다. 기계식 유동 층 혼합기, 예를 들어 포르베르크 혼합기에서, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된, 온도가 60 °C인 순환되는 폴리에틸렌 분말 상에 뜨거운 첨가제를 분무하였다. 아연 스테아레이트 분말을 첨가하고 혼합물을 5 분 동안 더 블렌드하였다.