(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 9 월 29 일 (29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/203461 A1

(51) 국제특허분류:
*C08L 23/16* (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
*C08F 210/16* (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
*C08F 210/06* (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
*C08F 2/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/004249

(22) 국제출원일: 2022 년 3 월 25 일 (25.03.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0039664 2021 년 3 월 26 일 (26.03.2021) KR
10-2022-0037392 2022 년 3 월 25 일 (25.03.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 노경섭 (**NOH, Kyung Seop**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박희광 (**PARK, Heekwang**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채성민 (**CHAE, Seong Min**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 예지화 (**YE, Jihwa**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

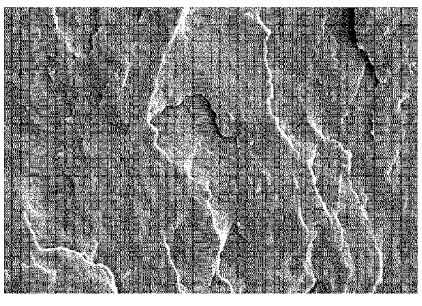
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭:** 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a polypropylene resin composition containing an ethylene propylene-based copolymer prepared using a continuous reactor in the presence of a metallocene compound having a specific structure, and provides: a polypropylene resin composition having high transparency and excellent elongation properties which are obtained by a narrow molecular weight distribution, and xylene soluble content, ethylene content, and melting index, which are optimized; and a method for preparing same.

(57) **요약서:** 본 발명은 특정 구조의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속 반응기를 이용하여 제조한 에틸렌 프로필렌계 공중합체 함유 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것으로, 좁은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분, 에틸렌 함량, 용융지수를 최적화함으로써, 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그의 제조 방법이 제공된다.

WO 2022/203461 A1

# 명세서

# 발명의 명칭: 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그의 제조방법

## 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2021년 3월 26일자 한국 특허 출원 제10-2021-0039664호 및 2022년 3월 25일자 한국 특허 출원 제10-2022-0037392호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명 투명성 및 신율이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[5]

## 배경기술

[6] 폴리프로필렌은 낮은 비중과 높은 내열성, 그리고 우수한 가공성과 내화학성으로 인해 종래 다양한 분야에 범용 수지로 사용되어 왔다.

[7]

[8] 폴리프로필렌의 식품용기용 제품은 투명성과 내충격성 및 신율이 요구 된다. 이에 종래 프로필렌과 에틸렌 또는 부텐 랜덤 공중합체와 투명 핵제 처방 기술이 적용된 수지를 사용중이다. 그러나, 랜덤 공중합된 폴리프로필렌은 중합체내 공단량체의 함량 증가 따라 결정성이 감소하여, 투명성 및 신율은 향상되나, 내충격성은 시장의 요구 수준 대비 낮아 개선의 여지가 있다. 이에 종래 임펙트 폴리프로필렌 수지 적용이 고려 될 수 있으나, 램덤 공중합체 대비 투명성이 떨어지며 비투명 형태로 나타나며 신율이 낮은 문제가 있다.

[9]

[10] 한편, 폴리프로필렌 중합용 촉매는 크게 지글러 나타계 촉매와 메탈로센계 촉매로 구분할 수 있는데, 지글러 나타계 촉매의 경우 활성점이 여러 개 혼재하는 다활성점 촉매(multi-site catalyst)이고, 높은 Xylene 가용분 및 중합체의 분자량 분포가 넓은 것이 특징으로, 지글러 나타계 촉매의 존재하에 프로필렌과 에틸렌 또는 부텐 공중합을 수행할 경우 결정성이 감소하여 투명성 향상이 되나, 임팩트 폴리프로필렌 중합을 수행할 경우 제1 반응기에서 생성되는 호모 폴리프로필렌 매트릭스(Homo PP Matrix)와 제2 반응기에서 생성되는 에틸렌 프로필렌 공중합체간 낮은 혼련성으로 상이 분리됨에 따라 빛이 투과되지 못하여 비투명 하고 신율이 저하되는 문제점이 있다.

[11]

[12] 반면, 메탈로센 촉매는 전이금속 화합물이 주성분인 주촉매와 알루미늄이 주성분인 유기 금속 화합물인 조촉매의 조합으로 이루어지며, 이와 같은 촉매는

균일계 착체 촉매로 단일 활성점 촉매(single site catalyst)이며, 단일 활성점 특성에 따라 낮은 Xylene 가용분 및 분자량 분포가 좁은 것이 특징으로 일반적으로 기계적 물성 및 연신성이 우수하다. 또한 상대적으로 지글러나타계 촉매 대비 촉매의 리간드 구조 변형 및 중합 조건의 변경에 따라 고분자의 입체 규칙도, 공중합 특성, 분자량, 결정화도 등을 변화시켜 원하는 물성을 구현하기에 용이하다.

[13]

[14] 이에 메탈로센계 촉매를 이용하여, 종래 지글러나타계 폴리프로필렌 대비 높은 투명성 및 신율을 가져 식품용기용에 적합한 폴리프로필렌 수지 조성물을 개발하고자 한다.

[15]

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[16] 본 명세서는, 특정 구조의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속 반응기를 이용하여 높은 투명성과 함께 우수한 신율을 나타내며 사출 성형에 특히 유용한 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

[17]

## 과제 해결 수단

[18] 본 발명은, 분자량 분포(Mw/Mn)가 2.6 내지 3.2이고, 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble)이 4.5 중량% 내지 8.0 중량%이고, 에틸렌의 함량이 1.0 중량% 내지 5.0 중량%이고, 용융지수(MI2.16, ASTM D 1238, 230 ℃, 2.16 kg 하중에서 측정한 용융 지수)가 10 g/10min 내지 100 g/10min이고, 결정화 온도(Tc)는 95 ℃ 내지 115 ℃인, 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.

[19]

[20] 일 예로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 미국재료시험학회규격 ASTM D 638 방법으로 측정한 신율이 500% 이상일 수 있으며, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1003 방법으로 측정한 헤이즈가 60% 이하일 수 있다.

[21]

[22] 또한, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 융점(Tm)이 150 ℃ 내지 158 ℃일 수 있다.

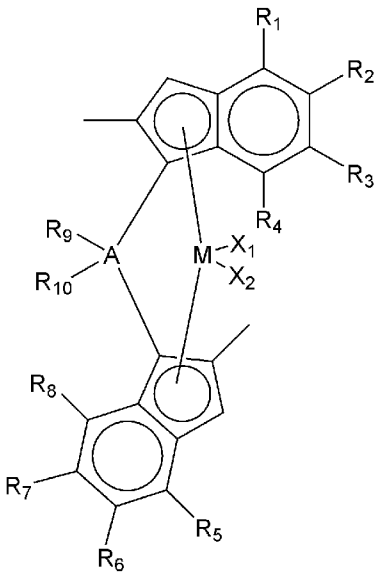
[23]

[24] 한편, 본 발명은 상술한 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 적어도 하나 이상의 제1 반응기와 적어도 하나 이상의 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 것으로, 상기 제1 반응기에서 프로필렌 단일중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제2 반응기에서

에틸렌을 프로필렌계 공중합체를 제조하는 단계;를 포함한다.

[25] [화학식 1]

[26]




[27] 상기 화학식 1에서,

[28] A는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고,

[29] M은 4족 전이금속이며,

[30] $X_1$ 및 $X_2$는 각각 독립적으로 할로겐이고,

[31] $R_1$ 및 $R_5$는 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬로 치환된 $C_{6-20}$ 아릴이고,

[32] $R_2$ 내지 $R_4$ 및 $R_6$ 내지 $R_8$은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬, $C_{2-20}$ 알케닐, $C_{1-20}$ 알킬실릴, $C_{1-20}$ 실릴알킬, $C_{1-20}$ 알콕시실릴, $C_{1-20}$ 에테르, $C_{1-20}$ 실릴에테르, $C_{1-20}$ 알콕시, $C_{6-20}$ 아릴, $C_{7-20}$ 알킬아릴, 또는 $C_{7-20}$ 아릴알킬이고,

[33] $R_9$ 및 $R_{10}$은 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬이다.

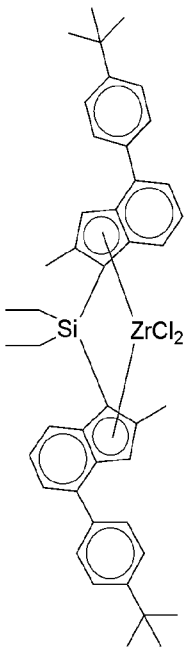
[34]

[35] 이 때, 상기 화학식 1에서, A는 실리콘일 수 있고, $R_1$, 및 $R_5$는 각각 $C_{3-6}$ 분지쇄 알킬기로 치환된 페닐일 수 있다. 또한, $R_9$, 및 $R_{10}$은 각각 $C_{2-4}$ 직쇄상 알킬일 수 있으며, 이 중에서 $R_9$, 및 $R_{10}$은 서로 동일한 것일 수 있으며, 바람직하게는 에틸일 수 있다.

[36]

[37] 그리고, 상기 메탈로센 화합물, 구체적으로 예를 들어, 하기 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다:

[38] [화학식 1-1]

[39] 


[40]

[41] 상기 화학식 1-1의 구조식은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[42]

[43] 일예로, 상기 제1 반응기는 루프 반응기이고, 상기 제2 반응기는 기체상 반응기일 수 있다.

[44]

[45] 그리고, 상기 제2 반응기에서, 프로필렌과 에틸렌은 7:3 내지 6:4의 중량비로 투입할 수 있다.

[46]

[47] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.

[48]

[49] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[50]

[51] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합을 설명하기 위한 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 이들의 조합 또는 부가 가능성을 배제하는 것은 아니다.

[52]

[53] 또한 본 명세서에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이,

대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[54]

[55] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[56]

[57] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[58]

[59] **폴리프로필렌 수지 조성물**

[60] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 분자량 분포(Mw/Mn)가 2.6 내지 3.2이고, 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble)이 4.5 중량% 내지 8.0 중량%이고, 에틸렌의 함량이 1.0 중량% 내지 5.0 중량%이고, 용융지수(MI2.16, ASTM D 1238, 230 ℃, 2.16 kg 하중에서 측정한 용융 지수)가 10 g/10min 내지 100 g/10min이고, 결정화 온도(Tc)는 95 ℃ 내지 115 ℃인 조건을 모두 만족하는 것을 특징으로 한다.

[61]

[62] 지글러-나타 촉매로 제조되는 프로필렌 (공)중합체는, 활성점이 여러 개 혼재하는 다 활성점 촉매(multi-site catalyst)를 사용하기 때문에, 중합체의 분자량 분포가 넓고 자일렌 가용분이 높은 것이 특징이며, 특히, 지글러 나타계 촉매의 존재하에 임팩트 폴리프로필렌의 중합을 수행할 경우 제1 반응기에서 생성되는 호모 폴리프로필렌 메트릭스와 제2 반응기에서 생성되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체간 낮은 혼련성으로 분산성이 낮아 상이 분리됨에 따라 빛이 투과되지 못하여 비투명하며 신율이 저하되는 문제점이 있다.

[63]

[64] 또한, 기존의 메탈로센 촉매를 사용하여 호모 폴리프로필렌을 제조할 경우, 낮은 Xylene 가용분(Tacticity)과 좁은 분자량 분포로 사출 성형 제품 제조시 신율이 우수한 반면에 투명성 및 내충격성이 저하되는 단점을 갖는다. 이에 따라, 에틸렌을 주쇄로 하여 1-부텐 등과 함께 이원 또는 삼원 공중합체를 제조하여 혼합하는 경우에 사출 성형 제품의 내충격강도를 증대시킬 수도 있으나, 개선 정도가 충분하지 않다. 특히, 본 발명과 같은 연속 반응을 통해 프로필렌 단일중합체인 호모 폴리프로필렌 매트릭스에 분산된 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하지 않고, 별도의 에틸렌을 주쇄로 폴리올레핀 엘라스토머를 사출 단계에서 혼련하는 경우에는, 사출 성형 제품의 내충격강도는 개선할 수 있으나, 투명성이나 신율은 좋지 않는 한계가 있다.

[65]

[66] 이에 본 발명자들은 높은 투명성 및 신율을 유지하는 사출 성형 제품에 적합한

폴리프로필렌 수지 조성물을 예의 연구하던 중, 지글러-나타 촉매 대신 이하 후술할 메탈로센 촉매를 사용하고 프로필렌 단일 중합체를 중합하는 제1 반응기와 상기 프로필렌 단일중합체에 분산되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 제조한 폴리프로필렌 수지 조성물이 이를 만족함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[67]

[68] 본 발명의 일 구현예에 따르며, 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 사출 성형 제품을 제조하는 데 적합한 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공한다.

[69]

[70] 일예로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 임팩트 폴리프로필렌 수지의 우수한 내충격강도를 유지하며, 식품용 용기 등에 적합한 우수한 투명성과 높은 신율을 나타낸다.

[71]

[72] 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 분자량 분포(Mw/Mn, MWD)가 약 2.6 내지 약 3.2이다. 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 분자량 분포가 2.6 미만인 경우에는 가공시 흐름성이 열세하며, 3.2를 초과하는 경우에는 투명성 및 내충격성이 저하될 수 있다. 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은, 상술한 분자량 분포의 수지 특성으로 인해, 사출성형, 압출성형 또는 중공 성형을 통해 냉장 및 냉동용기, 식품포장용기, 압출중공성형물, 필름, 쉬이트 및 병마개 등의 제품 제조시 우수한 흐름성 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 분자량 분포(Mw/Mn, MWD)가 약 2.6 내지 약 3.0, 약 2.6 내지 약 2.9, 또는 약 2.6 내지 약 2.8일 수 있다.

[73]

[74] 본 발명에 있어서 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물의 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 각각 측정하고, 분자량 분포로서 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비(Mw/Mn)를 계산하여 구할 수 있다.

[75]

[76] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용할 수 있다. 이때 측정 온도는 160 ℃이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용할 수 있고, 유속은 1 mL/min로 적용할 수 있다. 폴리프로필렌의 샘플은 각각 GPC 분석 기기 (PL-GP220)을 이용하여 BHT 0.0125% 포함된 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)에서 160 ℃, 10 시간 동안 녹여 전처리하고, 10 mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급하여 측정할 수 있다. 또한, 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도할 수 있다. 일예로, 폴리스티렌 표준 시편의 중량평균분자량은 2000 g/mol, 10000 g/mol, 30000 g/mol, 70000 g/mol, 200000

g/mol, 700000 g/mol, 2000000 g/mol, 4000000 g/mol, 10000000 g/mol의 9종을 사용할 수 있다.

[77]

[78] 또한, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble)이 4.5 중량% 내지 8.0 중량%이다.

[79]

[80] 상술한 바와 같이 약 2.6 내지 약 3.2의 좁은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble)을 효과적으로 제어하여 약 4.5 중량% 내지 약 8.0 중량%으로 최적화한 것을 특징으로 한다. 특히, 자일렌 가용분은 전체 중합체 내 어택틱(atactic) 성분 및 임팩트 폴리프로필렌에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 함량을 나타내는 값으로, 이러한 자일렌 가용분 함량을 최적화하여 적정 수준의 기계적 물성의 발현이 가능한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[81]

[82] 이와 같이, 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble) 함량을 최적 범위로 조절함으로써 사출 성형 제품 제조시 높은 투명성과 함께 우수한 신율을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble) 함량이 약 4.5 중량% 이상이면서, 약 7.8 중량% 이하, 또는 약 7.5 중량% 이하, 또는 약 7.3 중량% 이하, 또는 약 7.0 중량% 이하일 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 있어서 자일렌 가용분은, 폴리프로필렌 수지 조성물을 자일렌 중에 용해시키고, 냉각 용액으로부터 불용성 부분을 결정화시켜 결정된 냉각 자일렌 중에 가용성인 중합체의 함량(중량%)으로, 자일렌 가용분은 낮은 입체 규칙성의 중합체 사슬이나 임팩트 폴리프로필렌에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체 사슬을 함유한다. 이에, 에틸렌이나 1-부텐 등과 함께 이원 또는 삼원 공중합체 경우 자일렌 가용분의 함량이 높을수록 굴곡 탄성률은 낮아지며 내충격성 및 투명성을 개선하는 특징이 있다. 단, 본 발명과 같이 임팩트 폴리프로필렌의 경우 자일렌 가용분의 함량이 높을수록 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 중량이 증가하면, 내충격성이나 신율은 개선할 수 있으나 투명성이 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 이와 같이 종래 폴리프로필렌 대비 낮은 에틸렌 프로필렌계 공중합체 중량을 가짐에 따라 사출 성형 제품 제조시 우수한 투명성을 나타낼 수 있다. 이러한 자일렌 가용분 제어에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 자일렌 가용분은 상술한 바와 같은 범위로 유지되어야 한다.

[85]

[86] 또, 본 발명에 있어서 상기 자일렌 가용분은, 폴리프로필렌 수지 조성물 샘플에 자일렌을 넣고, 130 ℃에서 1 시간 이상 가열하여 조성물을 완전히 용해시킨 후

20 ℃에서 1 시간 이상 냉각한 후 필터하여 고체상과 액체상을 분리한다. 이후 액체상을 130 ℃로 가열하여 자일렌 성분을 제거한 후 잔류하는 성분의 무게를 측정할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 보다 구체적으로 전체 수지 조성물 총중량에 대하여 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 함량으로 에틸렌을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 약 1.2 중량% 내지 약 4.8 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 4.5 중량%, 또는 약 1.8 중량% 내지 약 4.0 중량%, 또는 약 1.9 중량% 내지 약 3.5 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 약 3.2 중량%, 또는 약 2.1 중량% 내지 약 3.0 중량%, 또는 약 2.2 중량% 내지 약 2.7 중량%의 함량으로 에틸렌을 포함할 수 있다.

[89]

[90] 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 후술되는 제1, 제2 반응기를 통과한 최종 중합체의 에틸렌 함량을 상술한 범위내로 형성시켜 포함함으로써, 이종의 공단량체가 에틸렌 프로필렌계 공중합체 주사슬 사이에 들어가며, 이렇게 얻어진 에틸렌 프로필렌계 공중합체가 프로필렌 단일중합체에 높은 분산성으로 상 분리가 크게 나타나지 않도록 포함되어 최종 수지 조성물의 기계적 물성을 효과적으로 조절할 수 있다. 또한, 후술하는 특정 구조의 메탈로센계 촉매를 사용하여 높은 전환율로 중합에서도 좁은 분자량 분포를 나타내며, 또 우수한 가공성 및 투명성 개선과 함께 높은 신율 특성을 구현하는 측면에서, 폴리프로필렌 수지 조성물에서 에틸렌의 함량은 전술한 범위로 포함되는 게 바람직하다.

[91]

[92] 한편, 본 발명에 있어서 폴리프로필렌 수지 조성물 내 에틸렌 함량은, 미국재료시험학회규격 ASTM D 5576에 따라 적외선흡수스펙트럼(FT-IR)을 사용하여 분광학적인 방법으로 측정할 수 있다.

[93]

[94] 일예로, 폴리프로필렌 수지 조성물의 필름 혹은 필름 형태 시편을 FT-IR 장비의 마그네틱 홀더(magnetic holder)에 고정시킨 후, IR 흡수 스펙트럼에서 시편 두께를 반영하는 4800-3500 $cm^{-1}$ 피크의 높이와 에틸렌 성분이 나타나는 750-710 $cm^{-1}$ 피크의 면적을 각각 측정하여 계산한다. 즉, 미국재료시험학회규격 ASTM D 5576의 방법에 따라, 측정한 값을 표준 시편(Standard sample)의 각 피크 면적을 4800-3500 $cm^{-1}$ 피크 높이로 나눈 값을 플롯(Plot)하여 구한 캘리브레이션(Calibration) 식에 대입하여 각각 에틸렌 함량을 각각 계산한다. 폴리프로필렌 수지 조성물 내 에틸렌 함량의 측정 방법은 후술할 시험예 1에서 보다 구체화될 수 있다.

[95]

[96] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에

따라 230 ℃에서 2.16 kg 하중으로 측정한 용융지수($MI_{2.16}$)가 약 10 g/10min 내지 약 100 g/10min이다. 이와 같이 용융 지수의 범위를 최적화함으로써 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 용융지수($MI_{2.16}$)가 약 12 g/10min 이상, 또는 약 15 g/10min 이상, 또는 약 18 g/10min 이상, 또는 약 20 g/10min 이상, 또는 약 23 g/10min, 또는 약 25 g/10min 이상이면서, 약 95 g/10min 이하, 또는 약 92 g/10min 이하, 또는 약 90 g/10min 이하, 또는 약 88 g/10min 이하, 또는 약 85 g/10min 이하, 또는 약 82 g/10min 이하일 수 있다.

[97]

[98] 또한, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 결정화 온도(Tc)가 95 ℃ 내지 115 ℃일 수 있다.

[99]

[100] 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은, 상술한 바와 같이 좁은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble), 에틸렌 함량, 및 결정화 온도(Tc)를 효과적으로 제어하여 약 95 ℃ 내지 약 115 ℃로 최적화한 것을 특징으로 한다. 특히, 특히, 자일렌 가용분은 전체 중합체 내 어택틱(atactic) 성분 및 임팩트 폴리프로필렌에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 함량을 나타내는 값으로, 이러한 자일렌 가용분 함량을 최적화하여 적정 수준의 기계적 물성의 발현이 가능한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[101]

[102] 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 결정화 온도(Tc)가 약 100 ℃ 내지 약 115 ℃, 또는 약 105 ℃ 내지 약 114 ℃, 또는 약 107 ℃ 내지 약 113 ℃, 또는 약 108 ℃ 내지 약 112 ℃일 수 있다.

[103]

[104] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 융점(Tm)이 약 150 ℃ 내지 약 158 ℃, 또는 약 150 ℃ 내지 약 155 ℃, 또는 약 151 ℃ 내지 약 153 ℃일 수 있다.

[105]

[106] 본 발명에 있어서 결정화 온도(Tc) 및 융점(Tm)은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 온도를 상승시켜 폴리프로필렌 수지 조성물을 200 ℃까지 가열한 후 5분 동안 그 온도에서 유지하고($1^{st}$ RUN 열이력 제거), 그 다음 -30 ℃까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기에 해당하는 온도를 용융점(Tm)으로 하고, 다시 온도를 감소시키면서 나타나는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기에 해당하는 온도를 결정화 온도(Tc)로 한다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10 ℃/min이고, 융점(Tm) 및 결정화 온도(Tc)은 두 번째 온도가 상승, 내림하는 구간($2^{nd}$ RUN)에서 측정한 결과로 나타낸 것이다.

[107]

[108] 이와 같이 발명의 일 구현예에 따른 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble), 에틸렌 함량, 용융지수, 및 결정화 온도(Tc)를 동시에 최적화하여, 사출 성형 제품 제조시 높은 투명성과 함께 우수한 신율을 나타낼 수 있다.

[109]

[110] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, ASTM D 638 방법으로 측정한 신율이 500% 이상 또는 500% 내지 1500%, 혹은 600% 이상 또는 500% 내지 1500%일 수 있다. ASTM D 1003 방법으로 측정한 헤이즈가 60% 이하 또는 35% 내지 60%, 혹은 59% 이하 또는 50% 내지 59%일 수 있다.

[111]

[112] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, ASTM D 638 방법으로 측정한 인장강도가 250 $kg/cm^2$ 이상, 또는 255 $kg/cm^2$ 이상, 또는 260 $kg/cm^2$ 이상, 또는 265 $kg/cm^2$ 이상, 또는 270 $kg/cm^2$ 이상, 또는 275 $kg/cm^2$ 이상, 또는 280 $kg/cm^2$ 이상일 수 있다. 다만, 사출 성형 제품의 우수한 내충격성과 함께 투명성 및 신율을 동시에 개선하는 측면에서는, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 인장강도는 500 $kg/cm^2$ 이하, 또는 500 $kg/cm^2$ 이하, 또는 450 $kg/cm^2$ 이하, 또는 450 $kg/cm^2$ 이하, 또는 400 $kg/cm^2$ 이하, 또는 380 $kg/cm^2$ 이하, 또는 350 $kg/cm^2$ 이하, 또는 320 $kg/cm^2$ 이하, 또는 300 $kg/cm^2$ 이하일 수 있다.

[113]

[114] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, ASTM D 256 방법에 의해 측정한 아이조드 충격 강도(Izod impact)가 6 kgcm/cm 이상, 또는 8 kgcm/cm 이상, 또는 10 kgcm/cm 이상, 또는 12 kgcm/cm 이상, 또는 14 kgcm/cm 일 수 있다. 다만, 사출 성형 제품의 우수한 내충격성과 함께 투명성 및 신율을 동시에 개선하는 측면에서는, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 아이조드 충격 강도(Izod impact)가 22 kgcm/cm 이하, 또는 20 kgcm/cm 이하, 또는 18 kgcm/cm 이하, 또는 16 kgcm/cm 이하 일 수 있다.

[115]

[116] 보다 구체적으로 상기 아이조드 충격 강도는 ASTM D256 방법에 따라, V형 노치를 갖는 사출 시편을 아이조드 충격 시험기에 고정시킨 후, 노치면을 진자(0.461 kgf)의 충격으로 파단시켜, 파단에 요구되는 에너지로 충격 강도를 측정할 수 있다.

[117]

[118] 또한, 상술한 폴리프로필렌 수지 조성물의 신율, 인장강도, 아이조드 충격 강도(Izod impact)은 상온 범위에서 측정한 값이며, 구체적으로 22 ℃ 내지 26 ℃, 또는 22.5 ℃ 내지 25 ℃, 또는 23 ℃ 내지 24 ℃에서 측정할 수 있으며, 예컨대, 23 ℃에서 측정한 값일 수 있다.

[119]

[120] 상기와 같이 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은 기존 지글러-나타 촉매

적용 폴리프로필렌보다 우수한 공정 안정성 및 가공성과 함께, 임팩트 폴리프로필렌 수지 조성물로서 우수한 내충격성을 유지하며 사출 성형 제품의 높은 투명성과 신율 특성을 확보할 수 있다.

[121]

[122] 특히, 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은 기존 지글러-나타 촉매 적용 폴리프로필렌 또는 종래 메탈로센 촉매 적용 폴리프로필렌과 달리 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분, 에틸렌 함량, 용융지수, 및 결정화 온도를 모두 최적화함으로써, 우수한 공정 안정성 및 가공성과 함께 사출 성형 제품 제조시 높은 투명성과 우수한 신율 특성을 동시에 구현할 수 있다. 이에 따라 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 사출 성형 제품 제조에 특히 유용할 수 있다.

[123]

[124] 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 프로필렌 단일중합체 및 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 단일중합체에 분산되어 있다. 특히, 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은, 후술되는 바와 같이 상술한 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 제1 반응기의 중합 공정과 제2 반응기의 공중합 공정을 수행하여, 이렇게 얻어진 에틸렌 프로필렌계 공중합체가 프로필렌 단일중합체에 높은 분산성으로 상 분리가 크게 나타나지 않도록 포함되어 최종 수지 조성물에서 우수한 가공성 및 투명성 개선과 함께 우수한 내충격강도를 유지할 수 있도록 높은 신율 특성을 나타낼 수 있다.

[125]

[126] 본 발명으로부터 얻어진 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 사출성형, 압출성형 또는 중공 성형을 통해 냉장 및 냉동용기, 식품포장용기, 압출중공성형물, 필름, 시트(sheet) 및 병마개 등에 사용될 수 있다.

[127]

[128] 본 발명의 수지 조성물에는 수지 조성물의 특성을 해치지 않는 범위 내에서 산화방지제, 중화제, 분산제, 내후제, UV 안정제, 슬립제, 안티블록킹제, 대전방지제와 같은 첨가제 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 함량은 전체 수지 조성물의 총중량 기준으로 500 ppm 내지 3000 ppm일 수 있다. 특히, 이러한 첨가제는 후술한 바와 같은 제1, 제2 반응기의 공정을 모두 마치고 얻어진 폴리프로필렌 수지 조성물에 추가하는 것으로, 제조 공정 중 촉매 활성 등에 영향을 미칠 수 있어 중합 공정에 사용하는 것은 바람직하지 않다. 한편, 본 발명에 따른 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 디벤질이덴 솔비톨(Dibezylidene Sorbitol), 디(p-메틸벤질이덴)솔비톨, 디메틸 벤질이덴 솔비톨, 알킬벤조산 알루미늄 염, 및 유기 인 금속염 등의 핵제는 포함하지 않는다. 이러한 핵제는 기존에 투명성 확보를 위하여 사용한 바 있으나, 본 발명에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물에 추가할 경우에는 결정성이 신율 개선 효과를 저감시킬 수 있다.

[129]

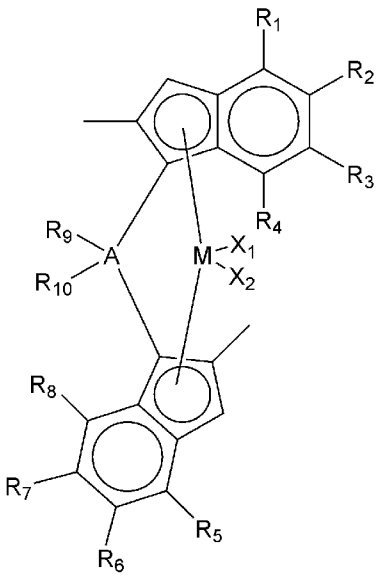
[130] **폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법**

[131] 한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 상기와 같은 물성적 특징을 갖는 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[132]

[133] 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 적어도 하나 이상의 제1 반응기와 적어도 하나 이상의 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 것으로, 상기 제1 반응기에서 프로필렌 단일중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제2 반응기에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 단계;를 포함한다.

[134] [화학식 1]

[135] 


[136] 상기 화학식 1에서,

[137] A는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고,

[138] M은 4족 전이금속이며,

[139] $X_1$ 및 $X_2$는 각각 독립적으로 할로겐이고,

[140] $R_1$ 및 $R_5$는 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬로 치환된 $C_{6-20}$ 아릴이고,

[141] $R_2$ 내지 $R_4$ 및 $R_6$ 내지 $R_8$은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬, $C_{2-20}$ 알케닐, $C_{1-20}$ 알킬실릴, $C_{1-20}$ 실릴알킬, $C_{1-20}$ 알콕시실릴, $C_{1-20}$ 에테르, $C_{1-20}$ 실릴에테르, $C_{1-20}$ 알콕시, $C_{6-20}$ 아릴, $C_{7-20}$ 알킬아릴, 또는 $C_{7-20}$ 아릴알킬이고,

[142] $R_9$ 및 $R_{10}$은 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬이다.

[143]

[144] 한편, 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[145]

[146] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)일 수 있다.

[147]

[148] 탄소수 1 내지 20, 즉, $C_{1-20}$의 알킬은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 15의 직쇄 알킬; 탄소수 1 내지 5의 직쇄 알킬; 탄소수 3 내지 20의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 탄소수 3 내지 15의 분지쇄 또는 고리형 알킬; 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 또는 고리형 알킬일 수 있다. 일예로, 상기 탄소수 1 내지 20($C_{1-20}$)의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[149]

[150] 탄소수 2 내지 20, 즉, $C_{2-20}$의 알케닐로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐을 포함하고, 구체적으로 알릴, 알릴, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[151]

[152] 탄소수 1 내지 20, 즉, $C_{1-20}$의 알콕시로는 메톡시기, 에톡시, 이소프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[153]

[154] 탄소수 2 내지 20, 즉, $C_{2-20}$의 알콕시알킬기는 상술한 알킬의 1개 이상의 수소가 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, iso-프로폭시메틸, iso-프로폭시에틸, iso-프로폭시프로필, iso-프로폭시헥실, tert-부톡시메틸, tert-부톡시에틸, tert-부톡시프로필, tert-부톡시헥실 등의 알콕시알킬; 또는 페녹시헥실 등의 아릴옥시알킬을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[155]

[156] 탄소수 1 내지 20, 즉, $C_{1-20}$의 알킬실릴 또는 탄소수 1 내지 20($C_{1-20}$)의 알콕시실릴기는 $-SiH_3$의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬 또는 알콕시로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴, 디메틸실릴, 트라이메틸실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴기 또는 디메틸프로필실릴 등의 알킬실릴; 메톡시실릴, 디메톡시실릴, 트라이메톡시실릴 또는 디메톡시에톡시실릴 등의 알콕시실릴; 메톡시디메틸실릴, 디에톡시메틸실릴 또는 디메톡시프로필실릴 등의 알콕시알킬실릴을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[157]

[158] 탄소수 1 내지 20, 즉, $C_{1-20}$의 실릴알킬은 상술한 바와 같은 알킬의 1 이상의 수소가 실릴로 치환된 작용기이며, 구체적으로 $-CH_2-SiH_3$, 메틸실릴메틸 또는 디메틸에톡시실릴프로필 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[159]

[160] 또한, 탄소수 1 내지 20, 즉, $C_{1-20}$의 알킬렌으로는 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 알킬과 동일한 것으로, 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[161]

[162] 탄소수 6 내지 20, 즉, $C_{6-20}$의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소일 수 있다. 일예로, 상기 아릴은 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[163]

[164] 탄소수 7 내지 20, 즉, $C_{7-20}$의 알킬아릴은 방향족 고리의 수소 중 하나 이상의 수소가 상술한 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일예로, 상기 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, 메틸비페닐, 메틸나프틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다

[165]

[166] 또한, 탄소수 7 내지 20, 즉, $C_{7-20}$의 아릴알킬은 상술한 알킬의 1 이상의 수소가 상술한 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 일예로, 상기 아릴알킬은 페닐메틸, 페닐에틸, 비페닐메틸, 나프틸메틸 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[167]

[168] 또한, 탄소수 6 내지 20, 즉, $C_{6-20}$의 아릴옥시로는 페녹시, 비페녹시, 나프톡시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[169]

[170] 또한, 탄소수 6 내지 20, 즉, $C_{6-20}$의 아릴렌은 2가 치환기라는 것을 제외하고는 상술한 아릴과 동일한 것으로, 구체적으로 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 페난트레닐렌, 플루오레닐렌 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[171]

[172] 그리고, 4족 전이 금속은, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 또는 러더포듐(Rf)일 수 있으며, 구체적으로 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf) 일 수 있으며, 보다 구체적으로 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[173]

[174] 또한, 13족 원소는, 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는 탈륨(Tl)일 수 있으며, 구체적으로 붕소(B), 또는 알루미늄(Al)일 수 있으며, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[175]

[176] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로겐; 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬 또는 알케닐, 아릴, 알콕시; 실릴; 알킬실릴 또는 알콕시실릴; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술폰기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[177]

[178] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조에 사용되는 촉매 조성물은, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 특히, 인데닐기 포함 두 개의 리간드를 연결하는 브릿지 그룹에 특정 치환기를 갖는 메탈로센 촉매를 이용하는 경우, 목적하는 물성에 맞도록 융점 및 분자량 분포가 함께 최적화된 폴리프로필렌을 제조할 수 있다.

[179]

[180] 더욱이, 상기 화학식 1의 화합물은, 인데닐기 포함 두 개의 리간드를 연결하는 브릿지 그룹으로서, 탄소수 2 이상의 동일한 알킬기로 2 치환된 2가의 작용기 A를 포함함으로써, 원자 사이즈가 증가하고, 가용 각도가 늘어남에 따라 프로필렌이나 에틸렌 모노머의 접근이 용이하여 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[181]

[182] 또, 상기 화학식 1의 화합물에서 리간드인 두 개의 인데닐기 모두 2번 위치가 메틸기로 치환되고, 4번 위치(즉, $R^1$ 및 R)는 각각 알킬 치환된 아릴기를 포함함으로써, 충분한 전자를 공급할 수 있는 유도 효과(Inductive effect)에 의해 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[183]

[184] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서 $R_1$ 및 $R_5$는 각각 독립적으로 $C_{1-10}$ 알킬로 치환된 $C_{6-12}$ 아릴일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 tert-부틸 페닐과 같은 $C_{3-6}$ 분지쇄 알킬로 치환된 페닐일 수 있다. 또, 상기 페닐에 대한 알킬의 치환 위치는 인데닐에 결합한 $R_1$ 및 $R_5$는 위치와 para 위치에 해당하는 4번 위치일 수 있다.

[185]

[186] 또, 상기 화학식 1에서, $R_2$ 내지 $R_7$은 각각 독립적으로 수소일 수 있으며, $X_1$ 및 $X_2$는 각각 독립적으로 염소(Cl)일 수 있다.

[187]

[188] 또, 상기 화학식 1에서 A는 실리콘(Si)일 수 있다. 또, 상기 A의 각 치환기인 $R_9$ 및 $R_{10}$은 용해도를 증대시켜 담지 효율성을 개선하는 측면에서 서로 동일하며, $C_{2-10}$ 알킬기일 수 있고, 구체적으로는 $C_{2-4}$ 직쇄상 알킬기, 보다 구체적으로는 각각 에틸일 수 있다. 이와 같이 브릿지 그룹의 A에 대한 치환기로서 서로 동일한 알킬기를 가짐으로써, 종래 브릿지 그룹의 원소에 대한 치환기가 탄소수 1의 메틸기인 경우 담지 촉매 조제시 용해도가 좋지 않아 담지 반응성이 떨어지는

문제를 해결할 수 있다.

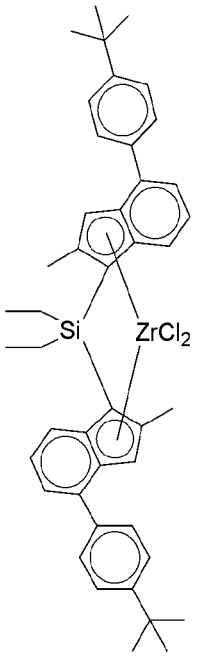
[189]

[190] 또, 상기 화학식 1에서, M는 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr)일 수 있다. 특히, 상기 화학식 1의 화합물에서 중심 금속으로서 지르코늄(Zr)을 포함하는 경우에, 하프늄(Hf) 등과 같은 다른 14족 원소를 포함할 때와 비교하여 전자를 수용할 수 있는 오비탈을 더 많이 가지고 있어 보다 높은 친화력으로 모노머와 쉽게 결합할 수 있으며, 그 결과로 보다 우수한 촉매 활성 개선 효과를 나타낼 수 있다.

[191]

[192] 상기 화학식 1로 표시되는 상기 메탈로센 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다.

[193] [화학식 1-1]

[194] 


[195]

[196] 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물은 알려진 유기 화합물의 합성 방법에 의해 제조할 수 있으며, 후술하는 실시예에 보다 구체화하여 기재하였다.

[197]

[198] 한편, 본 발명의 메탈로센 화합물이나 촉매 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 당량(eq)은 몰 당량(eq/mol)을 의미한다.

[199]

[200] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조에 사용되는 촉매 조성물에서 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물은 담체에 담지된 담지 촉매의 상태로 사용되거나, 비담지된 촉매 형태로도 사용될 수 있다. 특히, 상기 촉매 조성물을 사용한 중합 공정의 안정성 및 물성 조절의 균일성 확보 측면에서 담지 촉매의 형태로 사용하는 것이 좀더 바람직하다.

[201]

[202] 상기 담체로는 표면에 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 갖는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.

[203]

[204] 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 $Na_2O$, $K_2CO_3$, $BaSO_4$, 및 $Mg(NO_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.

[205]

[206] 상기 담체의 건조 온도는 약 200 ℃ 내지 약 800 ℃가 바람직하고, 약 300 ℃ 내지 약 600 ℃가 더욱 바람직하며, 약 300 ℃ 내지 약 400 ℃가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 약 200 ℃ 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매 등이 반응하게 되고, 약 800 ℃를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매 등과의 반응 자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.

[207]

[208] 일예로, 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 약 0.1 mmol/g 내지 약 10 mmol/g이 바람직하며, 약 0.5 mmol/g 내지 약 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다. 상기 하이드록시기의 양이 약 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매 등과의 반응자리가 적고, 약 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[209]

[210] 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물이 담체에 담지될 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 중량비는 약 1:1 내지 약 1:1000 일 수 있다. 상기 중량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다. 보다 구체적으로는 화학식 1의 화합물 대 담체의 중량비는 1:10 내지 1:30, 보다 더 구체적으로는 1:15 내지 1:20일 수 있다.

[211]

[212] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물과 담체 이외에, 높은 활성과 공정 안정성을 향상시키는 측면에서 조촉매를 추가로 포함할 수 있다.

[213]

[214] 구체적으로, 상기 조촉매로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[215] [화학식 2]

[216] $-[Al(R^{21})-O]_m-$

[217] 상기 화학식 2에서,

[218] $R^{21}$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬 또는 $C_{1-20}$ 할로알킬이고;

[219] m은 2 이상의 정수이다.

[220]

[221] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 또는 부틸알루미녹산 등의 알루미녹산계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[222]

[223] 또한, 상기 조촉매로는 하기 화학식 3로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[224] [화학식 3]

[225] $J(R^{31})_3$

[226] 상기 화학식 3에서,

[227] $R^{31}$은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬 또는 $C_{1-20}$ 할로알킬이고;

[228] J는 알루미늄 또는 보론이다.

[229]

[230] 상기 화학식 3로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄,
트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄,
트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄,
트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄,
트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄,
에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄,
트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,
트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론,
트리부틸보론 등이 포함되며, 보다 구체적으로는 트리메틸알루미늄,
트리에틸알루미늄, 및 트리이소부틸알루미늄 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[231]

[232] 또한, 상기 조촉매로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[233] [화학식 4]

[234] $[E-H]^+[ZQ_4]^-$

[235] 상기 화학식 4에서,

[236] E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

[237] H는 수소 원자이며;

[238] Z는 13족 원소이고;

[239] Q는, 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $C_{6-20}$ 아릴 또는 $C_{1-20}$ 알킬이고, 여기서 상기 $C_{6-20}$ 아릴 또는 $C_{1-20}$ 알킬은 비치환되거나 또는 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬, $C_{1-20}$ 알콕시 및 $C_{6-20}$ 아릴옥시로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[240]

[241] 구체적으로, 상기 화학식 4에서 $[E-H]^+$는 브론스테드 산이다.

[242]

[243] 한편, 상기 화학식 4에서, E는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 아민일 수 있으며, 상기 아민은 $C_{6-20}$ 아릴 또는 $C_{1-20}$ 알킬로 치환될 수 있다. 일예로, E는 하나 또는 두 개의 질소 원자를 포함하는 아민일 수 있으며, 상기 아민기는 두 개 이상의 $C_{6-20}$ 아릴 또는 $C_{1-20}$ 알킬로 치환될 수 있다. 또는, 상기 아민은 두 개 또는 세 개의 $C_{6-18}$ 아릴이나 $C_{6-12}$ 아릴, 또는 $C_{1-12}$ 알킬이나 $C_{1-6}$ 알킬로 치환될 수 있다.

[244]

[245] 구체적으로, 상기 화학식 4에서, Z는 알루미늄 또는 보론일 수 있다.

[246]

[247] 구체적으로, 상기 화학식 4에서, Q는 각각 전술한 바와 같이 치환되거나 비치환된 $C_{6-18}$ 아릴 또는 $C_{6-12}$ 아릴이거나, $C_{1-12}$ 알킬 또는 $C_{1-6}$ 알킬일 수 있다.

[248]

[249] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,

N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,
디에틸암모니움테트라펜타테트라페닐알루미늄,
트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론,
트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
트리부틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 또는
트리페닐카보니움테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[250]

[251] 상기한 조촉매가 더 포함되는 경우, 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물 대 조촉매의 중량비는 약 1:1 내지 약 1:20일 수 있다. 상기 중량비로 조촉매와 메탈로센 화합물을 포함할 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물 대 조촉매의 중량비는 약 1:5 내지 약 1:20, 또는 약 1:5 내지 약 1:15일 수 있다.

[252]

[253] 상기 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1 g을 기준으로 약 3 mmol 이상 또는 약 5 mmol 이상의 함량으로 담지될 수 있으며, 또한 약 20 mmol 이하, 또는 약 15 mmol 이하의 함량으로 담지될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함시 조촉매 사용에 따른 촉매 활성 개선 효과를 나타낼 수 있다.

[254]

[255] 상기 촉매 조성물이 상기한 담체 및 조촉매를 모두 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 담체에 조촉매 화합물을 담지시키는 단계, 및 상기 담체에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있으며, 이때 조촉매와 화학식 1의 메탈로센 화합물을 담지하는 순서는 필요에 따라 바뀔 수 있다.

[256]

[257] 이때, 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.

[258]

[259] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 상술한 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 적어도 하나 이상의 제1 반응기와 적어도 하나 이상의 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 것으로, 상기 제1 반응기에서 프로필렌 단일중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제2 반응기에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[260]

[261] 일 예로, 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 제1 반응기에서 프로필렌 단일중합체를 제조하는 단계; 및 상기 제2 반응기에서 상기 프로필렌 단일중합체에 분산되는 에틸렌을 프로필렌계 공중합체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[262]

[263] 구체적으로, 본 발명은 상술한 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 적어도 하나 이상의 제1 반응기와 적어도 하나 이상의 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 것으로, 이렇게 제조한 폴리프로필렌 수지 조성물은 프로필렌 단일중합체 및 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 단일중합체에 분산되어 있다. 특히, 본 발명에서는, 상술한 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 제1 반응기의 중합 공정과 제2 반응기의 공중합 공정을 최적화하여, 이렇게 얻어진 에틸렌 프로필렌계 공중합체가 프로필렌 단일중합체에 높은 분산성으로 상 분리가 크게 나타나지 않도록 포함되어 최종 수지 조성물에서 우수한 가공성 및 투명성 개선과 함께 우수한 내충격강도를 유지할 수 있도록 높은 신율 특성을 나타낼 수 있다.

[264]

[265] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 상술한 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 벌크 슬러리 공정(bulk-slurry Process)과 기상 공정 (Gas Phase process)으로 제조될 수 있다.

[266]

[267] 이때, 상기 제1 반응기는 루프 반응기(roof reactor)가 될 수 있으며, 예컨대, 2개의 루프 반응기 포함하는 스페리폴(spheripol) 공정 반응기가 될 수 있다. 또한, 상기 제2 반응기는 기체상 반응기(gas phase reactor)일 수 있다.

[268]

[269] 또한, 본 발명에 따른 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법은, 상술한 화학식 1의 메탈로센 화합물 1종 이상을 촉매 조성물의 존재 하에서, 연속 반응기로 벌크 슬러리 공정(bulk-slurry process)에 이어 기상 공정(Gas Phase process)을 수행함으로써, 제1 반응기로 얻어진 프로필렌 단일중합체와 제2 반응기로 얻어진 에틸렌 프로필렌계 공중합체와의 상의 분리를 최소화하여, 최종 생성되는 폴리프로필렌 수지 조성물의 투명성 및 신율을 현저히 개선할 수 있다.

[270]

[271] 구체적으로, 상기 제1 반응기는 복수의 루프 반응기를 포함하는 반응 시스템으로 이뤄진 것이며, 복수의 루프 반응기를 포함하는 반응 시스템 내에서

촉매 및 수소 기체의 존재 하에, 액상의 프로필렌 모노머를 연속 중합 반응시켜 프로필렌 단독중합체를 생성시키는 것일 수 있다. 일예로, 상기 복수의 루프 반응기에 대해 각각 수소 기체의 함량은 반응기 조건 1 기압 하에서 0.07 L 내지 4 L 범위이거나, 또는 1 bar 내지 40 bar의 압력으로 공급되거나, 프로필렌 모노머 대비 수소 몰 함량 범위로 150 ppm 내지 8000 ppm으로 공급될 수 있다. 상기 수소 기체의 투입량은 프로필렌 투입량을 기준으로 한 몰 함량 값(ppm)이다. 좀더 구체적으로, 프로필렌 단독중합체를 생성시키는 상기 제1 반응기의 반응시스템은 제1-1 및 제1-2 루프 반응기를 포함하고, 제1-1 루프 반응기에는 수소 기체가 150 내지 8000 ppm의 농도로 공급되고, 제1-2 루프 반응기에는 제1-1 루프 반응기에 대한 공급 농도와 동일하거나 또는 그 이상에서, 8000 ppm 이하의 농도로 수소 기체가 공급될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 반응기에서 수소 투입량은 각각 160 ppm 이상, 또는 170 ppm 이상, 또는 180 ppm 이상, 또는 190 ppm 이상, 또는 200 ppm 이상, 또는 250 ppm 이상, 또는 300 ppm 이상, 또는 350 ppm 이상, 또는 380 ppm 이상, 또는 400 ppm 이상, 또는 430 ppm 이상이면서, 6000 ppm 이하, 또는 4000 ppm 이하, 또는 2000 ppm 이하, 또는 1800 ppm 이하, 또는 1500 ppm 이하, 또는 1200 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하, 또는 650 ppm 이하일 수 있다.

[272]

[273] 또한, 상기 제1 반응기의 중합 반응은, 25 ℃ 내지 500 ℃의 온도 및 1 kgf/㎠ 내지 100 kgf/㎠의 압력 하에서 1 시간 내지 24 시간 동안 반응시켜 수행될 수 있다. 이때, 상기 제1 반응기의 중합 반응 온도는 바람직하게 25 ℃ 내지 250 ℃, 또는 30 ℃ 내지 200 ℃, 또는 35 ℃ 내지 180 ℃, 또는 40 ℃ 내지 150 ℃, 또는 45 ℃ 내지 120 ℃, 또는 50 ℃ 내지 100 ℃, 또는 60 ℃ 내지 85 ℃일 수 있다. 또한, 상기 제1 반응기의 중합 반응 압력은 바람직하게 1 kgf/㎠ 내지 80 kgf/㎠, 또는 1 kgf/㎠ 내지 70 kgf/㎠, 또는 1 kgf/㎠ 내지 60 kgf/㎠, 또는 2 kgf/㎠ 내지 55 kgf/㎠, 또는 3 kgf/㎠ 내지 50 kgf/㎠, 또는 4 kgf/㎠ 내지 45 kgf/㎠, 또는 5 kgf/㎠ 내지 40 kgf/㎠일 수 있다. 상기 중합 반응 시간은 1 내지 5시간이 바람직하다.

[274]

[275] 본 발명에서는 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속반응기를 사용하여, 예컨대, 제1 반응기에서 프로필렌 단독중합체를 제조하고, 제2 반응기에서 상기 프로필렌 단일중합체에 상 분리가 최소화된 형태로 분산되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조함으로써, 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[276]

[277] 구체적으로, 상기 제1 반응기에서 얻어진 프로필렌 단일중합체에 분산되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 제2 반응기의 공중합 공정은 가스상 반응으로 이뤄진다. 이러한 제2 반응기의 공중합 공정은, 앞서 제1 반응기에서 생성된 프로필렌 단일 중합체를 이송하여 투입한 후, 추가로 프로필렌과

에틸렌을 투입하여 수행한다. 여기서, 제1 반응기로부터 생성된 프로필렌 단일 중합체를 제2 반응기 (Gas Phase Reactor)로 이송시에는, 제1 반응기에서 1차 회수 공정을 거친 후 남아 있는 잔류 프로필렌 모노머 및 수소 기체를 프로필렌 단일 중합체와 함께 이송한다. 바람직하게는, 제1 반응기로부터 생성된 프로필렌 단일 중합체를 제2 반응기 (Gas Phase Reactor)로 이송시에 기존의 지글러-나타 촉매 적용시 사용하던 대전방지제 처리는 생략하고 수행할 수 있다.

[278]

[279] 또한, 상기 제2 반응기의 공중합 반응은, 28 ℃ 내지 500 ℃의 온도 및 1 kgf/㎠ 내지 80 kgf/㎠의 압력 하에서 1 시간 내지 24 시간 동안 반응시켜 수행될 수 있다. 이때, 상기 제2 반응기의 공중합 반응 온도는 바람직하게 30 ℃ 내지 250 ℃, 또는 35 ℃ 내지 200 ℃, 또는 40 ℃ 내지 180 ℃, 또는 45 ℃ 내지 150 ℃, 또는 50 ℃ 내지 120 ℃, 또는 55 ℃ 내지 100 ℃, 또는 65 ℃ 내지 85 ℃일 수 있다. 또한, 상기 제2 반응기의 공중합 반응 압력은 바람직하게 1 kgf/㎠ 내지 65 kgf/㎠, 또는 1 kgf/㎠ 내지 55 kgf/㎠, 또는 1 kgf/㎠ 내지 50 kgf/㎠, 또는 2 kgf/㎠ 내지 40 kgf/㎠, 또는 3 kgf/㎠ 내지 35 kgf/㎠, 또는 4 kgf/㎠ 내지 30 kgf/㎠, 또는 5 kgf/㎠ 내지 25 kgf/㎠ 일 수 있다. 상기 중합 반응 시간은 1 내지 5 시간이 바람직하다.

[280]

[281] 상기 제2 반응기의 공중합 공정은 수소 첨가 또는 미첨가 조건 하에서 수행할 수 있다. 다만, 앞서 제1 반응기의 중합 공정에서 얻어진 프로필렌 단일 중합체와 함께 1차 회수 공정을 거친후 미반응 프로필렌 및 수소 기체를 포함하여 제2 반응기로 이송되는 경우에는, 제2 반응기에서는 추가로 수소 기체를 투입하지 않거나 미량의 수소를 투입하여 프로필렌과 에틸렌만을 추가로 투입하는 기상 반응의 공중합 공정을 수행할 수 있다. 여기서, 미량의 수소를 투입한다고 하면, 제1 반응기에 사용한 수소 함량 대비 약 0.01 배 이하, 또는 약 0.005 배 이하, 또는 약 0.001 배 이하로 투입할 수 있다. 예컨대, 프로필렌 모노머 대비 수소 몰 함량 범위로 약 80 ppm 이하, 또는 약 50 ppm 이하, 또는 약 30 ppm 이하, 또는 약 15 ppm 이하, 또는 약 10 ppm 이하, 또는 약 5 ppm 이하로 투입할 수 있다.

[282]

[283] 본 발명에서는 상술한 바와 같은 프로필렌 단독중합체를 중합 반응으로 제조한 후에, 상기 프로필렌 단일중합체에 분산되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 추가 가스 반응 공정으로 제조함으로써, 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분(X.S., Xylene soluble), 에틸렌 함량, 용융지수, 및 결정화 온도(Tc)를 동시에 최적화하여, 사출 성형 제품 제조시 우수한 내충격성을 유지하면서도 높은 투명성과 함께 우수한 신율을 나타내는 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[284]

[285] 구체적으로, 상기 제1 반응기로부터 얻어진 프로필렌 단독중합체는, 미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에 따라 230 ℃에서 2.16 kg 하중으로

측정한 용융지수($MI_{2.16}$)가 약 10 g/10min 내지 약 100 g/10min일 수 있으며, 보다 구체적으로는 약 15 g/10min 내지 약 35 g/10min 또는 약 25.2 g/10min 내지 약 25.6 g/10min일 수 있다.

[286]

[287] 특히, 상기 제1 반응기로부터 얻어진 프로필렌 단독중합체의 용융지수($MI_{2.16}$)는, 최종 생성되는 폴리프로필렌 수지 조성물의 용융지수($MI_{2.16}$)가 서로 동일하거나 또는 유사한 범위로 얻어진다. 예컨대, 상기 프로필렌 단독중합체의 용융지수($MI_{2.16}$)와 최종 생성되는 폴리프로필렌 수지 조성물의 용융지수($MI_{2.16}$)는 서로 약 5 g/10min 이내 차이를 갖는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 프로필렌 단독중합체와 상기 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 용융지수($MI_{2.16}$)는 약 0 내지 약 5 g/10min 이내 차이를 갖는 것일 수 있으며, 좀더 구체적으로는 약 3 g/10min 이내, 혹은 약 2 g/10min 이내, 혹은 약 1.5 g/10min 이내의 차이를 갖는 것일 수 있다.

[288]

[289] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 상기 제1 반응기로부터 얻어진 프로필렌 단독중합체와 제2 반응기로부터 얻어진 에틸렌 프로필렌계 공중합체 역시도, 동일하거나 또는 유사한 범위의 용융지수($MI_{2.16}$), 점도, 분자량을 가질 수 있다. 본 발명에서는 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속반응기를 사용함으로써, 기존의 지글러나타 촉매 등을 적용한 경우와 달리 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 분자량이 급격히 증가하는 것을 방지할 수 있다.

[290]

[291] 이렇게 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속반응기를 사용하여, 프로필렌 단독중합체와 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 물성 차이를 최적화하여, 프로필렌 단독중합체에 분산되는 에틸렌 프로필렌계 공중합체가 상 분리를 최소화한 형태로 분산되도록 함으로써, 기존에 프로필렌 단독중합체와 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 상 분리에 따라 투명성 및 신율이 저하되는 문제를 해결할 수 있다.

[292]

[293] 한편, 상기 제2 반응기에서, 프로필렌과 에틸렌은 7:3 내지 6:4의 중량비로 투입하거나, 또는 프로필렌은 에틸렌 투입량의 중량 기준으로 1.4배 내지 2.6배의 중량비로 투입할 수 있다. 일예로, 상기 프로필렌과 에틸렌은 7:3, 또는 6.5:4, 또는 6:4의 중량비로 투입할 수 있다. 또는, 다른 일예로, 상기 프로필렌은 에틸렌 투입량의 중량 기준으로 1.45배 이상, 또는 1.5배 이상, 또는1.52배 이상, 또는 1.55배 이상, 또는 1.58배 이상, 또는 1.6배 이상, 또는 1.62배 이상이면서, 2.5배 이하, 또는 2.48배 이하, 또는 2.45배 이하, 또는 2.4배 이하, 또는 2.38배 이하, 또는 2.35배 이하, 또는 2.34배 이하의 중량비로 투입할 수 있다.

[294]

[295] 예컨대, 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물은 상기 프로필렌 단일중합체의

중량 기준으로 에틸렌 프로필렌계 공중합체의 함량이 3 중량% 내지 9 중량%, 또는 3.2 중량% 내지 8.8 중량%, 또는 3.3 중량% 내지 8.6 중량%, 또는 3.5 중량% 내지 8.4 중량%, 또는 4 중량% 내지 8 중량%일 수 있다.

[296]

[297] 또, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법은 상술한 촉매 조성물의 존재 하에 프로필렌 단일 중합체를 제조하는 공정과, 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 공정은, 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 수행될 수 있다.

[298]

[299] 상기한 제조방법에 의해 제조된 발명의 일 구현예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 좁은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분, 에틸렌 함량, 용융지수를 최적화함으로써, 높은 투명성과 함께 신율이 우수한 사출 성형 제품의 제조에 특히 유용할 수 있다.

[300]

## 발명의 효과

[301] 본 발명에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 특정 구조의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속 반응기를 이용하여 제조한 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 포함하며, 좁은 분자량 분포와 함께 자일렌 가용분, 에틸렌 함량, 용유지수를 동시에 최적화하여, 우수한 투명성과 함께 높은 신율을 나타내며 사출 성형 제품을 제조하는 데 유리하다.

[302]

## 도면의 간단한 설명

[303] 도 1은 실시예 1에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 단면을 관찰한 주사 전자현미경(SEM) 사진이다.

[304] 도 2는 비교예 3에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 단면을 관찰한 주사 전자현미경(SEM) 사진이다.

[305]

## 발명의 실시를 위한 형태

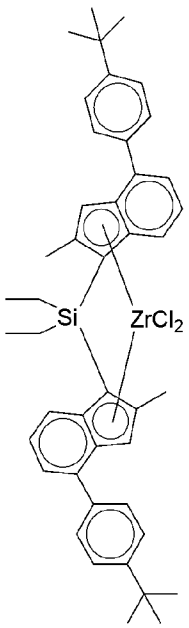
[306] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[307]

[308] **[실시예]**

[309] **<메탈로센 촉매의 제조>**

[310] **제조예 1**

[311] 


[312] **단계 1) (디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)실란의 제조**

[313] 2-메틸-4-터트-부틸-페닐인덴(20.0 g)을 톨루엔과 테트라하이드라퓨란의 혼합 용매(톨루엔/THF 부피비 10/1, 220 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22.2 g)을 0 ℃에서 천천히 적가한 다음, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78 ℃에서 상기 혼합 용액에 디에틸디클로로실란(6.2 g)을 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을 분리한 다음, 용매를 감압 증류하여 (디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)실란을 얻었다.

[314]

[315] **단계 2) [(디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드의 제조**

[316] 상기 단계 1에서 제조한 (디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)실란을 톨루엔/THF의 부피비 5/1 혼합 용매(120 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22.2 g)을 -78 ℃에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액에 지르코늄 클로라이드(8.9 g)를 톨루엔(20 mL)에 희석시킨 후, -78 ℃에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액의 용매를 감압 제거한 다음, 디클로로메탄을 넣고 여과한 다음, 여액을 감압 증류하여 제거하였다. 톨루엔과 헥산을 사용하여 재결정을 하여 고순도의 rac-[(디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드 (10.1 g, 수율: 34%, rac:meso 몰비 20:1)를 얻었다.

[317]

[318] **단계 3) 담지된 촉매의 제조**

[319] 3 L 반응기에 실리카 100 g과 10 wt%의 메틸알루미녹산(670 g)을 넣어 90

℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 침전 후 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 상기 2단계에서 제조한 안사-메탈로센 화합물 rac-[(디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드(5.8 g)을 톨루엔에 희석시켜 반응기에 첨가한 후, 70 ℃에서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척한 후 헥산으로 다시 세척하고 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 150 g을 얻었다.

[320]

[321] **<폴리프로필렌 수지 조성물의 제조>**

[322] **실시예 1 내지 4**

[323] 상기 제조예 1의 실리카 담지 메탈로센 촉매를 사용하여, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조건으로, 제1 반응기(Bulk-slurry Process, Spheripol Process, 제1-1 및 제1-2의 2개의 루프 반응기 포함)에서 프로필렌 단일중합체를 제조한 후에,

[324] 이렇게 제조한 프로필렌 단일 중합체를 제2 반응기 (Gas Phase Reactor)로 이송하고 제2 반응기 (Gas Phase Reactor)에서 표 1에 나타낸 바와 같은 조건으로 에틸렌 프로필렌 공중합체를 제조하여, 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻었다.

[325]

[326] 이때, 상술한 바와 같이 제1 반응기로부터 생성된 프로필렌 단일 중합체를 제2 반응기 (Gas Phase Reactor)로 이송시에는, 별도의 대전방지제를 처리하지 않고, 제1 반응기에서 1차 회수 공정을 거친 후 미반응 프로필렌 모노머 및 수소 기체와 함께 생성된 프로필렌 단일 중합체를 제2 반응기로 이송하였다. 또한, 이렇게 프로필렌 단일 중합체와 함께 이송된 수소 기체의 존재 하에서 및 촉매 조성물 중 제조예 1의 실리카 담지 메탈로센 촉매 하에서, 수소 기체를 추가로 투입하지 않거나 미량의 수소를 투입하여(약 10 ppm 이하) 제2 반응기에서 가스 반응 공정을 통해 프로필렌 단일 중합체에 분산된 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 생성시켰다.

[327]

[328] 또한, 실시예 1 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물은 상술한 바와 같이 얻어진 프로필렌 단일중합체와 에틸렌 프로필렌 공중합체만을 포함하는 것으로, 이외에 핵제 등의 첨가제는 포함하지 않는다. 구체적으로, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 상술한 프로필렌 단일 중합체의 중량 기준으로 에틸렌 프로필렌 공중합체 의 함량이 4 중량% 내지 8 중량% (프로필렌 단일 중합체 : 에틸렌 프로필렌 공중합체 = 4-8 : 1)이다.

[329]

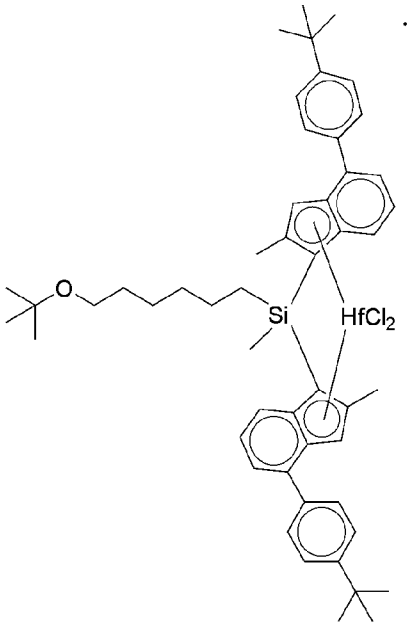
[330] 참고로, 각 실시예에서 사용된 담지 촉매의 종류와, 각 반응기의 중합 압력, 온도, 각 반응기에 공급된 수소 기체의 농도, 또는 조촉매(TEAL)의 농도, 에틸렌 기체 및 프로필렌 기체의 투입량은 하기 표 1에 정리된 바와 같다.

[331]

[332] **비교예 1**

[333] 제조예 1에서 메탈로센 화합물인
[(디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)]지르코늄
디클로라이드 대신에, 하기 화학식 A로 표시되는 화합물,
rac-[(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-t-부틸페닐)인데닐)]하프늄
디클로라이드를 사용한 담지 촉매로 중합 공정을 수행한 것으로 제외하고,
실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 폴리프로필렌 수지 조성물을
제조하였다.

[334] [화학식 A]

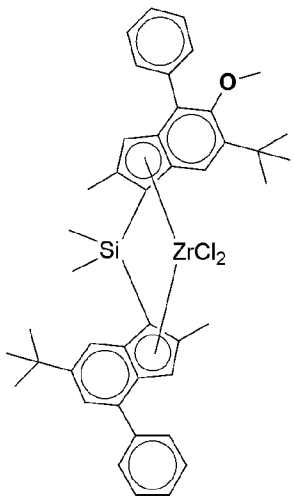
[335] 


[336]

[337] **비교예 2**

[338] 제조예 1에서 메탈로센 화합물인
[(디에틸실란-디일)-비스((2-메틸-4-터트-부틸-페닐인데닐)]지르코늄
디클로라이드 대신에, 하기 화학식 A로 표시되는 화합물,
rac-[(디메틸실란디일)-(2-메틸-4-페닐인데닐)(2-메틸-4-페닐-5-메톡시-6-t-부틸)]
지르코늄 디클로라이드를 사용한 담지 촉매로 중합 공정을 수행한 것으로
제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 폴리프로필렌 수지 조성물을
제조하였다.

[339] [화학식 B]

[340] 


[341]

[342] [표1]

| | 촉매 | 촉매 투입량 (g/hr) | 제1 반응기의 호모 중합 공정 | | | | | 제2 반응기의 공중합 공정 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 중합 압력 (kg/cm$^2$) | 중합 온도 (℃) | C3 투입량 (kg/hr) | TEAL 투입량 (ppm) | $H_2$ 투입량 (ppm) | 중합 압력 (kg/cm$^2$) | 중합 온도 (℃) | C3 투입량 (kg/hr) | C2 투입량 (kg/hr) |
| 실시예 1 | 제조예 1 | 1.3 | 35 | 70 | 80 | 50 | 430 | 18 | 72 | 7.0 | 3.0 |
| 실시예 2 | 제조예 1 | 1.3 | 35 | 70 | 80 | 50 | 430 | 18 | 72 | 6.5 | 4.0 |
| 실시예 3 | 제조예 1 | 1.4 | 35 | 70 | 80 | 50 | 500 | 18 | 72 | 6.5 | 4.0 |
| 실시예 4 | 제조예 1 | 1.5 | 35 | 70 | 80 | 50 | 650 | 18 | 72 | 6.5 | 4.0 |
| 비교예 1 | 화학식 A | 1.8 | 35 | 70 | 80 | 50 | 350 | 18 | 72 | 6.5 | 4.0 |
| 비교예 2 | 화학식 B | 2.4 | 35 | 70 | 80 | 50 | 430 | 18 | 72 | 6.5 | 4.0 |

[343]

[344] 상기 표 1에서, TEAL 및 $H_2$의 투입량은 프로필렌 투입량을 기준으로 한 몰

함량 값(ppm)이다.

[345]

[346] **비교예 3**

[347] 지글러-나타 촉매로 제조한 엘지화학사의 내충격성 폴리프로필렌 수지 제품 M1600(TEAL 150 ppm, $H_2$ 5000 ppm 적용)을 비교예 3의 폴리프로필렌 수지 조성물로 준비하였다.

[348]

[349] **비교예 4**

[350] 지글러-나타 촉매로 제조한 엘지화학사의 내충격성 폴리프로필렌 수지 제품 M1700(TEAL 150 ppm, $H_2$ 5500 ppm 적용)을 비교예 3의 폴리프로필렌 수지 조성물로 준비하였다.

[351]

[352] **비교예 5**

[353] 앞서 비교예 2에 기재한 바와 같이 제조한 폴리프로필렌 수지 조성물에, 추가로 인산 금속 염류계 핵제를 수지 조성물의 총중량 기준 200 ppm으로 처방하여, 비교예 5의 폴리프로필렌 수지 조성물로 준비하였다.

[354]

[355] **<시험예 1>**

[356] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하였다.

[357]

[358] **(1) 용융지수(melt index, MI)**

[359] 미국재료시험학회규격 ASTM D 1238에 따라 230 ℃에서 2.16 kg 하중으로 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

[360]

[361] **(2) 에틸렌 함량(C2, wt%)**

[362] 미국재료시험학회규격 ASTM D 5576 기준에 따른 적외선분광법으로 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물 내 에틸렌 함량을 측정하였다.

[363]

[364] 구체적으로, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물의 필름 혹은 필름 형태 시편을 FT-IR 장비의 Magnetic holder에 고정시킨 후 IR 흡수 스펙트럼에서 시편 두께를 반영하는 4800-3500 $cm^{-1}$ 피크의 높이와 에틸렌(C2) 성분이 나타나는 750-710 $cm^{-1}$ 피크의 면적을 측정하여 계산했다.
미국재료시험학회규격 ASTM D 5576의 방법에 따라, 측정한 표준 시편(Standard sample)의 750-710 $cm^{-1}$ 피크 면적을 4800-3500 $cm^{-1}$ 피크 높이로 나눈 값을 플롯(Plot)하여 구한 캘리브레이션(Calibration) 식에 대입하여 에틸렌 함량을 계산하였다.

[365]

[366] **(3) 자일렌 가용분(X.S: Xylene Soluble, wt%)**

[367] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물 2 g 샘플에 자일렌 200 mL를 넣고, 130 ℃에서 1 시간 이상 가열하여 조성물을 완전히 용해시킨 후 20 ℃에서 1 시간 이상 냉각한 후 필터하여 고체상과 액체상을 분리하였다. 이후 액체상을 130 ℃로 가열하여 자일렌 성분을 제거한 후 잔류하는 성분의 무게를 측정하였다.

[368]

[369] **(4) 융점(Tm)**

[370] 미국재료시험학회규격 ASTM D 3418 기준에 따라, 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물의 녹는점, 용융점(Tm)을 측정하였다.

[371]

[372] 구체적으로, 온도를 상승시켜 폴리프로필렌 수지 조성물을 200 ℃까지 가열한 후 5 분 동안 그 온도에서 유지하고(1st RUN 열이력 제거), 그 다음 -30 ℃까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 나타나는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기에 해당하는 온도를 용융점(Tm)으로 측정하였다. 이때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10 ℃/min이고, 융점(Tm)은 두 번째 온도가 상승, 내림하는 구간(2nd RUN)에서 측정한 결과로 나타낸 것이다.

[373]

[374] **(5) 결정화 온도(Tc)**

[375] 미국재료시험학회규격 ASTM D 3418 기준에 따라, DSC를 이용하여 상기 용융점과 같은 조건에서 온도를 감소시키면서 나타나는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기에 해당하는 온도를 결정화 온도(Tc)로 측정하였다.

[376]

[377] **(6) 분자량 분포(MWD, polydispersity index)**

[378] 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography, Water사 제조)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD)를 계산하였다.

[379]

[380] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용하였다. 이때 측정 온도는 160 ℃이며, 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1 mL/min로 하였다. 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물의 샘플은 각각 GPC 분석 기기 (PL-GP220)을

이용하여 BHT 0.0125% 포함된 트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene)에서 160 ℃, 10 시간 동안 녹여 전처리하고, 10 mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준 시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준 시편의 중량평균 분자량은 2000 g/mol, 10000 g/mol, 30000 g/mol, 70000 g/mol, 200000 g/mol, 700000 g/mol, 2000000 g/mol, 4000000 g/mol, 10000000 g/mol의 9종을 사용하였다.

[381]

[382] **(7) 인장강도 및 신율**

[383] 미국재료시험학회규격 ASTM D 638에 의거하여, Instron사 UTM 장비(Univeral Testing Machine, 만능재료 시험기)를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물의 인장강도($kg/cm^2$) 및 파단점 신율(%)을 측정하였다. 이렇게 측정한 파단점 신율 측정값이 500%를 초과하여 크게 나타나는 경우에 ">500"으로 표시하였으며, 100%에도 미치지 못하여 작게 나타나는 경우에 "<100"으로 표시하였다.

[384]

[385] **(8) 헤이즈**

[386] 미국재료시험학회규격 ASTM D 1003에 의거하여, 시편(두께: 1 mm)을 제조하고, 빛을 쏘았을 때 굴절된 정도(%)를 측정하였다. 구체적으로, 헤이즈(Haze) 값은 Td(굴절된 빛)/Tt(통과한 빛)*100으로 계산한 값(%)을 나타내었다.

[387]

[388] 상술한 바와 같은 방법으로 측정한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물의 물성 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[389] [표2]

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MI (g/10min, 2.16 kg) | 25.2 | 25.6 | 40.6 | 81.8 | 26.2 | 32.6 | 24.8 | 39.2 | 32.6 |
| C2 함량 (wt%) | 2.2 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.5 | 5.6 | 8.9 | 9.0 | 5.6 |
| X.S (%) | 4.5 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 12.2 | 17.1 | 16.8 | 12.2 |
| Tm (°C) | 152 | 152 | 152 | 152 | 149 | 153 | 161 | 161 | 154 |
| Tc(°C) | 110 | 110 | 110 | 110 | 105 | 108 | 111 | 111 | 121 |
| Mw/Mn | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.6 | 3.4 | 3.0 | 6.7 | 7.2 | 3.0 |
| 인장강도(kg/cm$^2$) | 280 | 280 | 280 | 280 | 260 | 260 | 260 | 260 | 275 |
| 파단점 신율(%) | >500 | >500 | >500 | >500 | >500 | >500 | 300 | 100 | 400 |
| Haze (1mm, %) | 53.0 | 51.5 | 55.7 | 58.8 | 62.2 | 84.8 | 96.1 | 99.3 | 87 |

[390]

[391] 또한, 실시예 1 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물 및 비교예 3 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물에서, 호모 폴리프로필렌 메트릭스와 에틸렌 프로필렌계 공중합체간 분산성 정도를 확인하기 위하여, 폴리프로필렌 수지 조성물의 단면을 주사 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 구체적으로, 실시예 1 및 비교예 3에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 단면을 관찰한 주사 전자현미경(SEM) 사진을 도 1 및 도 2로 나타내었으며, 도 1 및 도 2는 모두 3000배 배율로 측정한 주사 전자현미경(SEM) 사진이다. 여기서, 실시예 2 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물은 실시예 1과 같은 주사 전자현미경(SEM) 사진이 얻어졌으며, 비교예 4의 폴리프로필렌 수지 조성물 또한 비교예 3과 같은 주사 전자현미경(SEM) 사진이 얻어졌다.

[392]

[393] 특히, 도 1과 도 2를 비교하였을 때, 실시예 1의 폴리프로필렌 수지 조성물은 호모 폴리프로필렌 메트릭스와 에틸렌 프로필렌 공중합체간 상 분리를 최소화하여 높은 분산성을 가지는 반면에, 비교예 3의 폴리프로필렌 수지 조성물은 호모 폴리프로필렌 메트릭스 사이에 에틸렌 프로필렌 공중합체가 별도의 상 분리된 형태로 박혀 있는 것을 확인하였다. 이로써, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물은 호모 폴리프로필렌 메트릭스와 에틸렌 프로필렌 공중합체간 높은 혼련성으로 분산성을 향상시켜 사출 성형 제품 제조시 우수한 내충격강도를 유지하면서 높은 투명성과 함께 우수한

신율을 현저히 개선할 수 있음을 알 수 있다.

[394]

[395] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 특정 구조의 메탈로센 화합물 존재 하에 연속 반응기를 이용하여 제조한 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 함유한 실시예 1 내지 4의 폴리프로필렌 수지 조성물은, 비교예 1 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물에 비해 280 kg/cm$^2$의 높은 인장강도와 함께 500%보다 큰 신율이 우수할 뿐만 아니라, 헤이즈가 51.5% 내지 58.8%으로 낮아지며 높은 투명성을 나타냄을 알 수 있다.

[396]

[397] 반면에, 비교예 1 및 2의 폴리프로필렌 수지 조성물은 500%보다 큰 신율이 얻어졌으나, 인장강도가 260 kg/cm$^2$으로 낮아졌을 뿐만 아니라, 헤이즈가 62.2% 및 84.8%로 나타나며 투명성이 좋지 않음을 알 수 있다. 또한, 비교예 3 내지 5의 폴리프로필렌 수지 조성물은 신율이 100% 내지 400%에 불과하고 최종 제품의 충격강도를 개선하기 어려울 뿐만 아니라, 헤이즈가 87% 내지 99.3%로 기존의 사출 제품과 같은 비투명성을 나타냄을 알 수 있다.

# 청구범위

[청구항 1] 분자량 분포(Mw/Mn)가 2.6 내지 3.2이고,
자일렌 가용분(X.S.)이 4.5 중량% 내지 8.0 중량%이고,
에틸렌의 함량이 1.0 중량% 내지 5.0 중량%이고,
용융지수($MI_{2.16}$, ASTM D 1238, 230 ℃, 2.16 kg 하중에서 측정한 용융지수)가 10 g/10min 내지 100 g/10min이고,
결정화 온도는 95 ℃ 내지 115 ℃인,
폴리프로필렌 수지 조성물.

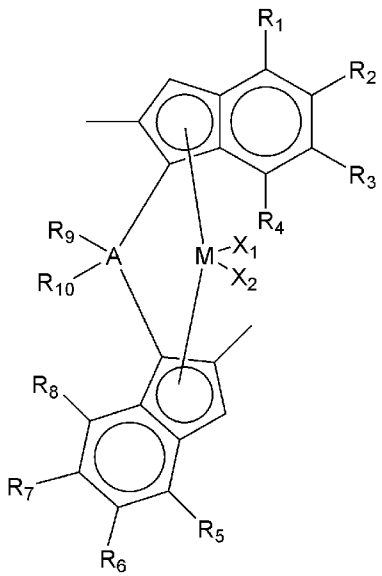
[청구항 2] 제1항에 있어서,
ASTM D 638 방법으로 측정한 신율이 500% 이상인,
폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
ASTM D 1003 방법으로 측정한 헤이즈가 60% 이하인,
폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
융점이 150 ℃ 내지 158 ℃인,
폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 프로필렌 단일중합체 및 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 단일중합체에 분산되어 있는,
폴리프로필렌 수지 조성물.

[청구항 6] 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 1종 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 적어도 하나 이상의 제1 반응기와 적어도 하나 이상의 제2 반응기를 포함하는 일련의 반응기를 이용하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 것으로,
상기 제1 반응기에서 프로필렌 단일중합체를 제조하는 단계; 및
상기 제2 반응기에서 에틸렌 프로필렌계 공중합체를 제조하는 단계;
를 포함하는,
제1항의 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법:
[화학식 1]




상기 화학식 1에서,

A는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고,

M은 4족 전이금속이며,

$X_1$ 및 $X_2$는 각각 독립적으로 할로겐이고,

$R_1$ 및 $R_5$는 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬로 치환된 $C_{6-20}$ 아릴이고,

$R_2$ 내지 $R_4$ 및 $R_6$ 내지 $R_8$은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, $C_{1-20}$ 알킬, $C_{2-20}$ 알케닐, $C_{1-20}$ 알킬실릴, $C_{1-20}$ 실릴알킬, $C_{1-20}$ 알콕시실릴, $C_{1-20}$ 에테르, $C_{1-20}$ 실릴에테르, $C_{1-20}$ 알콕시, $C_{6-20}$ 아릴, $C_{7-20}$ 알킬아릴, 또는 $C_{7-20}$ 아릴알킬이고,

$R_9$ 및 $R_{10}$은 각각 독립적으로 $C_{1-20}$ 알킬이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서,

A는 실리콘인,

폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,

$R_1$ 및 $R_5$는 각각 $C_{3-6}$ 분지쇄 알킬로 치환된 페닐인,

폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,

$R_9$ 및 $R_{10}$은 서로 동일하고, $C_{2-4}$ 직쇄상 알킬인,

폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,

$R_9$, 및 $R_{10}$은 에틸인,

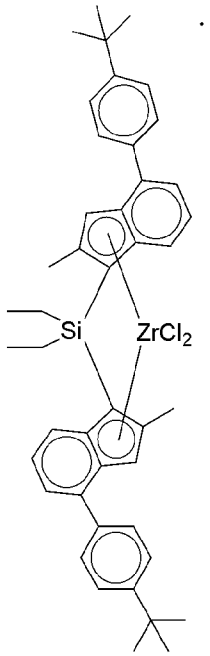
폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 11] 제6항에 있어서,

상기 메탈로센 화합물 하기 화학식 1-1로 표시되는 것인,

폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법:

[화학식 1-1]

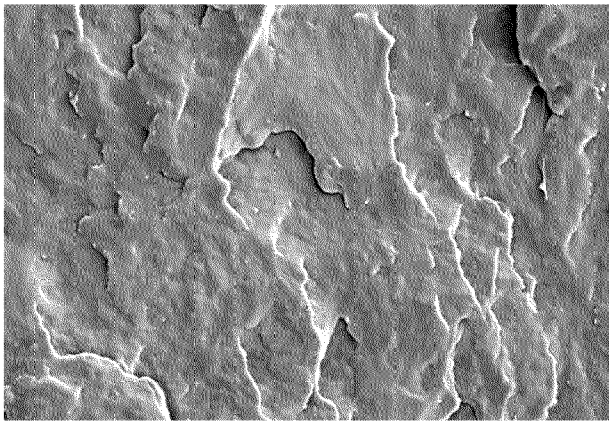



[청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 제1 반응기는 루프 반응기이고, 상기 제2 반응기는 기체상 반응기인,
폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

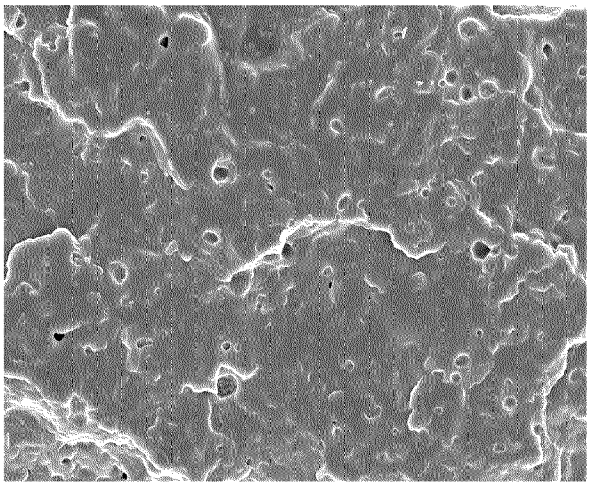
[청구항 13] 제6항에 있어서,
상기 제2 반응기에서, 프로필렌과 에틸렌은 7:3 내지 6:4의 중량비로
투입하는,
폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 14] 제6항에 있어서,
상기 폴리프로필렌 수지 조성물은, 프로필렌 단일중합체 및 에틸렌
프로필렌계 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌 프로필렌계 공중합체는
프로필렌 단일중합체에 분산되어 있는,
폴리프로필렌 수지 조성물의 제조 방법.

[도1]



[도2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/KR2022/004249**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08L 23/16**(2006.01)i; **C08F 210/16**(2006.01)i; **C08F 210/06**(2006.01)i; **C08F 2/00**(2006.01)i; **C08F 2/01**(2006.01)i; **C08F 4/646**(2006.01)i; **C08F 4/6592**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 23/16(2006.01); C08F 10/06(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 210/06(2006.01); C08F 297/08(2006.01); C08F 4/00(2006.01); C08F 4/60(2006.01); C08F 4/642(2006.01); C08F 4/657(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08L 23/14(2006.01); D04H 1/4291(2012.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 분자량분포(PDI, polydispersity index), 자일렌 가용분(xylene soluble fraction), 용융지수(melt index, MI), 결정화온도(Tc, crystallization temperature)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | KR 10-2002-0074509 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 30 September 2002 (2002-09-30)<br>See paragraphs [0003], [0022], [0030], [0033]-[0037] and [0139]-[0149]; and claims 1-34. | 1-14 |
| Y | KR 10-2019-0066896 A (LG CHEM, LTD.) 14 June 2019 (2019-06-14)<br>See claims 1-16; and paragraph [0160]. | 1-14 |
| Y | KR 10-2019-0062163 A (LG CHEM, LTD.) 05 June 2019 (2019-06-05)<br>See claims 1-14. | 1-14 |
| A | WO 2015-011135 A1 (BOREALIS AG) 29 January 2015 (2015-01-29)<br>See pages 58-60; and claims 1-15. | 1-14 |

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **24 June 2022** | **24 June 2022** |

| Name and mailing address of the ISA/KR | Authorized officer |
|---|---|
| **Korean Intellectual Property Office**<br>**Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** | |
| Facsimile No. **+82-42-481-8578** | Telephone No. |

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2014-198677 A1 (BOREALIS AG) 18 December 2014 (2014-12-18)<br>See claims 1-14. | 1-14 |
| A | US 5770753 A (KUBER, F. et al.) 23 June 1998 (1998-06-23)<br>See claims 1-5. | 1-14 |
| A | JP 2005-068261 A (MITSUI CHEMICALS INC) 17 March 2005 (2005-03-17)<br>See claims 1-5. | 1-14 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/KR2022/004249**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| KR 10-2002-0074509 A | 30 September 2002 | AT 264336 T | 15 April 2004 |
| | | AT 286082 T | 15 January 2005 |
| | | AT 336529 T | 15 September 2006 |
| | | BR 0108150 A | 21 January 2003 |
| | | BR 0108195 A | 25 February 2003 |
| | | CA 2398509 A1 | 16 August 2001 |
| | | CA 2398529 A1 | 16 August 2001 |
| | | CN 1398272 A | 19 February 2003 |
| | | CN 1406241 A | 26 March 2003 |
| | | DE 60102805 T2 | 21 April 2005 |
| | | DE 60108075 T2 | 08 December 2005 |
| | | DE 60122396 T2 | 06 September 2007 |
| | | EP 1254186 A1 | 06 November 2002 |
| | | EP 1254186 B1 | 29 December 2004 |
| | | EP 1263764 A1 | 11 December 2002 |
| | | EP 1263764 B1 | 14 April 2004 |
| | | EP 1481997 A1 | 01 December 2004 |
| | | EP 1481997 B1 | 16 August 2006 |
| | | ES 2215879 T3 | 16 October 2004 |
| | | ES 2230277 T3 | 01 May 2005 |
| | | JP 2001-178506 A | 03 July 2001 |
| | | JP 2003-522194 A | 22 July 2003 |
| | | JP 2003-522259 A | 22 July 2003 |
| | | KR 10-2002-0073209 A | 19 September 2002 |
| | | TW 423962 A | 01 March 2001 |
| | | TW 423962 B | 01 March 2001 |
| | | US 2001-0034411 A1 | 25 October 2001 |
| | | US 2002-0086947 A1 | 04 July 2002 |
| | | US 2003-0220190 A1 | 27 November 2003 |
| | | US 2005-0250956 A1 | 10 November 2005 |
| | | US 6342566 B2 | 29 January 2002 |
| | | US 6363590 B1 | 02 April 2002 |
| | | US 6384142 B1 | 07 May 2002 |
| | | US 6472474 B2 | 29 October 2002 |
| | | US 6492465 B1 | 10 December 2002 |
| | | US 6960676 B2 | 01 November 2005 |
| | | US 7081543 B2 | 25 July 2006 |
| | | WO 01-58913 A1 | 16 August 2001 |
| | | WO 01-58970 A1 | 16 August 2001 |
| KR 10-2019-0066896 A | 14 June 2019 | KR 10-2405286 B1 | 02 June 2022 |
| KR 10-2019-0062163 A | 05 June 2019 | CN 110099934 A | 06 August 2019 |
| | | EP 3546489 A1 | 02 October 2019 |
| | | JP 2020-502309 A | 23 January 2020 |
| | | JP 6783937 B2 | 11 November 2020 |
| | | KR 10-2326791 B1 | 16 November 2021 |
| | | US 2020-0140583 A1 | 07 May 2020 |
| | | WO 2019-103306 A1 | 31 May 2019 |
| WO 2015-011135 A1 | 29 January 2015 | CN 105408372 A | 16 March 2016 |
| | | CN 105408372 B | 19 September 2017 |
| | | EP 2829558 A1 | 28 January 2015 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/KR2022/004249**

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | EP | 2829558 | B1 | 14 December 2016 |
| | | | | ES | 2612627 | T3 | 17 May 2017 |
| | | | | SA | 516370422 | B1 | 22 January 2017 |
| | | | | US | 2016-0176997 | A1 | 23 June 2016 |
| | | | | US | 9701772 | B2 | 11 July 2017 |
| WO | 2014-198677 | A1 | 18 December 2014 | BR | 112015030100 | A2 | 25 July 2017 |
| | | | | BR | 112015030100 | B1 | 03 August 2021 |
| | | | | CN | 105339392 | A | 17 February 2016 |
| | | | | CN | 105339392 | B | 22 February 2017 |
| | | | | EP | 2813517 | A1 | 17 December 2014 |
| | | | | EP | 2813517 | B1 | 10 August 2016 |
| | | | | EP | 2813517 | B2 | 26 June 2019 |
| | | | | ES | 2589053 | T3 | 08 November 2016 |
| | | | | SA | 515370267 | B1 | 05 September 2016 |
| | | | | US | 10287375 | B2 | 14 May 2019 |
| | | | | US | 2016-0115266 | A1 | 28 April 2016 |
| US | 5770753 | A | 23 June 1998 | CA | 2099214 | A1 | 28 December 1993 |
| | | | | CA | 2099214 | C | 30 August 2005 |
| | | | | EP | 0576970 | A1 | 05 January 1994 |
| | | | | EP | 0576970 | B1 | 14 January 1998 |
| | | | | EP | 0790076 | A2 | 20 August 1997 |
| | | | | EP | 0790076 | A3 | 18 March 1998 |
| | | | | EP | 0790076 | B1 | 05 December 2001 |
| | | | | JP | 06-100579 | A | 12 April 1994 |
| | | | | JP | 2006-028191 | A | 02 February 2006 |
| | | | | JP | 3737134 | B2 | 18 January 2006 |
| | | | | JP | 4167254 | B2 | 15 October 2008 |
| | | | | KR | 10-0283824 | B1 | 02 April 2001 |
| | | | | KR | 10-1994-0005641 | A | 22 March 1994 |
| | | | | US | 2001-0021755 | A1 | 13 September 2001 |
| | | | | US | 5770753 | A | 23 June 1998 |
| | | | | US | 5786432 | A | 28 July 1998 |
| | | | | US | 5840644 | A | 24 November 1998 |
| | | | | US | 6051727 | A | 18 April 2000 |
| | | | | US | 6242544 | B1 | 05 June 2001 |
| | | | | US | 6255506 | B1 | 03 July 2001 |
| JP | 2005-068261 | A | 17 March 2005 | JP | 4097581 | B2 | 11 June 2008 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2022/004249**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C08L 23/16**(2006.01)i; **C08F 210/16**(2006.01)i; **C08F 210/06**(2006.01)i; **C08F 2/00**(2006.01)i; **C08F 2/01**(2006.01)i; **C08F 4/646**(2006.01)i; **C08F 4/6592**(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 23/16(2006.01); C08F 10/06(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 210/06(2006.01); C08F 297/08(2006.01); C08F 4/00(2006.01); C08F 4/60(2006.01); C08F 4/642(2006.01); C08F 4/657(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08L 23/14(2006.01); D04H 1/4291(2012.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 분자량 분포(PDI, polydispersity index), 자일렌 가용분(xylene soluble fraction), 용융지수(melt index, MI), 결정화온도(Tc, crystallization temperature)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| Y | KR 10-2002-0074509 A (엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드) 2002.09.30<br>단락 [0003], [0022], [0030], [0033]-[0037], [0139]-[0149]; 청구항 1-34 | 1-14 |
| Y | KR 10-2019-0066896 A (주식회사 엘지화학) 2019.06.14<br>청구항 1-16; 단락 [0160] | 1-14 |
| Y | KR 10-2019-0062163 A (주식회사 엘지화학) 2019.06.05<br>청구항 1-14 | 1-14 |
| A | WO 2015-011135 A1 (BOREALIS AG) 2015.01.29<br>페이지 58-60; 청구항 1-15 | 1-14 |
| A | WO 2014-198677 A1 (BOREALIS AG) 2014.12.18<br>청구항 1-14 | 1-14 |

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| **2022년06월24일(24.06.2022)** | **2022년06월24일(24.06.2022)** |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소

**대한민국 특허청**
**(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

**허주형**

전화번호 **+82-42-481-5373**

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2022/004249**

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | US 5770753 A (KUBER, F. 등) 1998.06.23<br>청구항 1-5 | 1-14 |
| A | JP 2005-068261 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2005.03.17<br>청구항 1-5 | 1-14 |

# 국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2022/004249**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2002-0074509 A | 2002/09/30 | AT 264336 T | 2004/04/15 |
| | | AT 286082 T | 2005/01/15 |
| | | AT 336529 T | 2006/09/15 |
| | | BR 0108150 A | 2003/01/21 |
| | | BR 0108195 A | 2003/02/25 |
| | | CA 2398509 A1 | 2001/08/16 |
| | | CA 2398529 A1 | 2001/08/16 |
| | | CN 1398272 A | 2003/02/19 |
| | | CN 1406241 A | 2003/03/26 |
| | | DE 60102805 T2 | 2005/04/21 |
| | | DE 60108075 T2 | 2005/12/08 |
| | | DE 60122396 T2 | 2007/09/06 |
| | | EP 1254186 A1 | 2002/11/06 |
| | | EP 1254186 B1 | 2004/12/29 |
| | | EP 1263764 A1 | 2002/12/11 |
| | | EP 1263764 B1 | 2004/04/14 |
| | | EP 1481997 A1 | 2004/12/01 |
| | | EP 1481997 B1 | 2006/08/16 |
| | | ES 2215879 T3 | 2004/10/16 |
| | | ES 2230277 T3 | 2005/05/01 |
| | | JP 2001-178506 A | 2001/07/03 |
| | | JP 2003-522194 A | 2003/07/22 |
| | | JP 2003-522259 A | 2003/07/22 |
| | | KR 10-2002-0073209 A | 2002/09/19 |
| | | TW 423962 A | 2001/03/01 |
| | | TW 423962 B | 2001/03/01 |
| | | US 2001-0034411 A1 | 2001/10/25 |
| | | US 2002-0086947 A1 | 2002/07/04 |
| | | US 2003-0220190 A1 | 2003/11/27 |
| | | US 2005-0250956 A1 | 2005/11/10 |
| | | US 6342566 B2 | 2002/01/29 |
| | | US 6363590 B1 | 2002/04/02 |
| | | US 6384142 B1 | 2002/05/07 |
| | | US 6472474 B2 | 2002/10/29 |
| | | US 6492465 B1 | 2002/12/10 |
| | | US 6960676 B2 | 2005/11/01 |
| | | US 7081543 B2 | 2006/07/25 |
| | | WO 01-58913 A1 | 2001/08/16 |
| | | WO 01-58970 A1 | 2001/08/16 |
| KR 10-2019-0066896 A | 2019/06/14 | KR 10-2405286 B1 | 2022/06/02 |
| KR 10-2019-0062163 A | 2019/06/05 | CN 110099934 A | 2019/08/06 |
| | | EP 3546489 A1 | 2019/10/02 |
| | | JP 2020-502309 A | 2020/01/23 |
| | | JP 6783937 B2 | 2020/11/11 |
| | | KR 10-2326791 B1 | 2021/11/16 |
| | | US 2020-0140583 A1 | 2020/05/07 |
| | | WO 2019-103306 A1 | 2019/05/31 |
| WO 2015-011135 A1 | 2015/01/29 | CN 105408372 A | 2016/03/16 |
| | | CN 105408372 B | 2017/09/19 |
| | | EP 2829558 A1 | 2015/01/28 |

# 국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2022/004249**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| | | EP 2829558 B1 | 2016/12/14 |
| | | ES 2612627 T3 | 2017/05/17 |
| | | SA 516370422 B1 | 2017/01/22 |
| | | US 2016-0176997 A1 | 2016/06/23 |
| | | US 9701772 B2 | 2017/07/11 |
| WO 2014-198677 A1 | 2014/12/18 | BR 112015030100 A2 | 2017/07/25 |
| | | BR 112015030100 B1 | 2021/08/03 |
| | | CN 105339392 A | 2016/02/17 |
| | | CN 105339392 B | 2017/02/22 |
| | | EP 2813517 A1 | 2014/12/17 |
| | | EP 2813517 B1 | 2016/08/10 |
| | | EP 2813517 B2 | 2019/06/26 |
| | | ES 2589053 T3 | 2016/11/08 |
| | | SA 515370267 B1 | 2016/09/05 |
| | | US 10287375 B2 | 2019/05/14 |
| | | US 2016-0115266 A1 | 2016/04/28 |
| US 5770753 A | 1998/06/23 | CA 2099214 A1 | 1993/12/28 |
| | | CA 2099214 C | 2005/08/30 |
| | | EP 0576970 A1 | 1994/01/05 |
| | | EP 0576970 B1 | 1998/01/14 |
| | | EP 0790076 A2 | 1997/08/20 |
| | | EP 0790076 A3 | 1998/03/18 |
| | | EP 0790076 B1 | 2001/12/05 |
| | | JP 06-100579 A | 1994/04/12 |
| | | JP 2006-028191 A | 2006/02/02 |
| | | JP 3737134 B2 | 2006/01/18 |
| | | JP 4167254 B2 | 2008/10/15 |
| | | KR 10-0283824 B1 | 2001/04/02 |
| | | KR 10-1994-0005641 A | 1994/03/22 |
| | | US 2001-0021755 A1 | 2001/09/13 |
| | | US 5770753 A | 1998/06/23 |
| | | US 5786432 A | 1998/07/28 |
| | | US 5840644 A | 1998/11/24 |
| | | US 6051727 A | 2000/04/18 |
| | | US 6242544 B1 | 2001/06/05 |
| | | US 6255506 B1 | 2001/07/03 |
| JP 2005-068261 A | 2005/03/17 | JP 4097581 B2 | 2008/06/11 |