

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 9월 26일 (26.09.2019)



(10) 국제공개번호

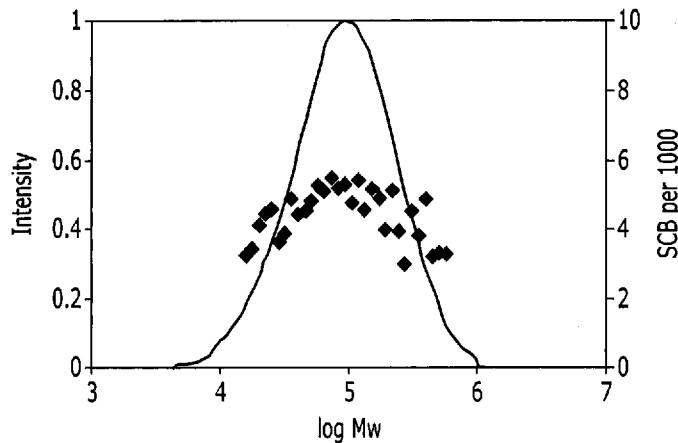
WO 2019/182352 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 23/10* (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/003247
- (22) 국제출원일: 2019년 3월 20일 (20.03.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2018-0032576 2018년 3월 21일 (21.03.2018) KR
 10-2019-0031058 2019년 3월 19일 (19.03.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김대환 (KIM, Daehwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (CHOI, Yi Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이현섭 (LEE, Hyun-sup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 선순호 (SUN, Soon Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배종영 (BAE, Jong Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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: POLYOLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION AND STRETCH FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리올레핀계 수지 조성물 및 이를 이용한 스트레치 필름

【도 1】



(57) Abstract: The present invention provides a polyolefin-based resin composition exhibiting improved physical properties and excellent long-term durability, and an article manufactured using same.

(57) 요약서: 본 발명에서는 개선된 물성과 함께 우수한 장기 내구성을 나타내는 폴리올레핀계 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조된 물품{POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND STRETCH FILM USING THE SAME}이 제공된다.

WO 2019/182352 A1

【발명의 명칭】

폴리올레핀계 수지 조성물 및 이를 이용한 스트레치 필름

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2018년 3월 21일자 한국 특허 출원 출원 제10-2018-0032576호 및 2019년 3월 19일자 한국 특허 출원 제10-2019-0031058호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 개선된 물성과 함께 우수한 장기 내구성을 나타내는 폴리올레핀계 수지 조성물 및 이를 이용한 스트레치 필름에 관한 것이다.

【배경기술】

15 스트레치 필름(stretch film)은, 통상 각종 물품의 운반 및 보관시 물품을 고정하는 동시에 외부의 수분이나 오염원으로부터 훼손되지 않도록 하는 포장용 필름으로 주로 사용된다. 이에 따라 스트레치 필름으로는 얇은 두께와 함께 내구성, 내오염성 및 방습성이 요구된다.

 통상 스트레치 필름의 제조시 폴리에틸렌, 폴리염화비닐 또는 폴리부타디엔 등이 사용되고 있지만, 내구성이 낮아 포장 또는 운반 시 쉽게 찢어지거나, 수분의 침투로 내부 물품이 손상되는 등의 문제가 있었다.

20 이에 대해 강도 및 강성이 우수한 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지를 사용하는방법이 제안되었으며, 최근에는 메탈로센계 촉매로 제조되어 보다 우수한 강도 및 강성을 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지의 사용이 증가하고 있다. 그러나, 메탈로센계 촉매로 제조된 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지의 경우 우수한 강도 및 강성을 나타내지만, 용융 특성으로 인해 압출기 모터 부하가 증가되고, 이로 인해 생산성이 저하되는 문제점이 있다.

25 또, 폴리에틸렌 수지와 함께 고 강력사 수지를 혼합 사용하는 방법도 제안되었지만, 베일러 넷트(bale net)와 같은 제품의 제조시 장기 내구성이 저하되는 문제가 있다.

 장기 내구성에 영향을 주는 요소는 수지 자체의 특성과 첨가제이다. 종래 고강력사 수지의 경우 용융 유동율비(MFRR)가 좁기 때문에 초기 30 물성이 우수하지만, 동적 기계 분석(dynamic Mechanical analysis; DMA)시

높은 내부 응력으로 인해 전단 응력(shear stress)이 걸려 장기 내구성이 낮은 문제가 있다. 또, MFRR이 좁은 수지의 경우, 수지 결정이 단단하기 때문에 이를 개선하기 위한 첨가제를 사용하더라도 첨가제의 침투가 어렵다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

본 발명은 상기한 문제점을 개선하여, 개선된 물성과 함께 우수한 장기 내구성을 나타내는 폴리올레핀계 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명은 또한, 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 이용하여 제조된 스트레치 필름 또는 베일러 네트 등의 물품을 제공하기 위한 것이다.

【기술적 해결방법】

발명의 일 구현예에 따르면, i) 0.8g/10min 이하의 용융지수(MI, ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체(HOMO); 및 ii) 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 포함하며, 용융지수(MI, ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5g/10min 이하이고, 겔 투과 크로마토그래피-푸리에 변환 적외선 분광분석기(GPC-FTIR)로 측정한 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB(Short Chain Branch) 개수의 평균값이 6 이하인 폴리에틸렌 공중합체(COMO);를 3:1 내지 1:3의 중량비로 포함하며, 하기 1) 내지 5)의 조건을 충족하는 폴리올레핀계 수지 조성물을 제공한다:

- 1) 밀도(ASTM D1505에 따라 측정): 0.930 내지 0.960g/cc
- 2) 용융지수(MI, ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정): 0.1 내지 0.5g/10min
- 3) 용융 유동율비(MFRR, MI₅/MI_{2.16}): 3.1 미만
- 4) 분자량 분포: 2.5 내지 4.2
- 5) 하기 수학적 식 1에 따른 정규화점도: 20 내지 30%

[수학적 식 1]

$$\text{정규화점도} = \left(\frac{Mf - Mi}{Mi} \right) \times 100$$

Mi: 폴리올레핀계 수지 조성물의 초기 점도(240℃, 무산소 조건에서 측정)

Mf: 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 240℃에서 2,000초 동안 산소 조건에서 저장한 후 측정된 점도.

또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 폴리올레핀계 수지 조성물을 이용하여 제조한 스트레치 필름 또는 베일러 넷트 등의 물품을
5 제공한다.

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본
10 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

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

20 본 명세서 전체에서 "올레핀 중합체"는 에틸렌 단독 중합체이거나, 혹은 에틸렌과 알파 올레핀이 공중합된 공중합체로서, 물리적 또는 화학적 특성, 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌과, 알파 올레핀에서 각각 유래한 반복 단위들의 함량(몰 분율), 결정화도, 밀도, 또는 용점 등의 특성 중 하나 이상의 특성 값이 서로 상이하야, 고분자 내에서 서로 구분될 수 있는
25 복수의 반복 단위 블록 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 지칭할 수 있다.

또한, 상기 "올레핀 중합체"에 포함된 "고분자 쇠(들)"이라 함은, 상기 올레핀 중합체를 중합 및 제조하였을 때, 형성되는 다수의 고분자 사슬들을 지칭할 수 있다. 이러한 고분자 사슬들의 분자량 등은 겔 투과
30 크로마토그래피(GPC)를 이용한 분자량 분포 곡선을 통하여 확인될 수 있다.

또한, 상기 고분자 사슬 내의 SCB(Short Chain Branch)의 분포는 푸리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR)로 블록 공중합체를 분석함으로써 확인할 수 있다. 그리고, 상기 고분자 사슬의 함량은 1H-핵자기 공명을 이용한 분석(1H-Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; 1H-NMR)을 통해서
5 확인할 수 있다. 이러한 고분자 사슬들을 상기 "올레핀 중합체"에 포함된 "고분자 쇠(들)"로 정의할 수 있다.

그리고, 상기 "올레핀 중합체"에서 "SCB(short chain branch; 짧은 사슬 끝가지)"라고 함은 상술한 각각의 고분자 쇠(들)에서, 가장 긴 주쇄에 대해 가지와 같은 형태로 분지 결합된 탄소수 4 이상의 쇠(chain),
10 보다 구체적으로는 탄소수 4 내지 7, 혹은 4 내지 6, 혹은 4의 탄소수를 갖는 쇠를 지칭할 수 있다. 본 발명에 있어서 이러한 SCB의 개수는 상기 올레핀 중합체를 GPC-FTIR로 측정된 분자량 분포 그래프를 분석함으로써 산출될 수 있다.

이하 발명의 구현예들에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물, 그
15 제조방법 및 이를 이용한 물품 등에 대해 설명하기로 한다.

본 발명에서는 필름용, 특히 스트레치 필름용 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조시, SCB를 포함하지 않으며 낮은 MI를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체(HOMO)를 사용하여 장기 내구성을 향상시키는 동시에, 상기 폴리에틸렌 호모 중합체(HOMO)의 사용에 따른 가공성 저하의 문제를
20 보완하기 위하여, 중합시 수소 투입량 제어를 통해 낮은 MI를 갖는 동시에 SCB 함량이 최적화된 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 최적 함량으로 혼합 사용함으로써, 수지 조성물의 MFRR이 좁아지고, MI가 감소됨으로써 우수한 장기 내구성을 나타내는 동시에, 기계적 강도 및 가공성 등의 물성이 개선될 수 있다.

구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물은,
25 i) 0.8g/10min 이하의 MI(ASTM D1238에 따라 190°C에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체; 및
ii) 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 포함하며, MI(ASTM D1238에 따라 190°C에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5g/10min
30 이하이고, GPC-FTIR로 측정된 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB

개수의 평균값이 6 이하인 폴리에틸렌 공중합체;를 3:1 내지 1:3의 중량비로 포함하며,

이에 따라 하기 1) 내지 5)의 조건을 충족한다:

- 1) 밀도(ASTM D1505에 따라 측정): 0.930 내지 0.960 g/cc
- 5 2) MI(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정): 0.1 내지 0.5 g/10min
- 3) MFRR(MI₅/MI_{2.16}): 3.1 미만
- 4) 분자량 분포: 2.5 내지 4.2
- 5) 하기 수학적 식 1에 따른 정규화점도: 20 내지 30%

10 [수학적 식 1]

$$\text{정규화점도} = \left(\frac{Mf - Mi}{Mi} \right) \times 100$$

Mi: 폴리올레핀계 수지 조성물의 초기 점도(240℃, 무산소 조건에서 측정)

15 Mf: 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 240℃에서 2,000초 동안 산소 조건에서 저장한 후 측정한 폴리올레핀계 수지 조성물의 점도.

i) 폴리에틸렌 호모 중합체

20 상기 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물에 있어서, 폴리에틸렌 호모 중합체는 SCB를 포함하지 않으며, 제조시 수소 투입량의 제어를 통해 0.8g/10min 이하, 보다 구체적으로는 0.4 내지 0.8g/10min의 MI를 갖는다. 폴리에틸렌 호모 중합체의 MI가 0.8g/10min를 초과할 경우, 수지 조성물의 장기 내구성, 즉 수명 특성의 개선 효과를 구현하기 어렵다.

본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 호모 중합체의 MI는 ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정될 수 있다.

25 또, 상기 폴리에틸렌 호모 중합체는 낮은 MI와 함께 높은 밀도를 갖는다.

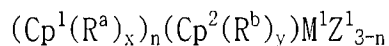
구체적으로, 상기 폴리에틸렌 호모 중합체는 ASTM D1505에 따라 측정된 밀도가 0.940g/cc 이상, 혹은 0.940 내지 0.960 g/cc, 보다 구체적으로는 0.948 내지 0.960g/cc, 보다 더 구체적으로는 0.948 내지 0.952g/cc인 것일 수 있다. 이와 같이 고밀도를 가짐으로써 우수한 기계적 30 물성을 나타낼 수 있으며, 또한 연신비가 큰 특성을 갖기 때문에 고연신에

의해 높은 강도를 나타냄으로써 로프, 어망 등과 같은 고강력사 섬유의 제조에 특히 유용할 수 있다.

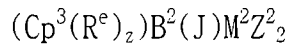
상기와 같은 폴리에틸렌 호모 중합체는 그 제조방법이 특별히 한정되는 것은 아니나, 일례로, 메탈로센 촉매를 이용하여 에틸렌 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 이때 수소 기체가 선택적으로 더 투입될 수도 있다.

상기 폴리에틸렌 호모 중합체 제조를 위한 일 방법으로, 본 발명에서는 하기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과 하기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 수소를 0.1 내지 1.5 g/hr의 양으로 투입하며 에틸렌 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 상기한 물성을 구현하는 폴리에틸렌 호모 중합체가 제조될 수 있다:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서, M^1 , M^2 , Cp^1 , Cp^2 , Cp^3 , R^a , R^b , R^e , Z^1 , Z^2 , B^2 , J , n , x , y 및 z 는 이하 ii) 폴리에틸렌 공중합체 (COMO)에서 정의하는 바와 같다.

상기 혼성 담지 촉매의 구체적인 종류 및 사용량은 이하 ii) 폴리에틸렌 공중합체 (COMO)에서 보다 상세히 설명한다.

또 상기 중합 반응은, 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 에틸렌 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정이 채용될 수 있으며, 이에 따라 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 에틸렌 단량체를 호모 중합함으로써 수행될 수 있다.

또, 상기 중합 반응 동안에 반응기 1기압 하에서 0.1 내지 1.5 g/hr, 보다 구체적으로는 0.1 내지 1.0 g/hr, 혹은 0.2 내지 0.7g/hr의 속도로 수소가 투입될 수 있다. 상기한 범위로 수소 기체가 투입될 경우 충분한

축매 활성을 나타내면서도 제조되는 폴리에틸렌 호모 중합체의 밀도 및 MI가 상술한 범위 내로 제어될 수 있다. 수소 투입량이 상기 범위를 벗어나, 1.5 g/hr를 초과할 경우 MI가 0.8g/10min 을 초과하여 급격히 증가함으로써, 이를 포함하는 폴리에틸렌 수지 조성물의 물성 및 기계적 특성 개선의 효과를 구현하기 어려울 수 있다.

또, 상기 중합 반응시 온도는 25 내지 500°C, 구체적으로는 25 내지 200°C, 보다 구체적으로는 50 내지 150°C일 수 있다. 또한, 중합 압력은 1 내지 100Kgf/cm², 구체적으로는 1 내지 50Kgf/cm², 보다 구체적으로는 5 내지 30Kgf/cm²일 수 있다.

상기와 같은 폴리에틸렌 호모 중합체는 폴리올레핀계 수지 조성물 총 중량에 대하여 25 내지 75중량%로 포함될 수 있다. 폴리에틸렌 호모 중합체의 함량이 25 중량% 미만으로 지나치게 낮을 경우, 상기한 폴리에틸렌 호모 중합체 포함에 따른 노화 특성 등의 개선 효과를 얻기 어렵고, 또 폴리에틸렌 호모 중합체의 함량이 75 중량% 초과로 지나치게 높을 경우, 가공성이 떨어져서 연신이 되지 않을 가능성이 있다. 폴리에틸렌 호모 중합체의 함량 제어에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물의 노화특성의 개선 효과를 고려할 때, 상기 폴리에틸렌 호모 중합체는 수지 조성물 총 중량에 대하여 25 내지 50중량%로 포함될 수 있다.

ii) 폴리에틸렌 공중합체 (COMO)

발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 메탈로센계 촉매를 이용한 중합 반응시 수소 투입량 제어의 조건 하에 에틸렌과 탄소수 4 이상의 알파 올레핀을 중합 반응시켜 제조된 것으로, 상기 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 각각 포함하며, MI(ASTM D1238에 따라 190°C에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5g/10min 이하이고, GPC-FTIR로 측정한 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB 개수의 평균값이 6 이하이다.

종래 고강력사 제조에 사용되는 폴리에틸렌 공중합체의 경우, 장기내구성, 즉 수명 특성이 낮은 문제가 있었다. 이에 대해 MI를 낮추는 방법이 제안되었으나, 종래 사용 촉매로는 MI 제어가 용이하지 않고, 또 수소 투입량 감소를 통해 MI를 낮출 경우 중합체내에 잔류하는 이중

결합으로 인해 수지 조성물의 장기내구성이 여전히 낮은 문제가 있었다.

이에 대해 본 발명에서는 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리에틸렌 공중합체의 제조시 수소 투입량을 제어하여 0.5g/10min 이하로 MI를 낮춤으로써, 이중 결합 발생에 따른 수지 조성물의 장기내구성 저하를 방지하는 동시에, 우수한 가공성과 함께 보다 우수한 기계적 강도 특성을 나타낼 수 있다. 폴리에틸렌 공중합체의 MI가 0.5g/10min를 초과할 경우, 상술한 폴리에틸렌 호모 중합체와의 혼합에 의한 수지 조성물의 장기내구성 및 기계적 강도 특성의 저하 우려가 있다. 보다 구체적으로 상기 폴리에틸렌 공중합체의 MI는 0.1 내지 0.4g/10min일 수 있다.

한편, 본 발명에 있어서, SCB란 앞서 설명한 바와 같이 1-부텐, 1-헥센과 같은 알파 올레핀 공단량체가 중합 공정 중 주쇄의 탄소 사슬에 혼입되어 분지 형태로 생성되는 것으로, 중합 공정시 공단량체의 공중합성이 높을수록 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.

또 발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물은, 장기 내구성 향상을 위해 낮은 MI를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체를 포함한다. 그러나 상기 폴리에틸렌 호모 중합체는 SCB를 갖지 않기 때문에, 수지 조성물의 가공성이 열화되는 문제점이 있다. 이에 대해 본 발명에서는 상기한 폴리에틸렌 호모 중합체와 혼합되는 폴리에틸렌 공중합체의 SCB를 최적화함으로써, 가공성을 개선하는 동시에 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

폴리에틸렌 공중합체의 제조시 수소 투입량을 소정의 값 이하로 감소시킴으로써 수명에 영향을 미치는 SCB 개수를 감소시킬 수 있다. 구체적으로, 중합 반응시 수소 투입량이 감소되면, 저분자 발생량이 줄어들어서 밀도가 감소하게 된다. 이에 따라 적정 수준의 밀도를 갖도록 하기 위해 공단량체의 투입량을 감소시킴으로써 SCB 개수를 감소시킬 수 있다. 구체적으로 본 발명에서는 중합 반응시 수소 투입량, 더 나아가 공단량체의 투입량 제어를 통해 탄소수 1,000 당 6 이하, 보다 구체적으로는 3 내지 6의 SCB 개수의 평균값을 갖는 폴리에틸렌 공중합체를 사용함으로써 수지 조성물의 장기 내구성 개선 효과를 유지하면서도 가공성을 비롯한 우수한 물성을 나타낼 수 있다. 탄소수 1,000 당 SCB 개수의 평균값이 6을 초과할 경우, 폴리에틸렌 공중합체로 인한 수명 개선

효과가 저하될 수 있다.

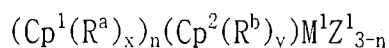
또, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 ASTM D1505 기준에 따라 측정된 밀도가 0.940 및 0.950g/cc, 보다 구체적으로는 0.945 내지 0.950g/cc일 수 있다. 상기한 MI 및 SCB를 충족하는 조건하에서 상기한 범위 내의 밀도를 갖는 경우, 필름 제조시 강도 및 강성을 개선시킬 수 있다.

한편, 상기 폴리에틸렌 공중합체에 포함되는 알파 올레핀으로는 구체적으로 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 4-메틸-1-펜텐 등과 같은 탄소수 4 내지 20의 알파 올레핀을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 보다 구체적으로는 1-부텐일 수 있다.

또, 상기한 알파 올레핀 유래 반복단위는 폴리에틸렌 공중합체의 내에 1 내지 5몰%로 포함될 수 있다. 상기한 함량 범위 내로 포함될 경우 폴리에틸렌 공중합체가 보다 우수한 가공성을 나타낼 수 있다. 그러나 만약 상기 알파 올레핀 유래 반복단위의 함량이 1몰% 미만으로 낮으면 알파 올레핀 유래 반복단위 포함에 따른 가공성 개선 효과를 얻기 어렵고, 또 5몰%를 초과하면 수명 개선 효과가 저하될 수 있다. 상기 알파 올레핀 유래 반복단위의 함량 제어에 따른 가공성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 보다 바람직하게는 알파 올레핀 유래 반복단위는 상기 공중합체 총 중량에 대하여 2 내지 4몰%로 포함될 수 있다.

상기한 바와 같은 특징을 갖는 폴리에틸렌 공중합체는, 그 제조방법이 특별히 한정되는 것은 아니며, 일례로 하기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과, 하기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 수소를 0.1 내지 0.5g/hr의 양으로 투입하며 에틸렌과 탄소수 4 이상의 알파 올레핀을 공중합하는 단계를 포함하며, 상기 알파 올레핀은 에틸렌 단량체 10kg/hr 투입을 기준으로 2.0 내지 3.0ml/min의 양으로 투입되는 제조방법에 의해 제조될 수 있다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

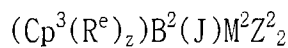
M¹은 4족 전이금속이고;

Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐, 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 C1 내지 C20의 탄화수소기로 1 이상 치환될 수 있으며;

5 R^a 및 R^b는 서로 동일하거나 상이하고; 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알키닐이고;

10 Z¹은 할로겐 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환 또는 비치환된 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고, 상기 치환된 경우, 이들은 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환될 수 있으며;

15 n은 0 또는 1 이고,
x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

20 M²은 4족 전이 금속이고;

Cp³는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 이들은 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환될 수 있으며;

25 R^e는 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알키닐이고;

30 Z²는 할로겐 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환 또는 비치환된 아미노기, C2

내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고, 상기 치환된 경우, 이들은 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환될 수 있으며;

B^2 는 $(Cp^3(R^e)_2)$ 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

5 J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴이며, 상기 치환된 경우, 이들은 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환될 수 있으며;

z는 0 내지 4의 정수이다.

10 상기 혼성 담지 촉매에 있어서, 화학식 1 및 2에서의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

상기 C1 내지 C20의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만
15 한정되는 것은 아니다.

상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를
20 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C7 내지 C40의 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미하며, 이때 상기 알킬 및 알콕시기는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적인 예로 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-
25 프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C7 내지 C40의 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미하며, 이때 상기 알킬 및 알콕시기는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적인 예로 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등을
30 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C1 내지 C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C2 내지 C20의 알콕시알킬기는 알킬의 1 이상의 수소가 알콕시기에 의하여 치환된 치환기를 의미하며, 이때 상기 알킬 및
5 알콕시기는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적으로, 메톡시에틸, t-부톡시펜틸, t-부톡시헥실 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

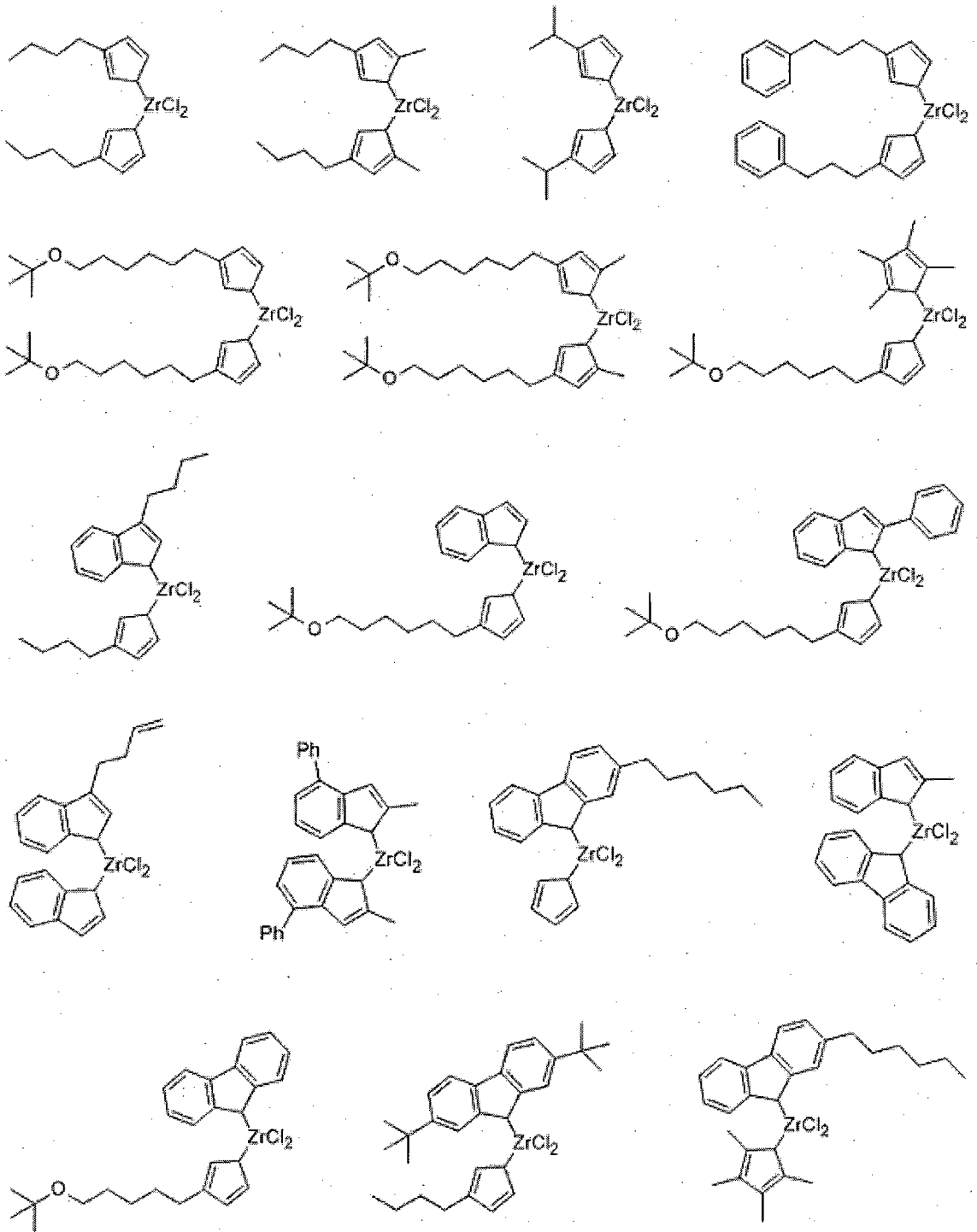
상기 C1 내지 C20의 탄화수소기는 C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C3 내지 C20의 사이클로알킬기, 또는 상기 C6 내지 C20의 아릴기이거나, 또는 이들의 조합기일 수 있으며, 이들 각각은 앞서 정의한
10 바와 같다.

상기 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 1의 제1전이금속 화합물은 낮은 SCB 함량을 갖는 저분자량의 중합체 제조에 유용하고, 상기 화학식 2의 제2전이금속 화합물은 중간 정도의 SCB 함량을 가지는 저분자량의 중합체 제조에 용이한 화합물로서, 이들 제1 및 제2전이금속 화합물을 동일 담체에 혼성 담지하여 사용할 경우, 낮은 SCB 및 MI를 보다 용이하게 구현할 수 있다.

상기 제1전이금속 화합물은 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다:



보다 구체적으로, 상기 제1 전이금속 화합물에 있어서, 화학식 1의 M¹은 Zr이고, Cp¹ 및 Cp²는 각각 시클로펜타디에닐기일 수 있다.

또, 상기 Cp¹ 및 Cp²는 각각 1 내지 4개의 R^a 및 R^b에 의하여 치환될 수 있으며, x 및 y가 각각 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R^a 및 R^b는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 R^a 및 R^b는 서로 동일하거나

상이고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C12의 알콕시, 또는 C2 내지 C12의 알콕시알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로는 R^a 및 R^b가 모두 t-부톡시헥실과 같은 C2 내지 C12의 알콕시알킬일 수 있다. R^a 및 R^b가 상기와 같은 치환기를 가질 경우 제1 전이금속 화합물은 보다 우수한 담지

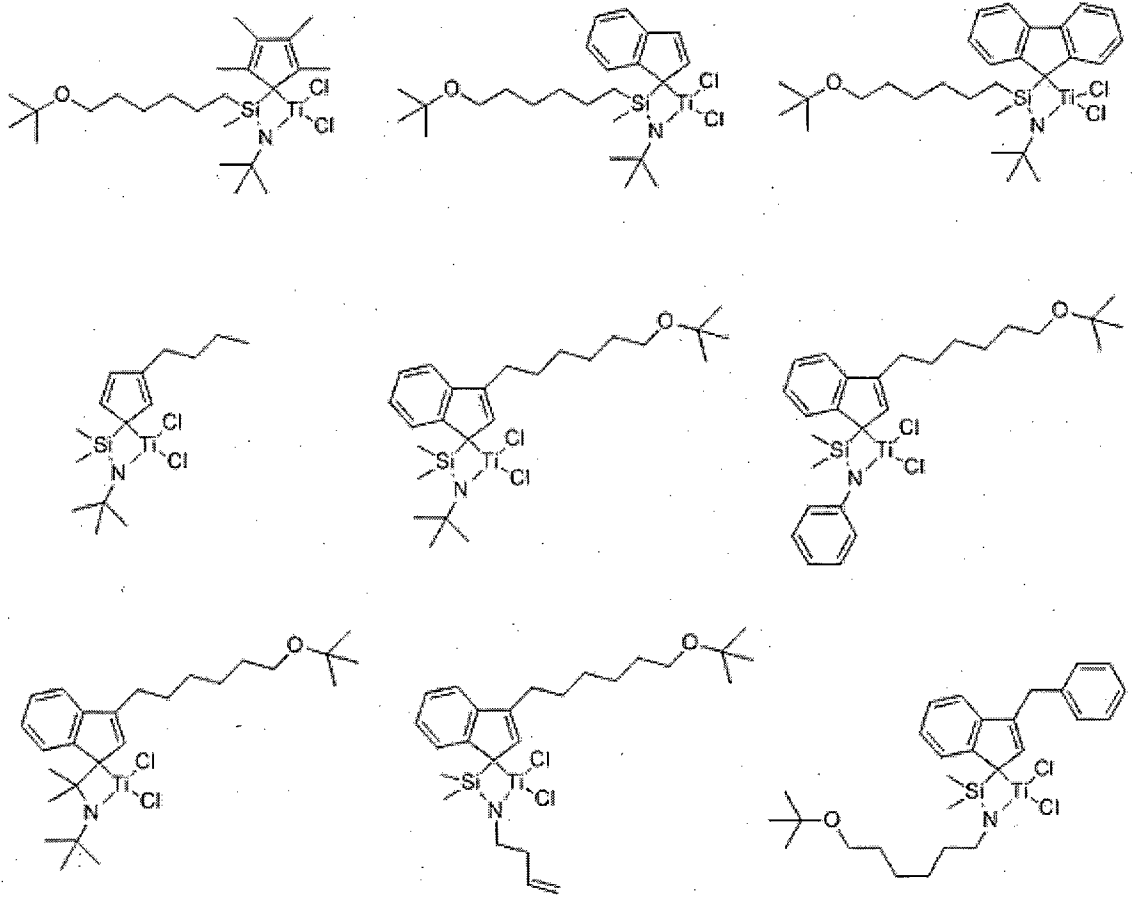
5 안정성을 가질 수 있다.

또, 상기 화학식 1에서 n=1일 때 두 개의 Z¹은 서로 동일하거나 상이고 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나일 수 있다. Z¹이 상기와 같은 치환기를 갖는 제1전이금속 화합물은 조촉매인 알킬 메탈 또는 메틸알루미늄옥산과의 반응에 의해 할로겐 기가 알킬기로 용이하게 치환될 수

10 있다. 또한, 이어지는 알킬 추출(alkyl abstraction)에 의해 상기 제1전이금속 화합물이 상기 조촉매와 이온 중간체(ionic intermediate)를 형성함으로써 올레핀 중합 반응의 활성 종인 양이온 형태(cationic form)를 보다 용이하게 제공할 수 있다.

또, 상기 제2전이금속 화합물은 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로

15 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다:



보다 구체적으로, 상기 제2 전이금속 화합물에 있어서, 화학식 2의 M^2 는 Zr이고, Cp^3 는 시클로펜타디에닐일 수 있다.

또, 상기 Cp^3 은 1 내지 4개의 R^e 에 의하여 치환될 수 있으며, z 가 2 이상의 정수일 경우, R^e 는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C20의 알킬일 수 있다. R^e 가 상기와 같은 치환기를 가질 경우 제1전이금속 화합물은 보다 우수한 담지 안정성을 가질 수 있다.

또, Z^2 는 각각 독립적으로 할로겐 원자일 수 있다.

또, B^2 는 규소 함유 라디칼일 수 있으며, 상기 규소 함유 라디칼은 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C20의 알콕시, 또는 C2 내지 C20의 알콕시알킬로 치환된 2가의 실란일 수 있으며, 보다 구체적으로는 메틸, 에틸 등의 C1 내지 C12의 알킬; 또는 *t*-부톡시헥실과 같은 C2 내지 C20의 알콕시알킬로 치환된 2가의 실란일 수 있다.

또, 상기 화학식 2에서 J 는 NR^f 일 수 있으며, 상기 R^f 는 C1 내지 C20의 알킬, 보다 구체적으로는 *t*-부틸기와 같은 탄소수 3 내지 12의

분지쇄의 알킬일 수 있다.

상기한 조합의 치환기를 갖는 화학식 2의 제2전이금속 화합물은 상기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과 함께 담체에 담지되어 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있으며, 또 폴리에틸렌 호모 중합체의 분자량 분포를 용이하게 조절하여 목적하는 물성을 용이하게 구현할 수 있다.

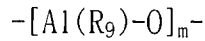
상기한 제1전이금속 화합물과 제2전이금속 화합물은 혼성 담지 촉매 내에 1:0.1 내지 1:0.9, 또는 1:0.2 내지 1:0.8, 또는 1:0.3 내지 1:0.5의 몰비로 포함될 수 있다. 상기한 범위의 몰비로 포함될 경우 폴리에틸렌 호모 중합체의 분자량 분포를 용이하게 조절하여 목적하는 물성을 보다 용이하게 구현할 수 있다.

한편, 상기 혼성 담지 촉매에 있어서 담체로는 표면에 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 담체로는 고온에서 건조하여 표면에 수분을 제거함으로써 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 담체로는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 상기 담체는 고온에서 건조된 것일 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함하는 것일 수 있다. 또, 상기 담체는 제1 및 제2전이금속 화합물을 포함하는 메탈로센 화합물 1 중량비를 기준으로 10 내지 1,000 중량비, 보다 구체적으로는 10 내지 500중량비가 되도록 하는 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 범위의 중량비로 포함될 때 제조되는 혼성 담지 촉매가 최적의 형상을 가져 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

또, 상기 혼성 담지 촉매에는 촉매 전구체인 전이금속 화합물들을 활성화시키기 위하여 조촉매가 추가로 포함될 수 있다. 상기 조촉매로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 것이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

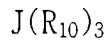
상기 혼성 담지 촉매는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 조촉매를 추가로 포함할 수 있다.

[화학식 3]



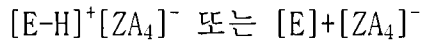
상기 화학식 3에서, R₉은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 할로젠으로 치환된 C1
5 내지 C20의 알킬기이고; m은 2 이상의 정수이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R₁₀는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠; C1 내지 C20의 알킬기; 또는 할로젠으로 치환된 C1
10 내지 C20의 알킬기이고; J는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고; H는 수소 원자이며; Z는 13족 원소이고; A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며,
15 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

상기에서 화학식 3으로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는, 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, iso-부틸알루미늄옥산 또는 tert-
20 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다. 그리고, 화학식 4로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이이소부틸알루미늄, 트라이프로필알루미늄, 트라이부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트라이이소프로필알루미늄, 트라이-sec-부틸알루미늄, 트라이사이클로펜틸알루미늄, 트라이펜틸알루미늄,
25 트라이이소펜틸알루미늄, 트라이헥실알루미늄, 트라이옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트라이페닐알루미늄, 트라이-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드 또는 디메틸알루미늄에톡시드 등을 들 수 있다. 마지막으로, 화학식 5로 표시되는 화합물의 비제한적인 예로는 트라이메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
30 트라이에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-

같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 중합 반응에 투입될 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.

- 5 또, 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조시 사용가능한 알파 올레핀은, 구체적으로 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 4-메틸-1-펜텐 등과 같은 탄소수 4 내지 20의 알파 올레핀일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 상기 폴리에틸렌 공중합체의 제조시 사용될 수 있다. 보다
10 구체적으로는 1-부텐일 수 있다.

상기 에틸렌과 알파 올레핀의 중합 반응은 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 올레핀 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정이 채용될 수 있다.

- 15 또, 상기 중합 반응 동안에 반응기 1기압 하에서 0.1 내지 0.5 g/hr, 보다 구체적으로는 0.2 내지 0.5 g/hr의 속도로 수소가 투입될 수 있다. 상기한 범위로 수소 기체가 투입될 경우 충분한 촉매 활성을 나타내면서도 제조되는 공중합체 내 SCB 함량이 상기한 범위 내로 용이하게 제어될 수 있다.

- 20 상기 수소 기체는 메탈로센 촉매의 비활성 사이트를 활성화 시키고, 체인 이동 반응을 일으켜 분자량을 조절하는 역할을 하는 것으로, 본 발명에서는 상기한 범위 내로 수소 투입량을 제어함으로써, 제조되는 폴리에틸렌 공중합체의 MI를 0.5 g/10min 이하로 감소시킬 수 있다. 중합
25 반응시 수소 기체의 투입량이 0.5g/hr 초과이면 폴리에틸렌 호모 중합체의 MI를 0.5g/10min 이하로 감소시키기 어렵고, 이 경우, 수지 조성물의 장기 내구성 및 기계적 특성 개선 효과를 구현하기 어렵다. 또, 수소 기체의 투입량이 0.1g/hr 미만이면, 폴리에틸렌 공중합체의 MI는 감소시킬 수 있으나, 사슬 내에 이중결합이 잔류하여 노화시 조기에 끊어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.

- 30 상기 중합 반응시 수소 투입량이 최종 제조되는 폴리에틸렌 공중합체

내 SCB의 함량에 가장 큰 영향을 미치지만, 상기한 알파 올레핀 역시 부가적으로 SCB의 함량에 영향을 미칠 수 있다. 이에 따라 본 발명에서는 수소 투입량 범위를 충족하는 조건하에서 폴리에틸렌 공중합체 내 탄소(C) 원자 1,000개 당 SCB가 6개 이하, 보다 구체적으로는 3 내지 6개가 되도록 하는 양으로 상기 알파 올레핀이 투입될 수 있다. 구체적으로는 상기 알파 올레핀은, 에틸렌 단량체 10 kg/hr 투입을 기준으로 2.0 내지 3.0 ml/min의 양으로 투입될 수 있다. 상기한 함량 범위 내로 투입될 경우 상술한 SCB 조건을 충족하는 폴리에틸렌 공중합체를 용이하게 제조할 수 있다. 그러나 알파올레핀 단량체의 투입량이 2.0 ml/min 미만이거나 3.0ml/min를 초과하는 경우, 상기한 SCB 조건을 충족하는 폴리에틸렌 공중합체의 제조가 어려울 수 있다.

또, 상기 중합 반응시 온도는 25 내지 500℃, 구체적으로는 25 내지 200℃, 보다 구체적으로는 50 내지 150℃일 수 있다. 또한, 중합 압력은 1 내지 100 bar, 구체적으로는 1 내지 50 bar, 보다 구체적으로는 5 내지 30 bar 수 있다.

상기한 폴리에틸렌 공중합체는 폴리올레핀계 수지 조성물 총 중량에 대하여 25 내지 75중량%로 포함될 수 있다. 폴리에틸렌 공중합체의 함량이 25중량% 미만으로 지나치게 낮을 경우, 상기한 폴리에틸렌 공중합체 포함에 따른 가공성 개선 효과를 얻기 어렵고, 또 폴리에틸렌 공중합체의 함량이 75중량% 초과로 지나치게 높을 경우, 수명 특성 저하의 우려가 있다. 폴리에틸렌 공중합체의 함량 제어에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물의 가공성 및 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 폴리에틸렌 공중합체는 수지 조성물 총 중량에 대하여 50 내지 75중량%로 포함될 수 있다.

폴리올레핀계 수지 조성물

발명의 일 구현예에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물은 상기한 i) 폴리에틸렌 호모 중합체 및 ii) 폴리에틸렌 공중합체를 통상의 중합체 혼합 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

구체적으로는, 상기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과, 상기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 수소를 0.1 내지 0.5g/hr의 양으로 투입하여 에틸렌 단량체 및 탄소수 4

이상의 알파 올레핀을 중합하여, 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 포함하며, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5g/10min 이하이고, GPC-FTIR로 측정한 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB(Short Chain Branch) 개수의 평균값이 6 이하인 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 폴리에틸렌 공중합체를, 0.8g/10min 이하의 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체와 3:1 내지 1:3의 중량비로 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 알파 올레핀은 상기 에틸렌 단량체 10kg/hr 투입을 기준으로 2.0 내지 3.0ml/min의 양으로 투입되는, 폴리오레핀계 수지 조성물의 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

또 제조방법은, 상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 후 폴리에틸렌 공중합체와 폴리에틸렌 호모 중합체의 혼합 단계 전, 또는 상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 전에, 상기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과, 상기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 수소를 0.1 내지 1.5 g/hr의 양으로 투입하여 에틸렌 단량체를 중합하여, 0.8g/10min 이하의 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 폴리오레핀계 수지 조성물의 제조방법에 있어서, 폴리에틸렌 공중합체 및 폴리에틸렌 호모 중합체의 제조에 사용되는 혼성 담지 촉매 및 이를 이용한 각각의 공중합체 및 호모 중합체의 제조 방법은 앞서 설명한 바와 같다.

또, 상기 i) 폴리에틸렌 호모 중합체 및 ii) 폴리에틸렌 공중합체의 혼합은 예를 들면, 헨셀 믹서, 텀블러 믹서 등을 이용하여 건식 혼합될 수도 있고, 또는 상기 건식 혼합된 혼합물을 압출기, 믹싱 롤, 롤밀, 니더, 밴배리 믹서 등과 같은 혼련기를 사용하여 추가적으로 용융 혼합될 수도 있다.

이때, 상기 i) 폴리에틸렌 호모 중합체 및 ii) 폴리에틸렌 공중합체는 3:1 내지 1:3의 중량비로 혼합될 수 있다. 수지 조성물내 폴리에틸렌 호모 중합체와 폴리에틸렌 공중합체의 혼합비가 상기한 범위를

벗어나 폴리에틸렌 호모 중합체의 함량이 3:1을 벗어나 지나치게 높을 경우 수명 특성 저하의 우려가 있고, 또 폴리에틸렌 공중합체의 함량이 1:3을 벗어나 지나치게 높을 경우 가공성 저하의 우려가 있다. 보다 바람직하게는 i) 폴리에틸렌 호모 중합체 및 ii) 폴리에틸렌 공중합체를 1:1 내지 1:3의
5 중량비로 혼합되어 포함될 수 있다.

또 상기 폴리에틸렌 호모 중합체 및 폴리에틸렌 공중합체의 혼합시 산화방지제, 대전방지제, 슬립제, 블로킹 방지제, 윤활제, 안료, 염료, 가소제 또는 노화방지제 등과 같은 첨가제를 1종 이상 더 첨가할 수도 있다. 이들 첨가제는 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절한
10 함량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 폴리에틸렌 호모 중합체와 폴리에틸렌 공중합체의 혼합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 1중량부로 포함될 수 있다.

이와 같이 혼합, 제조된 폴리올레핀계 수지 조성물은, ASTM D1505에 따라 측정된 밀도가 0.930 내지 0.960g/cc인 조건 하에서, ASTM D1238에
15 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정된 MI가 0.1 내지 0.5g/10min이고, $MI_5/MI_{2.16}$ 의 비인 MFRR이 3.1 미만이며, 분자량 분포가 2.5 내지 4.2이고, 240℃에서 2,000초 동안 산소 조건에서 저장한 후 레오미터(rheometer)를 이용하여 측정된 유변 특성, 구체적으로 점도 변화량으로부터 상기 수학식 1에 따라 계산된 정규화점도가 20 내지 30%이다. 상기와 같이 3.1 미만의
20 좁은 MFRR로 우수한 물성적 특징을 유지하면서도, 낮은 MI와 함께 20 내지 30%의 낮은 정규화점도를 나타냄으로써, 기본 물성과 더불어 가공성 및 장기 수명 면에서 모두 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, ASTM D1505에 따라 측정된 밀도가 0.940 내지 0.950g/cc인 조건 하에서 ASTM D1238에
25 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정된 MI가 0.2 내지 0.5g/10min이며, $MI_5/MI_{2.16}$ 의 비인 MFRR이 2 내지 3이며, 분자량 분포가 2.5 내지 4.0이고, 240℃에서 2000초 동안 산소 조건에서 레오미터를 이용하여 측정된 유변 특성, 즉 점도 변화량으로부터 상기 수학식 1에 따라 계산한 정규화점도가 25 내지 30%로, 상기한 구현 효과와 더불어 보다 개선된 기계적 특성 및
30 장기 내구성을 나타낼 수 있다.

또 상기 수지 조성물은 낮은 MI로 인해 감소된 잔류 응력을 나타낸다. 구체적으로 상기 수지 조성물은 잔류 응력(at 100s, 140°C)이 1% 미만, 혹은 0.01% 이상 1% 미만, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.4%일 수 있다. 상기한 물성적 요건과 함께 상술한 범위의 감소된 잔류 응력을 가짐으로써
5 보다 개선된 장기내구성을 나타낼 수 있다.

한편, 본 발명에 있어서 폴리올레핀계 수지 조성물의 잔류 응력은 DMA (Dynamic Mechanical Analysis)의 방법으로 측정될 수 있다. 일례로 폴리올레핀계 수지 조성물을 취하여 140°C 하에서 200%의 변형(strain)을 가한 후, 100초 동안 잔류 응력의 변화를 측정할 수 있다. 이때 측정
10 기기로는 TA Instruments사의 Discovery Hybrid Rheometer (DHR) 등이 사용될 수 있다.

또, 상기 폴리올레핀계 수지 조성물은 GPC로 측정한 중량평균 분자량(Mw)이 50,000 내지 250,000g/mol일 수 있다. 상기한 물성적 요건과 함께 상술한 범위의 중량평균 분자량을 가짐으로써 적절한 가공성을
15 나타내면서도 우수한 기계적 강도 특성을 나타낼 수 있다.

한편, 본 발명에 있어서 수지 조성물의 중량평균 분자량(Mw)는 GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량(단위: g/mol)을 의미하고, 분자량 분포는 중량평균 분자량과 수평균 분자량(Mn)의 측정 후 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비(Mw/Mn)를 구한 값이다.
20

또, 상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, 개선된 물성적 특성, 특히 기계적 강도 특성을 나타내는데, 구체적으로 두께 100 μ m의 필름으로 성형하여 ASTM D1709A을 기준으로 측정한 인장 강도가 2.0gf/den 초과, 보다 구체적으로는 2.4gf/den 이상, 보다 더 구체적으로는 2.5gf/den
25 초과를 나타낸다. 상기 폴리올레핀계 수지 조성물의 인장 강도가 2.0gf/den 이하이면, 상기 수지 조성물을 필름, 특히 스트레치 필름에 적용시 충분한 강도를 달성하기 어렵다.

이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 포함하거나 또는 이를 이용하여 제조한 필름, 보다 구체적으로는 스트레치 필름(stretch film)이 제공된다.
30

상기 필름은 T-다이법 등의 고분자 성형분야에서 알려진 다양한

성형방법, 조건, 장치를 제한 없이 적용하여 제조될 수 있다.

또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 포함하거나 또는 이를 이용하여 제조한 베일러 넷트(bale net)가 제공된다.

- 5 상기 베일러 넷트는 상기한 수지 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 베일러 넷트 제조방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 상기 수지 조성물을 이용함에 따라 우수한 기계적 특성 및 가공성을 나타내면서도 현저히 개선된 장기 내구성을 나타낼 수 있다.

【발명의 효과】

- 10 본 발명에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물은 우수한 장기 내구성과 함께 개선된 물성을 가져, 필름, 특히 스트레치 필름의 제조에 유용하다.

【도면의 간단한 설명】

- 15 도 1 및 도 2는 각각 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체의 분자량 분포 곡선(실선) 및 탄소수 1000당 SCB의 개수 분포(점선)를 함께 도시한 도면이다.

도 3은 비교예 4에서 사용한 수지 조성물내 중합체의 분자량 분포 곡선(실선) 및 탄소수 1000당 SCB의 개수 분포(점선)를 함께 도시한 도면이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

- 20 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

합성예 : 혼성 담지 촉매의 제조

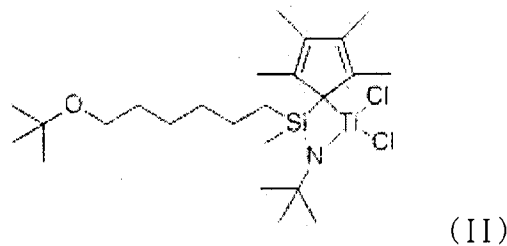
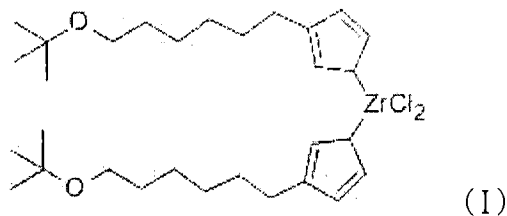
- 25 20L sus 고압 반응기에 톨루엔 용액 6.0 kg을 넣고 반응기 온도를 40℃로 유지하였다. 600℃의 온도에서 12시간 동안 진공을 가해 탈수시킨 실리카(Grace Davison사 제조, SYLOPOL™ 948) 1,000 g을 반응기에 투입하고 실리카를 충분히 분산시킨 후, 하기 구조의 제1메탈로센 화합물(I) 80 g을 톨루엔에 녹여 투입하고 40℃에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 이후 교반을 중지하고 30분 동안 settling시킨 후 반응 용액을
- 30 decantation하였다.

반응기에 톨루엔 2.5 kg을 투입하고, 10 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액 9.4 kg을 투입한 후, 40°C에서 200rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 교반을 중지하고 30분 동안 settling 시킨 후 반응 용액을 decantation 하였다. 톨루엔 3.0 kg을 5 투입하고 10분간 교반한 후, 교반을 중지하고 30분 동안 settling 시키고 톨루엔 용액을 decantation하였다.

반응기에 톨루엔 3.0 kg을 투입하고, 29.2 중량%의 하기 구조의 제2메탈로센 화합물(II)/톨루엔 용액 314mL를 반응기에 투입한 후, 40°C에서 200rpm으로 12시간 동안 교반하였다. 반응기 온도를 상온으로 10 낮춘 후, 교반을 중지하고 30분 동안 settling 시킨 후 반응 용액을 decantation 하였다.

반응기에 톨루엔 2.0 kg을 투입하고 10분간 교반한 후, 교반을 중지하고 30분 동안 settling 시키고 톨루엔 용액을 decantation하였다.

반응기에 헥산 3.0 kg을 투입하고 헥산 슬러리를 filter dryer로 15 이송하고 헥산 용액을 필터하였다. 40°C에서 4시간 동안 감압 하에 건조하여 890g-SiO₂ 혼성 담지 촉매를 제조하였다.



20 **제조예 1 : 폴리에틸렌 공중합체(COMO)의 제조**

상기 합성예에서 제조한 혼성 담지 촉매의 존재 하에 hexane slurry stirred tank process 중합기를 이용하여, 반응기 1개로 unimodal 운전을 하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다. 공단량체로는 1-부텐을 사용하였고, 반응기 압력은 40 bar로 중합 온도는 90°C로 유지하였다.

에틸렌 공급량 : 10.0kg/hr

수소 투입량: 0.2g/hr

1-부텐 투입량: 2.5ml/min.

5 **제조예 2: 폴리에틸렌 공중합체(COMO)의 제조**

수소 투입량을 0.7g/hr로 변경한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

10 **제조예 3: 폴리에틸렌 공중합체(COMO)의 제조**

1-부텐의 투입량을 3.5ml/min로 변경한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 공중합체를 제조하였다.

15 **제조예 4: 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)의 제조**

상기 합성예에서 제조한 혼성 담지 촉매의 존재 하에 hexane slurry stirred tank process 중합기를 이용하여, 반응기 1개로 unimodal 운전을 하여 폴리에틸렌 호모 중합체를 제조하였다(MI=0.6 g/10min, 밀도=0.952 g/cc, 하기 표 1 참조). 반응기 압력은 40 bar로, 중합 온도는 90℃로 유지하였다.

20 에틸렌 공급량 : 10.0 kg/hr

수소 투입량: 0.7 g/hr

25 **제조예 5: 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)의 제조**

상기 제조예 4에서 수소 투입량을 2.0 g/hr로 변경한 것을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 호모 중합체를 제조하였다(MI= 1.3 g/10min, 밀도=0.954 g/cc, 하기 표 1 참조).

30 **실시에 1: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조**

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체를 1:1의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 2: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체를 1:3의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

비교예 1: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)를 단독으로 사용하였다.

10

비교예 2: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 단독으로 사용하였다.

비교예 3: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 2에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 단독으로 사용하였다.

비교예 4: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

폴리올레핀계 수지 조성물로서 Basell사의 ACP7740-F3™를 사용하였다(MI: 0.6g/10min(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정), 밀도: 0.946 g/cc, 탄소 1000개 당 SCB 개수(SCB per 1000 TC): 4개).

비교예 5: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 5:1로의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

비교예 6: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조

30

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 1:5의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

5 **비교예 7: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조**

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 2에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 1:1의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

10 **비교예 8: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조**

하기 표 1에서와 같이, 상기 제조예 4에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)와 상기 제조예 3에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체(COMO)를 1:1의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

15 **비교예 9: 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조**

하기 표 1에서와 같이, 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)로서 상기 제조예 5에서 제조한 폴리에틸렌 호모중합체(HOMO)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 수지 조성물을 제조하였다.

20 **【표 1】**

		실시예		비교예							
		1	2	1	2	3	5	6	7	8	9
HOMO	제조예 No.	4	4	4	-	-	4	4	4	4	5
	수소투입량(g/hr)	0.7	0.7	0.7	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	2
	MI (g/10min)	0.6	0.6	0.6	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	1.3
	밀도 (g/cc)	0.952	0.952	0.952	-	-	0.952	0.952	0.952	0.952	0.954
COMO	제조예 No.	1	1	-	1	2	1	1	2	3	1
	수소투입량(g/hr)	0.2	0.2	-	0.2	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2	0.2
	1-부텐	2.5	2.5	-	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.5	2.5

투입량(ml/min)											
MI (g/10min)	0.4	0.4	-	0.4	0.6	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	
밀도 (g/cc)	0.946	0.946	-	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.942	0.946	
SCB per 1000TC (개)	4	4	-	4	4	4	4	4	8	4	
HOMO:COMO중량비	1:1	1:3	HOMO 단독	COMO 단독	COMO 단독	5:1	1:5	1:1	1:1	1:1	

상기 표 1에서,

밀도는 ASTM D1505에 따라 측정하였다.

용융지수(MI)는 ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정하였다.

5 SCB(short chain branch; 개/1,000C)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 상기 제조예 1 및 2에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체를 이루는 고분자 쇄들의 분자량 분포 곡선을 도출하고, 하기 도 1 및 도 2에 연속적인 곡선으로 표시하였다. 또, 각 폴리에틸렌 공중합체를 FT-IR로 분석하여 상기 고분자 쇄들의 분자량(X축)에 따른 탄소수 1000당 SCB의 개수 값(오른쪽 Y축)의 분포를 10 도출한 후, 도 1 및 도 2에 불연속적인 점선으로 표시하였다. 상기한 결과들로부터 모든 분자량 범위에 대한 탄소수 1000당 SCB의 개수(SCB per 1000)의 평균값을 측정하였다.

도 1 및 도 2는 각각 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 폴리에틸렌 공중합체의 분자량 분포 곡선(실선) 및 탄소수 1000당 SCB의 개수 분포(점선)를 함께 도시한 도면이다. 15

비교를 위하여 비교예 4에서 사용한 폴리올레핀계 수지 조성물내 중합체의 분자량 분포 곡선(실선) 및 탄소수 1000당 SCB의 개수 분포(점선)를 동일한 방법으로 도출하고, 도 3에 함께 도시하였다. 참고로, 20 비교예 4에서의 중합체 내 탄소수 1000당 SCB의 개수의 평균값은 4 이었다.

시험예

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리올레핀계 수지 조성물에 대해

하기와 같은 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

1) 밀도 (g/cc): ASTM D1505 기준에 따라 측정하였다.

2) 용융지수(MI; g/10min): ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16 kg 하중으로 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타내었다.

3) 용융 유동율비(MFRR, $MI_5/MI_{2.16}$) ASTM D1238에 따라 190℃에서 5 kg 하중으로 MI_5 를 측정한 후, 상기 ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16 kg 하중으로 측정한 $MI_{2.16}$ 값에 대한 MI_5 의 비로부터 MFRR 값을 구하였다.

4) 중량평균 분자량(M_w ; g/mol) 및 분자량 분포(MWD): 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)을 측정하였고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD)를 계산하였다.

구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼과 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정하였다. 평가 온도는 160℃이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μ L의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 M_w 및 M_n 의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

5) 인장 강도(gf/den): 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물을 두께 100 μ m의 필름으로 성형하여 ASTM D1709A을 기준으로 측정하였다.

상세하게는 하기 성형 조건 하에서 T-다이법으로 성형하여 두께 100 μ m 및 폭 600mm 필름을 제조하였다.

[성형 조건]

성형기: 40mm 직경 T-다이 성형기 스크류: L/D 24

스크류 rpm : 60, 성형 온도 : 280℃

6) 정규화 점도(Normalized viscosity, %): 유변 특성 변화량을

바탕으로 정규화 점도를 측정하고, 그 결과로부터 장기 내구성을 평가하였다.

상세하게는 Discovery Hybrid Rheometer (DHR2, TA Instruments)를 이용하여 240℃, 무산소 조건에서 초기 점도(Mi)를 측정하고, 이후, 240℃에서 2000초 동안 산소 조건에서 저장 후 점도(Mf)를 측정하여 유변 특성 변화량을 관찰하였으며, 하기 수학적 식 1에 따라 정규화 점도(Normalized viscosity, %)를 구하였다. 그 값이 작을수록 장기 내구성 측면에서 유리하다는 것을 의미한다.

[수학적 식 1]

$$\text{정규화점도} = \left(\frac{Mf - Mi}{Mi} \right) \times 100$$

Mi: 폴리올레핀계 수지 조성물의 초기 점도(240℃, 무산소 조건에서 측정)

Mf: 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 240℃에서 2000초 동안 산소 조건에서 저장 후 측정한 폴리올레핀계 수지 조성물의 점도

7) 잔류 응력(at 100s, 140℃): DMA (Dynamic Mechanical Analysis)의 방법에 따라 측정하였다. 상세하게는 실시예와 비교예에 따른 수지 조성물을 각각 취하여 140℃에서 200%의 변형(strain)을 가한 후 100초 동안 잔류 응력의 변화를 측정하였다. TA Instruments사의 Discovery Hybrid Rheometer (DHR)를 이용하였고, 지름 25 mm인 상하부 plate 사이에 시료로서 각각의 수지 조성물을 충분히 로딩하여 140℃ 하에서 녹인 후, gap을 1 mm로 고정하여 측정하였다.

8) 가공성 : 상기 실시예 및 비교예의 수지 조성물을 이용하여 bale net을 제조하였다. 구체적으로는, 실시예와 비교예에 따른 수지 조성물을 각각 취하여 HDPE film을 제조한 후 세로 방향으로 넓이를 맞춰서 절단하고, 8배로 연신하여 bale net을 제조하였으며, 제조시 수지 조성물의 가공성을 하기 기준에 따라 평가하였다.

양호 : 연신을 통해 용이하게 bale net을 제조할 수 있음

불량: bale net 제조를 위한 연신을 진행하다가 film이 끊어짐

【표 2】

	실시예		비교예								
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
밀도 (g/cc)	0.948	0.947	0.952	0.946	0.946	0.946	0.951	0.946	0.948	0.945	0.949
MI (g/10min)	0.5	0.4	0.6	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5	1.0
MFRR	3.0	3.0	2.9	2.9	2.9	3.3	2.9	2.9	3.0	3.3	3.7
Mw (g/mol, K=x10 ³)	190K	190K	190K	190K	180K	190K	190K	180K	180K	180K	170K
MWD	4.0	4.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.4	4.7	5.0
인장강도 (gf/den)	2.5<	2.4	2.5<	2.0<	1.7	1.7	2.2	1.8	2.5<	2.0	1.5
정규화 점도(%)	26	27	24	33	35	22	26	33	34	37	-
잔류응력 (at 100s, 140°C) (%)	0.30	-	-	0.44	0.22	0.18	-	-	-	-	-
가공성	양호	-	가공 불가	양호	양호	양호	-	-	-	-	-

상기 표 2에서 "-"는 측정하지 않음을 의미한다.

실험 결과, 폴리에틸렌 호모 중합체와, 상기 제조예 1에서 제조한 MI가 0.5g/10min 이하이고, SCB가 6개 이하인 폴리에틸렌 공중합체를 최적 혼합비로 혼합 사용한 실시예 1 및 2의 수지 조성물은, 기본 물성과 더불어 가공성 및 장기 수명 면에서 모두 우수한 효과를 나타내었으며, 특히 2.0gf/den 초과인 인장강도를 나타내어 기계적 특성 면에서도 현저히 개선된 효과를 나타내었다.

【청구범위】

【청구항 1】

i) 0.8g/10min 이하의 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체; 및

5 ii) 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 포함하며, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5 g/10min 이하이고, GPC-FTIR로 측정한 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB(Short Chain Branch) 개수의 평균값이 6 이하인, 폴리에틸렌 공중합체;를 3:1 내지 1:3의 중량비로 포함하며,

10 하기 1) 내지 5)의 조건을 충족하는, 폴리올레핀계 수지 조성물.

1) 밀도(ASTM D1505에 따라 측정): 0.930 내지 0.960g/cc

2) 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정): 0.1 내지 0.5g/10min

3) 용융 유동율비(MI₅/MI_{2.16}): 3.1 미만

15 4) 분자량 분포: 2.5 내지 4.2

5) 하기 수학적 식 1에 따른 정규화점도: 20 내지 30%

[수학적 식 1]

$$\text{정규화점도} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100$$

20 Mi: 폴리올레핀계 수지 조성물의 초기 점도(240℃, 무산소 조건에서 측정)

Mf: 상기 폴리올레핀계 수지 조성물을 240℃에서 2,000초 동안 산소 조건에서 저장한 후, 측정한 폴리올레핀계 수지 조성물의 점도.

【청구항 2】

25 제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 중량평균 분자량이 50,000 내지 250,000g/mol인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

【청구항 3】

30 제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, 두께 100 μ m의 필름으로 성형하여 ASTM D1709A를 기준으로 측정한 인장 강도가 2.0gf/den 초과인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

5 **【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, DMA(Dynamic Mechanical Analysis)의 방법에 따라 측정한 잔류 응력(at 100s, 140 $^{\circ}$ C)이 1% 미만인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

10

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지 조성물은, 밀도(ASTM D1505에 따라 측정)가 0.940 내지 0.950g/cc이고, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 $^{\circ}$ C에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.2 내지 0.5g/10min이며, 용융 유동율비(MI₅/MI_{2.16})가 2 내지 3이고, 분자량 분포가 2.5 내지 4.0이고, 상기 수학적 식 1에 따른 정규화 점도가 25 내지 30%이며, DMA(Dynamic Mechanical Analysis)의 방법에 따라 측정한 잔류 응력(at 100s, 140 $^{\circ}$ C)이 0.1 내지 0.4%인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

20

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 호모 중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190 $^{\circ}$ C에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.4 내지 0.8g/10min이고, ASTM D1505에 따라 측정한 밀도가 0.940 내지 0.960 g/cc인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

25

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 탄소수 4 이상의 알파 올레핀은 1-부텐인, 폴리올레핀계 수지

30

조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

5 상기 폴리에틸렌 공중합체는 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.1 내지 0.4 g/10min이고, GPC-FTIR로 측정된 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB 개수의 평균값이 3 내지 6이며, ASTM D1505 기준에 따라 측정된 밀도가 0.940 내지 0.950g/cc인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

10

【청구항 9】

제1항에 있어서,

 상기 SCB는 탄소수가 4 내지 7의 짧은 사슬 곁가지인, 폴리올레핀계 수지 조성물.

15

【청구항 10】

 하기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과, 하기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재 하에, 수소를 0.1 내지 0.5g/hr의 양으로 투입하여 에틸렌 단량체 및 탄소수 4 이상의 알파 올레핀을 중합하여, 탄소수 4 이상의 알파 올레핀 유래 반복단위를 포함하며, 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)가 0.5g/10min 이하이고, GPC-FTIR로 측정된 분자량 분포 그래프에서 탄소수 1,000당 SCB(Short Chain Branch) 개수의 평균값이 6 이하인 폴리에틸렌 공중합체를 제조하는 단계; 및

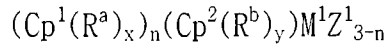
25

 상기 폴리에틸렌 공중합체를, 0.8g/10min 이하의 용융지수(ASTM D1238에 따라 190℃에서 2.16kg 하중으로 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체와 3:1 내지 1:3의 중량비로 혼합하는 단계를 포함하며,

 상기 알파 올레핀은 상기 에틸렌 단량체 10kg/hr 투입을 기준으로 2.0 내지 3.0ml/min의 양으로 투입되는, 제1항에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조방법:

30

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M¹은 4족 전이금속이고;

- 5 Cp¹ 및 Cp²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환되거나 또는 비치환된, 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고;

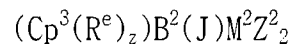
- R^a 및 R^b는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알키닐이고;

- Z¹은 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환 또는 비치환된 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

n은 0 또는 1이고,

x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

- 20 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M²은 4족 전이 금속이고;

- 25 Cp³는 C1 내지 C20의 탄화수소기로 치환되거나 또는 비치환된, 시클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고;

- R^e는 수소, C1 내지 C20의 알킬, C1 내지 C10의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C6 내지 C10의 아릴옥시, C2 내지 C20의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C8 내지 C40의 아릴알케닐, 또는 C2 내지 C10의 알키닐이고;
- 30

Z^2 는 할로젠 원자, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C7 내지 C40의 알킬아릴, C7 내지 C40의 아릴알킬, C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬리덴, 치환 또는 비치환된 아미노기, C2 내지 C20의 알킬알콕시, 또는 C7 내지 C40의 아릴알콕시이고;

5 B^2 는 상기 $(Cp^3(R^e)_z)$ 고리와 J를 가교 결합시키는 탄소, 게르마늄, 규소, 인 또는 질소 원자 함유 라디칼 중 하나 이상 또는 이들의 조합이고;

J는 NR^f , O, PR^f 및 S로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^f 는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴이며,

10 z는 0 내지 4의 정수이다.

【청구항 11】

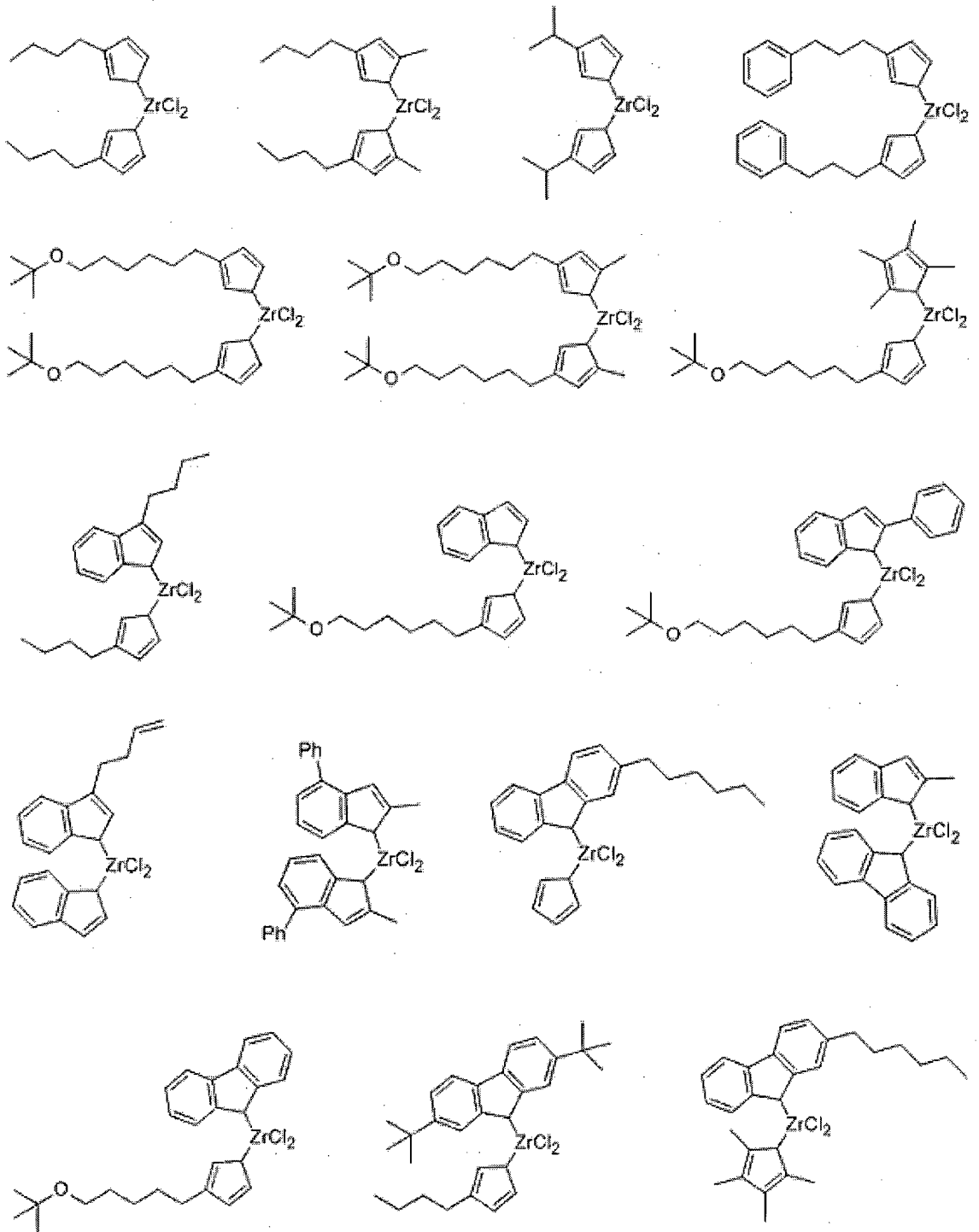
제10항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 후 폴리에틸렌 공중합체와
 15 폴리에틸렌 호모 중합체의 혼합 단계 전, 또는 상기 폴리에틸렌 공중합체 제조 전에, 상기 화학식 1의 제1전이금속 화합물과, 상기 화학식 2의 제2전이금속 화합물이 담체에 혼성 담지된 담지 촉매의 존재하에, 수소를 0.1 내지 1g/hr의 양으로 투입하며 에틸렌 단량체를 단독 중합하여, 상기
 20 측정)를 갖는 폴리에틸렌 호모 중합체를 제조하는 단계를 더 포함하는, 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

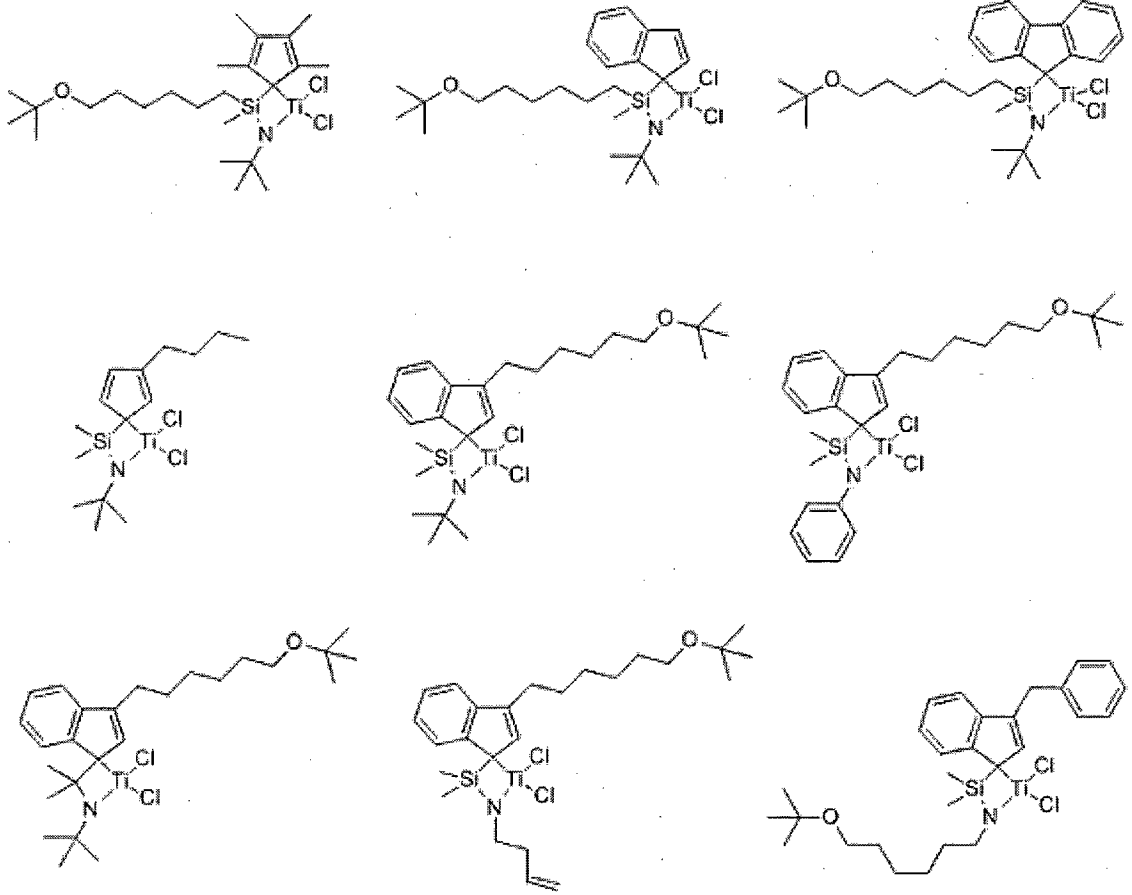
25 상기 제1전이금속 화합물은 하기 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는, 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조방법.



【청구항 13】

제10항에 있어서,

- 5 상기 제2전이금속 화합물은 하기 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는, 폴리올레핀계 수지 조성물의 제조방법.



【청구항 14】

제1항에 따른 폴리올레핀계 수지 조성물을 이용하여 제조된 물품.

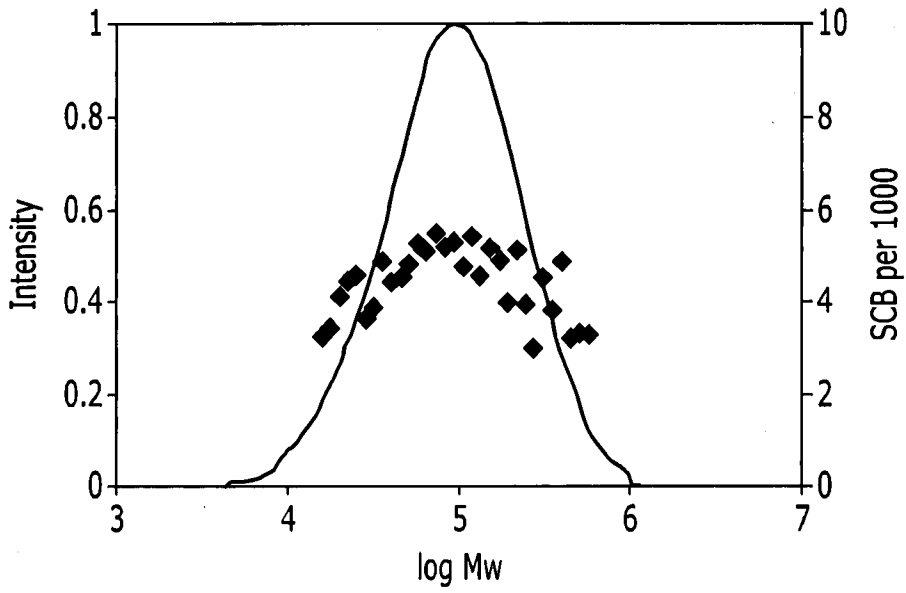
5

【청구항 15】

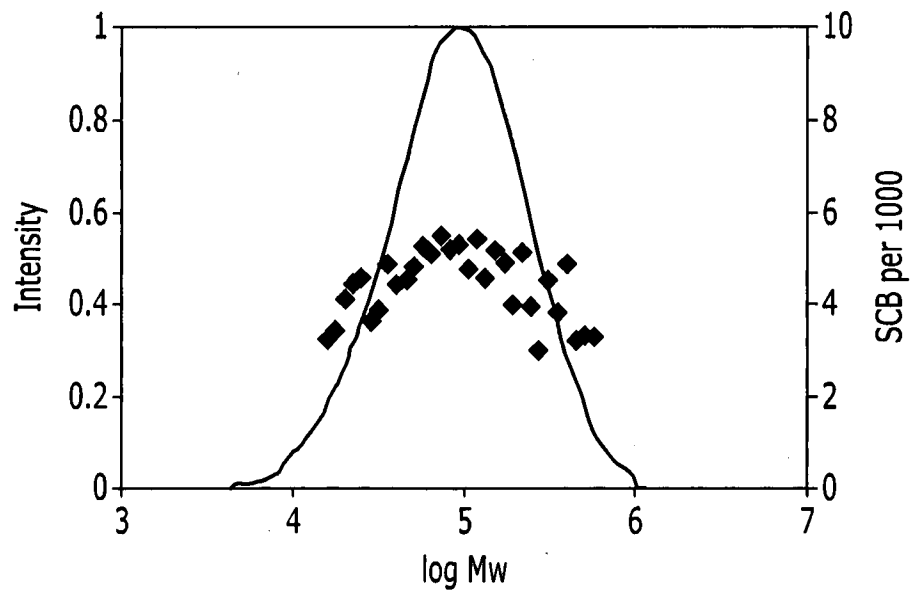
제14항에 있어서,
상기 물품이 스트레치 필름 또는 베일러 네트인, 물품.

【도면】

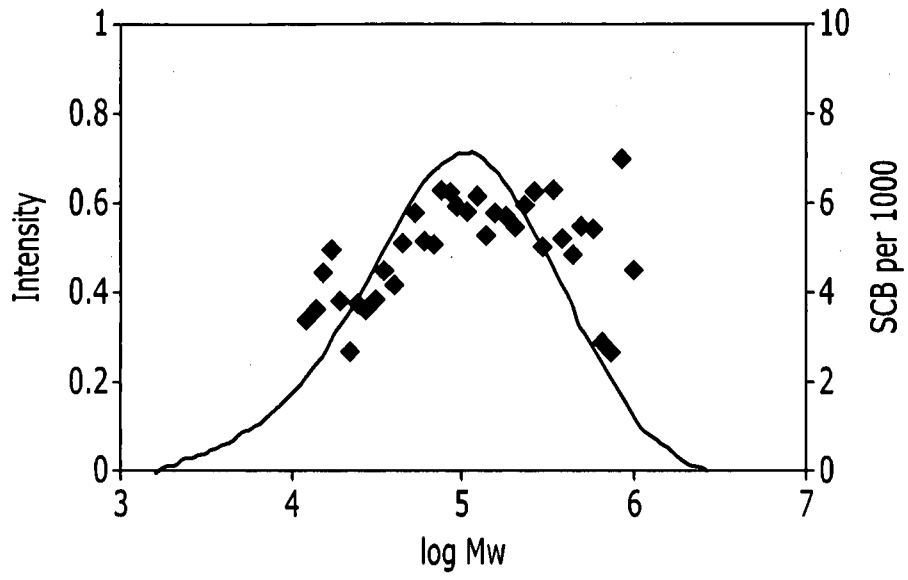
【도 1】



【도 2】



【 図 3 】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/003247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/10(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08F 110/02(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/659(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 23/10; C08F 10/02; C08F 210/02; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08K 5/14; C08K 5/43; C08L 23/04; C08L 23/06; C08L 23/08; C08F 110/02

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) & Keywords: polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, melting index, alpha olefin, density, molecular weight, viscosity, transition metal, film, stretch film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3952418 B2 (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC.) 01 August 2007 See claims 1, 2, 5, 8, 9.	1-9,14-15
A		10-13
Y	KR 10-2012-0038798 A (LG CHEM, LTD.) 24 April 2012 See claims 1, 4-9, 20; paragraphs [0002], [0116]-[0121]; and table 1.	1-9,14-15
A	KR 10-2007-0100294 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 10 October 2007 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2007-0115922 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH.) 06 December 2007 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2013-0051467 A (LG CHEM, LTD.) 20 May 2013 See the entire document.	1-15
A	KR 10-0490834 B1 (LG CHEM, LTD.) 19 May 2005 See the entire document.	1-15



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

“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

02 JULY 2019 (02.07.2019)

Date of mailing of the international search report

03 JULY 2019 (03.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/003247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
JP 3952418 B2	01/08/2007	AU 5789096 A	05/02/1997		
		AU 704049 B2	15/04/1999		
		AU 7144598 A	24/11/1998		
		AU 730647 B2	08/03/2001		
		CA 2226183 A1	23/01/1997		
		CA 2226183 C	04/04/2006		
		CA 2288265 A1	05/11/1998		
		CA 2288265 C	19/06/2007		
		DE 69815523 T2	11/12/2003		
		EP 0836623 A1	22/04/1998		
		EP 0836623 A4	14/10/1998		
		EP 0977786 A1	09/02/2000		
		EP 0977786 A4	24/10/2001		
		EP 0977786 B1	11/06/2003		
		ES 2199440 T3	16/02/2004		
		JP 11-508633 A	27/07/1999		
		JP 2001-523288 A	20/11/2001		
		KR 10-0492675 B1	08/11/2005		
		KR 10-0502890 B1	22/07/2005		
		KR 10-1999-0028778 A	15/04/1999		
		KR 10-2001-0006451 A	26/01/2001		
		TW 340118 B	11/09/1998		
		TW 418229 B	11/01/2001		
		US 5882750 A	16/03/1999		
		US 6403181 B1	11/06/2002		
		WO 97-02294 A1	23/01/1997		
		WO 98-49209 A1	05/11/1998		
		KR 10-2012-0038798 A	24/04/2012	KR 10-1485566 B1	23/01/2015
		KR 10-2007-0100294 A	10/10/2007	AR 052992 A1	18/04/2007
				AT 464352 T	15/04/2010
				AU 2005-316788 A1	22/06/2006
				AU 2005-316788 B2	05/04/2012
				BR P10517210 A	30/09/2008
BR P10517210 B1	24/01/2017				
CA 2591662 A1	22/06/2006				
CA 2591662 C	28/01/2014				
CN 101107309 A	16/01/2008				
CN 101107309 B	14/11/2012				
EP 1831303 A2	12/09/2007				
EP 1831303 B1	14/04/2010				
EP 2218751 A1	18/08/2010				
ES 2339956 T3	27/05/2010				
JP 2008-524389 A	10/07/2008				
JP 5198872 B2	15/05/2013				
KR 10-1224323 B1	21/01/2013				
MX 2007007274 A	22/08/2007				
NO 20073199 L	13/09/2007				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/003247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		RU 2007127312 A	27/01/2009
		RU 2405007 C2	27/11/2010
		US 2009-0246433 A1	01/10/2009
		US 8920891 B2	30/12/2014
		WO 2006-065651 A2	22/06/2006
		WO 2006-065651 A3	27/07/2006
KR 10-2007-0115922 A	06/12/2007	AT 463529 T	15/04/2010
		AU 2006-219906 A1	08/09/2006
		BR P10607393 A2	16/03/2010
		BR P10607393 B1	21/02/2017
		CA 2598603 A1	08/09/2006
		CN 101124264 A	13/02/2008
		CN 101124264 B	09/05/2012
		DE 102005009916 A1	07/09/2006
		EP 1853650 A1	14/11/2007
		EP 1853650 B1	07/04/2010
		JP 2008-531802 A	14/08/2008
		RU 2007136031 A	10/04/2009
		RU 2401286 C2	10/10/2010
		TW 200641023 A	01/12/2006
		US 2008-0166535 A1	10/07/2008
		US 2011-0318559 A1	29/12/2011
		US 8673437 B2	18/03/2014
		WO 2006-092377 A1	08/09/2006
KR 10-2013-0051467 A	20/05/2013	KR 10-1397077 B1	19/05/2014
KR 10-0490834 B1	19/05/2005	KR 10-1288500 B1	26/07/2013
		KR 10-1397077 B1	19/05/2014
		KR 10-2010-0102854 A	27/09/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08L 23/10(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08F 110/02(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i, C08F 4/659(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08L 23/10; C08F 10/02; C08F 210/02; C08F 210/16; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08K 5/14; C08K 5/43; C08L 23/04; C08L 23/06; C08L 23/08; C08F 110/02

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) & 키워드: 폴리에틸렌 호모 중합체, 폴리에틸렌 공중합체, 용융 지수, 알파 올레핀, 밀도, 분자량, 점도, 전이금속, 필름, 스트레치 필름

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 3952418 B2 (UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC) 2007.08.01 청구항 1, 2, 5, 8, 9 참조.	1-9, 14-15
A		10-13
Y	KR 10-2012-0038798 A (주식회사 엘지화학) 2012.04.24 청구항 1, 4-9, 20; 단락 [0002], [0116]-[0121]; 및 표 1 참조.	1-9, 14-15
A	KR 10-2007-0100294 A (다우 글로벌 테크놀로지스 인크.) 2007.10.10 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2007-0115922 A (마젤 폴리올레핀 게엠베하) 2007.12.06 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2013-0051467 A (주식회사 엘지화학) 2013.05.20 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-0490834 B1 (주식회사 엘지화학) 2005.05.19 전체 문헌 참조.	1-15

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
 “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 신구성 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 2019년 07월 02일 (02.07.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 07월 03일 (03.07.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
JP 3952418 B2	2007/08/01	AU 5789096 A	1997/02/05		
		AU 704049 B2	1999/04/15		
		AU 7144598 A	1998/11/24		
		AU 730647 B2	2001/03/08		
		CA 2226183 A1	1997/01/23		
		CA 2226183 C	2006/04/04		
		CA 2288265 A1	1998/11/05		
		CA 2288265 C	2007/06/19		
		DE 69815523 T2	2003/12/11		
		EP 0836623 A1	1998/04/22		
		EP 0836623 A4	1998/10/14		
		EP 0977786 A1	2000/02/09		
		EP 0977786 A4	2001/10/24		
		EP 0977786 B1	2003/06/11		
		ES 2199440 T3	2004/02/16		
		JP 11-508633 A	1999/07/27		
		JP 2001-523288 A	2001/11/20		
		KR 10-0492675 B1	2005/11/08		
		KR 10-0502890 B1	2005/07/22		
		KR 10-1999-0028778 A	1999/04/15		
		KR 10-2001-0006451 A	2001/01/26		
		TW 340118 B	1998/09/11		
		TW 418229 B	2001/01/11		
		US 5882750 A	1999/03/16		
		US 6403181 B1	2002/06/11		
		WO 97-02294 A1	1997/01/23		
		WO 98-49209 A1	1998/11/05		
		KR 10-2012-0038798 A	2012/04/24	KR 10-1485566 B1	2015/01/23
		KR 10-2007-0100294 A	2007/10/10	AR 052992 A1	2007/04/18
				AT 464352 T	2010/04/15
AU 2005-316788 A1	2006/06/22				
AU 2005-316788 B2	2012/04/05				
BR PI0517210 A	2008/09/30				
BR PI0517210 B1	2017/01/24				
CA 2591662 A1	2006/06/22				
CA 2591662 C	2014/01/28				
CN 101107309 A	2008/01/16				
CN 101107309 B	2012/11/14				
EP 1831303 A2	2007/09/12				
EP 1831303 B1	2010/04/14				
EP 2218751 A1	2010/08/18				
ES 2339956 T3	2010/05/27				
JP 2008-524389 A	2008/07/10				
JP 5198872 B2	2013/05/15				
KR 10-1224323 B1	2013/01/21				
MX 2007007274 A	2007/08/22				
NO 20073199 L	2007/09/13				

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		RU 2007127312 A	2009/01/27
		RU 2405007 C2	2010/11/27
		US 2009-0246433 A1	2009/10/01
		US 8920891 B2	2014/12/30
		WO 2006-065651 A2	2006/06/22
		WO 2006-065651 A3	2006/07/27
KR 10-2007-0115922 A	2007/12/06	AT 463529 T	2010/04/15
		AU 2006-219906 A1	2006/09/08
		BR PI0607393 A2	2010/03/16
		BR PI0607393 B1	2017/02/21
		CA 2598603 A1	2006/09/08
		CN 101124264 A	2008/02/13
		CN 101124264 B	2012/05/09
		DE 102005009916 A1	2006/09/07
		EP 1853650 A1	2007/11/14
		EP 1853650 B1	2010/04/07
		JP 2008-531802 A	2008/08/14
		RU 2007136031 A	2009/04/10
		RU 2401286 C2	2010/10/10
		TW 200641023 A	2006/12/01
		US 2008-0166535 A1	2008/07/10
		US 2011-0318559 A1	2011/12/29
		US 8673437 B2	2014/03/18
		WO 2006-092377 A1	2006/09/08
KR 10-2013-0051467 A	2013/05/20	KR 10-1397077 B1	2014/05/19
KR 10-0490834 B1	2005/05/19	KR 10-1288500 B1	2013/07/26
		KR 10-1397077 B1	2014/05/19
		KR 10-2010-0102854 A	2010/09/27