

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 13일 (13.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/163765 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 8/50 (2006.01) C08J 11/10 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003634
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 7일 (07.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0050292 2015년 4월 9일 (09.04.2015) KR
- (71) 출원인: 엘에스전선 주식회사 (LS CABLE & SYSTEM LTD.) [KR/KR]; 14119 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 신지욱 (SHIN, Ji-Wook); 16034 경기도 의왕시 내손로 13, 209 동 301 호 (내손동, 포일자이아파트), Gyeonggi-do (KR). 남기준 (NAM, Gi-Joon); 06510 서울시 서초구 잠원로 3길 20, B 동 1503 호 (잠원동, 잠원 2 차 중앙하이츠), Seoul (KR). 홍순만 (HONG, Soon-Man); 06070 서울시 강남구 도산대로 96길 39, 105 동 801 호 (청담동, 삼성청담공원아파트), Seoul (KR). 구종민 (KOO, Chong-Min); 02792 서울시 성북구 화랑로 14길 5 (하월곡동, 한국과학기술연구원), Seoul (KR). 백범기 (BAEK, Bum-Ki); 08799 서울시 관악구 낙성대역 10길 10, 103 호 (인현동), Seoul (KR). 라윤호 (LA,

Yun-Ho); 35228 대전시 서구 둔산로 15, 116 동 603 호 (둔산동, 향촌아파트), Daejeon (KR). 황승상 (HWANG, Seung-Sang); 01747 서울시 노원구 노원로 18길 19, 211 동 503 호 (하계동, 하계 2 차 현대아파트), Seoul (KR). 백정열 (BAEK, Kyung-Youl); 02792 서울시 성북구 화랑로 14길 5, A 동 204 호 (하월곡동, KIST 과학자 아파트), Seoul (KR).

(74) 대리인: 김준현 (KIM, Joon Hyun) 등; 08502 서울시 금천구 가산디지털 1로 196, 에이스테크노타워 10차 607호, 퍼스트국제특허법률사무소 (가산동), Seoul (KR).

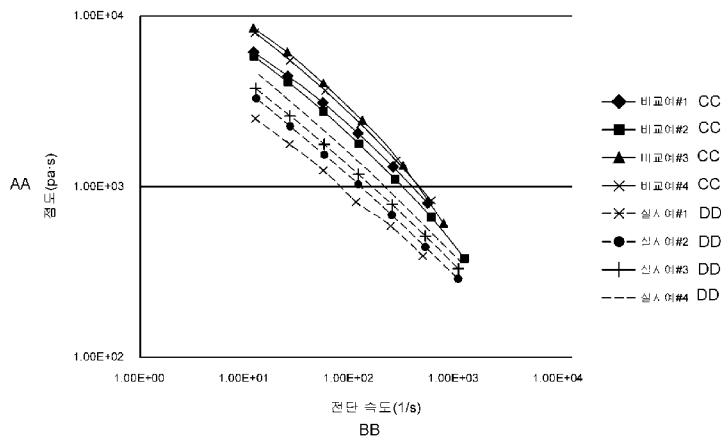
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: DECROSSLINKED POLYOLEFIN RESIN AND RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 탈가교 폴리올레핀 수지 및 이를 포함하는 수지 조성물



AA ... Viscosity (pa·s)
BB ... Shear rate (1/s)
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to a decrosslinked polyolefin resin that is recycled after crosslinking, a method for preparing same, and a resin composition containing same. Specifically, the present invention relates to a recycled decrosslinked polyolefin resin, a method for preparing same, and a resin composition containing same, the recycled decrosslinked polyolefin resin exhibiting more excellent processability, flame retardant properties, mechanical properties, etc. compared to an uncrosslinked new polyolefin resin.

(57) 요약서: 본 발명은 가교후 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 가교되지 않은 신재 폴리올레핀 수지에 비해 오히려 가공성, 난연성, 기계적 물성 등이 우수한 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 탈가교 폴리올레핀 수지 및 이를 포함하는 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 가교후 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 가교되지 않은 신재 폴리올레핀 수지에 비해 오히려 가공성, 난연성, 기계적 물성 등이 우수한 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자원보호, 환경오염 방지 차원에서 최근 혼합 폐플라스틱의 재활용을 위한 기술개발이 중요한 사회적 문제로 대두되고 있다. 일반 가정에서 사용되고 있는 폐 포장 필름류 등에 대해서는 「생산자 책임 재활용 제도」의 시행으로 재활용 효율성이 점차 향상되고 있다.
- [3] 그러나, 폴리에틸렌계 수지 등의 폴리올레핀계 수지는 저렴한 가격에 비하여 우수한 물성을 가짐에 따라 범용 플라스틱 중에서 가장 많이 사용되고 있지만, 가교되는 경우 가교된 고분자 사슬의 불용성(insoluble) 및 불용성(infusible)으로 인해 아직까지 적절한 처리나 재생방법이 제대로 개발되어 있지 않다.
- [4] 따라서, 현재 가교 폴리올레핀계 수지는 대부분 소각되거나 매립될 뿐, 효과적인 재활용이 이루어지지 않고 있으며, 이는 환경적으로 많은 문제점들을 야기하고 있다.
- [5] 이러한 폐 가교 폴리올레핀계 수지를 재활용하기 위해서는 탈가교 반응을 통해 가교 폴리올레핀계 수지의 가교 구조를 제거함으로써 탈가교화시키고, 탈가교된 반응 생성물을 유/무기화시키는 복합적인 시스템을 필요로 한다.
- [6] 종래 폐 고밀도 폴리에틸렌, 폐 저밀도 폴리에틸렌 등을 재활용하는 기술이 공지되어 있으나, 종래의 재활용 방법은 고가의 설비를 요하거나 대량생산이 용이하지 않는 등 재활용된 수지의 상용화가 곤란하거나, 종래의 재활용 방법에 의해 재활용된 폴리올레핀 수지는 가교되지 않은 신재 수지에 비해 가공성, 필러로딩성, 기계적 물성 등이 저하되는 문제를 갖고 있다.
- [7] 따라서, 가교되지 않은 신재 폴리올레핀 수지에 비해 저하되지 않은 가공성, 필러로딩성, 기계적 특성 등을 나타내고 제조비용이 저렴한 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지 및 이의 제조방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 가공성, 필러로딩성, 기계적 특성 등이 신재 폴리올레핀 수지에 비해 저하되지 않는 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [9] 또한, 본 발명은 신재 폴리올레핀 수지에 비해 난연성이 우수한 재활용된 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,
 [11] 가교 후 재활용을 위해 탈가교된 폴리올레핀 수지로서, 중량평균분자량(Mw)이 70,000 이상이고, 다분산성(PDI)이 10 이상이며, 겔분율이 0.2 내지 20%인, 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공한다.
 [12] 여기서, 상기 가교가 실린가교이고, 상기 수지의 총 중량을 기준으로, 규소(Si)의 함량이 0.05 내지 2 중량%인 것을 특징으로 하는, 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공한다.
 [13] 또한, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공한다.
 [14] 그리고, 가교 폴리올레핀 수지가 300 내지 400°C의 반응온도 및 8 내지 30 MPa의 반응압력 하에서 반응용매인 초임계 유체에 의해 탈가교됨으로써 제조되는 것을 특징으로 하는, 탈가교 폴리올레핀 수지를 제공한다.
 [15] 한편, 상기 탈가교 폴리올레핀 수지 및 가교되지 않은 신재 폴리올레핀 수지를 10:90 내지 70:30의 배합비로 포함하는, 폴리올레핀 수지 조성물을 제공한다.
 [16] 여기서, 중량평균분자량(Mw)이 100,000 이상이고, 다분산성(PDI)이 5.5 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 수지 조성물을 제공한다.
 [17] 또한, 상용화제, 난연제, 산화방지제 및 활제를 추가로 포함하고, 수지와 상용화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로, 상기 난연제의 함량은 50 내지 200 중량부인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 수지 조성물을 제공한다.
 [18] 그리고, 상기 난연제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 훈타이드(huntite)($Mg_3Ca(CO_3)_4$) 및 하이드로마그네시아트(hydromagnesite)($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 무기 난연제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 정밀하게 제어된 분자량과 분자량 분포, 그리고 이에 따라 정밀하게 제어된 점도와 겔분율을 통해 오히려 신재 폴리올레핀에 비해 우수한 가공성, 필러로딩성, 기계적 특성을 나타내는 우수한 효과를 나타낸다.
 [20] 또한, 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 가교 잔기 함량의 정밀한 제어를 통해 우수한 난연성을 나타내는 우수한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4 각각에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 점도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
 [22] 도 2는 실시예 4 및 비교예 4 각각에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물로부터

제조된 시편의 인장강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

- [23] 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4 각각에 다른 폴리에틸렌 수지 조성물의 산소지수(LOI)를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록, 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되어지는 것이다.
- [25] 본 발명은 가교 후 재활용을 위해 탈가교된 폴리올레핀 수지에 관한 것이다. 여기서, 상기 가교는 유기 과산화물 등의 가교제에 의한 화학가교, 실란계 가교제에 의한 실란가교(또는 수가교) 등의 가교를 포함한다.
- [26] 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 가교 폴리올레핀 수지의 재활용을 위한 탈가교 반응에 의해 상기 가교 폴리올레핀 수지가 탈가교됨으로써 제조될 수 있다. 상기 탈가교 반응은 예를 들어 특정 온도와 압력 조건 하에서 반응용매로서 초임계 유체를 이용하여 수행될 수 있다.
- [27] 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 중량평균분자량(M_w)이 70,000 이상, 바람직하게는 100,000 이상이고, 특히 분자량 분포를 나타내는 다분산성(Polydispersity; PDI)(M_w/M_n)이 10 이상일 수 있다.
- [28] 여기서, 상기 탈가교 폴리올레핀 수지는 중량평균분자량(M_w)이 70,000 이상이므로 기계적 특성이 충분한 동시에, 가교되지 않은 신재 저밀도 폴리에틸렌의 다분산성(PDI)인 4.4에 비해 2배 이상 증가한 다분산성(PDI)을 가지므로 압출 성형성 등의 가공성 및 난연제 등의 필러 로딩성(filler loading property)이 크게 향상된다.
- [29] 또한, 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 잔존하는 가교 부분을 나타내는 겔분율이 0.2 내지 20%일 수 있다. 상기 탈가교 폴리올레핀 수지의 겔분율이 0.2% 미만인 경우 불필요하게 가교 부분이 제거된 것인 반면 상기 겔분율이 20% 초과인 경우 가교 부분이 과도하게 잔존하여 상기 탈가교 폴리올레핀 수지의 점도가 상승하는 등의 이유로 압출 성형성 등의 가공성이 저하될 수 있다.
- [30] 그리고, 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 실란가교 후 탈가교된 경우 상기 탈가교 폴리올레핀 수지의 고분자 사슬에 잔존하는 실란 잔기가 상기 탈가교 폴리올레핀 수지의 난연성을 추가로 향상시킬 수 있다. 여기서, 상기 실란 잔기의 화학 구조는 $-\text{SiOCH}_3$, $-\text{SiOH}$, $-\text{Si-O-Si-}$ 등일 수 있다.
- [31] 또한, 상기 실란 잔기의 규소(Si)의 함량은 상기 수지의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 규소(Si)의 함량이 0.05 중량% 미만인 경우 난연성이 향상되는 정도가 극히 미미할 수 있는 반면, 2 중량%를 초과하는 경우

상기 탈가교 폴리올레핀 수지의 점도가 상승하는 등의 이유로 압출 성형성 등의 가공성 및 필러 로딩성이 저하될 수 있고, 오히려 난연성이 저하될 수 있다.

- [32] 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 단독 중합체, 또는 2종 이상의 올레핀 단량체의 중합체 의한 올레핀계 랜덤 또는 블록 공중합체를 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌일 수 있다. 상기 폴리에틸렌은 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [33] 본 발명에 따른 탈가교 폴리올레핀 수지는 가교 폴리올레핀 수지가 예를 들어 일축 압축기 내부에서 300 내지 400°C의 반응온도 및 8 내지 30 MPa의 반응압력 하에서 반응용매인 초임계 유체에 의해 탈가교됨으로써 연속적으로 제조될 수 있다.
- [34] 상기 반응용매로서 사용된 초임계 유체는 일반적인 액체나 기체 상태의 물질이 임계점이라 불리는 고온, 고압의 한계를 넘으면서 기체와 액체를 구별할 수 없는 임계 상태에 이른 물질을 지칭한다. 초임계 유체의 분자의 밀도는 액체에 가깝지만 점도는 낮아 기체에 가깝고, 확산이 빨라 열전도성이 물만큼이나 높다.
- [35] 따라서, 초임계 유체를 탈가교 반응의 반응용매로 사용하면 녹아있는 분자, 즉, 용질 주변의 용매 농도가 극히 높아져 탈가교 반응이 일어나게 된다. 상기 초임계 유체로서 증류수, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [36] 본 발명은 상기 탈가교 폴리올레핀 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 조성물에 관한 것이다.
- [37] 본 발명에 따른 폴리올레핀 수지 조성물은 상기 탈가교 폴리올레핀 수지와 가교되지 않은 신재 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 탈가교 폴리올레핀 수지와 상기 신재 폴리올레핀 수지의 배합비는 약 10:90 내지 70:30, 바람직하게는 약 10:90 내지 50:50일 수 있다.
- [38] 본 발명에 따른 폴리올레핀 수지 조성물은 중량평균분자량(M_w)이 100,000 이상, 바람직하게는 155,000 이상, 그리고 다분산성(PDI)이 5.5 이상일 수 있다. 이로써, 상기 폴리올레핀 수지 조성물은 우수한 기계적 특성 및 가공성을 동시에 구현할 수 있다.
- [39] 또한, 본 발명에 따른 폴리올레핀 수지 조성물은 난연제 등의 첨가제의 필러 로딩성을 추가로 향상시키기 위해 에틸렌비닐아세테이트(Ethylene vinyl acetate; EVA) 수지를 추가로 포함할 수 있다. 여기서, 상기 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지의 함량은 수지와 상용화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 25 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지의 함량이 25 중량부 미만인 경우 필러 로딩성이 향상되는 수준이 미미한 반면, 50 중량부 초과인 경우 상기 폴리올레핀 수지 조성물의 기계적·전기적 특성이 저하될 수 있다.

- [40] 본 발명에 따른 폴리올레핀 수지 조성물은 난연제, 산화방지제, 활제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 난연제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 훈타이드(huntite)($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) 및 하이드로마그네시아트(hydromagnesite)($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 무기 난연제를 포함할 수 있다.
- [41] 상기 난연제로서 사용되는 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 등의 무기입자는 고표면 에너지를 갖는 친수성인 반면, 폴리올레핀 등의 수지는 저표면 에너지를 갖는 소수성이기 때문에, 상기 무기입자는 상기 수지에 대한 분산성이 좋지 않고, 기계적·전기적 특성에도 악영향을 미칠 수 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 수산화마그네슘 등의 무기입자는 비닐실란, 스테아린산, 올레인산, 아미노폴리실록산, 티타네이트계 커플링제 등으로 표면 처리될 수 있다.
- [42] 상기 무기입자가 비닐실란 등에 의해 표면 처리되는 경우, 비닐실란 등의 가수분해기가 축합반응에 의해 수산화마그네슘 등의 무기입자 표면에 화학 결합을 함으로써 부착되고, 실란기가 상기 수지와 반응하여 우수한 분산성을 확보할 수 있게 된다. 또한, 상기 실란기는 상기 폴리올레핀 수지 조성물의 난연성을 추가로 향상시킬 수 있다.
- [43] 상기 난연제의 함량은 상기 수지와 상용화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 50 내지 200 중량부일 수 있다. 상기 난연제의 함량이 50 중량부 미만인 경우 충분한 난연성을 구현할 수 없는 반면, 200 중량부 초과인 경우 상기 폴리올레핀 수지 조성물의 압출 성형성 등의 가공성이 크게 저하될 수 있다. 한편, 상기 산화방지제, 활제 등의 기타 첨가제는 상기 수지와 상용화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [44]
- [45] [실시예]
- [46]
- [47] 1. 제조예
- [48]
- [49] 아래 표 1에 나타난 바와 같은 구성성분 및 함량으로 실시예 및 비교예 각각에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조했다. 아래 표 1에 기재된 함량의 단위는 중량부이다.
- [50]

[51] [표1]

	비교예 1	실시예 1	비교예2	실시예2	비교예3	실시예3	비교예4	실시예4
수지1	65		40		65		40	
수지2		65		40		65		40
수지3	25	25	50	50	25	25	50	50
상용화제	10	10	10	10	10	10	10	10
난연제	100	100	100	100	150	150	150	150
산화방지 제	1	1	1	1	1	1	1	1
활제	1	1	1	1	1	1	1	1

[52] - 수지1 : 신재 폴리에틸렌 수지

[53] - 수지2 : 수가교 후 탈가교된 폴리에틸렌 수지(규소 함량 : 1.5 중량%) 30 중량%
+ 신재 폴리에틸렌 수지 70 중량%

[54] - 수지3 : 에틸렌비닐아세테이트 수지

[55] - 난연제 : 수산화알루미늄

[56] - 산화방지제 : Irganox 1010

[57] - 활제 : LC 왁스

[58]

[59] 2. 물성 평가

[60]

[61] 1) 가공성 평가

[62]

[63] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4 각각에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의
점도를 측정했고, 그 결과는 도 1에 나타난 바와 같다.[64] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 수지 조성물은 본
발명에 따른 탈가교 폴리에틸렌 수지가 포함되어 신재 폴리에틸렌 수지만이
포함된 비교예 1 내지 4의 수지 조성물에 비해 점도가 낮아 압출 성형성 등의
가공성이 우수한 것으로 확인되었다.

[65]

[66] 2) 기계적 특성 평가

[67]

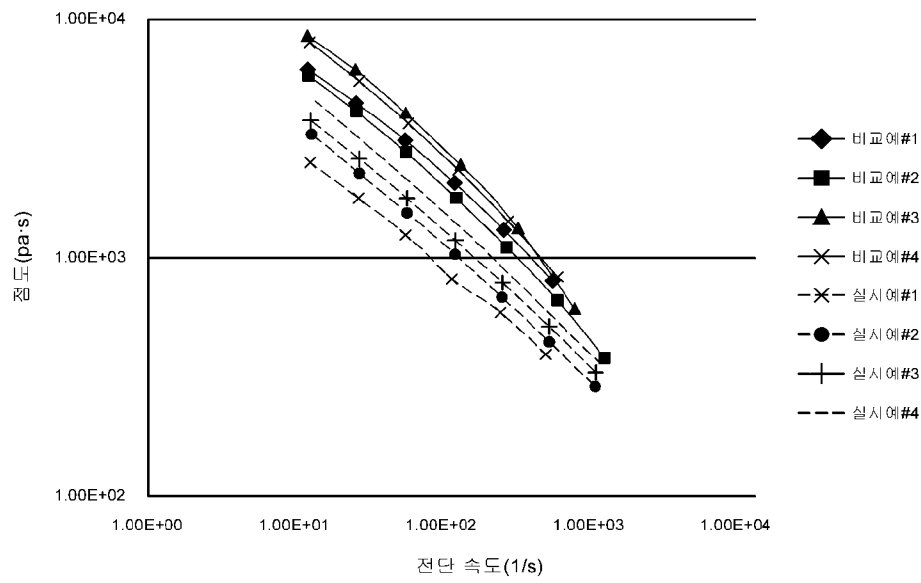
[68] 실시예 4 및 비교예 4 각각에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물로부터 제조된
시편의 인장강도를 100°C의 열화 조건에서 7일(168시간), 14일(336시간) 및
21일(504시간) 후 측정했고, 그 결과는 도 2에 나타난 바와 같다.

- [69] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 4의 수지 조성물에 의해 형성된 시편은 비교예 4의 수지 조성물에 의해 형성된 시편에 비해 열화 시간이 늘어감에 따라 인장강도가 오히려 우수한 것으로 확인되었다.
- [70]
- [71] 3) 난연성 평가
- [72]
- [73] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4 각각에 다른 폴리에틸렌 수지 조성물의 산소지수(LOI)를 측정했고, 그 결과는 도 3에 나타난 바와 같다.
- [74] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 수지 조성물은 비교예 1 내지 4의 수지 조성물에 비해 산소지수가 높아 난연성이 12 내지 20% 정도 향상된 것으로 확인되었다. 이는 실시예 1 내지 4의 수지 조성물은 탈가교 폴리에틸렌 수지의 고분자 사슬에 잔존하는 규소(Si)에 의해 난연성이 추가로 향상된 것으로 예측된다.
- [75]
- [76] 본 명세서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 당업자는 이하에서 서술하는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경 실시할 수 있을 것이다. 그러므로 변형된 실시가 기본적으로 본 발명의 특허청구범위의 구성요소를 포함한다면 모두 본 발명의 기술적 범주에 포함된다고 보아야 한다.

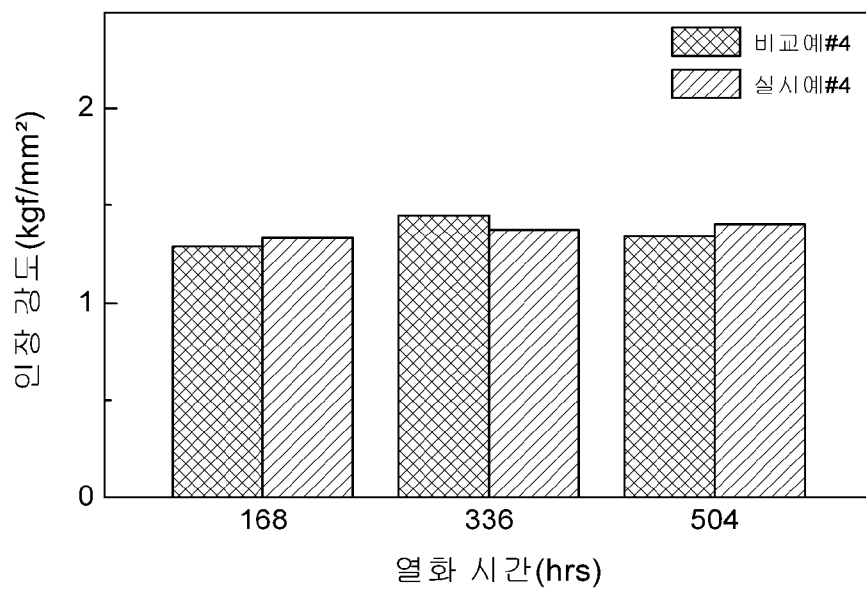
청구범위

- [청구항 1] 가교 후 재활용을 위해 탈가교된 폴리올레핀 수지로서,
중량평균분자량(M_w)이 70,000 이상이고,
다분산성(PDI)이 10 이상이며,
겔분율이 0.2 내지 20%인, 탈가교 폴리올레핀 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 가교가 실린가교이고,
상기 수지의 총 중량을 기준으로, 규소(Si)의 함량이 0.05 내지 2 중량%인
것을 특징으로 하는, 탈가교 폴리올레핀 수지.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 것을 특징으로
하는, 탈가교 폴리올레핀 수지.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
가교 폴리올레핀 수지가 300 내지 400°C의 반응온도 및 8 내지 30 MPa의
반응압력 하에서 반응용매인 초임계 유체에 의해 탈가교됨으로써
제조되는 것을 특징으로 하는, 탈가교 폴리올레핀 수지.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항의 탈가교 폴리올레핀 수지 및 가교되지 않은 신재
폴리올레핀 수지를 10:90 내지 70:30의 배합비로 포함하는, 폴리올레핀
수지 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
중량평균분자량(M_w)이 100,000 이상이고, 다분산성(PDI)이 5.5 이상인
것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 수지 조성물.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상용화제, 난연제, 산화방지제 및 활제를 추가로 포함하고,
수지와 상용화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로, 상기 난연제의 함량은
50 내지 200 중량부인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 수지 조성물.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 난연제는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘,
훈타이드(huntite)($Mg_3Ca(CO_3)_4$) 및
하이드로마그네시아트(hydromagnesite)($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$)로 이루어진
그룹으로부터 선택된 1종 이상의 무기 난연제를 포함하는 것을 특징으로
하는, 폴리올레핀 수지 조성물.

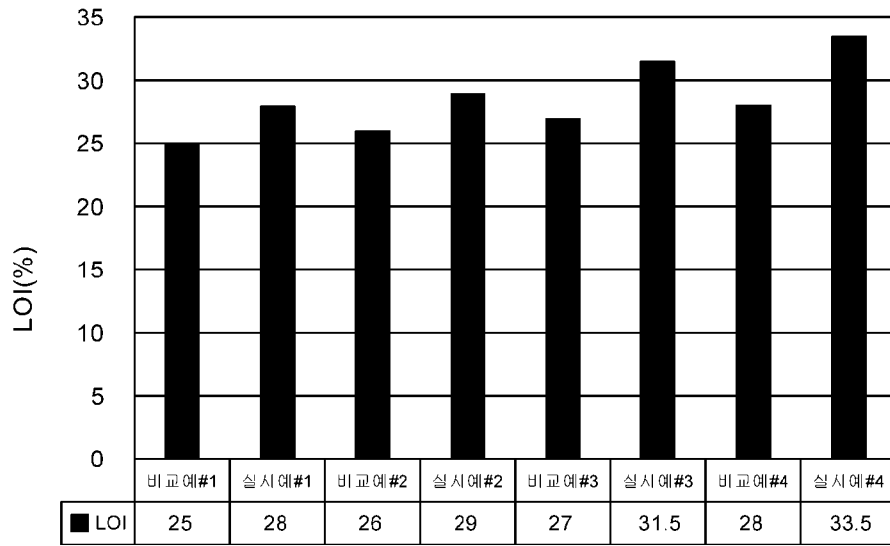
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003634**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 8/50(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i, C08J 11/10(2006.01)i, C08L 23/00(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)

C08F 8/50; B29B 17/00; C08L 101/00; C08L 83/04; C08K 5/103; C08L 23/00; C08J 11/10; C08J 11/08; C08J 9/33; C08J 9/04; C08F 10/00

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: decrosslinking, unhardening, polyolefin, polyethylene, silane crosslinking, silicon, silica, flame retardant, non-flammable, super critical fluid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0045282 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 May 2010 See paragraph [0033]; example 1; claims 1-8; table 1.	1-8
X	KR 10-2011-0026035 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 March 2011 See claims 1-9.	1-8
A	KR 10-2014-0021498 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 February 2014 See example 1; claims 1-7.	1-8
A	KR 10-2013-0001566 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 January 2013 See example 1; claims 1-7.	1-8
A	KR 10-2007-0063436 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 June 2007 See example 1; claims 1-7.	1-8
A	JP 2002-128961 A (NOF CORPORATION) 09 May 2002 See paragraphs [0027]-[0030].	1-8



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

12 JULY 2016 (12.07.2016)

Date of mailing of the international search report

12 JULY 2016 (12.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0045282 A	03/05/2010	KR 10-1125703 B1	23/03/2012
KR 10-2011-0026035 A	15/03/2011	KR 10-1139475 B1	30/04/2012
KR 10-2014-0021498 A	20/02/2014	KR 10-2013-0001566 A	04/01/2013
KR 10-2013-0001566 A	04/01/2013	KR 10-1482749 B1	14/01/2015
KR 10-2007-0063436 A	19/06/2007	CN 1982362 A	20/06/2007
		CN 1982362 B	27/06/2012
		EP 1798256 A1	20/06/2007
		EP 1798256 B1	24/06/2009
		JP 2007-161883 A	28/06/2007
		JP 4674701 B2	20/04/2011
		US 2007-0135538 A1	14/06/2007
		US 7745519 B2	29/06/2010
JP 2002-128961 A	09/05/2002	JP 4714981 B2	06/07/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 8/50(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i, C08J 11/10(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 8/50; B29B 17/00; C08L 101/00; C08L 83/04; C08K 5/103; C08L 23/00; C08J 11/10; C08J 11/08; C08J 9/33; C08J 9/04; C08F 10/00

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: 탈가교, 탈경화, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 실란 가교, 규소, 실리카, 난연제, 불연제, 초임계 유체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0045282 A (한국과학기술연구원) 2010.05.03 단락 [0033]; 실시예 1; 청구항 1-8; 표 1 참조.	1-8
X	KR 10-2011-0026035 A (한국과학기술연구원) 2011.03.15 청구항 1-9 참조.	1-8
A	KR 10-2014-0021498 A (한국과학기술연구원) 2014.02.20 실시예 1; 청구항 1-7 참조.	1-8
A	KR 10-2013-0001566 A (한국과학기술연구원) 2013.01.04 실시예 1; 청구항 1-7 참조.	1-8
A	KR 10-2007-0063436 A (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2007.06.19 실시예 1; 청구항 1-7 참조.	1-8
A	JP 2002-128961 A (NOF CORPORATION) 2002.05.09 단락 [0027]-[0030] 참조.	1-8

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 07월 12일 (12.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 12일 (12.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0045282 A	2010/05/03	KR 10-1125703 B1	2012/03/23
KR 10-2011-0026035 A	2011/03/15	KR 10-1139475 B1	2012/04/30
KR 10-2014-0021498 A	2014/02/20	KR 10-2013-0001566 A	2013/01/04
KR 10-2013-0001566 A	2013/01/04	KR 10-1482749 B1	2015/01/14
KR 10-2007-0063436 A	2007/06/19	CN 1982362 A	2007/06/20
		CN 1982362 B	2012/06/27
		EP 1798256 A1	2007/06/20
		EP 1798256 B1	2009/06/24
		JP 2007-161883 A	2007/06/28
		JP 4674701 B2	2011/04/20
		US 2007-0135538 A1	2007/06/14
		US 7745519 B2	2010/06/29
JP 2002-128961 A	2002/05/09	JP 4714981 B2	2011/07/06