

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 4월 23일 (23.04.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/080744 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/013320

(22) 국제출원일:

2019년 10월 11일 (11.10.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0124837 2018년 10월 19일 (19.10.2018) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이인준 (LEE, In Jun); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 조지송 (JO, Jisong); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 위정호 (WI, Jeong Ho); 13438 경기도 성남시 중원구 양현로 411, 시티오피스타워 905호, Gyeonggi-do (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 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).

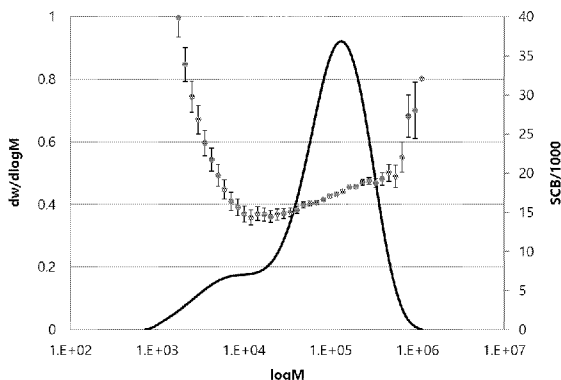
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: OLEFINIC POLYMER

(54) 발명의 명칭: 올레핀계 중합체

AA 실시예 1



AA ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to an olefinic polymer and a film manufactured therefrom. Specifically, the present invention relates to an olefinic polymer, especially, a linear low-density polyethylene which is prepared in the presence of a hybrid catalyst comprising heterogeneous transition metal compounds and has excellent workability, impact strength, and haze, and to a film manufactured therefrom.

(57) 요약서: 본 발명은 올레핀계 중합체 및 그로부터 제조되는 필름에 관한 것이며, 구체적으로 본 발명은 이중의 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매에 의해 제조되며, 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 그로부터 제조되는 필름에 관한 것이다.

WO 2020/080744 A1

명세서

발명의 명칭: 올레핀계 중합체

기술분야

- [1] 본 발명은 올레핀계 중합체 및 그로부터 제조되는 필름에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 이중의 전이금속 화합물을 포함하는 혼성 촉매에 의해 제조되며, 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈(haze)가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 그로부터 제조되는 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 올레핀을 중합하는 데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로겐 화합물에 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 인데닐(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.
- [3] 올레핀을 중합하는 데 사용되는 다른 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않은데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로 알려져 있다. 이러한 메탈로센 촉매로 중합된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일한 특징을 나타낸다.
- [4] 한편, 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low-density polyethylene; LLDPE)은 중합 촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌과 알파-올레핀을 공중합하여 제조되며, 분자량 분포가 좁고 일정한 길이의 단쇄 분지(short chain branch; SCB)를 가지며, 일반적으로 장쇄 분지(long chain branch; LCB)를 갖지 않는다. 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 제조된 필름은 일반 폴리에틸렌의 특성과 더불어 파단강도와 신율이 높고, 인열강도, 충격강도 등이 우수하여 기존의 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene)이나 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene)의 적용이 어려운 스트레치 필름, 오버랩 필름 등에 널리 사용되고 있다.
- [5] 메탈로센 촉매에 의해 제조되는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 가공성과 필름의 헤이즈가 우수한 경우, 필름의 강도가 저하되는 경향이 있다. 반대로, 필름의 강도가 우수한 경우, 가공성과 헤이즈가 저하되는 경향이 있다.
- [6] 따라서, 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수한 필름을 제공할 수 있는 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리올레핀이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수한 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 올레핀계 중합체, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌을 성형하여 제조되며, 충격강도와 헤이즈가 우수한 필름을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[9] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, (1) 다분산지수(Mw/Mn)에 의한 분자량 분포가 5 내지 20, (2) 밀도가 0.910 내지 0.930 g/cm³, (3) 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.5 내지 2.0 g/10분, 및 (4) 용융지수 비(MI_{21.6}/MI_{2.16})가 20 내지 30인 올레핀계 중합체가 제공된다.

[10] 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 중량평균 분자량(Mw)이 50,000 내지 250,000 g/mole이다.

[11] 올레핀계 중합체의 아래 수학식 1로 계산되는 비오씨디 인덱스(BOCD index)가 0 내지 3.0이다.

[12] [수학식 1]

[13] 비오씨디 인덱스 = (고 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량 - 저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)/(저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)

[14] 올레핀계 중합체의 10,000개 탄소당 장쇄 분지의 함량이 0.01 내지 0.1개이다.

[15] 올레핀계 중합체는 주파수(frequency, rad/s)에 따른 복소 점도(complex index, Pa·s)의 그래프를 아래 수학식 2의 파워 로(power law)로 피팅했을 때 c₂ 값이 -0.3 내지 -0.2이다.

[16] [수학식 2]

$$[17] \quad y = c_1 x^{c_2}$$

[18] 올레핀계 중합체는 아래 수학식 3으로 계산되는 전단 담화 지수(shear thinning index)가 10 내지 15이다.

[19] [수학식 3]

$$[20] \quad \text{전단 담화 지수} = \eta_0 / \eta_{500}$$

[21] 위 수학식 3에서 η_0 는 주파수 0.1 rad/s에서의 복소 점도이고, η_{500} 은 주파수 500 rad/s에서의 복소 점도이다.

[22] 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체이다. 구체적으로, 올레핀계 단량체가 에틸렌이며, 올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

[23] 바람직하게는, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 선형 저밀도 폴리에틸렌이다.

[24] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 올레핀계 중합체를 성형하여 제조되는 필름이 제공된다.

[25] 위 필름은 헤이즈가 10% 이하이고, 낙하충격강도가 600 g 이상이다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 메탈로센 촉매의 존재하에 제조되는 올레핀계 중합체는 가공성이 우수할 뿐만 아니라 충격강도와 헤이즈가 우수하다. 따라서, 이로부터 제조되는 필름은 충격강도와 헤이즈가 우수하기 때문에, 스트레치 필름, 오버랩 필름 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1a와 도 1b는 각각 본 발명의 실시예 1과 실시예 2의 올레핀계 중합체의 비오씨디 인덱스(BOCD index) 측정을 위한 GPC-FTIR 그래프이다.

[28] 도 2는 본 발명의 실시예와 비교예의 올레핀계 중합체의 용융강도 측정을 위한 그래프이다.

[29] 도 3은 본 발명의 실시예와 비교예의 올레핀계 중합체의 주파수에 따른 복소 점도를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

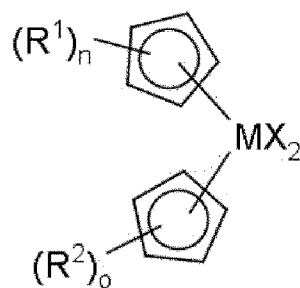
[30] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[31] 올레핀 중합용 촉매

[32] 본 발명의 일 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 아래 화학식 A로 표시되는 제1 전이금속 화합물 및 아래 화학식 B로 표시되는 제2 전이금속 화합물을 포함한다.

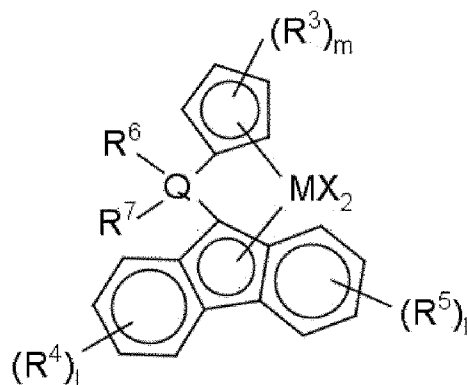
[33] [화학식 A]

[34]

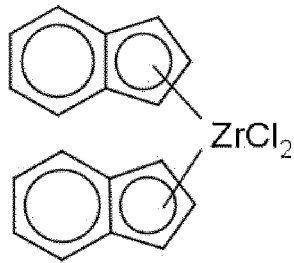


[35] [화학식 B]

[36]

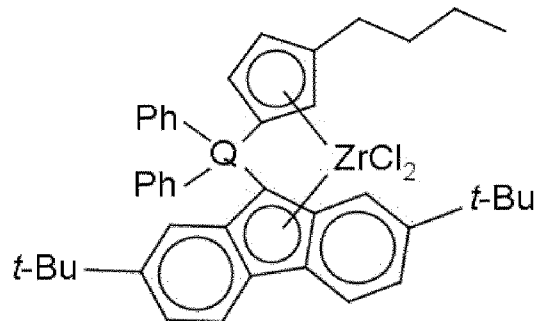


- [37] 위 화학식 A와 B에서, n 과 o 는 각각 0 내지 2의 정수이되 적어도 하나는 0이 아니고, m 과 l 은 각각 0 내지 4의 정수이다. 구체적으로, n 과 o 은 각각 1 또는 2일 수 있고, m 과 l 은 각각 1일 수 있다.
- [38] M 은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다. 구체적으로, M 은 지르코늄(Zr)일 수 있다.
- [39] X 는 각각 독립적으로 할로젠, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, C_{6-20} 아릴, C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 알킬아미도, C_{6-20} 아릴아미도 또는 C_{1-20} 알킬리덴이다. 구체적으로, X 는 각각 할로젠일 수 있다. 더 구체적으로, X 는 각각 염소(Cl)일 수 있다.
- [40] Q 는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)이다. 구체적으로, Q 는 탄소(C)일 수 있다.
- [41] R^1 내지 R^7 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{2-20} 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 C_{6-20} 아릴, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴 C_{1-20} 알킬, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C_{3-20} 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 실릴이다. 단, R^1 과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성한다. 또한, R^3 내지 R^7 은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다.
- [42] 구체적으로, R^1 과 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 불포화 C_{4-20} 고리를 형성할 수 있다. 더 구체적으로, R^1 과 R^2 각각 인접한 기가 연결되어 비치환된 불포화 C_4 고리를 형성할 수 있다.
- [43] 구체적으로, R^3 은 C_{1-20} 알킬일 수 있다. 더 구체적으로, R^3 은 C_{1-6} 알킬일 수 있다. 바람직하게는 R^3 은 n -부틸이다.
- [44] 구체적으로, R^4 와 R^5 는 각각 C_{1-20} 알킬일 수 있다. 더 구체적으로, R^4 와 R^5 는 각각 C_{1-6} 알킬일 수 있다. 바람직하게는 R^4 와 R^5 는 각각 t -부틸이다.
- [45] 구체적으로, R^6 과 R^7 은 각각 C_{6-20} 아릴일 수 있다. 더 구체적으로, R^6 과 R^7 은 각각 페닐일 수 있다.
- [46] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 A로 표시되는 화합물이 아래 화학식 A-1로 표시되는 화합물일 수 있다. 또한, 위 화학식 B로 표시되는 화합물이 아래 화학식 B-1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [47] [화학식 A-1]
- [48]



[49] [화학식 B-1]

[50]



[51] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 위 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 20:1 내지 1:20의 중량비로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 10:1 내지 1:10의 중량비로 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 6:4 내지 4:6의 중량비로 포함할 수 있다. 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 함량비가 위 범위 내일 경우, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다. 아울러, 위 범위를 만족하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 제조된 올레핀계 중합체는 우수한 가공성을 나타내며, 이로부터 제조되는 필름은 우수한 강도와 헤이즈를 나타낼 수 있다.

[52] 일반적으로, 소량의 단쇄 분지(short chain branch; SCB)를 포함하는 올레핀계 중합체는 광학성에서 열세를 보이는 것으로 알려져 있으며, 다량의 장쇄 분지(long chain branch; LCB)를 포함하는 올레핀계 중합체는 지나치게 높은 탄성을 가져 기계적 물성에서 열세를 보이는 것으로 알려져 있다.

[53] 위 제1 전이금속 화합물을 단독으로 사용하여 얻어진 올레핀계 중합체의 경우, 소량의 단쇄 분지를 포함하며, 광학성에서 비교적 열세를 보이고, 위 제2 전이금속 화합물을 단독으로 사용하여 얻어진 올레핀계 중합체의 경우, 다량의 단쇄 분지와 장쇄 분지를 포함하여, 광학성에서는 우수한 특성을 나타내지만, 기계적 물성에서 비교적 열세를 보인다. 즉, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 각각 단독으로 사용하거나, 제1 전이금속 화합물 또는 제2 전이금속 화합물 중 어느 하나의 비율이 지나치게 높은 경우, 광학성 및 기계적 물성을 모두 만족시키기 어렵다는 것이 실험적으로 확인된다.

- [54] 반면에, 위 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물을 0.4:1 내지 2.5:1의 중량비로 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 경우, 우수한 강도와 헤이즈를 나타내는 올레핀계 중합체를 얻을 수 있다.
- [55] 바람직한 실시예로서, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [56] 여기서, 조촉매 화합물은 아래 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3으로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [57] [화학식 1]
- [58]
- $$\begin{array}{c} R_a \\ | \\ \text{---} \text{Al} \text{---} \text{O} \text{---} \\ | \\ n \end{array}$$
- [59] 위 화학식 1에서, n 은 2 이상의 정수이고, R_a 는 할로젠 원자, C_{1-20} 탄화수소 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소일 수 있다. 구체적으로, R_a 는 메틸, 에틸, n -부틸 또는 이소부틸일 수 있다.
- [60] [화학식 2]
- [61]
- $$\begin{array}{c} R_b \\ | \\ R_c \text{---} D \text{---} R_d \end{array}$$
- [62] 위 화학식 2에서, D 는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, C_{1-20} 탄화수소기, 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 탄화수소기 또는 C_{1-20} 알콕시기이다. 구체적으로, D 가 알루미늄(Al)일 때, R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, D 가 보론(B)일 때, R_b , R_c 및 R_d 는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있다.
- [63] [화학식 3]
- [64] $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$
- [65] 위 화학식 3에서, L 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L-H]^+$ 및 $[L]^+$ 는 브뢴스테드 산이며, Z 는 13족 원소이고, A 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이다. 구체적으로, $[L-H]^+$ 는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, $[Z(A)_4]^-$ 는 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 일 수 있으며, $[L]^+$ 는 $[(C_6H_5)_3C]^+$ 일 수 있다.
- [66] 위 화학식 1로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있으며, 메틸알루미늄옥산이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [67] 위 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리- s -부틸알루미늄, 트리스াই클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄,

트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄,
에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-
-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,
트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론,
트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 및
트라이소부틸알루미늄이 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

- [68] 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론,
트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론,
트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-톨릴)보론,
트리메틸암모늄테트라(*o*, *p*-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-
-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(*p*-
-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론,
N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론,
N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐보론,
디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,
트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-
-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)알루미늄,
트리에틸암모늄테트라(*o*, *p*-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(*p*-
-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(*p*-
-트리플로로메틸페닐)알루미늄,
트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,
N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄,
N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,
디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄,
트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모늄테트라(*p*-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(*o*, *p*-
-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론,
트리페닐카보늄테트라(*p*-트리플로로메틸페닐)보론,
리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 등을 들 수 있다.

- [69] 바람직한 실시예로서, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀 중합용 촉매는 위 제1
전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 또는 이 둘을 담지하는 담체를 더 포함할
수 있다. 바람직하게는, 올레핀 중합용 촉매가 위 제1 전이금속 화합물, 제2
전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 모두 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다.

- [70] 이때, 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며,
바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와
실록산기를 갖는 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 담체는 실리카, 알루미늄 및

마그네시아로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 담체로서 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다. 또한, 이들은 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만, 담체가 이들로 제한되는 것은 아니며, 제1 및 제2 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

- [71] 올레핀 중합용 촉매에 사용될 수 있는 전이금속 화합물 및/또는 조촉매 화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.
- [72] 예를 들어, 물리적 흡착 방법은 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 전이금속 화합물과 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하는 방법, 또는 전이금속 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 등일 수 있다.
- [73] 화학적 흡착 방법은 담체의 표면에 조촉매 화합물을 먼저 담지시킨 후, 조촉매 화합물에 전이금속 화합물을 담지시키는 방법, 또는 담체의 표면의 작용기(예를 들어, 실리카의 경우 실리카 표면의 히드록시기($-\text{OH}$))와 촉매 화합물을 공유결합시키는 방법 등일 수 있다.
- [74] 담체에 담지되는 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 총량은 담체 1 g을 기준으로 0.001 mmole 내지 1 mmole일 수 있다. 전이금속 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [75] 담체에 담지되는 조촉매 화합물의 양은 담체 1 g을 기준으로 2 mmole 내지 15 mmole일 수 있다. 조촉매 화합물과 담체의 비가 위 범위를 만족하면, 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리하다.
- [76] 담체는 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 모두 담지될 수도 있고, 2종 이상의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 각각 담지될 수도 있다. 또한, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 중 하나만이 담체에 담지될 수도 있다.
- [77] 바람직하게는, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다. 더 바람직하게는, 단일 종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 함께 담지된 혼성 담지 촉매이다.
- [78] 예를 들어, 올레핀 중합 촉매가 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 실리카에 함께 담지된 혼성 담지 촉매일 수 있다. 다만, 본 발명의 실시예가 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[79]

[80] 본 발명의 다른 구체예에 따라서, 상술한 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 올레핀계 단량체가 중합되어 제조되는 올레핀계 중합체가 제공된다.

[81] 여기서, 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 단독 중합체(homopolymer) 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체(copolymer)일 수 있다.

[82] 올레핀계 단량체는 C_{2-20} 알파-올레핀(α -olefin), C_{1-20} 디올레핀(diolefin), C_{3-20} 사이클로올레핀(cycloolefin) 및 C_{3-20} 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[83] 예를 들어, 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 또는 1-헥사데센 등일 수 있고, 올레핀계 중합체는 위에서 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[84] 예시적인 실시예에서, 올레핀계 중합체는 에틸렌과 C_{3-20} 알파-올레핀이 공중합된 공중합체일 수 있으며, 에틸렌과 1-헥센이 공중합된 공중합체가 바람직하나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[85] 이 경우, 에틸렌의 함량은 55 내지 99.9 중량%인 것이 바람직하고, 90 내지 99.9 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 알파-올레핀계 공단량체의 함량은 0.1 내지 45 중량%가 바람직하고, 0.1 내지 10 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[86] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[87] 바람직한 실시예로서, 올레핀계 중합체는 기상 중합법, 용액 중합법 또는 슬러리 중합법 등으로 제조될 수 있다. 올레핀계 중합체가 용액 중합법 또는 슬러리 중합법으로 제조되는 경우, 사용될 수 있는 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸 및 이들의 이성질체와 같은 C_{5-12} 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[88]

[89] 올레핀계 중합체

[90] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 (1) 다분산지수(M_w/M_n)에 의한 분자량 분포가 5 내지 20, (2) 밀도가 0.910 내지 0.930 g/cm³, (3) 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.5 내지 2.0 g/10분, 및 (4) 용융지수 비(MFR; $MI_{2.16}/MI_{2.16}$)가 20 내지 30을 만족한다.

[91] 위 올레핀계 중합체는 위에서 상술한 혼성 담지 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 중합되어 비교적 넓은 분자량 분포를 갖는다. 구체적으로, 올레핀계 중합체의 다분산지수(M_w/M_n)에 의한 분자량 분포는 5 내지 20이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 다분산지수(M_w/M_n)에 의한 분자량 분포가 6

내지 15일 수 있다. 올레핀계 중합체가 비교적 넓은 분자량 분포를 가짐으로써, 올레핀계 중합체가 우수한 가공성을 나타내며, 이로부터 얻어지는 필름의 내충격강도가 양호할 수 있다.

[92] 위 올레핀계 중합체는 밀도가 0.910 내지 0.930 g/cm³ 범위인 저밀도 폴리에틸렌 공중합체이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 밀도가 0.915 내지 0.925 g/cm³ 범위이다. 올레핀계 중합체의 밀도가 이 범위 내인 경우, 이 올레핀계 중합체로부터 얻어지는 필름의 내충격강도가 양호할 수 있다.

[93] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체를 제조함에 있어서, 올레핀계 중합체의 밀도는 에틸렌 함량에 대한 알파-올레핀, 바람직하게는 1-헥센의 함량에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌에 대한 알파-올레핀 함량이 적을수록 밀도는 높아지고, 알파-올레핀 함량이 많을수록 밀도는 낮아진다. 따라서, 올레핀계 중합체 중의 에틸렌 함량에 대한 알파-올레핀의 함량을 조절함으로써, 위 범위에 속하는 밀도를 갖는 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.

[94] 본 발명의 올레핀계 중합체는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.5 내지 2.0 g/10분이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정 시 용융지수가 0.5 내지 1.5 g/10분의 범위이다. 올레핀계 중합체의 용융지수가 이 범위 내일 경우, 올레핀계 중합체의 가공성과 이로부터 얻어지는 필름의 기계적 물성을 조화시킬 수 있다.

[95] 위 올레핀계 중합체는 ASTM D1238에 의거하여 21.6 kg 하중으로 190°C에서 측정된 용융지수를 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정된 용융지수로 나눈 값(melt flow ratio; MFR)이 20 내지 30이다. 바람직하게는, 올레핀계 중합체의 MFR이 22 내지 26의 범위이다. 올레핀계 중합체의 MFR이 위 범위 내일 경우, 우수한 가공성을 나타내며, 특히 블로운 필름 제조에 적합하다.

[96] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 중량평균 분자량(Mw)이 50,000 내지 250,000 g/mole일 수 있다. 바람직하게는, 중량평균 분자량이 70,000 내지 150,000 g/mole일 수 있다. 여기서, 중량평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC)를 이용하여 측정한 표준 폴리스티렌 기준의 환산 값이다. 올레핀계 중합체의 중량평균 분자량이 이 범위 내이면, 이로부터 제조되는 필름의 기계적 물성이 양호할 수 있다.

[97] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 비오씨디 인덱스(BOCD index)가 0 내지 3.0일 수 있다.

[98] 여기서, 비오씨디 인덱스란 중합체의 주쇄(main chain)에 붙어 있는 탄소 수 2 내지 6개의 단쇄 분지가 상대적으로 고 분자량 성분에 얼마나 많이 존재하는지를 나타내는 척도이다. 비오씨디 인덱스가 0 이하이면 비오씨디 구조의 중합체가 아니고, 0보다 크면 비오씨디 구조의 중합체라고 볼 수 있다.

[99] GPC-FTIR 장비를 이용하여 중합체의 분자량, 분자량 분포 및 단쇄 분지 함량을

동시에 연속적으로 측정할 수 있는데, 비오씨디 인덱스는 중량 평균 분자량(Mw)을 기준으로 분자량 분포(MWD) 좌우 30%(총 60%) 범위에서 단쇄 분지의 함량(단위: 개/1,000C)을 측정하여 아래 수학적 식 1로 계산할 수 있다.

[100] [수학적 식 1]

[101] 비오씨디 인덱스 = (고 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량 - 저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량) / (저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)

[102] 비오씨디 구조를 갖는 중합체는 저 분자량 성분보다 상대적으로 물성을 담당하는 고 분자량 성분에 단쇄 분지와 같은 연결분자(tie molecular)들이 많이 존재함으로써 중합체가 우수한 내 충격강도 등의 물성을 가질 수 있다.

[103] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 10,000개 탄소당 장쇄 분지의 함량이 0.01 내지 0.1개일 수 있다.

[104] 장쇄 분지란 올레핀계 중합체의 주쇄에 붙어 있는 7개 이상의 탄소수를 갖는 긴 가지(branch)를 의미하며, 보통 공단량체로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 알파-올레핀을 사용할 경우 형성될 수 있다.

[105] 장쇄 분지는 중합체 사이의 빈 공간을 채워주는 물리적 효과를 유발하기 때문에, 일반적으로 용융 중합체의 점도와 탄성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 중합체 사슬 내 장쇄 분지가 증가하여 중합체 사슬의 얽힘이 강해지는 경우 동일 분자량에서의 고유점도(intrinsic viscosity)가 낮아져 압출, 사출 시 스크루에 부하가 낮게 가해져 가공성이 높아진다.

[106] 본 발명에서 올레핀계 중합체의 장쇄 분지는 문헌(Macromolecules, Vol. 33, No. 29, pp. 7481-7488 (2000))에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[107] Anton Parr의 MCR702를 이용하여 측정된 복합점도(complex viscosity)를 통해 분자량분포(MWD)값을 피팅하여 그 최대 피크(maximum peak) 값을 취하고, 3D-GPC를 통한 MWD값의 최대(maximum) 값을 취하여, 그 비율로부터 장쇄 분지 여부를 판단한다. 그 비율이 1 미만이면, 장쇄 분지 값은 0이고(아래 관계식 1a), 1을 초과하면 아래 관계식 1b의 계산값을 취한다.

[108] [관계식 1a]

$$[109] \quad \frac{LCB}{10^4 C} = \frac{GPC \text{ 피크}}{\text{점도 피크}} < 1, 0$$

[110] [관계식 1b]

$$[111] \quad \frac{LCB}{10^4 C} = \frac{GPC \text{ 피크}}{\text{점도 피크}} > 1, 1.125 \log\left(\frac{GPC \text{ 피크}}{\text{점도 피크}}\right)$$

[112] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 용융강도(melt strength)가 우수하다.

[113] 올레핀계 중합체를 블로운 필름(flown film)으로 성형하기 위해 용융 중합체에 공기를 주입하여 필름을 제조할 때 제조되는 필름이 찢어지지 않고 형상을 유지하는 특성을 버블 안정성이라고 한다. 이 버블 안정성은 용융강도와 관련이

있다.

- [114] 용융강도란 용융 또는 연화 상태의 중합체를 블로잉이나 연신과 같은 가공을 할 때 장력에 견디는 힘을 의미하는데, 본 발명의 올레핀계 중합체의 경우 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하고, 또한 중합체 주쇄에 장쇄 분지도 붙어 있기 때문에, 높은 용융강도를 나타낼 수 있다.
- [115] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 주파수(frequency, rad/s)에 따른 복소 점도(complex index, Pa·s)의 그래프를 아래 수학적 2의 파워 로(power law)로 피팅했을 때 c_2 값이 -0.3 내지 -0.2이다.
- [116] [수학적 2]
- [117]
$$y = c_1 x^{c_2}$$
- [118] 고분자는 용융 상태에서 완전한 탄성의 물질과 점성의 액체의 중간 정도의 성질을 가지는데, 이를 점탄성(viscoelasticity)이라고 한다. 즉, 고분자는 용융 상태에서 전단 응력을 받으면 변형이 전단 응력에 비례하지 않으며, 또한 전단 응력에 따라 점성이 변하는 특성이 있다. 이러한 특성은 고분자가 거대한 분자 크기와 복잡한 분자간 구조를 가지는 데 기인하는 것으로 이해된다.
- [119] 특히, 고분자를 이용하여 성형품을 제조할 경우, 전단 담화(shear thinning) 현상이 중요하게 고려된다. 전단 담화 현상이란 전단 속도(shear rate)가 증가함에 따라 고분자의 점성이 감소하는 현상을 의미하는데, 이러한 전단 담화 특성은 고분자의 성형 방법에 큰 영향을 미친다.
- [120] 위 수학적 2는 올레핀계 중합체의 전단 담화 특성을 정량적으로 평가하기 위한 모델이며, 또한 주파수에 따른 복소 점도 데이터를 적용하여 높은 주파수에서의 복소 점도를 예측하기 위한 것이다. 수학적 2에서 x 는 주파수를, y 는 복소 점도를 의미하며, 두 개의 변수인 c_1 은 점조도 지수(consistency index)라고 하며, c_2 는 CV 인덱스(index)라고 하는데, 그래프의 기울기를 의미한다. 낮은 주파수에서 복소 점도가 높을수록 물성이 좋고, 높은 주파수에서 복소 점도가 낮을수록 가공성이 좋으므로, c_2 값이 작을수록, 즉 그래프의 음의 기울기가 클수록 바람직하다.
- [121] 주파수에 따른 복소 점도는, 예를 들어, Anton Parr의 MCR702를 이용하여 190°C에서 0.1 내지 500 rad/s의 주파수 범위 및 5%의 변형(strain) 조건으로 측정할 수 있다.
- [122] 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체는 아래 수학적 3으로 계산되는 전단 담화 지수(shear thinning index)가 10 내지 15일 수 있다.
- [123] [수학적 3]
- [124] 전단 담화 지수 = η_0 / η_{500}
- [125] 위 수학적 3에서 η_0 는 주파수 0.1 rad/s에서의 복소 점도이고, η_{500} 은 주파수 500 rad/s에서의 복소 점도이다.
- [126] 전단 담화 지수가 클수록 낮은 주파수에서 복소 점도가 높고, 높은 주파수에서 복소 점도가 낮기 때문에, 중합체의 물성과 가공성이 우수할 수 있다.

[127]

[128] 필름

[129] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 올레핀계 중합체를 성형하여 제조되는 필름이 제공된다.

[130] 본 발명의 구체예에 따른 필름은 본 발명의 올레핀계 중합체를 포함함으로써, 헤이즈와 같은 광학적 및 내충격강도와 같은 기계적 물성이 우수하다. 본 발명의 올레핀계 중합체는 비교적 넓은 분자량 분포를 가지며, 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하기 때문에, 이로부터 제조되는 필름의 헤이즈와 내충격강도가 우수한 것으로 이해된다.

[131] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 필름은 헤이즈가 10% 이하이고, 낙하충격강도가 600 g 이상이다.

[132] 예시적인 실시예에서, 본 발명의 필름은 헤이즈가 8% 이하, 바람직하게는 7% 이하, 더 바람직하게는 6.5% 이하이다.

[133] 또한, 본 발명의 필름은 낙하충격강도가 650 g 이상, 바람직하게는 700 g 이상, 더 바람직하게는 800 g 이상이다.

[134] 본 발명의 구체예에 따른 필름의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 올레핀계 중합체를 블로운 필름 성형, 압출 성형, 캐스팅 성형 등의 통상적인 방법으로 가공하여 열수축성 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 이 중에서 블로운 필름 성형이 가장 바람직하다.

[135]

발명의 실시를 위한 형태

[136] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[137] 제조예 1

[138] sPCI사에서 구매한 위 화학식 A-1의 전이금속 화합물을 정제 과정 없이 사용하였고, 위 화학식 B-1의 전이금속 화합물은 MCN사에서 구매하여 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

[139] 위 화학식 A-1 화합물 2.7387 g과 위 화학식 B-1 화합물 3.3741 g을 글로브 박스 내에서 메틸알루미늄옥산(MAO) 10 중량%의 톨루엔 용액 991.69 g과 혼합(Al/Zr = 150)하여 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 한편, 실리카(XP2402) 250 g을 반응기에 투입하고, 정제된 톨루엔 500 ml를 가하여 혼합하였다. 이후, 실리카 슬러리에 전이금속 화합물 용액을 주입하여 75°C의 오일조에서 3시간 동안 교반하였다. 담지가 끝난 촉매를 톨루엔을 이용하여 3회 세척하였으며 60°C 진공에서 30분 동안 건조시켜 자유흐름 파우더 형태의 혼성 담지 촉매 355 g을 수득하였다.

[140] 제조예 2

[141] 위 화학식 A-1의 화합물 1.8310 g과 위 화학식 B-1 화합물 5.0754 g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매 356 g을 수득하였다.

[142] 제조예 3

[143] 위 화학식 B-1 화합물 8.5302 g을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 담지 촉매 359 g을 수득하였다.

[144] 실시에 1

[145] 유동층 기상 반응기를 이용하여 제조예 1에서 얻어진 혼성 담지 촉매의 존재 하에 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 반응기 내의 온도는 80~90°C 범위로 유지하였고, 에틸렌과 1-헥센 외에 수소를 첨가하여 제조되는 에틸렌/1-헥센 공중합체의 중합도를 조절하였다.

[146] 이어서, 40 mm 직경의 스크루, 75 mm 직경의 다이 및 2 mm 다이 갭을 갖는 압출기에서 80 rpm의 스크루 속도로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 압출하고, 2.0의 블로우-업 비율로 블로운 필름 성형하여 두께 50 μm 의 필름을 얻었다.

[147] 실시에 2

[148] 제조예 2에서 얻어진 혼성 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 이어서, 실시에 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 μm 의 필름을 얻었다.

[149] 비교예 1

[150] 제조예 3에서 얻어진 담지 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 이어서, 실시에 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 μm 의 필름을 얻었다.

[151] 비교예 2

[152] 단일 메탈로센 촉매로 제조된 한화케미칼사의 선형 저밀도 폴리에틸렌(M1810HN)을 사용하였다. 이 수지를 실시에 1과 동일한 방법으로 성형하여 두께 50 μm 의 필름을 얻었다.

[153] 실시에 1과 2 및 비교예 1에서 반응기 내 에틸렌의 압력 및 첨가되는 원료 기체의 몰비 등의 반응 조건은 아래 표 1에 나타난 것과 같다.

[154] [표1]

	에틸렌 압력(bar)	1-헥센/에틸렌 몰비(%)	수소/에틸렌 몰비(%)	촉매 활성(gPE/gCat·hr)
실시예 1	13.9	1.02	1.45	4,500
실시예 2	13.1	1.34	0.63	4,870
비교예 1	13.2	0.99	0.76	6,500

[155]

[156] 시험예

[157] 위 실시예 및 비교예의 수지 및 필름의 물성을 아래와 같은 방법 및 기준에 따라서 측정하였다. 그 결과를 아래 표 2 및 표 3에 각각 나타내었다.

[158] (1) 용융지수(melt index)

[159] ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg의 하중으로 190°C에서 측정하였다.

[160] (2) 용융지수비(melt flow ratio; MFR)

[161] ASTM D 1238에 의거하여 2.16 kg의 하중과 21.6 kg의 하중으로 190°C에서 각각 용융지수를 측정하고 그 비($MI_{21.6}/MI_{2.16}$)를 구하였다.

[162] (3) 밀도(density)

[163] ASTM D1505에 의거하여 측정하였다.

[164] (4) 분자량 및 분자량 분포

[165] 겔투과 크로마토그래피-에프티아이알(GPC-FTIR)을 이용하여 측정하였다.

[166] (5) 비오씨디 인덱스(BOCD index)

[167] 겔투과 크로마토그래피-에프티아이알(GPC-FTIR)을 이용하여 측정하였다.

[168] (6) 장쇄 분지(LCB) 개수

[169] MCR702(Anton Parr)를 이용하여 측정된 복합점도(complex viscosity)를 통해 분자량분포(MWD)값을 피팅하여 그 최대 피크(maximum peak) 값을 취하고, 3D-GPC를 통한 MWD값의 최대(maximum) 값을 취하여, 그 비율로부터 위 관계식 1a와 1b를 이용하여 장쇄 분지를 구하였다.

[170] (7) 주파수에 따른 복소 점도

[171] MCR702(Anton Parr)를 이용하여 190°C에서 0.1~500 rad/s의 주파수 범위 및 5%의 변형(strain) 조건으로 측정하였다.

[172] (8) 필름 가공 및 압출부하

[173] 75 mmΦ 다이, 2 mm 다이 갭의 필름 가공기에서 40 mmΦ 스크루를 이용하여 블로운(blown)필름을 제조하였다. 스크루 속도는 80 rpm, 블로우-업 비(blow-up ratio; BUR)는 2로 고정하여 50 μm 두께의 필름을 가공하였으며, 그 때의 압출부하를 측정하였다.

[174] (9) 낙하충격강도(B-type)

[175] ASTM D1790에 의거하여 측정하였다.

[176] (10) 엘리멘도르프(Elmendorf) 인열강도

[177] ASTM D1922에 의거하여 필름의 기계 방향(MD)과 폭 방향(TD)에서 측정하였다.

[178] (11) 인장강도

[179] ASTM D882에 의거하여 필름의 기계 방향(MD)과 폭 방향(TD)으로 측정하였다.

[180] (12) 헤이즈(haze)

[181] ASTM D1003에 의거하여 블로운 필름의 헤이즈를 측정하였다.

[182] [표2]

수지 물성	단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
MI	g/10분	0.9	1.0	0.9	1.1
MFR	-	22	26	19	16
밀도	g/cm ³	0.920	0.920	0.919	0.919
Mn	g/mole	13,700	7,100	36,700	41,900
Mw	g/mole	116,000	100,300	113,500	109,700
MWD	-	8.5	14.0	3.1	2.6
BOCD index	-	0.29	0.50	0.14	0.16
LCD 개수	개/1,000C	0.04	0.05	0.05	0
CV index(c ₂)	-	-0.26447	-0.28252	-0.24333	-0.20848
전단 담화 지수	-	10.88	12.6	9.10	6.51
압출 부하	A	26.0	24.5	27.5	28.5

[183] [표3]

수지 물성	단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
낙하충격강도	g	800	>1,000	510	650
엘리멘도르프 인열강도	MD	g	320	420	490
	TD	G	820	910	900
인장강도	MD	kg/cm ²	430	450	390
	TD	kg/cm ²	500	570	460
헤이즈	%	4.9	6.1	10.2	12.2

[184] 표 2, 3 및 도 1 내지 3으로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에서 제조된 혼성 담지 촉매의 존재하에 생산된 올레핀계 중합체는 분자량 분포가 넓고, 고 분자량 성분에 단쇄 분지가 상대적으로 많이 존재하며, 장쇄 분지도 갖고 있다. 이와 같은 구조적인 특징으로 인해, 올레핀계 중합체의 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 비교예의 올레핀계 중합체로부터 제조된 필름에 비해 낙하충격강도와 같은 기계적 물성 및 헤이즈와 같은 광학적 특성이 우수하다.

산업상 이용가능성

[185] 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 혼성 담지 촉매는 가공성이 우수하고 충격강도 및 헤이즈(haze)가 우수한 올레핀계 중합체를 제공할 수 있으며, 이 올레핀계 중합체로 제조되는 필름은 스트레치 필름, 오버랩 필름, 라미, 사일리지 랩, 농업용 필름 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

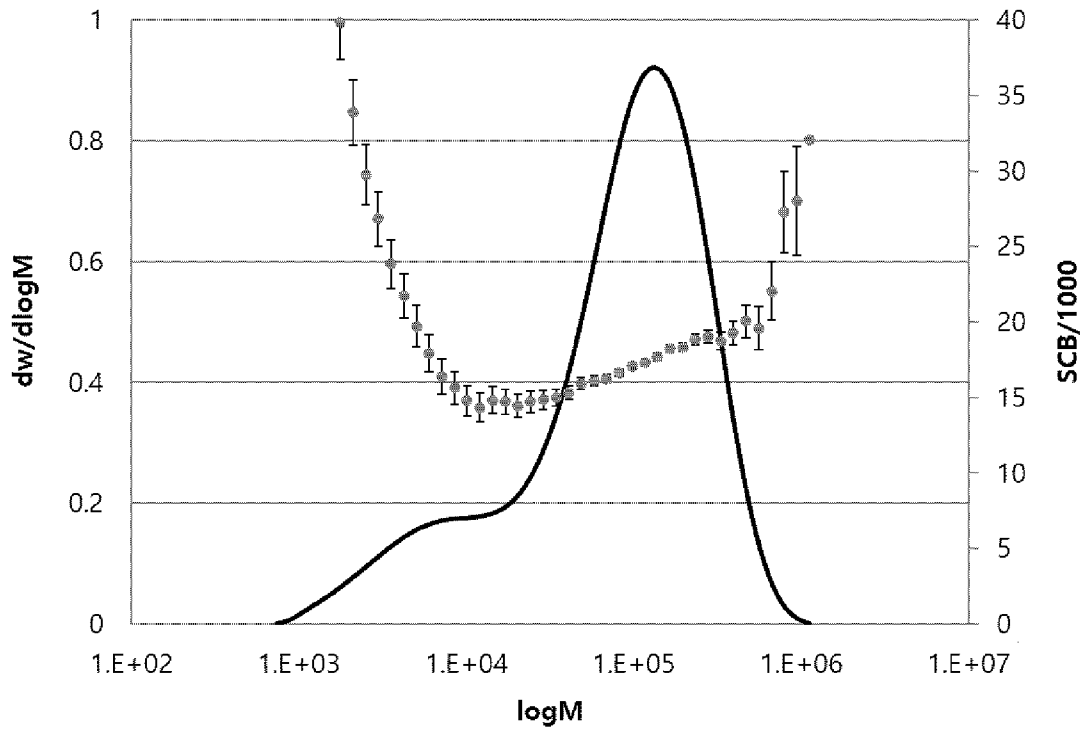
청구범위

- [청구항 1] (1) 다분산지수(Mw/Mn)에 의한 분자량 분포가 5 내지 20, (2) 밀도가 0.910 내지 0.930 g/cm³, (3) 2.16 kg 하중으로 190°C에서 측정 시 용융지수(melt index)가 0.5 내지 2.0 g/10분, 및 (4) 용융지수 비(MI_{21.6}/MI_{2.16})가 20 내지 30인 올레핀계 중합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 중량평균 분자량(Mw)이 50,000 내지 250,000 g/mole인 올레핀계 중합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 아래 수학적 식 1로 계산되는 비오씨디 인덱스(BOCD index)가 0 내지 3.0인 올레핀계 중합체:
[수학적 식 1]
비오씨디 인덱스 = (고 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량 - 저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량)/(저 분자량 성분 중의 단쇄 분지 함량).
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 10,000개 탄소당 장쇄 분지의 함량이 0.01 내지 0.1개인 올레핀계 중합체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 주파수(frequency, rad/s)에 따른 복소 점도(complex index, Pa·s)의 그래프를 아래 수학적 식 2의 파워 로(power law)로 피팅했을 때 c₂ 값이 -0.3 내지 -0.2인 올레핀계 중합체:
[수학적 식 2]
$$y = c_1 x^{c_2}$$
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 아래 수학적 식 3으로 계산되는 전단 담화 지수(shear thinning index)가 10 내지 15인 올레핀계 중합체:
[수학적 식 3]
전단 담화 지수 = η_0 / η_{500}
위 수학적 식 3에서 η_0 는 주파수 0.1 rad/s에서의 복소 점도이고, η_{500} 은 주파수 500 rad/s에서의 복소 점도이다.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체인 올레핀계 중합체.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 올레핀계 단량체가 에틸렌이며, 올레핀계 공단량체가 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 1-헥사데센으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 올레핀계 중합체.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 올레핀계 중합체가 올레핀계 단량체가 에틸렌이고 올레핀계 공단량체가 1-헥센인 선형 저밀도 폴리에틸렌인 올레핀계 중합체.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 올레핀계 중합체를 성형하여 제조되는 필름.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 헤이즈가 10% 이하이고, 낙하충격강도가 600 g 이상인

필름.

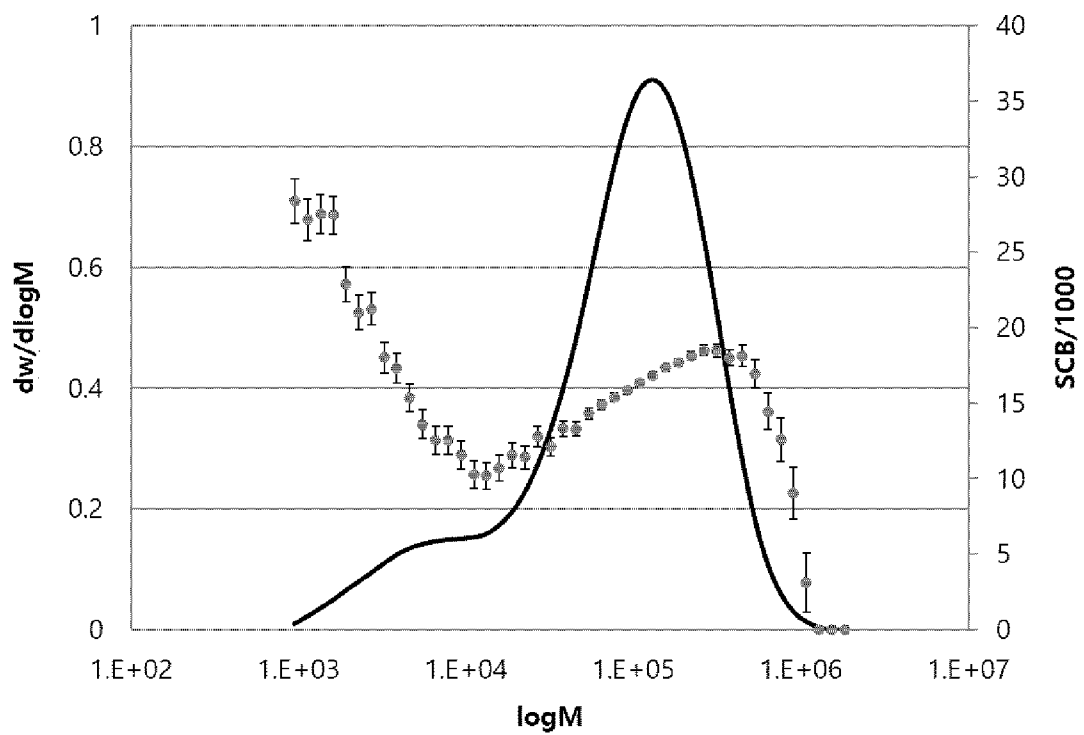
[도 1a]

실시예 1

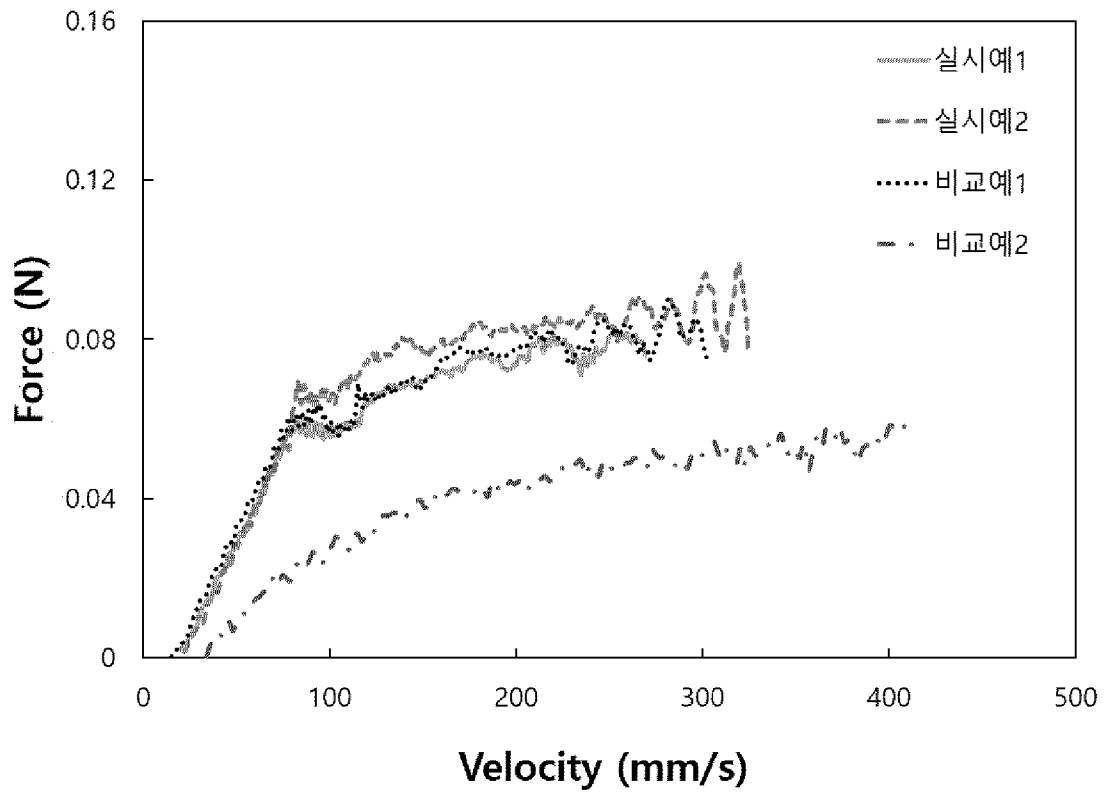


[도 1b]

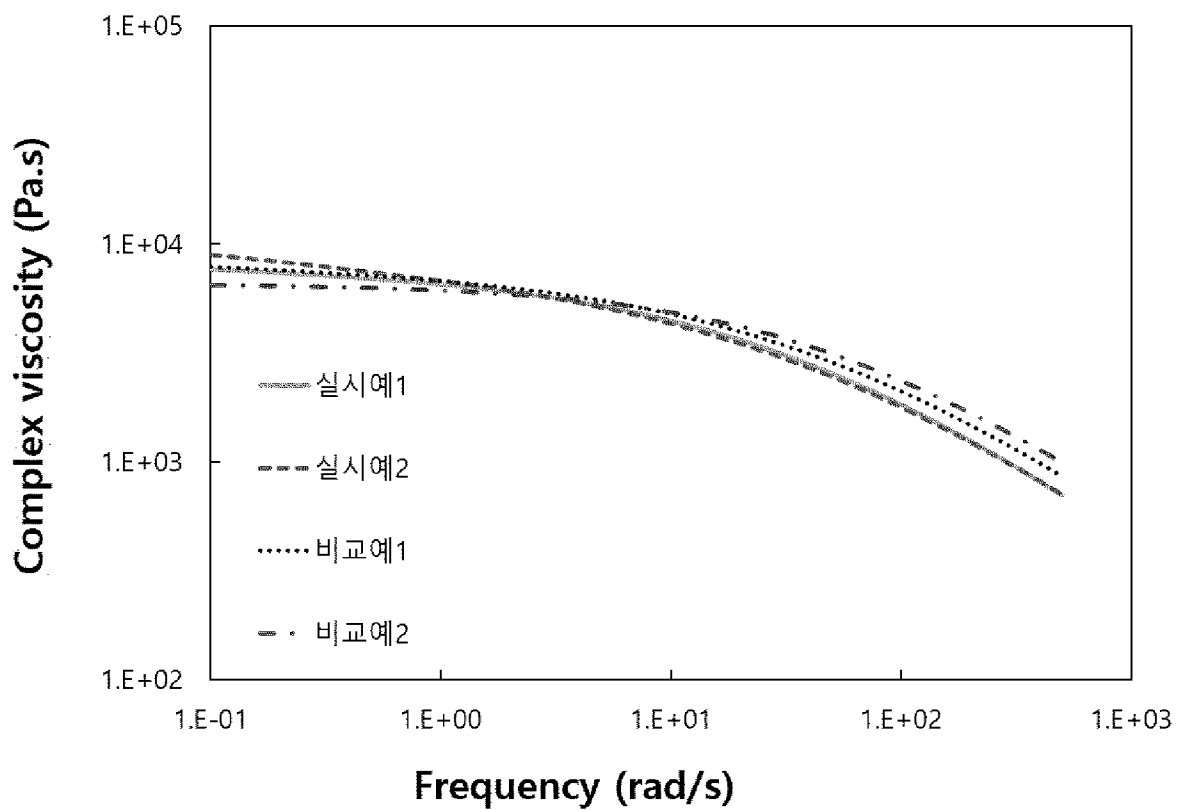
실시예 2



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/013320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/02(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08J 5/18(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 210/02; B32B 7/02; C08F 10/02; C08F 110/02; C08F 210/16; C08F 4/642; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08L 23/04; C08L 23/06; C08L 23/08

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: polydispersity index, molecular distribution, density, melt index, melt index ratio, olefinic polymer, linear low density polyethylene, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0081318 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 19 July 2012 See paragraphs [0068]-[0071], [0081]; comparative example 2; claims 1, 4.	1-11
A	KR 10-2015-0099543 A (NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S. A.) 31 August 2015 See the entire document.	1-11
A	US 2011-0003099 A1 (VINCK, M. J.) 06 January 2011 See the entire document.	1-11
A	KR 10-0379138 B1 (BASELL TECHNOLOGY COMPANY BV.) 02 August 2003 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2013-0001889 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 07 January 2013 See the entire document.	1-11



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

30 JANUARY 2020 (30.01.2020)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2020 (31.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2019/013320

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0081318 A	19/07/2012	KR 10-1233881 B1	15/02/2013
KR 10-2015-0099543 A	31/08/2015	BR 112015015290 A2	11/07/2017
		CA 2800056 A1	24/06/2014
		CA 2836285 A1	24/06/2014
		CN 104937025 A	23/09/2015
		CN 104937025 B	15/03/2017
		DK 2935456 T3	23/10/2017
		EP 2935456 A1	28/10/2015
		EP 2935456 A4	18/05/2016
		EP 2935456 B1	13/09/2017
		ES 2644733 T3	30/11/2017
		JP 2016-510349 A	07/04/2016
		MX 2015007377 A	23/09/2015
		MX 365552 B	07/06/2019
		NO 2935456 T3	10/02/2018
		US 2014-0179873 A1	26/06/2014
		US 2015-0284552 A1	08/10/2015
		US 9096745 B2	04/08/2015
		US 9447265 B2	20/09/2016
		WO 2014-100889 A1	03/07/2014
US 2011-0003099 A1	06/01/2011	BR P10909821 A2	06/10/2015
		BR P10909821 B1	20/08/2019
		CN 101959907 A	26/01/2011
		CN 101959907 B	16/04/2019
		CN 104476888 A	01/04/2015
		EP 2274342 A1	19/01/2011
		EP 2274342 B1	27/04/2016
		GB 2458160 A	09/09/2009
		WO 2009-109367 A1	11/09/2009
KR 10-0379138 B1	02/08/2003	AT 169939 T	15/09/1998
		AT 199018 T	15/02/2001
		AU 2885695 A	15/01/1996
		AU 689915 B2	09/04/1998
		BG 100411 A	31/07/1996
		BR 9506041 A	05/08/1997
		CA 2169841 A1	28/12/1995
		CN 1131954 A	25/09/1996
		CZ 290960 B6	13/11/2002
		CZ 76796 A3	12/06/1996
		DE 69504178 T2	11/03/1999
		DE 69520051 T2	19/07/2001
		EP 0742799 A1	20/11/1996
		EP 0742799 B1	19/08/1998
		EP 0821011 A2	28/01/1998
		EP 0821011 A3	06/05/1998
		EP 0821011 B1	31/01/2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/013320

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		ES 2121402 T3	16/11/1998
		ES 2154440 T3	01/04/2001
		FI 960741 A	19/02/1996
		IL 114196 A	17/05/2005
		IT 1270253 B	29/04/1997
		IT M1941279 A1	21/12/1995
		JP 09-502222 A	04/03/1997
		JP 2005-097635 A	14/04/2005
		JP 3698437 B2	21/09/2005
		JP 4299775 B2	22/07/2009
		KR 10-1996-0703950 A	31/08/1996
		MX 9600690 A	30/08/1997
		MY 117891 A	30/08/2004
		NO 960650 A	19/04/1996
		NZ 289111 A	27/05/1998
		PL 182374 B1	31/12/2001
		PL 314425 A1	02/09/1996
		RU 2155776 C2	10/09/2000
		SK 281515 B6	09/04/2001
		SK 34896 A3	05/03/1997
		US 6136936 A	24/10/2000
		US 6664351 B1	16/12/2003
		WO 95-35333 A2	28/12/1995
		WO 95-35333 A3	02/05/1996
		ZA 9505102 B	20/06/1996
KR 10-2013-0001889 A	07/01/2013	KR 10-1309389 B1	17/09/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/02(2006.01)i, C08F 210/16(2006.01)i, C08L 23/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/02; B32B 7/02; C08F 10/02; C08F 110/02; C08F 210/16; C08F 4/642; C08F 4/6592; C08J 5/18; C08L 23/04; C08L 23/06; C08L 23/08

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: 다분산지수 (polydispersity index), 분자량 분포 (molecular distribution), 밀도 (density), 용융지수 (melt index), 용융지수 비(melt index ratio), 올레핀계 중합체 (olefinic polymer), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (linear low density polyethylene), 필름 (film)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0081318 A (삼성토탈 주식회사) 2012.07.19 단락 [0068]-[0071], [0081]; 비교예 2; 청구항 1, 4	1-11
A	KR 10-2015-0099543 A (노바 케미컬즈 (인터내셔널) 소시에테 아노님) 2015.08.31 전체 문헌	1-11
A	US 2011-0003099 A1 (VINCK, M. J.) 2011.01.06 전체 문헌	1-11
A	KR 10-0379138 B1 (바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이) 2003.08.02 전체 문헌	1-11
A	KR 10-2013-0001889 A (삼성토탈 주식회사) 2013.01.07 전체 문헌	1-11

☐ 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 이후 “X”에 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

2020년 01월 30일 (30.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 31일 (31.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



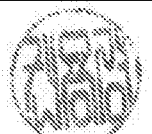
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0081318 A	2012/07/19	KR 10-1233881 B1	2013/02/15
KR 10-2015-0099543 A	2015/08/31	BR 112015015290 A2	2017/07/11
		CA 2800056 A1	2014/06/24
		CA 2836285 A1	2014/06/24
		CN 104937025 A	2015/09/23
		CN 104937025 B	2017/03/15
		DK 2935456 T3	2017/10/23
		EP 2935456 A1	2015/10/28
		EP 2935456 A4	2016/05/18
		EP 2935456 B1	2017/09/13
		ES 2644733 T3	2017/11/30
		JP 2016-510349 A	2016/04/07
		MX 2015007377 A	2015/09/23
		MX 365552 B	2019/06/07
		NO 2935456 T3	2018/02/10
		US 2014-0179873 A1	2014/06/26
		US 2015-0284552 A1	2015/10/08
		US 9096745 B2	2015/08/04
		US 9447265 B2	2016/09/20
		WO 2014-100889 A1	2014/07/03
US 2011-0003099 A1	2011/01/06	BR PI0909821 A2	2015/10/06
		BR PI0909821 B1	2019/08/20
		CN 101959907 A	2011/01/26
		CN 101959907 B	2019/04/16
		CN 104476888 A	2015/04/01
		EP 2274342 A1	2011/01/19
		EP 2274342 B1	2016/04/27
		GB 2458160 A	2009/09/09
		WO 2009-109367 A1	2009/09/11
KR 10-0379138 B1	2003/08/02	AT 169939 T	1998/09/15
		AT 199018 T	2001/02/15
		AU 2885695 A	1996/01/15
		AU 689915 B2	1998/04/09
		BG 100411 A	1996/07/31
		BR 9506041 A	1997/08/05
		CA 2169841 A1	1995/12/28
		CN 1131954 A	1996/09/25
		CZ 290960 B6	2002/11/13
		CZ 76796 A3	1996/06/12
		DE 69504178 T2	1999/03/11
		DE 69520051 T2	2001/07/19
		EP 0742799 A1	1996/11/20
		EP 0742799 B1	1998/08/19
		EP 0821011 A2	1998/01/28
		EP 0821011 A3	1998/05/06
		EP 0821011 B1	2001/01/31

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		ES 2121402 T3	1998/11/16
		ES 2154440 T3	2001/04/01
		FI 960741 A	1996/02/19
		IL 114196 A	2005/05/17
		IT 1270253 B	1997/04/29
		IT MI941279 A1	1995/12/21
		JP 09-502222 A	1997/03/04
		JP 2005-097635 A	2005/04/14
		JP 3698437 B2	2005/09/21
		JP 4299775 B2	2009/07/22
		KR 10-1996-0703950 A	1996/08/31
		MX 9600690 A	1997/08/30
		MY 117891 A	2004/08/30
		NO 960650 A	1996/04/19
		NZ 289111 A	1998/05/27
		PL 182374 B1	2001/12/31
		PL 314425 A1	1996/09/02
		RU 2155776 C2	2000/09/10
		SK 281515 B6	2001/04/09
		SK 34896 A3	1997/03/05
		US 6136936 A	2000/10/24
		US 6664351 B1	2003/12/16
		WO 95-35333 A2	1995/12/28
		WO 95-35333 A3	1996/05/02
		ZA 9505102 B	1996/06/20
KR 10-2013-0001889 A	2013/01/07	KR 10-1309389 B1	2013/09/17