

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 7월 4일 (04.07.2024)



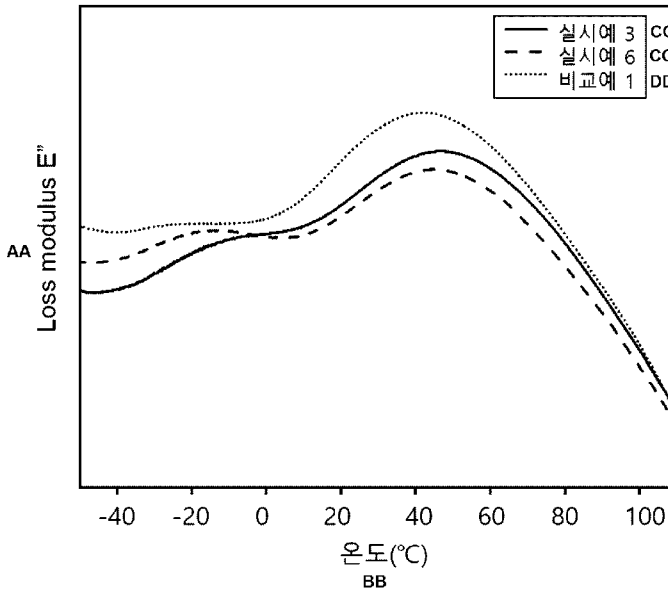
(10) 국제공개번호

WO 2024/144127 A1

- (51) 국제특허분류: C08L 23/08 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021366
- (22) 국제출원일: 2023년 12월 22일 (22.12.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0189079 2022년 12월 29일 (29.12.2022)KR
10-2023-0187175 2023년 12월 20일 (20.12.2023)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김나운 (KIM, Na Un); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (CHOI, Yi Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤지원 (YOON, Jiwon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 폴리에틸렌 수지 조성물



AA ... Loss modulus E''
BB ... Temperature (°C)
CC ... Example 3/6
DD ... Comparative example 1

(57) Abstract: Provided in the present invention are a polyethylene resin composition with excellent stretchability and properties, and a biaxially stretched film using same.

(57) 요약서: 본 발명에서는 연신성 및 물성이 우수한 폴리에틸렌 수지 조성물 및 이를 이용한 이축 연신 필름이 제공된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2024/144127 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 폴리에틸렌 수지 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 12월 29일자 한국 특허 출원 제10-2022-0189079호 및 2023년 12월 20일자 한국 특허 출원 제10-2023-0187175호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 연신성 및 물성이 우수한 폴리에틸렌 수지 조성물에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 최근 환경에 대한 소비자의 관심도가 증가함에 따라 재활용이 쉬운 단일 소재 포장재가 주목 받고 있다. 대표적으로 식품 포장 및 유통 업계에서는 범용 소재인 폴리에틸렌(PE)만을 이용한 "All-PE" 필름을 제조하는 추세이다.
- [6] 종래 다층 필름 포장재는 BOPA, BOPET, BOPP 등을 인쇄층에 적용한 복합 소재를 사용하였다. 이를 PE으로 대체하기 위해서는 기존의 PE 블로운 필름(blown film)보다 더욱 높은 물성이 요구된다.
- [7] 한편, 이축 연신 폴리에틸렌 (Biaxially oriented polyethylene, BOPE) 필름은 cast sheet를 MD (machine direction)와 TD (transverse direction)로 각각 연신하여 제조되며, 기존의 블로운 필름보다 인장강도, 충격 강도, 투명도 등이 현저히 우수하다.
- [8] 그러나, 종래 BOPE용 수지 개발은 밀도가 낮아 연신 특성이 우수한 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)에 집중되어 왔다. 그러나 LLDPE로 BOPE 필름을 제조할 경우 수축이 심하고 내열성이 떨어져 인쇄층에 적용하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [9] 이에 따라, 내열성과 수축 특성, 인장강도 등이 개선된 보다 높은 밀도의 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조를 위한 연구 및 개발이 필요하다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 연신 필름의 제조시 우수한 연신 특성을 나타내며, 연신 필름의 인장강도, 수축 특성 및 투명성을 개선시킬 수 있는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [12] 또 본 발명은 상기 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 제조되며, 우수한 인장강도 특성, 수축 특성 및 투명성을 나타내는 연신 필름을 제공하고자 한다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 상기한 과제의 해결을 위하여, 본 발명에 따르면 하기 (a1) 내지 (a6)의 조건을 만족하는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공한다:
- [15] (a1) ASTM D792 규격에 따라 측정된 밀도: 0.940 내지 0.965 g/cm³
- [16] (a2) 하기 수학적 식 1에 따라 계산되는 NCD index: 0 이상
- [17] (a3) 겔 투과 크로마토그래피 분석 시, 중량평균 분자량(M)(g/mol)의 로그값 (log M)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 분자량 분포(dwt/dlog M)를 y축으로 하는 분자량 분포 곡선을 그렸을 때, 분자량 분포 곡선의 형태: 바이모달형 (bimodal)
- [18] (a4) 온도 상승 용출 분별(TREF) 분석 시, 전체 용출 분획의 총 중량 기준, 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량: 35중량% 이상
- [19] (a5) Z평균 분자량(Mz): 500,000 내지 800,000 g/mol
- [20] (a6) 탄소 1000개당 SCB 개수: 3 초과이고, 8 이하
- [21] [수학적 식 1]
- [22]
$$\text{NCD index} = -(\log M_w = 5.5 \text{에서의 탄소}1000 \text{ 개당 SCB 개수} - \log M_w = 4.5 \text{에서의 탄소}1000 \text{ 개당 SCB 개수})$$
- [23] 상기 수학적 식 1에서 M_w는 중량평균 분자량(g/mol)을 의미하고, SCB는 폴리에틸렌의 주 사슬에 결합된, 탄소수 2 내지 7의 짧은 분지 사슬을 의미한다.
- [24] 또, 본 발명에 따르면, 제1반응기에서 지글러 나타 촉매의 존재 하에 수소를 투입하며 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀 공단량체를 제1슬러리 중합 반응시켜 제1폴리에틸렌을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1반응기와 연결된 제2반응기로 상기 제1폴리에틸렌을 이동시킨 후, 에틸렌 단독, 또는 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀 공단량체를 투입하고 제2슬러리 중합 반응시키는 제2단계;를 포함하고, 상기 제1슬러리 중합 반응시 투입되는 C4 내지 C10 알파-올레핀 공단량체의 투입량이 제2슬러리 중합 반응시 투입되는 C4 내지 C10 알파-올레핀 공단량체의 투입량 보다 높은, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [25] 또 본 발명에 따르면, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함하는 연신 필름, 구체적으로는 이축 연신 필름을 제공한다.

[26]

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따르면, 연신 필름의 제조시 우수한 연신 특성을 나타내며, 연신 필름의 인장강도, 수축 특성 및 투명성을 개선시킬 수 있는 폴리에틸렌 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [28] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 제조되며, 우수한 인장강도, 수축 특성 및 투명성을 나타내는 연신 필름을 제공할 수 있다.

[29]

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 실시예 3, 6 및 비교예 1의 폴리에틸렌 수지 조성물에 대한 동적 기계 분석(DMA)시, 온도에 따른 손실 탄성률(Loss modulus) 변화를 관찰한 그래프이다.

[31]

발명의 실시를 위한 형태

[32] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

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

[34] 또, 본 명세서 전체에서, "폴리에틸렌" 또는 "에틸렌 (공)중합체"라 함은, 에틸렌 호모 중합체 및/또는 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체를 모두 포함하는 개념이다.

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

[36] 이하, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물에 대해 상세히 설명한다.

[37]

[38] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 하기 (a1) 내지 (a6)의 조건을 만족한다:

[39] (a1) ASTM D792 규격에 따라 측정된 밀도: 0.940 내지 0.965 g/cm³

[40] (a2) 하기 수학적 식 1에 따라 계산되는 NCD index: 0 이상

[41] (a3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 시, 중량평균 분자량(M)(g/mol)의 로그값(log M)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 중량평균 분자량 분포(dwt/dlog M)를 y축으로 하는 분자량 분포 곡선을 그렸을 때, 분자량 분포 곡선의 형태: 바이모달형(bimodal)

[42] (a4) 온도 상승 용출 분별(TREF) 분석 시, 전체 용출 분획의 총 중량 기준, 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량: 35중량% 이상

[43] (a5) Z평균 분자량(M_z): 500,000 내지 800,000 g/mol

[44] (a6) 탄소 1000개당 SCB 개수: 3 초과이고, 8 이하

[45] [수학적 식 1]

- [46] $NCD\ index = -(\log M_w = 5.5\ \text{에서의}\ \text{탄소}1000\ \text{개당}\ SCB\ \text{개수} - \log M_w = 4.5\ \text{에서의}\ \text{탄소}1000\ \text{개당}\ SCB\ \text{개수})$
- [47] 상기 수학적 식 1에서 M_w 는 폴리에틸렌의 중량평균 분자량(g/mol)을 의미하고, SCB는 폴리에틸렌의 주 사슬에 결합된 탄소수 2 내지 7의 짧은 분지 사슬을 의미한다.
- [48] 통상 이축 연신 폴리에틸렌 (Biaxially oriented polyethylene, BOPE) 필름은 cast sheet를 MD (machine direction)와 TD (transverse direction)로 각각 연신하여 제조한다. 이와 같이 MD 연신 후 TD 연신까지 이축 연신이 이루어져야 하기 때문에 BOPE 필름용 폴리에틸렌에 대해 우수한 연신성이 요구된다.
- [49] 폴리에틸렌에서의 연신성 확보를 위해서는, MD 방향으로의 연신 동안에 2차 결정화(secondary crystallization)가 최대한 늦게 일어나고, 또 이후 TD 방향으로의 연신이 가능할 수 있도록 폴리에틸렌 내 라멜라 (lamellar) 사이의 interlamellar lateral linking을 가능하게 하는 구조가 존재해야 한다.
- [50] 본 발명의 발명자들은 폴리에틸렌 수지 조성물의 저분자량 영역에서 공단량체 유래 구조인 SCB의 함량이 증가하고, 결정 사이 tie molecule의 유동성이 증가할수록 필름 연신 과정에서 피브릴(fibril) 형성이 억제되어, 우수한 연신성을 나타낼 수 있고, 특히 TD 방향으로의 연신에 보다 유리함을 발견하고, 폴리에틸렌 수지 조성물 내 분자 구조를 제어함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [51] 또, 본 발명에서는 상기와 같이 저분자량 영역에서 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 높은 분자 구조, 즉 NCD (Normal comonomer distribution) 구조를 상기 수학적 식 1에서와 같이 NCD index로 파라미터화 하고, 우수한 연신성을 나타내는 범위로 최적화하였다.
- [52] 한편, 본 발명에서 정의하는 NCD 구조는, 종래 저분자량 영역에서 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 낮고 고분자량 영역에서 SCB 함량이 높은 BOCD(Broad Orthogonal Co-monomer Distribution) 구조와는 상이하다.
- [53] 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 수학적 식 1에 따라 계산되는 NCD index가 0 이상이다.
- [54] NCD index가 0 이상, 즉 양의 값이면, 저분자량 영역에서 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 높은 NCD 구조를 갖는다. 반면, NCD index가 0 미만, 즉 음의 값이면 저분자량 영역에서는 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 낮고, 고분자량 영역에서는 SCB 함량이 높은 BOCD 구조를 갖는다. 또 NCD index가 0 미만 이되, 수치 값이 0에 가까울수록 SCB 분포가 균일한 flat 구조를 갖는다.
- [55] NCD index가 0 미만, 즉 음의 값이면 NCD 구조가 아니며, 또 그 수치 값이 클수록 NCD 특성이 열화됨을 의미한다. 이 경우 MD 방향 연신 이후 TD 연신 시 microfibril 형성에 관여하는 저분자량의 tie molecule의 유동성 및 사슬 꼬임(chain entanglement)이 감소하기 때문에 연신성이 열화된다.
- [56] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 NCD index가 0 이상, 또는 0.5 이상, 또는 1 이상, 또는 1.5 이상, 또는 1.8 이상, 또는 1.82 이상, 또는

2 이상일 수 있다. 한편 NCD index가 10을 초과하는 경우에는 중합 시 저분자량 영역의 밀도가 매우 낮아 슬러리 공정으로의 제조가 용이하지 않거나, 평균 SCB 함량이 높아져 밀도가 낮아지므로 필름의 인장강도 및 수축 특성, 내열성이 저하될 수 있으므로, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 NCD index가 10 이하, 또는 8 이하, 또는 6 이하, 또는 5 이하, 또는 4 이하, 또는 3.9 이하, 또는 3 이하일 수 있다.

- [57] 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌 수지 조성물의 NCD index는 상기 수학적 1에서 정의한 바와 같이, $\log M_w=5.5$ 에서의 탄소 1000개당 SCB 개수와 $\log M_w=4.5$ 에서의 탄소 1000개당 SCB 개수를 이용하여 계산되며, 이들 값들은 폴리에틸렌 수지 조성물에 대한 GPC 및 FT-IR 분석을 통해 구할 수 있다.
- [58] 구체적으로는 폴리에틸렌 수지 조성물에 대해 GPC 및 FT-IR 분석을 통해 분자량 분포 및 각 분자량 별 SCB(short-chain branch, 탄소 1000 개당 탄소수 2 내지 7 개의 곁가지) 개수를 측정할 수 있다. 구체적인 측정 방법 및 측정 조건은 이하 실험예에서 상세히 설명한다.
- [59] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 GPC 분석시 중량평균 분자량의 로그 값 ($\log M_w$)을 x축으로, 상기 로그값에 대한 분자량 분포 ($dW/d\log M_w$)를 y축으로 하는 분자량 분포 곡선의 그래프에서, 분자량 분포 곡선의 형태가 바이모달형이다.
- [60] 본 발명에 있어서, 분자량 분포 곡선의 형태가 바이모달형이란, GPC 그래프 상에서 분자량 분포 곡선이 두 개의 피크를 가짐을 의미한다. 이때, 상기 두 피크가 각각 독립적인 봉우리 형태를 가지며 분리되어 존재하지 않고, 일부 중첩되어 두 피크의 최대값 사이에 최소값이 존재하지 않는 shoulder 피크로 존재하는 경우도 피크로서 포함한다. 즉, 정규분포를 이루는 단일봉으로 해석되지 않고 두 개의 분포로 디콘볼루션(deconvolution) 될 수 있는 경우 바이모달 구조로 정의한다.
- [61] 이와 같은 바이모달형 분자량 분포는 폴리에틸렌 수지 조성물내 저분자 및 고분자 분포의 증대를 의미한다. 이 같은 분자량 분포 구조로 인해, 개선된 물성을 나타낼 수 있고, 특히 유니모달(Unimodal)형 분자량 분포를 나타내는 폴리에틸렌 수지 조성물과 비교하여, 이축 연신에 유리하게 작용하는 분자 구조 형태를 강화할 수 있어 보다 우수한 연신성을 나타낼 수 있다.
- [62] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 TREF 분석 시, 전체 용출 분획 총 중량 기준으로 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량이 35중량% 이상이다.
- [63] 이와 같이 고결정성 분획의 함량이 높기 때문에, 연신 필름 제조시 우수한 강성(stiffness) 및 내열성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 TREF 분석 시 전체 용출 분획 총 중량 기준으로 용리온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량이 35중량% 이상, 또는 38중량% 이상, 또는 38.2중량% 이상, 또는 40중량% 이상이고, 50중량% 이하, 또는 49.5중량% 이하, 또는 46중량% 이하일 수 있다.

- [64] 한편, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물에서의 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량 비율은, TREF 분석 결과로부터 용리온도(Te)(°C)를 x 축으로 하고, 용출량(dw/dt)을 y 축으로 하는 TREF 분석 그래프를 도출하고, 상기 TREF 분석 그래프로부터 전체 용출 분획의 총 중량 기준, 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 중량 비율(고결정 fraction, $T \geq 100^\circ\text{C}$)을 계산한 것이다.
- [65] 또, 본 발명에 있어서 폴리에틸렌 수지 조성물에 대한 TREF 분석은 PolymerChar의 TREF 장치를 사용하고, 트리클로로벤젠을 용매로 하여 -20 °C 내지 130 °C 범위에서 수행될 수 있다. 일례로 본 발명에서는 TREF 분석시 결정화 단계의 냉각 속도를 0.1°C/min로 하였다. 구체적인 분석 방법 및 조건은 이하 실험예에서 상세히 설명한다.
- [66] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 Z평균 분자량(Mz)이 500,000 내지 800,000 g/mol이다.
- [67] 폴리에틸렌 수지 조성물을 나타내는 여러 분자량 중에서도 Z 평균 분자량은 분자량 분포 곡선에서 고분자량측의 꼬리(tail)에 해당하는 영역의 함량, 즉 폴리에틸렌 수지 조성물의 전체 중량 대비 고분자량 꼬리(tail)의 분율(중량%)을 나타낸다. 본 발명에서의 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 상기한 범위의 Mz를 가짐에 따라 보다 우수한 이축 연신성을 나타낼 수 있다. 만약 Mz가 500,000 g/mol 미만이면 고분자량 tail의 함량이 적어 MD 방향 연신 시 파단이 발생할 우려가 있고, Mz가 800,000 g/mol를 초과하면 과량의 초고분자량 사슬이 용융되지 않는 gel을 형성하여 연신 공정에서 결함(defect)으로 작용할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 Mz가 500,000 g/mol 이상, 또는 550,000 g/mol 이상, 560,000 g/mol 이상, 또는 570,000 g/mol 이상, 또는 600,000 g/mol 이상, 또는 600,000 g/mol 초과, 또는 605,000 g/mol 이상이고, 800,000 g/mol 이하, 또는 700,000 g/mol 이하, 또는 650,000 g/mol 이하, 또는 637,000 g/mol 이하, 또는 636,600 g/mol 이하일 수 있다.
- [68] 한편, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 Z 평균 분자량(Mz)은 겔 투과 크로마토 그래피 분석을 통해 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이다. 상기 Z 평균 분자량 측정을 위한 GPC 분석방법 및 측정 조건은 이하 실험예에서 설명하는 바와 같다.
- [69] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, 탄소 1000 개당 SCB 개수가 3 초과이고, 8 이하이다.
- [70] 폴리에틸렌 수지 조성물에서의 탄소 1000 개당 SCB 개수는 조성물의 결정화도 및 결정 분포에 영향을 미친다. 이에 따라 SCB 개수가 3 이하이면 결정화도가 높고 저결정의 함량이 낮아 연신성이 저하될 수 있고, 또 8 초과이면 결정화도가 과도하게 낮아져 필름의 인장강도, 수축 특성 및 내열성이 저하될 수 있다. 또, 본 발명에서와 같이 슬러리 중합 공정을 통해 SCB 함량이 8 초과인 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조할 경우, 슬러리 공정 특성상 파울링 등 공정 불안 요소로 인해

제조가 어렵다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 탄소 1000 개당 SCB 개수는 3 초과, 또는 3.1 이상, 또는 3.2 이상, 또는 3.3 이상, 또는 3.5 이상이고, 8 이하, 또는 7.9 이하, 또는 7 이하일 수 있다.

- [71] 본 발명에 있어서, SCB(Short Chain Branch)란, 폴리에틸렌의 주 사슬에 대해 가지와 같은 형태로 결합된 짧은 사슬(Short Chain), 구체적으로는 폴리에틸렌의 주 사슬에 결합된, 탄소수 2 내지 7의 짧은 분지 사슬을 의미한다. 보통 공단량체(comonomer)로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과 같이 탄소수 4 이상인 알파 올레핀을 사용할 경우 형성되는 짧은 가지 사슬로, 그 함량은 중합체 사슬들에 포함된 α -올레핀계 단량체의 함량에 비례할 수 있다. SCB 함량은 탄소 1,000 개당 2 내지 7개의 탄소수를 갖는 가지 사슬의 개수(단위: 개/1,000C)을 의미하며, 양성자 핵자기 공명법(Proton nuclear magnetic resonance, $^1\text{H-NMR}$) 또는 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)를 이용한 분석을 통해 산출할 수 있다. 본 발명에서는 FT-IR 분석을 통해 산출하였으며, 그 구체적인 분석방법은 이하 실험예에서 상세히 설명한다.
- [72] 또, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 0.940 내지 0.965 g/cm^3 의 고밀도를 갖는다. 이에 따라 우수한 강도 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 밀도는 0.940 g/cm^3 이상, 또는 0.940 g/cm^3 초과, 0.945 g/cm^3 이상, 또는 0.946 g/cm^3 이상, 또는 0.947 g/cm^3 이상, 또는 0.949 g/cm^3 이상, 또는 0.950 g/cm^3 이상이고, 0.965 g/cm^3 이하, 또는 0.960 g/cm^3 미만, 또는 0.955 g/cm^3 이하, 또는 0.954 g/cm^3 이하, 또는 0.952 g/cm^3 이하 일 수 있다.
- [73] 한편, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 밀도는 ASTM D792 규격에 따라 측정된 값이다.
- [74] 또, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은, 동적 기계 분석(DMA, Dynamic mechanical analysis) 시, 온도에 따른 Loss modulus 그래프에서, -40°C 내지 10°C 에서 피크(β -relaxation 피크)가 발현된다.
- [75] -40°C 내지 10°C 에서 발현되는 β -relaxation 피크는 라멜라 결정 사이의 고분자 사슬의 움직임에 의한 것으로, 이 같은 유동성 증가로 인해 필름 제조시 우수한 연신성을 나타낼 수 있다.
- [76] 또, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 상기한 물성 조건과 더불어, 하기 (b1) 내지 (b5)의 조건 중 1개 이상, 또는 2개 이상, 또는 5개 모두를 더 만족할 수 있다:
- [77] (b1) 용융 지수 ($\text{MI}_{2.16}$) (190°C 에서 2.16 kg의 하중 하에 측정): 0.5 내지 3.0 g/10 min;
- [78] (b2) MFRR[5/2.16]: 3 내지 5
- [79] (b3) 중량평균 분자량(M_w) $80,000$ 내지 $130,000$ g/mol,
- [80] (b4) 수평균 분자량(M_n): $5,000$ 내지 $15,000$ g/mol,
- [81] (b5) 다분산 지수 [M_w/M_n]: 8 내지 20

- [82] 구체적으로 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 ASTM D1238 규격에 따라 190 °C의 온도 및 2.16 kg의 하중 하에서 측정된 용융 지수(MI_{2.16})가 0.5g/10min 이상이고, 3.0 g/10min 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용융 지수(MI_{2.16})가 0.5 g/10min 이상, 또는 1 g/10min 이상, 또는 1 g/10min 초과, 또는 1.2 g/10min 이상, 또는 1.21 g/10min 이상, 또는 1.25 g/10min 이상, 또는 1.28 g/10min 이상, 또는 1.3 g/10min 이상이고, 3.0 g/10min 이하, 또는 2.5 g/10min 이하, 또는 2.0 g/10min 이하, 또는 1.5 g/10min 이하, 또는 1.49 g/10min 이하, 또는 1.45 g/10min 이하일 수 있다.
- [83] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, ASTM D1238 규격에 따라 190°C의 온도 및 5 kg의 하중 하에서 측정한 용융지수(MI₅)를 190°C의 온도 및 2.16 kg의 하중 하에서 측정한 용융지수(MI_{2.16})로 나눈 비율인 MFRR(MI₅/MI_{2.16})이 3 이상이고, 5 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 MFRR(MI₅/MI_{2.16})이 3 이상, 또는 3.5 이상, 또는 3.9 이상, 또는 3.91 이상, 또는 4 이상이고, 5 이하, 또는 4.8 이하, 또는 4.5 이하, 또는 4.45 이하, 또는 4.43 이하, 또는 4.3 이하일 수 있다.
- [84] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, 중량평균 분자량(Mw) 80,000 g/mol 이상이고, 130,000 g/mol 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 80,000 g/mol 이상, 또는 90,000 g/mol 이상, 또는 95,000 g/mol 이상, 또는 98,000 g/mol 이상, 또는 100,000 g/mol 이상이고, 130,000 g/mol 이하, 또는 120,000 g/mol 이하, 또는 110,000 g/mol 이하, 또는 109,600 g/mol 이하, 또는 109,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [85] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, 수평균 분자량(Mn)이 5,000 g/mol 이상이고, 11,000 g/mol 미만일 수 있다.
- [86] 폴리에틸렌 수지 조성물의 수평균 분자량은 수지 조성물의 연신성 및 물성 특성에 영향을 미친다. 수평균 분자량이 11,000 g/mol 이상이면, 필름 제조시 연신성이 저하될 수 있고, 수평균 분자량이 5,000 g/mol 미만이면 제조된 필름의 Stiffness 등의 물성이 저하될 수 있다.
- [87] 이에 따라, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물의 수평균 분자량(Mn)은 보다 구체적으로 5,000 g/mol 이상, 또는 5,500 g/mol 이상, 또는 5,800 g/mol 이상, 또는 6,000 g/mol 이상이고, 11,000 g/mol 미만, 또는 10,500 g/mol 이하, 또는 10,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [88] 또, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, 다분산성 지수(Polydispersity index) [Mw/Mn]이 8 이상이고, 20 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 8 이상, 또는 10 이상, 또는 10.4 이상, 또는 11 이상이고, 20 이하, 또는 17 이하, 또는 16.8 이하, 또는 15 이하일 수 있다.
- [89] 한편, 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌 수지 조성물의 중량평균 분자량 (Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography) 분석을 통해 측정할 수 있으며, 각각은 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이다. 또 폴리에틸렌 수지 조성물의 다분산성 지수는 상기에서 측정된

중량평균 분자량(Mw)을 수평균 분자량(Mn)으로 나눔으로써 산출할 수 있다. 그 구체적인 측정방법 및 조건은 이하 실험예에서 설명한 바와 같다.

- [90] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 상기한 물성 조건을 모두 만족함으로써, 우수한 연신성 및 물성 특성을 나타낸다. 결과 이축 연신 필름의 제조시 TD 방향 연신 동안의 파단 또는 수축 등의 불량 발생의 우려가 없고, 또 제조된 이축 연신 필름은 우수한 연신비 특성 및 인장 강도 특성을 나타낼 수 있다.
- [91] 또, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은 구체적으로 에틸렌/C4 내지 C10 알파-올레핀 공중합체를 포함한다.
- [92] 상기 C4 내지 C10 알파-올레핀 단량체의 구체적인 예로는, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 사용할 수도 있다.
- [93] 상기 에틸렌/4 내지 C10 알파-올레핀 공중합체는 구체적으로 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 에틸렌/1-옥텐 공중합체, 또는 에틸렌/1-부텐/1-옥텐 공중합체일 수 있다.
- [94] 한편, 상기와 같은 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물은, 복수개의 반응기를 이용한 슬러리 중합에 의한 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [95] 일례로, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은,
- [96] 제1반응기에서 지글러 나타 촉매의 존재 하에 수소를 투입하며 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제1공단량체를 제1슬러리 중합 반응시켜 제1폴리에틸렌을 제조하는 제1단계; 및
- [97] 상기 제1반응기와 연결된 제2반응기로 상기 제1폴리에틸렌을 이동시킨 후, 에틸렌 단독, 또는 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제2공단량체를 투입하고 제2슬러리 중합 반응시키는 제2단계;를 포함하며,
- [98] 상기 제1슬러리 중합 반응시 투입되는 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제1공단량체의 투입량이 제2슬러리 중합 반응시 투입되는 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제2공단량체의 투입량 보다 높은, 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [99] 본 발명에 따른 상기 제조방법은, 복수개의 반응기를 이용한 멀티모달 중합 공정에 의해 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조시, 넓은 분자량 분포 형성에 유리한 지글러 나타 중합 촉매를 사용하고, 또 GPC 분자량 분포 곡선에서 초고분자량 tail을 만들어 보다 넓은 분자량 분포를 형성할 수 있는 슬러리 중합 공정을 이용하며, 또 제1 및 제2반응기에 투입되는 공단량체의 투입량을 제어함으로써, 제조되는 폴리에틸렌 수지 조성물은 상기 (a1) 내지 (a6)의 물성 조건을 모두 만족하고, 결과로서 우수한 연신성을 나타낼 수 있다. 특히 제1중합 반응기에서의 공단량체 투입량을 제2중합 반응기에서의 투입량 보다 높게 할 경우, 제조되는 폴리에틸렌 수지 조성물에서의 저분자량 영역에 상기 공단량체 유래 구조인 SCB의 함량이 증가하고, 결정 사이 tie molecule의 유동성이 증가한다. 결과 연신 과정에서 피브릴(fibril) 형성이 억제되어, 우수한 연신성을 나타낼 수 있으며, 특히 TD 방향으로의 연신에 보다 유리하다.

- [100] 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법은, 복수개의 반응기를 이용한 멀티모달 슬러리 중합에 의해 수행된다. 보다 구체적으로는, 두 개 이상의 반응기, 일례로 두 개 이상의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)가 사용될 수 있다.
- [101] 또, 상기 제조방법은, 제1폴리에틸렌 제조를 위한 제1슬러리 중합 반응이 일어나는 제1반응기, 및 상기 제1반응기와 연결되며, 제2폴리에틸렌 제조를 위한 제2슬러리 중합 반응이 일어나는 제2반응기가 사용될 수 있다. 이에 따라, 제2반응기에서는 상기 제1반응기에서 넘어온 제1폴리에틸렌이, 제2반응기에 투입된 에틸렌, 또는 에틸렌과 C4 내지 C10 알파 올레핀 제2의 공단량체에 의해 추가 중합되어 에틸렌/알파올레핀 공중합체를 형성한다.
- [102] 또, 상기 제조방법에 있어서, 상기 제1 및 제2 반응기에서의 중합 공정은 슬러리 중합 공정에 의해 수행된다.
- [103] 용액 중합의 경우, 고온 및 고압 반응으로 촉매를 활성화시키기 때문에, 촉매 분해 및 chain transfer가 촉진되고, 결과 제조되는 수지 조성물은 분자량 분포(MWD)가 좁고, 고분자량 tail 함량이 낮다. 이에 따라 용액 중합으로 제조된 수지 조성물을 이용하여 필름 제조시 열화된 연신성을 나타내며, 특히 MD 방향 연신시 파단이 발생한다. 그러나 본 발명에서의 슬러리 중합 공정의 경우 상대적으로 낮은 온도에서 중합하기 때문에, 투명 필름 제조를 위한 폴리에틸렌 수지 조성물에 요구되는 MWD가 넓고 고분자량 tail을 다량 함유하는 분자 구조의 확보가 가능하다. 결과 우수한 이축 연신성을 나타낼 수 있다.
- [104] 또, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 제2 슬러리 중합 반응시 공단량체의 투입없이 에틸렌만을 단독 투입하거나, 또는 제2 슬러리 중합 반응에 투입되는 제2공단량체 투입량 보다 제1 슬러리 중합 반응에 투입되는 제1공단량체의 투입량을 높게 한다. 이 경우, 바이모달형 분자량 분포와 함께, 저분자량 영역에서의 공단량체 유래의 SCB 함량이 높은 NCD 구조를 구현할 수 있다. 이와 같이 저분자량 영역에서의 SCB 함량이 높기 때문에 결정 사이 tie molecule의 유동성 증가하고, 결과 연신 공정 중 피브릴 형성이 억제되어, TD 방향으로의 연신에 보다 유리할 수 있다.
- [105] 구체적으로는 제1슬러리 중합 반응시 투입되는 제1공단량체에 대한 제2슬러리 중합 공정시 투입되는 제2공단량체의 중량비(=제2슬러리 중합 반응시 투입되는 제2공단량체의 중량/제1슬러리 중합 공정시 투입되는 제1공단량체의 중량)가 0 이상이고, 1 미만일 수 있다. 상기 공단량체의 중량비가 1 이상일 경우, 상기한 물성 조건, 특히 NCD index 조건을 만족하는 폴리에틸렌 수지 조성물이 제조되지 않는다. 보다 구체적으로는 상기 공단량체의 중량비는 0이거나(제2슬러리 중합 반응시 공단량체의 투입 없이 에틸렌 단량체만이 투입됨), 또는 중량비가 0 초과, 또는 0.01 이상, 또는 0.05 이상, 또는 0.09 이상, 또는 0.1 이상이고, 1 미만, 또는 0.5 이하, 또는 0.4 이하, 또는 0.35 이하, 또는 0.3 이하일 수 있다.

- [106] 또, 상기 제1 및 제2반응기에 투입되는 에틸렌 총량과 공단량체 총량은 1:0.001 내지 1:0.1의 중량비를 만족할 수 있다. 보다 구체적으로는 1:0.02 내지 1:0.1의 중량비, 또는 1:0.02 내지 1:0.06, 또는 1:0.02 내지 1:0.055의 중량비를 만족할 수 있다. 제1 및 제2반응기에 투입되는 에틸렌 총량과 공단량체 총량이 상기한 중량비 범위를 만족할 때, 전술한 폴리에틸렌 수지 조성물의 물성을 보다 용이하게 구현할 수 있다.
- [107] 또, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 제1슬러리 중합 반응시 중합 온도(T1) 및 압력(P1)은, 상기 제2슬러리 중합 반응시 중합 온도(T2) 및 압력(P2)보다 높다. 상기한 공단량체 투입량 제어와 더불어, 제1슬러리 중합 반응시 온도 및 압력 조건을 보다 높게 함으로써 폴리에틸렌 수지 조성물에서의 바이모달형 분자량 분포 및 NCD 구조의 구현이 보다 용이할 수 있다.
- [108] 구체적으로, 상기 제1슬러리 중합 반응시 중합 온도(T1)와 제2슬러리 중합 반응시 중합 온도(T2)의 차(T1-T2)가 3°C 이상, 또는 4°C 이상, 또는 5°C 이상이고, 10°C 이하, 또는 8°C 이하, 또는 6°C 이하일 수 있다.
- [109] 또, 상기 제1슬러리 중합 반응시 압력(P1)과 제2슬러리 중합 반응시 압력(P2)의 차(P1-P2)가 2 kgf/cm² 이상, 또는 3 kgf/cm² 이상, 또는 3.2 kgf/cm² 이상이고, 6 kgf/cm² 이하, 또는 5.5 kgf/cm² 이하, 또는 5.3 kgf/cm² 이하일 수 있다.
- [110] 또, 상기한 온도 차 및 압력 차를 만족하는 동시에, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 제1슬러리 중합 반응시 중합 온도(T1)는 70 내지 90°C이고, 상기 제2슬러리 중합 반응시 중합 온도(T2)는 70 내지 90°C일 수 있다.
- [111] 또, 상기 제1슬러리 중합 반응시 압력(P1)은 5 내지 10 kgf/cm²이고, 상기 제2슬러리 중합 반응시 압력(P2)은 1 내지 5 kgf/cm²일 수 있다.
- [112]
- [113] 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [114] 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법에 있어서, 제1단계는 제1반응기에서 지글러 나타 촉매의 존재 하에 수소를 투입하며 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제1공단량체를 제1슬러리 중합 반응시켜 제1폴리에틸렌을 제조하는 단계이다.
- [115] 상기 제1폴리에틸렌 제조에 사용되는 상기 지글러 나타 촉매는 구체적으로 마그네슘 담지 티탄 촉매일 수 있다. 또, 상기 마그네슘 담지 티탄 촉매는 할로젠화 탄화수소를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [116] 구체적으로, 상기 마그네슘 담지 티탄 촉매는 고품질의 마그네슘 담지체를 포함한다. 상기 마그네슘 담지체의 예로는 마그네슘, 산화마그네슘, 염화마그네슘, 실리카-마그네시아, 또는 마그네시아 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 촉매 활성 및 폴리에틸렌 수지 조성물의 최적 물성 조건 구현 용이성 등을 고려할 때, 상기 마그네슘 담지체는 마그네슘일 수 있다.

- [117] 한편, 상기 마그네슘 담지 티탄 촉매는, 주촉매로서 하기 화학식 1로 표시되는 티탄 함유 화합물을 포함한다:
- [118] [화학식 1]
- [119] $Ti(OR^1)_mX^1_{4-m}$
- [120] 상기 화학식 1에서,
- [121] R^1 은 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,
- [122] X^1 은 할로젠 원소이고, 보다 구체적으로는 Cl, Br 또는 I이며,
- [123] m 은 0 내지 4의 정수이다.
- [124] 상기 화학식 1에서, R^1 은 구체적으로 탄소수 1 이상, 또는 2 이상, 또는 3 이상이고, 탄소수 10 이하, 또는 8 이하, 또는 5 이하의 알킬기 일 수 있다.
- [125] 또, X^1 은 구체적으로 Br, 또는 Cl일 수 있으며, 보다 구체적으로는 Cl일 수 있다.
- [126] 상기 티탄 함유 화합물의 구체적인 예로는 사염화티탄($TiCl_4$) 또는 염소화 산화 티탄을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [127] 또 상기 티탄 함유 화합물을 포함하는 촉매는, 마그네슘 담지체 내 Mg의 함량과 티탄 함유 화합물 내 Ti의 함량을 기준하여, Mg:Ti를 1:1 내지 10:1의 몰비, 또는 2:1 내지 7:1의 몰비, 또는 4:1 내지 5:1의 몰비로 포함할 수 있다. 상기한 몰비 범위로 포함할 때 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [128] 또, 상기 촉매의 모양은 특별히 한정되지 않으나, 일례로 구형상의 미세 입자 형태일 수 있다.
- [129] 또, 상기 촉매의 평균 입자 크기는 5 내지 $100\mu m$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $5\mu m$ 이상, 또는 $8\mu m$ 이상, 또는 $10\mu m$ 이상이고, $100\mu m$ 이하, 또는 $50\mu m$ 이하, 또는 $20\mu m$ 이하, 또는 $13\mu m$ 이하일 수 있다.
- [130] 한편, 본 발명에 있어서 상기 촉매의 평균 입자 크기는 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscopy; SEM) 관찰을 통해 측정할 수 있다. 구체적으로는 촉매 입자가 100 개 이상 관찰되는 SEM 이미지를 얻은 후, 랜덤한 직선을 도식하고, 해당 직선의 길이 및 직선에 포함된 입자 수, 배율을 통해 촉매 입자의 평균 크기를 계산할 수 있다.
- [131] 또, 상기 마그네슘 담지 티탄 촉매는 할로젠화 탄화수소를 더 포함할 수 있다.
- [132] 할로젠화 탄화수소는 활성점으로 작용하는 티탄 주위에 배위하여 티탄의 전기적 성질을 변화시키고, 또 할로젠화 탄화수소의 큰 부피로 인해 티탄 원자들 사이의 충분한 입체적 공간이 형성됨으로써, 폴리에틸렌 중합시 촉매 활성이 크게 향상될 수 있다.
- [133] 상기 할로젠화 탄화수소는 구체적으로 할로젠기로 1이상 치환된, 탄소수 1 내지 12의 알칸, 탄소수 3 내지 12의 시클로알칸, 탄소수 2 내지 12의 알켄, 탄소수 2 내지 12의 알킨, 또는 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소일 수 있으며, 상기 할로젠기는 플루오로, 클로로, 또는 브로모일 수 있다.

- [134] 구체적 예로는, 브로모포름(bromoform), 테트라클로로에탄, 헥사클로로에탄, 펜타클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1-브로모-1-클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1,2-디클로로에탄, 브로모에탄, 헥사클로로프로판, 1,2,3-트리클로로프로판, 1,2-디클로로프로판, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 클로로부탄, 디클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, n-부틸클로라이드, tert-부틸클로라이드, 1-클로로-3-메틸부탄, 1-클로로펜탄, 1,5-디클로로펜탄, 브로모펜탄, 네오펜틸클로라이드, 1-클로로헥탄, 시클로프로필브로마이드, 시클로부틸클로라이드, 시클로헥실클로라이드, 시클로헥실브로마이드, 비닐리덴클로라이드, 1,2,3,3-테트라클로로프로펜, 1,2-디브로모-1-프로펜, 1,3-디클로로프로펜, 헥사클로로-1,3-부타디엔, 2-브로모-2-부텐, 프로파길클로라이드(propargyl chloride), 클로로벤젠, 테트라클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 디클로로벤젠, 4-클로로벤질클로라이드, 벤질클로라이드, 또는 1,1-디클로로-2-페닐시클로프로판 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [135] 상기 할로젠화 탄화수소는 주축매인 상기 티탄 함유 화합물 1몰 기준으로, 0.1 몰 이상, 또는 0.12 몰 이상, 또는 0.13 몰 이상이고, 500 몰 이하, 또는 100 몰 이하, 또는 50 몰 이하, 또는 10 몰 이하, 또는 1 몰 이하, 또는 0.5 몰 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [136] 상기한 지글러-나타 촉매는, 마그네슘 담지체의 원료물질을 알코올과 혼합하고, 반응시키는, 담지체 처리 단계; 및 상기 단계의 결과로 수득한 생성물을 상기 화학식 1로 표시되는 티탄 함유 화합물과 반응시키는, 티탄 함유 화합물의 담지 단계를 포함하며, 상기 담지체 처리 단계 및 티탄 함유 화합물의 담지 단계 중에, 또는 상기 티탄 함유 화합물의 담지 단계 이후에 할로젠화 탄화수소를 접촉시켜 반응시키는 단계를 더 포함하는, 제조방법에 의해 제조되는 것일 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법은, 상기 제1단계 전에, 상기 지글러-나타 촉매의 제조를 위한 단계, 구체적으로는 상기 담지체 처리 단계 및 티탄 함유 화합물의 담지 단계를 포함하고, 상기 담지체 처리 단계 및 티탄 함유 화합물의 담지 단계 중에, 또는 상기 티탄 함유 화합물의 담지 단계 이후에 할로젠화 탄화수소를 접촉시켜 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [137] 구체적으로, 상기 지글러-나타 촉매 제조를 위한 담지체 처리 단계는, 비극성 용매 하에서 마그네슘 담지체의 원료물질을 알코올과 혼합하고 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [138] 상기 알코올의 구체적 예로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 1-펜탄올, 이소펜탄올, n-헥산올, 1-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도 에탄올 또는 2-에틸-1-헥산올이 사용될 수 있다.
- [139] 상기 알코올은, 마그네슘 담지체의 원료물질 1몰에 대하여 1몰 이상, 또는 1.5몰 이상, 또는 2몰 이상이고, 10몰 이하, 또는 8몰 이하, 또는 6몰 이하의 양으로 사용될 수 있다.

- [140] 한편, 상기 마그네슘 담지체의 원료물질로는 마그네슘, 산화마그네슘, 염화마그네슘, 또는 실리카-마그네시아 등의 마그네슘 담지체 자체; 또는 마그네슘 에틸레이트 등과 같은 마그네슘 알코올레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 일례로, 마그네슘 담지체의 원료물질로서 마그네슘 알코올레이트를 사용하는 경우, 주축매로서 투입되는 사염화티탄(TiCl_4)에 의해 염화마그네슘으로 변환되어, 최종 제조되는 축매내 담지체로서 포함된다.
- [141] 상기 마그네슘 담지체의 원료물질과 알코올의 혼합 방법은, 구체적으로 헥산 등의 비극성 용매와 마그네슘 담지체의 원료물질을 혼합하여 제조한 슬러리에 대해 상기 알코올을 투입하거나, 또는 상기 슬러리에 비극성 용매에 상기 알코올을 용해시킨 용액을 투입한 후, 20 내지 150°C의 온도에서 투명한 용액이 될 때 교반함으로써 수행될 수 있다. 상기 혼합의 결과로 마그네슘 담지체의 균일 용액이 수득되며, 이때 용액내에는, 마그네슘 담지체의 결정이 알코올 분자에 둘러싸인 부가 생성물이 형성된다.
- [142] 다음으로, 상기 지글러-나타 축매 제조를 위한 티탄 함유 화합물의 담지 단계는, 상기 담지체 처리 단계에서 생성된 마그네슘 담지체와 알코올의 반응 생성물을 상기 티탄 함유 화합물과 반응시킴으로써 수행된다.
- [143] 구체적으로는, 상기 담지체 처리 단계에서 생성된 마그네슘 담지체와 알코올의 반응 생성물에 대해, 상기 티탄 함유 화합물을 직접 투입하거나, 또는 상기 티탄 화합물을 비극성 용매에 용해시킨 용액을 투입하고, -50 내지 120°C, 또는 -20 내지 80°C에서 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [144] 상기 티탄 함유 화합물의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [145] 또 상기 티탄 함유 화합물의 투입시, 상기 담지체 처리 단계에서 생성된 마그네슘 담지체와 알코올의 반응 생성물을 10 내지 500rpm, 또는 50 내지 400rpm으로 교반시킬 수도 있다.
- [146] 한편 상기 지글러-나타 축매의 제조시, 상기 담지체 처리 단계에서의 마그네슘 담지체에 대한 알코올 투입시 할로젠화 탄화수소를 투입하거나; 상기 티탄 함유 화합물의 담지 단계에서의 상기 티탄 함유 화합물의 투입시 할로젠화 탄화수소를 투입하거나; 또는 상기 티탄 함유 화합물의 담지 단계 완료 후에 할로젠화 탄화수소를 투입하여 반응시키는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [147] 상기 할로젠화 탄화수소의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [148] 상기한 제조 방법을 통해 제조되는 지글러-나타 축매는 폴리에틸렌 중합시 그대로 사용할 수도 있고, 또는 비극성 용매에 슬러리화 하여 사용될 수도 있다.
- [149] 또, 상기 지글러-나타 축매는 조축매로서 하기 화학식 2로 표시되는 유기금속 화합물과 함께 사용될 수 있다.
- [150] [화학식 2]
- [151] $\text{R}_n^2\text{MX}_{(3-n)}^2$

- [152] 상기 화학식 2에서,
- [153] M은 주기율표상의 IB, IIA, IIIB와 IVB족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [154] R²는 각각 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,
- [155] X²는 할로젠이고,
- [156] n은 1 내지 3의 정수이다.
- [157] 상기 화학식 2에서 M은 구체적으로 알루미늄이고, R²은 탄소수 1 내지 5, 또는 탄소수 2 내지 4의 알킬기이며, X²는 Cl 또는 Br이다.
- [158] 상기 화학식 2로 표시되는 유기금속 화합물의 구체적인 예로는, 트리에틸알루미늄, 이염화메틸알루미늄 이브롬화메틸알루미늄, 염화디메틸알루미늄, 브롬화디메틸알루미늄, 이염화프로필알루미늄, 이브롬화프로필알루미늄, 이염화부틸알루미늄, 이브롬화부틸알루미늄, 염화디부틸알루미늄, 브롬화디부틸알루미늄, 이염화이소부틸알루미늄, 이브롬화이소부틸알루미늄, 염화다이소부틸알루미늄, 브롬화다이소부틸알루미늄, 이염화헥실알루미늄, 이브롬화헥실알루미늄, 염화디헥실알루미늄, 브롬화디헥실알루미늄, 이염화옥틸알루미늄, 이브롬화옥틸알루미늄, 염화디옥틸알루미늄, 브롬화디옥틸알루미늄 등을 들 수 있으며, 이 들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [159] 한편, 상기 조촉매는 마그네슘 담지 촉매의 중합 활성에 영향을 미치기 때문에 조촉매 함량의 제어를 통해 촉매의 중합 활성을 더욱 증가시킬 수 있다. 일례로, 상기 화학식 2으로 표시되는 유기금속 화합물의 경우, 상기 촉매내 티탄 1몰에 대해 알루미늄이 3몰 이상, 또는 10몰 이상, 또는 25몰 이상이고, 200몰 이하, 또는 100몰 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [160] 상기 조촉매는 상기 지글러 나타 촉매와 혼합 후 폴리에틸렌 중합 반응에 첨가되거나, 또는 지글러 나타 촉매의 투입 전 또는 후 별도로 첨가될 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법이 상기 단계 1에서의 제1폴리에틸렌 제조시, 상기 조촉매를 투입하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [161] 한편, 상기 제1단계에서의 중합 반응은 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합 반응으로, 구현하고자 하는 제1폴리에틸렌의 물성 및 최종 폴리에틸렌 수지 조성물의 물성을 고려하여 단량체의 투입량을 결정할 수 있다. 일례로, 본 발명에서는 상기 제1반응기에 투입되는 알파 올레핀의 제1공단량체의 함량이, 제1반응기에 투입되는 에틸렌 총 중량 기준 0.01 내지 5 중량%일 수 있다. 상기한 함량 범위로 투입시 전술한 폴리에틸렌 수지 조성물의 조합 물성을 용이하게 구현할 수 있고, 결과 저분자 및 저결정 함량 비율 증가로 TD 방향 연신비 증대를 구현할 수 있다.
- [162] 또, 상기 제1단계에서의 중합 반응은 수소 기체의 투입 조건에서 수행된다.
- [163] 상기 수소 기체의 투입량은 제조되는 공중합체의 물성에 영향을 미치기 때문에 구현하고자 하는 물성에 따라 투입량을 적절히 결정한다. 일례로, 본 발명에서는 제1 및 제2 반응기에 투입되는 에틸렌 및 알파 올레핀 공단량체를 포함하는 단량

체의 총 중량 기준, 수소 기체의 총 투입량이 0.001 내지 0.5 중량%일 수 있다. 상기한 범위로 수소 기체가 투입될 때 전술한 폴리에틸렌 수지 조성물의 조합 물성을 용이하게 구현할 수 있다. 보다 구체적으로는 0.001 중량% 이상, 또는 0.01 중량% 이상, 또는 0.05 중량% 이상, 또는 0.07 중량% 이상이고, 0.5 중량% 이하, 또는 0.3 중량% 이하, 또는 0.1 중량% 이하의 양으로 투입될 수 있다.

- [164] 또 상기 제1단계에서의 중합 반응시 온도 및 압력 조건은 앞서 정의한 바와 같다.
- [165] 상기와 같은 제조 조건에서의 중합반응에 의해 제1폴리에틸렌이 제조된다.
- [166] 다음으로, 제2단계는 제1반응기와 연결된 제2반응기에서 진행된다.
- [167] 구체적으로, 상기 제1단계에서 제조한 제1폴리에틸렌을 제1반응기와 연결된 제2반응기로 이동시킨 후, 에틸렌과 C4 내지 C10 알파 올레핀의 제2공단량체를 투입하고 제2슬러리 중합 반응을 수행한다.
- [168] 제2반응기에서는, 상기 제1반응기에서 이동해 온 제1폴리에틸렌과, 제2반응기 내로 투입된 에틸렌 또는 C4 내지 C10 알파 올레핀 제2공단량체와의 추가 중합 반응이 일어난다.
- [169] 상기 제2슬러리 중합 반응은 촉매 존재 하에서 수행될 수도 있다.
- [170] 이 경우 사용가능한 촉매는 지글러-나타 촉매이며, 제1단계에서 설명한 바와 같다. 이에 따라 제1 및 제2슬러리 중합 반응에서 사용되는 지글러-나타 촉매는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. 상기 제1 및 제2슬러리 중합 반응시 동일한 지글러-나타 촉매가 사용될 경우, 제조되는 폴리에틸렌 수지 조성물에서의 물성 제어 및 이에 따른 상기 물성 조건 구현이 보다 용이할 수 있다.
- [171] 또, 상기 제2슬러리 중합 반응은, 수소 첨가 또는 무첨가의 조건에서 수행될 수 있다. 일례로, 수소 기체가 첨가될 경우, 제2반응기에 투입되는 에틸렌 및 알파 올레핀의 제2공단량체를 포함하는 단량체의 합계 중량 기준, 수소 기체가 0.001 내지 0.05 중량%의 양으로 투입될 수 있다.
- [172] 또 상기 제2단계에서의 중합 반응시 온도 및 압력 조건은 앞서 정의한 바와 같다.
- [173] 한편, 본 발명에 따른 제조방법은 상기 제2단계에서의 중합 반응 완료 후, 수득한 중합 생성물을 용융 및 압출하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [174] 상기한 용융 및 압출 공정을 통해 펠렛상의 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [175] 상기 제2단계에서의 중합 반응 후 중합 생성물은 분말형(powder)으로 수득되기 때문에, 사용가능한 산화방지제 종류가 제한되고, 또 분말 별로 산화방지제의 함량 편차가 크기 때문에 이를 이용하여 제조한 물품에서의 물성 편차가 크다. 이에 대해 용융 및 압출 공정을 수행할 경우, 산화방지제를 비롯한 구성성분들이 균일 혼합되고, 결과로서 제조되는 물품이 균일한 물성을 가질 수 있다.
- [176] 한편, 본 발명에 있어서 펠렛(pellet) 또는 펠렛형(pellet-type)이란, 원료물질의 압출에 의해 형성되는 작은 입자 또는 조각으로, 원형, 평판형, 인편형, 다각형,

막대 형태 등 당해 기술분야에서 펠렛으로 분류되는 형태를 모두 포함한다. 또, 상기 펠렛의 크기는 용도 및 형태에 따라 적절히 결정되는 것으로 특별히 한정되지 않으나, 통상 1mm 수준의 작은 평균 직경을 갖는 분말과 구분할 수 있도록, 본 발명에 있어서의 펠렛은 평균 직경이 2mm 이상인 것으로 정의한다. 이때 "직경"은 펠렛상 외주면의 임의의 직선 거리 중 최장 거리이며, 영상 현미경 등을 이용하여 측정할 수 있다.

- [177] 상기 용융 압출 공정은 통상의 압출기를 이용하여 수행할 수 있으며, 펠렛상의 형태적 조건을 만족하는 한, 그 구체적인 방법 및 조건은 특별히 한정되지 않는다.
- [178] 또, 상기 용융 압출 시, 산화방지제, 중화제, 슬립제, 안티-블로킹제, UV 안정제, 대전방지제 등의 첨가제가 1종 이상 더 투입될 수 있다. 이에 따라 제조되는 폴리에틸렌 수지 조성물은 산화방지제, 중화제, 슬립제, 안티-블로킹제, UV 안정제, 대전방지제 등의 첨가제를 1종 이상 더 포함할 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 상기 첨가제들은 폴리에틸렌 수지 조성물의 물성에는 영향을 미치지 않으며, 수지 조성물을 이용한 물품의 제조시 공정성 및 제조되는 물품의 품질을 개선시킬 수 있다.
- [179] 일례로, 상기 산화방지제로는 페놀계 산화방지제; 인계 산화방지제; 아민계 산화방지제 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 산화방지제의 구체적인 예로는, 펜타에리스리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 또는 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 등과 같은 페놀계 산화방지제; 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트(tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트, 및 비스(2,4-디큐밀페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트 등과 같은 인계 산화방지제; 또는 페닐나프틸아민, 4,4'-(α,α -디메틸벤질)디페닐아민, 및 N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민 등과 같은 아민계 산화방지제 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상업적으로 입수 가능한 Irganox™ 1010(BASF사제), Irganox™ 3114(BASF사제), Irganox™ 1076 (BASF사제), Irgafos™ 168(BASF사제), Irgafos™ 626(BASF사제) 또는 Cyanox™ 1790 (CYTEC사제) 등을 사용할 수도 있다. 이 중에서도, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 페놀계 1차 산화방지제와 인계 2차 산화방지제의 혼합물을 포함할 수 있다. 이때 상기 페놀계 1차 산화방지제는 2차 중합 결과로 수득한 중합 생성물 총 중량 기준, 50 ppm 이상, 또는 200ppm 이상, 또는 250ppm 이상이고, 500 ppm 이하, 또는 300 ppm 이하의 함량으로 투입되고, 상기 인계 2차 산화방지제는 2차 중합 결과로 수득한 중합 생성물 총 중량 기준, 100 ppm 이상, 또는 300ppm 이상, 또는 500ppm 이상이고, 1000 ppm 이하, 또는 700 ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 수지 조성물 총 중량 기준, 상기 페놀계 1차 산화방지제를 50 ppm 이상, 또는 200ppm 이상, 또는 250ppm 이상이고, 500 ppm 이하, 또는 300

ppm 이하의 함량으로 포함하고, 상기 인계 2차 산화방지제를 100 ppm 이상, 또는 300ppm 이상, 또는 500ppm 이상이고, 1000 ppm 이하, 또는 700 ppm 이하의 함량으로 포함할 수 있다.

- [180] 또, 상기 중화제로는 칼슘 스테아레이트(Ca-St), 칼슘 팔미테이트, 징크 스테아레이트, 징크 팔미테이트, 또는 하이드로탈사이트(Hydrotalcite; Magnesium aluminum hydroxy carbonate) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상업적으로 입수 가능한 DHT-4A(KYOWA 사제) 등이 사용될 수도 있다. 상기 중화제는 2차 중합 결과로 수득한 중합 생성물 총 중량 기준, 100ppm 이상, 또는 300ppm 이상, 또는 500ppm 이상이고, 1000 ppm 이하, 또는 700 ppm 이하의 함량으로 투입될 수 있다. 이에 따라 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 수지 조성물 총 중량 기준, 상기 중화제를 100ppm 이상, 또는 300ppm 이상, 또는 500ppm 이상이고, 1000 ppm 이하, 또는 700 ppm 이하의 함량으로 포함할 수 있다.
- [181] 또, 상기 용융 및 압출 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 일례로, Twin screw extruder 등의 압출기를 이용하여, 압출온도 180 내지 220°C, 또는 180 내지 210°C에서 수행될 수 있다.
- [182] 상기한 제조방법으로 전술한 물성 조건을 만족하는 폴리에틸렌 수지 조성물이 제조된다. 제조된 폴리에틸렌 수지 조성물은 우수한 연신성과 물성을 나타내고, 이축 연신 필름의 제조시 TD 방향 연신 동안의 과단, 수축 등의 불량 발생의 우려가 없고, 또 제조된 이축 연신 필름은 우수한 연신비 특성 및 인장 강도 특성을 나타낼 수 있다.
- [183]
- [184] 이에 따라 본 발명에 따르면 상기한 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함하는 필름 제조용 조성물, 및 상기 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 제조한 연신 필름을 제공한다.
- [185] 상기 필름 제조용 조성물은 상기한 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함하는 것을 제외하고는 통상의 필름 제조용 조성물과 동일한 방법으로 제조될 수 있다.
- [186] 또, 상기 필름 제조용 조성물은 상기한 폴리에틸렌 수지 조성물 외에, 상기 폴리에틸렌 수지 조성물과는 상이한 조성 또는 물성을 갖는 기타 폴리에틸렌 수지 조성물을 더 포함할 수 있다. 이 경우 상기 기타 폴리에틸렌 수지 조성물은 상기 폴리에틸렌 수지 조성물과 혼합된 상태로 포함될 수 있으며, 그 함량은 용도 및 구현하고자 하는 물성에 따라 적절히 결정될 수 있다. 일례로, 상기 기타 폴리에틸렌 수지 조성물은 필름 제조용 조성물 총 중량 기준 0중량% 초과이고, 40중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다.
- [187] 또, 상기 연신 필름은 구체적으로 이축 연신 필름일 수 있다.
- [188] 상기 연신 필름은 상기한 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함하는 것을 제외하고는 통상의 연신 필름 또는 이축 연신 필름의 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

- [189] 상기 연신 필름은 상기한 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함함에 따라 우수한 연신성 및 강도 특성을 나타낸다. 구체적으로, 본 발명에 따른 연신 필름은 MD (machine direction) 방향 연신비가 4 내지 7이고, TD(transverse direction) 방향 연신비가 4 내지 9일 수 있다.
- [190] 또, 상기 연신 필름은, 5X8(MDXTD)의 연신비로 연신되고, 두께가 20 μ m일 때, 하기 (b1) 내지 (b3)의 조건을 만족한다:
- [191] (b1)ISO 13468 기준에 따라 측정된 헤이즈: 20% 이하
- [192] (b2) ASTM D882 기준에 따라 측정된 MD방향 인장 탄성계수 1000 내지 1500MPa, 및 TD 인장 탄성계수 2000 내지 2500MPa,
- [193] (b3) ASTM D1204 기준에 따라 측정된, 120°C에서의 MD 방향 수축률: 3 내지 5 및 TD 방향 수축율: 7 내지 10.
- [194] 구체적으로, 상기 연신 필름은, 5X8의 연신비로 연신되고, 두께가 20 μ m 일 때, ISO 13468 기준에 따라 측정된 헤이즈가 20% 이하, 보다 구체적으로는 15% 이하, 또는 12 이하% 또는 10% 이하이다. 헤이즈 값은 낮을수록 우수하기 때문에 하한 값은 한정되지 않지만, 일례로, 1% 이상, 또는 3% 이상일 수 있다.
- [195] 또, 상기 연신 필름은 5X8의 연신비로 연신되고, 두께가 20 μ m 일 때, ASTM D882 기준에 따라 측정된 MD방향 인장 탄성계수가 1000 내지 1500MPa, 보다 구체적으로는 1000MPa 이상, 또는 1100MPa 이상이고, 1500MPa 이하, 또는 1400MPa이고, TD 인장 탄성계수가 2000 내지 2500MPa, 보다 구체적으로는 2000MPa 이상, 또는 2100MPa 이상이고, 2500MPa 이하, 또는 2400MPa일 수 있다.
- [196] 또, 상기 연신 필름은 5X8의 연신비로 연신되고, 두께가 20 μ m 일 때, ASTM D1204 기준에 따라 측정된, 120°C에서의 MD 방향 수축률이 3 내지 5이고, TD방향 수축율이 7 내지 10이다.
- [197]
- [198] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [199] <축매 제조>
- [200] 제조예 1
- [201] 질소로 건조된 2 리터 뷰키(Buchi) 반응기에 34g의 무수 염화마그네슘(99 중량% 이상, 수분함량 1% 미만)을 첨가하고, 또 수분 함량이 0.5ppm 미만인 정제 헥산 600 ml를 상기 반응기에 첨가하였다. 결과의 반응물에 대해 교반하면서 175 ml의 무수 2-에틸-1-헥산올을 첨가하고, 130°C의 온도에서 약 2시간 동안 교반시켜 마그네슘 담지체의 균일 용액을 제조하였다.
- [202] 상기 균일 용액을 35°C의 온도에서 200 rpm의 속도로 교반시키면서, TiCl₄ 200 ml를 1 시간에 걸쳐 천천히 첨가하고 1시간 더 교반하였다. 이 과정에서 고형 물질이 생성된다. 상기 고형 물질을 침전시킨 후, 액상 부분을 제거하고, 분리된 고

형 물질을, 세척액의 티탄 농도가 0.5 mmol 이하로 될 때까지 헥산으로 여러 차례 세척하였다. 세척된 고품 물질에 대해, 총 부피가 1 리터가 되도록 정제 헥산을 첨가하였다. 결과로 수득된 헥산 슬러리 중의 티탄 농도는 30mM이었다. 상기 헥산 슬러리에 대해, 40°C의 온도에서 시클로헥실클로라이드 7 ml를 가하고 1시간 교반하여, 마그네슘에 담지된 지글러 나타 촉매를 수득하였다.

[203] 제조된 촉매는 주촉매로서 $TiCl_4$ 를 포함하고, 또 상기 주촉매 1몰 기준 시클로헥실클로라이드를 0.13 몰비로 포함하였다. 또 상기 촉매 내 Mg:Ti 몰비는 4:1 이고, 촉매 입자의 평균 크기는 8 μm 였다.

[204]

[205] **제조예 2**

[206] 무수 염화마그네슘을 마그네슘 에틸레이트로 변경한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 마그네슘에 담지된 지글러-나타 촉매를 제조하였다.

[207] 제조된 촉매는 주촉매로서 $TiCl_4$ 를 포함하고, 또 상기 주촉매 1몰 기준 시클로헥실클로라이드를 0.13 몰비로 포함하였다. 상기 촉매 내 Mg/Ti 몰비는 5:1 이고, 촉매 입자의 평균 크기는 10 μm 였다.

[208]

[209] **제조예 3**

[210] 무수 2-에틸-1-헥산올을 에탄올로 변경한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 마그네슘에 담지된 지글러-나타 촉매를 제조하였다.

[211] 제조된 촉매는 주촉매로서 $TiCl_4$ 를 포함하고, 또 상기 주촉매 1몰 기준 시클로헥실클로라이드를 0.13 몰비로 포함하였다. 상기 촉매의 Mg/Ti 몰비는 4.5:1 이고 촉매 입자의 평균 크기는 13 μm 였다.

[212]

[213] <폴리에틸렌 수지 조성물의 제조>

[214] **실시예 1**

[215] 두 개의 100L 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 사용하는 바이모달 슬러리 공정으로, 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에 중합 반응시켜 폴리에틸렌을 제조하는 방법으로 고밀도 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[216] 구체적으로, 제1반응기에서, 이하 표 1에 기재된 조건의 에틸렌, 상기 제조예 1에서 제조한 지글러-나타 촉매, 조촉매로서 TEAL수용액 (30mmol/hr), 수소 및 제1공단량체의 존재 하에 1차 중합 반응을 수행하여 제1폴리에틸렌을 제조하였다.

[217] 연속하여 제2반응기에서 이하 표 1에 기재된 조건으로 2차 중합 반응을 수행하였다. 이때, 상기 제1반응기에서 중합된 제1폴리에틸렌을 직렬로 연결된 제2반응기에 투입하여 2차 중합하였다.

[218] 상기 2차 중합 결과로 수득한 중합 생성물 총 중량 기준, 1차 산화방지제로 BASF사의 Irganox 1010을 250 ppm, 2차 산화방지제로 BASF사의 Irganox 168를

500 ppm, 그리고 중화제로 칼슘 스테아레이트(Ca-St)를 500 ppm 투입하여 혼합한 후, 이축압출기(Twin screw extruder; TEK 30 MHS, SMPLATECH CO.사제, 직경 32 파이, L/D=40)를 이용하여 190°C 압출 온도에서 압출하여, 펠렛상의 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[219]

[220] **실시예 2 내지 6**

[221] 하기 표 1에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[222]

[223] **실시예 7**

[224] 상기 제조예 2에 따라 제조한 지글러-나타 촉매를 사용한 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[225]

[226] **실시예 8**

[227] 상기 제조예 3에 따라 제조한 지글러-나타 촉매를 사용한 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[228]

[229] **비교예 1 내지 3**

[230] 하기 표 2에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[231]

[232] **비교예 4**

[233] 하나의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 사용하여 하기 표 2에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[234]

[235] **비교예 5**

[236] 제1슬러리 중합 반응시 공단량체를 투입하지 않고, 또 하기 표 2에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[237]

[238] **비교예 6**

[239] 두개의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR) 대신에 두개의 용액 중합 반응기를 사용하고, 하기 표 2에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조하였다.

[240]

[241] [표1]

		실시예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
제1 반응 기	Ethylene [kg/hr]	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	촉매 종류	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1	제조예2	제조예3
	촉매 투입량 [ml/hr]	50	50	50	50	50	50	50	50
	제1공단량체 종류	1- butene	1- butene	1- butene	1- hexene	1- octene	1- octene	1- butene	1- butene
	제1공단량체 투입량 [ml/min]	5.5	6.5	5.0	8.5	11.0	11.0	5.5	5.5
	Hydrogen [g/hr]	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	Temperature (T1) [°C]	80	80	80	80	80	80	80	80
	Pressure(P1) [kgf/cm ²]	6.7	6.3	7.1	6.8	7.5	6.5	7.1	6.8
제2 반응 기	Ethylene [kg/hr]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	촉매 투입량 [ml/hr]	0	0	0	0	0	0	0	0
	제2공단량체 종류	-	-	1- octene	-	-	1- butene	-	-
	제2공단량체 투입량 [ml/min]	0	0	1.5	0	0	1.0	0	0
	Hydrogen [g/hr]	0	0	0	0	0	0	0	0
	Temperature (T2) [°C]	75	75	75	75	75	75	75	75
	Pressure(P2) [kgf/cm ²]	3.1	2.6	2.2	2.5	3.1	2.9	3.0	2.9
에틸렌:공단량체의 중량비	1:0.020	1:0.024	1:0.025	1:0.034	1:0.047	1:0.051	1:0.020	1:0.020	
수소 투입량 [중량%]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	

[242]

[243] [표2]

		비교예					
		1	2	3	4	5	6
제1 반응기	Ethylene [kg/hr]	5.5	5.5	5.5	10	5.5	5.5
	촉매 종류	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1	제조예1
	촉매 투입량 [ml/hr]	50	50	50	70	50	50
	제1공단량체 종류	-	1-butene	-	1-butene	-	1-butene
	제1공단량체 투입량 [ml/min]	0	3.0	0	4.5	0	5.5
	Hydrogen [g/hr]	8.5	8.0	8.5	8.0	8.0	7.0
	Temperature(T1) [°C]	80	80	80	80	80	150
	Pressure(P1) [kgf/cm ²]	7.7	7.4	7.1	5.7	6.5	15
제2 반응기	Ethylene [kg/hr]	4.5	4.5	4.5	-	4.5	4.5
	촉매 투입량 [ml/hr]	0	0	0	0	0	0
	제2공단량체 종류	1-butene	1-butene	1-hexene	-	-	-
	제2공단량체 투입량 [ml/min]	3.5	3.5	5.0	-	0	0
	Hydrogen [g/hr]	0	0	0	0	0	0
	Temperature(T2) [°C]	75	75	75	-	75	200
	Pressure(P2) [kgf/cm ²]	4.5	4.3	3.0	-	2.8	10
에틸렌:공단량체의 중량비		1:0.013	1:0.024	1:0.020	1:0.017	1:0	1:0.020
수소 투입량 [중량%]		0.085	0.08	0.085	0.08	0.08	0.07

[244]

[245] 상기 표 1에서 MI_{2,16} [g/10min]은 제1반응기에서의 중합 반응을 통해 생성된 제1 폴리에틸렌에 대해 ASTM D1238 (조건 E, 190 °C, 2.16kg 하중) 규격에 따라 측정된 용융지수 값이다.

[246] 또, 상기 에틸렌:공단량체의 중량비는 제1 및 제2반응기에 투입되는 에틸렌 총 중량과, 제1 및 제2공단량체를 포함하는 공단량체 총 중량의 비이다.

[247] 상기 수소 투입량(중량%)은, 제1 및 제2반응기에 투입되는 에틸렌 총 중량 기준 수소의 투입량을 백분율로 나타낸 것이다.

[248]

[249] **실험예 1**

[250] 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리에틸렌 수지 조성물에 대해 하기와 같이 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 3 및 4에 각각 나타내었다.

- [251] (1) 밀도(density): ASTM D792 규격에 따라 측정하였다
- [252]
- [253] (2) Melt Index (MI_{2.16}): ASTM D1238 (조건 E, 190 °C, 2.16kg 하중) 규격에 따라 측정하였다.
- [254]
- [255] (3) MFRR(MI₅/MI_{2.16}): MI₅ (ASTM D1238, 190 °C, 5 kg 하중)를 MI_{2.16} (ASTM D1238, 190 °C, 2.16kg 하중)으로 나눈 비율이다.
- [256]
- [257] (4) 분자량(Mw, Mn, Mz) 및 분자량 분포
- [258] 상기 실시예 및 비교예에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물에 대해 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography) 분석하여 중량평균 분자량(Mw, g/mol), 수평균 분자량(Mn, g/mol) 및 Z평균 분자량(Mz, g/mol)을 각각 측정하고, 또 상기에서 측정한 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포 (Mw/Mn, MWD)를 구하였다.
- [259] 구체적으로, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Waters사 PL-GPC220 기기를 이용하고, Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 사용하였다. 이때, 측정 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 폴리에틸렌 수지 조성물 시료는 GPC 분석 기기 PL-GP220을 이용하여 BHT 0.025% 포함된 1,2,4-트리클로로벤젠에서 160°C 및 4시간 동안 녹여 전처리하고, 20mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200μL의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준품을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 측정하였다. 폴리스티렌 표준품의 중량평균 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.
- [260] 또 상기 GPC 분석을 통해, 중량평균분자량(Mw)(g/mol)의 로그값(log Mw)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 분자량 분포(dwt/dlogMw)를 y축으로 하는 분자량 분포 그래프를 그리고, 분자량 분포 곡선의 형태를 확인하였다.
- [261]
- [262] 4) SCB (Short Chain Branch; 탄소수 2 내지 7개의 곁가지) 함량(개/1000C) 및 NCD index
- [263] 폴리에틸렌 수지 조성물 시료를 PL-SP260을 이용하여 BHT 0.025%가 포함된 1,2,4-Trichlorobenzene에서 160°C에서 4시간 동안 녹여 전처리한 후, 20mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200μL의 양으로 공급하였다. 상기 GPC 장치(PL-GPC220, Waters사제)와 연결된 FT-IR을 이용하여 하기 조건에서 측정하였다.
- [264] <FT-IR 측정 기기 및 측정 조건>
- [265] 측정 기기: PerkinElmer Spectrum 100
- [266] 측정 온도: 160°C

- [267] 파수(wavenumber): 2700 cm^{-1} 내지 3000 cm^{-1}
- [268] 스캔 횟수(number of scanning): 8회
- [269] 해상도(resolution): 8 cm^{-1}
- [270] 검출기(detector): DTGS
- [271] 상기 FT-IR 분석을 통해, 중량평균 분자량(M_w)(g/mol)의 로그값(log M_w)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 탄소 1000개당 SCB 개수를 y축으로 하는 SCB 분포 그래프를 도출하였다.
- [272] 또, 상기 분석을 통해 log M_w =5.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수, 및 log M_w =4.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수를 각각 구하고, 이를 이용하여 하기 수학적 식 1에 따라 NCD index를 구하였다.
- [273] [수학적 식 1]
- [274]
$$\text{NCD index} = -(\text{log}M_w=5.5\text{에서의 탄소}1000\text{ 개당 SCB 개수} - \text{log}M_w=4.5\text{에서의 탄소}1000\text{ 개당 SCB 개수})$$
- [275] 이는 GPC 및 FT-IR 그래프 상에서 x축(log M_w) 구간 4.5와 5.5 사이의 y값(SCB 개수)을 연결한 직선의 기울기에 -1을 곱한 값을 나타낸다. 폴리에틸렌 수지 조성물이 NCD 구조를 가질 경우, 저분자량에서의 SCB 함량이 더 높기 때문에 기울기 값이 음수가 되므로, 상기 NCD index가 양의 값을 가질수록 NCD 구조가 강화됨을 나타내기 위해 -1을 곱해 양수로 표현하였다.
- [276]
- [277] (5) 고결정성 분획의 함량 비율
- [278] 실시예 및 비교예의 폴리에틸렌 수지 조성물에 대하여 아래와 같은 방법으로 온도 상승 용출 분별(TREF, Temperature Rising Elution Fractionation) 분석을 수행하고, 용리온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량 비율(고결정 fraction, $T \geq 100^\circ\text{C}$)을 구하였다.
- [279] 상기 폴리에틸렌 수지 조성물에 대한 TREF 분석은 PolymerChar의 TREF 장치를 사용하였으며, 트리클로로벤젠을 용매로 하여 -20 °C 내지 130 °C 범위에서 수행하였다. 이때 결정화 단계의 냉각 속도는 0.1°C/min로 하였으며, 이외 하기와 같은 조건에서 수행하였다.
- [280] 상세하게는, 30 mg의 폴리에틸렌 수지 조성물 샘플을 20 mL의 트리클로로벤젠 용매 하에서 150°C에서 60분간 용해시킨 후 140 °C에서 20 분간 안정화시켰다. 이것을 TREF 컬럼에 도입한 후, 0.1°C/min의 냉각 속도로 -20°C까지 냉각 후, 2분간 유지하였다. 그 후 -20°C에서 130°C까지 1°C/min의 승온 속도로 가열하면서 용매인 트리클로로벤젠을 0.5 mL/분의 유속으로 컬럼에 흘려, 용출되는 중합체의 농도를 측정하였다.
- [281] <TREF 분석 조건>
- [282] Dissolution Rate: 40 °C/min
- [283] Stabilization Rate: 40 °C/min

- [284] Crystallization Rate 1: 0.1 °C/min
- [285] Elution Rate: 1 °C/min
- [286] Cleaning rate: 30 °C/min
- [287] Dissolution temperature: 150 °C
- [288] Stabilization temperature: 140 °C
- [289] Crystallization temperature: 35 °C
- [290] Elution init temp.: 35 °C
- [291] Elution temperature: 140 °C
- [292] Post elution temperature: 150 °C
- [293] Cleaning temperature: 150 °C
- [294] Dissolution time: 60 min
- [295] Stabilization time: 20 min
- [296] Crystallization time: 10 min
- [297] Pre-injection time: 10 min
- [298] Soluble Fraction time: 10 min
- [299] post elution time: 10 min
- [300] Cleaning time: 10 min
- [301] Cleaning cycles: 1
- [302]
- [303] - 고결정성 분획의 함량 비율 ($T \geq 100^\circ\text{C}$) (중량%): 상기 TREF 분석을 통해 용리 온도(T_e)(°C)를 x축으로 하고, 용출량(dw/dt)을 y축으로 하는 TREF 분석 그래프를 도출하고, 상기 TREF 분석 그래프로부터 전체 용출 분획의 총 중량을 기준으로, 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량 비율을 계산하였다(중량%).
- [304]
- [305] [표3]

	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
MI _{2.16} [g/10min]	1.21	1.30	1.32	1.41	1.28	1.49	1.35	1.45
MFRR[5/2.16]	4.43	4.25	3.91	4.01	3.98	4.05	4.12	4.08
Density [g/cm ³]	0.954	0.950	0.947	0.950	0.949	0.946	0.952	0.951
GPC 분석시, 분자량 분포 곡선의 형태	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal
Mw [g/mol]	108,783	109,542	108,435	100,631	107,645	99,631	101,987	98,156
Mn [g/mol]	8,565	8,114	10,426	8,316	9,967	9,057	6,799	5,843
Mz [g/mol]	615,687	632,408	560,135	620,424	636,540	608,564	618,546	573,159
Polydispersity [Mw/Mn]	12.7	13.5	10.4	12.1	10.8	11.0	15.0	16.8
SCB content [/1000 C]	3.5	4.4	7.9	3.7	3.3	6.4	3.8	4.2
NCD index	2.42	1.82	3.90	2.13	1.86	2.75	2.13	2.56
logMw=5.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수	1.47	3.04	5.35	2.32	1.89	4.59	2.43	2.30
logMw=4.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수	3.88	4.78	9.25	4.19	3.75	7.34	4.56	4.86
고결정성 분획 함량 (중량%)	49.5	45.7	41.7	43.3	42.2	38.2	44.8	43.5

[306]

[307] [표4]

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
MI _{2.16} [g/10min]	0.91	1.36	1.11	1.06	0.90	1.28
MFRR[5/2.16]	3.89	3.93	4.30	3.23	4.16	3.78
Density [g/cm ³]	0.953	0.946	0.952	0.948	0.957	0.950
GPC 분석시, 분자량 분포 곡선의 형태	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Unimodal	Bimodal	Bimodal
Mw [g/mol]	131,893	103,158	6,005	110,567	9,474	8,940
Mn [g/mol]	9,354	7,475	123,592	16,502	106,734	118,820
Mz [g/mol]	874,298	628,465	789,756	505,296	615,678	486,123
Polydispersity [Mw/Mn]	14.1	13.8	20.6	6.7	11.3	9.1
SCB content [/1000 C]	4.0	4.7	5.8	3.5	3.0	3.8
NCD index	-0.57	-0.13	-1.89	0.23	-0.12	1.01
logMw=5.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수	4.91	4.97	7.83	3.48	3.06	3.60
logMw=4.5에서의 탄소1000 개당 SCB 개수	4.34	4.84	5.94	3.71	2.94	4.61
고결정성 분획 함량 (중량%)	47.5	42.1	45.7	32.7	62.5	34.2

[308]

[309] 실험결과 실시예 1 내지 8의 폴리에틸렌 수지 조성물은 바이모달형 분자량 분포와 함께 NCD index가 0 이상으로, 저분자량 영역에서 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 높은 NCD 구조를 갖는 것으로 확인되었다.

[310] 한편, 비교예 1 내지 3, 및 5의 경우 바이모달형 분자량 분포를 나타내었으나, NCD index가 0 미만의 음의 값을 나타내었다. 이로부터 저분자량 영역에서는 공단량체로부터 유래된 SCB의 함량이 낮고, 고분자량 영역에서는 SCB 함량이 높은 BOCD(Broad Orthogonal Co-monomer Distribution) 구조 또는 SCB 분포가 균일한 flat 구조를 갖는 것으로 확인되었다.

[311] 또 비교예 4의 폴리에틸렌 수지 조성물은 유니모달형 분자량 분포를 나타내었고, flat한 공단량체 분포를 나타내었다.

[312] 또 비교예 6의 폴리에틸렌 수지 조성물은 용액 중합 공정을 통해 제조됨에 따라, 낮은 Mz를 나타내었고, 고결정성 분획 함량 또한 낮았다.

[313]

[314] **실험예 2**

[315] 상기 실시예 3, 6 및 비교예 1에서 제조한 폴리에틸렌 수지 조성물에 대해 동적기계 분석 (DMA, Dynamic mechanical analysis)을 통해 시편의 온도에 따른 손실탄성율(loss modulus) 변화를 측정하였다.

- [316] 구체적으로, 실시예 3, 6 및 비교예 1의 폴리에틸렌 수지 조성물 샘플을 190°C에서 압력을 가해 두께 0.5mm, 폭 6mm, 길이 30mm의 직사각형 시편을 제조하였다.
- [317] 제조한 시편을 TA Instruments의 Q850 DMA의 film tension clamp (gap: 10 mm)에 장착하고, -50°C부터 3°C/min 속도로 140°C까지 승온하며 변형 진폭 5%의 진단 변형으로 1 Hz 주파수로 정현파 진동 입력을 가한 후 plate에 나타나는 출력 응답특성으로부터 손실 탄성률(MPa)을 측정하였다. 그 결과로부터 온도에 따른 손실 탄성률 변화 그래프를 구하고, 도 1에 나타내었다.
- [318] 도 1의 온도에 따른 손실 탄성률 그래프에 나타난 바와 같이, -40°C 내지 10°C에서 피크가 발현되는데, 이는 라멜라 결정 사이의 고분자 사슬의 움직임에 의한 것이다(β -relaxation).
- [319] 일반적으로 유사한 밀도에서 저분자량 영역에 공단량체 유래 구조의 함량이 높을수록 라멜라 결정 사이의 사슬 유동성이 증가한다. 실시예 3 및 6의 폴리에틸렌 수지 조성물은 비교예 1과 비교하여, 해당 영역에서 β -relaxation 피크가 관찰되었다. 이 같은 결과로부터 NCD 구조를 가진 실시예 3 및 6의 폴리에틸렌 수지 조성물이 필름 제조시 이축 연신에 보다 유리함을 예상할 수 있다.

[320]

[321] **실험예 3**

[322] 상기 실시예 1 내지 8, 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 이축 연신 필름을 제조하고, 연신성을 평가하였다.

[323] (1) 이축 연신 필름 제조

[324] - Bruckner사 lab extruder line 활용 (L/D ratio: 42, Screw diameter: 25 mm, Melt/T-Die 온도: 250 °C) 0.72 mm 두께로 폴리에틸렌 수지 조성물의 캐스트 시트(cast sheet) 제조

[325] - KARO 5.0 장비 활용, 가로 X 세로가 90 mm X 90 mm 크기의 폴리에틸렌 수지 조성물 시트(sheet)로 이축연신 수행

[326] - 각각 120 °C 조건에서 100초 간 preheating 후 순차 연신 (MD→TD) 수행

[327] - 연신 시 속도는 300 %/s의 속도로 진행함

[328] - 최종 필름 두께(연신비 5X8 배 기준): 20 μ m

[329]

[330] (2) 연신성 평가

[331] 상기 (1)에서 제조한 casting film에 대해 하기 표 5에서와 같이 MD/TD 방향 연신비를 다양하게 변화시키며 이축 연신하고, 연신성을 하기 기준에 따라 평가하였다.

[332] <평가 기준>

[333] O: 연신 가능하며, 불량 없이 외관 특성이 우수함

[334] Δ : 연신은 가능하지만, 필름 두께 편차가 발생하여 외관 특성이 나쁨

[335] X: 파단 발생으로 연신 불가능

[336]

[337] [표5]

MD/TD 방향 연신 비	실시예								비교예					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
4 X 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	0
4 X 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	0
5 X 7	0	0	0	0	0	0	0	0	X	0	0	X	X	0
5 X 8	0	0	0	0	0	0	0	0	X	△	△	X	X	0
6 X 8	△	0	0	0	0	0	0	0	X	X	X	X	X	△
6 X 9	X	0	0	0	0	0	△	△	X	X	X	X	X	X

[338]

[339] (3) 필름 특성 평가 (인장탄성계수, 헤이즈 및 수축률 평가)

[340] 상기 실시예 1 내지 6, 및 비교예 6의 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 상기 (1)에서와 동일한 방법으로 5X8 연신비 및 20 μm 두께의 이축 연신 필름을 제조한 후, ASTM D882 기준에 따라 필름의 인장탄성계수(1% Elastic modulus)를 측정하였다.

[341] 또한, ISO 13468 기준에 따라 필름의 헤이즈를 측정하고, ASTM D1204 기준에 따라 수축률 평가를 진행하였다.

[342]

[343] [표6]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예6
MD 인장 탄성 계수 (MPa)	1392	1203	1197	1218	1287	1296	1098
TD 인장 탄성 계수 (MPa)	2318	2177	2231	2251	2130	2289	1806
Haze (%)	12	5	3	10	9	4	28
수축률 (MD/TD, 120℃)	3/7	4/9	5/10	4/9	4/8	5/10	4/11

[344]

[345] 실험결과, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6의 폴리에틸렌 수지 조성물은 비교예 6을 제외하고는, 비교예 1 내지 5의 수지 조성물과 비교하여 현저히 개선된 연신성을 나타내었으며, 실시예 1 내지 6의 폴리에틸렌 수지 조성물을 이용하여 제조한 연신 필름 역시 개선된 인장강도 특성과 함께, 우수한 수축 특성 및 투명성을 나타내었다.

[346] 한편 비교예 6의 수지 조성물은 연신 필름의 제조시 실시예 1과 동등 수준의 연신성을 나타내었으나, 고결정성 분획의 낮은 함량으로 인해, 이를 이용하여 제조한 연신 필름은 실시예의 연신 필름과 비교하여 인장강도, 헤이즈 및 수축 특성 면에서 모두 크게 저하된 결과를 나타내었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 (a1) 내지 (a6)의 조건을 만족하는 폴리에틸렌 수지 조성물:
 (a1) ASTM D792 규격에 따라 측정된 밀도: 0.940 내지 0.965 g/cm³
 (a2) 하기 수학적 식 1에 따라 계산되는 NCD index: 0 이상
 (a3) 겔 투과 크로마토그래피 분석 시, 중량평균 분자량(M)(g/mol)의 로그 값(log M)을 x축으로 하고, 상기 로그값에 대한 분자량 분포(dwt/dlog M)를 y축으로 하는 분자량 분포 곡선을 그렸을 때, 분자량 분포 곡선의 형태: 마이모달형
 (a4) 온도 상승 용출 분별 분석 시, 전체 용출 분획의 총 중량 기준, 용리 온도 100°C 이상에서 용출되는 고결정성 분획의 함량: 35중량% 이상
 (a5) Z평균 분자량(Mz): 500,000 내지 800,000 g/mol
 (a6) 탄소 1000개당 SCB 개수: 3 초과이고, 8 이하
 [수학적 식 1]

$$\text{NCD index} = -(\log M_w = 5.5 \text{에서의 탄소 } 1000 \text{ 개당 SCB 개수} - \log M_w = 4.5 \text{에서의 탄소 } 1000 \text{ 개당 SCB 개수})$$
 상기 수학적 식 1에서 M_w는 중량평균 분자량(g/mol)을 의미하고, SCB는 폴리에틸렌의 주 사슬에 결합된, 탄소수 2 내지 7의 짧은 분지 사슬을 의미한다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, 동적 기계 분석 시 온도에 따른 손실 탄성율(Loss modulus) 그래프에서, -40°C 내지 10°C에서 β-relaxation 피크가 발현되는, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, ASTM D1238 규격에 따라 190°C의 온도 및 2.16 kg의 하중 하에서 측정시 용융 지수 (MI_{2.16})가 0.5 내지 3.0 g/10 min 인, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은, ASTM D1238 규격에 따라 190°C의 온도 및 5 kg의 하중 하에서 측정된 용융지수(MI₅)를 190°C의 온도 및 2.16 kg의 하중 하에서 측정된 용융지수(MI_{2.16})로 나눈 비율인 MFRR(MI₅/MI_{2.16})이 3 내지 5인, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 중량평균 분자량(M_w) 80,000 내지 130,000 g/mol인, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 수평균 분자량(M_n)이 5,000 g/mol 이상이고, 11,000 g/mol 미만인, 폴리에틸렌 수지 조성물.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 다분산 지수 $[M_w/M_n]$ 가 8 내지 20인, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌 수지 조성물은 에틸렌/C4 내지 C10 알파-올레핀 공중합체를 포함하는, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 에틸렌/C4 내지 C10 알파-올레핀 공중합체는, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센 공중합체, 에틸렌/1-옥텐 공중합체, 또는 에틸렌/1-부텐/1-옥텐 공중합체인, 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1반응기에서 지글러 나타 촉매의 존재 하에 수소를 투입하며 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제1공단량체를 제1슬러리 중합 반응시켜 제1 폴리에틸렌을 제조하는 제1단계; 및
상기 제1반응기와 연결된 제2반응기로 상기 제1폴리에틸렌을 이동시킨 후, 에틸렌 단독, 또는 에틸렌과 C4 내지 C10 알파-올레핀의 제2공단량체를 투입하고 제2슬러리 중합 반응시키는 제2단계;를 포함하고,
상기 제1슬러리 중합 반응시 투입되는 제1공단량체의 투입량이, 제2슬러리 중합 반응시 투입되는 제2공단량체의 투입량 보다 높은,
제1항에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 제1슬러리 중합 반응시 투입되는 제1공단량체에 대한 제2슬러리 중합 공정시 투입되는 제2공단량체의 중량비가 0 이상이고, 1 미만인, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 제1슬러리 중합 반응시 중합 온도(T1) 및 압력(P1)이, 상기 제2슬러리 중합 반응시 중합 온도(T2) 및 압력(P2)보다 높은, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 제1슬러리 중합 반응시 중합 온도(T1)는 70 내지 90°C이고, 상기 제2슬러리 중합 반응시 중합 온도(T2)는 70 내지 90°C인, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 제1슬러리 중합 반응시 압력(P1)은 5 내지 10 kgf/cm²이고, 상기 제2슬러리 중합 반응시 압력(P2)은 1 내지 5 kgf/cm²인, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제10항에 있어서,

상기 제1 슬러리 중합 반응에서 사용되는 지글러 나타 촉매가 마그네슘 담지 티탄 촉매인, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 16]

제10항에 있어서,

상기 제1 슬러리 중합 반응에서 사용되는 지글러 나타 촉매가 할로젠화 탄화수소를 더 포함하는, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 17]

제16항에 있어서,

상기 할로젠화 탄화수소는 브로모포름, 테트라클로로에탄, 헥사클로로에탄, 펜타클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1-브로모-1-클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1,2-디클로로에탄, 브로모에탄, 헥사클로로프로판, 1,2,3-트리클로로프로판, 1,2-디클로로프로판, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 클로로부탄, 디클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, n-부틸클로라이드, tert-부틸클로라이드, 1-클로로-3-메틸부탄, 1-클로로펜탄, 1,5-디클로로펜탄, 브로모펜탄, 네오펜틸클로라이드, 1-클로로헵탄, 시클로프로필브로마이드, 시클로부틸클로라이드, 시클로헥실클로라이드, 시클로헥실브로마이드, 비닐리텐클로라이드, 1,2,3,3-테트라클로로프로펜, 1,2-디브로모-1-프로펜, 1,3-디클로로프로펜, 헥사클로로-1,3-부타디엔, 2-브로모-2-부텐, 프로파길클로라이드, 클로로벤젠, 테트라클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 디클로로벤젠, 4-클로로벤질클로라이드, 벤질클로라이드, 또는 1,1-디클로로-2-페닐시클로프로판인, 폴리에틸렌 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 18]

제1항에 따른 폴리에틸렌 수지 조성물을 포함하는, 연신 필름.

[청구항 19]

제18항에 있어서,

상기 연신 필름은 MD (machine direction) 방향 연신비가 4 내지 7이고, TD(transverse direction) 방향 연신비가 4 내지 9인, 연신 필름.

[청구항 20]

제18항에 있어서,

상기 연신 필름은, 5X8의 연신비로 연신되고, 두께가 20 μ m일 때, 하기

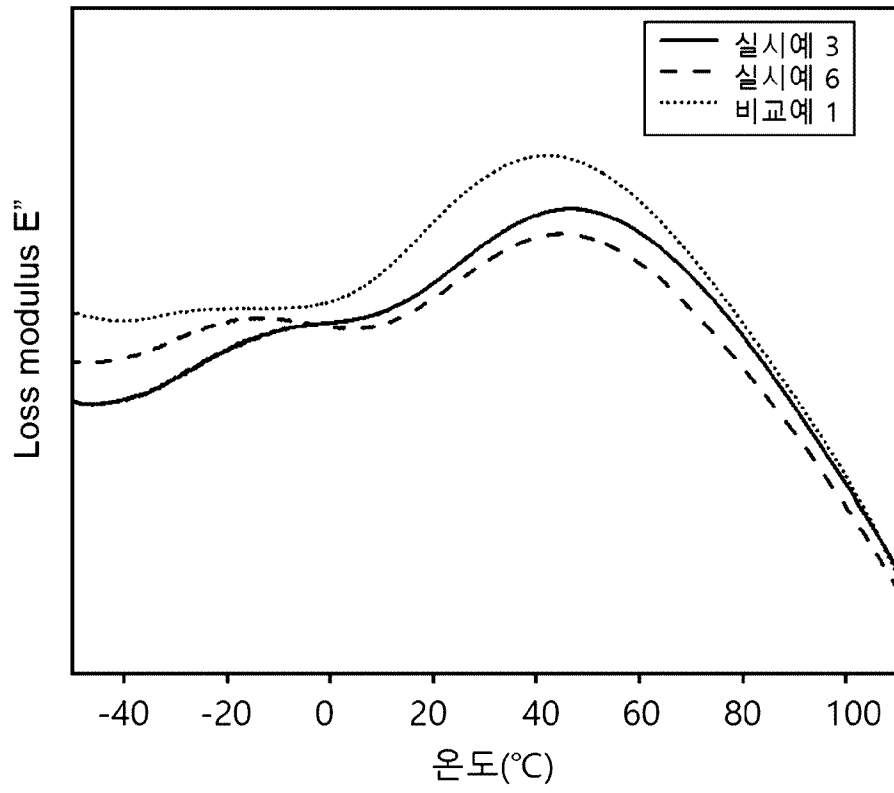
(b1) 내지 (b3)의 조건을 만족하는, 연신 필름:

(b1) ISO 13468 기준에 따라 측정된 헤이즈: 20% 이하

(b2) ASTM D882 기준에 따라 측정된 MD방향 인장 탄성계수 1000 내지 1500MPa, 및 TD 인장 탄성계수 2000 내지 2500MPa

(b3) ASTM D1204 기준에 따라 측정된, 120°C에서의 MD 방향 수축률: 3 내지 5 및 TD 방향 수축률: 7 내지 10.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/021366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 23/08(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 2/04(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) C08L 23/08(2006.01); B29C 43/00(2006.01); B29C 47/00(2006.01); B29C 65/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/636(2006.01); C08F 4/6592(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에틸렌(polyethylene), 짧은 사슬 가지(short chain branch), 정규 공단량체 분포 (normal comonomer distribution), 밀도(density), 슬러리(slurry)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022-165018 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 04 August 2022 (2022-08-04) See paragraphs [0003]-[0028].	1-20
A	WO 2022-120321 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 09 June 2022 (2022-06-09) See paragraphs [0006], [0007] and [0013]-[0018].	1-20
A	WO 2017-208106 A1 (NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.) 07 December 2017 (2017-12-07) See entire document.	1-20
A	WO 2008-147494 A1 (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 04 December 2008 (2008-12-04) See entire document.	1-20
A	JP 08-059910 A (UNION CARBIDE CHEM. & PLAST TECHNOL CORP.) 05 March 1996 (1996-03-05) See entire document.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 April 2024		Date of mailing of the international search report 01 April 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/021366

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022-165018	A1	04 August 2022	CA	3206151	A1	04 August 2022
				CN	116670225	A	29 August 2023
				EP	4284846	A1	06 December 2023

WO	2022-120321	A1	09 June 2022	CN	116547310	A	04 August 2023
				EP	4255942	A1	11 October 2023
				US	2023-0399426	A1	14 December 2023

WO	2017-208106	A1	07 December 2017	CA	2931488	A1	30 November 2017
				TW	201809036	A	16 March 2018
				US	2017-0342176	A1	30 November 2017

WO	2008-147494	A1	04 December 2008	US	2008-0300370	A1	04 December 2008
				US	8470939	B2	25 June 2013

JP	08-059910	A	05 March 1996	AT	195959	T	15 September 2000
				AT	260314	T	15 March 2004
				AT	E195959	T1	15 September 2000
				AT	E260314	T1	15 March 2004
				AU	2489895	A	18 January 1996
				AU	681033	B2	14 August 1997
				BR	9503246	A	23 April 1996
				CA	2153434	A1	09 January 1996
				CA	2153434	C	23 March 1999
				DE	69518591	T2	26 April 2001
				DE	69532614	T2	12 August 2004
				EP	0691367	A1	10 January 1996
				EP	0691367	B1	30 August 2000
				EP	0916693	A2	19 May 1999
				EP	0916693	A3	10 November 1999
				EP	0916693	B1	25 February 2004
				ES	2151580	T3	01 January 2001
				ES	2212393	T3	16 July 2004
				JP	3113549	B2	04 December 2000
US	5503914	A	02 April 1996				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 23/08(2006.01)i; C08F 210/16(2006.01)i; C08F 2/04(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 23/08(2006.01); B29C 43/00(2006.01); B29C 47/00(2006.01); B29C 65/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 210/16(2006.01); C08F 4/636(2006.01); C08F 4/6592(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에틸렌(polyethylene), 짧은 사슬 가지(short chain branch), 정규 공단량체 분포(normal comonomer distribution), 밀도(density), 슬러리(slurry)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2022-165018 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2022.08.04 단락 [0003]-[0028]	1-20
A	WO 2022-120321 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2022.06.09 단락 [0006], [0007], [0013]-[0018]	1-20
A	WO 2017-208106 A1 (NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.) 2017.12.07 전체 문헌	1-20
A	WO 2008-147494 A1 (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 2008.12.04 전체 문헌	1-20
A	JP 08-059910 A (UNION CARBIDE CHEM. & PLAST TECHNOL CORP.) 1996.03.05 전체 문헌	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년04월01일(01.04.2024)	2024년04월01일(01.04.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2022-165018 A1	2022/08/04	CA 3206151 A1	2022/08/04
		CN 116670225 A	2023/08/29
		EP 4284846 A1	2023/12/06
WO 2022-120321 A1	2022/06/09	CN 116547310 A	2023/08/04
		EP 4255942 A1	2023/10/11
		US 2023-0399426 A1	2023/12/14
WO 2017-208106 A1	2017/12/07	CA 2931488 A1	2017/11/30
		TW 201809036 A	2018/03/16
		US 2017-0342176 A1	2017/11/30
WO 2008-147494 A1	2008/12/04	US 2008-0300370 A1	2008/12/04
		US 8470939 B2	2013/06/25
JP 08-059910 A	1996/03/05	AT 195959 T	2000/09/15
		AT 260314 T	2004/03/15
		AT E195959 T1	2000/09/15
		AT E260314 T1	2004/03/15
		AU 2489895 A	1996/01/18
		AU 681033 B2	1997/08/14
		BR 9503246 A	1996/04/23
		CA 2153434 A1	1996/01/09
		CA 2153434 C	1999/03/23
		DE 69518591 T2	2001/04/26
		DE 69532614 T2	2004/08/12
		EP 0691367 A1	1996/01/10
		EP 0691367 B1	2000/08/30
		EP 0916693 A2	1999/05/19
		EP 0916693 A3	1999/11/10
		EP 0916693 B1	2004/02/25
ES 2151580 T3	2001/01/01		
ES 2212393 T3	2004/07/16		
JP 3113549 B2	2000/12/04		
US 5503914 A	1996/04/02		