



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월18일
 (11) 등록번호 10-1939777
 (24) 등록일자 2019년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/00 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 10/00 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0155682
 (22) 출원일자 2017년11월21일
 심사청구일자 2017년11월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020160030084 A*
 KR1020170099694 A
 KR1020150065750 A
 KR1020080108265 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한화케미칼 주식회사
 서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)
 (72) 발명자
이상진
 대전광역시 유성구 가정로 43, 삼성한울아파트
 102동 1403호 (신성동)
강원준
 대전광역시 유성구 노은동로 233, 열매마을2단지
 202동 1307호 (지족동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **올레핀계 중합체**

(57) 요약

올레핀계 중합체와 필름이 제공된다. 올레핀계 중합체는 용융장력(Melt Tension, MT)이 80 mN 이상이고, 최대 가공 속도(Velocity at break)가 200 mm/s 이상이다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/65922 (2013.01)

C08F 2500/09 (2013.01)

C08F 2500/11 (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

(72) 발명자

조지송

대전광역시 유성구 신성로71번길 7, 로템 205호 (신성동)

김동욱

경기도 용인시 기흥구 죽현로 134, 루시드에비뉴 117호 (보정동)

서준호

대전광역시 유성구 온천북로33번길 36-26, 세종타운 305호 (봉명동)

이성우

대전광역시 유성구 가정로 65, 대림두레아파트 110동 905호 (신성동)

정동욱

대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 119-405 (어은동)

명세서

청구범위

청구항 1

ASTM D1238(2.16kg, 190℃)에 의해 측정된 용융지수(Melt Index, MI)가 1.3 g/10min 내지 1.5 g/10min이고, 용융장력(Melt Tension, MT)이 160 mN 내지 170 mN이고, 최대 가공 속도(Velocity at break)가 350 mm/s 내지 400mm/s이며,

LCB (Long Chain Branch) 비율이 1.5 내지 2.0이고,

하기 식 1 및 식 2를 만족하여, 유니모달 분자량 분포를 갖는 올레핀계 중합체.

[식 1]

$$\frac{Mz}{Mw} > \frac{Mw}{Mn}$$

[식 2]

$$\frac{Mz}{Mw} > 3$$

(상기 식 1 및 식 2에서, Mn, Mw 및 Mz는 각각 수평균 분자량(number-average molecular weight), 중량평균 분자량(weight-average molecular weight) 및 Z 평균 분자량(Z-average molecular weight)이다)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1 항에 있어서,

올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체인 올레핀계 중합체.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 올레핀계 중합체는 밀도가 0.91 ~ 0.93g/cc인 올레핀계 중합체.

청구항 13

제1 항, 제10 항 및 제12 항 어느 한 항의 올레핀계 중합체를 포함하는 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀계 중합체에 관한 것으로서, 구체적으로는 우수한 용융장력과 고속 가공성을 동시에 갖는 올레핀계 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀을 중합하는데 이용되는 촉매의 하나인 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로겐 화합물에 사이클로펜타디에닐기, 인데닐기, 사이클로헥타디에닐기 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다.

[0003] 이와 같은 메탈로센 촉매를 사용하여 중합된 폴리올레핀은 종래의 지글러-나타 촉매에 의해 중합된 폴리올레핀에 비해 분자량 분포(MWD)가 좁을 뿐만 아니라, 일정한 공단량체 분포를 갖는다고 알려져 있다.

[0004] 한편, 통상적으로 중합체의 용융장력(Melt Tension)과 고속 가공성은 어느 하나가 증가하면 다른 하나는 감소하는 트레이드-오프(trade-off) 관계에 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 중합체가 다량의 LCB (Long Chain Branch)를 갖도록 합성/가공하면 용융장력은 향상되나 고속 가공성은 열화될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 우수한 용융장력과 고속 가공성을 동시에 갖는 올레핀계 중합체를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는 용융장력(Melt Tension, MT)이 80 mN 이상이고, 최대 가공 속도(Velocity at break)가 200 mm/s 이상이다.

[0008] 상기 올레핀계 중합체는 용융지수(Melt Index, MI)가 0.5 ~ 1.7 g/10min일 수 있다.

[0009] 상기 올레핀계 중합체는 LCB (Long Chain Branch) 비율이 1 ~ 3일 수 있다.

[0010] 상기 올레핀계 중합체는 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0011] [식 1]

[0012]
$$\frac{Mz}{Mw} > \frac{Mw}{Mn}$$

- [0013] 상기 식 1에서, M_n , M_w 및 M_z 는 각각 수평균 분자량(number-average molecular weight), 중량평균 분자량(weight-average molecular weight) 및 Z 평균 분자량(Z-average molecular weight)이다.
- [0014] 상기 올레핀계 중합체는 하기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0015] [식 2]
- $$\frac{M_z}{M_w} > 3$$
- [0016]
- [0017] 상기 식 2에서, M_w 및 M_z 는 각각 중량평균 분자량 및 Z 평균 분자량이다.
- [0018] 상기 용융장력이 100 ~ 200 mN일 수 있다.
- [0019] 상기 최대 가공 속도가 350 ~ 450 mm/s일 수 있다.
- [0020] 상기 용융지수가 1.0 ~ 1.6 g/10min일 수 있다.
- [0021] 상기 LCB 비율이 1.5 ~ 2.5일 수 있다.
- [0022] 상기 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체와 올레핀계 공단량체의 공중합체일 수 있다.
- [0023] 상기 올레핀계 중합체는 유니모달 분자량 분포를 가질 수 있다.
상기 올레핀계 중합체는 밀도가 0.91 ~ 0.93g/cc일 수 있다.
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제
- [0026] 삭제
- [0027] 삭제
- [0028] 삭제
- [0029] 삭제
- [0030] 삭제
- [0031] 삭제
- [0032] 삭제
- [0033] 삭제
- [0034] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 필름은 상술한 올레핀계 중합체를 포함한다.
- [0035] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 실시예들에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.
- [0037] 본 발명의 올레핀계 중합체는 높은 용융지수(Melt Index), 분자량 특성을 가지면서도, 우수한 용융장력과 고속 가공성을 동시에 만족할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실시예들에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0040] 본 명세서에서, 용어 "C_{A-B}"는 "탄소수가 A 이상이고 B 이하"인 것을 의미하고, 용어 "A 내지 B"는 "A 이상이고 B 이하"인 것을 의미하며, 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환된"은 "탄화수소 화합물 또는 탄화수소 유도체의 적어도 하나의 수소가 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐으로 치환된" 것을 의미하고, "비치환된"은 "탄화수소 화합물 또는 탄화수소 유도체의 적어도 하나의 수소가 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리텐으로 치환되지 않은" 것을 의미한다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀계 중합체는 용융장력(Melt Tension, MT)이 80 mN 이상인 동시에, 최대 가공 속도(Velocity at break)가 200 mm/s 이상일 수 있다.
- [0042] 최대 가공 속도란 중합체를 점점 고속으로 가공 시 중합체가 절단되기 직전에 측정된 속도를 의미하는 것으로서, 올레핀계 중합체의 고속 가공성을 나타내는 지표가 될 수 있다. 구체적으로, 가공 속도가 빨라질수록 1축으로 연신이 되면서 고분자 사슬이 완화되는데, 고분자의 주쇄가 클수록 고속에서도 더 늦게 풀려 고분자 사슬끼리 더 오래 얽혀 있을 수 있다. 따라서, 최대 가공 속도가 높다는 것은 주쇄가 큰 고분자의 비율이 높다는 것을 의미할 수 있다.
- [0043] 한편, 본 발명의 올레핀계 중합체는 용융지수(Melt Index, MI)가 0.5 ~ 1.7 g/10min일 수 있고 LCB (Long Chain Branch)를 포함할 수 있는데, 본 발명의 올레핀계 중합체는 LCB가 최적의 수, 형태 등으로 도입됨에 따라 상술한 것처럼 용융지수가 높음에도 불구하고 용융장력과 최대 가공 속도가 동시에 높은 값을 가질 수 있다. 상기 용융지수는 ASTM D1238(2.16 kg, 190 °C)에 의하여 측정된 값일 수 있다.
- [0044] LCB란 올레핀계 중합체의 주 사슬에 붙어 있는 긴 탄소 가지(branch)로서 특히 약 8개 이상의 탄소수를 갖는 가지들을 의미할 수 있는데, 통상 공단량체(comonomer)로서 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 알파-올레핀을 사용할 경우 형성될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 올레핀계 중합체는 LCB 비율이 1 ~ 3일 수 있고, 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0046] [식 1]

[0047]
$$\frac{Mz}{Mw} > \frac{Mw}{Mn}$$

[0048] 상기 식 1에서 Mn, Mw 및 Mz는 각각 수평균 분자량(number-average molecular weight), 중량평균 분자량(weight-average molecular weight) 및 Z 평균 분자량(Z-average molecular weight)을 의미한다.

[0049] 상기 식 1은 전체 고분자 분포 중 고분자량의 비율이 더 커서 뭉침성(entanglement) 및 탄성이 증가함을 의미하는데, 특히 LCB가 고분자량의 중합체 사슬에 편중되어 존재함을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 올레핀계 중합체는 LCB의 수가 과도하게 많지 않음에도 그 존재 형태의 특수성 때문에 용융장력과 최대 가공 속도가 상술한

것처럼 동시에 높은 값을 가질 수 있다.

[0050] LCB 비율은 하기 식 2 내지 5에 따라 계산되는 peak ratio와 실질적으로 동일한 값을 가질 수 있다.

[0051] [식 2]

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_o}{(1 + \tau\omega^a)^{b/a}}$$

[0052]

[0053] [식 3]

$$\eta^* = \frac{\eta_o}{\sum_{i=0}^N A_i \omega^{iv/N}}$$

[0054]

[0055] [식 4]

$$w(\log m) = \left[\frac{-\ln(10)}{m^2} \left[\frac{\eta^*}{\eta_o} \right]^{1/\alpha} \left[\alpha \frac{d^2 \ln \eta^*}{d \ln \omega^2} + \nu \frac{d \ln \eta^*}{d \ln \omega} + \left(\frac{d \ln \eta^*}{d \ln \omega} \right)^2 \right] \right]$$

[0056]

[0057] [식 5]

$$\text{peak ratio} = \frac{\text{GPC MWD peak M}}{\text{viscosity MWD peak M}}$$

[0058]

[0059] 상기 식 5에서 peak ratio가 높을 수록 LCB의 수가 많음을 의미한다.

[0060] 상기 용융장력, 최대 가공 속도 등은 길이 30 mm, 직경 2 mm, 전단 속도 72/s의 캐필러리(capillary) 및/또는 초고속도 18 mm/s, 가속도 12 mm/s²의 휠(wheel)을 통해 측정된 것일 수 있다.

[0061] 구체적으로, 본 발명의 올레핀계 중합체의 용융지수, 용융장력, LCB 비율 및 최대 가공 속도는 하기와 같을 수 있다.

[0062] (1) 용융지수: 1.0 ~ 1.6 g/10min

[0063] (2) 용융장력: 100 ~ 200 mN

[0064] (3) LCB 비율: 1.5 ~ 2.5

[0065] (4) 최대 가공 속도: 350 ~ 450 mm/s

[0066] 보다 구체적인 실시예에서, 본 발명의 올레핀계 중합체는 밀도(Density)가 0.91 ~ 0.93 g/cc일 수 있고, 하기 식 6을 만족할 수 있다.

[0067] [식 6]

$$\frac{M_z}{M_w} > 3$$

[0068]

[0069] 상기 식 6에서 Mw 및 Mz는 각각 중량평균 분자량(weight-average molecular weight) 및 Z 평균 분자량(Z-average molecular weight)을 의미한다.

[0070] 본 발명의 올레핀계 중합체는 올레핀계 단량체의 중합체 또는 올레핀계 단량체와 공단량체의 공중합체일 수 있

다.

[0071] 올레핀계 단량체는 C₂₋₂₀ 알파-올레핀(α -olefin), C₁₋₂₀ 디올레핀(diolefin), C₃₋₂₀ 사이클로올레핀(cyclo-olefin) 및 C₃₋₂₀ 사이클로디올레핀(cyclodiolefin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0072] 예시적인 실시예에서, 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 및 1-헥사데센 등일 수 있고, 올레핀계 중합체는 상기 예시된 올레핀계 단량체를 1종만 포함하는 단독 중합체(homopolymer)이거나 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0073] 바람직하게는, 올레핀계 중합체는 에틸렌과 1-헥센이 공중합된 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

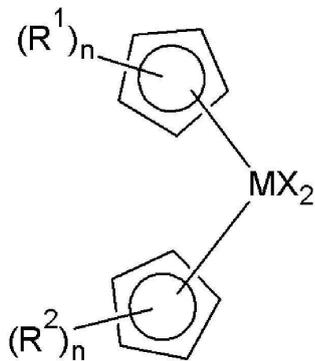
[0074] 본 발명의 올레핀계 중합체는, 예를 들어 자유 라디칼(free radical), 양이온(cationic), 배위(coordination), 축합(condensation), 첨가(addition) 등의 중합반응에 의해 중합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 예시적인 실시예에서, 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 C₅₋₁₂ 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매; 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

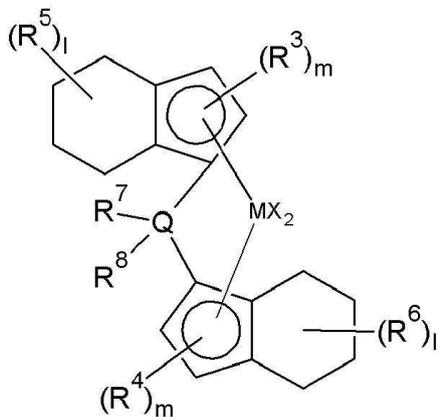
[0076] 본 발명의 올레핀계 중합체는 유니모달(Unimodal) 분자량 분포를 갖는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 올레핀계 중합체는 단일한 고분자 성분을 포함함으로써 비교적 좁은 분자량 분포를 가질 수 있다. 이러한 중합체는 겔투과크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정 시 1개의 봉우리(peak)만이 나타나는 것일 수 있다.

[0077] 본 발명의 올레핀계 중합체는 하기 화학식 A-1로 표현되는 제1 전이금속 화합물 및 하기 화학식 B-1로 표현되는 제2 전이금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매 하에 중합된 것일 수 있다.

[0078] <화학식 A-1>



[0079] <화학식 B-1>



[0081] [0082] 상기 화학식 A-1 및 B-1에서 n은 0 내지 5의 정수이고, m은 0 내지 2의 정수이며, l은 0 내지 8의 정수일 수 있

다. 구체적으로, n은 1이고, m 및 l은 각각 0일 수 있다.

[0083] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)일 수 있다. 구체적으로, M은 지르코늄일 수 있다.

[0084] X는 각각 독립적으로 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₂₋₂₀ 알키닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₂₀ 알킬아미도, C₆₋₂₀ 아릴아미도 또는 C₁₋₂₀ 알킬리덴일 수 있다. 구체적으로, X는 각각 할로젠일 수 있다. 보다 구체적으로는, X는 각각 염소(Cl)일 수 있다.

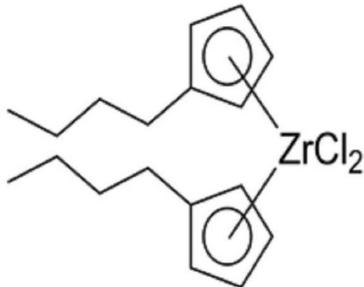
[0085] Q는 탄소(C), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 주석(Sn)일 수 있다. 구체적으로, Q는 실리콘일 수 있다.

[0086] R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₂₋₂₀ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬 C₆₋₂₀ 아릴, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 치환 또는 비치환된 C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬아미도, 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴아미도, 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬리덴, 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 실릴일 수 있다. 또한, R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 C₄₋₂₀ 고리를 형성할 수 있다.

[0087] 구체적으로, R¹, R², R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로는, R¹ 및 R²는 각각 C₁₋₆ 알킬일 수 있고, R⁷ 및 R⁸은 각각 메틸(methyl)일 수 있다.

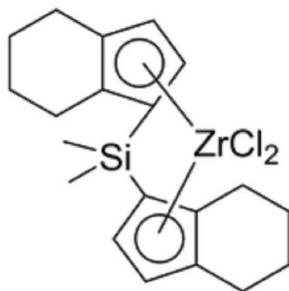
[0088] 예시적인 실시예에서, 제1 및 2 전이금속 화합물은 각각 하기 화학식 A-2 및 B-2로 표현되는 화합물일 수 있다. 다만, 본 발명의 올레핀 중합 촉매에 대한 실시예가 하기 화합물들로 한정되는 것은 아니다.

[0089] <화학식 A-2>



[0090]

[0091] <화학식 B-2>



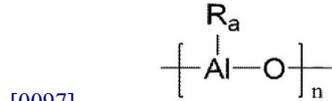
[0092]

[0093] 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물은 0.4 ~ 2.5 : 1의 중량비로 포함될 수 있다. 구체적으로, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물은 7:3 내지 3:7의 중량비로 포함될 수 있다. 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물의 함량비가 상기 범위 내일 경우 상술한 바와 같이 우수한 용융장력과 고속 가공성을 갖는 올레핀계 중합체가 제조될 수 있다.

[0094] 상기 올레핀 중합 촉매는 조촉매 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0095] 조촉매 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 화학식 3으로 표현되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

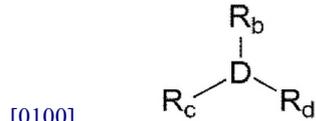
[0096] <화학식 1>



[0097]

[0098] 상기 화학식 1에서 n은 2 이상의 정수이고, R_a는 할로겐 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기일 수 있다. 구체적으로, 상기 R_a는 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0099] <화학식 2>



[0100]

[0101] 상기 화학식 2에서 D는 알루미늄(Al) 또는 보론(B)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 할로겐 원자, C₁₋₂₀ 탄화수소기, 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀ 탄화수소기 또는 C₁₋₂₀ 알콕시기일 수 있다. 구체적으로, 상기 D가 알루미늄일 때 상기 R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 메틸 또는 이소부틸일 수 있고, 상기 D가 보론일 때 상기 R_b, R_c 및 R_d는 각각 펜타플루오로페닐일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] <화학식 3>



[0103]

[0104] 상기 화학식 3에서 L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]⁺ 또는 [L]⁺는 브뢴스테드 산이며, Z는 13족 원소이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆₋₂₀ 아릴기이거나 치환 또는 비치환된 C₁₋₂₀ 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 상기 [L-H]⁺는 디메틸아닐리늄 양이온일 수 있고, 상기 [Z(A)₄]⁻는 [B(C₆F₅)₄]⁻일 수 있으며, 상기 [L]⁺는 [(C₆H₅)₃C]⁺일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 상기 올레핀 중합 촉매는 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 담지하는 담체를 더 포함할 수 있다.

[0106] 담체는 표면에 히드록시기를 함유하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 히드록시기와 실록산기를 갖는 물질을 사용할 수 있다. 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, 및 Mg(NO₃)₂ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다. 또는, 탄소, 제올라이트, 염화 마그네슘 등을 포함할 수도 있다. 다만 이에 제한되는 것은 아니며, 제1 및 2 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담지할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0107] 담체에 올레핀 중합 촉매용 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물을 담지하는 방법으로서, 물리적 흡착 방법 또는 화학적 흡착 방법이 사용될 수 있다.

[0108] 예시적인 실시예에서, 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 건조하고 전이금속 화합물이 담지된 담체를 제조하고, 이와 별개로 조촉매 화합물이 용해된 용액을 담체에 접촉시킨 후 건조하여 조촉매 화합물이 담지된 담체를 제조한 후, 이들을 혼합하는 방법 동일 수 있다.

[0109] 예시적인 실시예에서, 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(-OH))와 촉매 화합물을 공유 결합시키는 방법 동일 수 있다.

- [0110] 제1 및 2 전이금속 화합물의 담지량의 총합은 담체 1g을 기준으로 0.001mmol 내지 1mmol일 수 있으며, 조촉매 화합물의 담지량은 담체 1g을 기준으로 2mmol 내지 15mmol일 수 있다.
- [0111] 담체는 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있으며, 1종의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 모두 담지될 수도 있고, 2종 이상의 담체에 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물이 각각 담지될 수도 있으며, 제1 전이금속 화합물과 제2 전이금속 화합물 중 하나만이 담체에 담지될 수도 있다.
- [0112] 예시적인 실시예에서, 상기 올레핀 중합 촉매는 제1 전이금속 화합물, 제2 전이금속 화합물 및 조촉매 화합물이 단일 종의 담체인 실리카에 함께 담지된 혼성 담지 촉매일 수 있다. 다만, 본 발명의 실시예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0113] 본 발명은 다른 실시예에 따라 상술한 올레핀계 중합체를 이용하여 제조되는 필름을 제공한다. 상기 필름은 본 발명의 올레핀계 중합체를 포함하여 제조됨으로써 우수한 혼탁도(Haze), 선명도(Clarify), 모듈러스(Modulus) 등을 가질 수 있다.
- [0114] 구체적으로, 본 발명의 필름은 하기 (1) 내지 (5) 중 적어도 하나의 특성을 가질 수 있다.
- [0115] (1) 혼탁도: 15 % 이하
- [0116] (2) 선명도: 90 % 이상
- [0117] (3) 영률(Young's modulus): 15,000 이상 (MD), 17,000 이상 (TD)
- [0118] (4) 1% Secant 모듈러스: 3,000 이상 (MD, TD)
- [0119] (5) 2% Secant 모듈러스: 2,500 이상 (MD), 2,800 이상 (TD)
- [0120] 예시적인 실시예에서, 본 발명의 필름의 혼탁도는 약 7 % 이하, 선명도는 약 95 % 이상, 영률(MD)은 약 15,900 이상, 1% Secant 모듈러스(TD)는 약 3,500 이상, 2% Secant 모듈러스(MD)는 약 2,500 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0121] 이하, 본 발명의 올레핀 중합 촉매인 혼성 담지 촉매 및 이를 이용한 올레핀계 중합체의 구체적인 제조예와, 제조된 올레핀계 중합체의 물성을 측정하는 구체적인 실험예에 대하여 서술한다.
- [0122] [제조예 1] 혼성 담지 촉매의 제조
- [0123] sPCI 社에서 구매한 상기 화학식 A-2의 전이금속 화합물을 정제과정 없이 사용하였고, 미국공개특허 제 5,883,275호에 공지된 방법으로 상기 화학식 B-2의 전이금속 화합물을 준비하였다.
- [0124] 상기 화학식 A-2의 화합물 1.99 g과 상기 화학식 B-2의 화합물 2.25 g을 글로브 박스 내에서 838 g의 MAO와 혼합 (Al/Zr=150)하여 2 L RBF 에서 1 시간 동안 교반하였다. 3 L (RBF)에 212 g의 XPO-2402 실리카와 500 mL 톨루엔을 혼합해 두고, 실리카 슬러리에 상기 용액을 주입하여 75 °C oil bath에서 3 시간 동안 교반 하였다. 담지가 끝난 촉매는 500 mL 톨루엔을 이용하여 3 회 세척하였으며 60 °C 진공에서 30 분 동안 건조하여 자유흐름 파우더형태의 혼성 담지 촉매 283 g (제조예 1-1)를 수득하였다.
- [0125] 또한, 상기 화학식 A-2와 B-2의 화합물을 각각 2.78 g 및 1.35 g으로 사용한 점을 제외하고 상술한 것과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매 (제조예 1-2)를 수득하였다.
- [0126] [제조예 2] 에틸렌/1-헥센 공중합체의 제조
- [0127] 기상 유동층 pilot 반응기를 이용하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 구체적으로, 상기 제조예에서 제조한 촉매를 기상 유동층 pilot 반응기에 연속적으로 투입하며 온도를 80 °C, 에틸렌 분압을 14 kgf/cm²로 유지하고 MI, Density 를 측정하며 1-헥센 및 수소의 투입량을 조절하여 약 10 kg/hr의 에틸렌/1-헥센 공중합체를 연속적으로 수득하였다.
- [0128] 표 1은 상기 제조예 1의 혼성 담지 촉매를 이용한 각각의 중합 조건을 정리한 것이다.

표 1

| 실시예 | 촉매 | 1-헥센 투입량 (ml) | 수소 투입량 (cc/min) | 촉매활성 (gPE/gCat · hr) |
|-----|-----|---------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 1-1 | 50 | 1 | 4340 |

| | | | | |
|---|-----|----|---|------|
| 2 | 1-2 | 50 | 1 | 4800 |
|---|-----|----|---|------|

[0130] [실험예] 에틸렌/1-헥센 공중합체의 물성 측정

[0131] 상기 제조예 2에서 합성한 에틸렌/1-헥센 공중합체(실시예 1 및 2)의 물성들을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다. 비교를 위해 종래의 에틸렌/1-헥센 공중합체들(비교예 1 내지 3)을 입수하여 함께 물성을 측정하였다.

표 2

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| MI (g/10min) | 1.3 | 1.5 | 1.11 | 1.1 | 1.0 |
| MFR | 20.4 | 20.6 | 16.14 | 30.2 | 23.2 |
| 밀도 (g/cc) | 0.923 | 0.923 | 0.920 | 0.918 | 0.920 |
| Mn (g/mol) | 30,890 | 43,000 | 41,000 | 26230 | 48,620 |
| Mw (g/mol) | 119,080 | 114,590 | 109,400 | 90,380 | 127,220 |
| Mz (g/mol) | 489,040 | 354,840 | 227,150 | 195,270 | 288,910 |
| PDI (Mw/Mn) | 3.85 | 2.66 | 2.61 | 3.45 | 2.2 |
| Mz/Mw | 4.11 | 3.10 | 2.07 | 2.16 | 2.27 |
| η_o | 16,300 | 14,600 | 7,100 | 60,800 | 33,200 |
| MT (mN) | 166 | 164 | 70 | 101 | 114 |
| 최대가공속도 (mm/s) | 380 | 396 | 367 | 398 | 208 |
| LCB 비율 | 1.83 | 1.70 | 0.85 | 3.6 | 20.2 |

[0133] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 올레핀 중합 촉매 하에 합성된 올레핀계 중합체는 공지된 중합체들보다 상대적으로 높은 용융지수(MI), 분자량 특성(Mz/Mw) 등을 가지면서도, 우수한 용융장력(MT)과 최대 가공 속도를 동시에 만족함을 알 수 있다.

[0134] 이상, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등을 참고하여 발명의 사상에 속하는 실시예들을 구체적으로 설명하였다. 다만, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등으로 발명의 사상이 제한되는 것은 아니고, 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등을 기반으로 발명의 사상은 다양하게 변형될 수 있다. 예시된 화학 구조식들과 제조예들 등은 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 사상의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 발명의 사상의 권리범위는 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.