

## NT관련 국내공개특허소개-1

발명의 명칭	폴리올레핀 나노복합체
출원번호	10-2000-7010179
출원일	2000년 09월 15일
공개일	2001년 05년 25일
출원인	Dow Chemical Co.
요약	<p>본 발명은 층상 금속 산화물 또는 금속 산화물 염으로부터 유도된 나노충진제 입자의 분산액인 나노복합체에 관한 것이다. 나노복합체는 우선 미처리 점토를 물에 팽윤시킨 후, 물을 제거하여 비극성 유기 용매에 분산될 수 있는 친유기성 점토를 형성함으로써 제조하는 것이 유리하다. 그런 다음 친유기성 점토는 알킬 알루미늄 산 및 후속적으로 촉매로 처리되어 올레핀 또는 스티렌 중합을 촉진시키는 착체 및 소판형 분산액을 형성한다. 나노복합체는 전단력 및 이온 교환 단계가 없고, 폴리올레핀 또는 폴리스티렌에 극성 치환체를 혼입할 필요가 없이 나노충진제 입자에서 올레핀 또는 스티렌을 동일반응계 중합함으로써 직접 제조될 수 있다.</p>
의견	<p>청구항1. 금속 층상 산화물 또는 금속 산화물 염으로부터 유도된 나노충진제 입자가 분산되어 있는, 동일반응계에서 제조된 폴리올레핀을 포함하는 나노복합체.</p> <p>청구항을 살펴보면, 매우 광범위한 특허청구범위이며 나노복합체기술로 폴리올레핀재료를 사용하는 것은 모두 해당된다고 볼 수도 있는 특허이다.</p>

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08K 3/34	(11) 공개번호 특2001-0041881
	(43) 공개일자 2001년05월25일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원출원일자 (81) 지정국	10-2000-7010179 2000년09월15일 2000년09월15일 PCT/US1999/05580 1999년03월16일 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자 WO 1999/47598 1999년09월23일 (87) 국제공개일자 1999년09월23일 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 시에라리온 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기스 카자 흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑 스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포 르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비 쏘 국내특허 : 가나 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아 제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라 루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스웨 덴 핀란드 영국 그리스 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기스 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리 아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마 케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바 키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 남아프리카 감비아 그레나다 인도네시아 인도 크로아티아 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨 아랍에미리트
(30) 우선권주장 (71) 출원인 (72) 발명자	60/078,085 1998년03월16일 미국(US) 더 다우 케미칼 컴퍼니   그려햄 이. 테일러 미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030 알렉산더마이클 벨기에양로이어비-4031루에데라사브로니에레33 두보이스필립지 벨기에키프렛비-4260루에그란데1 제롤로버트제이미지 벨기에사르트-잘헤이비-4845루에알렉산더뷰파인4 가르샤-마티미구엘 벨기에블랑켄버그비-8370요르단스란24 선타우 미국미시간주48640미들랜드폭스보로코트600 가르세스주안엠 미국미시간주48640미들랜드웨스트성넷스트리트1106 말라던엠 미국미시간주48640미들랜드아담스드라이브1101 쿠퍼만알렉스 미국미시간주48640미들랜드디어필드코트903 김창세
(74) 대리인	김창세
<b>심사참구 : 있음</b>	
<b>(54) 발명명의</b> 나노복합체	

## 요약

본 발명은 충상 금속 산화물 또는 금속 산화물 염으로부터 유도된 나노충진제 입자의 분산액인 나노복합체에 관한 것이다. 나노복합체는 우선 미처리 점토를 물에 팽윤시킨 후, 물을 제거하여 비극성 유기 용매에 분산될 수 있는 천연기성 점토를 형성함으로써 제조하는 것이 유리하다. 그런 다음 천연기성 점토는 알킬 알루미늄복산 및 후속적으로 촉매로 처리되어 올레핀 또는 스티렌 중합을 촉진시키는 착체 및 소판형 분산액을 형성한다. 나노복합체는 전단력 및 이온 교환 단계가 없고, 폴리올레핀 또는 폴리스티렌에 극성 치환체를 도입할 필요가 없이 나노충진제 입자에서 올레핀 또는 스티렌을 동일반응계 중합함으로써 직접 제조될 수 있다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 폴리올레핀 매트릭스층의 소판형 입자들(Platelet particles)의 분산액, 특히 동일반응계내에서 폴리올레핀의 중합에 의해 제조된 분산액에 관한 것이다.

### 배경기술

연속적인 중합체 매트릭스내에서, 20nm 미만의 최소한 한 치수를 갖는 입자들의 분산액인 나노복합체(nanocomposites)는 통상적인 충전 유리-강화 중합체 또는 광물질-강화 중합체보다 훨씬 낮은 입자 함량에서도 중합체에 대해 향상된 물성을 부여한다. 나노복합체 물질은 미국 특허 제 4,739,007호, 제 4,618,528호, 제 4,528,235호, 제 4,874,728호, 제 4,889,885호, 제 4,810,734호, 제 5,385,776호 및 제 5,578,672호, 및 국제공개공보 제 WO 93/11190호에 기술되어 있다.

관례에 따르면, 이러한 나노복합체는 2단계 공정으로 합성될 수 있다. 첫 번째 단계에서는, 일반적으로(운모형 실리케이트의 천연 형태로 존재하는) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 알킬 암모늄 실리케이트 또는 적당히 작용화된 유기실란과 같은 유기 양이온으로 이온 교환함으로써 점토 또는 충상 실리케이트를 개질시키는 것이다. 이 개질 단계는 보통 친수성 운모형 실리케이트를 천연기성으로 만들며, 이 때, 인접한 실리케이트 층들 사이의 중간 공간에서 부수물들의 증가로 인해 중합체 매트릭스내에서 개질된 입자들의 분산도가 향상된다. 두 번째 단계에서는, 용용시켜 처리할 수 있는 중합체 및 천연기성 입자를 고전단력 하에서 상용화시켜 개선된 물성을 갖는 중합체를 형성하는 것이다. 또한, 동일반응계에서 생성된 중합체를 천연기성 입자들중의 작용기와 반응시킬 수 있다.

일반적으로, 폴리올레핀과 같은 비교적 비극성 중합체는 말레산 무수물과 같은 극성 치환체와 공중합시키거나 그래프트중합시켜 다중 충상 입자의 박락을 촉진시킬 필요가 있다. (문헌[Macromolecules, Vol. 30, p. 6333 (1997)]을 참조하시오.) 그러한 개질이 없으면, 생성된 복합체는 개선된 물성을 갖지 못할 것이다.

선행기술에 기재된 바와 같은 극성-치환된 폴리올레핀내에 있는 개질점토의 복합체는 많은 단점을 갖는다. 첫째, 이온 교환 단계를 거치면서 비용이 많이 들고, 시간-소모적일 뿐아니라 최종 복합체의 물성을 악화시키는 화학 물질들이 도입된다. 둘째, 중합체의 개질로 인해 불필요한 가격의 상승을 수반하고 중합체에 대한 산소의 첨가에 의해 더 잘 분해되는 폴리올레핀을 생성할 수 있다. 셋째, 높은 전단력의 사용으로 인해 바람직하지 못한 중합체 분해가 유발될 수 있다.

이러한 단점들을 고려할 때, 점토의 전처리나 또는 중합체의 개질이나 또는 높은 전단력 공정을 요하지 않는 폴리올레핀 나노복합체 또는 폴리스티렌 나노복합체를 제조하는 것이 바람직할 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 금속 충상 산화물 또는 금속 산화물 염으로부터 유도된 나노충진제(nanofiller) 입자들이 분산된 동일반응계에서 제조된 폴리올레핀을 포함하는 나노복합체를 제공함으로써 전술한 단점들을 극복하는데 있다.

두 번째 양태로서, 본 발명은

- 천수성 점토를 물에 분산시켜 점토를 팽윤시키는 단계;
- 팽윤된 점토로부터 물을 제거하여 천연기성 점토를 생성하는 단계;
- 천유기성 점토 및 알킬 알루미늄복산에 대해 불활성인 용매의 존재 하에 천연기성 점토를 알킬 알루미늄복산과 접촉시켜 점토/알킬 알루미늄복산 착체를 형성하는 단계;
- 착체를 올레핀 중합을 촉진시키는 촉매와 접촉시켜 점토/메틸 알루미늄복산/촉매 착체를 형성하는 단계; 및
- (d) 단계의 착체를 중합 조건 하에서 올레핀 단량체 또는 스티렌 단량체와 접촉시켜 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 나노복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

세 번째 양태로서, 본 발명은

- 천수성 스멕타이트 점토(smectite clay)를 물에 분산시켜 점토를 팽윤시키는 단계;
- 동결 건조에 의해 팽윤된 점토로부터 물을 제거하여 천연기성 점토를 생성하는 단계;
- 천유기성 점토 및 메틸 알루미늄복산에 대해 불활성인 용매의 존재 하에 동결 건조된 천연기성 점토를

과량의 메틸 알루미늄복산과 접촉시켜 점도/메틸 알루미늄복산 착체를 형성하는 단계;

d) 착체로부터 용매 및 과량의 메틸 알루미늄복산을 제거하는 단계;

e) 비극성 불활성 용매의 존재 하에 (d) 단계의 착체를 메탈로센 또는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매와 접촉시켜 점도/메틸 알루미늄복산/촉매 착체를 제조하는 단계; 및

f) 중합 조건 하에서 (e) 단계의 착체를 에틸렌 또는 프로필렌과 접촉시켜 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 이온 교환 단계 또는 극성기 개질 중합체를 필요로 하지 않는 개선된 물성을 갖는 폴리올레핀 나노복합체를 제조하는 방법을 제공한다. 게다가, 폴리올레핀 나노복합체는 전단력 없이 제조될 수 있다.

본 발명의 폴리올레핀 나노복합체는 입자를 팽윤시키도록 하는 조건 하에서 물에 다중 총상 입자를 우선 분산시킴으로써 유리하게 제조된다. 이러한 다중 총상 입자는 바람직하게는 몬트모릴로나이트, 헥타라이트, 사포나이트, 사우코나이트 및 베르미큘라이트와 같은 스�멕타이트 점토, 또는 마가다이트 및 케니아이트와 같은 총상 실리케이트이다. 다른 유용한 다중 총상 입자는 알라이트 광물 및 총상 알루미늄 또는 지르코늄 포스페이트 뿐 아니라 상기한 다중 총상 입자의 혼합물을 포함한다.

천수성 다중 총상 입자는 우선 물, 바람직하게는 뜨거운 탈이온수에 입자들을 팽윤시킴으로써 천수기성으로 만들어, 겔과 같은 슬러리를 형성한다. 슬러리를 원심분리하거나 경사분리하고, 물이 슬러리로부터 제거되기 전에 형성된 입자의 점진물을 버리는 것이 바람직할 것이다.

물은 예를 들어 동결 건조, 감압 하의 증류 또는 주위 압력에서의 증류, 또는 이러한 방법들의 조합에 의해서 제거될 수 있다. 그런 다음, 탈수된 다중 총상 물질은 바람직하게는 용매 및 처리된 점토의 중량을 기준으로 10중량% 미만의 농도에서, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 톨루엔과 같은 비극성 불활성 용매 중에 분산시키는 것이 유리하다.

그런 다음, 알킬 알루미늄복산, 바람직하게는 메틸 알루미늄복산(MAO)을 일반적으로 비극성 불활성 용매중의 실질적으로 물이 없는 용액인 탈수된 점토의 분산액과 혼합하여 MAO/처리된 점토 착체를 형성한다. MAO는 바람직하게는 탈수된 점토의 MAO-활성 사이트에 대해 화학양론적 과량으로 첨가된다. 미반응 MAO를 제거하는 것이 요구되므로, 용액을 용매로 스트리핑시키고, 생성된 고체를 톨루엔 또는 크실렌과 같은 MAO의 용매로 세척하여 실질적으로 모든 미반응 MAO를 제거하는 것이 바람직하다. 본원에 사용된 "미반응 MAO"라는 용어는 용매 세척에 의해 고품 착체로부터 제거될 수 있는 MAO를 지칭한다.

실질적으로 미반응 MAO가 없는 MAO/탈수 점토 착체는  $\alpha$ -올레핀 또는 스티렌의 중합을 촉진시키는 촉매와 함께 용매중에 재분산시키는 것이 유리하다. 그러한 촉매로는 지글러-나타 촉매 및 당해 기술분야에 널리 알려진 모노사이클로펜타디에닐 착체, 비스사이클로펜타디에닐 착체, 안사메탈로센 및 인데닐-플루오레닐 치환 메탈로센을 들 수 있다. (미국 특허 제 3,645,922호, 제 5,064,802호, 제 5,374,696호 및 제 5,470,993호를 참조하십시오.) 그런 다음, MAO/탈수 점토 착체/촉매 분산액은 중합 조건 하에서  $\alpha$ -올레핀,  $\alpha$ , $\omega$ -디올레핀, 비공액  $\alpha$ -내부 이중결합 디올레핀 또는 스티렌 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀 나노복합체 또는 폴리스티렌 나노복합체를 형성시킨다. 적합한 단량체 및/또는 공단량체의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 스티렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 디사이클로펜타디엔, 에틸리덴 노르보넨 및 이들의 조합을 들 수 있다. 복합체는 중합체 매트릭스내에 분산된 나노충진제 입자를 함유한다.

폴리올레핀은 극성 치환체가 거의 없는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 극성 치환체를 전혀 함유하지 않는다. 본원에 사용된 "극성 치환체"라는 용어는 폴리올레핀 또는 폴리스티렌의 극성을 증가시키는 입자의 치환체를 지칭한다. 그러한 치환체의 예는 카복실산기, 무수물기, 실릴기 및 하이드록시기를 포함한다. 본원에 사용된 "거의 없는(실질적으로 없는)"이란 용어는 중합체 중량을 기준으로 약 1% 미만, 좀더 바람직하게는 약 0.1% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.01% 미만을 지칭한다.

중합체 매트릭스에 분산된 입자의 농도는 바람직하게는 약 10부피% 이하, 좀더 바람직하게는 약 5부피% 이하 및 약 0.5부피% 이상, 좀더 바람직하게는 약 1부피% 이상이다.

본 발명의 폴리올레핀 나노복합체는 종래의 폴리올레핀에 비해 개선된 항복 응력 또는 파단 응력과 같은 물성을 갖는다. 그러한 개선으로 인해 성형 부품을 제조하는데 사용할 수 있는 복합체 물질을 형성한다.

하기의 실시예는 단지 예시할 목적으로 기술하는 것이므로, 이에 본 발명의 범주가 제한되는 것으로 의도되지 않는다.

### 실시예

#### 실시예 1

몬트모릴로나이트(40g, Crook Country, Wyoming, USA) 및 탈이온수(1 리터)를 80°C의 플라스크에서 2 시간 동안 함께 교반시켰다. 생성된 겔과 같은 슬러리를 200 rpm에서 30분간 원심분리하였다. 원심분리 동안 생성된 점진물을 버리고, 랩콘코 동결 건조기 8(Labconco Freeze-dryer 8)(Labconco Corporation, Kansas City, MO)내에 위치되어 있는 1 리터용기 플라스크 두 개로 여과액을 나누어, 진공 하에서 물을 제거하였다. 냉각 여과액으로부터 물을 제거한 후, 보풀이 있는 흰색 고체를 수득하였다.

이렇게 생성된 고체(2.5 g)의 일부를 진공 하에서 밤새도록 105°C에서 추가로 기체를 제거하였다. 기체 제거된 고체를 교반시키면서 공기에 노출시키지 않게 새로 증류되고 건조된 헵탄 300 mL에 침지시켰다. 톨루엔중의 MAO 용액(Witco, Corporation, 1.65 M 용액 25 mL)을 플라스크에 넣고 50°C까지 가열하여 톨루엔 및 잔류 트리메틸알루미늄을 증발시켰다. 생성된 건조 MAO를 새로 건조된 톨루엔 25 mL에 재용해시켰다. MAO 용액을 50°C에서 교반하면서 동결 건조된 점토/헵탄 슬러리로 이동시켰다. 1 시간 동안 계

속 가열함으로써, 50°C의 진공하에서 용매를 제거하였다. 생성된 분말을 2 시간 동안 150°C까지 가열시킨 다음 실온까지 냉각시켰다. 분말을 새로 건조된 톨루엔으로 세 번(3× 150 mL, 80°C) 수세하여 과량의 MAO를 제거하고, 새로 건조된 헵탄(250 mL)에서 교반하면서 분산시켰다.

MAO/탈수된 점토/헵탄 슬러리(100 mL)의 일부를 200 mL들이 둥근 바닥 플라스크로 이동시켜 교반하면서 80°C까지 가열하였다. 그런 다음, 촉매(t-부틸아미도)디메틸(테트라메틸- $\eta$ -사이클로펜타디에닐)실란티타늄 디메틸(The Dow Chemical Company, 헵탄중의 4.55 × 10<sup>-3</sup> M 1mL)을 슬러리에 첨가하여 노란색계열의 슬러리(아마도 활성화된 점토 촉매 슬러리)를 형성하였다. 슬러리를 80°C에서 1 시간 동안 숙성시킨 다음, 에틸렌 중합을 위해 불꽃 건조된 200 mL들이 둥근 바닥 플라스크로 이동시켰다.

70°C 및 172 kPa(1.7 기압 또는 평방 인치 당 25 파운드)에서 에틸렌을 활성화된 점토 촉매 슬러리에 첨가하였다. 열전도 유동계(thermal conductivity flow meter)를 이용하여 에틸렌의 소모를 모니터링하였다. 중합 과정 동안, 중합체가 충전된 점토 입자를 반응 용매에 고루 분산시켜, 복합체의 침강이 전혀 관측되지 않도록 하였다. 6 시간의 반응 후에 용매를 제거하여 유동하지 않는 분말인 폴리에틸렌-점토 충전제 복합체 35g을 수득하였다. 이 분말을 압착시켜 디스크로 만든 후 가시광선에 대해 투명한 필름으로 만들었다. 점토 충전된 복합체의 주사 전이 전자 현미경(Scanning Transmission Electron Microscopy) 상은 폴리에틸렌 매트릭스중에 균일하게 분산된 나노 규모의 점토 입자를 나타내었다.

실시예 2

표 1에 제시되어 있는 바와 같은 다양한 변화를 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복한다.

[표 1]

시료	충진제	상태	충진제(a)의 질량(g)	MAO(10 <sup>-3</sup> mole)	촉매(10 <sup>-6</sup> mole)	Al/Ti의 초기 비율	충진제 적재량(중량%)
LD-21	ma	비소성	0.5	8.25	2.6	3170	-
LD-22	ma	비소성	0.5	8.25	5.21	1580	-
LD-23	mo	소성	0.5	8.25	2.6	3170	-
LD-25	없음	-	-	24.75	15.63	1580	0
LD-26	h	비소성	3	33	15.63	2110	4.2
LD-27	mo	비소성	2.44	27.22	12.5	2180	3.3
LD-29	h	비소성	2.55	19.8	13.66	1450	3.8
LD-31	h	비소성	2.55	19.8	13.66	1450	4.0
LD-32	mo	비소성	2.55	19.8	13.66	1450	3.9
LD-33	mo	비소성	2.55	19.8	13.66	1450	4.1
LD-34	h	비소성	2	15.5	10.63	1450	18.2
LD-35	k	소성	3.05	23.76	16.19	1470	2.3
LD-36	h	비소성	3.06	23.76	16.19	1470	3.4
LD-36A	h	비소성	3.06	23.76	16.19	1470	-
LD-36B	h	비소성	3.06	23.76	16.19	1470	-
LD-36C	h	비소성	3.06	23.76	30.75	770	4.5
LD-36D	h	비소성	3.06	23.76	30.75	770	13.0
LD-36E	h	비소성	3.06	23.76	30.75	770	2.8
LD-36F	h	비소성	3.06	23	30.75	1075	11.4
LD-37	ma1	비소성	3.06	23.76	30.75	770	4.6
LD-38	ma2	비소성	3.06	16.5	30.75	535	-

k=카올린, h=헥노라이트, mo=몬트모릴로나이트, ma=마가다이트(첫째 구현), ma1=마가다이트(Na-H+), ma2=마가다이트(H+) a) 시료 LD-36 내지 LD-38 시료의 중합 동안 첨가된 0.3 bar 수소를 건조시키기 전의 초기 중량

엄밀히 말하면, 시료 LD-35는 "마이크로복합체"이지 "나노복합체"는 아니라는 것에 유의해야 한다. 또한 시료 LD-25는 "나노복합체"는 아니지만, 충진제가 첨가되지 않은 대조용임을 유의해야 한다. 시료 LD-36 내지 LD-38의 중합 동안 수소를 첨가한다. 그러한 수소의 첨가는 연쇄 이동에 의해 중합체의 분자량을 감소시킨다. 즉, 수소는 연쇄 이동제이고, 본 발명을 넓게 볼 때 임의의 적합한 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 표 2는 표 1의 대부분의 시료의 중합에서의 활성을 나타내는데, 이는 사용된 촉매의 그림 당 사용된 중합체의 킬로그램 단위로 표시된다.

[표 2]

나노복합체	활성	나노복합체	활성
LD25 (HDPE)	50	LD35(카올린)	89
LD26 (헥토라이트)	5.19	LD36(헥토라이트)	49.4
LD27(몬트모릴로나이트)	164.7	LD36C(헥토라이트)	40.9
LD29(헥토라이트)	129.5	LD36D(헥토라이트)	21.6
LD31(헥토라이트)	108.0	LD36E(헥토라이트)	56.9
LD32(몬트모릴로나이트)	178.0	LD36F(헥토라이트)	7.4 미만
LD33(몬트모릴로나이트)	102.4	LD37(마가다이트 Na+/H+)	145.3

표 3은 분당 1.25의 변형률에서 표 1의 많은 시료에 대한 다양한 인장 시험을 나타낸다. 표 3의 데이터는 수소의 첨가로 중합된 시료가 높은 모듈러스(modulus) 및 높은 파단 변형률의 놀라운 조합을 갖는다는 것을 보여준다.

[표 3]

		영(Young)의 모듈러스(MPa)	파단 변형률(%)	항복 응력(kPa)	파단 응력(kPa)
LD-25	표준 편차	960130	496138	210001530	272005500
LD-26	표준 편차	6203.7	22816	(항복점 없음)	364003000
LD-27	표준 편차	64556	23124	(항복점 없음)	365003535
LD-29	표준 편차	91074	28726	(항복점 없음)	492643569
LD-31	표준 편차	930100	26355	(항복점 없음)	475076931
LD-32	표준 편차	590290	28414	(항복점 없음)	4834724652
LD-33	표준 편차	77045	22719	(항복점 없음)	466801709
LD-35	표준 편차	59035	35334	(항복점 없음)	581246070
LD-36	표준 편차	2520195	68494	29800283	393288626
LD-36C	표준 편차	1800160	69710	26451634	445651288
LD-36C(반복)	표준 편차	1600320	65841	26000517	390535891

**(57) 청구항 1의 범위**

**청구항 1.** 금속 충상 산화물 또는 금속 산화물 염으로부터 유도된 나노충진제 입자가 분산되어 있는, 동일반응계에서 제조된 폴리올레핀을 포함하는 나노복합체.

**청구항 2.** 제 1 항에 있어서,

폴리올레핀이 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 1-펜텐 중합체, 1-부텐 중합체, 4-메틸-1-펜텐 중합체, 1-헥센 중합체, 1-옥텐 중합체, 1-데센 중합체, 스티렌 중합체, 에틸리덴 노르보넨 중합체, 1,4-헥사디엔 중합체, 1,5-헥사디엔 중합체, 1,7-옥타디엔 중합체, 1,9-데카디엔 중합체, 디사이클로펜타디엔 중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 중합체, 또는 이들의 공중합체인 나노복합체.

**청구항 3.** 제 1 항에 있어서,

폴리올레핀이 에틸렌 또는 프로필렌의 중합체이고, 이때 에틸렌 또는 프로필렌에 분산된 나노충진제 입자의 부피가 1 내지 10%인 나노복합체.

**청구항 4.** a) 친수성 점토를 물에 분산시켜 점토를 팽윤시키는 단계;

b) 상기 팽윤된 점토로부터 물을 제거하여 친유기성 점토를 생성하는 단계;

c) 상기 친유기성 점토에 대해 불활성인 용매 및 알킬 알루미늄옥산의 존재 하에 상기 친유기성 점토를 알킬 알루미늄옥산과 접촉시켜 점토/알킬 알루미늄옥산 착체를 제조하는 단계;

d) 상기 착체를 올레핀 중합을 촉진시키는 촉매와 접촉시켜 점토/메틸 알루미늄옥산/촉매 착체를 형성하는 단계; 및

e) (d) 단계의 착체를 중합 조건 하에서 올레핀 단량체와 접촉시켜 나노복합체를 형성하는 단계를 포함

하는 나노복합체의 제조 방법.

**청구항 5.** 제 4 항에 있어서,

점토가 소듐 몬토모릴로나이트, 라포나이트 또는 핵토라이트인 방법.

**청구항 6.** 제 5항 에 있어서,

물을 동결 건조에 의해서 제거하는 방법.

**청구항 7.** 제 6 항에 있어서,

촉매가 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 또는 메탈로센 촉매인 방법.

**청구항 8.** a) 천연성 스멕타이트(smectite) 점토를 물에 분산시켜 점토를 팽윤시키는 단계;

b) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온을 함유하는 상기 팽윤된 점토로부터 동결 건조에 의해 물을 제거하여 천연기성 점토를 생성하는 단계;

c) 상기 천연기성 점토 및 메틸 알루미늄옥산에 대해 불활성인 용매의 존재 하에 상기 동결 건조된 천연기성 점토를 과량의 메틸 알루미늄옥산과 접촉시켜 점토/메틸 알루미늄옥산 착체를 형성하는 단계;

d) 상기 착체로부터 용매 및 과량의 메틸 알루미늄옥산을 제거하는 단계;

e) 비극성 불활성 용매의 존재 하에 (d) 단계의 착체를 메탈로센 또는 지글러-나타촉매와 접촉시켜 점토/메틸 알루미늄옥산/촉매 착체를 제조하는 단계; 및

f) 중합 조건 하에서 (e) 단계의 착체를 에틸렌 또는 프로필렌과 접촉시켜 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 나노복합체의 제조방법.

**청구항 9.** 제 8 항에 있어서,

스멕타이트 점토가 소듐 몬토모릴로나이트인 방법.

**청구항 10.** 제 4 항에 있어서,

(e) 단계 동안 연쇄 이동제를 첨가함을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 11.** 제 10 항에 있어서,

연쇄 이동제가 수소인 방법.

**청구항 12.** 제 8 항에 있어서,

(f) 단계 동안 연쇄 이동제를 첨가함을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 13.** 제 12 항에 있어서,

연쇄 이동제가 수소인 방법.

**청구항 14.** 제 1 항에 있어서,

파단 변형률(%)이 500%보다 크고, 인장 모듈러스(tensile modulus)가 1500 MP보다 큰 나노복합체.

**청구항 15.** 제 1항에 있어서,

파단 변형률(%)이 600%보다 크고, 인장 모듈러스가 1800 MP보다 큰 나노복합체.