



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052220
(43) 공개일자 2020년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/06 (2006.01) C08F 2/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) D04H 1/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/06 (2013.01)
C08F 2/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0133811
(22) 출원일자 2019년10월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180135449 2018년11월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박희광
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
채성민
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌 공중합체 수지 조성물 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명에서는 부직포의 제조시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연성을 개선시킬 수 있는 프로필렌 공중합체 수지 조성물과 이를 제조하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 4/52 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08L 23/145 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)

(72) 발명자

노경섭

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

전상진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이현섭

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

예지화

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체; 및

공중합체 내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체;를 80:20 내지 99:1의 중량비로 포함하는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물:

(i) 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체내 1-부텐의 함량: 1 내지 5중량%,

(ii) 분자량 분포: 2.4 이하,

(iii) 25℃에서의 저장탄성율: 1200MPa 이하,

(iv) 유리전이온도에서의 위상각: 5.5° 내지 8° .

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는, ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16kg 하중으로 측정된 용융지수가 10 내지 40g/10min인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는, 용점이 140 내지 150℃인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 블록 공중합체인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 용점이 150℃ 이하이고, 분자량 분포가 2.3 이하인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, ASTM D882에 따라 측정된 인장강도가 100 내지 300 kg/cm² 이고, ASTM D790에 따라 측정된 굴곡탄성율이 9,000 내지 12,000 kg/cm² 인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물.

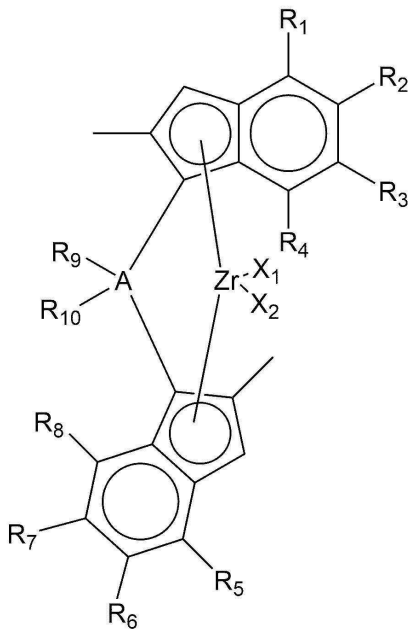
청구항 7

하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에 수소를 300 내지 500ppm의 양으로 투입하며 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 95:5의 중량비로 중합시켜, 하기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 제조하는 단계, 및

상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를, 공중합체 내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체와 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법:

- (i) 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체내 1-부텐의 함량: 1 내지 5중량%,
- (ii) 분자량 분포: 2.4 이하,
- (iii) 25℃에서의 저장탄성율: 1200MPa 이하,
- (iv) 유리전이온도에서의 위상각: 5.5° 내지 8° .

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고,

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이고,

R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

R₂ 내지 R₄ 및 R₆ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 에테르, C₁₋₂₀ 실릴에테르, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

R₉는 C₁₋₂₀ 알킬이고,

R₁₀은 C₂₋₂₀ 알킬이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 A는 실리콘이고,

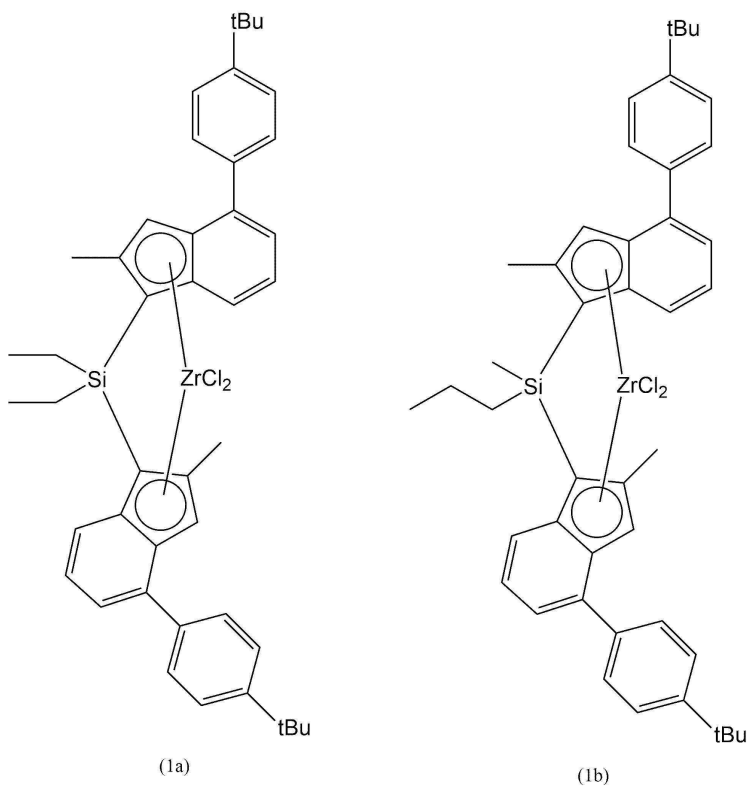
상기 R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₃₋₆ 분지쇄 알킬기로 치환된 페닐기이며,

상기 R₉ 및 R₁₀는 서로 동일하며, C₂₋₄ 직쇄 알킬기이거나; 또는 R₉는 C₁₋₂ 알킬기이고, R₁₀은 C₃₋₁₀ 직쇄 알킬기인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물인, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법.



청구항 10

제7항에 있어서,

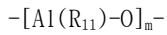
상기 촉매는 실리카 담체를 더 포함하는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 조촉매를 더 포함하는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₁₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐; C₁₋₂₀의 탄화수소; 또는 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀의 탄화수소이고;

m은 2 이상의 정수이며;

[화학식 3]

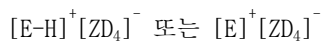


상기 화학식 3에서,

R₁₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐; C₁₋₂₀의 탄화수소; 또는 할로겐으로 치환된 C₁₋₂₀의 탄화수소이고;

J는 알루미늄 또는 보론이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;

H는 수소 원자이며;

Z는 13족 원소이고;

D는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, C₁₋₂₀의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된, C₆₋₂₀의 아릴기 또는 C₁₋₂₀의 알킬기이다.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 중합은 연속식 벌크-슬러리 중합 공정에 의해 수행되는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 중합시 트리알킬알루미늄이 더 투입되는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법.

청구항 14

제1항에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 사용하여 제조되는 부직포.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 부직포는 스펀본드 또는 멜트 블로운 부직포인, 부직포.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부직포, 특히 스펀본드 부직포의 제조시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연성(softness)를 개선시킬 수 있는 프로필렌 공중합체 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 부직포는 방직, 제직이나 편성과정을 거치지 않고 기계조작이나 열접착 등 기계, 화학처리로 섬유 집합체를 접착하거나 엉키게 하여 만든 직물, 펠트, 수지 접착시킨 부직포, 니들 펀치, 스펀 본드, 스펀 레이스, 엠보스 필름, 습식 부직포 등이 이에 속한다. 협의로는 랜덤(random)으로 겹친 웹(web)과 섬유의 접점을 수지로 접착하여 심지 등으로 사용하는 것을 의미한다. 접착포라고도 하며 본드 패브릭(bonded fabric)이라고도 한다. 이러한 부직포는 다양한 방법으로 제조될 수 있는데 니들펀칭법, 케미칼본딩법, 서멀본딩법, 멜트블로운법, 스펀레이스법, 스테치본드법, 또는 스펀본드법 등이 알려져 있다.

[0004] 한편, 폴리올레핀계 수지를 원료로 한 스펀본드(spunbond) 부직포는 촉감, 유연성, 통기성, 단열성 등이 우수하여 필터, 포장재, 칩구, 의류, 의료용품, 위생용품, 자동차 내장재, 건축 자재 등으로 널리 사용되고 있다. 특히, 폴리프로필렌 단섬유는 특유의 낮은 융점, 및 우수한 내화학성으로 인해 캘린더 본딩공법 또는 에어스루 본딩공법을 통해 서멀본드 부직포로 가공되며, 기저귀, 생리대 등의 위생용품 표면재로 주로 사용되고 있다.

[0005] 한편, 기존의 지글러-나타 촉매로 제조되는 호모 폴리프로필렌 수지와 달리 메탈로센 촉매로 제조된 호모 폴리프로필렌 수지는 분자량 분포가 좁기 때문에 굵기가 가늘면서 균일한 섬유가 제조 가능하고, 이에 따라 강도가 우수한 저평량의 부직포를 제조하는 장점이 있다. 하지만, 메탈로센 호모 폴리프로필렌 수지는 낮은 자일렌 용해도(xylene solubles)나 좁은 분자량 분포에 따른 저분자량의 함량이 적기 때문에, 부직포 제조시 표면적으로 거친 촉감(feel)을 주는 단점이 있다.

[0006] 범용 지글러 나타 호모 폴리프로필렌을 기반으로 유연한(soft) 느낌을 가미하기 위해, 호모 폴리프로필렌과 폴리에틸렌을 이용한 이중 성분(Bi-Component) 가공 기술, 호모 폴리프로필렌과 프로필렌 포함 폴리올레핀(C3-POE)를 이용한 혼합 기술, 호모 폴리프로필렌과 낮은 모듈러스를 갖는 폴리프로필렌(Low modulus polypropylene; LPP)를 이용한 혼합 기술, 그리고 호모 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 터폴리머(terpolymer polypropylene; tPP)를 이용한 혼합 기술의 4가지 방법이 이용되고 있다. 그러나 이들 방법은 모두 폴리프로필렌에 추가적으로 이중의 수지를 함께 사용하는 것으로, 종래 대비 유연한 느낌(또는 유연성)이 개선은 되나, 증대에 한계가 있고, 강도 저하, 생산성 저하 등의 문제점이 필수적으로 수반된다.

[0007] 이에 종래 기술의 한계인 강도 저하를 최대한 억제하면서도 유연성을 개선할 수 있는 신규 혼합 수지 조성물의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명은 프로필렌-에틸렌 공중합체와 함께, 종래 지글러 나타 촉매에 비해 부텐 반응성이 우수한 특정 구조의 메탈로센계 촉매를 이용하고, 또 1-부텐의 함량을 제어하여 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용함으로써, 부직포 제조시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연성을 증대시킬 수 있는 프로필렌 공중합체 수지 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 수지 조성물을 이용하여 제조한 부직포, 구체적으로는 스펀본드 또는 멜트 블로운 부직포를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면,

[0013] 하기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체; 및

[0014] 공중합체 내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체;를 80:20 내지 99:1의 중량비로 포함하는, 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제공한다:

[0015] (i) 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체내 1-부텐의 함량: 1 내지 5중량%,

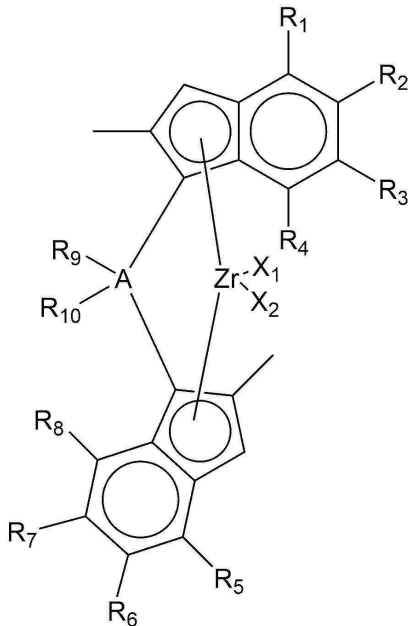
[0016] (ii) 분자량 분포: 2.4 이하,

[0017] (iii) 25℃에서의 저장탄성율: 1200MPa 이하,

[0018] (iv) 유리전이온도에서의 위상각: 5.5° 내지 8°

[0019] 또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 수소를 300 내지 500ppm의 양으로 투입하며 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 95:5의 중량비로 중합시켜, 상기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를, 공중합체 내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체와 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합하는 단계를 포함하는, 상기한 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0020] [화학식 1]



[0021] 상기 화학식 1에서, 각 작용기의 정의는 후술하는 바와 같다.

[0023] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기한 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 이용하여 제조한 부직포를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, 좁은 분자량 분포와 함께 낮은 저장탄성율 및 유리전이온도에서의 위상각이 큰 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 포함함으로써, 낮은 용점과 함께 좁은 분자량 분포를 나타내고, 또 개선된 기계적 특성, 특히 인장강도와 굴곡탄성율이 발란스 좋게 개선됨으로써, 부직포, 특히 스펀본드 부직포의 제조를 위한 적용시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연한 느낌 또는 유연성을 크게 증대시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 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, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물과 이의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 스펀본드 부직포 등에 대해 설명하기로 한다.
- [0031] 구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은,
- [0032] a) 하기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체; 및
- [0033] b) 공중합체 내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체;를 80:20 내지 99:1의 중량비로 포함한다:
- [0034] (i) 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체내 1-부텐의 함량: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 총 중량에 대하여 1 내지 5중량%
- [0035] (ii) 분자량 분포(MWD): 2.4 이하
- [0036] (iii) 25°C에서의 저장탄성율: 1200MPa 이하
- [0037] (iv) 유리전이온도에서의 위상각: 5.5° 내지 8°
- [0039] 일반적으로 부직포 제조용으로 사용되는 메탈로센 호모 폴리프로필렌 수지는 낮은 자일렌 용해도나 좁은 분자량 분포에 따른 저분자량 구조의 낮은 함량으로 인해 부직포 제조시 거친 촉감을 주는 문제가 있다. 또, 호모 폴리프로필렌 대신에 랜덤 폴리프로필렌을 이용하여 부직포를 제조하는 경우 호모 폴리프로필렌과 달리 주사슬 사이에 이종의 공단량체(예를 들면, 에틸렌)가 들어가서 수지의 라멜라 구조가 변형됨으로써, 유연성은 증가하지만 강도가 저하되는 문제가 있다.
- [0041] 이에, 본 발명에서는 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조시 에틸렌 함량의 최적화를 통해 유연성을 증대시킬 수 있는 프로필렌-에틸렌 공중합체와 함께, 공단량체로서 알파-올레핀인 1-부텐을 사용한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용함으로써, 이종의 공단량체 사용에 따른 라멜라 구조의 변화로 유연성을 증대시키면서도 강도 저하를 방지할 수 있다. 더 나아가 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체와 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 혼합비를 최적화함으로써 상기한 효과를 더욱 증가시킬 수 있다.
- [0043] 또, 본 발명에서 사용되는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 후술하는 바와 같이, 종래 지글러 나타 촉매에 비해 부틸렌 반응성이 우수한 특정 구조의 메탈로센계 촉매를 사용하는 동시에 중합 조건을 제어하여 1-부텐을 최적 함량 범위로 포함함으로써, 높은 전환율로 랜덤 중합에서도 좁은 분자량 분포를 구현하며, 우수한 섬유 가공성으로 고강도 고유연성의 부직포를 제조할 수 있다.
- [0045] 구체적으로 상기 i)의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체에서의 1-부텐 함량은 1중량% 이상, 또는 1.5중량% 이상, 또는 2중량% 이상 또는 2.3중량% 이상이고, 5중량% 이하, 또는 3.5중량% 이하, 또는 3중량% 이하, 또는 2.6중량% 이하일 수 있다. 여기서, 상기 1-부텐의 함량은 유연성 구현을 위해서는 1중량% 이상이 되어야 하고, 벌크 중합 공정에서 생산할 수 있도록 수지 녹는점을 확보하는 측면에서 5중량% 이하가 되어야 한다.
- [0046] 한편, 본 발명에 있어서, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 내 1-부텐의 함량은, ASTM D 5576에 따라 중합체를 필

름 혹은 필름 형태의 시편으로 제조 후 FT-IR 장비의 Magnetic holder에 고정시키고, IR 흡수 스펙트럼에서 시편 두께를 반영하는 $4800\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 피크의 높이와 1-부텐 성분이 나타나는 $790\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 피크의 면적을 측정한다. 그리고 ASTM D 5576의 방법에 따라, 상기에서 측정한 값을, Standard 샘플의 $790\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 피크의 면적을 $4800\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 피크 높이로 나눈 값을 플롯(Plot)하여 구한 캘리브레이션(Calibration) 식에 대입함으로써 계산할 수 있다.

[0048] 섬유 가공성이라 함은, 방사 가공시 섬유의 단사가 발생되지 않고 장기적으로 그리고 연속적으로 생산이 가능함을 의미하거나, 연신 공정시 균일한 분자량 분포로 인해 고배율로 연신을 가능하게 함으로써 보다 세섬화된 그리고 높은 강도의 섬유를 제조함을 의미한다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 그 특징적 제조방법으로 인해 상기한 1-부텐 함량 조건을 충족하는 동시에 분자량 분포(MWD)가 2.4 이하로 좁다. 이와 같이 좁은 분자량 분포를 가짐으로써 우수한 섬유 가공성을 확보할 수 있다. 보다 구체적으로는 분자량 분포가 2.35 이하, 또는 2.3 이하이고, 2.0 이상, 또는 2.1 이상일 수 있다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정된 후, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD=Mw/Mn)를 계산할 수 있다. 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여, Waters PL-GPC220 기기를 사용하였다. 이때, 측정 온도는 160°C 이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1 mL/min 의 속도로 측정하였다. 중합체 샘플은 각각 $10\text{ mg}/10\text{ mL}$ 의 농도로 조제한 다음, $200\text{ }\mu\text{L}$ 의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준시편은 분자량이 각각 $2,000\text{ g/mol}$, $10,000\text{ g/mol}$, $30,000\text{ g/mol}$, $70,000\text{ g/mol}$, $200,000\text{ g/mol}$, $700,000\text{ g/mol}$, $2,000,000\text{ g/mol}$, $4,000,000\text{ g/mol}$, $10,000,000\text{ g/mol}$ 인 9종을 사용하였다.

[0052] 또 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 낮은 저장탄성율 (G' @ 25°C , Mpa)을 나타냄으로써, 우수한 유연성을 나타낼 수 있다. 그 결과 종래 단단하고, stiff한 호모 폴리프로필렌과 비교하여, 보다 부드러운 섬유나 부직포의 제조에 유용할 수 있다. 구체적으로, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 25°C 에서의 저장탄성율이 1200 Mpa 이하, 또는 1190 Mpa 이하일 수 있으며, 850 Mpa 이상, 또는 880 Mpa 이상, 또는 1000 Mpa 이상일 수 있다. 상기한 범위의 저장탄성율을 가짐으로써 제조되는 부직포의 강도 저하에 따른 찢어짐에 대한 우려 없이 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.

[0053] 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 저장 탄성율은 회전식 레오미터(ARES rheometer)를 이용하여 측정할 수 있다. 이때 측정용 샘플은 190°C 에서 직경 25.0 mm 의 평행판(parallel plates)를 이용하여 갭(gap) 1.2 mm 가 되도록 하며, 측정은 25°C 에서, dynamic strain frequency sweep 모드로 strain은 5%, frequency는 0.05 rad/s 에서 500 rad/s 까지, 각 decade에 10 point씩 총 41 point를 측정하고, 그 중 0.05 rad/s 의 저장탄성률 값을 측정한다. 이때 power law 피팅은 측정 프로그램인 TA Orchestrator를 이용하여 피팅한다.

[0055] 또 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 종래 호모 폴리프로필렌과 비교하여 유리전이온도(Tg)에서 보다 높은 위상각(Phase Angle)을 나타냄으로써, 우수한 유연성을 나타낼 수 있으며, 그 결과 부드러운 섬유나 부직포의 제조가 가능하다.

[0056] Tg에서 위상각이 클수록 Tg에서 움직일 수 있는 부분, 즉 사슬이 많은 것을 의미한다. 주로 Tg에서는 비정질(amorphous) 영역의 사슬이 반응하기 때문에, 이 값이 클수록 결정화도가 낮고 모듈러스(Modulus) 감소 폭이 상대적으로 크게 된다. 구체적으로 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 유리전이온도에서 측정된 위상각이 5.5° 이상, 또는 5.8° 이상, 또는 6° 이상이고, 8° 이하, 또는 7.8° 이하 또는 7.6° 이하일 수 있다.

[0057] 또, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 위상각(Phase Angle)은 동적 기계 분석기(Dynamic Mechanical Analysis; DMA)를 이용하여 Loss Modulus(E'')와 Storage Modulus(E')를 측정하고, 측정값으로부터 E''/E' 의 비를 구한다. 구체적으로는 3 Point Banding Geometry를 이용하고, 폭 12.7 mm , 두께 3.2 mm , 길이 40 mm 이상의 사

출 시편을 사용하여 -30℃에서 150℃까지 승온 속도 5℃/min로 온도를 높이며, Frequency 1Hz, 및 Strain 0.1%의 조건으로 반복 변형을 가하고, 그에 따른 E" 및 E'의 변화를 측정한다.

- [0059] 더 나아가, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 ASTM D 1238에 따라 230℃에서 2.16 kg 하중 하에 측정하였을 때, 용융지수(melt index; MI)가 10 g/10min 내지 40 g/10min이다. 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 용융지수가 10 g/10min 미만이면, 부직포로 가공될 수 있는 분자량 유지가 어렵고, 40 g/10min를 초과하면, 부직포의 기본 강도 유지가 어렵다. 보다 구체적으로는 12 g/10min 이상, 또는 15 g/10min이상이고, 40 g/10min 이하, 38 g/10min 이하, 또는 35 g/10min일 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 용융지수는, ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16 kg 하중으로 측정할 수 있으며, 10분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로 나타낸다.
- [0062] 또, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 상술한 바와 같은 물성 요건과 함께 최적화된 용점(Tm)을 가질 수 있다. 상기 공중합체의 용점(Tm)은 고강도 고유연성의 부직포를 제조하기 위한 1-부텐(C4)의 최소 함량이 1중량%인 측면에서 150℃ 이하가 될 수 있다. 다만, 부직포 제조에 바람직한 수지 형태를 확보하는 측면에서 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 용점(Tm)은 140℃ 이상이 될 수 있다. 구체적으로 상기 프로필렌-부텐 공중합체의 용점(Tm)은 150℃ 이하, 또는 145℃이하이고, 140℃ 이상 또는 141℃ 이상일 수 있다.
- [0063] 한편, 본 발명에 있어서, 공중합체의 용점은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는 중합체 시료의 온도를 200℃까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30℃까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC 곡선의 꼭대기를 용점으로 하였다. 이때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10℃/min이고, 용점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정된 결과를 사용하였다.
- [0065] 상기와 같은 물성적 특징을 갖는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는 후술하는 바와 같은 구조의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 수소를 투입하며 프로필렌 및 1-부텐을 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 이때 촉매의 종류, 수소 투입량 및 1-부텐 함량의 제어를 통해 상기한 물성적 특징이 구현될 수 있다.
- [0067] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 수지 조성물은 상기한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 함께, 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함한다.
- [0068] 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 수지 조성물에 대해 유연성을 개선시키는 역할을 하며, 이 같은 효과는 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체내 에틸렌 함량의 제어를 통해 증대될 수 있다. 구체적으로 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 내 에틸렌 함량은 12 내지 18중량%일 수 있다. 에틸렌 함량이 12중량% 미만이면 충분한 유연성을 제공하기 어렵고, 18중량%를 초과하면, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체에 대한 상용성이 저하되어 강도 특성이 저하될 수 있다. 이에 따라 상기 함량 범위 내일 때, 유연성 개선과 더불어 우수한 강도 특성을 유지할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 내 에틸렌 함량은 15 중량% 이상이고, 18중량% 이하일 수 있다.
- [0069] 본 발명에 있어서 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 내 에틸렌의 함량은 앞서 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 내 1-부텐의 함량 측정시와 동일한 방법으로 수행할 수 있으며, 다만, 에틸렌 성분이 나타나는 760~710 cm⁻¹ 피크의 면적을 측정하여 계산하였다.
- [0071] 또, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 상기한 에틸렌 함량 조건을 충족하는 블록 공중합체일 수 있다. 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체의 경우 공중합체내 에틸렌을 고함량으로 포함하기 어렵고, 또 에틸렌 함량이 5중량% 이상이면 수지가 액상으로 존재하게 된다.
- [0073] 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, 상기한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 공중합체를 80:20 내지 99:1의 중량비로 포함한다. 상기한 혼합비 범위 내로 포함함으로써 우수한 강도

특성을 유지하면서도 현저히 개선된 유연성을 나타낼 수 있다.

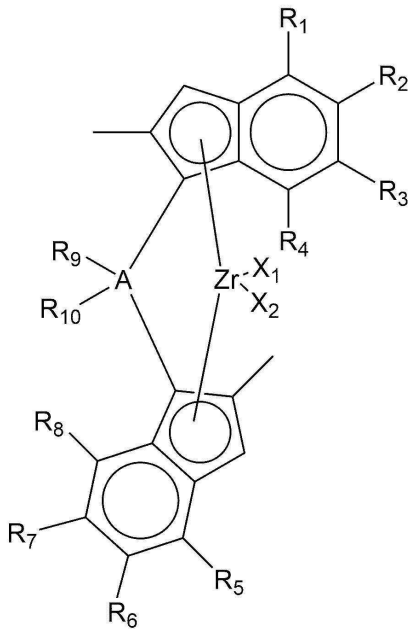
- [0074] 혼합비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 수지 조성물은 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 공중합체를 82:18 이상, 또는 85:15 이상이고, 95:5 이하 또는 90:10 이하의 혼합 중량비로 포함할 수 있다(상기 혼합 중량비에서 '이상' 및 '이하'는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 값을 기준함).
- [0076] 또, 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, 상기한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 공중합체 외에도 수지 조성물의 용도에 따라 요구되는 물성 개선을 위한 첨가제, 구체적으로는 핵제(예를 들면, 벤질리덴솔비톨, 메틸벤질리덴솔비톨, 에틸벤질리덴솔비톨 등), 산화방지제(테트라키스(메틸렌(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시)히드로실릴네이트), 트리스(2,4-디-*t*-부틸페놀)포스파이트 등), 촉매중화제(칼슘스테아레이트, 히드로탈사이트 등), 안료, 분산제, 내후제, 대전방지제, UV 안정제, 슬립제, 안티블로킹제, 탈크, 또는 MI 상승제(비스(*t*-부틸퍼옥시이소 프로필)벤젠 등)와 같은 첨가제를 1종 이상 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있으며, 구체적으로는 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0078] 상기와 같은 조성을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 대신에 종래 호모 폴리프로필렌을 포함하는 수지 조성물에 비해, 낮은 용점 및 좁은 분자량 분포를 나타낸다.
- [0080] 구체적으로 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 용점(T_m)은 150°C 이하, 또는 145°C 이하이고, 140°C 이상, 또는 141°C 이상일 수 있다. 이와 같이 낮은 용점을 나타냄으로써 우수한 가공성을 나타낼 수 있다. 그 결과 부직포 제조 공정에서 수지 용융시 온도를 낮출 수 있고, 또 부직포의 본딩(bonding) 공정에서도 낮은 온도에서 본딩이 가능하기 때문에 생산 비용 및 에너지를 절감할 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 용점은 앞서 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체에서 설명한 바와 동일한 방법으로 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0083] 또, 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 분자량 분포가 2.3 이하이고, 2.0 이상, 또는 2.1 이상일 수 있다. 이와 같이 좁은 분자량 분포를 나타냄으로써, 부직포의 연신 공정에서 단사(breakage)가 발생하지 않으면서 추가적으로 연신을 시킬 수 있고, 그 결과 고강성의 섬유 및 부직포의 제조가 가능하다.
- [0084] 또 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 분자량 분포 역시 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체에서 설명한 바와 동일한 방법으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 수지 조성물의 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)을 측정한 후, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD)를 계산할 수 있다. 이때 측정 조건은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0086] 또, 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 우수한 기계적 특성을 나타내는데, 구체적으로 100 kg/cm² 이상, 140 kg/cm² 이상이고, 300 kg/cm² 이하, 290 kg/cm² 이하의 인장강도(Tensile strength), 및 9,000 kg/cm² 이상, 9400 kg/cm² 이상이고, 12,000 kg/cm² 이하, 또는 11,500 kg/cm² 이하의 굴곡탄성율(Flexural Modulus)을 나타낸다. 이와 같이 개선된 기계적 특성 특히, 인장강도 및 굴곡탄성율이 발란스 좋게 개선됨으로써, 부직포, 특히 스펀본드 부직포의 제조시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연성을 개선시킬 수 있다.
- [0088] 한편, 본 발명에 있어서, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 인장강도는 ASTM D882에 따라 상기 수지 조성물의 필름화한 후 측정될 수 있으며, 일례로 상기 인장 강도 측정을 위한 수지 조성물의 필름은 하기 조건에 따라 제조될 수 있다.
- [0089] <필름 제막 조건>

[0090] Screw rpm: 40rpm, 가공온도: 170℃, Die gap: 2.5mm, Dies: 100mm

[0091] 또, 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 굴곡탄성율은, ASTM D790에 따라 측정될 수 있으며, 구체적으로는 ASTM D790에 따라 준비한 시편을 support에 올려 고정된 후에 Loading Nose로 대략 30 ~ 50mm/min으로 하중을 가할 때 걸리는 강도를 측정하고, Loading Nose가 더 이상 증가하지 않는 최대값인 굴곡강도와 굴곡력에 따른 초기 기울기 값으로 Stiffness(강성)을 나타내는 굴곡탄성율을 측정할 수 있다.

[0093] 상기와 같은 구성적, 물성적 특징을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물은, 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에 수소를 300 내지 500ppm의 양으로 투입하며 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 95:5의 중량비로 중합시켜, 상기 (i) 내지 (iv)의 조건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를, 공중합체내 에틸렌 함량이 12 내지 18중량%인 프로필렌-에틸렌 공중합체와 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합하는 단계(단계 2)를 포함하는, 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기한 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법이 제공된다:

[0094] [화학식 1]



[0095]

[0096] 상기 화학식 1에서,

[0097] A는 탄소, 실리콘 또는 게르마늄이고,

[0098] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로겐이고,

[0099] R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0100] R₂ 내지 R₄ 및 R₆ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₁₋₂₀ 알킬실릴, C₁₋₂₀ 실릴알킬, C₁₋₂₀ 알콕시실릴, C₁₋₂₀ 에테르, C₁₋₂₀ 실릴에테르, C₁₋₂₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, C₇₋₂₀ 알킬아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이고,

[0101] R₉는 C₁₋₂₀ 알킬이고,

[0102] R₁₀은 C₂₋₂₀ 알킬이다.

[0104] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

- [0105] 할로겐(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [0106] C₁₋₂₀ 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적으로, C₁₋₂₀ 알킬기는 C₁₋₁₅ 직쇄 알킬기; C₁₋₁₀ 직쇄 알킬기; C₁₋₅ 직쇄 알킬기; C₃₋₂₀ 분지쇄 또는 고리형 알킬기; C₃₋₁₅ 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 C₃₋₁₀ 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로, C₁₋₂₀의 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.
- [0107] C₂₋₂₀ 알케닐기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 구체적으로, C₂₋₂₀ 알케닐기는 C₂₋₂₀ 직쇄 알케닐기, C₂₋₁₀ 직쇄 알케닐기, C₂₋₅ 직쇄 알케닐기, C₃₋₂₀ 분지쇄 알케닐기, C₃₋₁₅ 분지쇄 알케닐기, C₃₋₁₀ 분지쇄 알케닐기, C₅₋₂₀의 고리형 알케닐기 또는 C₅₋₁₀의 고리형 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로, C₂₋₂₀의 알케닐기는 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 사이클로헥세닐기 등일 수 있다.
- [0108] C₆₋₃₀ 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, C₆₋₃₀ 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 등일 수 있다.
- [0109] C₇₋₃₀ 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, C₇₋₃₀ 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 등일 수 있다.
- [0110] C₇₋₃₀ 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에 의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, C₇₋₃₀ 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 등일 수 있다.
- [0112] 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 1은 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 제조하는 단계이다.
- [0114] 상기 단계 1은 하기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에, 수소를 300 내지 500ppm의 양으로 투입하며 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 95:5의 중량비로 중합반응 시킴으로써 수행될 수 있으며, 그 결과로서 공중합체내 1-부텐의 함량이 1 내지 5중량%이고, 분자량 분포가 2.4 이하인 것 등 상술한 바와 같은 (i) 내지 (iv)의 물성적 특징을 갖는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체가 제조된다.
- [0116] 상기 단계 1에 있어서, 촉매는 상기 화학식 1의 화합물을 단일 촉매로서 포함한다. 이에 따라 종래 2종 이상의 촉매를 혼합하여 사용하는 경우에 비해 제조되는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 분자량 분포가 현저히 좁아질 수 있다.
- [0117] 더욱이 상기 화학식 1의 화합물은, 인데닐기 포함 두 개의 리간드를 연결하는 브릿지 그룹으로서, 알킬기로 2 치환된 2가의 작용기 A를 포함함으로써, 기존 탄소 브릿지 대비 원자사이즈가 커짐으로써 가용 각도가 늘어남에 따라 모노머의 접근이 용이하여 보다 우수한 촉매활성을 나타낼 수 있다.
- [0118] 또, 리간드인 두 개의 인데닐기 모두 2번 위치는 메틸기로 치환되고, 4번 위치(R₁ 및 R₅)는 각각 알킬 치환된 아릴기, 구체적으로는 페닐기를 포함함으로써 충분한 전자를 공급할 수 있는 유도 효과(Inductive effect)에 의해 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0119] 또 상기 화학식 1의 화합물은 중심 금속으로서 지르코늄(Zr)을 포함함으로써, Hf 등과 같은 다른 4족 원소를 포함할 때와 비교하여 전자를 수용할 수 있는 오비탈을 더 많이 가지고 있어 보다 높은 친화력으로 모노머와 쉽게 결합할 수 있으며, 그 결과 보다 우수한 촉매 활성 개선 효과를 나타낼 수 있다.
- [0121] 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₆₋₁₂ 아릴기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 tert-부틸 페닐과 같은 C₃₋₆ 분지쇄 알킬기로 치환된 페닐기일 수 있다. 또 상기 페닐기에

대한 알킬기의 치환 위치는 인데닐기에 결합한 R₁ 또는 R₅ 위치와 파라(para) 위치에 해당하는 4번 위치일 수 있다.

- [0123] 또, 상기 화학식 1에서, R₂ 내지 R₄ 및 R₆ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소일 수 있으며, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 클로로일 수 있다.

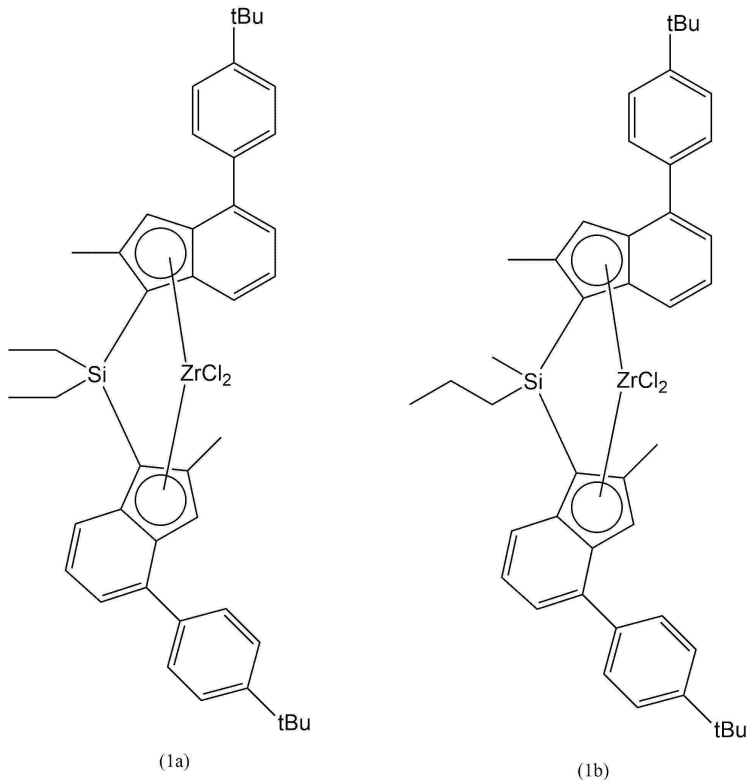
- [0125] 또, 상기 화학식 1에서 브릿지로서 A는 실리콘일 수 있으며, 상기 A의 치환기인 R₉는 직쇄 C₁₋₁₀ 알킬이고, R₁₀은 직쇄 C₂₋₁₀ 알킬일 수 있으며, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0126] 보다 구체적으로, 상기 R₉ 및 R₁₀가 서로 상이할 경우, 상기 R₉는 메틸기와 같은 C₁₋₂ 알킬이고, R₁₀은 노말-프로필기와 같은 C₃₋₁₀ 직쇄 알킬로 서로 다른 사슬 길이를 갖는 직쇄 알킬기일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 상기 R₉는 메틸기이고, R₁₀은 노말-프로필기일 수 있다. 이와 같이 브릿지의 치환기로 서로 상이한 길이의 직쇄 알킬기가 도입될 경우, 담지 반응성이 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

- [0127] 또, 상기 R₉ 및 R₁₀가 서로 동일할 경우, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일한, C₂₋₁₀ 직쇄 알킬기 중 어느 하나 이거나, 보다 구체적으로는, C₂₋₄ 직쇄 알킬기 중 어느 하나일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 각각 에틸일 수 있다. 이와 같이 서로 동일한 길이의 직쇄 작용기일 경우, 우수한 촉매 활성과 함께, 화합물의 용해도를 증대시켜 담지 효율성을 개선할 수 있다.

- [0129] 상기 A에 대한 치환기 R₉ 및 R₁₀가 동일하게 메틸기인 경우, 촉매 활성이 낮고, 또 담지 촉매 조제시 용해도가 좋지 않아 담지 반응성이 떨어지는 문제가 있고, 또, 상기 A에 대한 치환기 R₉ 및 R₁₀ 중 어느 하나가 알콕시알킬기일 경우, 촉매 반응사이트가 벌키(bulky)해지는 구조적 차이로 인해, 제조되는 프로필렌-부텐 공중합체가 상대적으로 높은 용융지수, 낮은 중량 평균 분자량, 및 넓은 분자량분포(MWD)를 가지며, 그 결과로서, 부직포 제조시 가공성 및 기계적 강도 특성이 저하될 우려가 있다.

[0131] 보다 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:



[0132]

[0134] 상기 화학식 1의 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 제조예를 참고할 수 있다.

[0135]

[0136] 한편, 상기 화학식 1의 화합물은 단일 성분으로 사용될 수도 있고, 담체에 담지된 담지 촉매의 상태로 사용될 수도 있다.

[0137] 담지 촉매 상태로 이용시, 제조되는 중합체의 입자 형태 및 벌크 밀도가 우수하며, 종래의 슬러리 중합 또는 벌크 중합, 기상 중합 공정에 적합하게 사용 가능하다.

[0139] 상기 담체로는 표면에 하이드록시기 또는 실록산기를 포함하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 고온에서 건조하여 표면에 수분이 제거되고, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 포함하는 담체를 사용할 수 있다. 상기 담체의 구체적인 예로는 실리카, 알루미나, 마그네시아, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등을 들 수 있으며, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 더 포함할 수 있다. 이중에서도 실리카의 경우, 실리카 담체와 상기 메탈로센 화합물의 작용기가 화학적으로 결합하여 담지되기 때문에, 프로필렌 중합공정에서 담체 표면으로부터 유리되어 나오는 촉매가 거의 없으며, 그 결과 슬러리 또는 기상 중합으로 폴리프로필렌을 제조할 때 반응기 벽면이나 중합체 입자끼리 엉겨 붙는 과올딩을 최소화할 수 있다.

[0141] 상기 화학식 1의 화합물이 담체에 담지될 경우, 예컨대 상기 담체가 실리카일 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 실리카 1g을 기준으로 40 μmol 이상, 또는 80 μmol 이상이고, 240 μmol 이하, 또는 160 μmol 이하의 함량 범위로 담지될 수 있다. 상기 함량 범위로 담지될 때, 적절한 담지 촉매 활성을 나타내어 촉매의 활성 유지 및 경제성 측면에서 유리할 수 있다.

- [0143] 또, 상기 촉매 조성물은 높은 활성과 공정 안정성을 향상시키는 측면에서 조촉매를 추가로 포함할 수 있다.
- [0144] 상기 조촉매는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다:
- [0145] [화학식 2]
- [0146] $-[Al(R_{11})-O]_m-$
- [0147] 상기 화학식 2에서,
- [0148] R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠; C_{1-20} 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 의 탄화수소이고;
- [0149] m 은 2 이상의 정수이며;
- [0150] [화학식 3]
- [0151] $J(R_{12})_3$
- [0152] 상기 화학식 3에서,
- [0153] R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠; C_{1-20} 의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 C_{1-20} 의 탄화수소이고;
- [0154] J 는 알루미늄 또는 보론이며;
- [0155] [화학식 4]
- [0156] $[E-H]^+[ZD_4]^-$ 또는 $[E]^+[ZD_4]^-$
- [0157] 상기 화학식 4에서,
- [0158] E 는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;
- [0159] H 는 수소 원자이며;
- [0160] Z 는 13족 원소이고;
- [0161] D 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, C_{1-20} 의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환되거나 또는 비치환된, C_{6-20} 의 아틸기 또는 C_{1-20} 의 알킬기이다.
- [0163] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산계 화합물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0165] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리아이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 또는 트리아소부틸알루미늄 중에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0167] 또, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보

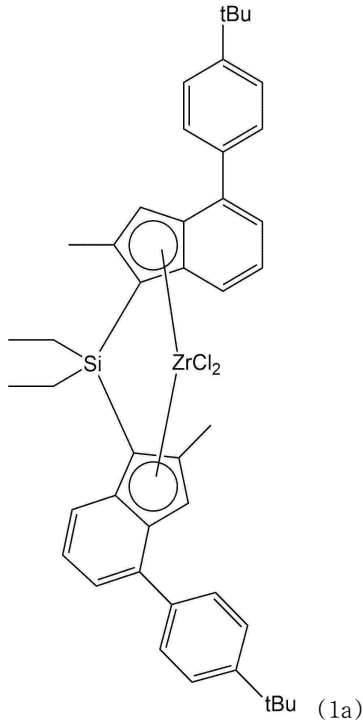
론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플로로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플로로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타테트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플로로페닐보론 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0169] 보다 구체적으로 상기 조촉매는 상기 화학식 2의 알킬알루미늄녹산계 조촉매일 수 있다.
- [0170] 상기 알킬알루미늄녹산계 조촉매는, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 안정화시키고, 또 루이스 산으로 작용하여, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물의 브릿지 그룹(bridge group)에 도입된 작용기와 루이스 산-염기 상호 작용을 통한 결합을 형성할 수 있는 금속 원소를 포함함으로써 촉매 활성을 더욱 증진시킬 수 있다.
- [0172] 또, 상기 조촉매의 사용 함량은 목적하는 촉매와 수지 조성물의 물성 또는 효과에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 담체로서 실리카를 사용하는 경우, 상기 조촉매는 담체 중량당, 예컨대, 실리카 1g을 기준으로 8mmol 이상, 또는 10mmol 이상이고, 25 mmol 이하, 또는 20 mmol 이하의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0174] 상기한 구성을 갖는 촉매 조성물은, 담체에 조촉매 화합물을 담지시키는 단계, 및 상기 담체에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 담지시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있으며, 이때 조촉매와 화학식 1의 화합물의 담지 순서는 필요에 따라 바뀔 수 있다. 다만, 담지 순서에 따라 결정된 구조의 담지 촉매가 폴리프로필렌의 제조 공정에서의 촉매 활성화와 공정 안정성에 미치는 영향을 고려할 때, 조촉매 담지 후 화학식 1의 화합물을 담지하는 것이, 보다 높은 촉매 활성화와 함께 우수한 공정 안정성을 구현할 수 있다.
- [0176] 한편, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 제조를 위한 중합 반응은 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 포함하는 촉매와, 프로필렌 단량체 및 1-부텐 단량체를 접촉시키는 것에 의하여 수행될 수 있다.
- [0177] 이때, 상기 프로필렌 및 1-부텐은 99:1 내지 95:5, 또는 99:1 내지 93:7, 또는 99:1 내지 96:4, 또는 98.5:1.5 내지 97:3의 중량비로 사용될 수 있다. 여기서, 상기 중합 공정에서 1-부텐의 중량비는 유연성을 구현하기 위한 측면에서 99:1 이상이 되어야 하고, 제조되는 공중합체내 부텐 함량과 Tm 제어, 이에 따른 위상각 및 저장 탄성을 조절 측면에서 95:5 이하가 되어야 한다.
- [0179] 또, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 제조를 위한 중합 반응은 연속식 중합 공정으로 수행될 수 있으며, 예컨대, 연속식 용액 중합 공정, 벌크 중합 공정, 현탁 중합 공정, 슬러리 중합 공정 또는 유화 중합 공정 등 올레핀 단량체의 중합 반응으로 알려진 다양한 중합 공정을 채용할 수 있다. 특히, 균일한 분자량 분포를 얻을 수 있고, 제품의 상업적 생산을 고려할 때 연속식 벌크-슬러리 중합 공정을 채용할 수 있다.
- [0181] 또 상기 중합 반응은 40℃ 이상, 또는 60℃ 이상, 또는 70℃ 이상이고, 110℃ 이하 또는 100℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 압력 조건을 더 제어할 경우, 1 bar 이상, 또는 30 bar 이상이고, 100 bar 이하, 또는 50 bar 이하의 압력 하에서 수행될 수 있다.

- [0183] 또, 상기 중합 반응은 수소 기체의 투입 조건 하에서 수행된다.
- [0184] 이때, 상기 수소 기체는 메탈로센 촉매의 비활성 사이트를 활성화시키고 체인 이동 반응(chain transfer reaction)을 일으켜 분자량을 조절하는 역할을 한다. 본 발명에서 사용되는 화학식 1의 화합물은 수소 반응성이 우수하며, 따라서, 중합 공정시 상기 수소 기체 사용량의 조절에 의해, 원하는 수준의 분자량과 용융 지수를 갖는 중합체가 효과적으로 얻어질 수 있다.
- [0185] 상기 수소 기체의 투입량은 촉매에 따라 적절히 조절될 수 있는데, 구체적으로는 프로필렌 단량체의 총 중량에 대하여, 300 ppm 이상이고, 500ppm 이하의 양으로 투입될 수 있다. 상기 수소 기체의 사용량을 조절하여, 충분한 촉매 활성을 나타내면서도 제조되는 공중합체의 분자량 분포 및 유동성을 원하는 범위 내로 조절할 수 있으며, 이에 따라 용도에 따라 적절한 물성을 갖는 공중합체를 제조할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물은 매우 우수한 수소 반응성을 갖고 있어 수소 기체의 사용량을 증가시킴에 따라 체인 이동 반응이 활성화되며, 이에 따라 분자량이 감소되고 용융 지수가 높은 공중합체를 수득할 수 있다. 보다 구체적으로는 300ppm 이상, 또는 310ppm 이상이고, 500ppm 이하, 또는 480ppm 이하의 양으로 투입될 수 있다.
- [0187] 또, 상기 중합 반응시 트리에틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄이 선택적으로 더 투입될 수 있다.
- [0188] 중합 반응기내에 수분이나 불순물이 존재하면 촉매의 일부가 분해(decomposition)되게 되는데, 상기한 트리알킬알루미늄은 반응기 내에 존재하는 수분이나 불순물을 사전에 잡아내는 scavenger 역할을 하기 때문에, 제조에 사용되는 촉매의 활성을 극대화할 수 있으며, 그 결과로서 상기한 물성적 요건을 충족하는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 보다 효율 좋게 제조할 수 있다. 구체적으로 상기 트리알킬알루미늄에 있어서, 알킬은 앞서 정의한 바와 같으며, 구체적으로는 C₁₋₂₀의 알킬이고, 보다 구체적으로 메틸, 에틸 등과 같은 C₁₋₆의 직쇄 알킬일 수 있다.
- [0189] 또, 상기 트리알킬알루미늄(1M 기준)은 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 제조를 위한 단량체 총 중량 100g에 대해, 0.01ml 이상, 또는 0.1ml 이상, 또는 0.3ml 이상이고, 20ml 이하, 또는 10ml 이하의 함량으로 투입될 수 있으며, 이러한 함량 범위의 트리알킬알루미늄의 존재 하에 중합 반응시 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 상기한 물성 구현이 보다 용이할 수 있다.
- [0191] 또, 상기 중합 반응에서, 상기 촉매는 프로필렌 단량체의 중합 공정에 적합한 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 또는 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석한 상태로 이용될 수 있다. 이때 상기 용매를 소량의 알킬알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용할 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 제거할 수 있다.
- [0193] 상기와 같은 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조방법은, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물을 촉매 활성 성분으로 사용함으로써, 높은 전환율로 생산성을 향상시킬 수 있고 또 수소 투입량의 제어를 통해 제조되는 공중합체는 최적화된 1-부텐의 함량과 함께 좁은 분자량 분포를 가져, 부직포 제조 공정에서 우수한 섬유 가공성을 확보함과 동시에 모듈러스(modulus)를 감소시켜 고강도 및 고유연성의 부직포를 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0195] 다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 2는 단계 1에서 제조한 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를, 프로필렌-에틸렌 공중합체와 혼합하는 단계이다.
- [0197] 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 앞서 설명한 바와 동일한 것으로, 공중합체 총 중량에 대해 에틸렌을 12 내지 18중량%로 포함하는 것일 수 있다.

- [0199] 또, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 공중합체는 앞서 설명한 바와 같은 중량비로 혼합될 수 있으며, 혼합 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0201] 상기한 제조방법에 의해 제조된 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 앞서 설명한 바와 같이 낮은 용점 및 좁은 분자량 분포를 나타내는 동시에, 기계적 특성 특히, 인장강도 및 굴곡탄성율이 발란스 좋게 개선됨으로써, 부직포, 특히 스펀본드 부직포의 제조시 우수한 강도 특성을 유지하면서도 유연성을 개선시킬 수 있다.
- [0203] 이에 따라 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 사용하여 제조된 부직포, 구체적으로는 스펀본드 또는 멜트 블로운 부직포가 제공된다.
- [0205] 상기 스펀본드 부직포는 상기 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 용융시켜 극세섬유 웹으로 압출시키는 것을 특징으로 하는 멜트 스펀 공정을 통해 제조된 것이고, 상기 멜트 블로운 부직포는 멜트 블로운 공정을 통해 제조된 것일 수 있다.
- [0207] 보다 구체적으로 발명의 일 구현예에 따른 상기 스펀본드 부직포는 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 용점, 저장탄성을 및 위상각 등을 최적화하여 모듈러스(modulus)를 감소시켜 고강도를 유지하며 기존의 부직포 제품보다 유연한(soft) 촉감 또는 유연성을 부여할 수 있다.
- [0209] 구체적으로, 상기 스펀본드 부직포는 부직포의 평량이 14 내지 16 g/m²인 조건 하에서, ASTM D-5035의 방법에 따라 측정된 부직포의 종방향(MD, machine direction) 인장강도가 1400gf 이상, 2000gf 이하이고, 횡방향(CD, cross direction) 인장강도가 650 gf 이상, 800gf 이하일 수 있다.
- [0210] 또, 우수한 유연성 확보 측면에서, 부직포의 종방향(MD)에 대한 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값(total hand)가 5.0 g 이하이고, 부직포의 횡방향(CD)에 대한 핸들-오-미터 측정값이 3.0 g 이하일 수 있다. 이러한 핸들-오-미터 측정값은 상술한 범위로 유지될 때, 상기 스펀본드 부직포가 거친 특성을 줄이고 유연한 물성을 구현할 수 있도록 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 상기 핸들-오-미터는 부직포의 평량이 14 내지 16 g/m²인 조건 하에서 측정된 값이다.
- [0211] 특히, 본 발명의 일 구현예에 따른 스펀본드 부직포는 상술한 바와 같은 핸들-오-미터 측정값 범위와 인장강도 범위를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하며, 이로써 고강도를 유지하며 기존 제품보다 유연한 특성을 구현할 수 있다.
- [0213] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0214] **제조예 1 : 담지 촉매의 제조**
- [0215] **단계 1) [(디에틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴)]실란의 제조**
- [0216] 2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴(20.0 g)을 톨루엔/THF의 혼합용액(혼합 부피비=10/1, 220 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22.2 g)을 0°C에서 천천히 적가한 다음, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78°C에서 상기 혼합 용액에 디에틸디클로로실란(6.2 g)을 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을 분리한 다음, 용매를 감압 증류하여 [(디에틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴)]실란을 얻었다.
- [0218] **단계 2) [(디에틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴)]지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0219] 상기 단계 1에서 제조한 (디에틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)실란을 톨루엔/THF의 혼합 용액(혼합 부피비=5/1, 120 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22.2 g)을 -78°C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액에 지르코늄 클로라이드(8.9 g)를 톨루엔(20 mL)에 희석시킨 후, -78°C에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액의 용매를 감압 제거한 다음, 디클로로메탄을 넣고 여과한 다음, 여액을 감압 증류하여 제거하였다. 톨루엔과 헥산을 사용하여 재결정을 하여 고순도의 rac-[(디에틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)]지르코늄 디클로라이드(10.1 g, 34%, rac:meso=20:1)를 얻었다.



[0220]

[0222] **단계 3: 담지 촉매의 제조**

[0223] 실리카 3 g을 슈링크 플라스크에 미리 칭량한 후 메틸알루미늄옥산(MAO) 52 mmol을 넣고, 90°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 상기 단계 2에서 제조한 안사-메탈로센 화합물(1a) 240 μmol을 톨루엔에 녹인 후, 상기 반응기에 첨가하고 70°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고, 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척한 후, 헥산으로 재차 세척하고, 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 5 g을 얻었다

[0225] **제조예 2 : 담지 촉매의 제조**

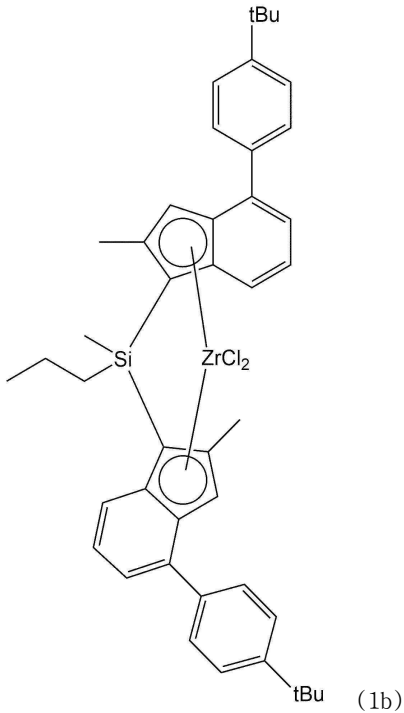
[0226] **단계 1) (1,1-메틸-n-프로필실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)실란의 제조**

[0227] 2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴(10.0 g)을 톨루엔/THF의 혼합용액(혼합 부피비=10/1, 150 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 11.1 g)을 0°C에서 천천히 적가한 다음, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, -78°C에서 상기 혼합 용액에 1,1-메틸-n-프로필디클로로실란(3.1 g)을 천천히 적가하였고, 약 10분 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을 분리한 다음, 용매를 감압 증류하여 (1,1-메틸-n-프로필실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)실란을 얻었다.

[0229] **단계 2) [(1,1-메틸-n-프로필 실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)]지르코늄 디클로라이드의 제조**

[0230] 상기 단계 1에서 제조한 (1,1-메틸-n-프로필실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)실란을 톨루엔/THF의 혼합용액(혼합 부피비=5/1, 100 mL)에 용해시킨 후, n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 11.1 g)을 -78

℃에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액에 지르코늄 클로라이드(4.5 g)를 톨루엔(15 mL)에 희석시킨 후, -78℃에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액의 용매를 감압 제거한 다음, 디클로로메탄을 넣고 여과한 다음, 여액을 감압 증류하여 제거하였다. 톨루엔과 헥산을 사용하여 재결정을 하여 고순도의 rac-[(1,1-메틸-n-프로필실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸-페닐)인덴일)]지르코늄 디클로라이드(6.1 g, 41%, rac:meso=17:1)(1b)를 얻었다.

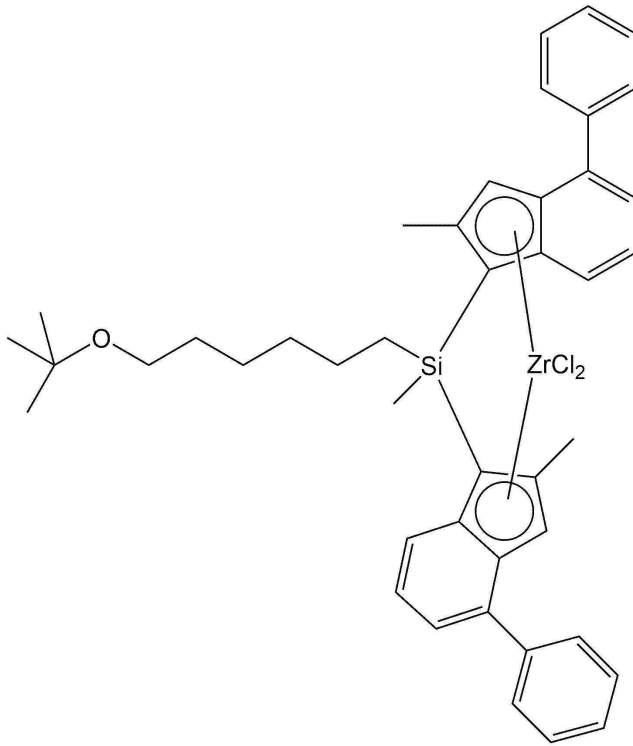


[0233] **단계 3: 담지 촉매의 제조**

[0234] 실리카 3 g을 쉬링크 플라스크에 미리 칭량한 후 메틸알루미늄옥산(MAO) 52 mmol을 넣고, 90℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부는 제거하고 톨루엔으로 2회에 걸쳐 세척하였다. 상기 단계 2에서 제조한 안사-메탈로센 화합물(1b) 240 μmol을 톨루엔에 녹인 후, 상기 반응기에 첨가하고 70℃에서 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 침전이 끝나면, 상층부 용액은 제거하고, 남은 반응 생성물을 톨루엔으로 세척한 후, 헥산으로 재차 세척하고, 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매 5 g을 얻었다.

[0236] **비교제조예 1: 담지 촉매의 제조**

[0237] 상기 제조예 1의 단계 2에서 제조한 전이금속 화합물 대신에, 하기 구조의 안사-메탈로센 화합물(I)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1의 단계 3과 동일한 방법으로 수행하여 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.



(I)

[0238]

[0240] **실시예 1-1: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**

[0241] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 프로필렌의 함량, 1-부텐의 함량, 중합 공정 조건 등을 조절하여, 연속식 벌크 슬러리 중합 공정에 따라 프로필렌-부텐 공중합체(C4-랜덤 공중합체)를 제조하였다.

[0242] 상세하게는, 2 L 스테인레스 반응기를 약 65 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄, 수소, 1-부텐, 및 프로필렌을 하기 표 1에 기재된 함량으로 순차적으로 투입하였다. 이후 약 10 분 동안 교반한 후, 제조예 1에서 제조한 실리카 담지 메탈로센 촉매 0.048 g을, 트리메틸알루미늄(TMA)이 처방된 헥산 약 20 mL에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 약 70 °C까지 천천히 승온한 다음, 약 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌 및 1-부텐은 벤트 및 건조 제거하였다.

[0244] **실시예 1-2 내지 1-6: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**

[0245] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 중합시 조건을 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체(C4-랜덤 공중합체)를 얻었다.

[0247] **비교예 1-1 내지 1-3: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**

[0248] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예 1의 촉매 대신에 비교제조예 1의 촉매를 사용하며, 촉매가 달라짐에 따라 실시예 1 내지 3과 유사한 MI 수준의 수지를 제조하기 위하여 각각 수소 투입량을 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 비교예 1-1 내지 1-3의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체(C4-랜덤 공중합체)를 각각 얻었다.

[0250] **비교예 1-4 내지 1-5: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**

[0251] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 수소 투입량 및 1-부텐 투입량을 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체(C4-랜덤 공중합체)를 얻었다.

- [0253] **비교예 1-6: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**
- [0254] 중합 반응시 수소를 100ppm 미만의 함량으로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.
- [0256] **비교예 1-7: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 제조**
- [0257] 중합 반응시 수소를 700ppm 미만의 함량으로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.
- [0259] **시험예 1: 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 평가**
- [0260] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체에 대하여 물성 평가를 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [0261] (1) 수득량(g): 제조된 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 중량을 측정하였다.
- [0262] (2) 1-부텐(C4) 함량(중량%): ASTM D 5576에 따라, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 공중합체의 필름 혹은 필름 형태 시편을 FT-IR 장비의 Magnetic holder에 고정시킨 후 IR 흡수 스펙트럼에서 시편 두께를 반영하는 4800~3500 cm^{-1} 피크의 높이와 1-부텐 성분이 나타나는 790~660 cm^{-1} 피크의 면적을 측정하고, 계산하였다. ASTM D 5576의 방법에 따라, 측정된 값을, Standard 샘플의 790~660 cm^{-1} 피크의 면적을 4800~3500 cm^{-1} 피크 높이로 나눈 값을 플롯하여 구한 캘리브레이션 식에 대입하여 1-부텐 함량을 계산하였다.
- [0263] (3) 용융지수(MI) (g/10min): ASTM D1238에 따라 230°C에서 2.16 kg 하중으로 측정하였으며, 10분 동안 용융되어 나온 공중합체의 무게(g)로 나타내었다.
- [0264] (4) 용점(Tm)(°C): 공중합체의 온도를 200°C까지 증가시킨 후, 5분 동안 그 온도에서 유지하고, 그 다음 30°C까지 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA사 제조) 곡선의 꼭대기를 용점으로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10°C/min이고, 용점은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다.
- [0265] (5) 분자량 분포(MWD): 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 공중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정하였고, 중량평균 분자량을 수평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(MWD)를 계산하였다.
- [0266] 구체적으로, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 장치로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여, Waters PL-GPC220 기기를 사용하였다. 이때, 측정 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며, 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 제조한 공중합체의 샘플은 각각, 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL 의 양으로 공급하였다.
- [0267] 폴리스티렌 표준시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도하였다. 폴리스티렌 표준시편은 분자량이 각각 2,000 g/mol, 10,000 g/mol, 30,000 g/mol, 70,000 g/mol, 200,000 g/mol, 700,000 g/mol, 2,000,000 g/mol, 4,000,000 g/mol, 10,000,000 g/mol인 9종을 사용하였다.
- [0268] (5) 저장탄성율(G' @25°C): 공중합체의 초기 저장탄성률을 TA 인스트러먼트즈(TA Instruments)(미국 델라웨어주, 뉴 캐슬)의 ARES 레오미터를 이용하여 측정하였다.
- [0269] 측정용 샘플은 190°C에서 직경 25.0mm의 평행판(parallel plates)을 이용하여 갭(gap)이 2.0mm가 되도록 하며, 측정은 25°C에서, dynamic strain frequency sweep 모드로 strain은 5%, frequency는 0.05 rad/s에서 500 rad/s까지, 각 decade에 10 point씩 총 41 point를 측정하였으며, 그 중 0.05 rad/s의 저장 탄성률 값을 측정하였다. 이때 power law 피팅은 측정 프로그램인 TA Orchestrator을 이용하여 피팅하였다.
- [0270] (6) 위상각(Phase Angle @ Tg)(°): 동적 기계 분석기(DMA)로서 TA사 RSA G2를 이용하여 하기와 같은 조건으로 Loss Modulus(E'') 및 Storage Modulus(E')

[0271] 측정 조건 : Strain 0.1%, Frequency 1Hz, 승온 속도 5℃/min

[0272] 구체적으로는, 3 Point Banding Geometry를 이용하여 폭 12.7mm, 두께 3.2mm, 길이 40mm 이상의 사출 시편을 사용하여 -30℃에서 150℃까지 승온 속도 5℃/min로 온도를 높이며 Frequency 1Hz 및 Strain 0.1%의 조건으로 반복 변형을 가해 그에 따른 E" 및 E'의 변화를 측정하였다.

표 1

		실시예						비교예						
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
제조 조건	촉매 종류	제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 2	제조예 2	비교제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1
	촉매량 (mg)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	중합온도 (℃)	70	70	70	65	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	압력 (bar)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	수소 투입량 (ppm)	300	400	500	480	310	450	350	450	550	400	390	100	700
	프로필렌(C3) 투입량 (g)	770	770	770	770	770	770	770	770	770	770	770	770	770
	1-부텐(C4) 투입량(g)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	2	50	15	15
	TEAL 투입량 (1M, ml)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
공중합체 평가	수득량 (g)	380	390	420	395	310	375	280	270	305	370	385	350	450
	C4 함량 (중량%)	2.39	2.48	2.53	2.48	2.33	2.51	2.32	2.71	2.51	0.28	7.12	2.30	2.38
	MI(g/10 min)	15	25	32	35	27	38	14	25	31	24	27	7	80
	Tm(℃)	143	141	142	141	142	142	140	139	141	151	119	144	141
	MWD	2.3	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.9	2.8	2.8	2.4	2.2	2.2	2.2
	저장탄성률 (Mpa)	1,190	1,020	900	885	1,105	995	1,510	1,330	1,250	1,090	1,280	1,450	650
	위상각 (@Tg, °)	6.12	5.89	7.52	7.58	6.01	6.81	4.33	5.19	6.04	7.11	5.24	3.31	8.91

[0273]

[0274] 상기한 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 실시예 1-1 내지 1-6의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체는, 2.3 이하의 현저히 좁은 MWD와 함께, 1200 Mpa 이하의 낮은 저장 탄성률 및 유리전이온도에서 5.5° 내지 8° 범위 내의 최적화된 위상각을 나타내었다.

[0275] 한편, 실시예에서와 상이한 구조의 촉매를 사용한 비교예 1-1 내지 1-3의 공중합체의 경우, 실시예에서의 공중합체와 동등 수준의 C4 함량을 갖지만, 2.4 초과인 높은 MWD를 나타내었으며, 또 중합 반응시 수소 투입량의 증

가에 따라 변화되기는 하지만, 실시예에 비해 높은 저장 탄성율과 낮은 위상각을 나타내었다. 이로부터 비교예 1-1 내지 1-3의 공중합체는 실시예에 비해 열화된 섬유 가공성을 나타냄을 알 수 있다.

[0276] 또, 동일 촉매를 사용하더라도 단량체 내 1-부텐의 혼합비 조건을 충족하지 않는 비교예 1-4 및 1-5의 경우, 제조된 공중합체내 C4 함량 조건을 충족하지 않으며, 특히 비교예 1-4의 경우 지나치게 낮은 C4 함량으로 인해 섬유 가공성이 저하됨을 알 수 있다. 또, 비교예 1-5의 경우 높은 C4 함량과 함께, Tm이 크게 저하되고, 위상각 또한 작아져, 가공성 및 유연성의 저하로 유연한 섬유 및 부직포의 제조가 어려움을 알 수 있다.

[0277] 또, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 제조를 위한 중합 반응시 수소가 지나치게 적은 양으로 투입된 비교예 1-6의 경우, 공중합체의 용융지수가 크게 저하되었고, 저장 탄성율은 1450MPa로 크게 증가하였고, 위상각은 3.31° 로 크게 감소하였다. 이 같은 결과로부터 가공성 및 유연성이 크게 저하되어, 유연한 섬유 및 부직포의 제조가 어려움을 알 수 있다.

[0278] 또, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 제조를 위한 중합 반응시 수소가 지나치게 높은 양으로 투입된 비교예 1-7의 경우, 용융지수가 80 g/10min로 크게 증가하였고, 위상각이 8.91° 로 크게 증가하였다. 이 같은 결과로부터 유연한 섬유 및 부직포의 제조가 어려울 뿐만 아니라, 부직포 제조시 강도 특성의 큰 저하로 찢어짐이 발생할 가능성이 높음을 알 수 있다.

[0280] **실시예 2-1: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0281] 상기 실시예 1-1에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 이용하고, 하기 표 2에 제시된 조건으로 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE¹; VistamaxxTM6202, Exxon사제, C2함량=15중량%)와 혼합하여, 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0282]

[0283] **실시예 2-2 및 2-3: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0284] 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE¹)의 혼합비를 변경하는 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0286] **실시예 2-4 : 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0287] 상기 실시예 1-4에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0289] **실시예 2-5 : 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0290] 실시예 1-5에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0292] **실시예 2-6 : 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0293] 프로필렌-에틸렌 공중합체로서, 공중합체내 C2 함량 12중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE²)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0295] **실시예 2-7 : 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0296] 프로필렌-에틸렌 공중합체로서 공중합체내 C2 함량 18중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE³)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

- [0298] **비교예 2-1: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0299] 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조한 호모 폴리프로필렌(호모-Z/N-PP)으로서 시판중인 H7700™ (LG 화학사제, MI=34g/10min)를 사용하였다.
- [0301] **비교예 2-2 내지 2-4: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0302] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 대신에 상기 비교예 2-1에서의 Z/N 호모 폴리프로필렌을 사용하고, 하기 표 3에 기재된 조건으로 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE¹; Vistamaxx™ 6202, Exxon사제, C2함량=15중량%)와 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0304] **비교예 2-5: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0305] 상기 실시예 1-1에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 단독으로 사용하였다.
- [0307] **비교예 2-6: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0308] 프로필렌-에틸렌 공중합체로서 공중합체내 C2 함량 4중량%인 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(C3-POE⁴)를 하기 표 3에 기재된 조건으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0310] **비교예 2-7: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0311] 프로필렌-에틸렌 공중합체로서 공중합체내 C2 함량 15중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(C3-POE¹)를 하기 표 3에 기재된 조건으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0313] **비교예 2-8: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0314] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체로서 상기 비교예 1-3에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0316] **비교예 2-9: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0317] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체로서 상기 비교예 1-7에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0319] **비교예 2-10: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0320] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체로서 상기 비교예 1-4에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.
- [0322] **비교예 2-11: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**
- [0323] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체로서 상기 비교예 1-5에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용하는 것

을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0325] **비교예 2-12: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0326] 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체로서 상기 비교예 1-6에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-2에서와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0328] **비교예 2-13: 프로필렌 공중합체 수지 조성물의 제조**

[0329] 프로필렌-에틸렌 공중합체로서 공중합체내 C2 함량 20중량%인 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(C3-POE⁵)를 하기 표 3에 기재된 조건으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 수행하여 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 제조하였다.

[0331] **시험예 2: 수지 조성물의 물성 평가**

[0332] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 프로필렌 공중합체 수지 조성물에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 표 2 및 3에 나타내었다.

[0333] (1) 용점(Tm)(°C): 상기 공중합체에서의 용점 측정 방법과 동일한 방법으로 DSC를 이용하여 용점을 측정하였다.

[0334] (2) 분자량 분포(MWD): 상기 공중합체에서의 분자량 분포(MWD) 측정 방법과 동일한 방법으로, GPC를 이용하여 수지 조성물의 Mw 및 Mn을 측정하고, Mw/Mn의 비를 계산하였다.

[0335] (3) 인장강도(Tensile strength)(kg/cm²): 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물을 이용하여 하기와 같은 조건으로 필름 가공한 후, ASTM D882에 따라 인장강도를 측정하였다.

[0336] <필름 제막 조건>

[0337] Screw rpm: 40rpm

[0338] 가공온도: 170°C

[0339] Die gap: 2.5mm

[0340] Dies: 100mm

[0341] (4) 굴곡탄성율(Flexural Modulus)(kg/cm²): ASTM D790에 따라 준비한 시편을 support에 올려 고정된 후에 Loading Nose로 대략 30 ~ 50mm/min으로 하중을 가할 때 걸리는 강도를 측정하였다. Loading Nose가 더 이상 증가하지 않는 최대값인 굴곡강도와 굴곡력에 따른 초기 기울기 값으로 stiffness(강성)을 나타내는 굴곡탄성율을 측정하였다.

표 2

[0342]

		실시예						
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
수지 조성물 조성 (중량%)	C4-랜덤 PP 종류	실시예 1-1	실시예 1-1	실시예 1-1	실시예 1-4	실시예 1-5	실시예 1-1	실시예 1-1
	C4-랜덤 PP 함량	95	90	85	90	90	90	90
	C3-POE ¹	5	10	15	10	10	-	-
	C3-POE ²	-	-	-	-	-	10	-
	C3-POE ³	-	-	-	-	-	-	10

수지 조성물의 물성평가	T _m (°C)	144	144	143	144	143	143	141
	MWD	2.1	2.1	2.1	2.2	2.3	2.2	2.1
	인장강도 (kg/cm ²)	284	259	238	261	252	273	233
	굴곡탄성율 (kg/cm ²)	11,100	10,200	9,400	10,500	9,900	10,800	9,400

표 3

[0343]

		비교예												
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13
수지 조성물 조성 (중량%)	C4-랜덤 PP 종류	-	-	-	-	실시예 1-1	실시예 1-1	실시예 1-1	비교예 1-3	비교예 1-7	비교예 1-4	비교예 1-5	비교예 1-6	실시예 1-1
	C4-랜덤 PP 함량	-	-	-	-	100	90	70	90	90	90	90	90	90
	호모-Z/N-PP*	100	95	90	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3-POE ¹	-	5	10	15	-	-	30	10	10	10	10	10	-
	C3-POE ⁴	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	C3-POE ⁵	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
수지 조성물의 물성평가	T _m (°C)	160	160	161	161	143	143	144	141	143	148	119	144	143
	MWD	2.5	2.8	2.9	2.9	2.1	2.6	3.0	2.9	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2
	인장강도 (kg/cm ²)	326	303	281	258	291	198	186	279	185	295	201	276	230
	굴곡탄성율 (kg/cm ²)	15,000	13,100	10,900	9,100	12,800	8,800	8,400	13,100	8,700	12,050	8,000	11,700	8,500

[0344]

상기 표 2 및 3에서,

[0345]

호모-Z/N-PP*: LG 화학사제, H7700™ (MI=34g/10min)이고,

[0346]

C3-POE¹: C2함량이 15중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체이고,

[0347]

C3-POE²: C2함량이 12중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체이고,

[0348]

C3-POE³: C2함량이 18중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체이고,

[0349]

C3-POE⁴: C2함량이 4중량%인 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체이며,

[0350]

C3-POE⁵: C2함량이 20중량%인 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체이다.

[0352]

상기 실시예 2-1 내지 2-7의 프로필렌 공중합체 수지 조성물은 150°C 이하의 낮은 용점과 함께 2.4 이하의 좁은 분자량 분포를 나타내었으며, 100 내지 300 kg/cm²의 인장강도와 함께 9,000 내지 12,000 kg/cm²의 굴곡탄성율을 나타내었다. 이 같은 결과로부터 연신성이 우수하고 강도가 뛰어날 뿐만 아니라, 제조한 부직포의 Total Hand가 개선되어 보다 우수한 유연성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0353]

한편, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체 대신에 종래 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조한 호모 폴리프로필렌을 단독 사용한 비교예 2-1의 수지 조성물은 높은 용점과 함께, 지나치게 높은 인장강도 및 굴곡탄성율을 나타내어 가공성이 저하되고, 유연성 있는 섬유 및 부직포 제조가 어려움을 알 수 있다.

[0354]

또, 상기 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조한 호모 폴리프로필렌에 대해 프로필렌-에틸렌 중합체를 추가로 혼합한 비교예 2-2 내지 2-4의 수지 조성물의 경우, 프로필렌-에틸렌 중합체의 혼합비 증가에 따라 인장강도와 굴

곡탄성율은 저하되었으나, 높은 용점과 넓은 분자량 분포를 나타내어 섬유 가공성이 저하됨을 확인할 수 있다.

[0355] 또, 실시예 1-1 에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 단독으로 포함하는 비교예 2-5의 수지 조성물의 경우, 상기 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조한 호모 폴리프로필렌을 포함하는 비교예 2-1 내지 2-4의 수지 조성물과 비교하여 낮은 용점 및 좁은 분자량 분포를 나타내었으나, 인장강도와 굴곡탄성율은 실시예 대비 높았다.

[0356] 또, 실시예 1-1 에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 함께 프로필렌-에틸렌 중합체를 포함하지만 상기 프로필렌-에틸렌 중합체 내 에틸렌 함량 조건을 충족하지 않는 비교예 2-6의 경우, 및 실시예 1-1 에서 제조한 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 함께 C2 함량 조건을 충족하는 프로필렌-에틸렌 중합체를 포함하지만, 그 혼합비 조건을 충족하지 않는 비교예 2-7의 경우, 실시예와 비교하여, 분자량 분포가 증가하였으며, 또 인장강도와 굴곡탄성율이 크게 저하되었다.

[0357] 또, 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 함께 C2 함량 조건을 충족하는 프로필렌-에틸렌 중합체를 최적 혼합비로 포함하지만, 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 물성 요건을 충족하지 않는 비교예 2-8 내지 2-10의 수지 조성물 역시, 실시예와 비교하여, 부직포 가공이 강도가 저하되거나, Total Hand가 증가하여 부드러움이 떨어졌다. 구체적으로, 분자량 분포가 넓고 저장 탄성율 조건을 충족하지 않는 비교예 1-3의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 포함하는 비교예 2-8의 수지 조성물의 경우, 넓은 분자량 분포의 영향으로 가공성이 저하되었고, 또 1200MPa를 초과하는 높은 저장 탄성율로 인하여 부직포 제조시 강도가 저하되어, 잘 찢어졌다. 또, 제1수지의 MI가 높아(MI=80g/10min) 위상각 조건을 초과한 비교예 1-7의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 포함하는 비교예 2-9의 수지 조성물의 경우, 인장 강도가 크게 저하되었으며, 또 굴곡 특성의 저하로 부직포에 적용하는데 어려움이 있었으며, 제조된 부직포 또한 강도 저하로 인해 잘 찢어졌다. 또, 저장 탄성율과 위상각 조건은 모두 충족하지만 공중합체 내 1-부텐의 함량 조건을 충족하지 않는 비교예 1-4의 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체를 포함하는 비교예 2-10의 수지 조성물은, 부직포의 인장강도는 우수하지만, 굴곡 특성의 저하로 부직포 제조시 유연성이 저하됨을 알 수 있다.

[0358] 이 같은 결과로부터 본 발명에 따른 수지 조성물의 개선 효과를 구현하기 위해서는 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체의 물성 요건, 프로필렌-에틸렌 공중합체 내 에틸렌 함량 조건, 그리고 상기 프로필렌-1-부텐 랜덤 공중합체와 프로필렌-에틸렌 공중합체의 혼합비 조건이 동시에 충족되어야 함을 알 수 있다.

[0360] **실시예 3-1 내지 3-3, 및 비교예 3-1 내지 3-7: 스펀본드 부직포의 제조**

[0361] 상기 실시예 2-1 내지 2-3, 그리고 비교예 2-1 내지 2-7에서 제조한 프로필렌 공중합체 수지 조성물을 각각 원료로 사용하여 스펀본드-멜트블로운-멜트블로운-스핀본드의 순서로 수행하여 스펀본드/스핀본드의 이중 적층 부직포(ss 부직포)를 제조하였다.

[0362] 구체적으로, 25 mm 트윈-스크류 압출기를 이용하여 실시예 2-1 내지 2-3, 및 비교예 2-1 내지 2-7에 따른 수지 조성물 각각 98중량%와 유연제로서 cis-13-docosenoamide(Sigma-Aldrich사제) 2 중량%의 마스터배치를 제조한 후, 이것을 펠렛화하였다. 이어서, 31 mm 브라베펠더 원추형 트윈 스크류 압출기를 이용하여 용융된 마스터배치 조성물을 멜트 펌프(65 rpm)에 공급한 후에 토출구(10개 토출구/cm) 및 381 μm의 토출구 직경을 갖는 25cm 너비의 멜트 스펀 다이에 공급한 점을 제외하고는, 문헌[Report No. 4364 of the Naval Research Laboratories, published May 25, 1954 entitled "Manufacture of Superfine Organic Fibers" by Wentz, Van. A. Boone, C. D., and Fluharty, E. L.]에 기재된 것과 유사한 공정에 의해 마스터배치 펠렛을 극세섬유 웹으로 압출하였다.

[0363] 용융 온도는 235 ℃였고, 스크류 속도는 120 rpm이었으며, 다이는 235 ℃에서 유지되었고, 1차 공기 온도 및 압력은 각각 300 ℃ 및 60 kPa(8.7 psi)이었으며, 중합체 처리 속도는 5.44 kg/hr였고, 수집기/다이 거리는 15.2 cm였다.

[0365] **시험예 3: 스펀본드 부직포의 물성 평가**

[0366] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 스펀본드 부직포에 대하여, 아래와 같은 방법으로 물성 평가를 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0367] (1) 부직포의 평량(gsm, g/m²)

[0368] 극세섬유 웹으로 압출하여 제조한 부직포 중량을 측정하여, 단위 면적당 부직포 중량을 산측하였다.

[0369] (2) 유연성 평가

[0370] Thwing-Albert Instrument사의 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 기기를 사용하여 하기 표 4에 나타낸 바와 같은 평량(g/m^2) 조건 하에서 부직포의 종방향(MD, machine direction) 및 횡방향(CD, cross direction)에 대한 유연성(Total Hand, g)을 각각 측정하였다. 여기서, 사용된 핸들-오-미터 값은, 제조사로부터 공지된 편차인 $\pm 25\%$ 의 오차를 갖는다.

[0371] (3) 강도 특성 평가

[0372] 미국재료시험학회 ASTM D-5035의 컷스트립법(Cut-strip)에 따라 인스트론(Instron)사의 인장압축강도시험기(UTM, Universal Testing Sytems)을 이용하여 하기 표 4에 나타낸 바와 같은 평량(g/m^2) 조건 하에서 종방향(MD)과 횡방향(CD)에 대한 인장 강도(Tensile Strength, gf)를 각각 측정하였다.

표 4

	실시예			비교예						
	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
프로필렌 공중합체 수지 조성 물의 종류	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3	비교예 2-4	비교예 2-5	비교예 2-6	비교예 2-7
부직포 평 량 (g/m^2)	15.2	15.1	14.8	15.0	14.8	15.2	15.1	14.9	13.9	15.5
인장강도 (MD, gf)	1,820	1,550	1,420	2,815	2,250	1,890	1,450	2,030	1,115	1,190
인장강도 (CD, gf)	780	715	650	1,450	980	805	630	820	480	510
Total hand(MD, g)	4.9	4.4	3.8	5.7	11.0	9.1	7.5	5.3	3.9	3.2
Total hand(CD, g)	2.8	2.7	2.3	2.1	6.9	6.0	4.7	3.3	1.9	2.0

[0374] 실험결과, 본 발명에 따른 수지 조성물을 이용하여 제조된 실시예 3-1 내지 3-3의 스펀본드 부직포는, 수지 조성물의 우수한 섬유 가공성으로 인해, 부직포 평량 14 내지 16 g/m^2 의 조건에서, 종방향 인장 강도 1400 내지 2000gf, 및 횡방향 인장강도 650 내지 800gf이고, 종방향 핸들-오-미터 5.0 g 이하, 횡방향 핸들-오-미터 3.0 g 이하로, 우수한 강도 특성과 함께 크게 증대된 유연성을 나타내었다.