(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
D01F 6/46

(45) 공고일자 2001년10월24일
(11) 등록번호 10-0292172
(24) 등록일자 2001년03월21일

(21) 출원번호 10-1995-0701345
(22) 출원일자 1995년04월07일
번역문 제출일자 1995년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1993/02744
(86) 국제출원출원일자 1993년10월07일

(65) 공개번호 특1995-0703673
(43) 공개일자 1995년09월20일
(87) 국제공개번호 WO 1994/09193
(87) 국제공개일자 1994년04월28일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 일본, 대한민국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 MI92A0002324 1992년10월09일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자 모플레판에스.피.에이.
마우리지오드코스탄쪼
이탈리아공화국아이-20124밀라노비아타라멜리26

(72) 발명자 지암피에로바르소띠
이탈리아공화국아이-05100테르니비아지오쉐보르시3

(74) 대리인 박해선
이준구

심사관 : 김홍균

(54) 연질폴리프로필렌섬유

요약

열봉인성 연질 폴리프로필렌 섬유를 수득하기에 특히 적합한 중합체 조성물은, 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체로 개질된 프로필렌 단독중합체, 23 ℃의 크실렌에 불용성인 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 23 ℃의 크실렌에 가용성인 프로필렌 공중합체를 함유한다.

명세서

[발명의 명칭]

연질 폴리프로필렌 섬유

[발명의 상세한 발명]

본 발명은 신규 중합체 섬유 및 섬유제품에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 열봉인성 폴리프로필렌 섬유 및 상기 섬유 유래의 섬유제품에 관한 것이다.

폴리프로필렌 섬유는 부직포(TNT)의 제조시 응용범위가 광범위하다. 상기 부직포의 제조방법은 폴리프로필렌의 융점 미만의 온도범위내에서의 폴리프로필렌 섬유의 열봉인성을 바탕으로 한 것이다. 본 발명에서 사용된 기술에서, 열봉인성 섬유는 카딩기(carding machine)를 통과하며, 그 기계내에서 상기 섬유는 일부가 종방향으로 평행하게 되어 소위 카드웹이 수득된다. 이어서, 카드웹을 120 ~150℃의 온도로 가열된 캘린더내에서 처리한다. 캘린더내에서 섬유에 동시 열처리및 가압처리를 수행하고, 부분용융시켜 서로 용접하여, 부직포를 수득한다.

상기 부직포의 과도한 강연도 또는 페이퍼 외형을 방지하기 위해, 용접에 유용한 캘린더의 엠보싱 실린더 (엠보싱 실린더)의 표면이 실린더 총 표면의 10 ~30 % 를 구성하는 방법으로 엠보싱 실린더를 사용함으로써 " 반점" 열봉인물이 수득된다.

폴리프로필렌 섬유 유래의 부직포의 통상적인 응용에는 높은 유연성 및 연질도가 요구되며 ; 이들은 사실상 피부와 직접 접촉하는 냅킨, 위생타올, 테이블 냅킨, 붕대와 같은 위생제품이다. 또한, 연질의 귀중품 보호 포장과 같은 그외의 용도에는 높은 연질도가 요구된다. 명백하게, 연질도가 높음으로 해서 종방향 M.D. 및 횡방향 C.D.간의 직각의 두 방향에서 부직포의 강인도(최대 강도)가 과다하게 감소하지는 않는다. 보다 높은 연질에 대한 요구를 만족시키기 위해서, 열봉인성 섬유의 연실을 감소시켜 탄성율을 감소시키는 것이 가능하며 (" 부분 연신" 섬유) ; 상기와 같은 방법에 의해 상기 섬유로부터 수득된 부직포이 강인도가 심각하게 불리해진다.

일본국 특허 B-2139469에는 외피가 폴리에틸렌인 반면 내부는 폴리프로필렌인 이중성분 섬유의 용도가 개시되어 있다. 상기 섬유에 의해 양호한 연질 및 양호한 강인도를 결합시키는 것이 가능하지만, 공정 및 제조장치의 복잡성 때문에 비용이 매우 높아져서, 통상적인 열봉인성 폴리프로필렌 섬유의 거의 2배가 든다.

폴리프로필렌이 폴리에틸렌과 혼합된 이중성분 섬유의 용도도 또한 개시되어 있다. EP A-260974애는 폴리프로필렌과 혼합된 20 ~ 45 중량% 의 저밀도 직쇄 폴리프로필렌의 용도가 개시되어 있다. 상기 특허의 상세한 설명에는, 20% 미만의 양의 폴리프로필렌으로는 강인도가 증가하지 않으며 섬유의 치수 안정성과 같은 문제점이 발생함이 기재되어 있다.

본 출원인에 의해 특정 종류의 개질 중합체는, 기재 폴리프로필렌내에서의 그의 낮은 농도에도 불구하고, 그의 섬유로부터 수득된 부직포의 연질 및 강인도에 있어서 매우 양호한 결과가 수득됨이 발견 되었다.

본 발명의 섬유는 열봉인성 섬유 제조용으로 사용된 종류의 단독 중합체 폴리프로필렌, 및 총 조성물중 농도가 20 중량% 미만이며 하기 성분을 함유하는 개질 헤테로상 중합체 조성물을 함유한다 :

A) 이소택틱 지수(가열 n-헵탄중 불용성 분획의 중량%) 가 80 이상인 프로필렌 중합체 (단독중합체 또는 공중합체) 10 ~ 60중량%,

B) 23℃의 크실렌에 부용성인 에틸렌-프로필렌 공중합체 3 ~ 25 중량%, 및

C) 23℃의 크실렌에 가용성인 프로필렌 공중합체 15 ~ 87 중량%,

섬유의 특정 조성으로 인해, 섬유의 연질도가 프로필렌 단독중합체 유래의 통상적인 열봉인성 섬유와 비교하여 현저하게 높다. 본 발명의 섬유는 부직포로 변형된 후에도 강인성이 특별히 감소하지 않으면서 상기 높은 연질을 유지한다.

프로필렌 중합체 (A)는 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌과 그외의 올레핀과의 공중합체일 수 있으며, 바람직하게는, 단독중합체 폴리프로필렌, 또는 프로필렌 함량이 85 중량% 이상인 프로필렌-에틸렌 결정성 공중합체, 또는 프로필렌과 에틸렌 및 그외에 탄소수 4 ~ 10 의 α- 올레핀의 결정성 삼원 중합체, 또는 그의 혼합물이다.

공중합체 (C) 는 프로필렌 및 그외의 올레핀으로 구성되었으며, 바람직하게는 에틸렌 함량이 20 ~ 60 중량% 인 프로피렌-에틸렌 공중합체, 또는 에틸렌 함량이 20 ~ 60 중량 % 이고 디엔 함량이 0.1 ~ 10 중량%인 프로필렌과 에틸렌 및 디엔의 삼원중합체, 또는 프로필렌과 탄소수 4 ~ 10 의 α-올레핀 및 디엔의 삼원중합체, 또는 그의 혼합물이다.

상기 정의한 프로필렌 중합체 (A) 는 헤테로상 중합체 조성물내에서 바람직하게는 20 ~ 50 중량 % (총 개질 중합체 조성물 기준) 의 농도로 존재한다.

프로필렌 중합체가 단독중합체 폴리프로필렌으로 구성될 경우, 그이 이소택틱 지수는 바람직하게는 90 ~ 98 이다.

에틸렌 프로필렌 공중합체 (B)는 프로필렌 함량이 바람직하게 : 0.5 ~ 5 중량% 이다.

상기 정의한 프로필렌 공중합체 (C) 는 개질 중합체 조성물중에서 바람직하게는 30 ~ 75 중량% (총 개질 중합체 조성물 기준) 의 농도로 존재한다.

열봉인성 섬유의 제조용으로 통상적으로 사용된 프로필렌의 단독중합체에 첨가된 개질 중합체 조성물의 성분 (A), (B) 및 (C) 는 바람직하게는 지글러-나탄형 촉매를 사용하여 2 이상의 단계의 순차 중합체 의해 제조된다. 개질 중합체 조성물은 또한 3 성분 (A),(B) 및 (C)를 기계적 혼합함으로써 제조할 수 있으며, 단 갓ㅇ기 혼합용으로 사용된 장치는 균질화력이 높다. 상술한 2 성분의 혼합물을 순차 중합한 다음, 이를 3 번째 성분과 기계적 혼합함으로써 수득하는 것도 가능하다.

헤테로상 중합체 조성물 (A)+(B)+(C) 의 용융지수치는 가능한한 섬유 제조용으로 통상적으로 사용된 프로필렌 단독중합체의 용융지수치에 근접한 것이 바람직하다. 가능한 용융지수의 변화범위는 바람직하게는 5 ~ 25 g/10' (230 ° 및 하중 2.16 kg 하에서) 이다.

방사에 통상적으로 사용되는 프로필렌 단독중합체 및 중합체 (A), (B) 및 (C) 로 구성된 개질 중합체 조성물간의 최적 중량비는 바람직하게는 95:5 ~ 80:20 이다.

섬유의 제조는 원료로서 프로필렌 단독중합체를 사용하는 전통적인 방사법을 전혀 변형시킬 필요가 없다. 부직포의 형성공정에서도 또한 카딩 공정에서 어떠한 변경을 유발할 필요가 없으며 ; 캘린더 공정에서는 온도를 5 ~ 10 ℃로 낮추는 것이 바람직하다.

또한, 놀랍게도, 본 발명의 섬유를 폴리올레핀 필름과 결합시킴으로써, 프로필렌 단독중합체 유래의 섬유를 이용하여 수득가능한 것보다 양호한 결과가 수득될 수 있음을 발견하였다. 1 종 이상의 폴리올레핀 필름과 결합된 폴리올레핀 섬유 유래의 부직포로 구성된 제품은 예를 들어 냅킨, 작업복, 보호외투 등과 같이 광범위하게 응용된다. 필름 및 부직포간의 결합은 접합제, 결합제 또는 가열용융에 의해 수행되며, 이는 공정이 복잡하고 비용부담이 현저하다. 지금까지, 부직포 및 폴리올레핀 필름간의 열봉인은 접합불량과 관련된 문제점을 나타내었다.

본 발명의 폴리프로필렌 섬유 뿐만 아니라 그로부터 제조된 부직포는, 온도가 100 ~ 150℃ 이고 캘린더의 2개 실린더 (평탄 실린더 및 엠보싱 실린더)간의 결합 압력이 20 ~ 100 kg/직선cm인 캘린더내에서 단순 열처리에 의해 폴리올레핀 필름과 매우 용이하게 결합됨을 관찰하였다.

최상의 결합 결과는, 섬유 제조시 프로필렌 단독중합체의 개질제로서 사용된 헤테로상 중합체 조성물과 실질적으로 동일한 조성을 갖는 폴리올레핀 필름을 사용하였을 때 수득되었다. 특히, 하기 성분을 함유하는 헤테로상 중합체 조성물로부터 수득된 연질 필름을 사용할 경우 매우 양호한 결과가 수득되었다 :

A) 이소택틱 지수 (비등 n-헵탄에 불용성인 분획의 중량%)가 80 이상인 프로필렌 중합체(단독중합체 또는 공중합체) 10 ~ 60 중량%,

B) 23℃의 크실렌에 불용성인 에틸렌-프로필렌 공중합체 3 ~ 25 중량%, 및

C) 23℃의 크실렌에 가용성인 프로필렌 공중합체 15 ~ 87 중량%.

상기와 같이 수득된 복합 제품 (필름 + 부직포) 의 강인도는, 본 발명의 섬유의 강인도와 비교하여 단독중합체 섬유의 강인도가 더 높은 것을 고려할 경우 예상할 수 있는 것과 반대로, 단독중합체 폴리프로필렌 섬유로부터 수득가능한 복합 제품의 강인도보다 높음이 관찰되었다. 본 발명의 추가의 잇점 및 특징은 하기 실시예의 예시에 의해 명백할 것이며, 이는 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

[실시예 1]

폴리프로필렌용 방사 파일럿 라인을 사용하고, 하기 원료로부터 출발하여 별도의 제조사이클로 스테플 섬유를 제조한다 :

1) 단독중합체 폴리프로필렌 ; 용융 지수 = 12 g/10분, 이소택틱 지수 (비등 n-헵탄에 불용성인 중량 분획) = 96 %, 물리적 형태 : 분말 (" 플레이크"),

2) 상술한 단독중합체 폴리프로필렌 95 % ;

이소택틱 지수가 약 96 % 인 프로필렌 이소택틱 단독중합체 50 중량%, 실온의 크실렌에 불용성이며 프로필렌 함량이 약 2 중량% 인 에틸렌 공중합체 10 % 및 완전한 비결정형이고 실온의 크실렌에 가용성인 중량비 60/40의 에틸렌-프로필렌 공중합체 40 % 로 구성되었으며 용융 지수가 12 g/10'인 중합체 조성물 5 %의 혼합물.

3) 상술한 단독중합체 폴리프로필렌 90 %,

이소택틱 지수가 92인 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 (97.5/2.5) 50 중량% ; 실온에서 크실렌에 불용성인 에틸렌/프로피렌 공중합체(98/2)8% ; 실온에서 크실렌에 완전히 가용성인 에틸렌/프로필렌 공중합체 (50/50) 42 % 로 구성되었으며 용융 지수가 8.5 g/10' 인 중합체 조성물 10 %의 혼합물.

방사 및 가공 조건은 하기와 같다 :

- 홀이 1881 개인 방사구
- 압출 온도 295 ℃
- 헤드 온도 300 ℃
- 수거 속도 750 m/분
- 방사 카운트 4.1 dtex
- 연신율 2.4

- 최종 타이터 (Final titre) 2.2 - 2.3 dtex

- 크림핑 10 웨이브/cm

- 피니쉬 (Finish) 0.4 - 0.45 %

- 컷 4 cm

3 개의 별도의 제조 사이클에서는 하기의 결과가 수득된다 :

	섬유 1	섬유 2	섬유 3
강인도 (g/dtex)	25.4	27.8	22.0
연신율 (%)	315	189	310
탄성율 (g/dtex)	98	100	75
접착 섬유 (%)	1	0	0

3개의 섬유를 사용하여 카드 및 이어서 캘린더내에 (파일럿 장치) 통과시킴으로써 부직포를 제조한다. 2 개 실린더 중 하나는 평탄하고 다른 하나는 작은 마름모꼴로 엠보싱 연신된 엠보싱이다. 엠보싱 연산이 차지하는 표면은 실린더 총표면의 약 20 % 이다.

캘린더링 조건은 하기와 같다 :

- 실린더의 온도 145 ° / 145 ℃

- 실린더의 압력 50 kg/직선 cm

- 부직포의 형성 속도 70 m/분

- 제조된 부직포의 섭스턴스(substance) 20 g/㎡

하기 특성을 갖는 부직포가 수득된다 :

	섬유 1	섬유 2	섬유 3
M.D. 강연도 * (N/5cm)	58.0	72.5	39.0
C.D. 강연도 * (N/5cm)	9.6	10.3	10.0
M.D. 연신율 * (%)	60	43	46
C.D. 연신율 * (%)	79	81	95
용접성 지수 **	23.6	27.3	19.7
연질도 ***	3.0	3.5	4.5

* : 강연도 및 연신율 측정을 UNI 8639 표준에 준하여 수행한다.

** : 용융 지수는 " 종방향" (M.D.)에 준한 강연도 및 " 횡방향'(C.D.)에 준한 강연도의 곱의 제곱근이다.

*** : 연질도는 1 (딱딱한) 내지 5 (매우 연질인)의 참고치 범위를 갖는 시험자의 판단의 평균으로서 평가한다.

[실시예 2]

부직포의 제조공정은, 평균 섭스턴스가 20 g/㎡ 인 카드 유래의 섬유 웹 (카드웹) 및 두께가 15 ㎛ 인 연질 폴리프로필렌 필름을 2 개의 캘린더링 실린더에 동시에 공급하는 방법으로 수행한다.

하기 조성을 갖는 수지를 이용하여 블로잉 버블법에 의해 폴리프로필렌 필름이 수득된다 :

A) 에틸렌 1.6% 를 함유하며 23 ℃ 의 크실렌에 불용성인 에틸렌/프로필렌 공중합체 30 % ;

B) 프로필렌 약 0.8% 를 함유하며 23 ℃ 의 크실렌에 불용성인 에틸렌/프로필렌 공중합체 5 % ;

C) 에틸렌 26 % 를 함유하며 23 ℃ 의 크실렌에 가용성인 프로필렌/에틸렌 공중합체 65 %.

조성물의 용융지수 : 0.8 g/10' (ASTM D 1238 조건 L - 230℃ - 하중 2.16 kg)

필름 및 카드 웹의 플러우 플래닝 (ploug planning)은, 온도가 105℃로 유지되는 평탄 실린더와 필름을 접촉시키고 온도가 125℃로 유지되는 엠보싱 실린더와 카드 웹을 접촉시키는 방법으로 수행된다.

실시예 1 의 사이클 1 및 3 에 상응하는 동일한 필름 및 섬유를 이용하여 수득된 결과는 하기와 같다 :

	필름 단독	결합 필름/섬유 1	결합 필름/섬유 3
M.D.강연도 N/5cm	18	45	45.3
C.D.강연도 N/5cm	7	10	10.5
M.D.최대 강도(%)	240	83	77
C.D.최대 강도(%)	> 400	76	52
섭스턴스 (g/m^2)	14	30	33
연질도		결합 필름/섬유 3 가 더 높음.	
노이즈		결합 필름/섬유 3 가 더 낮음.	

(57) 청구의 범위

청구항 1.

열봉인성 섬유 제조용으로 사용된 종류의 폴리프로필렌 단독 중합체, 및 총 조성물중 농도가 20 중량% 미만이며 하기 성분을 하유하는 개질 중합체 조성물을 함유하는 중합체 조성물로부터 수득한 폴리프로필렌 섬유 :

A) 이소택틱 지수 (비등 n-헵탄에 불용성인 분획의 중량%)가 80 이상인 프로필렌 중합체(단독중합체 또는 공중합체) 10 ~ 60 중량%,

B) 23℃의 크실렌에 불용성인 에틸렌-프로필렌 공중합체 3 ~ 25 중량%, 및

C) 23℃의 크실렌에 가용성인 프로필렌 공중합체 15 ~ 87 중량%.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 프로필렌 중합체 (A)가 단독중합체 폴리프로필렌, 프로필렌 함량이 85 중량% 이상인 프로필렌-에틸렌 결정성 공중합체, 프로필렌과 에틸렌 및 탄소수 4 ~ 10 의 α-올레핀의 결정성 삼원중합체 또는 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 섬유.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공중합체(C)가 에틸렌 함량이 20 ~ 60 중량% 인 프로필렌/에틸렌 공중합체, 또는 에틸렌 함량이 20 ~ 60 중량%이고 디엔 함량이 0.1 ~ 10 중량%인 프로필렌과 에틸렌 및 디엔의 삼원중합체, 프로필렌과 에틸렌 및 탄소수 4 ~ 10의 α-올레핀의 삼원중합체, 프로필렌과 탄소수 4 ~ 10의 α-올레핀 및 디엔의 삼원중합체, 또는 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 섬유.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 중합체 (A)가 헤테로상 중합체 조성물중에 20 ~ 50 중량% 의 농도로 존재하는 섬유.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 프로필렌 중합체 (A) 가, 이소택틱 지수가 90 ~ 98 인 폴리프로필렌 단독 중합체로 구성된 섬유.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 에틸렌-프로필렌 공중합체 (B)의 프로필렌 함량이 0.5 ~ 5 중량% 인 섬유.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 프로필렌 공중합체 (C) 가 헤테로상 주합체 조성물중에 30 ~ 75 중량% 의 농도로 존재하는 섬유.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 열봉인성 섬유의 제조용으로 사용된 종류의 단독 중합체 및 중합체 (A),(B) 및 (C)로 구성된 개질 중합체 조성물간의 중량비가 95:5 ~ 80:20 인섬유.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 폴리프로필렌 섬유기재의 부직포.

청구항 10.

부직포가 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 폴리프로필렌 섬유를 함유하며 결합된 부직포/폴리올레핀 필름인 제품.

청구항 11.

제 11 항에 있어서, 폴리올레핀 필름의 중합체 조성물이 실질적으로 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 정의된 개질 중합체 조성물과 동일한 제품.