

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 1월 17일 (17.01.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/013554 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

D04H 1/541 (2012.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/007873

(22) 국제출원일:

2018년 7월 11일 (11.07.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0087999 2017년 7월 11일 (11.07.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박희광 (PARK, Hee Kwang); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 노경섭 (NOH, Kyung Seop); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전상진 (JEON, Sang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이현섭 (LEE, Hyun Sup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이인선 (LEE, In Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박진현 (PARK, Jin Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정창권 (CHUNG, Changkwon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84)

지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: PROPYLENE-BUTENE COPOLYMER RESIN COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a propylene-butene copolymer resin composition to be used for a nonwoven fabric; a method for preparing the same; and a spunbond nonwoven fabric manufactured by using the composition and, specifically, optimizes the amount of 1-butene to 0.5-5.0 wt% in a metallocene polypropylene resin composition and simultaneously optimizes both the melt index and the residual stress ratio of the resin composition so as to have a high conversion rate and a reduced modulus, thereby having an advantage of enabling the manufacture of a nonwoven fabric, which maintains a high strength and is softer than a conventional product.

(57) 요약서: 본 발명은 부직포용으로 사용되는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물과 이를 제조하는 방법, 및 상기 조성물을 사용하여 제조된 스펠본드 부직포에 관한 것으로, 특히 메탈로센 폴리프로필렌 수지 조성물에서 1-부텐 함량을 0.5 내지 5.0 중량 %로 최적화함과 동시에 수지 조성물의 용융지수와 잔류응력비율을 모두 최적화함으로써, 높은 전환율과 함께 모듈러스를 감소시켜 고강도를 유지하며 기존 제품보다 소프트한 부직포를 제조할 수 있는 장점을 갖는다.



WO 2019/013554 A1

【발명의 명칭】

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원과의 상호 인용

본 출원은 2017 년 7 월 11 일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0087999 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 부직포로 사용되는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물과 이를 제조하는 방법, 및 상기 수지 조성물을 사용하여 제조된 스펠본드 부직포에 관한 것이다.

【배경기술】

15 일반적으로 부직포는 방직, 제직이나 편성과정을 거치지 않고 기계조작이나 열접착 등 기계, 화학처리로 섬유 집합체를 접착하거나 엉키게하여 만든 직물. 펠트, 수지접착시킨 부직포, 니들 편치, 스펠 본드, 스펠 레이스, 엠보스 필름, 습식 부직포 등이 이에 속한다. 협의로는 랜덤(random)에 겹친 웹(web)과 섬유의 접점을 수지로 접착하여 심지등으로
20 사용하는 것을 의미한다. 접착포라고도 하며 본드 패브릭(bonded fabric)이라고도 한다. 이러한 부직포는 다양한 방법으로 제조될 수 있는데 니들편치법, 케미칼본딩법, 서멀본딩법, 멜트브라운법, 스펠레이스법, 스테치본드법, 스펠본드법이 알려져 있다.

25 한편, 폴리올레핀계 수지를 원료로 한 스펠본드(spunbond) 부직포는 촉감, 유연성, 통기성, 단열성 등이 우수하여 필터, 포장재, 침구, 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
30 가공되며, 기저귀, 생리대 등의 위생용품 표면재로 주로 사용되고 있다.

일본국 공개특허 제 2002-235237 호에서는 폴리프로필렌 열융착성 부직포는 부직포에 소프트한 촉감과 높은 인장강도를 부여하기 위해서 결정화 저해제로 살리실산 금속염을 마스터배치 펠릿으로 투입하여
 5 세섬도를 통해 소프트성과 고 인장강도를 추구하고자 하였으나, 스펀본드 부직포에 대한 실험으로 단섬유를 통한 서멀본드 부직포와는 제법에서 차이가 있다. 또한, 스펀본드 부직포는 단섬유 서멀본드 부직포에 비해 높은 인장강도를 보이거나, 소프트한 촉감은 떨어진다는 통념이 있다.

10 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
 15 좁은 분자량 분포에 따른 저분자량의 함량이 적기 때문에, 부직포 제조시 표면적으로 거친 촉감(feel)을 주는 단점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

20 본 발명은 1-부텐 함량 및 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계를 최적화함으로써, 모듈러스(modulus)를 감소시켜 부직포에 사용하면 기존 제품보다 소프트(soft)한 촉감을 부여하는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

25 【기술적 해결방법】

발명의 일 구현예에 따르면, 1-부텐의 함량이 0.5 내지 5.0 중량%이고, 용융지수(MI, X) 및 잔류응력비율(Y)은 하기 계산식 1 을 만족하는 것인, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물이 제공된다.

[계산식 1]

$$0.25 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X) < Y < 0.50 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X)$$

상기 계산식 1에서,

5 X는 ASTM D 1238에 따라 230 °C에서 2.16 kg 하중 하에서 측정된 용융 흐름 지수(melt index, MI)이고,

Y는 하기 계산식 2에 따라 측정된 잔류응력비율이고,

[계산식 2]

10 잔류응력비율(Y) = (RS₁/RS₀)*100

상기 계산식 2에서,

RS₀는 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후 0.05 초 미만의 어느 한 시점(t₀)에서의 잔류 응력이고,

15 RS₁은 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후 0.05 초 내지 1.50 초 사이의 어느 한 시점(t₁)에서의 잔류 응력이다.

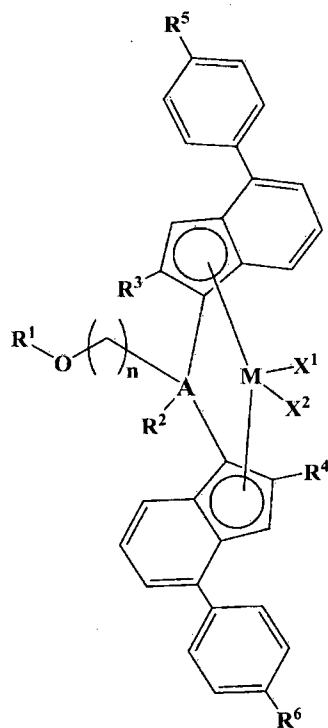
일 예로, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 용융지수(MI, X)가 약 12 내지 37 g/10min 일 수 있고, 잔류응력비율(Y)이 약 0.005% 내지 0.085%일 수 있고, 분자량 분포(MWD)가 2.6 이하일 수 있고, 용융점 148 °C 이하일 수 있다.

20

한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 존재 하에서, 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 90:10 중량비로 중합시켜 프로필렌-부텐 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다.

25

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- 5 M은 3족 전이 금속, 4족 전이 금속, 5족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이고,

A는 14족의 원소 중 어느 하나이며, n은 1 내지 20 사이의 정수이고,

- 10 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이며,

- R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6
15 내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

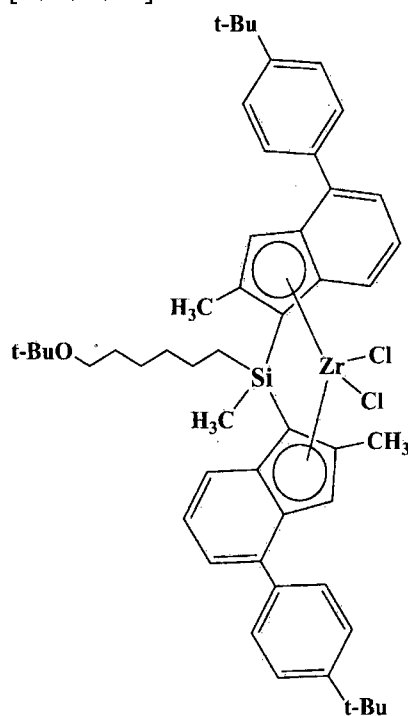
R^3 내지 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이다.

일 예로, 상기 전이금속 화합물 관련 화학식 1 에서 R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3 의 직쇄 알킬 중 어느 하나일 수 있고, R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6 의 분지쇄 알킬 중 어느 하나일 수 있고, R^1 이 탄소수 3 내지 6 의 분지쇄 알킬 중 어느 하나일 수 있고, R^2 가
5 탄소수 1 내지 3 의 직쇄 알킬 중 어느 하나일 수 있고, M 이 4 족 전이 금속 중 어느 하나일 수 있고, n 이 3 내지 9 사이의 정수일 수 있다.

그리고, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 로 표시되는 것일 수 있다.

10

[화학식 2]



한편, 발명의 또다른 일 구현예에 따르면, 상기 프로필렌-부텐
15 공중합체 수지 조성물을 사용하여 멜트 스펀 공정으로 제조된 스펀본드 부직포가 제공된다.

일 예로, 상기 스펀본드 부직포는 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대한 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값이 약 7.5 g 이하이며,

부직포의 횡방향(CD, cross direction)에 대한 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값은 약 4.0 g 이하일 수 있다. 또한, 상기 스펀본드 부직포는 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대하여 ASTM D-5035의 방법에 따라 측정된 인장강도가 약 1600 gf 이상이며, 부직포의 횡방향(CD, cross direction)에
 5 대하여 ASTM D-5035의 방법에 따라 측정된 인장강도가 약 730 gf 이상일 수 있다. 상기 핸들-오-미터 및 인장강도는 부직포 평량 13 내지 17.5 g/m² 인 조건 하에서 측정된 값이다.

【발명의 효과】

10 본 발명에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 메탈로센 프로필렌 수지에서 1-부텐 함량을 0.5 내지 5.0 중량%로 최적화함과 동시에 수지 조성물의 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계를 소정의 범위로 최적화함으로써 모듈러스(modulus)를 감소시켜 기존 제품보다 소프트(soft)한 부직포를 제공할 수 있다.

15

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 발명의 구체적인 구현예들에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물 및 이의 제조 방법에 대하여 설명하기로 한다.

20 그에 앞서, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 '포함' 또는 '함유'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는
 25 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터
 30 구별하는 목적으로만 사용된다.

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.

10

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.

15

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 1-부텐(C4) 함량이 0.5 내지 5.0 중량%이고, 용융지수(MI, X) 및 잔류응력비율(Y)은 하기 계산식 1 을 만족하는 것인, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물이 제공된다.

[계산식 1]

$$0.25 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X) < Y < 0.50 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X)$$

25

상기 계산식 1 에서,

X 는 ASTM D 1238 에 따라 230 °C에서 2.16 kg 하중 하에서 측정된 용융 흐름 지수(melt index, MI)이고,

Y 는 하기 계산식 2 에 따라 측정된 잔류응력비율이고,

30

[계산식 2]

$$\text{잔류응력비율}(Y) = (RS_1/RS_0) * 100$$

상기 계산식 2에서,

5 RS_0 는 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후 0.05 초 미만의 어느 한 시점(t_0)에서의 잔류 응력이고,

RS_1 은 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후 0.05 초 내지 1.50 초 사이의 어느 한 시점(t_1)에서의 잔류 응력이다.

10 본 발명자들은 부직포용으로 사용되는 폴리프로필렌 수지 조성물에 대한 연구 과정에서, 기존에 알려진 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 있음을 확인하였다.

15 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 개선하기 위한 연구를 거듭하는 과정에서, 1-부텐 함량을 0.5 내지 5.0 중량%로 최적화하고 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계를 최적화함으로써 모듈러스(modulus)를 감소시켜 기존 제품보다 소프트(soft)한 부직포를 제조할 수 있음을 확인하였다.

20 일반적으로 호모 폴리프로필렌 대비 랜덤(에틸렌) 폴리프로필렌을 이용하여 부직포를 제조하게 되면 소프트성이 증가하는 반면에, 강도가 저하되는 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이는 호모 폴리프로필렌과 달리 주사슬 사이에 이종의 공단량체가 들어가서 수지의 라멜라 구조가
25 변형됨으로써 유래하는 것으로 알려졌다. 본 발명에서는 공단량체를 에틸렌이 아닌 알파-올레핀인 1-부텐을 사용함으로써 이종의 공단량체를 사용하여 라멜라 구조를 변화시켜 소프트성을 증대시킬 수 있는 장점과 동시에 기존에 알려진 에틸렌을 사용할 때와 달리 강도가 저하되는 것을 억제함으로써 종래의 호모 폴리프로필렌을 사용한 부직포와 유사한 강도를
30 기반으로 소프트성만 증대시킬 수 있는 우수한 효과를 얻을 수 있다.

특히, 본 발명에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 후술되는 바와 같이 특정의 메탈로센 촉매를 사용하여 1-부텐을 소정의 함량 범위로 포함함으로써, 높은 전환율로 랜덤 중합에서도 낮은 분자량 분포를
 5 구현하며, 우수한 섬유 가공성으로 고강도 소프트(soft)한 부직포를 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 부직포를 제조하기 위한 용도로 사용할 수 있으며, 메탈로센 프로필렌 수지에서 1-
 10 부텐 함량을 약 0.5 중량% 내지 약 5.0 중량%, 혹은 약 0.5 중량% 내지 약 3.5 중량%, 혹은 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량%로 최적화하여 포함할 수 있다. 여기서, 상기 1-부텐의 함량은 소프트(Soft)한 물성을 구현하기 위한 측면에서 약 0.5 중량% 이상이 되어야 하고, 벌크 중합 공정에서 생산할 수 있도록 수지 녹는점을 확보하는 측면에서 약 5 중량% 이하가 되어야 한다.

15

본 발명의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 상술한 바와 같이 최적화된 1-부텐 함량과 함께, 용융지수(X)와 잔류응력비율(Y)이 상기 계산식 1을 충족시키는 것을 특징으로 한다.

고강도 소프트(Soft)한 부직포를 제조하기 위해서는, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 용융지수(X)와 잔류응력비율(Y)은 상기 계산식 1에 나타난 바와 같이 최적화된 상관 관계를 유지하여야 한다. 즉, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)은 $\text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 의 25%를 초과한 값이면서 $\text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 의 50% 미만의 값이 되어야 한다. 특히, 프로필렌-
 25 부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)이 용융지수(X)에 기초한 $\text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 값의 50%를 초과하게 되면 가공성에 문제가 있어 단사가 발생하며 표면적으로 거친 촉감(feel)을 줄 수 있다. 여기서, "EXP"는 수학에서 지수함수(exponential function) e^x 를 통상적으로 $\exp(x)$ 로 나타낸 것과 동일한 방식의 수식을 나타낸 것이며, 즉, $\text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 는 지수함수 $e^{-0.115 \cdot X}$ 에
 30 해당하는 것이다. 또한, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의

잔류응력비율(Y)이 용융지수(X)에 기초한 $\text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 값의 25%에 미달하게 되면 너무 강도가 떨어져서 부직포용으로 적합하지 않은 문제가 있다. 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 용융지수(X)와 잔류응력비율(Y)이 상기 계산식 1 을 만족함으로써, 소프트한 특성과 우수한 강도 특성을 동시에 만족시킬 수 있다.

여기서, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 용융지수(MI, melt index, X)는 상기 계산식 1 에 기재된 바와 같이 미국재료시험학회(ASTM, American society for testing and materials) 규격 ASTM D 1238 에 따라 230 °C에서 2.16 kg 하중 하에서 측정하였을 때, 약 12 내지 약 37 g/10min, 혹은 약 13 내지 약 35 g/10min, 혹은 약 15 내지 약 33 g/10min, 혹은 약 22 내지 약 32 g/10min 가 될 수 있다. 여기서, 상기 용융지수(MI, melt index)는 부직포로 가공될 수 있는 분자량 유지 측면에서 약 12 g/10min 이상일 수 있고, 부직포의 기본 강도를 유지하는 측면에서 약 37 g/10min 이하일 수 있다.

이와 함께, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)은 상기 계산식 1 에 나타난 바와 같이 용융지수(X)에 기초한 하한 및 상한 범위를 갖는다. 전술한 바와 같이, 상기 잔류응력비율(Y)은 저분자량의 비율을 조절하여 강도를 유지하는 측면에서 $0.25 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 을 초과한 값이어야 하고, 고분자량 비율을 조절하여 단사를 발생하지 않는 측면에서 $0.50 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X)$ 미만의 값이어야 한다.

특히, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)은 부직포 제조 공정과 유사한 환경 하에서 유변학적 물성 테스트를 통해 섬유 가공성을 확인할 수 있는 것으로, 수지 조성물에 큰 변형(strain)을 가하여 응력 완화 테스트(stress relaxation test)를 수행하여 상기 계산식 2 에 따라 측정된 값이 된다. 예컨대, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)은 상기 계산식 2 에 기재된 바와 같은 응력 완화 테스트에서, t_0 및 t_1 시점에서 측정된 잔류 응력 값의 비를

백분율 $[(RS_1/RS_0)*100]$ 값으로, 상기 잔류응력비율(Y)은 약 0.005% 내지 0.085%, 혹은 약 0.0055% 내지 0.083%, 혹은 약 0.006% 내지 0.08%, 혹은 약 0.0062% 내지 0.075%일 수 있다. 즉, 발명의 일 예에 따르면, 상기 계산식 2에 따른 잔류 응력의 비율이 0.005% 미만일 경우, 해당 수지 조성물을 원료로 하여 부직포 제조를 위한 멜트 스펀 공정 수행시 단사의 가능성이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 계산식 2에 따른 잔류 응력의 비율이 0.085%를 초과할 경우, 해당 합성 수지를 원료로 한 멜트 스펀의 수행시 단사의 가능성이 높아질 수 있다.

상기 계산식 2에서 RS_0 는 235 °C 하에서 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 직후[예를 들어 0.05 초 미만 혹은 0.001 내지 0.049 초 사이의 어느 한 시점(t_0)]에서의 잔류 응력을 나타낸다. 그리고, 상기 계산식 2에서 RS_1 은 상기 RS_0 와 동일한 조건 하에서 상기 t_0 후 약 1.5 초 이내[예를 들어 0.05 초 내지 2.00 초 사이의 어느 한 시점(t_1)]에서의 잔류 응력을 나타낸다.

구체적으로, 상기 계산식 2에서 상기 t_0 는 0.01 초, 혹은 0.015 초, 혹은 0.02 초, 혹은 0.025 초, 혹은 0.03 초, 혹은 0.035 초, 혹은 0.04 초, 혹은 0.045 초에서 선택될 수 있다. 그리고, 상기 계산식 1에서 t_1 은 0.05 초, 혹은 0.10 초, 혹은 0.20 초, 혹은 0.30 초, 혹은 0.40 초, 혹은 0.50 초, 혹은 0.60 초, 혹은 0.70 초, 혹은 0.80 초, 혹은 0.90 초, 혹은 1.00 초, 혹은 1.10 초, 혹은 1.20 초, 혹은 1.30 초, 혹은 1.40 초, 혹은 1.50 초, 혹은 1.60 초, 혹은 1.70 초, 혹은 1.80 초, 혹은 1.90 초, 혹은 2.00 초에서 선택될 수 있다.

바람직하게는, 잔류 응력의 측정시 유효한 데이터를 용이하게 확보를 위하여, 상기 계산식 2에서 t_0 는 0.02 초이고, t_1 은 1.00 초인 것이 유리할 수 있다.

그리고, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 잔류응력비율(Y)은 부직포 제조시 멜트 스펀의 수행을 위한 공정 조건과

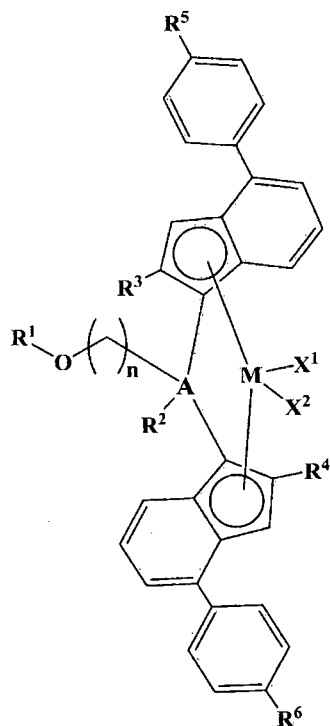
유사한 환경(예를 들어 235 °C) 하에서 측정된다. 상기 235 °C의 온도는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 완전히 녹여 멜트 스펀을 수행하기에 적합한 온도에 해당한다.

- 5 본 발명의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물에서 잔류응력비율(Y)을 상술한 바와 같은 최적 범위로 유지하며 우수한 섬유 가공성을 확보할 수 있도록, 분자량 분포(MWD)가 상승하지 않으며 낮은 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 분자량 분포는 약 2.6 이하 혹은 2.0 내지 약 2.6, 혹은 약 10 2.05 내지 약 2.5, 혹은 약 2.1 내지 약 2.4 일 수 있다.

- 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 상술한 바와 같은 잔류응력비율과 용융지수, 분자량 분포 등과 함께, 최적화된 용융점(T_m)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 15 용융점(T_m)은 약 148 °C 이하 또는 약 130 °C 내지 약 148 °C, 혹은 약 132 °C 내지 약 146 °C, 혹은 약 133 °C 내지 약 145 °C가 될 수 있다. 상기 수지 조성물의 용융점(T_m)은 고강도 소프트한 부직포를 제조하기 위한 1-부텐(C₄)의 최소 함량이 0.5 중량%인 측면에서 약 148 °C 이하가 될 수 있다. 다만, 부직포 제조에 바람직한 수지 형태를 확보하는 측면에서 프로필렌- 20 부텐 공중합체 수지 조성물의 용융점(T_m)은 약 130 °C 이상이 될 수 있다.

- 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법은 하기 화학식 1 로 표시되는 전이금속 25 화합물을 포함하는 촉매 존재 하에서, 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 90:10 의 중량비로 중합시켜 프로필렌-부텐 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

5 M 은 3 족 전이 금속, 4 족 전이 금속, 5 족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중 어느 하나이고,

A 는 14족의 원소 중 어느 하나이며, n 은 1 내지 20 사이의 정수이고,

10 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지 30의 아릴 중 어느 하나이며,

R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6
15 내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

R^3 내지 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이다.

특히, 본 발명에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법은 코모노머(comonomer)인 1-부텐의 중량비를 최적화함과 동시에, 상기 화학식 1 에서와 같이 인덴 그룹에 특정의 알킬기와 알킬 치환된 페닐기를 포함하며, 브릿지 그룹에 특정의 알콕시 치환된 알킬기가 포함된 전이금속 화합물을 촉매 활성 성분으로 사용함으로써 높은 전환율로 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 우수한 섬유 가공성으로 고강도의 소프트한 부직포를 효과적으로 제조할 수 있다.

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

할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.

15

하이드로카빌기는 하이드로카본으로부터 수소 원자를 제거한 형태의 1 가 작용기로서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아르알키닐기, 알킬아릴기, 알케닐아릴기 및 알키닐아릴기 등을 포함할 수 있다. 그리고, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌기는 탄소수 1 내지 15 또는 탄소수 1 내지 10 의 하이드로카빌기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 사이클로헥실기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 페닐기, 나프틸기, 또는 안트라세닐기 등의 아릴기일 수 있다.

25

하이드로카빌옥시기는 하이드로카빌기가 산소에 결합한 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌옥시기는 탄소수 1 내지 15 또는 탄소수 1 내지 10 의 하이드로카빌옥시기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌옥시기는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, n-헥톡시기,

30

n-헵톡시기, 사이클로헵톡시기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알콕시기; 또는 페녹시기 또는 나프탈렌옥시(naphthalenoxy)기 등의 아릴옥시기일 수 있다.

5 하이드로카빌(옥시)실릴기는 $-\text{SiH}_3$ 의 1 내지 3 개의 수소가 1 내지 3 개의 하이드로카빌기 또는 하이드로카빌옥시기로 치환된 작용기이다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌(옥시)실릴기는, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 1 내지 10 또는 탄소수 1 내지 5 의 하이드로카빌(옥시)실릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌(옥시)실릴기는
10 메틸실릴기, 디메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 디메틸에틸실릴기, 디에틸메틸실릴기 및 디메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 디메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 및 디메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시디메틸실릴기, 디에톡시메틸실릴기 및 디메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기 동일 수 있다.

15

탄소수 1 내지 20 의 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기는 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기; 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 알킬기; 탄소수 3 내지 20 의 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 탄소수 3 내지 15 의
20 분지쇄 또는 고리형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지쇄 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기 또는 사이클로헥실기 동일 수 있다.

25

탄소수 2 내지 20 의 알케닐기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알케닐기일 수 있다. 구체적으로, 탄소수 2 내지 20 의 알케닐기는 탄소수 2 내지 20 의 직쇄 알케닐기, 탄소수 2 내지 10 의 직쇄 알케닐기, 탄소수 2 내지 5 의 직쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 20 의 분지쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 15 의 분지쇄 알케닐기, 탄소수 3 내지 10 의 분지쇄 알케닐기, 탄소수
30 5 내지 20 의 고리형 알케닐기 또는 탄소수 5 내지 10 의 고리형 알케닐기일

수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수 2 내지 20 의 알케닐기는 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 사이클로헥세닐기 동일 수 있다.

탄소수 6 내지 30 의 아릴은 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는
5 트라이사이클릭 방향족 탄화수소를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 30 의 아릴은 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기 동일 수 있다.

탄소수 7 내지 30 의 알킬아릴은 아릴의 1 이상의 수소가 알킬에
의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 30 의
10 알킬아릴은 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, iso-프로필페닐, n-부틸페닐, iso-부틸페닐, tert-부틸페닐 또는 사이클로헥실페닐 동일 수 있다.

탄소수 7 내지 30 의 아릴알킬은 알킬의 1 이상의 수소가 아릴에
의하여 치환된 치환기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 탄소수 7 내지 30 의
15 아릴알킬은 벤질기, 페닐프로필 또는 페닐헥실 동일 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 제조 방법에 의하면 상기 화학식 1 의 구조를
가지는 전이 금속 화합물을 포함하는 촉매 존재 하에서, 프로필렌과 1-
부텐을 특정의 함량비로 중합시켜 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을
20 제조함으로써, 부직포 제조 공정에서 우수한 섬유 가공성을 확보함과 동시에
모듈러스(modulus)를 감소시켜 기존 제품보다 소프트(soft)한 부직포를 제조할
수 있는 특징을 갖는다.

본 발명의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조방법은 상기
25 화학식 1 로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매와, 프로필렌 및 1-부텐을 접촉시키는 것에 의하여 수행될 수 있다.

이때, 상기 프로필렌 및 1-부텐은 약 99:1 내지 약 90:10, 혹은 약
99:1 내지 약 93:7, 혹은 약 99:1 내지 약 96:4, 혹은 약 99:1 내지 약 94:6 의
30 중량비로 중합할 수 있다. 여기서, 상기 중합 공정에서 1-부텐의 중량비는

소프트한(soft) 물성을 구현하기 위한 측면에서 99:1 이상이 되어야 하고, 벌크 중합 공정에서 생산할 수 있는 한계 측면에서 90:10 이하가 되어야 한다.

5 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 프로필렌 및 1-부텐의 중합은 수소 기체 하에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 수소 기체는 프로필렌의 전체 중량에 대하여, 약 2,000 ppm 이하 혹은 약 10 내지 약 2,000 ppm, 혹은 약 50 내지 약 1,500 ppm, 혹은 약 150 내지 약 850 ppm, 혹은 약 200 내지 약 550 ppm이 되도록 투입될 수 있다. 상기 수소 기체의
10 사용량을 조절하여, 충분한 촉매 활성을 나타내면서도 제조되는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 분자량 분포 및 유동성을 원하는 범위 내로 조절할 수 있으며, 이에 따라 용도에 따라 적절한 물성을 갖는 프로필렌-부텐 공중합체를 제조할 수 있다.

15 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법에서 촉매로 사용되는 전이금속 화합물로는 상기 화학식 1 로 표시되는 전이금속 화합물을 1 종 이상 사용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명에서 상기 전이금속 화합물은 화학식 1 의 인텐 그룹에 특정의 알킬기와 함께 알킬 치환된 페닐기를 포함하며, 브릿지 그룹에 특정의 알콕시 치환된 알킬기를
20 포함하는 것을 특징으로 한다.

보다 구체적으로, 상기 화학식 1 의 전이 금속 화합물로는 상기 화학식 1 의 R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3 의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물; 혹은 상기 화학식 1 의 R^5 및 R^6 이 각각
25 독립적으로 탄소수 3 내지 6 의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물; 혹은 상기 화학식 1 의 R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3 의 직쇄 알킬 중 어느 하나이며, R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6 의 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 구조의 전이 금속 화합물은 적절한 입체 장애를 일으켜 상술한
30 효과를 보다 효과적으로 담보할 수 있다.

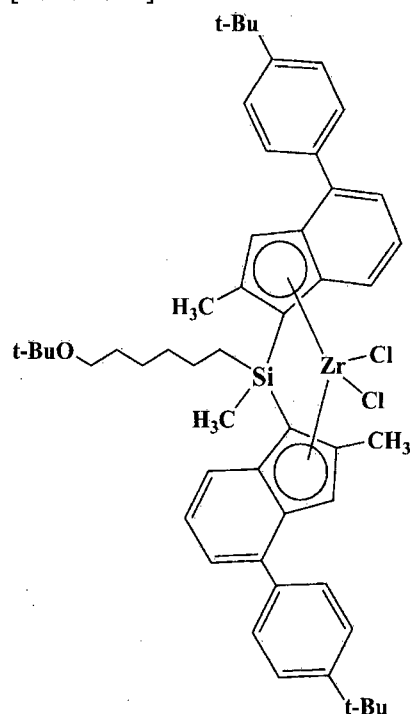
상기 화학식 1의 전이 금속 화합물에서 인데닐 리간드를 연결하는 브릿지 그룹은 전이 금속 화합물의 담지 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 일 예로, R^1 이 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이거나 혹은 탄소수 3 내지 6의 분지쇄 알킬 중 어느 하나이며, n 이 3 내지 9사이의 정수일 경우
 5 벌크 중합을 위한 담지 효율을 상승시킬 수 있다. 또한, R^2 가 수소 및 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느 하나이거나 혹은 탄소수 1 내지 3의 직쇄 알킬 중 어느 하나이며, A가 C 또는 Si인 경우 더욱 우수한 담지 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 상술한 브릿지 그룹은 담체 혹은 담체에 담지된 조촉매와 화학적 결합을 형성하여 올레핀 단량체의 중합 시 반응기
 10 내에서의 파울링 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

상기 화학식 1의 M으로는 4족 전이 금속 중 어느 하나; 혹은 Ti, Zr 및 Hf 중 어느 하나를 사용하여 금속 착물의 보관 안정성을 향상시킬 수 있다.

15

바람직하게는, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[화학식 2]



상기 화학식 1 로 표시되는 전이 금속 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 후술하는 제조예 1 을 참고할 수 있다.

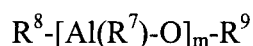
5

한편, 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에 의하면 상기 화학식 1 의 구조를 가지는 전이 금속 화합물을 포함하는 촉매는 높은 활성과 공정 안정성을 향상시키는 측면에서 다양한 조촉매를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 조촉매 화합물로는 하기 화학식 3 또는 화학식 4 로 표시되는 화합물

10

중 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[화학식 3]



15

상기 화학식 3 에서,

R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌기 및 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌기 중 어느 하나이고,

m 은 2 이상의 정수이며,

20

[화학식 4]



상기 화학식 4 에서,

25

L 은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,

W 는 13 족 원소이며, J 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌기; 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌옥시기; 및 이들 치환기의 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌옥시기 및 탄소수 1 내지 20 의 하이드로카빌(옥시)실릴기 중 1 이상의 치환기로 치환된

30

치환기들 중 어느 하나이다.

예컨대, 본 발명에서 조촉매로는 상기 화학식 3 또는 화학식 4 로 표시되는 다양한 조촉매가 모두 사용될 수 있다. 일 예로, 상기 화학식 3 의 조촉매로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, tert-부틸알루미늄옥산 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 화학식 4 의 조촉매로는 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 헥사데실디메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N-메틸-N-도데실아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디(도데실)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 이들이 혼합물이 사용될 수 있다.

상기 조촉매의 사용 함량은 목적하는 촉매와 수지 조성물의 물성 또는 효과에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

25

또한, 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에 의하면 상기 화학식 1 의 구조를 가지는 전이 금속 화합물을 포함하는 촉매는, 상기 화학식 1 의 전이 금속 화합물 및 경우에 따라 상기 화학식 3 또는 화학식 4 의 조촉매가 담체에 담지된 담지 촉매 형태로 사용할 수 있다.

30

상기 담체로는 표면에 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 담체로는 고온에서 건조하여 표면에 수분을 제거함으로써 반응성이 큰 하이드록시기 또는 실록산기를 함유하는 담체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 담체로는 실리카, 알루미나, 마그네시아 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 담체는 고온에서 건조된 것일 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.

상기 담지 촉매는 담체에 상기 화학식 3의 조촉매, 상기 화학식 1의 전이 금속 화합물 및 상기 화학식 4의 조촉매가 순차적으로 담지되어 형성된 것일 수 있다. 이러한 담지 순서에 따라 결정된 구조의 담지 촉매는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 공정에서 높은 활성과 함께 우수한 공정 안정성을 구현할 수 있다.

상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 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.

구체적으로, 상기 중합 반응은 약 40 내지 110 °C 또는 약 60 내지 100 °C의 온도와 약 1 내지 100 kgf/cm^2 의 압력 하에서 수행될 수 있다.

또한, 상기 중합 반응에서, 상기 촉매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 톨루엔, 벤젠, 디클로로메탄, 클로로벤젠 등과 같은 용매에 용해 또는 희석된 상태로 이용될 수 있다. 이때, 상기 용매를 소량의 알킬알루미늄 등으로 처리함으로써, 촉매에 악영향을 줄 수 있는 소량의 물 또는 공기 등을 미리 제거할 수 있다.

상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 구체적인 제조 방법은 후술하는 실시예를 참고할 수 있다. 그러나, 프로필렌-부텐 공중합체 수지

조성물의 제조 방법이 본 명세서에 기술한 내용에 한정되는 것은 아니며, 상기 제조 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 채용할 수 있고, 상기 제조 방법의 단계(들)는 통상적으로 변경 가능한 단계(들)에 의하여 변경될 수 있다.

5

한편, 발명의 또다른 일 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 사용하여 제조된 스펠본드 부직포가 제공된다. 특히, 상기 스펠본드 부직포는 상기 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 용융시켜 극세섬유 웹으로 압출시키는 것을 특징으로 하는 멜트 스펠 공정

10 스펠 공정을 통해 제조된 것일 수 있다.

본 발명의 스펠본드 부직포는 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 1-부텐 함량 및 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계 등을 최적화하여 모듈러스(modulus)를 감소시켜 고강도를 유지하며 기존의 부직포 제품보다

15 소프트(soft)한 촉감을 부여할 수 있다.

구체적으로, 상기 스펠본드 부직포는 우수한 유연성 확보 측면에서, 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대하여 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값이 약 7.5 g 이하 또는 약 3.0 g 내지 약 7.5 g, 혹은 약 7.0 g 이하 또는 약 4.0 g 내지 약 7.0 g, 혹은 약 6.0 g 이하 또는 약 5.0 g

20 내지 약 6.0 g 일 수 있다. 또한, 부직포의 횡방향(CD, cross direction)에 대하여 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값은 약 4.0 g 이하 또는 약 1.0 g 내지 약 4.0 g, 혹은 약 3.5 g 이하 또는 약 1.5 g 내지 약 3.5 g, 혹은 약 3.0 g 이하 또는 약 1.8 g 내지 약 3.0 g 일 수 있다. 이러한 핸들-오-

25 미터(Handle-O-meter) 측정값은 상술한 범위로 유지될 때, 상기 스펠본드 부직포가 거친 특성을 줄이고 소프트(Soft)한 물성을 구현할 수 있도록 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 상기 핸들-오-미터는 부직포의 평량이 13 내지 17.5 g/m²인 조건 하에서 측정한 값이다.

한편, 상기 스펀본드 부직포는 높은 강도를 유지하는 측면에서, 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대하여 미국재료시험학회(ASTM, American Society for Testing and Materials) ASTM D-5035 의 방법에 따라 측정된 인장강도가 약 1600 gf 이상 또는 약 1600 gf 내지 약 3500 gf, 혹은 약 1700 gf 이상 또는 약 1700 gf 내지 약 2500 gf, 약 1800 gf 이상 또는 약 1800 gf 내지 약 2000 gf 일 수 있다. 또한, 부직포의 횡방향(CD, cross direction)에 대하여 미국재료시험학회(ASTM, American Society for Testing and Materials) ASTM D-5035 의 방법에 따라 측정된 인장강도가 약 730 gf 이상 또는 약 730 gf 내지 약 2000 gf, 혹은 약 750 gf 이상 또는 약 750 gf 내지 약 1500 gf, 약 770 gf 이상 또는 약 770 gf 내지 약 1000 gf 일 수 있다. 이러한 스펀본드 부직포의 인장강도가 상술한 범위로 유지될 때, 소프트(Soft)한 물성을 구현함과 동시에 최종 제품 가공시 높은 강도를 유지할 수 있다. 상기 인장강도는 부직포의 평량이 13 내지 17.5 g/m² 인 조건 하에서 측정된 값이다.

15

상기 핸들-오-미터와 인장강도 측정시, 부직포의 평량은 14.2 내지 15.9 g/m²인 조건으로 적용할 수도 있다.

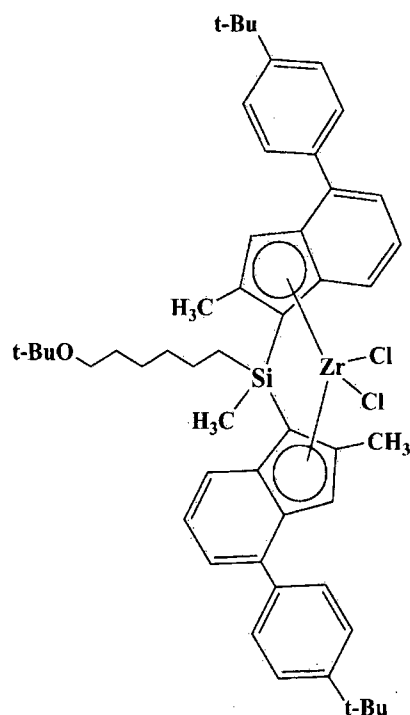
특히, 본 발명에 따른 스펀본드 부직포는 상술한 바와 같은 핸들-오-미터 측정값 범위와 인장강도 범위를 동시에 만족시키는 것을 특징으로 하며, 이로써 고강도를 유지하며 기존 제품보다 소프트한 특성을 구현할 수 있다.

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.

<촉매의 제조>

제조예 1: 전이 금속 화합물 및 담지 촉매의 제조

30



1 단계: 비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴일)(6-t-부톡시헥실)(메틸)

실란의 제조

- 5 2-메틸-4-tert-부틸페닐인덴(20.0 g, 76 mmol)을 톨루엔/THF=10/1
용액(230 mL)에 용해시킨 후, 여기에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22
g)을 약 0 °C에서 천천히 적가하였다. 그리고, 얻어지는 혼합 용액을
상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 약 -78 °C에서 상기 혼합 용액에 (6-
t-부톡시헥실)디클로로메틸실란(1.27 g)을 천천히 적가하고, 약 10 분 동안
10 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 유기층을
분리한 다음, 용매를 감압 증류하여 비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴일)(6-t-
부톡시헥실)(메틸)실란을 얻었다.

- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.26 ppm): -0.20-0.03 (3H, m), 1.26 (9H, s), 0.50-
15 1.20 (4H, m), 1.20-1.31 (11H, m), 1.40-1.62 (20H, m), 2.19-2.23 (6H, m), 3.30-3.34
(2H, m), 3.73-3.83 (2H, m), 6.89-6.91 (2H, m), 7.19-7.61 (14H, m).

2 단계: [(6-t-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-(4-tert-부틸페닐)인덴일)]지르코늄 디클로라이드의 제조

- 상기 1 단계에서 제조한 (6-*t*-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-(4-*tert*-부틸페닐)인데닐)실란을 톨루엔/THF=5/1 용액(95 mL)에 용해시킨 후, *n*-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매, 22 g)을 약 -78 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 하루 동안 교반하였다. 비스(*N,N'*-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로퓨란) [Zr(C₅H₆NCH₂CH₂CH₂NC₅H₆)₂Cl₂(C₄H₈O)₂]을 톨루엔(229 mL)에 용해시킨 후, 상기 반응액에 약 -78 °C에서 천천히 적가하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응액을 약 -78 °C로 냉각시킨 후, HCl 에테르 용액(1 M, 183 mL)을 천천히 적가한 후, 약 0 °C에서 약 1 시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조한 다음, 헥산을 넣고 교반하여 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 여과 및 감압 건조하여 [(6-*t*-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-(4-*tert*-부틸페닐)인데닐)]지르코늄 디클로라이드(20.5 g, yield 61%)를 얻었다.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 7.26 ppm): 1.20 (9H, s), 1.27 (3H, s), 1.34 (18H, s), 1.20-1.90 (10H, m), 2.25 (3H, s), 2.26 (3H, s), 3.38 (2H, t), 7.00 (2H, s), 7.09-7.13 (2H, m), 7.38 (2H, d), 7.45 (4H, d), 7.58 (4H, d), 7.59 (2H, d), 7.65 (2H, d)

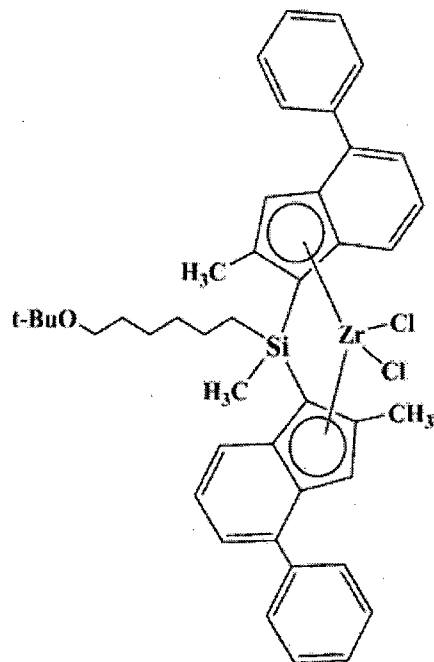
3 단계: 담지 촉매의 제조

- 실리카 3 g 이 담긴 쉬링크 플라스크에 메틸알루미늄옥산(MAO) 52 mmol 을 넣어, 약 90 °C에서 약 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 생성물이 가라앉으면, 상층부 용액을 제거하고 남은 침전물을 톨루엔으로 2 회에 걸쳐 세척하였다. 그리고, 상기 플라스크에 상기에서 제조한 [(6-*t*-부톡시헥실메틸실란디일)-비스(2-메틸-4-*tert*-부틸페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드 240 μmol 을 톨루엔에 용해시켜 주입하고 약 70 °C에서 약 5 시간 동안 반응시켰다. 이후, 상기 플라스크에 *N,N*-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 48 μmol 을 넣고, 약 70 °C에서 약 5 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 생성물이 가라앉으면 상층부 용액을 제거한 다음 남은 침전물을 톨루엔으로 세척하고,

헥산으로 재차 세척한 후 진공 건조하여 고체 입자 형태의 실리카 담지 메탈로센 촉매를 얻었다.

비교제조예 1: 전이 금속 화합물 및 담지 촉매의 제조

5



1 단계: (6-t-부톡시헥실)(메틸)-비스(2-메틸-4-페닐인덴일)실란의 제조

먼저, 100 mL 의 트리클로로메틸실란 용액(약 0.21 mol, 헥산)에 100 mL 의 t-부톡시헥실 마그네슘 클로라이드 용액(약 0.14 mol, 에테르)을 약 -100 °C 하에서 약 3 시간에 걸쳐 천천히 적가한 후, 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다. 상기 혼합 용액에서 투명한 유기층을 분리한 후, 분리된 투명한 유기층을 진공 건조하여 과량의 트리클로로메틸실란을 제거하여, 투명한 액상의 (6-t-부톡시헥실)디클로로메틸실란을 얻었다.

15

77 mL 의 2-메틸-4-페닐인덴 톨루엔/THF=10/1 용액(34.9 mmol)에 n-부틸리튬 용액(2.5 M, 헥산 용매) 15.4 mL 를 약 0 °C에서 천천히 적가하였고, 약 80 °C에서 약 1 시간 동안 교반한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 그 후, 약 -78 °C에서 상기 혼합 용액에 앞서 제조한 (6-tert-

부특시헥실)디클로로메틸실란 5 g 을 천천히 적가하였고, 약 10 분 동안 교반한 뒤 약 80 °C에서 약 1 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 물을 가하여 유기층을 분리한 뒤 실리카 컬럼 정제하고 진공 건조하여 끈끈한 노란색 오일을 78%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 1:1).

5

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 7.24 ppm): 0.10 (3H, s), 0.98 (2H, t), 1.25 (9H, s), 1.36~1.50 (8H, m), 1.62 (8H, m), 2.26 (6H, s), 3.34 (2H, t), 3.81 (2H, s), 6.87 (2H, s), 7.25 (2H, t), 7.35 (2H, t), 7.45 (4H, d), 7.53 (4H, t), 7.61 (4H, d)

10

2 단계: [(6-tert-부특시헥실)메틸실란-디일]-비스(2-메틸-4-페닐인덴yl) 지르코늄 디클로라이드의 제조

앞서 제조한 (6-tert-부특시헥실)(메틸)비스(2-메틸-4-페닐)인덴yl실란 에테르/헥산=1/1 용액(3.37 mmol) 50 mL 에 n-부틸리튬 용액(2.5 M in 헥산) 3.0 mL 를 약 -78 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 약 2 시간 동안 교반한 뒤 진공 건조하였다. 헥산으로 염을 세척한 후 여과 및 진공 건조하여 노란색의 고체를 얻었다. 글로브 박스(glove box) 내에서 합성한 리간드 염(ligand salt)와 비스(N,N'-디페닐-1,3-프로판디아미도)디클로로지르코늄 비스(테트라하이드로푸란) $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_6\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_6)\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ 을 슈링크 플라스크에 칭량한 후, 약 -78 °C에서 에테르를 천천히 적가한 뒤 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후에, 붉은색 반응 용액을 여과 분리한 후 HCl 에테르 용액(1 M) 4 당량을 약 -78 °C에서 천천히 적가한 후 상온에서 약 3 시간 동안 교반하였다. 이후 여과하고 진공 건조하여 오렌지색 고체 성분의 안사-메탈로센 화합물을 85%의 수율로 얻었다(racemic:meso = 10:1).

25

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 7.24 ppm): 1.19 (9H, s), 1.32 (3H, s), 1.48~1.86 (10H, m), 2.25 (6H, s), 3.37 (2H, t), 6.95 (2H, s), 7.13 (2H, t), 7.36 (2H, d), 7.43 (6H, t), 7.62 (4H, d), 7.67 (2H, d)

3 단계: 담지 촉매의 제조

제조예 1 의 3 단계와 동일한 방법으로, 상기에서 합성한 메탈로센 화합물([(6-t-부톡시헥실메틸실란-디일)-비스(2-메틸-4-페닐인데닐)]지르코늄 디클로라이드)을 사용하여 실리카 담지 메탈로센 촉매를 제조하였다.

5 <수지 조성물의 제조>

실시예 1: 프로필렌의 랜덤 중합

하기 표 1 에 나타낸 바와 같이 프로필렌의 함량, 1-부텐의 함량, 중합 공정 조건 등을 조절하여, 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.

10

2 L 스테인레스 반응기를 약 65 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 300 ppm, 1-부텐 10 g, 프로필렌 770 g 을 순차적으로 투입하였다. 이후 약 10 분 동안 교반한 후, 제조예 1 에 따른 실리카 담지 메탈로센 촉매 0.048 g 을 TMA 처방된 헥산 약 20 mL 에
15 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.

실시예 2 및 3: 프로필렌의 랜덤 중합

20 하기 표 1 에 나타낸 바와 같이, 수소를 각각 400 ppm 및 550 ppm 으로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.

비교예 1 내지 3: 프로필렌의 랜덤 중합

25 하기 표 1 에 나타낸 바와 같이, 제조예 1 의 촉매 대신에 비교제조예 1 의 촉매를 사용하며, 촉매가 달라짐에 따라 실시예 1 내지 3 과 유사한 MI 수준의 수지를 제조하기 위하여 각각 수소를 350 ppm, 450 ppm, 및 550 ppm 으로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 3 과 동일한 방법으로
30 비교예 1 내지 3 의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.

비교예 4 및 5: 프로필렌의 랜덤 중합

하기 표 1 에 나타낸 바와 같이, 1-부텐의 함량을 각각 2 g 및 20 g 으로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 프로필렌-부텐
5 공중합체 수지 조성물(C4-랜덤 공중합체)을 얻었다.

다만, 비교예 5 에 따라 1-부텐량을 늘려서 중합한 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물(C4-랜덤 공중합체)의 경우에 파우더 형태가 아닌 왁스(wax)와 같은 성상을 나타내며, 후속 공정으로 부직포 제조가
10 불가능하였다.

비교예 6: 프로필렌의 호모 중합

2 L 스테인레스 반응기를 약 65 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol, 수소 500 ppm, 및 프로필렌 770 g 을
15 순차적으로 투입하였다. 이 후, 약 10 분 동안 교반한 후, 제조예 1 에 따른 실리카 담지 메탈로센 촉매 0.048 g 을 TMA 처방된 헥산 20 mL 에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 약 70 °C까지 천천히 승온한 다음, 약 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌은 벤트하였다.

20

상기 제조 방법에서 프로필렌의 호모 중합을 수행하여 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물(호모 mPP, 프로필렌 호모 중합체)을 얻었다.

비교예 7: 프로필렌의 랜덤 중합

2 L 스테인레스 반응기를 65 °C에서 진공 건조한 후 냉각하고, 실온에서 트리에틸알루미늄 1.5 mmol 및 프로필렌 770 g 을 순차적으로
25 투입하였다. 이후 10 분 동안 교반한 후, 상기 제조예 1 에서 제조한 메탈로센 촉매 0.048 g 을 TMA 처방된 헥산 20 mL 에 녹여 질소 압력으로 반응기에 투입하였다. 이후 에틸렌을 총 5 g 투입하면서 반응기 온도를

70 ℃까지 천천히 승온한 다음, 1 시간 동안 중합하였다. 반응 종료 후 미반응된 프로필렌 및 에틸렌은 벤트하였다.

- 5 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7 따라 수지 조성물을 제조하는 공정에서 구체적인 프로필렌의 함량, 1-부텐의 함량, 중합 조건 등을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
중합체 종류	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	C4-랜덤 공중합체	호모 mPP	C2-랜덤 공중합체
축매	제조예 1	제조예 1	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1
중합온도 (℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
수소 (ppm)	300	400	500	350	450	550	400	400	500	200
프로필렌 [C3] 투입량 (g)	770	770	770	770	770	770	770	770	770	770
부텐 [C4] 또는 에틸렌 [C2] 투입량 (g)	10	10	10	10	10	10	2	50	-	5

10 **비교예 8: 프로필렌의 호모 중합**

지글러-나타 촉매로 프로필렌의 호모 중합을 수행하여 제조한 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물(Z/N 호모 PP, 프로필렌 호모 중합체)로서, 현재 시중에 판매중인 제품(제조사: 엘지화학, 제품명 H7700)을 준비하였다.

15 **<수지 조성물과 이를 이용하여 제조한 부직포에 대한 물성 평가>**

시험예 1: 수지 조성물의 물성 평가

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에 따른 수지 조성물에 대하여, 아래와 같은 방법으로 물성 평가를 수행하고, 그의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

(1) 용융지수(melt index, MI)

미국재료시험학회규격 ASTM D 1238 에 따라 230 °C에서 2.16 kg
하중으로 측정하며, 10 분 동안 용융되어 나온 중합체의 무게(g)로
5 나타내었다.

(2) 1-부텐 함량

미국재료시험학회규격 ASTM D 5576 에 따라 실시예 1 내지 3 및
비교예 1 내지 7 에 따른 수지 조성물의 필름 혹은 필름 형태 시편을 FT-IR
10 장비의 Magnetic holder 에 고정시킨 후 IR 흡수 스펙트럼에서 시편 두께를
반영하는 4800~3500 cm^{-1} 피크의 높이와 1-부텐 성분이 나타나는 790~660 cm^{-1}
피크의 면적을 측정하여 계산했다. 미국재료시험학회규격 ASTM D 5576 의
방법에 따라, 측정한 값은 Standard 샘플의 790~660 cm^{-1} 피크의 면적을
4800~3500 cm^{-1} 피크 높이로 나눈 값을 플롯(Plot)하여 구한
15 캘리브레이션(Calibration) 식에 대입하였다.

(3) 용융점(Tm)

온도를 200 °C까지 증가시킨 후, 약 5 분 동안 그 온도에서 유지하고,
그 다음 30 °C까지 온도를 내리고, 다시 온도를 증가시켜 DSC(Differential
20 Scanning Calorimeter, TA 사 제조) 곡선의 꼭대기를 용융점으로 하였다. 이 때,
온도의 상승과 내림의 속도는 10 °C/min 이고, 용융점은 두 번째 온도가
상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다.

(4) 잔류응력비율 측정

25 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8 에 따른 수지 조성물에 대해,
각각 시료를 취하여 235 °C 하에서 200%의 변형(strain)을 가한 후 10 분
동안 잔류 응력의 변화를 측정하였다.

상기 잔류 응력의 측정에는 TA Instruments 사의 Discovery Hybrid
30 Rheometer (DHR)를 이용하였고, 지름 25 mm 인 상하부 plate 사이에 시료를

충분히 로딩하여 235 °C 하에서 녹인 후 gap 을 1 mm 로 고정하여 측정하였다.

측정된 잔류 응력의 데이터를 토대로, 하기 계산식 3 에 따라 잔류
5 응력의 비율(RS%)을 산측하고 하기 표 1 에 나타내었다.

[계산식 3]

$$\text{잔류응력비율}(Y) = (RS_1/RS_0) * 100$$

10 상기 계산식 3 에서, RS_0 는 235 °C 하에서 합성 수지 시료에 200%의 변형을 가한 후 0.02 초(t_0)에서의 잔류 응력이고, RS_1 은 235 °C 하에서 합성 수지 시료에 200%의 변형을 가한 후 1.00 초(t_1)에서의 잔류 응력이다.

(5) 용융지수(MI)와 잔류응력비율의 상관 관계 평가

15 상술한 바와 같은 방법으로 측정한 용융지수(X)와 잔류응력비율(Y)의 측정값을 토대로, 하기 계산식 4 에 따른 구체적인 수치 범위를 하기 표 1 에 나타내었다.

[계산식 4]

20 $0.25 * \text{EXP}(-0.115 * X) < Y < 0.50 * \text{EXP}(-0.115 * X)$

상기 계산식 4 에서, X 는 미국재료시험학회규격 ASTM D 1238 에 따라 230 °C에서 2.16 kg 하중 하에서 측정한 용융 흐름 지수(melt index, MI)이고, Y 는 상기 계산식 3 에 따라 측정한 잔류응력비율이다.

25

(6) 분자량(M_w , M_n) 및 분자량 분포(MWD)의 측정

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8 에 따른 수지 조성물에 대해, 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 중량평균분자량(M_w) 및 수평균분자량(M_n)을 측정한 후에, 이에 기초하여 분자량 분포(MWD, 즉, M_w/M_n)를 산측하였다.

30

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 1 mL/min 의 속도로 측정하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8 에 따른 수지 조성물의 샘플은 각각, 10 mg/10mL 의 농도로 조제한 다음, 200 μ L 의 양으로 공급하였다.

폴리스티렌 표준시편을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn 의 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/mol 인 9 종을 사용하였다.

시험예 2: 멜트 스펠본드 부직포의 물성 평가

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8 에 따른 수지 조성물을 원료로 멜트 스펠 공정을 수행하여 스펠본드 부직포를 제조하였다.

구체적으로, 25 mm 트윈-스크류 압출기를 이용하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7 에 따른 수지 조성물과 엑솔리드(상표) OP950 첨가제(2.5 중량%)의 마스터배치를 제조한 후, 이것을 펠렛화하였다. 이어서, 31 mm 브라벤더 원추형 트윈 스크류 압출기를 이용하여 용융된 마스터배치 조성물을 멜트 펌프(65 rpm)에 공급한 후에 토출구(10 개 토출구/cm) 및 381 μ m의 토출구 직경을 갖는 25 cm 너비의 멜트 스펠 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.

용융 온도는 235 °C였고, 스크류 속도는 120 rpm 이었으며, 다이는 235 °C에서 유지되었고, 1 차 공기 온도 및 압력은 각각 300 °C 및 60 kPa(8.7

psi)이었으며, 중합체 처리 속도는 5.44 kg/hr 였고, 수집기/다이 거리는 15.2 cm 였다.

그리고, 상기 멜트 스펠 공정에서의 단사 발생 유무(가공성)를 하기
5 표 2 에 나타내었다.

또한, 관능시험법으로 부직포의 감촉성(softness)에 대한 평가를
수행하고, 측정결과를 하기 표 2 에 나타내었다. 구체적으로, 이러한 피부
접촉 관능 평가는 5 인으로 구성된 평가팀으로 관능 검사를 실시하였으며,
10 각각 소프트한 촉감을 나타내는 지표로 1 내지 10 으로 표시하며 높은
점수일수록 소프트한 촉감을 나타내는 것으로 평가하였다. 이러한 관능
평가의 평균치에 따라, 평균치가 8 이상인 경우에는 "우수(◎)"로, 평균치가
6 이상 내지 8 미만인 경우에는 "양호(○)", 평균치가 4 이상 내지 6
미만인 경우에는 "보통(△)", 평균치가 4 미만인 경우에는 "불량(X)"으로
15 나타내었다.

한편, 부직포의 유연성 및 기계적 물성 평가를 위하여, Thwing-
Albert Instrument 사의 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 기기를 사용하여
부직포의 종방향(MD, machine direction)과 횡방향(CD, cross direction)에
20 대한 유연성(Total Hand, MD/CD, g)을 측정하였다. 여기서, 사용된 핸들-
오-미터 값은, 제조사로부터 공지된 편차인 $\pm 25\%$ 의 오차를 갖는다. 또한,
미국재료시험학회(ASTM, American Society for Testing and Materials)
표준 D-5035 에 따른 방법, 즉, ASTM D-5035 의 컷스트립법(Cut-strip)에
따라 인스트론(Instron)사의 인장압축강도시험기(UTM, Universal Testing
25 Syntems)을 이용하여 종방향(MD, machine direction)과 횡방향(CD, cross
direction)에 대한 인장 강도(Tensile Strength, MD/CD, gf)를 측정하였다.
이때, 부직포는 하기 표 1 에 나타낸 바와 같은 평량(g/m^2) 조건 하에서
핸들-오-미터(Handle-O-meter) 및 인장강도를 측정하였다.

[표 2]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7	비교 예 8
중합체 종류	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	C4- 랜덤 공중 합체	호모 mPP	C2- 랜덤 공중 합체	Z/N 호모 PP
C4 함 량 (%)	1.60	1.63	1.59	1.51	1.82	1.66	0.28	8.21	-	1.05	-
MI (g/10mi n, X)	15	25	32	14	25	31	24	27	25	30	32
Tm (°C)	144	143	144	142	140	141	151	113	152	144	160
MWD	2.3	2.2	2.2	2.9	2.8	2.8	2.4	2.2	2.4	2.2	2.9
잔류응 력비율 (Y)	0.071	0.022	0.009	0.211	0.149	0.082	0.049	-	0.05	0.006	0.15
X 와 Y 의 상관 식 ¹	0.045 <Y<0. 089	0.014 <Y<0. 028	0.006 <Y<0. 013	0.050 <Y<0. 100	0.014 <Y<0. 028	0.007 <Y<0. 014	0.016 <Y<0. 032	0.011 <Y<0. 022	0.014 <Y<0. 028	0.006< Y<0.0 13	0.006< Y<0.0 13
부직포 평량(g/ m ²)	14.8	15.9	14.2	14.6	13.9	16.1	15.9	-	13.5	15.2	17.4
가공성 (단사)	양호	양호	양호	불량	불량	양호	양호	-	양호	양호	양호
감촉성	◎	◎	◎	○	○	○	△	-	△	◎	△
Total Hand (MD, g)	5.7	5.8	5.6	5.7	5.5	5.9	10.5	-	11.0	5.6	11.5
Total Hand (CD, g)	2.8	2.8	2.5	2.8	2.9	3.0	6.5	-	7.2	2.5	7.5
강도 (MD, gf)	1910	1820	1850	1550	1450	1380	2500	-	2950	800	2750
강도 (CD, gf)	790	780	805	705	680	650	1300	-	1650	450	1450

¹: 계산식 4 에 따른 용융지수(X)와 잔류응력비율(Y)의 상관 관계

상기 표 2 를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따라 1-부텐 함량 및 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계를 최적화한 실시예 1 내지 3 의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 이를 원료로 한 멜트 스펀 공정에서 단사가 발생하지 않아 공정의 연속적인 수행이 가능하였다.

반면에, 1-부텐 함량 및 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계가 최적 범위를 벗어나는 비교예 1 내지 2 의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은, 이를 원료로 한 멜트 스펀 공정에서 단사가 발생하여 공정의 연속적인 수행이 불가능하였다. 또한, 비교예 3 의 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물은 MI 가 30 이상의 특성을 나타내며 가공성은 양호하나, 부직포 강도에 대한 문제가 있음이 확인되었으며, 비교예 4 의 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물은 가공성은 양호하나, 제조한 부직포가 거친 특성을 나타내며, 소프트(Soft)한 물성을 구현하는 데 문제가 있음이 확인되었다.

또한, 비교예 5 의 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물은 1-부텐 함량이 과도하게 투입되며 용융점이 113 ℃로 현저히 저하되어, 수지 형태가 파우더가 아닌 왁스(wax)와 같은 성상을 나타내며 부직포를 제조 공정을 수행할 수도 없었다. 한편, 비교예 6 의 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물은 뻣뻣한(Stiff) 특성을 나타내며, 역시 소프트한(Soft) 부직포에 적용하는데 문제가 있음이 확인되었으며, 비교예 7 의 프로필렌-에틸렌 중합체의 경우에는 부직포 강도가 현저히 저하되기 때문에 쉽게 찢겨지는 단점이 있어, 일회용 기저귀 등의 위생용품에 사용되는 부직포용으로는 부적합한 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 8 의 지글러나타 촉매를 사용하여 중합한 프로필렌 호모 중합체 수지 조성물은 가공성은 양호하나, 제조한 부직포가 거친 특성을 나타내며, 소프트(Soft)한 물성을 구현하는 데 문제가 있음이 확인되었다.

특히, 본 발명에서는 1-부텐 함량을 0.5 내지 5.0 중량%로 최적화하고 용융지수와 잔류응력비율의 상관 관계를 최적화함으로써 종래의 호모 폴리프로필렌을 사용한 부직포와 유사한 강도를 기반으로 소프트성을 증대시키는 우수한 효과가 있다. 더욱이, 부직포 가공 업계에서는 가공 조건을 변화시키는 방법을 통해 소프트성을 증대하고자 하는 기술이 알려져 있으나, 본 발명은 기존 호모 폴리프로필렌을 사용하는 공정에서 가공 조건을 변화시키지 않으면서 수지의 교체만으로 고강도의 소프트한 부직포를 제조할 수 있는 장점도 얻을 수 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

1-부텐의 함량이 0.5 내지 5.0 중량%이고, 용융지수(MI, X) 및
 잔류응력비율(Y)은 하기 계산식 1 을 만족하는 것인, 프로필렌-부텐 공중합체
 5 수지 조성물.

[계산식 1]

$$0.25 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X) < Y < 0.50 \cdot \text{EXP}(-0.115 \cdot X)$$

상기 계산식 1 에서,

10 X 는 ASTM D 1238 에 따라 230 °C에서 2.16 kg 하중 하에서 측정한
 용융 흐름 지수(melt index, MI)이고,

Y 는 하기 계산식 2 에 따라 측정한 잔류응력비율이고,

[계산식 2]

15 잔류응력비율(Y) = (RS₁/RS₀)*100

상기 계산식 2 에서,

RS₀ 는 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후
 0.05 초 미만의 어느 한 시점(t₀)에서의 잔류 응력이고,

20 RS₁ 은 235 °C 하에서 상기 수지 조성물에 200%의 변형을 가한 후
 0.05 초 내지 1.50 초 사이의 어느 한 시점(t₁)에서의 잔류 응력이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

25 용융지수가 12 g/10min 내지 37 g/10min 인,
 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

30 잔류응력비율이 0.005% 내지 0.085%인,

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

5

분자량 분포가 2.6 이하인,

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

10

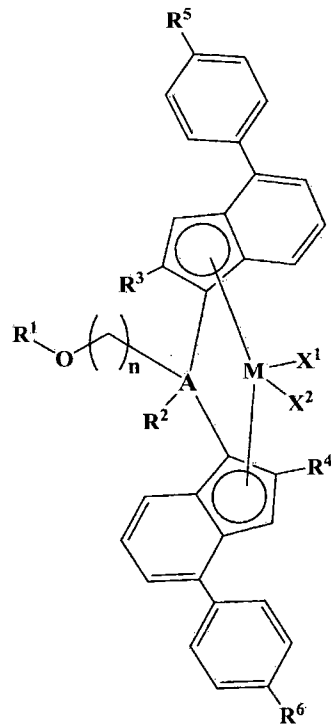
용융점이 148 °C 이하인,

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물.

【청구항 6】

15 하기 화학식 1 로 표시되는 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 존재 하에서, 프로필렌 및 1-부텐을 99:1 내지 90:10 의 중량비로 중합시켜 프로필렌-부텐 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, 제 1 항에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 3족 전이 금속, 4족 전이 금속, 5족 전이 금속, 란타나이드 계열의 전이 금속 및 악타나이드 계열의 전이 금속 중 어느 하나이고,

X^1 및 X^2 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 할로겐 중
5 어느 하나이고,

A는 14족의 원소 중 어느 하나이며,

n은 1 내지 20 사이의 정수이고,

R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수
7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6 내지
10 30의 아릴 중 어느 하나이며,

R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐,
탄소수 7 내지 30의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬 및 탄소수 6
내지 30의 아릴 중 어느 하나이고,

R^3 내지 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬 중 어느
15 하나이다.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 화학식 1의 R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의
20 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는,
프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

【청구항 8】

제 6항에 있어서,

상기 화학식 1의 R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 6의
25 분지쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는,
프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

【청구항 9】

30 제 6항에 있어서,

상기 화학식 1 의 R^1 이 탄소수 3 내지 6 의 분지쇄 알킬 중 어느 하나이고, n 이 3 내지 9 사이의 정수인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는,

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

5

【청구항 10】

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1 의 R^2 가 탄소수 1 내지 3 의 직쇄 알킬 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는,

10

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

【청구항 11】

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1 의 M 이 4 족 전이 금속 중 어느 하나인 전이 금속 화합물이 포함된 촉매가 사용되는,

15

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

【청구항 12】

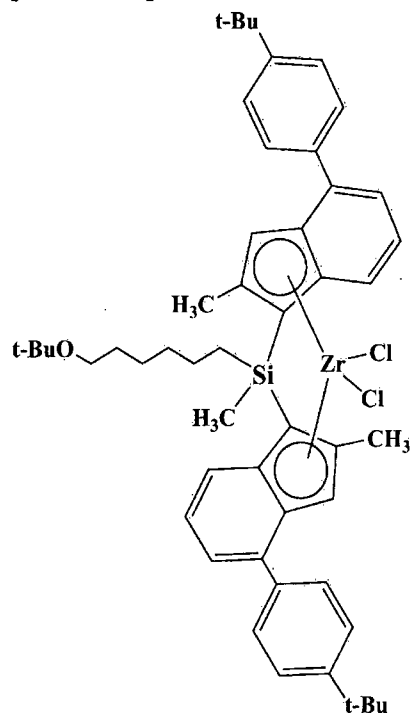
제 6 항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 2 로 표시되는 것인,

20

프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[화학식 2]



【청구항 13】

- 5 제 1 항에 따른 프로필렌-부텐 공중합체 수지 조성물을 사용하여 제조되는 스펠본드 부직포.

【청구항 14】

- 10 제 13 항에 있어서,
부직포의 평량이 13 내지 17.5 g/m² 인 조건 하에서, 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대한 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값이 7.5 g 이하이며, 부직포의 횡방향(CD, cross direction)에 대한 핸들-오-미터(Handle-O-meter) 측정값은 4.0 g 이하인,
프로필렌-부텐 공중합체 스펠본드 부직포.

15

【청구항 15】

- 제 13 항에 있어서,
부직포의 평량이 13 내지 17.5 g/m² 인 조건 하에서, 부직포의 종방향(MD, machine direction)에 대하여 ASTM D-5035 의 방법에 따라

측정한 인장강도가 1600 gf 이상이며, 부직포의 횡방향(CD, cross direction)에 대하여 ASTM D-5035 의 방법에 따라 측정한 인장강도가 730 gf 이상인,

프로필렌-부텐 공중합체 스펀본드 부직포.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 210/06(2006.01)i, C08F 210/08(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/646(2006.01)i, D04H 1/541(2012.01)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)

C08F 210/06; C08F 10/06; C08F 210/04; C08F 210/08; C08F 4/64; C08F 4/6592; C08F 2/38; C08F 4/646; D04H 1/541

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: propylene, butene, melting index, residual stress, non-woven fabric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0037653 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2015 See claims 1-13; and paragraphs [0076], [0085]-[0098], [0141]-[0143].	1-15
Y	KR 10-2017-0075623 A (LG CHEM, LTD.) 03 July 2017 See claims 1-18; and paragraphs [0002], [0093], [0094], [0106], [0107].	1-15
Y	KR 10-2015-0052804 A (LG CHEM, LTD.) 14 May 2015 See claims 1-17; and paragraphs [0088], [0096]-[0110], [0166]-[0171].	1-15
Y	KR 10-2017-0056462 A (LG CHEM, LTD.) 23 May 2017 See claims 1-7; and paragraphs [0037], [0093]-[0101], [0103]-[0107], [0109]-[0111].	1-15
A	WO 2010-057841 A1 (BOREALIS AG.) 27 May 2010 See pages 16-19; and claims 1-17.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“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

29 OCTOBER 2018 (29.10.2018)

Date of mailing of the international search report

29 OCTOBER 2018 (29.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/007873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0037653 A	08/04/2015	CN 105555813 A	04/05/2016
		CN 105555813 B	05/01/2018
		EP 3034523 A1	22/06/2016
		EP 3034523 A4	03/05/2017
		KR 10-1599978 B1	04/03/2016
		US 2016-0251460 A1	01/09/2016
		US 9587053 B2	07/03/2017
		WO 2015-047030 A1	02/04/2015
KR 10-2017-0075623 A	03/07/2017	CN 108026208 A	11/05/2018
		EP 3330298 A1	06/06/2018
		EP 3330298 A4	17/10/2018
		KR 10-1791231 B1	27/10/2017
		US 2018-0237560 A1	23/08/2018
		WO 2017-111335 A1	29/06/2017
KR 10-2015-0052804 A	14/05/2015	KR 10-1642505 B1	28/07/2016
KR 10-2017-0056462 A	23/05/2017	NONE	
WO 2010-057841 A1	27/05/2010	CN 102216349 A	12/10/2011
		EP 2350147 A1	03/08/2011
		EP 2350147 B1	01/05/2013
		US 2011-0293867 A1	01/12/2011
		US 8637625 B2	28/01/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 210/06(2006.01)i, C08F 210/08(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 4/6592(2006.01)i, C08F 4/646(2006.01)i, D04H 1/541(2012.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 210/06; C08F 10/06; C08F 210/04; C08F 210/08; C08F 4/64; C08F 4/6592; C08F 2/38; C08F 4/646; D04H 1/541

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), STN(Registyr, Caplus), 구글 & 키워드: 프로필렌, 부텐, 용융지수, 잔류응력, 부직포

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0037653 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 청구항 1-13; 및 단락 [0076], [0085]-[0098], [0141]-[0143] 참조.	1-15
Y	KR 10-2017-0075623 A (주식회사 엘지화학) 2017.07.03 청구항 1-18; 및 단락 [0002], [0093], [0094], [0106], [0107] 참조.	1-15
Y	KR 10-2015-0052804 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.14 청구항 1-17; 및 단락 [0088], [0096]-[0110], [0166]-[0171] 참조.	1-15
Y	KR 10-2017-0056462 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.23 청구항 1-7; 및 단락 [0037], [0093]-[0101], [0103]-[0107], [0109]-[0111] 참조.	1-15
A	WO 2010-057841 A1 (BOREALIS AG) 2010.05.27 페이지 16-19; 및 청구항 1-17 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 10월 29일 (29.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 29일 (29.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



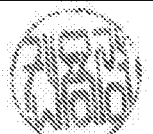
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0037653 A	2015/04/08	CN 105555813 A CN 105555813 B EP 3034523 A1 EP 3034523 A4 KR 10-1599978 B1 US 2016-0251460 A1 US 9587053 B2 WO 2015-047030 A1	2016/05/04 2018/01/05 2016/06/22 2017/05/03 2016/03/04 2016/09/01 2017/03/07 2015/04/02
KR 10-2017-0075623 A	2017/07/03	CN 108026208 A EP 3330298 A1 EP 3330298 A4 KR 10-1791231 B1 US 2018-0237560 A1 WO 2017-111335 A1	2018/05/11 2018/06/06 2018/10/17 2017/10/27 2018/08/23 2017/06/29
KR 10-2015-0052804 A	2015/05/14	KR 10-1642505 B1	2016/07/28
KR 10-2017-0056462 A	2017/05/23	없음	
WO 2010-057841 A1	2010/05/27	CN 102216349 A EP 2350147 A1 EP 2350147 B1 US 2011-0293867 A1 US 8637625 B2	2011/10/12 2011/08/03 2013/05/01 2011/12/01 2014/01/28