



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월26일
(11) 등록번호 10-1279264
(24) 등록일자 2013년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7008146
(22) 출원일자(국제) 2006년10월06일
심사청구일자 2011년09월27일
(85) 번역문제출일자 2008년04월04일
(65) 공개번호 10-2008-0050469
(43) 공개일자 2008년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/039197
(87) 국제공개번호 WO 2007/044544
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
60/725,080 2005년10월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020006482 A1
US20030194575 A1
WO2005035598 A1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
파킨슨, 샤운
스페인 이-43007 타라고나 엑스엑스 이에스씨.
1:20-3*5*씨아이/카미 쿼사
힐, 마틴, 엠.
스페인 이-43007 타라고나 엑스엑스 씨:
130-1*1*에이브이/모차르트
가네트, 존
미국 77583 텍사스주 로사론 몬트클레어 힐 카운티 13827
(74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 오창석

(54) 발명의 명칭 다층 탄성 필름 구조물

(57) 요 약

본 발명은 프로필렌계 공중합체와 임의로 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층; 및 저밀도 폴리에틸렌 공중합체와 임의로 프로필렌계 공중합체 및/또는 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 하나 이상의 제 2 층을 포함하는 다층 탄성 공기 급내 블로운 필름 구조물에 관한 것이다. 다른 실시양태에서, 상기 필름 구조물의 제 2 층은 실질적으로 선형인 폴리에틸렌(또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌)과 저밀도 폴리에틸렌의 반응기내 혼합물을 함유할 수 있다. 본 발명의 필름 구조물은 닥트 충격값, 엘멘도르프 인열 강도(기계방향 및 횡방향 둘다), 탄성 지지력 및 탄성 회복률의 탁월한 균형을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 필름 구조물의 40 내지 80 중량%를 구성하고,

(1) ^{13}C NMR로 측정했을 때 0.85 초과의 이소택틱 트리어드(isotactic triad)(mm)를 갖는 프로필렌 서열을 갖는 프로필렌계 공중합체 50 내지 85 중량% (상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위 84 내지 91 중량%와 에틸렌으로부터 유도된 단위 약 9 내지 약 16 중량%를 포함하고, 용융 유속(MFR)이 0.1 내지 10 g/10분이며, 용융열이 2 내지 50 주울/그램이고, 분자량 분포(M_w/M_n)가 4 미만이며, 밀도가 0.855 내지 0.876 g/ml임); 및

(2) 용융 지수(MI)가 0.1 내지 10 g/10분이고 밀도가 0.900 내지 0.923 g/ml인 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 50 내지 15 중량%를 포함하는 제 1 층; 및

(B) 필름 구조물의 10 내지 30 중량%를 구성하고,

(1) 밀도가 0.900 내지 0.928 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 9 g/10분인 저밀도 폴리에틸렌 55 내지 100 중량%; 및

(2) 밀도가 0.900 내지 0.928 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 10 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 0 내지 45 중량%를 포함하는 제 2 층

을 포함하며,

(a) ISO 7765-1에 따라 측정했을 때 220 g/mil 이상인 닥트 충격값;

(b) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 115 g/mil 이상인 기계방향 엘렌도르프 인열 강도;

(c) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 270 g/mil 이상인 횡방향 엘렌도르프 인열 강도;

(d) 원래 길이의 200%인 변형률로 연장시킨 후에 횡방향에서 78% 이상인 탄성 회복률; 및

(e) 스트레치 후드 테스트에서 700 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후)인 최종 지지력을 나타내는,

다층 탄성 공기 급냉 블로운 필름 구조물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층(A)와 2개의 외층들로 이루어진 코어층을 가지며, 상기 외층들중 하나 이상은 상기 제 2 층(B)로 이루어지는 것인 필름 구조물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 2개의 제 2 층(B) 사이에 개재된 제 1 층(A)로 이루어진 코어층을 갖는 필름 구조물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 고신장률(200%-175%) 테스트 이후, 스트레치 후드 테스트에서 730 lbft/in^2 이상의 최종 지지력을 나타내는 필름 구조물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 상기 프로필렌계 공중합체의 분자량 분포가 3.0 미만인 필름 구조물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 탄성 다층 공기 급냉 블로운 필름(air-quenched blown film)에 관한 것이다.
- [0002] 발명의 목적
- [0003] 본 발명의 목적은 엘멘도르프(Elmendorf) 인열 강도, 닌트 충격값(dart impact) 및 탄성과 같은 물리적 특성들의 균형이 탁월한 다층 공기 급냉 블로운 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 필름은 프로필렌계 공중합체를 함유하는 하나 이상의 층을 포함한다.
- [0004] 본 발명의 다른 목적은 전술한 장점들중 한 가지 또는 전부를 제공하는 동시에 통상의 공기 급냉 블로운 필름 설비상에서 상업적으로 허용 가능한 속도에 블로운 필름으로 전환될 수 있는 공기 급냉 블로운 필름을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 또 다른 목적은 상품/재료 적재용 팔레트(pallet)의 단위화(unitization)에 사용되는 스트레치 후드(stretch hood) 용도에 사용할 수 있는 전술한 바와 같은 필름을 제공하는 것이다.

배경기술

- [0006] 현재, 블로운 필름은 주로 에틸렌 중합체로부터 제조되고 있다. 프로필렌 중합체로 된 필름의 블로잉(blowing) 방법에 관해 보고된 문헌들이 있지만, 그 중 상업적으로 성공을 거둔 것으로 밝혀진 것은 없다.
- [0007] 지아코브(Giacobbe)와 퍼프카(Pufka)의 미국 특허 제 5,641,848호에는 분자량 분포가 넓고(MWD 4-60), 용융 유속이 0.5-50 dg/분이며 불용성 크실렌 함량이 (25℃에서) 94% 이상인 프로필렌 중합체 물질로부터 블로운 필름을 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 상기 프로필렌 중합체 물질은 분자량 분포가 넓은 프로필렌 단독중합체 및 에틸렌 프로필렌 고무계의 충격 개질된 분자량 분포가 넓은 단독중합체중에서 선택된다.
- [0008] 일부의 경우에는, 폴리프로필렌과 또 다른 중합체를 공압출(coextruding)함으로써 폴리프로필렌의 블로운 필름

을 제조한 바 있다. 예를 들면, 니콜라(Nicola)의 독일 특허 제 19650673호에는 폴리프로필렌 층들 사이에 고무 개질된 폴리프로필렌 층을 사용한 예가 개시되어 있다. 유사하게, 랜도니(Landoni)의 유럽 특허 제 595252호에는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 또는 선형 중밀도 폴리에틸렌을 임의로 첨가된 수소첨가 탄화수소 수지 또는 기타 수지 또는 저분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 왁스와 함께 폴리프로필렌으로 된 외층들 사이에 사용한 예가 개시되어 있다. 유럽 특허 제 474376호에서 서머(Schirmer) 등은 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 또는 분자량 분포가 넓은 에틸렌 알파올레핀 공중합체를 폴리프로필렌 층 및 밀봉 가능한 층과 함께 사용한 예를 개시하고 있다.

[발명의 개요]

제 1 실시양태에서, 본 발명은 하기 A 및 B를 포함하는 다층 탄성 공기 급냉 블로운 필름 구조물을 제공한다:

(A) 필름 구조물의 40 내지 80 중량%를 구성하고,

(1) 실질적으로 이소택틱인 프로필렌 서열을 갖는 프로필렌계 공중합체 50 내지 85 중량% (상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위 84 내지 91 중량%와 에틸렌으로부터 유도된 단위 약 9 내지 약 16 중량%를 포함하고, 용융 유속(melt flow rate, MFR)이 0.1 내지 10 g/10분이며, 용융열이 2 내지 50 주울/그램이고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3.0 미만이며, 밀도가 0.855 내지 0.876 g/ml임); 및

(2) 용융 지수(MI)가 0.1 내지 10 g/10분이고 밀도가 0.900 내지 0.923 g/ml인 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 50 내지 15 중량%를 포함하는 제 1 층; 및

(B) 필름 구조물의 10 내지 30 중량%를 구성하고,

(1) 밀도가 0.918 내지 0.928 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 9인 저밀도 폴리에틸렌(바람직하게는 단독중합체) 55 내지 85 중량%;

(2) 밀도가 0.900 내지 0.923 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 10 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 15 내지 45 중량%; 및

(3) 임의로 블로킹 방지제(anti-blocking agent) 1000 내지 20,000 ppm을 포함하는 제 2층.

또한, 상기 제 1 실시양태의 필름 구조물은

(a) ISO 7765-1에 따라 측정했을 때 220 g/mil 이상인 닥트 충격값;

(b) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 115 g/mil 이상인 기계방향 엘렌도르프 인열 강도;

(c) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 270 g/mil 이상인 횡방향 엘렌도르프 인열 강도;

(d) 원래 길이의 200%인 변형률로 연장시킨 후에 횡방향에서 78% 이상인 탄성 회복률; 및

(e) 스트레치 후드 테스트(이하에 설명함)에서 700 lbft/in² 이상, 바람직하게는 730 lbft/in² 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 363 lbft/in² 이상(표준 신장률(160%-140%) 테스트 이후)인 최종 지지력(holding force)을 나타낸다.

본 발명의 제 2 실시양태에서, 본 발명의 필름 구조물은 2개의 외층 사이에 개재된 상기 제 1 층(A)을 포함하는 코어(core) 층을 갖고, 상기 외층중 하나 이상은 상기 제 2 층(B)를 포함한다. 상기 제 1 층(A)은 전술한 바와 같은 2개의 제 2 층(B) 사이에 개재되는 것이 바람직하다. 이와 같은 제 2 실시양태에서, 상기 필름은 앞에서 제 1 실시양태에 대해 설명한 특성들의 균형을 나타낸다.

본 발명의 제 3 실시양태에서, 본 발명의 필름 구조물은 상기 제 1 층(A)의 프로필렌계 공중합체로 이루어진 코어 층을 갖는다. 임의로, 상기 코어 층은 상기 제 1 층과 제 2 층의 상용성을 증가시키기 위해서 LLDPE(또는 바람직하게는 후술하는 바와 같은 반응기내 혼합물)를 함유한다. 상기 코어 층은 2개의 외층 사이에 개재되고, 상기 외층중 하나 이상은 (바람직하게는 둘다) 하기 (1) 내지 (3)을 포함하는 것이 바람직하다:

(1) 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 (또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌) 및 밀도가 0.900 내지 0.925 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.5 내지 1.5 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌의 반응기내 혼합물 70 내지 100%; 및

(2) 밀도가 0.918 내지 0.928 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.25 내지 1 g/10분인 저밀도 폴리에틸렌 (바람직하게

는 단독중합체) 0 내지 30%; 및

[0028] (3) 임의로, 블로킹 방지제 1000 내지 20,000 ppm.

[0029] 또한, 상기 제 3 실시양태의 필름 구조물은

[0030] (a) ISO 7765-1에 따라 측정했을 때 220 g/mil 이상인 닥트 충격값;

[0031] (b) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 250 g/mil 이상인 기계방향 엘렌도르프 인열 강도;

[0032] (c) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 300 g/mil 이상인 횡방향 엘렌도르프 인열 강도;

[0033] (d) 원래 길이의 200%인 변형률로 연장시킨 후에 횡방향에서 78% 이상인 탄성 회복률; 및

[0034] (e) 스트레치 후드 테스트(이하에 설명함)에서 700 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 730 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 363 lbft/in^2 이상(표준 신장률(160%-140%) 테스트 이후)인 최종 지지력을 나타낸다.

[0035] 제 4 실시양태에서, 본 발명의 필름 구조물은 하기 (A) 및 (B)를 포함한다:

[0036] (A) 필름 구조물의 40 내지 80 중량%를 구성하고,

[0037] (1) 실질적으로 이소택틱인 프로필렌 서열을 갖는 프로필렌계 공중합체 40 내지 85 중량% (상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위 84 내지 91 중량%와 에틸렌으로부터 유도된 단위 약 9 내지 약 16 중량%를 포함하고, 용융 유속(MFR)이 0.1 내지 10 g/10분이며, 용융열이 2 내지 50 주울/그램이고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 4 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3.0 미만이며, 밀도가 0.855 내지 0.876 g/ml임); 및

[0038] (2) 용융 지수(MI)가 0.1 내지 5 g/10분이고 밀도가 0.918 내지 0.928 g/ml인 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 60 내지 15 중량%를 포함하는 제 1 층; 및

[0039] (B) 필름 구조물의 10 내지 30 중량%를 구성하고,

[0040] (1) 밀도가 0.918 내지 0.928 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 9인 저밀도 폴리에틸렌(바람직하게는 단독중합체) 0 내지 60 중량%;

[0041] (2) 밀도가 0.900 내지 0.923 g/ml이고 용융 지수(MI)가 0.1 내지 10 g/10분인 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체 40 내지 100 중량%; 및

[0042] (3) 실질적으로 이소택틱인 프로필렌 서열을 갖는 프로필렌계 공중합체 0 내지 20 중량% (상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위 84 내지 91 중량%와 에틸렌으로부터 유도된 단위 약 9 내지 약 16 중량%를 포함하고, 용융 유속(MFR)이 0.1 내지 10 g/10분이며, 용융열이 2 내지 50 주울/그램이고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 4 미만이며, 밀도가 0.855 내지 0.876 g/ml임);

[0043] (4) 임의로 블로킹 방지제 1000 내지 20,000 ppm; 및

[0044] (5) 임의로, 슬립 첨가제 200 내지 1000 ppm을 포함하는 제 2 층.

[0045] 또한, 상기 제 4 실시양태의 필름 구조물은

[0046] (a) ASTM D-1720(B형)에 따라 측정했을 때 350 g/mil 이상인 닥트 충격값;

[0047] (b) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 450 g/mil 이상인 기계방향 엘렌도르프 인열 강도;

[0048] (c) ASTM D-1922에 따라 측정했을 때 500 g/mil 이상인 횡방향 엘렌도르프 인열 강도; 및

[0049] (d) 대체 스트레치 후드 테스트(이하에 설명함)에서 350 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 400 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 400 lbft/in^2 이상(표준 신장률(160%-140%) 테스트 이후)인 최종 지지력을 나타낸다.

[0050] 가공성이 중요한 경우, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이 제 2 층의 10 중량% 이상의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 탄성(신장성/지지력)이 중요한 경우, 프로필렌계 공중합체가 제 2 층의 10 중량% 이상의 양으로

존재한다.

[0051] 본 발명의 제 5 실시양태에서, 본 발명의 필름 구조물은 상기 제 4 실시양태의 제 1 층(A)로 이루어진 코어 층을 갖고, 상기 코어 층은 2개의 외층 사이에 개재되며, 상기 외층중 하나 이상은 상기 제 4 실시양태의 제 2 층(B)로 이루어진다. 상기 제 1 층(A)은 상기 제 4 실시양태에서 설명한 바와 같은 2개의 제 2 층(B) 사이에 개재되는 것이 바람직하다. 이와 같은 제 5 실시양태에서, 본 발명의 필름은 상기 제 4 실시양태에서 설명한 바와 같은 특성들의 균형을 나타낸다.

[0052] 상기 제 4 및 제 5 실시양태에 있어서, 프로필렌계 공중합체는 전체 필름 구조물의 70 중량% 이하를 구성하는 것이 바람직하다. 제 4 및 제 5 실시양태에 대해서는 탄성 회복률 값이 설명되어 있지 않지만, 상기 필름 구조물은 350 lbft/in^2 이상의 최종 지지력을 나타내므로, 상기 실시양태의 필름 구조물들의 탄성 회복률은 횡방향에서 75% 이상, 바람직하게는 78% 이상일 것으로 예측된다.

[0053] 본 발명에 있어서,

[0054] "실질적으로 선형인 폴리에틸렌"이라 함은 미국 특허 제 5,373,236호 및 5,278,272호에 기재된 바와 같은 폴리에틸렌을 말하고;

[0055] "균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌"은 미국 특허 제 5,008,204호에 기재된 바와 같은 장치 및 절차를 사용하여 W093/04486호에 의거하여 계산하였을 때 CDBI가 50% 초과인 폴리에틸렌, 예컨대 엑손 케미칼 컴패니(Exxon Chemical Company)에서 상표명 엑시드(EXCEED) 및 이그잭트(EXACT)로 시판하는 폴리에틸렌을 언급한 것이다.

[0056] 구체적인 실시양태로는, 팔레트 안정화 및 단위화 용도에 사용되는 탄성 스트레치 후드, 탄성 장갑, 탄성 봉대, 스트레치 라벨 필름 및 전술한 바와 같은 필름 구조물로부터 유리한 효과를 얻을 수 있는 것으로 당업자가 파악하는 다른 최종 용도를 비롯한 물품들을 들 수 있다.

[0057] 본 발명의 모든 실시양태는 탁월한 기계적 특성, 예컨대 엘렌도르프 인열 강도, 탄성 회복률 및 닥트 충격값을 나타내는 필름을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0061] 필름 구조물에 사용되는 폴리에틸렌:

[0062] 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체(LLDPE):

[0063] 상기 제 1 및 제 2 실시양태에서, 상기 LLDPE는 일반적으로 총 필름 구조물 중량을 기준으로 하여 20 내지 40 중량%를 구성한다. 상기 LLDPE는 필름 구조물의 23 내지 37 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 25 내지 35 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 총 필름 구조물 중량의 27 내지 33 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0064] 상기 제 3 실시양태에서, 실질적으로 선형인 폴리에틸렌(또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌)과 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체의 반응기내 혼합물은 일반적으로 총 필름 구조물의 40 내지 70 중량%를 구성한다. 상기 반응기내 혼합물은 필름 구조물의 45 내지 65 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 48 내지 62 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 총 필름 구조물의 52 내지 58 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0065] 상기 제 4 및 제 5 실시양태에서, 상기 LLDPE는 일반적으로 총 필름 구조물의 30 내지 50 중량%를 구성한다. 상기 LLDPE는 필름 구조물의 33 내지 47 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 35 내지 45 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 총 필름 구조물의 37 내지 43 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0066] 반응기내 혼합물 에틸렌 중합체

[0067] 실질적으로 선형인 폴리에틸렌과 LLDPE의 반응기내 혼합물의 예들이 콜태머(Kolthammer) 등의 미국 특허 제 5,844,045호 및 콜태머 등의 미국 특허 제 5,869,575호에 개시되어 있다.

[0068] 상기 반응기내 혼합물의 LLDPE 성분은 반응기내 혼합물의 50 중량% 이상인 것이 바람직하고, 55 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 60 중량% 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 반응기내 혼합물의 LLDPE 성분은 반응기내 혼합물의 85 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하고, 80 중량%를 초과하지 않는 것이 더욱 바람직하며, 75 중량%를 초과하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0069] 중합체 출발 물질은 어떠한 분자량 분포(MWD)를 갖는 것이라도 적합하다. MWD는 M_w/M_n 의 비율로서 계산되며, M_w

는 중량 평균 분자량을 나타내고, M_n 은 수평균 분자량을 나타낸다. 당업자라면, 메탈로센 촉매 또는 입체 구조가 제한된 촉매(특히 에틸렌 중합체의 경우)를 사용하거나, 지글러 나타 촉매와 전자 공여 화합물을 사용하여 MWD가 3 미만인 중합체를 쉽게 제조할 수 있다는 사실을 잘 알 것이다. 본 발명을 실시함에 있어서, 상기 반응기내 혼합물의 LLDPE 성분의 MWD는 2 이상인 것이 바람직하고, 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하, 가장 바람직하게는 4 이하이다. 상기 반응기내 폴리에틸렌 혼합물의 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌 성분의 MWD는 1 이상인 것이 바람직하고, 바람직하게는 6 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하, 가장 바람직하게는 3 이하이다.

[0070] 본 발명의 제 3 실시양태의 반응기내 폴리에틸렌 혼합물은 ASTM D-1238 조건에 의해서 190℃/2.16 kg 조건하에 (조건 E로서 알려져 있음) 측정하였을 때, 용융 지수(MI)가 0.1 g/10 분 이상인 것이 바람직하고, 0.3 g/10 분 이상인 것이 더욱 바람직하며, 0.5 g/10 분 이상, 경우에 따라서는 1.0 g/10 분 이상인 것이 가장 바람직하다. 반응기내 혼합물의 MI는 15 g/10 분 미만인 것이 바람직하고, 10 g/10 분 미만인 것이 더욱 바람직하며, 6 g/10 분 미만인 것이 보다 더 바람직하고, 4 g/10 분 미만인 것이 가장 바람직하다. 상기 반응기내 폴리에틸렌 혼합물은 ASTM D 792에 의거하여 측정하였을 때, 밀도가 0.865 g/cm³ 이상인 것이 바람직하고, 0.87 g/cm³ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 0.88 g/cm³ 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 0.90 g/cm³ 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 밀도는 0.96 g/cm³ 미만인 것이 바람직하고, 0.95g/cm³ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.930 g/cm³ 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 0.925 g/cm³ 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0071] 상기 반응기내 혼합물의 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌 성분의 밀도는 일반적으로 0.885 g/ml 내지 0.915 g/ml이고, 0.890 g/ml 내지 0.910 g/ml인 것이 더욱 바람직하며, 0.895 g/ml 내지 0.905 g/ml인 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌 성분은, 바람직하게는 0.8 g/10 분 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 g/10 분 미만, 보다 더 바람직하게는 0.3 g/10 분 미만, 가장 바람직하게는 0.2 g/10 분 미만인 용융 지수(MI)로 나타나는 바와 같이 비교적 높은 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 고분자량의 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌 성분은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 중합체 사슬 사이의 엉킴을 증가시켜서, LLDPE만을 혼입시킨 공압출 필름에 비하여 개선된 엘렌도르프 인열 강도, 천공 및 닥트 충격값을 비롯하여 형성되는 공압출 필름의 기계적 특성을 개선할 수 있는 것으로 생각된다.

[0072] 본 발명의 반응기내 폴리에틸렌 혼합물의 LLDPE 성분의 밀도와 용융 지수(MI)는 반응기내 폴리에틸렌 혼합물의 소정의 MI와 밀도를 얻을 수 있는 적절한 값들이다. 상기 LLDPE 성분의 MI는 0.7 g/10 분 내지 10.0 g/10 분인 것이 바람직하고, 0.8 g/10 분 내지 8.0 g/10 분인 것이 더욱 바람직하며, 0.8 g/10 분 내지 4.0 g/10 분인 것이 가장 바람직하다.

[0073] 필름 구조물에 사용된 LLDPE (및 전술한 반응기내 혼합물)은 에틸렌으로부터 유도된 단위 60 중량% 이상과 알파올레핀 코모노머(comonomer)로부터 유도된 단위의 공중합체이다. 알파올레핀 코모노머로서는 C4 내지 C10 알파올레핀이 바람직하고, C4-C8 알파올레핀이 더욱 바람직하며, C4, C5, C6 및 C8 알파올레핀이 보다 더 바람직하고, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 가장 바람직하다. 적어도 부분적으로 지글러 나타 촉매 시스템을 사용해서 제조한 폴리에틸렌 공중합체가 바람직한데, 이와 같은 공중합체의 필름 강도 특성(예: 인열 내성, 닥트 충격 강도 및 지지력)이 탁월하기 때문이다. 개선된 가공성(기포 안정성 및 낮은 압출기 압력)이 중요한 특징의 경우에는, 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 (또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌)과 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체의 반응기내 혼합물이 바람직하다. 상기 반응기내 혼합물이 전단에 민감한 것이 바람직하며, I10/I2 비율(190℃)이 7 초과, 바람직하게는 7.3 초과이다.

[0074] LLDPE (및 반응기내 혼합물)은 기체상, 용액 또는 슬러리 중합체 제조 방법을 사용해서 제조할 수 있다. 용액 중합 방법으로 제조한 에틸렌/1-옥텐 및 에틸렌/1-헥센 공중합체가 가장 바람직한데, 이들의 엘렌도르프 인열 강도, 닥트 충격 내성 및 기타 특성들의 균형이 우수하기 때문이다. 본 발명에 이용된 LLDPE의 밀도는 ASTM D 792에 의거하여 측정하였을 때 0.900 내지 0.923 g/cc, 바람직하게는 0.904 내지 0.922 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.904 내지 0.920 g/cc이다.

[0075] 적합한 LLDPE의 예로서는, 더 다우 케미칼 컴패니(The Dow Chemical Company)에서 상표명 "다우렉스"(DOWLEX)로 시판하는 에틸렌/1-옥텐 및 에틸렌/1-헥센 선형 공중합체, 더 다우 케미칼 컴패니에서 상표명 "어테인"(ATTANE)으로 시판하는 에틸렌/1-옥텐 선형 공중합체, 더 다우 케미칼 컴패니에서 상표명 "엘리트"(ELITE)로 시판하는 에틸렌/1-옥텐 강화 폴리에틸렌, 폴리머리 유로파(Polimeri Europa)에서 상표명 "클리어플렉

스"(CLEARFLEX) 및 "플렉시렌"(FLEXIRENE)으로 시판하는 에틸렌계 공중합체, 엑손 모빌 케미칼(Exxon Mobil Chemical)에서 상표명 "이그젝트"(Exact) 및 "익시드"(Exceed)로 시판하는 에틸렌/알파올레핀 공중합체, 이노벡스(Innovex)에서 상표명 "이노벡스"(INNOVEX)로 시판하는 에틸렌/알파올레핀 공중합체, 바셀(Basell)에서 상표명 "루플렉센"(LUFLEXEN) 및 "루폴렉스"(LUPOLEX)로 시판하는 에틸렌/알파올레핀 공중합체, 텍스 플라스틱머즈(Dex Plastomers)에서 상표명 "스타밀렉스"(STAMYLEX)로 시판하는 에틸렌/알파올레핀 공중합체, 및 사빅(Sabik)에서 상표명 "래덴"(LADENE)으로 시판하는 에틸렌/알파올레핀 공중합체를 들 수 있다.

[0076] 저밀도 폴리에틸렌(LDPE):

[0077] 상기 제 1 및 제 2 실시양태에서, 상기 LDPE는 일반적으로 총 필름 구조물의 10 내지 30 중량%를 구성한다. 상기 LDPE는 필름 구조물의 12 내지 28 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 15 내지 25 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 총 필름 구조물의 17 내지 23 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0078] 상기 제 3 실시양태에서, 상기 LDPE는 일반적으로 총 필름 구조물의 0 내지 18 중량%를 구성한다. 상기 LDPE는 필름 구조물의 0 내지 15 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 0 내지 12 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 총 필름 구조물의 0 내지 9 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0079] 상기 제 4 및 제 5 실시양태에서, 상기 LDPE는 일반적으로 총 필름 구조물의 6 내지 50 중량%를 구성한다. 필름의 가공성 증진이 중요할 경우에, 상기 LDPE는 필름 구조물의 10 내지 40 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 총 필름 구조물의 15 내지 35 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하다.

[0080] 본 발명에 유용한 LDPE는 당업자에게 잘 알려진 고압 자유 라디칼 제조 방법을 사용해서 제조된다. 상기 LDPE는 일반적으로 단독중합체이지만, 소량의 코모노머(1 중량% 미만의 코모노머)로부터 유도된 단위를 함유할 수도 있다. LDPE는 ASTM D 792에 의거하여 측정했을 때 밀도가 0.918 내지 0.928 g/cc, 바람직하게는 0.918 내지 0.926 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.918 내지 0.924 g/cc이다. LDPE는 당업자에게 알려진 바와 같은 분지쇄를 가짐으로써 공기 급냉 블로운 필름 장치상에서의 탁월한 가공성을 제공할 수 있다.

[0081] 전술한 바와 같은 2종의 LDPE의 용융 지수(MI)는 0.1 내지 9 g/10 분, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 6 g/10 분, 보다 더 바람직하게는 0.2 내지 4 g/10 분, 가장 바람직하게는 0.2 내지 2 g/10 분이다. 폴리에틸렌에 대한 용융 지수(MI) 측정은 ASTM D-1238에 따라서 190℃/2.16 kg 하중의 조건(조건 E 및 I2로도 알려져 있음)하에 수행한다. 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 분자량이 클수록 용융 지수가 낮지만, 그 관계가 1차 직선 관계인 것은 아니다.

[0082] 프로필렌계 공중합체:

[0083] 상기 프로필렌계 공중합체는 일반적으로 총 필름 구조물의 30 내지 70 중량%를 구성한다. 상기 프로필렌계 공중합체는 필름 구조물의 35 내지 65 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 35 내지 60 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하며, 35 내지 55 중량%를 구성하는 것이 보다 더 바람직하다. 경우에 따라서, 탄성이 중요할 경우에, 상기 프로필렌계 공중합체는 총 필름 구조물의 40 내지 60 중량%를 구성하는 것이 바람직하고, 45 내지 55 중량%를 구성하는 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 실질적으로 이소택틱인 프로필렌 서열을 갖는 것을 특징으로 한다. "실질적으로 이소택틱인 프로필렌 서열" 및 이와 유사한 용어는 당해 서열이 ¹³C NMR로 측정했을 때 약 0.85 초과, 바람직하게는 약 0.90 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.92 초과, 가장 바람직하게는 약 0.93 초과인 이소택틱 트리어드(isotactic triad)(mm)를 갖는다는 것을 의미한다. 이소택틱 트리어드는 당분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들면 ¹³C NMR 스펙트럼에 의해서 측정된 공중합체 분자 사슬내의 트리어드 단위 측면에서 이소택틱 서열을 고찰한 미국 특허 제 5,504,172호와 W000/01745호에 설명되어 있다. NMR 스펙트럼은 후술하는 바와 같이 측정된다.

[0085] 상기 프로필렌계 공중합체 용융 유속은 ASTM D1238에 의해서 230℃/2.16 kg하에 측정된다. 프로필렌계 공중합체의 용융 유속은 0.1 g/10 분 이상인 것이 바람직하고, 0.2 g/10 분 이상인 것이 더욱 바람직하다. 우수한 가공성을 얻기 위해서 상기 용융 유속은 10 g/10 분 이하인 것이 바람직하고, 8 g/10 분 이하인 것이 더욱 바람직하며, 4 g/10 분 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 2 g/10 분 이하인 것이 가장 바람직하다. 우수한 가공성은 높은 생산 속도에 의해서 확인된다(다이 둘레 1 인치 및 1 시간당 6 파운드(0.298 g/s/cm) 초과, 바람직하게는 다이 둘레 1 인치 및 1 시간당 8 파운드 초과).

[0086] 필름 구조물의 탄성을 증가시키기 위해서, 프로필렌계 공중합체의 결정도는 후술하는 바와 같은 DSC 방법에 따

라 측정하였을 때, 1% 이상(용융열 2 주울/그램 이상)인 것이 바람직하고, 30 중량% 미만(용융열 50 주울/그램 미만)인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 24 중량% 미만(용융열 40 주울/그램 미만), 보다 더 바람직하게는 15 중량% 미만(용융열 24.8 주울/그램 미만)이며, 취급성이 문제가 되지 않을 경우에는 (즉, 점착성 중합체를 사용할 수 있는 경우) 상기 결정도는 7 중량% 미만(용융열 11 주울/그램 미만)인 것이 바람직하고, 5 중량% 미만(용융열 8.3 주울/그램 미만)인 것이 더욱 바람직하다. 상기 프로필렌계 공중합체의 결정도는 2.5% 이상(용융열 4 주울/그램 이상)인 것이 바람직하고, 3% 이상(용융열 5 주울/그램 이상)인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위와 알파올레핀으로부터 유도된 중합체 단위로 이루어진다. 상기 프로필렌계 공중합체를 제조하는데 사용하기에 바람직한 코모노머는 C2 및 C4 내지 C10 알파올레핀, 바람직하게는 C2, C4, C6 및 C8 알파올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0088] 프로필렌계 공중합체는 알파올레핀 코모노머로부터 유도된 단위를 10 내지 33 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 알파올레핀 코모노머로부터 유도된 단위를 13 내지 27 몰% 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 에틸렌이 코모노머일 경우에, 상기 프로필렌계 공중합체는 에틸렌으로부터 유도된 단위를 9 내지 16 중량% 포함하는 것이 바람직하고, 에틸렌으로부터 유도된 단위를 10 내지 15 중량% 포함하는 것이 더욱 바람직하며, 에틸렌으로부터 유도된 단위를 11 내지 14 중량% 포함하는 것이 보다 더 바람직하고, 에틸렌으로부터 유도된 단위를 11 내지 13 중량% 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[0089] ^{13}C NMR 분광분석법은 중합체내로 혼입된 코모노머의 양을 측정하고 프로필렌계 공중합체에서 이소택틱 트리어드 함량을 측정하는 당분야에 잘 알려진 많은 기법들중 하나이다. 이러한 기법의 일례가 문헌 [Randall, Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)]에 에틸렌/알파올레핀 공중합체에 대한 코모노머 함량 측정 방법에 관하여 설명되어 있다. 올레핀 인터폴리머(interpolymer)의 코모노머 함량을 측정하기 위한 기본 절차는 샘플내의 상이한 탄소 원자에 해당하는 피이크들의 강도가 샘플내에서 참여하는 핵의 총 수에 정비례하는 조건하에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 단계를 포함한다. 이러한 비례 관계를 확보하는 방법은 당분야에 잘 알려져 있으며, 펄스 이후에 이완하는데 충분한 시간을 두는 방법, 게이트 탈결합(gated-decoupling) 기법, 이완제를 사용하는 방법 등을 포함한다. 어느 한 피이크 또는 일단의 피이크들의 상대 강도는 컴퓨터에 의해 구한 적분치로부터 실제로 구해진다. 스펙트럼을 얻고 피이크들을 적분한 후에, 코모노머와 관련된 피이크들을 지정한다. 이와 같은 피이크의 지정은 공지의 스펙트럼 또는 문헌을 참조하거나, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석 방법에 의해서, 또는 동위원소로 표지된 코모노머를 사용함으로써 수행된다. 코모노머의 몰%, 예컨대 상기 Randall의 문헌에 기재된 바와 같이, 코모노머의 몰수에 해당하는 적분치 : 인터폴리머내의 모든 단량체의 몰수에 해당하는 적분치의 비율에 의해서 측정된다.

[0090] ^{13}C 공명 주파수 100.4 MHz에 상응하는 배리언 유니티 플러스(Varian UNITY Plus) 400 MHz 분광분석계를 사용하여 데이터를 수집한다. 획득 파라미터를 선택하여 이완제의 존재하에서 정량적인 ^{13}C 데이터를 확실하게 획득할 수 있도록 한다. 게이트 ^1H 탈결합 방법을 사용해서 데이터 파일당 과도전류(transient) 4000, 7초의 펄스 반복 지연 시간, 24,200 Hz의 스펙트럼 넓이 및 32K 데이터 포인트의 파일 크기 조건하에 130℃로 가열된 탐침 헤드를 사용하여 데이터를 획득한다. 샘플은, 크롬 아세틸아세토네이트(이완제)중에 0.025M 농도로 존재하는 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물 약 3 mL를 10 mm NMR 튜브내에서 샘플 0.4g에 첨가함으로써 제조한다. 튜브의 상부 공간으로부터 산소를 순수한 질소로 치환시킴으로써 세정한다. 튜브와 그 내용물을 150℃로 열총(heat gun)에 의해 개시되는 주기적인 환류 조건하에 가열함으로써 샘플을 용해시키고 균질화시킨다.

[0091] 데이터를 수집한 후에, 화학적 이동(chemical shift)을 21.90 ppm에서 mmmm 펜타드(pentad)로 내부 표준화시킨다.

[0092] 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우에, 다음과 같은 절차를 사용하여 중합체내의 에틸렌의 몰%를 계산한다. 적분 영역은 하기 표 A 및 표 E와 같이 결정된다:

표 A

[0093] 에틸렌의 몰%를 계산하기 위한 적분 영역

영역 기호	PPM
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	30.4에서 피이크
R	30에서 피이크
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

[0094] 영역 D는 $D = P \times (G \times Q)/2$ 로서 계산된다. 영역 E = $R + Q + (G \times Q)/2$.

표 E

[0095] 영역 D의 계산

$PPP = (F + A - 0.5D)/2$		
PPP=D		
EPE=C		
$EEE = (E - 0.5G)/2$		
PEE=G		
PEP=H		
P의 몰수= P 중심 트리어드 합계		
E의 몰수= E 중심 트리어드 합계		
P의 몰수	$= (B + 2A)/2$	
E의 몰수	$= (E + G + 0.5B + H)/2$	

[0096] 상기 2가지 방법의 값은 일반적으로 다르지 않지만, C2 값은 상기 2가지 방법의 값의 평균치로서 계산한다(트리어드 합산 및 대수 평균). 프로필렌-에틸렌 공중합체내의 에틸렌으로부터 유도된 단위의 중량%는 당업자에 의해서 에틸렌의 몰% 값으로부터 계산될 수 있다.

[0097] 본 발명의 특히 바람직한 특징으로서, 본 발명에 사용되는 상기 프로필렌계 공중합체는 본 명세서에 참고 인용한 2002년5월 5일자 미국 특허 출원 일련번호 제 10/139,786호(W003/040201)에 기재된 바와 같은 비메탈로센계 금속 중심 원소를 갖는 헤테로아릴 리간드 촉매를 사용하여 제조된다. 이와 같은 촉매에 관하여, "헤테로아릴"이라는 용어는 치환된 헤테로아릴도 포함한다. 비메탈로센계 금속 중심 원소를 갖는 헤테로아릴 리간드 촉매의 일례는 하기 실시예에 설명된 촉매 A이다. 상기 비메탈로센계 금속 중심 원소를 갖는 헤테로아릴 리간드 촉매를 사용해서 제조한 프로필렌-에틸렌 공중합체는 특유의 위치 오차를 나타낸다. 이러한 위치 오차는 약 14.6 및 약 15.7 ppm에 해당하는 ^{13}C NMR 피이크에 의해서 확인되며, 이 피이크들은 성장하는 중합체 사슬내로의 프로필렌 단위의 입체 선택적인 2,1-삽입 오류에 따른 결과인 것으로 생각된다. 이러한 특히 바람직한 특징에 있어서, 상기 피이크들은 강도가 대략 동일하며, 일반적으로 단독중합체 또는 공중합체 사슬내로 약 0.02 내지 약 7 몰%의 프로필렌이 삽입됨을 나타낸다.

[0098] 몇개의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 비교해보면 본 발명의 특히 바람직한 특징에 바람직하게 사용된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 특유의 위치 오차를 더욱 자세하게 알 수 있다. 도 1 및 도 2는 실시예에 사용된 프로필렌-에틸렌 공중합체와 유사한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 스펙트럼을 도시한 것이다. 각 중합체의 스펙트럼은 고도의 이소택성(^{13}C NMR에 의해 측정했을 때 이소택트 트리어드(mm) 0.94 초과) 및 상기 프로필렌-에틸렌계 공중합체 특

유의 위치 오차를 나타낸다. 도 3의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 메탈로센 촉매를 사용해서 제조한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 본 발명에 사용된 가장 바람직한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 위치 오차(15 ppm 부근) 특징을 나타내지 않는다.

[0099] 트리아드 위치(mm)에서의 이소택틱성은 mm 트리아드(22.70-21.28 ppm), mr 트리아드(21.28-20.67 ppm) 및 rr 트리아드(20.67-19.74)의 적분으로부터 측정된다. mm 이소택틱성은 mm 트리아드의 강도를 mm, mr 및 rr 트리아드의 합계로 나눔으로써 결정된다. 에틸렌 공중합체의 경우에, mr 영역은 37.5-39 ppm 적분을 차감함으로써 보정된다. mm, mr 및 rr 트리아드의 영역에 피이크를 만드는 다른 단량체와의 공중합체의 경우에는, 피이크들을 일단 확인한 후에 표준 NMR 기법을 사용해서 간섭하는 피이크의 강도를 차감함으로써 이러한 영역들에 대한 적분을 유사하게 보정한다. 예를 들면, 다양한 농도의 단량체가 혼합된 일련의 공중합체를 분석함으로써, 문헌에 지시된 바에 의해서, 동위원소 표지화에 의해서, 또는 당분야에 알려진 다른 수단에 의해서 이와 같은 보정을 수행할 수 있다.

[0100] 프로필렌계 공중합체의 분자량 분포(MWD)는, 중량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 것으로서(M_w/M_n) 정의하였을 때, 3.5 미만인 것이 바람직하고, 3.0 미만인 것이 더욱 바람직하며, 1.8 내지 3.0인 것이 가장 바람직하다.

[0101] 중합체의 분자량 분포는 4개의 선형 혼합층 컬럼(폴리머 레보리토리즈(Polymer Laboratories) (입자 크기 20 마이크로미터))을 구비한 폴리머 레보리토리즈 PL-GPC-220 고온 크로마토그래피 유닛상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정한다. 오븐 온도는 160℃이고, 자동 샘플링 고온 영역의 온도는 160℃이며, 온난 영역의 온도는 145℃이다. 용매는 200 ppm의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 유속은 1.0 mm/분이고, 주입 용량은 100 마이크로리터이다. 샘플을 200 ppm의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 질소로 세정된 1,2,4-트리클로로벤젠에 2.5 시간동안 160℃에서 완만하게 혼합하여 용해시킴으로써 약 0.2 중량%의 샘플 용액을 제조한다.

[0102] 분자량 측정은 10개의 분자량 분포가 좁은 폴리스티렌 표준 물질(폴리머 레보리토리즈로부터 입수함, 580-7,500,000 g/몰 범위의 이지칼(EasiCal) PS1)과 그들의 용출 부피를 함께 사용해서 추론한다. 다음과 같은 마크-후윅크 방정식에서 폴리프로필렌(문헌 [Th. G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, and A.M.G. Brand, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984) 참조] 및 폴리스티렌(문헌 [E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971)] 참조)에 대한 적절한 마크-후윅크 계수들을 사용함으로써 등가의 프로필렌-에틸렌 공중합체 분자량을 측정한다:

[0103] $\{N\} = KM^a$

[0104] 상기 식에서 $K_{pp} = 1.90E-04$ 이고, $a_{pp} = 0.725$ 이며, $K_{ps} = 1.26E-04$ 이고, $a_{ps} = 0.702$ 이다.

[0105] 시차 주사 열량 분석

[0106] 시차 주사 열량 분석(DSC)은 반결정질 중합체의 용융 및 결정화를 조사하는데 사용될 수 있는 통상의 기법이다. DSC 측정의 원리 및 반결정질 중합체를 연구하기 위한 DSC의 용도는 표준 교재(예: 문헌 [E.A. Turi, e., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981])에 설명되어 있다. 본 발명의 특허 바람직한 특징에 있어서, 프로필렌-에틸렌 공중합체가 본 발명에 사용되며, 이는 T_m 가 실질적으로 동일하게 유지되고 T_{max} 가 공중합체내의 불포화 코모노머의 양이 증가함에 따라서 감소하는 DSC 곡선을 특징으로 한다. T_m 는 용융이 종료될 때의 온도를 의미하고, T_{max} 는 피이크 용점을 의미하며, 이 온도는 둘다 최종 가열 단계로부터 얻은 데이터를 사용하는 DSC 분석으로부터 당업자에 의해 측정된 온도이다.

[0107] 시차 주사 열량 분석(DSC)은 TA 인스트루먼트, 인코오포레이티드(TA Instruments, Inc.)에서 시판하는 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정한다. DSC의 검정은 다음과 같이 수행한다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬에서 어떠한 샘플도 사용하지 않은 상태에서 -90℃에서 290℃까지 DSC를 수행함으로써 기준선을 얻는다. 이어서, 새로운 인듐 샘플 7 mg을, 당해 샘플을 180℃까지 가열하고, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 140℃까지 냉각시킨 후에, 샘플을 140℃에서 1분동안 등온으로 유지시킨 다음, 10℃/분의 가열 속도로 140℃에서 180℃까지 가열함으로써 분석한다. 인듐 샘플의 용융열 및 용융 개시 온도를 측정하고, 용융 개시 온도에 대해서는 156.6℃에서부터 0.5℃ 범위내에, 그리고 용융열에 대해서는 28.71 J/g에서부터 0.5 J/g 범위내에 있는지 조사한다. 이어서, 탈이온수를 DSC 팬에서 새로운 샘플의 작은 방울을 25℃에서 -30℃까지 10℃/분의 냉각 속도로 냉각시킴으로써 본

석한다. 샘플을 -30°C 에서 2분동안 등온으로 유지시키고 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 30°C 까지 가열한다. 용융 개시 온도를 측정하여 0°C 에서부터 0.5°C 범위내에 있는지 조사한다.

[0108] 상기 프로필렌계 공중합체 샘플을 190°C 의 온도에서 박막으로 압착시킨다. 5 내지 8 mg의 샘플을 평량해서 DSC 팬에 넣는다. 팬위에 뚜껑을 덮어서 밀폐된 대기를 확보한다. 샘플 팬을 DSC 셀에 넣고 약 $100^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 용점보다 약 30°C 더 높은 온도까지 가열한다. 샘플을 상기 온도에 약 3분동안 유지시킨다. 이어서, 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 -40°C 까지 냉각시키고, 그 온도에 3분동안 등온 상태로 유지시킨다. 결과적으로 샘플은 완전히 용융될 때까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 가열된다. 이와 같이 하여 얻은 엔탈피 곡선을 피크 용점, 결정화 개시 및 피크 온도, 용융열 및 결정화열, T_{me} , 및 기타 필요한 DSC 분석 자료에 대해 분석한다. 용융열을 공칭 결정화도 중량%로 전환하는데 사용되는 계수는 $165 \text{ J/g}=100 \text{ 중량\% 결정도}$ 이다. 이 전환 계수를 사용하면, 프로필렌계 공중합체의 총 결정화도(단위: 중량% 결정화도)는 $100\% \times \text{용융열}/165 \text{ J/g}$ 로서 계산된다.

[0109] 공기 급냉 블로운 필름:

[0110] 스트레치 후드 및 다른 탄성 필름 용도에 있어서, 필름의 두께는 2.00-7.10 mil인 것이 바람직하고, 필름은 1.8 내지 4.5의 전형적인 블로우업 비율로 제조된다. 이와 같은 탄성 필름은 필름을 제조하고 사용하는 동안에 천공 및 인열을 방지할 수 있으며, 탁월한 지지력을 나타낸다. 경우에 따라서, 보다 큰 지지력이 중요할 경우에는, 필름의 두께는 2.75 내지 7.10 mil이고 1.8 내지 3.5의 전형적인 블로우업 비율로 제조되는 것이 바람직하다.

[0111] 앞에서 필름 구조물에 관하여 거론한 다른 물리적인 성질 이외에도, 스트레치 후드라는 최종 용도에 있어서는, 총 필름 구조물은 일반적으로 1400 그램 이상의 닥트 충격 내성 및 420 그램의 기계방향(MD) 엘렌도르프 인열 강도 및 대개는 그 이상을(기계방향에서 800 그램 이상의 엘렌도르프 인열 강도) 나타낸다.

[0112] 블로운 필름 압출 기법은 플라스틱 박막 제조 분야에 잘 알려져 있다. 적합한 공기 급냉 블로운 필름 공정이 예를 들면 문헌 [The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 및 Vol. 18, pp. 191-191]에 설명되어 있다.

[0113] 유리한 공정에서, 플라스틱은 원형 다이를 통해서 압출되어 필름을 형성한다. 공기를 다이 중심을 통해 주입하여 필름을 기포의 형태로 유지시켜서 필름의 직경을 2 내지 6배 증가시키고, 이어서 기포를 로울러상에 충돌시킨다. 당분야의 기술 수준에서 이와 같은 공정은 여러 가지로, 예를 들면 미국 특허 제 3,959,425호 및 4,820,471호에 기재된 바와 같이(상기 특허에는 고축(장축으로 기재됨) 및 저축 필름 블로잉 방법간의 차이점이 컬럼 1에 설명되어 있음); 그리고 문헌 [W.D. Harris, et al., "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", Polymers, Laminations & Coatings Conference, Book 1, 1990, pages 306-317]에 기재된 바와 같이 변형되어 있다.

[0114] 블로운 필름을 제조함에 있어서, 용융물은 환형 다이의 바닥 또는 측면을 통해서 환형 다이에 주입된다. 용융물은 다이 내부의 맨드릴 표면 주위의 나선형 홈에 강제 통과되고 다이 개구부를 통해서 두터운 벽을 갖는 튜브로서 압출된다. 상기 튜브는 소정의 직경 및 이에 상응하여 전술한 바와 같이 감소된 두께를 갖는 기포로 팽창된다.

[0115] 공압출된 블로운 필름의 제조 방법이 당분야에 알려져 있으며 본 발명에 적용될 수 있다. 당분야에 알려진 논문으로서 [Han and Shetty, "Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion", Polymer Engineering and Science, February (1978), vol. 18, No. 3 pages 187-199; 및 Morris, "Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process" 1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), pages 571-577]을 참조할 수 있다. "공압출"이라는 용어는 2종 이상의 물질을, 바람직하게는 냉각 또는 급냉 단계 이전에 압출물이 층상 구조물 형태로 함께 통합되도록 배열된 2개 이상의 오리피스를 가진 단일의 다이를 통해서 압출하는 방법을 언급한 것이다. 다층 필름을 제조하기 위한 공압출 시스템은 공통의 다이 어셈블리에 공급하는 2개 이상의 압출기를 사용한다. 압출기의 수는 공압출된 필름을 구성하는 상이한 물질의 수에 좌우된다. 각각의 상이한 물질에 대하여, 상이한 압출기를 사용하는 것이 유리하다. 따라서, 5층 공압출은 5개에 이르는 압출기를 필요로 할 수 있지만, 2개 이상의 층들이 동일한 재료로 제조되는 경우에는 더 작은 수의 압출기를 사용할 수도 있다.

[0116] 공압출 다이는 공압출된 블로운 필름을 제조하는데 사용된다. 이러한 다이는 상이한 용융물 스트림을 환형 다이 립(lip)에 공급하는 다수의 맨드릴을 구비한다. 공급블록을 사용해서 2개 이상의 압출기로부터 용융물 층들

을 적층할 경우에는, 형성된 다층 용융물 스트림을 필름 다이에 공급한다.

- [0117] 바람직하게는, 본 발명의 공압출 필름은 6 lb/hr/in(다이 둘레) 이상(0.298 g/s/cm(다이 둘레)) 이상, 더욱 바람직하게는 8 lb/hr/in(다이 둘레) 이상(0.496 g/s/cm(다이 둘레)) 이상, 가장 바람직하게는 10 lb/hr/in(0.695 g/s/cm(다이 둘레)) 이상의 속도로 제조된다.
- [0118] 다층 필름에 있어서, 각 층은 내후성, 용융성(heat seal), 접착성, 내화학성, 방벽 특성(물 또는 산소에 대한 방벽 특성), 탄성, 수축성, 내구성, 촉감, 소음 또는 소음 감소, 조직, 엠보성, 장식 요소, 불투과성, 강직성 등의 목적하는 특성을 부여하는 것이 유리하다. 인접한 층들은 임의로 직접 접촉되거나, 다른 방법으로는 접착제, 타이(tie) 또는 층간의 다른 층, 특히 층간의 접착을 이루기 위한 목적으로 사용되는 층을 가질 수 있다. 층들의 구성물은 원하는 목적을 달성하도록 선택된다.
- [0119] 본 발명의 제 1 및 제 2 실시양태에서, 탄성 프로필렌계 공중합체는 LLDPE와 함께 공압출 필름의 제 1 층에 사용된다. 상기 제 1 층은 LLDPE와 LDPE로 이루어진 제 2 층에 인접하고 있다. 상기 제 1 층은 총 필름 구조물의 80 중량% 이하를 구성하는 것이 바람직하고, 상기 제 1 층은 총 필름 구조물의 70 중량% 이하를 구성하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0120] 상기 제 1 층내로 혼입되는 LLDPE는 제 1 층과 제 2 층간의 상용성을 향상시킬 것이다. 이와 같이 향상된 상용성과 함께 LLDPE의 인성은 필름 구조물의 전체적인 기계적 특성을 향상시킬 것이다. 제 3 실시양태에서, 실질적으로 선형인 폴리에틸렌(또는 균일 분지쇄 선형 폴리에틸렌)과 저밀도 폴리에틸렌의 반응기내 혼합물을 사용할 경우에는, 동일하거나 유사한 반응기내 혼합물을 제 1 층내로 혼입시키는 것이 바람직하다.
- [0121] 본 발명의 가장 바람직한 특징으로서, 프로필렌계 공중합체와 LLDPE(또는 전술한 바와 같은 반응기내 혼합물)을 포함하는 제 1 층이 2개의 폴리에틸렌 함유 층 사이에 개재된다. 상기 개재된 층들중 하나는 전술한 바와 같은 제 2 층이고, 다른 한 층(또는 제 3 층)은 전술한 바와 같은 제 2 층으로서의 중합체로 이루어지거나, 또는 소정의 공압출 필름 구조물의 전체 특성에 제 3 층이 부가할 수 있는 특성에 따라서 선택된 다른 중합체로 이루어질 수 있다. 동일한 조성으로 제조된 제 2 층 및 제 3 층을 사용하는 것이 제조 공정상의 용이성과 간편성 면에서 바람직하다. 또한, 이와 같은 A/B/A 필름 구조물(상기 제 1 층을 B로 표시하고 제 2 층과 제 3 층은 동일하게 A로서 표시함)은 일반적으로 전술한 바와 같은 균형된 기계적 특성을 나타내는 필름을 제공할 것이다. 본 발명의 제 1 및 제 2 실시양태의 필름은 ASTM D1922의 절차에 따라 측정하였을 때 115 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 125 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 175 g/mil 이상의 기계방향 인열 내성(MD 인열); 및 ASTM D1922에 따라 측정하였을 때 270 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 290 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 335 g/mil 이상의 횡방향 인열 내성(CD 인열); 및 ISO 7765-1의 절차에 따라 측정하였을 때 220 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 300 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 400 g/mil 이상의 닥트 충격 강도를 갖는다.
- [0122] 본 발명의 제 3 실시양태의 필름은 ASTM D1922의 절차에 따라 측정하였을 때 250 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 285 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 325 g/mil 이상의 기계방향 인열 내성(MD 인열); 및 ASTM D1922에 따라 측정하였을 때 300 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 340 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 410 g/mil 이상의 횡방향 인열 내성(CD 인열); 및 ISO 7765-1의 절차에 따라 측정하였을 때 220 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 350 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 430 g/mil 이상의 닥트 충격 강도를 갖는다.
- [0123] 본 발명의 제 4 및 제 5 실시양태의 필름은 ASTM D1922의 절차에 따라 측정하였을 때 350 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 400 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 450 g/mil 이상의 기계방향 인열 내성(MD 인열); 및 ASTM D1922에 따라 측정하였을 때 400 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 450 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 500 g/mil 이상의 횡방향 인열 내성(CD 인열); 및 ASTM D-1709(B형)의 절차에 따라 측정하였을 때 275 g/mil 이상, 더욱 바람직하게는 300 g/mil 이상, 가장 바람직하게는 350 g/mil 이상의 닥트 충격 강도를 갖는다. 필름의 탄성과 신장성이 중요할 경우에는, 상기 제 1 층이 2개의 제 2 층 사이에 개재하는 것이 바람직하고, 각각의 제 2 층은 10 중량% 이상의 프로필렌계 공중합체를 함유하며, 상기 필름은 200% 변형시킨 후에 횡방향에서 75% 이상, 바람직하게는 78% 이상의 탄성 회복률을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 필름은 대체 스트레치 후드 테스트에서 375 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 400 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 375 lbft/in^2 이상(표준 신장률 테스트(160%-140%) 이후)의 최종 지지력을 나타낸다. 필름의 가공성이 중요할 경우에, 상기 제 1 층이 2개의 제 2 층 사이에 개재하는 것이 바람직하고, 각각의 제 2 층은 10 중량% 이상의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 함유하며, 상기 필름 구조물은 200% 변형시킨 후에 횡방향에서 75% 이상, 바람직하게는 78% 이상의 탄성 회복률을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 필름은 대체 스트레치 후드 테스트에

서 450 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 475 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 450 lbft/in^2 이상(표준 신장률 테스트(160%-140%) 이후)의 최종 지지력을 나타낸다.

[0124] 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 실시양태의 필름은 200% 변형시킨 후에 횡방향에서 78% 이상, 바람직하게는 82% 이상, 더욱 바람직하게는 84% 이상의 탄성 회복률을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 세 가지 실시양태의 필름은 "스트레치 후드 테스트"(이하에 설명함)에서 700 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 730 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 363 lbft/in^2 이상(표준 신장률 테스트(160%-140%) 이후)의 최종 지지력을 나타낸다. 본 발명의 제 4 및 제 5 실시양태의 필름은 200% 변형시킨 후에 횡방향에서 75% 이상, 바람직하게는 78% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상의 탄성 회복률을 나타내는 것이 바람직하다. 상기 제 4 및 제 5 실시양태의 필름은 "대체 스트레치 후드 테스트"(이하에 설명함)에서 350 lbft/in^2 이상, 바람직하게는 400 lbft/in^2 이상(고신장률(200%-175%) 테스트 이후) 및/또는 400 lbft/in^2 이상(표준 신장률 테스트(160%-140%) 이후)의 최종 지지력을 나타낸다.

[0125] 첨가제

[0126] 본 발명의 조성물에는 임의로 첨가제가 포함된다. 첨가제는 당분야에 잘 알려져 있다. 이와 같은 첨가제의 예로서는, 자유 라디칼 억제제 및 자외선(UV) 안정제를 비롯한 안정화제, 중성화제, 핵제, 슬립제, 블로킹 방지제, 안료, 대전방지제, 투명화제, 왁스, 수지, 충전제(실리카 및 카본 블랙 등) 및 당분야에 알려진 기타 첨가제들을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용된다. 유효량은 당분야에 잘 알려져 있으며, 조성물내 중합체의 파라미터 및 이들이 노출되는 조건에 좌우된다.

[0127] 당분야에 잘 알려져 있는 바와 같이, 블로킹 방지제는 중합체 필름에 첨가할 때 필름이 제조, 운반 및 저장 과정에서 또 다른 필름 또는 그 자체에 접착하는 경향을 최소화시키는 첨가제이다. 블로킹 방지제로서 사용되는 전형적인 물질로서는 실리카, 탈크, 점토 입자 및 당분야에 잘 알려진 다른 물질들을 들 수 있다.

[0128] 당분야에 잘 알려진 바와 같이, 슬립 첨가제는 중합체 필름에 첨가할 때 필름의 마찰 계수를 감소시키는 첨가제이다. 슬립제로서 사용되는 전형적인 물질들로서는 에루카미드(erucamide), 올레아미드 및 당분야에 잘 알려진 다른 물질들을 들 수 있다.

[0129] 용도:

[0130] 본 발명의 가장 바람직한 특징으로서, 본 발명의 필름 구조물은 스트레치 후드 용도에 사용된다. 스트레치 후드는 관형 필름(보강판이 존재하거나 존재하지 않음)으로부터 제조된 포장 후드이다. 필름은 보강판을 구비하는 것이 바람직하다. 스트레치 후드의 사용시, 스트레치 후드를 일반적으로 4개의 "신장 아암(arm)"위로 펼친 후에, 포장하고자 하는 물품보다 크게 신장시킨다. 이어서, 후드를 상기 물품위에 놓고(적용 방향으로 신장력을 가할 경우) 아암을 제거한다. 필름의 고유 탄성으로 말미암아 필름은 물품 주위로 다시 수축되어, 5면 보호 효과와 특정한 하중 지지력을 제공한다. 스트레치 후드는 상품 적재용 팔레트를 사용할 때 특히 유용하다.

[0131] 본 발명의 필름 구조물은 다음과 같은 특징을 부여한다는 점에서 우수한 스트레치 후드를 제공한다: 고른 신장성; 우수한 탄성(포장된 물품 주위와 형태가 잘 일치함); 우수한 닥트 충격 내성(팔레트 모서리 또는 물품의 날카로운 영역상에서 필름이 천공되거나 구멍나는 것을 방지하기 위함); 우수한 내인열성(형성되는 구멍이 전개되어 인열을 일으키지 않음); 및 우수한 지지력.

[0132] 테스트 방법

[0133] 이하의 실시예에서는 특별한 언급이 없는 한 다음과 같이 테스트를 실시하였다: 프로필렌계 공중합체에 대하여 용융 유속(MFR)은 ASTM D 1238에 따라서 2.16 kg의 하중하에 230℃의 온도에서 측정하였고; 폴리에틸렌에 대하여 용융 지수(MI)는 ASTM D1238에 따라서 2.16 kg의 하중하에 190℃의 온도에서 측정하였으며; 용융 지수 비율(I10/I2)은 ASTM D1238에 따라서 190℃의 온도에서 10 kg 및 2.16 kg의 하중하에 얻은 값들의 비율을 취하여 측정하였다. 닥트 충격 강도는 제 1, 제 2 및 제 3 실시양태에 대해서는 ISO 7765-1(방법 A)에 따라서, 그리고 제 4 및 제 5 실시양태에 대해서는 ASTM D-1709(B형)에 따라서 측정하였고, 엘멘도르프 인열 내성은 ASTM D-1922(B형)에 따라서 측정하였다.

[0134] 탄성 회복률은 횡방향으로 0.59 mil 폭으로 절단된 한겹의 필름을 변형 셀 및 힘의 측정치를 제공하는 통합 디지털 디스플레이를 구비한 인스트론 장력계에 배치함으로써 측정하였다. 필름을 96.5 인치/분의 속도로 원래

길이의 200%까지 신장시키고, 20초동안 유지시킨 다음에, 힘을 이완시키고, 600초 후에 필름 길이를 다시 측정하였다. 탄성 회복률(퍼센트)은 최종 필름 길이를 원래 필름 길이로 나눈 값에 100을 곱한 것으로 정의된다.

[0135] "스트레치 후드 테스트"- 전형적인 스트레치 후드 적용 사이클의 성능을 모의하기 위해서, 전형적인 인스트론 장력계상에서 인장 테스트를 수행하였다. 이 테스트에서는 횡방향으로 절단된 폭 0.59 mil의 샘플을 2개의 클램프 사이에 고정시킨다. 필름을 먼저 예정된 변형도(원래 길이의 200%(고신장률) 또는 160%(표준 신장률)로 96.5 인치/분의 속도로 신장시킨다. 이어서, 샘플을 상기 변형도로 60초동안 유지시키고, 그 후에 낮은 변형도(원래 길이의 175%(고신장률) 또는 140%(표준 신장률)로 원래 신장시켰던 때와 동일한 속도에 다시 이완시킨다. 이어서, 샘플을 비교적 안정된 정도로 탄성 회복률이 형성되도록 3분 동안 방치해 둔다. 3분의 대기 시간이 경과한 후에 최종 지지력을 기록한다. 상이한 두께를 갖는 필름들에 대한 결과를 표준화하기 위해서, 힘은 필름의 단위 면적당 환산된 힘으로 표시한다(즉, lbft/in^2 단위).

[0136] "대체 스트레치 후드 테스트"- 전형적인 스트레치 후드 적용 사이클의 성능을 모의하기 위해서, 전형적인 인스트론 장력계상에서 인장 테스트를 수행하였다. 이 테스트에서는 횡방향으로 절단된 폭 1 인치의 샘플을 2개의 클램프 사이(5 인치 간격)에 고정시킨다. 필름을 먼저 예정된 변형도(원래 길이의 200%(고신장률) 또는 160%(표준 신장률)으로 40 인치/분의 속도로 신장시킨다. 이어서, 샘플을 상기 변형도로 15초동안 유지시키고, 그 후에 낮은 변형도(원래 길이의 175%(고신장률) 또는 140%(표준 신장률)로 원래 신장시켰던 때와 동일한 속도에 다시 이완시킨다. 이어서, 샘플을 비교적 안정된 정도로 탄성 회복률이 형성되도록 30분 동안 방치해 둔다. 30분의 대기 시간이 경과한 후에 최종 지지력을 기록한다. 상이한 두께를 갖는 필름들에 대한 결과를 표준화하기 위해서, 힘은 필름의 단위 면적당 환산된 힘으로 표시한다(즉, lbft/in^2 단위).

[0137] 성분들의 혼합

[0138] 필름내로 혼입된 조성물은 다음과 같은 방법에 의해 제조될 수 있다: (a) 성분 펠릿들을 건식 혼합하는 방법; (b) 압출기상에 장착된 혼합기 시스템(용량 또는 중량 단위)을 통해 성분 펠릿들을 직접 공급하는 방법; (c) 배합된 생성물의 펠릿을 제조하기 위한 배합 압출기에서 펠릿 성분들을 배합하는 방법; 및/또는 (d) 당분야에 알려진 다른 혼합 기법.

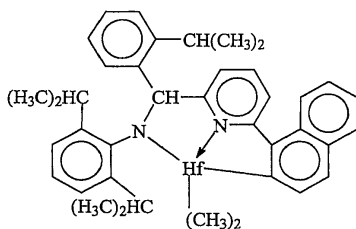
실시예

[0139] **촉매 A**

[0140] 촉매 A의 합성

[0141] 하프늄, $[\text{N}-2,6\text{-비스}(1\text{-메틸에틸})\text{페닐}]\text{-}\alpha\text{-}[2\text{-(1-메틸에틸)페닐}]\text{-6-(1-나프탈레닐-}\kappa\text{-C}^2\text{)}\text{-2-피리딘메탄아미네이토(2-)-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{N}^2\text{]디메틸-}$

화학식 1



[0142]

[0143] **a) 2-포르밀-6-브로모피리딘.** 이 화합물은 문헌 [Tetrahedron Lett., (2001) 42, 4841]에 기재된 바에 따라서 합성하였다.

[0144] **b) 6-브로모-2(2,6-디이소프로필페닐)이미노피리딘.** 건조한 500 mL 들이 3 목 둥근 바닥 플라스크에 소공 크기가 0.3 nm인 분자체(6 g)과 p-TsOH 80 mg을 함유하는 무수 톨루엔 500 mL중의 2-포르밀-6-브로모피리딘(72.1 g, 383 mmol)과 2,6-디이소프로필아닐린(72.5 g, 383 mmol)의 용액을 넣었다. 반응기에 응축기, 상부 기계적 교반기 및 열전대를 장착시켰다. 혼합물을 N_2 하에 12 시간동안 70°C 로 가열하였다. 여과하고 휘발성 물질을 감압하에 제거한 후에, 갈색 유상 물질을 분리시켰다. 수율은 109 g, 81.9%이었다.

- [0145] GC/MS 346 (M^+), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.
- [0146] **c) 6-(1-나프틸)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]피리딘.** 나프틸붕산(54.5 g, 316 mmol)과 Na_2CO_3 (83.9 g, 792 mmol)를 탈기된 1:1 $H_2O/EtOH$ 200 mL에 용해시켰다. 상기 용액을 6-브로모-2-(2,6-디이소프로필페닐)이미노피리딘(109 g, 316 mmol)의 톨루엔 용액(500 mL)에 첨가하였다. 건조 상자 내부에서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1 g(0.86 mmol)을 탈기된 톨루엔 50 mL에 용해시켰다. 이 용액을 건조 상자로부터 제거하여 N_2 로 소제된 반응기내로 공급하였다. 2상 용액을 격렬하게 교반시키고 4-12 시간동안 70℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 유기 상을 분리시키고, 수성 상은 톨루엔(3x75 mL)으로 세척한 후에, 유기 추출물을 합쳐서 H_2O (3x200 mL)로 세척하고 $MgSO_4$ 상에서 건조시켰다. 휘발성 물질을 감압하에 제거한 후에, 수득한 담황색 유상 물질을 메탄올로부터 재결정하여 정제함으로써 황색 고형물을 얻었다. 수율 109 g, 87.2%; mp 142-144℃.
- [0147] 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m, 1H), 8.48 (m, 2H).
- [0148] ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86.
- [0149] GC/MS 396 (M^+), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.
- [0150] **d) 2-이소프로필페닐 리튬.** 비활성 대기 글러브박스(glovebox) 내부에서, n-부틸리튬(52.5 mmol, 헥산중 2.5M 용액 21 mL)을 부가 깔때기를 통해서 35-45분의 기간에 걸쳐 2-이소프로필 브로모벤젠(9.8 g, 49.2 mmol)의 에테르 용액(50 mL)에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후에, 혼합물을 주위 온도에서 4 시간 동안 교반시켰다. 이어서, 에테르 용매를 진공하에 밤새 제거하였다. 다음날, 헥산을 남아있는 백색 고형물에 첨가하고 혼합물을 여과한 다음, 추가량의 헥산으로 세척한 후, 진공 건조시켰다. 2-이소프로필페닐 리튬(4.98 g, 39.52 mmol)을 밝은 백색 분말로서 수집하였다. 원래의 헥산 여과 생성물을 2차로 여과하여 2차 수집 생성물(0.22 g)을 더 얻었다.
- [0151] 1H NMR (d_8 -THF) δ 1.17 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 2.91 (7중선, $J=6.8$, 1H), 6.62-6.69 (다중선, 2H), 6.77 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.69 (다중선, 1H).
- [0152] ^{13}C NMR (d_8 -THF) δ 25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97.
- [0153] **e) 2-피리딘메탄아민, N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]- α -[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐).** 상기 단계 c)에서 얻은 이민 화합물인 6-(1-나프틸)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]피리딘(2.20 g, 5.6 mmol)을 질소 대기하에 무수 에테르 60-70 mL중에서 슬러리 상태로 자기 교반하였다. 2-이소프로필페닐 리튬(1.21 g, 무수 에테르 25 mL중의 9.67 mmol)을 4-5분의 기간에 걸쳐서 시린지를 사용하여 서서히 첨가하였다. 첨가를 완결한 후에, 소량의 샘플을 제거하고 1N NH_4Cl 을 사용해서 급냉시키고, 유기 층을 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하여 출발 물질이 완전히 소모되었는지 여부를 조사하였다. 나머지 반응 혼합물을 1N NH_4Cl (10 mL)을 주의깊게 서서히 첨가함으로써 급냉시켰다. 혼합물을 추가량의 에테르로 희석하고, 유기 층을 염수로 2회 세척한 후에, 건조시키고(Na_2SO_4), 여과한 다음, 감압하에 용매를 제거하였다. 농후한 적색 유상 물질(2.92 g; 이론적 수율= 2.87 g)로서 얻은 미정제 생성물을 더 이상의 정제없이 사용하였다.
- [0154] 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.96 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.006 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.012 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.064 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 3.21-3.34 (다중선, 3H), 4.87 (br s, NH), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.00-7.20 (다중선, 7H), 7.23-7.29 (다중선, 4H), 7.51 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.60-7.65 (다중선, 2H), 7.75 (다중선, 1H), 8.18 (다중선, 1H).
- [0155] ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97.

- [0156] f) 하프늄, [N-2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]- α -[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐- κ -C²)-2-피리딘메탄아미네이트(2-)- κ N¹, κ N²]디메틸-
- [0157] 톨루엔 30 mL에 용해된 상기 단계 e)에서 얻은 리간드 8.89 mmol을 유리 용기에 넣었다. 상기 용액에, n-BuLi(헥산중 2.5 M 용액) 8.98 mmol을 시린지를 통해서 첨가하였다. 상기 용액을 1 시간동안 교반시킨 후에, 고체 HfCl₄ 8.89 mmol을 첨가하였다. 상기 용기에 공냉식 환류 응축기를 씌우고 혼합물을 1 시간동안 환류하에 가열하였다. 냉각시킨 후에, MeMgBr 31.1 mmol(3.5 당량, 디에틸 에테르중 3.0 M)을 시린지를 통해서 첨가하고, 형성된 혼합물을 밤새 주위 온도에서 교반시켰다. 건조 상자에 부착된 진공 시스템을 사용하여 용매(톨루엔, 헥산 및 디에틸 에테르)를 반응 혼합물로부터 제거하였다. 톨루엔(30 mL)을 잔류물에 첨가하고, 혼합물을 여과한 후에, 그 잔류물(마그네슘 염)을 추가량의 톨루엔(30 mL)로 세척하였다. 톨루엔 용액을 합쳐서 진공하에 용매를 제거하고, 헥산을 첨가한 후에, 진공하에 제거하였다. 헥산을 다시 첨가하고, 수득한 슬러리를 여과하고, 생성물을 펜탄으로 세척하여 소정의 생성물을 황색 분말로서 얻었다.
- [0158] ¹H NMR (C₆D₆): δ 8.58 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.25 (d, J=8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J=7.5 Hz, 1H), 7.72 (d, J=6.9 Hz, 1H), 7.50 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.36-7.27 (다중선, 3H), 7.19-6.99 (다중선, 7H), 6.82 (t, J=8.1 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d, J=7.8Hz, 1H), 3.83 (7중선, J=6.9 Hz, 1H), 3.37 (7중선, J=6.9 Hz, 1H), 2.89 (7중선, J=6.9 Hz, 1H), 1.38 (d, J=6.6 Hz, 3H), 1.37 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.17 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.15 (d, J=7.2 Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d, J=5.4 Hz, 3H), 0.39 (d, J=6.9 Hz, 3H).
- [0159] 일반적인 연속 용액 프로필렌-에틸렌 공중합 절차
- [0160] 실시예의 폴리에틸렌-에틸렌 공중합체들은 촉매 A를 사용하여 다음과 같은 절차에 따라 제조할 수 있다.
- [0161] 중합 반응은 발열 반응이다. 중합되는 프로필렌 1 파운드당 약 900 BTU가 방출되고, 중합되는 에틸렌 1 파운드당 약 1,500 BTU가 방출된다. 첫번째로 공정 설계시 고려할 점은 반응열을 어떻게 제거할 것인가 하는 문제이다. 프로필렌-에틸렌 공중합체는, 3 인치 루프 파이프와 2개의 열교환기로 이루어진 저압의 용액 중합 루프 반응기로서, 그 총 용량은 31.4 갤론이다. 용매와 단량체(프로필렌)를 반응기에 액체로서 주입하였다. 코모노머(에틸렌) 기체를 액상 용매에 완전히 용해시켰다. 공급원료는 반응기에 주입하기 전에 5°C로 냉각시켰다. 반응기는 18 중량%의 중합체 농도로 작동시켰다. 용액의 단일 온도 상승은 중합 반응으로부터 일부 열이 제거됨을 시사한다. 반응기내 열 교환기를 사용해서 잔여 반응열을 제거함으로써 반응기 온도를 105°C로 제어하였다.
- [0162] 사용된 용매는 엑손(Exxon)으로부터 구입한 상표명 이소파 E(Isopar E)라는 이소파라핀 분류물이다. 깨끗한 프로필렌을 정제할 목적으로 셀렉소브(Selexsorb) COS의 층에 통과시킨 후에 재순환 스트림(용매, 프로필렌, 에틸렌 및 수소 함유)과 혼합하였다. 재순환 스트림과 혼합한 후에, 합쳐진 스트림을 75 중량% 분자체 13X 및 25 중량% 셀렉소브 CD에 통과시켜서 추가로 정제한 후에, 고압(700 psig) 공급 펌프를 사용해서 내용물을 반응기로 펌핑하였다. 깨끗한 에틸렌을 셀렉소브 COS 층에 통과시켜 정제한 후에 스트림을 750 psig로 압축시켰다. 수소(분자량을 감소시키는데 사용된 텔로젠(telogen))를 압축된 에틸렌과 혼합한 후에, 이 2가지 물질을 액상 공급 원료내로 혼합/용해하였다. 총 스트림을 적절한 공급 온도(5°C)로 냉각시켰다. 반응기는 525 psig 및 105°C와 동일한 제어된 온도로 작동시켰다. 촉매 주입 속도를 조절함으로써 반응기내 프로필렌 전환률을 유지시켰다. 열 교환기의 셀 층을 교차하는 물의 온도를 조절함으로써 반응 온도를 85°C로 유지시켰다. 반응기내 체류 시간은 단기간, 10분이었다. 반응기 통과 회수당 프로필렌 전환률은 60 중량%이었다.
- [0163] 반응기로부터 배출될 때, 물과 첨가제들을 중합체 용액내로 주입하였다. 물은 촉매를 가수분해시켜서 중합 반응을 종료시킨다. 첨가제는 항산화제인 이르가노스(IrganoxTM) 1010 500 ppm 및 이르가포스(IrgafosTM) 168 1000 ppm으로 이루어지고, 이들은 중합체와 함께 잔류하고 안정화제로서 작용하여 최종 소비자의 설비에서 차후 제조하는 단계에 앞서 저장하는 동안 중합체의 분해를 방지한다. 반응기로부터 배출된 후의 용액을 반응기 온도 내지 230°C의 온도로 2단계 휘발성 물질 제거를 위해 과열시켰다. 이와 같은 휘발성 물질 제거 단계를 수행하는 동안 용매와 미반응 단량체들이 제거되었다. 중합체 용융물을 수증 펠릿 절단용 다이로 펌핑하였다.
- [0164] 휘발성 물질 제거기의 상단으로부터 배출된 용매와 단량체 증기는 융합 장치(coalescer)로 공급하였다. 융합 장치는 휘발성 물질 제거 단계에서 증기에 동반된 중합체를 제거한다. 융합 장치로부터 배출된 청정한 증기 스트림을 일련의 열 교환기를 통해 부분적으로 응축시켰다. 이와 같이 하여 얻은 2상 혼합물을 분리 드럼에 주입시켰다. 응축된 용매와 단량체를 정제하여(이것이 전술한 바와 같은 재순환 스트림이다) 반응 공정에 재사용하

였다. 분리 드럼으로부터 배출된 증기는 주로 프로필렌과 에틸렌을 함유하며, 이 증기를 블록 화염(block flare)에 공급해서 연소시켰다. 전술한 바와 같은 방법에 의해서 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 본 발명의 프로필렌 알파 올레핀 공중합체에 사용될 수 있다.

[0165] 본 명세서에서 용어 "기계적 특성의 균형"은, 115 g/mil 이상인 기계방향(MD) 엘렌도르프 인열 강도 및 270 g/mil 이상인 횡방향(CD) 엘렌도르프 인열 강도로 측정되는 바와 같은 우수한 인성과; 원래 길이의 200%인 변형률로 연장시킨 후에 횡방향에서 78% 이상인 탄성 회복률; 220 g/mil 이상의 닥트 충격 내성(ISO 7765-1(방법 A)에 의한 것); 및 스트레치 후드 테스트에서 700 lbft/in^2 이상(200%-175% 테스트 이후) 및/또는 363 lbft/in^2 이상(160%-140% 테스트 이후)인 최종 지지력을 견비함을 의미하고자 사용된 용어이다.

[0166] 중합체 수지

[0167] 실시예에 사용된 수지는 다음과 같다.

[0168] 1. LDPE-1: 용융 지수(MI) 0.25 g/10 분, 밀도 0.921 g/ml, 분자량 분포 4.8이며, 고압 라디칼 제조 방법을 사용하여 제조한 저밀도 폴리에틸렌 단독중합체 수지, 더 다우 케미칼 컴패니에서 등급 LDPE 150E로 시판함.

[0169] 2. LDPE-2: 용융 지수(MI) 0.22 g/10 분, 밀도 0.924 g/ml, 분자량 분포 7.7이며, 고압 라디칼 제조 방법을 사용하여 제조한 저밀도 폴리에틸렌 단독중합체 수지, 더 다우 케미칼 컴패니에서 등급 LDPE 132I로 시판함.

[0170] 3. LLDPE-1: 용융 지수(MI) 1.0 g/10 분, 밀도 0.905 g/ml, 분자량 분포 4.2이며 1-옥텐 코모노머로부터 유도된 단위 15 중량%를 포함하고, 지글러-나타형 촉매와 용액 중합 방법을 사용하여 제조한 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체, 더 다우 케미칼 컴패니에서 상표명 어테인(ATTANE) SL4102G로 시판함.

[0171] 4. 폴리에틸렌 혼합물 A: 용융 지수(MI) 0.85 g/10 분, 밀도 0.920 g/ml 이며, I10/I2 비율이 약 8.2이고, (a) 용융 지수(I2)가 0.2 g/10 분이고 밀도가 0.900 g/ml이며 CGC형 촉매와 용액 중합 반응을 사용하여 제조한 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 38 중량%; 및 (b) 용융 지수(I2)가 2.9 g/10 분이고 밀도가 0.933 g/ml 인 지글러 나타 촉매를 사용하여 제조한(용액 중합 반응) 에틸렌/1-옥텐 LLDPE 62 중량%로 이루어지는 반응기 내 혼합물.

[0172] 5.EVA 공중합체-1: 용융 지수(MI) 0.65 g/10 분, 밀도 0.942 g/ml 이고, 비닐 아세테이트 코모노머 19 중량%를 함유하며, 고압 라디칼 제조 방법에 의해 제조된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 엑손 모빌 케미칼 컴패니에서 상표명 에스코렌(Escorene) FL00119로 시판함.

[0173] 6. 이하에 설명하는 중합 방법과 유사한 중합 방법에 의해서 촉매 A를 사용하여 제조한 프로필렌계 공중합체. 상기 프로필렌계 공중합체의 분자량 분포는 3.5 미만이고, 용융 유속은 2 g/10 분이며, 에틸렌 함량은 12 중량%이고 밀도는 0.866 g/ml이며, 용융열은 29 주울/그램이다.

[0174] 7. LLDPE-2: 용융 지수(MI) 0.85 g/10 분, 밀도 0.918 g/ml, 분자량 분포 4.2이며 1-헥센 코모노머로부터 유도된 단위 9 중량%를 포함하고, 지글러-나타형 촉매와 용액 중합 방법을 사용하여 제조한 선형 저밀도 폴리에틸렌 공중합체. 더 다우 케미칼 컴패니에서 상표명 다우렉스(DOWLEX) 2645G로 시판함.

[0175] 8. EVA 공중합체-2: 용융 지수(MI) 0.7 g/10 분, 밀도 0.948 g/ml 이고, 비닐 아세테이트 코모노머 18 중량%를 함유하며, 고압 자유 라디칼 제조 방법에 의해 제조된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체. AT 플라스틱(AT Plastics)에서 상표명 아테바(Ateva) 1807로 시판함.

[0176] 9. EVA 공중합체-3: 용융 지수(MI) 0.3 g/10 분, 밀도 0.930 g/ml이고, 비닐 아세테이트 코모노머 6 중량%를 함유하며, 고압 자유 라디칼 제조 방법에 의해 제조된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체. AT 플라스틱에서 상표명 아테바 1066 BA로 시판함.

[0177] 필름 제조 방법

[0178] 실시예 1:

[0179] 3층 필름 구조물(A:B:A)을 하기 표 1의 공압출 필름에 사용하였다. 이 필름 구조물들은 다음과 같이 제조하였다. 3층 필름 구조물을 블로운 필름 공압출 라인상에서 제조하였으며, 여기서 층 "B"(코어층)는 길이/직경(L/D) 비율이 30:1인 2.56 인치(6.5 cm) 직경의 홈이 있는 배럴 압출기 및 매덕(Maddock) 혼합기와 캐비티(cavity) 이동 혼합 팁을 구비한 범용 배리어 스크류를 사용하여 직경 8.0 인치(20.32 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 B는 프로필렌계 공중합체(본 발명의 공압출 필름) 또는 EVA 공중합체-1(비교예의

공압출 필름) 70 중량%와 LLDPE-1 30 중량%로부터 제조되며; 외층인 층 "A"는 길이/직경(L/D) 비율이 30:1인 1.97 인치(5 cm) 직경의 홈이 있는 배럴 압출기 및 캐비티 이동 혼합 팁을구비한 범용 배리어 스크류를 사용하여 직경 8.0 인치(20.32 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 A는 LDPE-1 약 70 중량% 및 LLDPE-1 30 중량%와 블로킹 방지제(탄산 칼슘) 7000 ppm의 혼합물로부터 제조하였다. 층 구조물을 목적 산출량인 253 파운드/시간(115 kg/hr)으로 설정하였다. 압출기의 중량 산출량 비율은 A/B/A 압출기에 대하여 목적 비율 15%/70%/15%로 설정하였다. A/B/A 층들을 포함하는 중합체에 대한 전형적인 중합체 용점은 400°F 내지 473°F이다. 98 mil의 다이 간격을 사용하였다. 제조된 필름을 3:1의 블로우업 비율(BUR)로 에어 블로잉 처리하고, 공기 급냉시켜서 3층 A/B/A 다층 필름을 제조하였다.

표 1

[0180]

64532A	본 발명의 공압출 필름 A/B/A	비교예 공압출 필름 A/B/A
평균 두께(mil)	3.43 mil	3.46 mil
고신장률(200%-175%) 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	743	769
다트 충격 내성(g/mil)(ISO 7765-1(방법 A))	436	324
기계방향 평균 엘렌도르프 인열강도(g/mil)	127	110
횡방향 평균 엘렌도르프 인열강도(g/mil)	295	266
원래 길이의 200%로 신장한 이후 탄성 회복률(%)	84	82

[0181]

상기 표 1은 제조된 필름에 대한 특성을 나타낸 것이다. 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 공압출 필름 구조물은 탁월한 탄성 회복률, 다트 충격 내성, 엘렌도르프 인열 강도 및 스트레치 후드 테스트에서의 최종 지지력을 나타내며, 이들은 프로필렌계 공중합체 대신에 EVA를 사용한 비교예의 공압출 필름 구조물의 특성보다 훨씬 우수한 것이었다.

[0182]

실시예 2

[0183]

층들의 비율을 20/60/20으로 하고, 블로우업 비율을 2.5:1로 하며 총 재료 생산량을 242 lb/hr로 한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 조건에 따라서 3층 A/B/A 구조물을 제조하였다. 층 B는 프로필렌계 공중합체 75 중량%와 폴리에틸렌 혼합물 A 25 중량%를 사용해서 제조하였다. 층 A는 폴리에틸렌 혼합물 A와 실리카 블로킹 방지 첨가제 3000 ppm으로부터 제조하였다.

[0184]

하기 표 2는 본 실시예의 필름을 EVA 공중합체로 된 코어 층을 포함하는 시판되는 표준 고성능 스트레치 후드 필름(시판 제품을 그대로 이용 가능함)과 비교하여 나타낸 것이다. 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 필름 구조물은 시판되는 필름에 비해서 물리적 특성의 균형이 탁월하다. 특히, 본 발명의 필름 구조물은 훨씬 높은 엘렌도르프 인열 강도(횡방향 및 기계방향 둘다)를 나타내는 동시에, 탁월한 다트 충격 내성, 탄성 회복률 및 지지력을 제공하였다.

표 2

[0185]

	본 발명의 공압출 필름 A/B/A	시판되는 표준 필름(EVA계)
평균 두께(mil)	3.71 mil	4.2 mil
표준(160%-140%) 신장률 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	399	391
다트 충격 내성(g/mil)(ISO 7765-1(방법 A))	509	측정되지 않음
기계방향 평균 엘렌도르프 인열강도(g/mil)	361	50
횡방향 평균 엘렌도르프 인열강도(g/mil)	472	110
상기 스트레치 후드 테스트 이후 탄성 회복률*	89	측정되지 않음

[0186]

* 스트레치 후드 테스트로부터 취하여 5분 동안 방치한 후에 샘플의 길이를 측정함.

[0187]

실시예 3:

[0188] 3층 필름 구조물($A_1:B:A_2$)을 하기 표 3의 공압출 필름에 사용하였다. 이 필름 구조물들은 다음과 같이 제조하였다. 3층 필름 구조물을 블로운 필름 공압출 라인상에서 제조하였으며, 여기서 층 "B"(코어층)는 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2.5 인치(6.35 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 매덕(Maddock) 혼합기를 구비한 데이비스 스탠다드(Davis Standard) DSBII 배리어 스크류를 사용하여 직경 6.0 인치(15.24 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 B는 프로필렌계 공중합체 75 중량%와 LDPE-2 30 중량%(본 발명의 공압출 필름); 또는 EVA 공중합체-2 100 중량%(비교예의 공압출 필름)로부터 제조하였으며; 외층인 층 " A_1 및 A_2 "는, " A_1 "층(내층)의 경우, 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2 인치(5.08 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 매덕 혼합기를 구비한 범용 배리어 스크류를 사용하고; " A_2 "층(외층)의 경우, 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2.5 인치(6.35 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 트위스트형 이진/Z(Egan/Z) 혼합기를 구비한 범용 배리어 스크류를 사용하여, 직경 6.0 인치(15.24 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 A_1 및 A_2 는 LLDPE-2 100 중량%로부터 제조하였다. 층 구조물을 목적 산출량인 175 파운드/시간(79.4 kg/hr)으로 설정하였다. 압출기의 중량 산출량 비율은 $A_1/B/A_2$ 압출기에 대하여 목적 비율 20%/60%/20%로 설정하였다. $A_1/B/A_2$ 층들을 포함하는 중합체에 대한 전형적인 중합체 용점은 400°F 내지 473°F이다. 70 mil의 다이 간격을 사용하였다. 제조된 필름을 2.5 내지 3:1의 블로우업 비율(BUR)로 에어 블로잉 처리하고, 공기 급냉시켜서 3층 $A_1/B/A_2$ 다층 필름을 제조하였다.

[0189] 하기 표 3은 실시예 3에서 제조된 필름에 대한 특성을 나타낸 것이다. 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 공압출 필름 구조물은 탁월한 닥트 충격 내성, 엘렌도르프 인열 강도 및 스트레치 후드 테스트에서의 최종 지지력을 나타내며, 이들은 구조물의 코어층에 EVA를 사용한 비교예의 공압출 필름 구조물의 특성보다 훨씬 우수한 것이었다. 또한, 본 실시예의 필름은 고신장률 및 표준 신장률하의 대체 스트레치 후드 테스트에서 우수한 지지력을 나타내므로, 횡방향에서 우수한 탄성 회복률을 나타낼 것으로 예측된다.

표 3

[0190]	비교예 공압출 필름	본 발명의 공압출 필름 $A_1/B/A_2$
필름 두께(mil)	3.84	4.01
블로우업 비율	2.5	3.0
고신장률(200%-175%) 대체 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	468	409
표준 신장률(160%-140%) 대체 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	493	421
닥트 충격 내성-B(g/mil)	246	374
횡방향 엘렌도르프 인열 강도(g/mil)	391	530
기계방향 엘렌도르프 인열 강도(g/mil)	285	458

[0191] 실시예 4:

[0192] 3층 필름 구조물($A_1:B:A_2$)을 하기 표 4의 공압출 필름에 사용하였다. 이 필름 구조물들은 다음과 같이 제조하였다. 3층 필름 구조물을 블로운 필름 공압출 라인상에서 제조하였으며, 여기서 층 "B"(코어층)는 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2.5 인치(6.35 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 매덕(Maddock) 혼합기를 구비한 데이비스 스탠다드 DSBII 배리어 스크류를 사용하여 직경 6.0 인치(15.24 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 B는 프로필렌계 공중합체 50 중량%와 LDPE-2 50 중량%(본 발명의 공압출 필름); 또는 EVA 공중합체-3 100 중량%(비교예의 공압출 필름)로부터 제조하였으며; 외층인 층 " A_1 및 A_2 "는, " A_1 "층(내층)의 경우, 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2 인치(5.08 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 매덕 혼합기를 구비한 범용 배리어 스크류를 사용하고; " A_2 "층(외층)의 경우, 길이/직경(L/D) 비율이 24:1인 2.5 인치(6.35 cm) 직경의 평활한 배럴 압출기 및 트위스트형 이진/Z(Egan/Z) 혼합기를 구비한 범용 배리어 스크류를 사용하여, 직경 6.0 인치(15.24 cm)인 멀티채널 환형 다이를 통해서 압출하였다. 층 A_1 및 A_2 는 LLDPE-2 100 중량%로부터 제조하였다. 층 구조물을 목적 산출량인 175 파운드/시간(79.4 kg/hr)으로 설정하였다. 압출기의 중량 산출량 비율은 $A_1/B/A_2$ 압출

기에 대하여 목적 비율 20%/60%/20%로 설정하였다. A₁/B/A₂ 층들을 포함하는 중합체에 대한 전형적인 중합체 용점은 400°F 내지 473°F이다. 70 mil의 다이 간격을 사용하였다. 제조된 필름을 2.5 내지 3:1의 블로우업 비율(BUR)로 에어 블로잉 처리하고, 공기 급냉시켜서 3층 A₁/B/A₂ 다층 필름을 제조하였다.

[0193] 하기 표 4는 실시예 4에서 제조된 필름에 대한 특성을 나타낸 것이다. 대안적인 스트레치 후드 테스트를 사용하여 필름을 테스트하였다. 표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 공압출 필름 구조물은 탁월한 닥트 충격 내성, 엘멘도르프 인열 강도 및 스트레치 후드 테스트에서의 최종 지지력을 나타내며, 이들은 구조물의 코어층에 EVA를 사용한 비교예의 공압출 필름 구조물의 특성보다 훨씬 우수한 것이었다. 또한, 본 실시예의 필름은 고신장률 및 표준 신장률하의 대체 스트레치 후드 테스트에서 우수한 지지력을 나타내므로, 횡방향에서 우수한 탄성 회복률을 나타낼 것으로 예측된다.

표 4

	비교예 공압출 필름	본 발명의 공압출 필름 A ₁ /B/A ₂
필름 두께(mil)	3.88	4.09
블로우업 비율	2.5	3.0
고신장률(200%-175%) 대체 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	529	501
표준 신장률(160%-140%) 대체 스트레치 후드 테스트 이후 최종 지지력(lbft/in ²)	584	498
닥트 충격 내성-B(g/mil)	131	164
횡방향 엘멘도르프 인열 강도(g/mil)	237	375
기계방향 엘멘도르프 인열 강도(g/mil)	153	268

도면의 간단한 설명

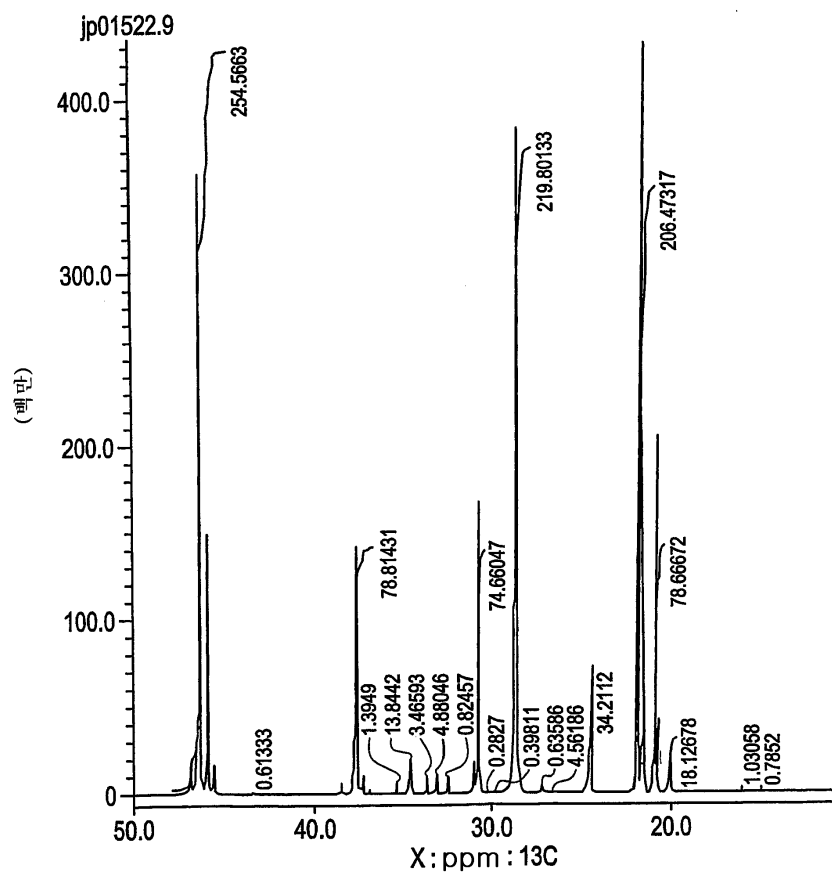
[0058] 도 1은 하기 실시예에 기재된 프로필렌계 공중합체와 유사한 프로필렌-에틸렌 공중합체(측매 A와 유사한 활성화된 비-메탈로센계, 금속 중심 원소 함유, 헤테로아릴 리간드 측매를 사용하여 제조함)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0059] 도 2는 도 1과 동일한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 것이지만, 본 스펙트럼은 14.6 및 15.7 ppm에서의 위치 오차를 보다 명확하게 도시하기 위해 도 1에 비하여 확장된 Y축 축척을 사용해서 나타낸 것이다.

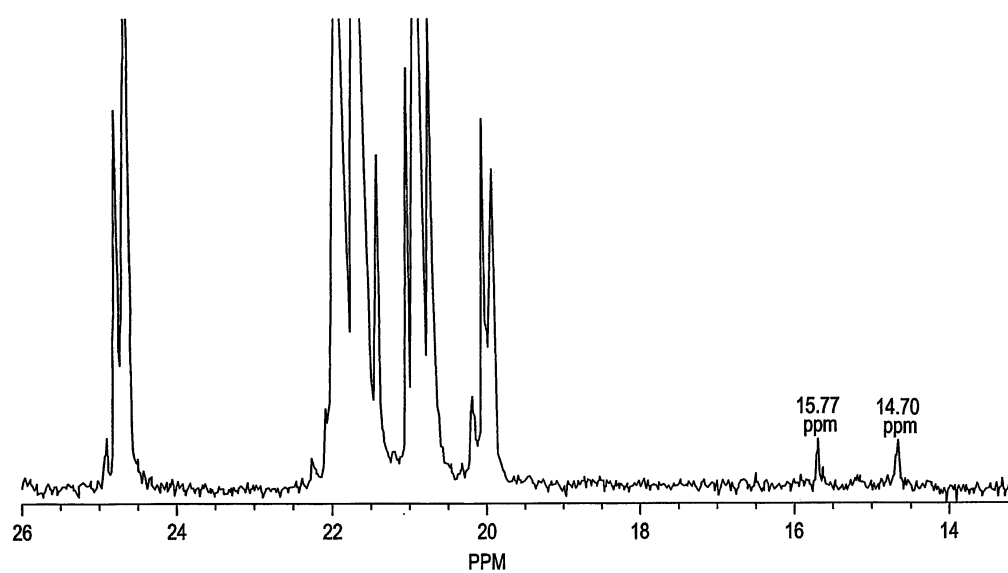
[0060] 도 3은 메탈로센 측매를 사용해서 제조한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한 것으로서, 본 스펙트럼은 메탈로센 측매를 사용해서 제조한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우에는 15 ppm 부근의 영역에 위치 오차 피이크가 존재하지 않음을 입증한다.

도면

도면1



도면2



도면3

