(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B32B 27/30
B32B 7/10
B65D 77/20
C08J 5/18

(45) 공고일자 1996년06월24일
(11) 공고번호 특1996-0008302
(24) 등록일자 1996년06월24일

(21) 출원번호	특1993-0018778	(65) 공개번호	특1999-1000001
(22) 출원일자	1993년09월17일	(43) 공개일자	1999년01월01일
(30) 우선권주장	P4231395.3 1992년09월19일 독일(DE)		
	P4241682.5 1992년11월24일 독일(DE)		

(73) 특허권자 롐 게엠베하 분데를리히 헷틀러
독일연방공화국 64293 다름슈타트 키르쉔알렌
(72) 발명자 위르겐 마울
독일연방공화국 4370 마를 획스터 슈트라쎄 8
베르너 지올
독일연방공화국 6100 다름슈타트-에버슈타트 괴르델러베크 17
올리히 테르브라크
독일연방공화국 6107 라인하임 2 베를리너 슈트라쎄 3
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 이희명 (책자공보 제4519호)

(54) 열 밀봉가능한 다층 플라스틱 필름

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

열 밀봉가능한 다층 플라스틱 필름

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 상호 접착성이 있는 지지층과 밀봉층인 2개 이상의 층을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름에 관한 것이다. 지지층은 내충격성 폴리스티렌 수지를 포함한다. 지지층에 접착되는 밀봉층은 20내지 100중량%의 메타클릴레이트 공중합체를 포함한다. 플라스틱 필름은 폴리스티렌 용기와 같은 플라스틱 용기를 연금슬적으로 밀봉시키는데 적합하다. 특히, 플라스틱 필름은 식료품을 보관하는 용기를 밀봉하는데 적합하다.

플라스틱 용기는 현재 저장용, 특히 식품 저장용 용기로서 목재 또는 무기재료(예:금속, 유리 또는 세라믹)로 이루어진 용기보다 널리 사용되고 있다. 식품이 건조, 냉동 또는 멸균에 용융 흐름속도 보관용으로 제조되든지 간에 음식을 보관함에 잇어서 중요한 요인은 미생물의 증식을 완전히 방지해야 한다는 점이다.

기밀 밀봉(gastight seals)된 용기에 식료품을 보존하는데 중요한 점은 기밀 밀봉된 용기에 보존된 식료품에 대한 기계적 강도, 내구성, 보습성 및 공기와 빛의 효과를 최소화할 수 있는 능력을 포함한다(참조 : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 25th Ed., Verlag Chemie : Weinheim, 1985, pp. 523-560 및 583-618; 적절한 기준에 관해서도 본 명세서에 기술되어 있다).

종래에는 밀봉 피복물로 피복시킨 알루미늄 층으로 이루어진 기밀 밀봉이 식품, 특히 요구르트와 같은 유제춤 보관용 플라스틱 용기를 밀봉시키는데 사용되어 왔다. 상기 알루미늄 밀봉의 전형적 양태는 3층 적층물로 이루어진다. 바깥층은 흔히 쌍축으로 배향된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (O-PET), 쌍축으로 배향된 폴리프로필렌(O-PP), 쌍축으로 배양된 폴리아미드(O-PA)또는 셀룰로스를 포함한다. 중간층은 알루미늄을 포함한다. 알루미늄층에 접하는 열 밀봉가능한 내부층은 전형적으로는 폴리에틸렌, 에틸렌 공중합체 또는 폴리프로필렌을 포함한다(참조 : Stehle, G. (1991) Neue Verpackung, 9 : 94-191). 미합중국 특허 제 4,753,708호는 폴리스티렌 기질과 같은 여러 가지 기질을 밀봉시키는데 적합한 금속 박(箔)을 입히기 위한 열 밀봉가능한 피복물에 대하여 기술하고 있다. 상기 피복물은 유기용매 중에서 올레핀 및 (매트)아크릴레이트를 기본으로 하는 그래프트 공중합체의 필름형성 본산액을 포함한다. 그러나, 최근에는 포장용 알루미늄을 사용하여 생태학적 및 경제적인 목적에 부용하고 있다.

따라서, 밀봉가능한 피복물을 갖는 플라스틱 필름으로 이루어진 기밀밀봉을 사용하고 있다. 경질 폴리비닐클로라이드(PVC)가 비교적 저렴한 밀봉가능한 필름용 물질로서 널리 사용되고 있다. 경질 PVC는 기계적

강도 및 기체 투과에 대한 차단특성이 우수하다. 통상적으로는 아크릴계 수지가 밀봉 피복층으로 사용되고 있다. 이크릴계 수지의 접착성 및 융점을 첨가제를 사용하여 개질시킬 수 있다.

불행하게도 플라스틱을 포장용 물질로 사용할 경우, 가스 및 증기에 대한 특정 플라스틱의 투과성이 높기 때문에 음식보관상의문제점을 야기할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다층 필름이 제안되었다(참조 : 독일연방공화국 특허 제35 31 036호 및 유럽 특허 제0 406 681호 및 제0 437 745호).

독일연방공화국 특허 제35 31 036호는 내충격성 폴리스티렌, 블록 공중합체 및 윤활제의 밀봉가능한 층을 포함하는 동시 압출법에 제조되며, 아마도 지지층에 대해서도 적용되는 플라스틱 필름에 대하여 기술하고 있다.

유럽 특허 제0 406 681호는 알루미늄 적층물 대신에 열 밀봉가능한 플라스틱 필름을 사용하는 문제에 대하여 기술하고 있다. 통상 플라스틱 밀봉이 알루미늄 밀봉보다 훨씬 좁은 온도 범위(통상 10내지 20° K)를 필요로 한다. 공정 온도는, 문제점이 없는 생산을 보증하고 밀봉 포장을 이용하기 위하여 계속 모니터하여야 한다. 밀봉되는 용기가 컵과 같이 동시에 충진되어야 될 수많은 구멍으로 이루어질 경우에는 종종 공정 온도를 조절하기가 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 유럽 특허 제 0 406 681호 에는 2 또는 3개의 층(임의로 중간층에 의해 분리됨)의 동시 압출법 또는 로울 적측화(roll-lamination)에 의하여 제조된 플라스틱 필름에 대하여 기술하고 있으며, 여기서 각층은 층과 층사이를 결합시키기 위한 접착제를 함유한다. 피름은 1내지 50%의 열 밀봉가능하고 내충격성인 폴리스티렌층, 95%이하의 지지층 및 1내지 99%의 고융점 플라스틱층을 포함하고, 이때, 전체층의 두께 또는 중량의 합은 100%이다.

유럽 특허 제 0 437 745호는 4개 이상의 성분, 즉 내충격성 폴리스티렌 수지, 블록 공중합체, 윤활제 및 하나 이상의 지방족 올레핀의 단독중합체 또는 공중합체를 포함하는 밀봉가능한 열가소성 성형 화합물에 대하여 기술하고 있다. 밀봉가능한 성형 화합물은 바람직하게는 폴리스티렌으로 이루어진 통상의지지 필름에 적용된다. 필름은 폴리스티렌 또는 폴리올레핀(예:폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌)용기를 밀봉시키는데 유용하다.

불행하게도 다층 필름은 값이 비싸고 적절하게 폐기하기가 곤란하고 재생시킬 수가 없다. 추가의 표면처리 없이 군일층의 플라스틱 용기, 특히 폴리스티렌 용기의 기밀 밀봉에 적합한 열 밀봉대로 봉가능한 필름은 통상의 장치를 사용하여 폴리스티렌에 직접 밀봉시킬 수 있다. 이러한 열 밀봉가능한 필름은 2상 구조를 가진 성형 화합물을 포함하는 폴리스티렌 혼화성 메타크릴렌 레이트를 기본으로 한다.

내충격성상의 그래프트화 측쇄(grafting branch) 및 그래프트되지 않은 부분들은 폴리스티렌과 혼화성이다. 또한 독일연방공화국 특허원 제 P 41 42 691.6호 및 제 P 41 42 692.4호는 상기의 성형 화합물을 가공하여 지지 필름을 형성시키고 제2단계에서 2상 구조를 갖는 폴리스티렌 혼화성 성형 화합물로 피복시킨 다층의 복합필름에 관한 것이다.

그러나, 2상 구조인 플로스티렌 혼화성 성형 화합물로부터 생성된지지 필름으로 이루어진 다층의 합성필름과 유동이 용이한 플로스티렌 혼화성 성형 화합물로 이루어진 밀봉층으로 이루어진 다층 복합필름에 있어서, 공정 중에 문제를 일으키는 지지층의 성형 화합물과 밀봉층의 성형 화합물 사이의 커다란 점도 차이가 존재한다. 더우기, 이러한 (메트)아크릴 레이트 필름은 기계적 필름은 기계적 하중하에서 항상 적당한 인열강도를 지니지 못한다.

따라서 본 발명의 목적은 재생성, 기계적 안정성, 가공성 및 (특히 동시 압출법에 의한)제조성이 우수한 열 밀봉가능한 플라스틱 필름을 제공하는 것이다.

본 발명은 상호 접착되는 지지층과 밀봉층의 2개 이상의 층을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름에 의하여 상기 목적을 달성할 수 있음이 밝혀졌다. 지지층은 내충격성 폴리스티렌 수지(PS)를 포함하고, 지지층에 접착되는 밀봉층은 필수적으로,

P1) 공중합체 P의 총 중량을 기준으로하여 30내지 90%중량%의 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 화합물 :

P2) 공중합체 P의 총 중량을 기준으로하여 10내지 70%중량%의 하기 일반식(Ⅰ)의 하나 이상의 단량체 및

P3) 공중합체 P의 총 중량을 기준으로하여 , 0 내지 10중량%, 바람직하게는 1내지 8중량%의 단량체(P1) 및 (P2)와 공중합가능하고 이들과 상이한 단량체(단량체 (P1),(P2) 및 (P3)의 비의 합은 100중량%이다)로 이루어진 20내지 100중량%의 공중합체(공중합체 P)를 포함한다.



(I)

상기식에서, R_1은 C_{3-24} 알킬 그룹이다.

100중량%의 공중합체 P로 이루어지지 않은 밀봉층은 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체와 같은 하나 이상의 부가 중합체 80중량%이하를 포함하고, 이느 특히 밀봉층의 충격강도 및 압출기 내에서의 가공성을 향상시킨다.

지지층은 공중합체 P 또는 다른 밀봉층 성분을 1내지 50중량%의 비율로 포함할 수 있다. 마찬가지로 밀봉층도 지지층 성분을 80중량%이하, 바람직하게는 0.1내지 60중량%로 포함할 수 있다. 밀봉층 중의 공중합체 P의 함량은 지지층 중의 공중합체P의 함량보다 20중량%단위 이상, 바람직하게는 40중량%단위 이상 더 많이 함유하는 것이 바람직하다. 이는 천공 폐기물의 재화룡성 측면에서 특히 중요하다.

일반적으로 플라스틱 필름의 두께는 80내지 500μ이며, 이중 지지층의 두께는 5내지 495μ이고, 밀봉층의 두께는 2내지 495μ이다. 예를 들어, 50중량%의 공중합체 P 및 50중량%의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록

공중합체를 포함하는 밀봉층과 같은 충격 강도 개질도 밀봉층을 사용할 경우에는 과도하게 두껍고 부서지기 쉬운 밀봉층에 의한 전체 시스템의 부서짐이 없기 때문에 밀봉층을 훨씬 두껍게 할 수도 있다. 또한 플라스틱 필름은 밀봉 헤드(sealing head)에 대한 플라스틱 필름의 접착을 방지하는 제3층을 함유할 수도 있다.

본 발명에 따른 적합한 내충격성 폴리스티렌 수지(PS)는 ⅰ)매트릭스를 형성하고, 바람직하게는 비닐 방향족 단량체 단위를 함유하는 중합체성 경질상(polymeric hard phase) 및 ⅱ) 경질상 매트릭스중에 미세하게 분산시킨 0.01내지 20μ의 입자에 의하여 형성된 중합체성 내충격성 상 (polymeric impact resistant phase)을 포함하는 2상 중합체 혼합물이다. 중합체성 경질상은 2상 중합체 혼합물의 총 중량중 바람직하게는 50 내지 95중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 95중량%, 특히 바람직하게는 80내지 95중량%이다.

경질상에 유용한, 적절한 비닐 방향족 단량체 단위는 스티렌, α-메타스테렌, ρ-메타스티렌 또는 기타 치환된 스티렌 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는 스티렌이 사용된다. 경질상 중합체의 중량평균 분자량은 50,000 내지 500,000달톤(Dalton)이고, 바람직하게는 100,000 내지 350,000달톤이다.

내충격성상으로 유용한 적합한 중합체는 유리전이온도가 10℃미만이고, 바람직하게는 -10℃미만이며, 통상 탄성 중합체 또는 고무로 분류된다. 폴리실록산, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 폴리아크릴레이트 또는 폴리올레핀의 가교 및 비가교 결합된 중합체를 적절하게 사용한다. 폴리올레핀을 사용하는 것이 바람직하며, 폴리디엔이 특히 바람직하다.

내충격성상에 유용한, 적합한 폴리올레핀은 에티렌, 프로필렌 또는 이소부틸렌의 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다(참조 : Ullmanns Enzklopaedie der technischen Chemie, 4th Ed., Vol. 19, Verlag Chemie, 1980 pp. 167-226). 일반적으로 비가교결합된 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 50,000내지 1,000,000달톤이다 〔이는 Mark 등의 문헌(참조 :Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 10, J. Wiley, 1987, pp 1-19)에 기술된 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정됨〕. 바람직하게는, 디엔 성분이 디사이클로펜타디엔, 에틸리덴노르보넨 또는 헥사디엔인 에틸렌프로필렌-디엔(EPDM)3원 공중합체가 사용된다(참조 :Ulmann, supra 4th Ed., Vol. 13, pp. 619-621 : Kirk-Othmer, Encyclopedia of Industrical Chemistry, 3rd Ed., Vol. 8,J. Wiley, 1979,pp. 492-500 and Vol. 7, pp. 687 and 693. Cesca, S., J.Polym. Sci., Macromol., Rey., 1975, 10:1).

EPDM 3원 공중합체는 상기 문헌에 기술된 바와 같이 제조할 수 있으며, 이 참조문헌은 본 명세서에서 참조로 인용한 것이다.

특히 바람직한 폴리디엔 폴리부타데엔, 폴리-2-클로로부타디엔 또는 폴리이소프렌을 포함하는 익히 공지된 고무 형태를 포함한다(참조 : Ullmann, supra, 4th Ed., Vol. 13, pp. 595-635).

바람직하게는 내충격성상은 폴리부타디엔을 포함하고, 특히 바람직하게는 스티렌 단량체 단위와 그래프트된다. 상기의 경우에 중량평균분자량이 70,00내지 450,000 달톤인 중간 (medium)-시스 또는 고(high)-시스 폴리부타디엔이 바람직하게 사용된다. 내충격성상은 경질상 매트릭스중에 미세하게 분산되어 있다. 내충격성 입자는 경질상중에 2상 중합체 혼합물의 총중량을 기준으로하여 5내지 50중량%, 바람직하게는 5내지 20중량%의 비율로 존재한다. 분산된 내충격성 상의 평균 입자 크기는 0.01내지 20μ, 바람직하게는 0.3내지 10μ이며, 이들은 전자현미경으로 측정할 수 있다.

본 발명에 의한 적합한 내충격성 폴리스티렌수지(PS)는 통상의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 벌크중합, 현탁중합 또는 유화중합에 의하여 고충격 폴리스티렌 수지를 제조할 수 있따.(참조 : Kirkothmer, supra, Vol. 17, 1982, pp. 470-471, and Vol. 21, 1983, pp. 811-816). 바람직하게는 경질상을 포함하는 단량체는 내충격성 입자의 존재하에서 라디칼 개시에 의하여 중합된다.

또한 내충격성 폴리스티렌 수지(PS)는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 및/또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체를 함유할 수 있으며, 여기서 2-블록- 3-블록- 및 별형-블록 공중합체와 같은 멀티블록 공중합체가 사용될 수 있다. (참조 :스티렌 블록 공중합체의 합성과 제2단량체에 대하여는 Houben-Wey1,Methoden der Organischen Chemie, 4th Ed., Vol. EVOH20 Part 2, Georg Thiemia : Stuttgart, 1987, pp. 987-993). 바람직하게는, 부타디엔(〉50중량%)함량이 높은 스티렌-부타디엔-스티렌 3-블록 공중합체 또는 별형 스티렌-부타디엔 공중합체가 폴리스티렌 수지의 개질, 특히 인열강도를 개질시키는데 적합하다. 바람직한 양태의 폴리스티렌 수지는 폴리스티렌 수지 총 중량을 기준으로하여 2중량% 이상의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 포함하고, 특히 바람직하게는 50 내지 80중량%의 부타디엔 성분을 포함하는 5내지 20중량%의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 포함한다.

내충격성 수지는 전체가 블록 공중합체로 대체될 수 있다.

이 경우 폴리스티렌 수지(PS)의 총괄 함량이 50중량%미만, 바람직하게는 40중량%미만, 특히 바람직하게는 10내지 30중량%가 되도록 블록 공중합체중의 부타디엔 함량이 적은 것을 사용한다.

폴리스티렌 수지(PS)는 폴리스티렌 수지의 총 중량을 기준으로하여 2내지 6중량%의 양으로 폴리부틸렌과 같은 중합체 성분을 추가로 함유할 수도 있다.

폴리스티렌 수지(PS)는 50중량%의 폴리부타디엔을 함유하는 중합체(예를 들면, 15중량%까지)와 같은 상기한 멀티블록 중합체의 혼합물을 포함할 수도 있으며, 중합체가 내충격성 폴리스티렌의 독특한 입자구조를 가지고, 라디칼 중합에 의하여 생성되는 내충격성 중합체를 포함할 수도 있다. 혼합물중의 다른 성분으로는 볼리부타디엔을 전혀 함유하지 않는 폴리스티렌이 존재할 수도 있다.

특히 바람직한 폴리스티렌 수지(PS)는, 예를 들어 폴리부타디엔의 존재하에서 스티렌의 라디칼 중합에 의하여 수득되고 내충격성 상 입자를 함유하는 내충격성 폴리스티렌 형태이다. 통상적으로는 탄성중합체상의 평균입자크기는 1 내지 5μ, 바람직하게는 2내지 4μ이고, 내충격성상의 입자를 함유하는당해 폴리스티렌 수지의 폴리부타디엔 함량은 일반적으로 7내지 15중량%, 바람직하게는 8내지 11중량%(폴리스티렌 수지의 총 중량을 기준으로 함)이다. 또한 폴리스티렌 수지는 윤활제(예 : 파라핀유), 안성화제(예: 라디칼

스캐빈저, 및/또는 안료를 포함 시키기 위한 중합체 가공중에 사용되는 통상의 첨가제를 함유할 수 있다.

밀봉층은 밀봉층의 총 중량을 기준으로하여 20내지 100중량%, 일반적으로는 30중량%이상, 바람직하게는 40내지 90중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75중량%의 공중합체 P를 함유한다.

공중합체 P를 제외한 밀봉층의 다른 성분은 80중량%, 바람직하게는 50중량%이하로 존재할 수 있다. 상기의 다른 성분은 밀봉층은 충격 강도를 개질시키거나 가공처리중에 물질의 용융 유동성을 개질시킨다. 적절하게는 공중합체 P가 상기한 성분(P1),(P2) 및 (P3)을 필수적으로 포함한다. 여기서 단량체 단위(P1), (P2) 및 (P3)의 합은 100중량%이다. 공중합체 P는 라디칼이나 음이온 중합(참조 :Rauch-Puntigam, H., and Voelker, T. 1967, Acrylund Methacrylvervindungen, Springer-Verlag, Heidelberg; and Houben-Wey1, 1961 4th Ed., Vol. XIV/1, Georg Thieme, pp. 1010; 여기서 이들 문헌은 참조로 인용하는 것이다) 및/또는 그룹 전이 중합(참조 : Houben-Wey 1, 1987, supra. Vol. E 20, pp. 153-160, the text of which is incorporated herein by reference)과 같은 통상의 방법에 의하여 단량체(P1), P(2) 및 (P3)으로부터 적절하게 형성된다. 공중합체 P는 벌크, 현탁액, 유화액 또는 용액 중에서 적절하게 중합될 수 있다. 라디칼 중합의 경우에 적절한 개시체는 과산화 화합물, 특히 과산화 유기물(예: 과산화 디벤조일 또는 과산화 라우로일), 퍼에스테르(예 : 3급-부틸 퍼네오데카노에이트 또는 3급-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트), 퍼케탈, 아조 화합물 (예:아조디이소부티로 니트릴)또는 산화환원 개시체를 포함한다. 적절하게는 개시체는 단량체의 총중량을 기준으로하여 0.01내지 5중량%의 양으로 사용된다.

또한, 라디칼 중합은 에너지 방사에 의하여 개시될 수 있다. 적당한 중합 조절제는 단량체의 총 중량을 기준으로 0.1내지 5중량%의 머캅토 화합물과 같은 황 화합물을 포함한다.

공중합체 P의 중량평균분자량은 적절하게는 2,000내지 1,000,000달톤, 바람직하게는 10,000내지 200,000달톤, 특히 바람직하게는 20,000내지 100,000달톤이다(예를들어, GPC에 의해 결정된다).

공중합체 P의 불균일성(nonuniformity)은 적절하게는 0.1내지 3의 범위에 있다. 불균일성은 하기식에 의하여 계산된다.

U=Mw/Mn-1

상기식에서, Mw는 공중합체 P의 평균분자량이고, Mn은 공중합체 P의 수평균분자량이다. 바람직하게는 공중합체 P는 일반식(I)(여기서, R_1은 C_{3-24} 알킬 그룹, 바람직하게는 C_{4-18} 알킬 그룹을 나타낸다)의 20 내지 90중량%의 단량체 단위 및 10 내지 80중량%의 단량체 단위를 함유한다. 바람직하게는, R_1중의 탄소원자수가 증가하기 때문에 공중합체 P중의 단량체(P2)의 상대적인 비율은 감소한다. 공중합체 P중의 단량체(P2)의 정량적 비율은 다음과 같이 표시될 수 있다. (참조 : 독일연방공화국 특허 제 37 30 025호 및 미합중국 특허 제 4,952,455호).

단량체 P2의 중량%

$$= \frac{\text{단량체 P1의 분자량}}{\text{단량체 P1의 분자량} + \text{단량체 P2의 분자량}} \times 100$$

일반식(I)(여기서, R_1은 프로필, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 아밀, 이소아밀, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-데실,n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실, n-스테아릴, 또는 우지 지방 알콜의 알킬 그룹이다)에 따른 적절한 단량체(P2)는 메타크릴산 에스테르이다. 또한 R_1은 치환 또는 비치환 사이클로 알킬 그룹(예:사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸)이 될 수 있다.

적절한 치환제는 메틸, 에틸 또는 부틸을 포함한다. 바람직하게는 R_1은 사이클로헥실이다.

적당한 공단량체(P3)는 0내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 8중량%의 양으로 공중합체 P중에 존재한다. 적절한 공단량체(P3)는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴산염, (메트)아크릴산의 하이드록시알킬 에스테르(예: 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 또는 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트), (메트) 아크릴산의 알콕시알킬 에스테르(예: 2-부록시에틸(메트)아크릴레이트 또는 2-메록시에틸(메트) 아크릴레이트) 및 (메트)아크릴산의 아미노알킬 에스테르(예: 2-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜(메트) 아크릴레이트 및 3- 디메탈아미노프로필(메트)아크릴레이트)를 포함한다. 또한, (P3)는 스티렌 또는 아크릴산의 C_{1-20}-에스테르이다. 공중합체 P중의 아크릴산 에스테르의 적절한 비는 5중량%미만, 바람직하게는 1중량%미만, 특히 바람직하게는 존재하지 않는 것으로 한정된다.

본 발명에 따르면 공중합체 P는 내충격성 폴리스티렌 수지(PS)와 혼화성 중합체 혼합물을 형성한다. 중합체 혼합물은 공인 기준(참조 : Kirk-Othmer, supra, Vol. 18, pp. 457-460; and Brandrup et al. Polymer Handbook, 2nd Ed., Vol. III, Wiley Interscience, 1975, P. 211)에 따라 특징지워질 수 있다. 적절하게는 혼화성 중합체 혼합물은 단일글절지수 및 공중합체 P 및 내충격성 폴리스티렌 수지(PS)의 중합체성 경질상의 2성분의 유리전이온도사이의 단일 유리전이온도를 가진다.

중합체 혼합물의 혼화성의 또 다른 표지로서 LCST의 발생이 있다. 이러한 현상은 가열한 경우 맑고 투명한 중합체 혼합물을 이상 분리가 일어나고, 임의로는 탁해지게 된다. 이것은 원래의 중합체 혼합물이 열역학적 평형에서 단일상을 포함한다는 명백한 증거이다.(참조 : Paul, D.R., 중합체 배합물 및 혼합물, Martinus Nijhoff, Dordrecht and Boston, 1985, pp. 1-3). 본 발명의 중합체 혼합물은 조성물에 의존하는 오직 하나뿐인 유리전이온도를 가지는 중합체 배합물 이라는 점에서 완전한 혼화성이 없을 경우에도 본 발명의 플라스틱 필름은 공중합체 P의 조성물을 엄밀히 관찰하여보면 폴리스티렌 기질이 우수한 혼화성을 띠므로 용이하게 재생될 수 있다.

발명에 따르면, 공중합체 P는 40내지 60중량%의 메틸 메타크릴레이트 및 60 내지 40중량%의 부틸 메타 클릴레이트가 될 수 있다. 택일적으로는 공중합체 P는 70중량%의 메틸 메타클리레이트 및 30중량%의 n-데실

메타클릴레이트가 될 수 있다.

바람직하게는 단량체 성분(P2)의 치환체 R_2중의 탄소 원자의 수는 단량체 성분(P1)의 메틸 또는 에틸 치환체 중의 탄소원자수 보다 2개 이상, 특히 바람직하게는 3개 이상 많아야 한다. 바람직하게는 공중합체 P는 J 값이 15 내지 70ml/g, 바람직하게는 20내지 40ml/g인 50중량%의 부틸 메타클릴레이트(참조 : J값 결정에 관한 DIN 562,이는 25℃의 클로로포름 중에서 수행하고 공중합체의 분자량 측정이다)또는 J값이 20 내지 50, 바람직하게는 25 내지 40ml/g인 50중량%의 에틸 메타크릴레이트 및 50중량%의 부틸 메타크릴레이트를 포함한다.

바람직하게는 밀봉층은 20내지 90중량%의 상기의 공중합체 P로 이루어진 중합체 혼합물 및 스티렌, α-메틸 스티렌 및 알킬 치환된 스티렌으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체의 하나 이상의 블록 및 이소프렌 및 부타디엔으로부터 선택되는 하나 이상의 불록으로 이루어진 80 내지 10중량%의 하나 이상의 블록 공중합체를 포함한다. 블록 공중합체는 선형, 측쇄형 또는 별형이 될 수 있다.

중합체 혼합물 중에서 특히 바람직한 공중합체는 선형의 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 3-블록 공중합체 및 방사형 또는 별형 SBS블록 공중합체와 같은 2이상의 폴리스티렌 블록을 포함한다. 특히 바람직하게는 50중량%이하의 스티렌 블록을 함유하는 SBS블록 공중합체이고 부타디엔 함량이 약 70중량%인 선형의 SBS 트리-블록 공중합체가 더욱 바람직하다.

부타디엔 함량이 높은 상기의 블록 공중합체외에 부타디엔 함량이 50중량%미만인 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또한 중합체 혼합물 중에서 실제로는 15중량% 정도로 낮게, 특별하게는 30 내지 18중량%로 존재할 수 있다.

공중합체 P를 함유한 상기한 SBS 블록 공중합체의 중합체 혼합물 공중합체 P 자체보다 훨씬 내충격성을 띤다. 따라서 상기의 혼합물을 높은 신전성(伸展性, extensibility) 및 인열강도를 나타낸다. 내충격성 지지물질상에 블록 공중합체 및 공중합체 P를 포함하는 혼합물은 저온(예: 140내지 200℃)에서 내충격성 폴리스티렌에 밀봉시킬 수 있다. 상기 혼합물과 밀봉된 플라스틱 용기가 개방되어 있을 경우 상기 혼합물의 우수한 거동이 밀봉제로서 특히 유리하다. 상기 혼합물과 밀봉된 플라스틱 용기는 급격한 작용없이 서서히 그리고 부드럽게 개방되고 박리될 수 있다.

또한 블록 공중합체-공중합체 P혼합물의 유동은 내충격성 지지물질의 유동과 매치(match)하여 지지체상에서 밀봉층의 단일 동시압출이 가능하도록 한다.

예를 들어 저분자량의 공중합체 P(예: J값이 23ml/g인 50부의 메틸 메타크릴레이트 및 50부의 부틸 메타크릴레이트의 공중합체)로 시작할 경우, 190℃에서 측정 혼련기에서 상기 물질에 대한 토오크(torque)는 0Nm에 가깝다. 이러한 극단의 유동성 물질 50부를 CARIFLEX(R) TR 1102(Shell사 제품이며 유용한 약 70%의 부타디엔을 함유한 SBS블록 공중합체)와 혼합하여 동일한 측정 혼련기상의 토오크가 3.1Nm로 주어지는 유동성 동시압출 화합물을 수득한다.

SBS블록 공중합체의 비율을 증가시킬 경우 토오크가 증가한다(예를 들어, J=23ml/g인 50부의 메틸 메타크릴레이트 단위와 50부의 부틸 메타크릴레이트 단위의 공중합체 30부 및 70부의 CARIFLEX(R) TR 1102의 혼합물에 대한 토오크는 4.6Nm이다).

일반적으로는 75내지 25부의 블록 공중합체 및 25내지 75부의 공중합체(P)의 혼합물이 사용된다. 특히 흥미로운 것은 상기 혼합물의 중량비가 65:35대 35:65로 존재한다는 것이다.

높은 부타디엔 함량 (〉50중량%)의 상기의 SBS 블록 공중합체외에 부타디엔 함량이 15내지 40중량%인 블록 공중합체를 사용할 수 있다. 후자는 일반적으로 높은 투명성과 내충격성을 띠는 폴리스티렌 성형 화합물이다. 또한 이러한 블록 공중합체의 유동성을 개질시키기 위한 밀봉층으로 사용하기에 적합하다. 그러나, 일반적으로는 부타디엔 함량이 50%를 초과하는 SBS 블록 공중합체를 함유한 혼합물과 접합시킨 용기의 인장(박리)거동(개구부에 대하여)은 상기 밀봉층으로 접합시킨 용기에 대한 것보다 우수하다. 바람직하게는 밀봉층은 3가지의 이상의 성분, 즉, (1) (45내지 65중량%의 양에서) 공중합체 P, (11) (10내지 35 중량%의 양에서) 부타디엔 함량이 50중량%를 초과하는 블록 공중합체 및 (111) (10내지 35중량%의 양에서) 부타디엔 함량이 15내지 50중량%인 블록 공중합체를 포함한다. 사용된 SBS 블록 공중합체의 중량 평균분자량은 50,000내지 500,000달톤, 바람직하게는 80,000내지 300,000달톤, 특히 바람직하게는 100,000내지 250,000달톤이다. (공중합체를 첨가하지 않은)SBS-블록 공중합체의 용융 유동지수는 (5kg에 대하여) 200℃에서 일반적으로 4내지 10g/10min, 바람직하게는 5내지 10g/10min이다.

특히 바람직한 스티렌-부타디엔 블록 공중합체외에 이소프렌을 기초로 한 상용하는 블록 공중합 또는 스티렌-(에틸렌-부틸렌)-스티렌 블록 공중합체 및/또는 스티렌-(에틸렌-프로필렌)-스티렌 블록 공중합체를 포함하는 상용하는 수소화 블록 공중합체도 사용될 수 있다. 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체의 합성은 개시체로는 통상 알킬리튬을 사용하고 일반적으로는 음이온 중합(참조 :Houben-Weyl, supra, 4th Ed., Vol. E 20/2, P. 989)에 의하여 수행한다.

SBS를 기본으로 한 블록 공중합체와의 혼합에 의하여 공중합체를 상기한 대로 변형시키는 것외에, 탄성중합체 공중합체 그래프트 생성물에 의하여 변형가능하다. 공중합체로 이루어진 쉘(shell)이 아크릴레이트 고무(예: 알킬 메타크릴레이트와 가교결합된 부틸 아크릴레이트)상에서 적어도 일부가 그래프트된 코어-앤드-쉘(core-and-shell)를 갖는 유화 중합체가 특히 관심을 끈다. 탄성중합체 함량이 1내지 65중량%, 바람직하게는 10내지 50중량%인 상기의 충격 강도-개질된 공중합체는 상기와 같이 또는 기타 다른 공중합체와의 혼합물중에서 밀봉층으로 사용하기에 적절하다. 또한 밀봉층의 동시압출성도 상기의 방법으로 향상시킬 수 있다(실시예 참조).

상기의 조성물 및 상기 방법으로 생성된 밀봉층은 고유동성을 나타내어 상당히 저온(130내지 200℃)에서 적절한 기질(통상 폴리스티렌)을 밀봉하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 플라스틱 필름은 2이상의 상호 접착하는 층을 포함하며 이 층을 통상의 방법, 예를 들어 함께 적층하고 각층을 압출하여 2차 가공할 수 있다(참조 : Mark, H.F., et al., 1988, supra, Vol. 11, pp. 269-271, and Vol. 4, p. 816: 1988, :

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, supra, Vol. A11, pp. 85-111 : and Hensen et al., 1986, Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik, Vol II (Extrusionsanlagen), pub. Carl Hanser).

필름의 두께는 적절하게는 80내지 500μ이고, 바람직하게는 120내지 350μ이다. 지지층의 두께는 적절하게는 5내지 495μ, 바람직하게는 50내지 300μ이다. 밀봉층의 두께는 적절하게는 2내지 495μ, 바람직하게는 5내지 100μ이다. 특히 바람직한 밀봉층은 20내지 90중량%의 내충격성 폴리스티렌 수지를 함유하는 혼합물을 포함하고, 이와 같은 수지로는 상기한 스티렌 함유 블록 공중합체 중의 하나가 바람직하고, 밀봉층의 두께는 5내지 495, 바람직하게는 20내지 150μ이다. 당해 밀봉층이 100중량%의 공중합체 P로 이루어질 경우의 밀봉층의 두께는 바람직하게는 2내지 100μ, 특히 바람직하게는 4내지 40μ이다. 두께가 100μ을 초과할 경우 밀봉층은 메짐성을 나타내며 지지층으로부터 분리된다. 일반적으로 지지층을 형성하는 내충격성 폴리스티렌 수지 및 공중합체를 함유하는 밀봉제의 유동성의 차이가 미소하기 때문에 본 발명의 특히 바람직하다.

상기한 이유 때문에 매우 균일한 층의 두께는 지지층 및 밀봉층에 대하여 원하는 두께로 할 수 있다. 특히 20μ이하의 얇은 밀봉층에 대하여 밀봉층의 균질한 적용을 위한 지지층 물질 및 밀봉층 물질에 대하여 비슷한 유동성을 가질 필요가 있다.

밀봉층은 락카 기법에 의하여 지지층에도 적용시킬 수 있다. 이 경우에 있어서, 락카 기법을 적용시킬 경우 공중합체 P의 용매만을 표면의 지지층을 용해시키도록 주의하여야 한다. 즉, 공중합체 P의 용매는 내충격성 지지물질(PS)에 대한 약 용매이다. 이 경우의 순수한 공중합체 P를 밀봉층에 대하여도 사용할 수 있다.

본 발명의 플라스틱 필름은 별문제없이 열 밀봉시킬 수 있고(참조 : Stehle, G., Neue Verpackung, Supra), 우수한 가공 신뢰성을 나타낸다.

본 발명의 플라스틱 필름은 얇게 연신 가능(deep-drawable) 하고, 각인가능(stampable)하고, 천공가능(punchable)하며 압축가능(pressible)하다. 이들은 통상의 플라스틱 착색법에 의하여 양호하게 착색시킬 수 있다(참조 : Becker-Braun, 1990, Kunstoff-Handbuch, Vol. 1, Carl Hanser, pp. 539-540).

플라스틱 필름은 플라스틱 용기, 특히 폴리스티렌 및 충격강도 개질된 폴리스티렌으로 이루어진 용기를 밀봉시키는데 있어서 특히 유리하다. 본 발명에 따른 플라스틱 필름으로 밀봉시킨 플라스틱 용기는 기계적 및 화학적 안정성, 열적 거동 및 가공성에 있어서 위에서 기술한 요구조건을 충족시킨다. 밀봉조건 〔예: 밀봉 피복 온도 또는 압력〕.

특히 흥미로운 것은 필름은 100μ 두께의 필름을 사용하는 경우에도 밀봉시키기가 용이해서 140℃에서 0.5초내에 밀봉가능 하다는 점이다. 더욱 두꺼운 필름은 상용하게 더 높은 온도 또는 더 긴 밀봉시간을 필요로 한다. 이것은 원칙적으로 극히 양호한 가열 밀봉가능성이 결과이다.

밀봉온도가 낮은 경우에는 종종 필름을 고온 밀봉 헤드에 접착되는 것을 방지하기 위한 차단 방지 피복물을 필요로 하지 않는다.

그러나, 일반적으로, 플라스틱 필름은 밀봉 헤드로의 베이킹(baking)을 방해하는 추가의 보호층을 함유할 경우 유리하다. 당해 층은 종종 용기를 각인(mark)시키기 위하여 사용된 보호 피복 물질을 함유한다. 적절하게는, 플라스틱 필름은 200℃이하 (바람직하게는 250℃이하)의 온도에서 밀봉헤드에 접착되지 않는 고융점 플라스틱으로 이루어진, 두께가 2내지 50μ, 바람직하게는 5내지 20μ인 차단 방지층을 가질 수 있다. 추가의 보호층은 바람직하게는 지지물질과 관련된 면에서 적용시킬 수 있다. 적절한 고융점 플라스틱은 폴리아미드(예 : 폴리아미드 6), 폴리테레프탈산 에스테르(예: 폴리부틸렌 테레프탈레이트), 충격강도 개질된 폴레페닐렌 에테르(PPEs) 또는 연화점이 160℃보다 높은 중합체를 포함한다.

추가로, 플라스틱 필름은 바람직하게는 재생 필름을 포함하는 지지층과 밀봉층사이의 중간층과 같은 추가적 층을 함유할 수 있다.

그러나, 발명의 다층 플라스틱 필름의 특히 유리한 점은 필름의 각 층이 시발체(primer)가 없는 상태에서 상호 직접 접착한다는 점이다.

게다기 플라스틱 필름 폐기물은 완전히 재생가능하다. 예를 들어, 일번적으로 지지층 및 밀봉층의 제조에 있어서의 성분으로 재생된 필름 물질을 직접 사용할 수 있다. 밀봉층 S가 적당하게 얇을 경우는 재생율이 100%까지 될 수 있다.

본 발명의 플라스틱 필름은 하기의 특성치를 지닌다.

- 필름은 각인, 천공 및 압축시키는데 접합하다.

- 천공시키는 경우에 폐기물을 재가공하여 새로운 필름을 생성할 수 있다.

- 필름은 인쇄가 가능하다;

- 플라스틱 필름, 필요할 경우지지 필름이 고하중 및 고적층 조건하에서 유용하도록 고충격 강도를 지니게 제조되어야 한다.

- 공중합체 P, 내충격성 폴리스티렌 수지(PS) 및 용기의 (임의로는 내충격성) 폴리스티렌은 완전 혼화성이기 때문에 용기와 커버는 함께 재생할 수 있다.

- 본 발명의 필름은 폴리스티렌에 직접 밀봉시킬 수 있다. 일반적으로는 내충격성 폴리스티렌 (일반적으로, VESTYRON(R)638과 같은 압출 폴리스티렌)을 함유하는 용기에 커버 필름을 밀봉시킨다. 종종 용기용으로 사용되는 내충격성 폴리스티렌은 추가의 고투명성 폴리스티렌을 함유한다. 예를 들면, VESTYRON(R)638 및 VESTYRON(R)224(Huels AG의 제품)을 혼합하여 용기를 제조할 수 있다.

- 당해 필름은 가열 밀봉시키기 위해 통상적으로 사용되는 장치로 밀봉시킬 수 있다. [조건예: 밀봉 압력

〉2bar, 시간 : 0.1내지 2초, 밀봉온도 : 130내지 220℃].

바람직하게는, 테플론 또는 차단을 방해하는 또다른 물질의 피복물을 함유하는 밀봉 헤드를 사용한다. 밀봉 필름 자체에 최종의 비차단 피복물이 제공되거나 차단 방지층 Z을 지니는 경우에는, 금속성 밀봉 헤드[예:알루미늄 밀봉 헤드] 를 사용할 수 있다.

필름의 폐기물 또는 기타의 잔사 전부를 사용하여 새로운 플라스틱 필름, 또는 새로운 지지체 필름을 생성하도록 본 발명의 필름을 조정할 수 있으며; 후자의 경우에 지지층 및 밀봉층은 임의의 비율로 혼화될 수 있어야 하므로 당해 밀봉층은 새로운 물질만으로 이루어져야 한다. 명백하게, 식품과 접촉되는 플라스틱 필름의 모든 성분들은 필름의 유용성을 손상시킬 수 있는 잔류하는 단량체 및 기타의 성분들의 최소 함량을 지닌다.

위에서 본 발명을 일반적으로 기술하였으며, 특정한 실시예를 참조로하여 보다 구체적으로 이해할 수 있고 이들 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이지 발명을 제한하려는 것은 아니다.

[실시예]

[실시예 1]

[벌크 중합에 의한 공중합체 P1의 제조]

5-부틸 퍼네오데카노에이트 1.5g 및 3급-부틸 퍼-2-에틸 헥사노에이트 0.5g을 메틸 메타크릴레이트 500g, 부틸 메타크릴레이트 500g 및 도데실 머캅탄 10g의 혼합물에 가한다. 혼합물을 플라스틱 도가니(Hoechst AG에 의해 제조된 HOSTAPHAN(R))에 넣고 24시간 동안 45℃에서, 다음은 80℃에서 10시간까지 수욕에서 중합시킨다.

생성된 공중합체 블록을 분쇄기로 분쇄하고 압출기로 분쇄된 과립을 추가로 분쇄한 다음 탈기시킨다. 고투명성 및 유동이 아주 용이한 공중합체가 수득된다. J-23ml/g.

[실시예 2]

[유화 중합에 의한 공중합체 P2의 제조]

보호 가스 존재하에 교반 및 가열된 100L용기내에서 메틸 메타크릴레이트 15kg, 부틸 메타크릴레이트 15kg 및 2-에틸헥실티오글리코레이트 100g을 물 44kg중의 나트륨 테트라데실 설포네이트 150g의 용액 중에서 유화시킨다. 혼합물을 30℃로 가열한다. 1%의 황산 철(II)용액 6g 및 (물 100g중에 용해된)암모늄 퍼옥시디설페이트 15g을 가한 다음에 (물 100g중에 용해된) 아황산수소나트륨 3g을 가하여 중합을 개시한다. 중합온도가 최고점(c. 70℃)에 도달할 경우 70℃에서 추가로 1시간 동안 교반을 계속한다. 교반하면서 혼합물을 실온으로 냉각시킨다.

[실시예 3 내지 8]

[벌크 중합에 의한 공중합체 P3 내지 P8의 제조]

에틸 메타크릴레이트 500g 및 부틸 메타크릴레이트 500g을 사용하는 것을 제외한 실시예 1에 기술된 방법을 사용하여 중합을 수행한다. 도데실 머캅탄 이 조절제로 사용된다. 실시예3 내지 8에서는 조절제의 농도를 여러 가지로하여 J-값을 변화시킨다. (참조 : 표 1).

[표 1]

실시예 (중합체 번호)	도데실 머캅탄의 양(g)	J(ml/g)
3 (P3)	3	51
4 (P4)	4	41
5 (P5)	5	36
6 (P6)	7	28
7 (P7)	8	25
8 (P8)	9	23

각 경우에서 분말로 분쇄된 고투명성 중합체가 수득된다.

[실시예 9]

[열 밀봉가능한 플라스틱 필름 KF1 및 KF2의 2상의 제조 및 이의 특성]

79.5% 2-프로판올, 20%아세톤 및 0.5% 4-하아드록시 -4-메틸-2-펜탄온의 혼합물중의 실시예 1에 따른 메틸 메타크릴레이트 공중합체 P1 10g의 용액으로 이루어진 두께가 100μ인 습식 필름을 홈이 파인 독터(grooved doctor)를 이용하여 10중량%의 첨가제 CARIFLEXTR 1102를 함유하는 두께가 250μ인 내충격성 폴리스티렌 필름(Huels AG의 제품으로 시판되고 있는 VESTYRON624)에 적용시킨다. 생성물은 두께가 10μ인 밀봉층을 가진 두께가 260μ인 플라스틱 필름 KF1이다. 상기 필름은 나비가 1.5㎝인 폴리스티렌 스트립을 밀봉시키는데 사용된다(밀봉표면: 1.5x1.0㎝, 밀봉압력 : 2.5bar).하기하는 밀봉 생성물이 수득된는데, 이는 온도 및 밀봉시간에 의존한다.

밀봉온도 : 220℃

밀봉시간 : 0.5sec

우수한 밀봉강도.

또한, 상기 기술산 방법에 의하여 두께가 120μ인 내충격성 폴리스티렌 필름(10중량%의 첨가제 CARIFLEXTR 1102를 함유하는 VESTYRON624)은 두께가 10μ인 실시예 1의 공중합체 P1의 층으로 제공된다. 생성물은 전체 두께가 120μ인 필름 KF2이며, 이의 두께 때문에 저온에서도 이를 내충격성 폴리스티렌에 밀봉시킬 수 있다.

밀봉압력 : 2.5bar

밀봉온도 : 180℃

우수한 밀봉강도(박리강도 : 6.8N).

[실시예 10]

실시예 8에 따른(에틸 메타크릴레이트 50부 및 부틸 메타크릴레이트 50부(J=23ml/g)로 이루어진)공중합체 P8을 80% 2-프로판올, 15% 아세톤 및 5% 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온의 혼합물중에 용해시키고, 홈이 파인 독터를 이용하여 두께가 100μ인 폴리스티렌 필름(10중량%의 CARIFLEXTR 1102 10중량%를 함유하는 VESTYRON624)에서 두께가 10μ인 공중합체 층으로서 적용시킨다(참조 : 실시예 9). 생성물은 우수한 밀봉강도를 갖는 폴리스티렌 스트립에(밀봉표면: 1.5x1.0㎝)160℃, 2.5bar의 압력 및 0.5초 동안 밀봉시킬 수 있는 두께가 120μ 플라스틱 필름이다(박리강도: 6N).

[실시예 11]

실시예 9의 방법에 의하여 두께가 10μ인 공중합체 P1층(실시예 1)을 지지물질로서 두께가 140μ인 폴리스티렌 공중합체 배합 필름에 적용시킨다.

필름물질의 조성 :

- 70% K-RESINKR05 (Phillips Petroleum Co.의 제품, Bartlesville, OK 74004, U.S.A.) 및

- 25% 공중합체 P3 (실시예 3)(이는 50중량%의 에틸 메타크릴레이트) 및 50중량%의 부틸 메타크릴레이트로 이루어진 공중합체이다(J=51ml/g). 생성물은 180℃, 2.5bar의 압력에서 5초 이내에 밀봉시킬 수 있는 합성필름이다.

[실시예 12]

[2단계 유화중합에 의한 충격강도 개질된 공중합체의 제조]

테트라데칸설폰산의 0.3% Na염수중의 하기의 단량체 유화액을 교반기, 온도계 및 환류 용축기가 장착된 가열된 중합용기에 연속적으로 붓는다(참조 : 미합중국 특허 제4,613,118호).

- 99.4% 메틸 메타크릴레이트 및 0.6% 알릴 메타크릴레이트이 혼합물 200g

- 98% 부틸 메타크릴레이트 및 2%알릴 메타크릴레이트의 혼합물 400g 및

- 1% 도데실 머캅탄과 함께 49.5% 에틸 메타크릴레이트 및 49.5% 부틸 메타크릴레이트의 혼합물 400g 3상 유화중합체가 생성된다.

하기와 같이 냉각하여 고체 함량이 50%인 분산액을 수득한다. 분산액의 입자 직경은 398nm이다.

중합체 교체를 회수하기 위하여 분산액을 -16℃로 냉각하고 온수 중에서 해동시켜서 냉각응고시킨다. 세척, 여과 및 건조시킨 후 200℃의 측정 혼련기(HAAKE RHEODIVE 5000) (토오크: 4.0Nm)내에서 가공할 수 있는 고체를 수득한다.

[실시예 13]

[동시압출가능한 밀봉제 S1의 제조]

실시예 12에 의하여 수득된 충격강도 개질 된 공중합체 P9 750g을 실시예 6에 의한 저분자량 공중합체 P6 250g과 혼합시키고, 이를 함께 과립화시키며, 탈기시킨다. 수득된 밀봉제 S는 실시예 12에 따른 밀봉제보다 큰 유동성이 감지된다(토오크 : 2.2Nm(200℃에서)).

[실시예 14]

실시예 12에 따라 수득된 다단계 유화중합의 중합체 P9 50부를 실시예 6에 의한 저분자량 공중합체 50부와 혼합하여 훨씬 더 유동성을 나타내는 밀봉제를 생성한다(토오크: 2.6Nm(200℃에서)).

[실시예 15]

[동시압출에 의한 2층 밀봉필름의 제조]

동시압출장치에서 실시예 14에 따른 두께가 10내지 20μ인 동시압출 밀봉제 S2의 층을 두께가 200μ인 내충격성 폴리스티렌(VESTYRON624 90부 및 CARIFLEXTR 1102 10부의 혼합물)층을 제조한다.

제품의 디멘션

길이 : 50m

나비 : 120㎜

두께 : 210내지 220μ

주 동시압출물질 : VESTYRON624 90부 및 CARIFLEXTR 1102 10부의 혼합물

주 압출기 온도 : 200℃(노즐)

동시압출기 물질 : 실시예 14에 의한 동시압출 화합물

동시압출기 온도 : 220℃(노즐)

회수 유속 : 1.8re/min

폴리스티렌 지지체상에서 밀봉제 S의 매우 균일한 분포로 균질의 동시압출물을 수득한다.

[실시예 16]

[동시압출에 의한 2층 밀봉필름의 제조]

공정은 층의 두께가 다른 것을 선택하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다. 필름 전체의 두께 : 300μ

밀봉층 S의 두께 : 40내지 60μ

[실시예 17]

[실시예 15 및 1 6에 따른 밀봉필름과의 열 밀봉시험]

실시예 15에 따 른 필름은 요구르트컵 커버의 형태로 각인되어 내충격성 폴리스티렌(300ml, 직경 : 75㎜)로 이루어진 요구르트컵상에 밀봉된다. 0.5초내에 0.75bar의 압력에서 컵을 밀봉시키기 위해서는 160℃의 밀봉온도를 필 요로 한다. 실시예 16에 따른 두꺼운 필름을 사용할 경우 동일한 밀봉조건하에서 180℃의 밀봉온도가 필요하다.

[실시예 18]

[밀봉제 S3의 제조]

CARIFLEXTR 1102 50pbw(parts by weight) 및 실시예 1에 따른 공중합체 P1 50pbw를 190℃에서 혼합한다. 토오크는 3.0N.m로 기록된다.

[실시예 19]

내충격성 스티렌에 밀봉시킨 후 개선된 박리작용을 가진 2층 필름의 제조

실시예 18에 따른 밀봉제 S3을 200℃에서 두께가 60내지 70μ인 필름사에 압착시킨다. 이때 수득된 필름을 내충격성 폴리스티렌(10%의 CARIFLEXTR 1102를 함유하는 VESTYRON624)으로 이루어진 두께가 130μ인 필름위에 압착시킨다. 생성된 2층 필름은 우수한 취급특성을 지닌다. 나비가 1.5em인 폴리스티렌 스트립(밀봉표면: 1.5x1.0㎝)을 상기 필름으로 밀봉시킨다. 밀봉압력은 2.5bar로한다. 밀봉온도는 180℃로 하고 밀봉시간은 0.5초로 하며 우수한 밀봉체를 수득한다. 특히 밀봉을 개방시킬 경우 우수한 박리 거동을 나타내는 점이 주목할만하다.

[실시예 20]

내충격성 수지에 밀봉시킨 후 개선된 박리작용을 가진 2층 필름의 제조CARIFLEXTR 1102 30pbw 및 실시예 5에 따른 공중합체 P5 70pbw를 191℃에서 혼련기안에서 혼합한다. 토오크는 0.9Nm이다. 실시예 19에서 기술한대로 상기 유동성 혼합물을 190℃에서 두께가 120μ인 필름 위에 압착시킨다. 이어서 두께가 130μ인 내충격성 폴리스티렌(10%의 CARIFLEXTR 1102를 함유하는 VESTYRON624) 필름을 압착시킨다. 생성물은 내충격성 폴리스티렌에 밀봉시킬 수 있는 우수한 취급 특성을 지닌 2층 필름이다. 상기 밀봉체 역시 개방시킬 경우 우수하고, 부드러운 탄성 박리 거동을 지닌다.

[실시예 21]

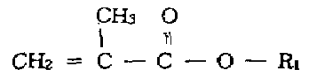
[2층 필름의 제조]

실시예 15에 따른 동시압출 장치에 있어서, 30중량%의 CARIFLEXTR 1102; 실시예 1에 따른 (J값이 25ml/g보다 큰)50중량%의 공중합체 및 20중량%의 K-RESINKK38(Phillips Petroleum의 제품)으로 이루어진 밀봉제 혼합물 S4를 지지물질 T로서 폴리스티렌 블록 공중합체 위에 동시압출시킨다. 동시 압출층의 두께는 20μ이다 필름 전체 두께는 280μ이다. 커버는 상기 필름에서 천공된다. 이러한 커버를 0.5초 이내에 0.8bar의 압력, 180℃의 온도에서 200ml의 폴리스티렌 컵(직경 : 75㎜)위에 밀봉시킨다. 컵 위에 밀봉체는 우수하다. 또한 개방시킬 경우 상기 밀봉체 역시 우수하고, 부드러운 탄성 박리거동을 지닌다. 본 발명에 충분히 기술된 것에 당해 분야의 통상의 전문가들에게는 전술한 명세서에서의 발명의 사상 및 범주를 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변화를 가할 수 있음이 명백해질 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

상호 접착되는, (ⅰ) 내충격성 폴리스티렌으로 이루어진 지지층과 (ⅱ)필수적으로 P1)메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 20내지 90중량%, P2)하기 일반식(I)의 하나 이상의 단량체 10내지 80중량% 및 P3)단량체 (P1) 및 (P2)와 공중합 가능하고 이들과 상이한 하나 이상의 단량체 0내지 10중량%로 이루어진 공중합체 P 20내지 100중량%를 포함하는 밀봉층을 포함함을 특징으로 하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.



(I)

상기식에서, R1은 C_{3-24} 알킬 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 내충격성 폴리스티렌 수지가 폴리 부타디엔 함량이 50중량%를 초과하는 스티렌-부타디엔 멀티블록 공중합체, 폴리부타디엔 함량이 15내지 50중량%인 스티렌-부타디엔 멀티블록 공중합체, 라디칼 중합에 의하여 생성된 충격강도 개질된 폴리스티렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체 원(member)을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 내충격성 폴리스티렌 수지가 투명성이 높은 폴리스티렌과 당해 중합체 원의 혼합물을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 내충격성 폴리스티렌 수지가 A)가 15내지 85중량%의 스티렌 및 B) 85내지 15중량%의 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물을 포함하는 블록 공중합체를 40내지 100중량% 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 공중합체 P가 공중합체 P를 포함하는 그래프트 쇄를 갖는 탄성중합체 상을 1내지 65중량% 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 지지층이 지지층의 총 중량을 기준으로하여 0.1내지 50중량%의 공중합체 P를 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 밀봉층이 0.1내지 80중량%(당해 밀봉층이 총 중량을 기준으로 함)의 내충격성 폴리스티렌 수지를 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 밀봉층이 (i)공중합체 P45내지 65중량%, (ii)부타디엔 함량이 59중량%를 초과하는 블록 공중합체 10내지 35중량% 및 (iii)부타디엔 함량이 15내지 50중량%인 블록 공중합체 10내지 35중량%를 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 플라스틱 필름의 총 두께가 500μ이하인 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 지지층의 두께가 5내지 495μ이고 밀봉층의 두께가 2내지 495μ인 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 11

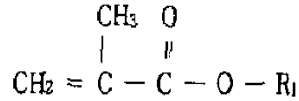
제1항에 있어서, 밀봉 헤드에 대한 플라스틱 필름의 접착을 방지하는 부가층을 추가로 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 부가층이 연화점이 160℃이상인 플라스틱을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름.

청구항 13

상호 접착되는, (1)내충격성 폴리스티렌으로 이루어진 지지층과 (ii)필수적으로 P1)메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 20내지 90중량%, P2)하기 일반식(I)의 하나 이상의 단량체 10내지 80중량% 및 P3)단량체 (P1) 및 (P2)와 공중합 가능하고 이들과 상이한 하나 이상의 단량체 0내지 10중량%로 이루어진 공중합체 (공중합체 P)20내지 100중량%를 포함하는 밀봉층을 포함하는 밀봉층을 포함하는 열 밀봉가능한 플라스틱 필름을 포함하는 플라스틱 적층물 또는 복합체.



(I)

상기식에서, R1은 C_{3-24} 알킬 그룹이다.

청구항 14

용기에 대해 상호 접착성이 있는, (i)내충격성 폴리스티렌으로 이루어진 지지층과 (ii)필수적으로 P1)메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 20내지 90중량%, P2)하기 일반식(I)의 하나 이상의 단량체 10내지 80중량% 및 P3)단량체(P1) 및 (P2)와 공중합 가능하고 이들과 상이한 하나 이상의 단량체 0내지 10중량%로 이루어진 공중합체 (공중합체 P) 20내지 100중량%를 포함하는 밀봉층을 포함하는 플라스틱 필름을 용기에 열 밀봉시킴을 특징으로하는, 용기의 밀봉방법.



(I)

상기식에서, R1은 C_{3-24} 알킬 그룹이다.