



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월17일

(11) 등록번호 10-2488825

(24) 등록일자 2023년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/32 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)

B32B 38/00 (2006.01) B32B 5/02 (2020.01)

B32B 7/02 (2019.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2021.01)

B32B 27/08 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2017-7010856

(22) 출원일자(국제) 2015년09월21일

심사청구일자 2020년09월08일

(85) 번역문제출일자 2017년04월21일

(65) 공개번호 10-2017-0060085

(43) 공개일자 2017년05월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/051135

(87) 국제공개번호 WO 2016/048857

국제공개일자 2016년03월31일

(30) 우선권주장

62/055,023 2014년09월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009544505 A

JP10211682 A*

US20070078222 A1

KR1020080060289 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211

(72) 발명자

창, 앤디 씨.

미합중국 77006 텍사스주 휴스턴 콜릿 스트리트 711

디그루트, 재클린 에이.

미합중국 77541 텍사스주 프리포트 비-1607 브라 조스포트 블러버드 엔. 2301

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 윤여분

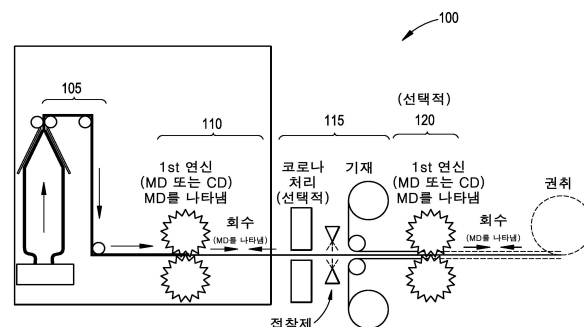
(54) 발명의 명칭 폴리올레핀계 탄성 필름 구조체, 라미네이트 및 이의 방법

(57) 요약

연신-개질된 엘라스토머 다층 필름은, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층, 및 제2 에틸렌- α -올

(뒷면에 계속)

대표도



레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융지수(I₂)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는 외층을 포함하되, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/12 (2013.01)

B32B 27/18 (2013.01)

B32B 38/0012 (2021.01)

B32B 5/022 (2013.01)

B32B 7/02 (2022.08)

B32B 2307/514 (2013.01)

(72) 발명자

브라운, 케이트 알.

미합중국 77006 텍사스주 휴스턴 원저 스트리트
2018

스토이일케빅, 알렉산다르

스위스 베덴스빌 씨에이치-8820 엠 굴맨바흐 9

클라센, 게르트 제이.

스위스 리히터스빌 씨에이치-8805 버그스트라체 64

보나보글리아, 바바라

이탈리아 타라고나 아이-43003 씨엘/마스트 베나이
지스 1

루이스, 카를로스 이.

미합중국 77077 텍사스주 휴스턴 엔클레이브 파크
웨이 1254

명세서

청구범위

청구항 1

연신-개질된 엘라스토머 다층 필름으로서,

제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층; 및

제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 독립적으로 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 적어도 1개의 외층을 포함하되;

상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크며, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점은 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점과 동일하거나 더 큰, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 2

◆청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1에 있어서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와는 상이한, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 3

◆청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1에 있어서, 상기 필름은 상기 적어도 1개의 외층에, 그리고 선택적으로, 상기 코어 층에 슬립제를 추가로 포함하는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 4

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1에 있어서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융 지수는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융 지수와는 상이한, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름과 비교하여 영구 변형의 감소를 나타내는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 25% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타내는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 7

◆청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1에 있어서, 상기 필름은 취입 필름(blown film) 또는 캐스트 필름인, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름.

청구항 8

◆청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항의 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 포함하는 라미네이트.

청구항 9

◆청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 8에 있어서, 상기 필름의 측면에 적층된 적어도 1종의 기재를 추가로 포함하는 라미네이트.

청구항 10

연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법으로서,

다층 필름을 제공하는 단계;

상기 필름의 제1 연신을 적어도 1.9의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 수행하여 연신-개질된 다층 필름을 형성하는 단계; 및

상기 연신-개질된 다층 필름을 상기 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완시키는 단계를 포함하되,

상기 다층 필름은,

제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층; 및

제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 독립적으로 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 외층을 포함하고,

상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크며, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점은 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점과 동일하거나 더 큰, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 11

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 10에 있어서, 상기 방법은 상기 연신-개질된 다층 필름을 적어도 1종의 기재에 적층하여 라미네이트를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 12

◆청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 11에 있어서, 상기 기재는 부직포인, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 13

◆청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 11에 있어서, 상기 기재는 탄성 부직포인, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 14

◆청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 13에 있어서, 상기 탄성 부직포는 주름진 형상을 갖는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 15

◆청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 11에 있어서, 상기 라미네이트는 적어도 하나의 방향으로 제2 연신 이전 길이의 3.6 이하의 연신비로 제2 연신이 시행되는, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

청구항 16

◆청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 11에 있어서, 상기 라미네이트는 제2 연신이 시행되지 않은, 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시물의 구현에는 일반적으로 폴리올레핀계 탄성 필름 구조체, 라미네이트, 및 제조 방법에 관한 것이고, 그리고 보다 상세하게는 위생 및 의료 제품에 사용하기 위한 폴리올레핀계 탄성 필름 구조체, 라미네이트, 및 이러한 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 필름, 예컨대 탄성 필름을 포함하는 연장가능한 라미네이트 재료는 일반적으로 다양한 응용분야에 대해 사용된다. 일회용 위생 제품, 특별하게는 소비자-관련 제품은 대개 이의 용도, 기능, 또는 장점이 통합된 하나 이상의 탄성 성분을 가진다. 고도의 탄성 성분은 허리, 이어(ear), 사이드-패널, 및 커프 영역에서 특정 소비자-관련 제품, 예컨대 기저귀, 트레이닝 팬츠 및 성인용 실금 제품을 고정하는데 중요할 수 있다. 그러나, 탄성 필름은 결점이 없는 것은 아니다. 필름은 블로킹(blocking)을 야기할 수 있는 롤에서의 필름의 점착성으로 인해 다루기 어려울 수 있고, 즉, 이에서 필름은 그 자체에 부착되거나, 또는 필름의 장비 부품에 부착되어 기계 가공성 문제를 야기한다.

[0003] 고도의 탄성 성분을 제공하는 다양한 방법이 존재하고 있다. 예를 들면, 탄성 필름 또는 부직포 웹은 탄성 물질, 예컨대 스티렌계 블록 공중합체(SBC)로부터 제형화되고 있다. SBC는 우수한 물리적 특성, 예컨대 탄성력 및 가요성을 나타낼 수 있고; 그러나 완전하게 SBC로 제조된 탄성 필름 또는 부직포 웹은 비용이 소모될 수 있다. 또한, 특정 스티렌계 블록 공중합체는 좋지 않은 열적 안정성의 결과로서 제한된 공정 구간(process window)을 가질 수 있다. 예를 들면, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 및 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS)은 열적 열화를 겪을 수 있고, 결과적으로 감소된 가공성, 기계 가공성, 및 감소된 기계적 특성이 문제가 된다. 수소화된 미드블록(hydrogenated midblock)을 갖는 SBC 예컨대 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(SEBS), 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌(SEPS), 및 다른 SBC는 더 큰 열적 안정성을 나타낼 수 있으나 이의 제조 과정에서 더 큰 에너지 강도, 더 높은 CO₂ 산출량, 및 다른 환경적 및 경제적 단점으로 인해 문제가 될 수 있다. 일부 SBC보다 열적으로 보다 안정하고, 더 친환경적이고, 경제적인 장점에도 불구하고, 폴리올레핀 엘라스토머는 원하는 물리적 특성보다 낮게 나타낼 수 있다.

[0004] 고도의 탄성 성분을 제공하기 위한 다른 방법은 부직포 기관에 엘라스토머 필름을 라미네이팅하여 라이네이트를 형성하고, 이후 라미네이트를 연신시켜 부직포를 활성화시키고 필요한 탄성을 부여하는 것을 수반한다. 또 다른 방법은 스킨 내에서 덜 탄성적이거나, 덜 점착성이거나, 또는 더 높은 결정성 물질과 함께 저결정성 탄성 코어 물질을 공압출하여 블로킹을 감소시키고, 필름에서의 기계가공성 및 취급성을 개선하는 것을 수반한다. 이러한 필름은 연신되어 미국특허 제7,498,282호에 개시된 바와 같이 원하는 탄성력을 부여할 수 있다.

[0005] 따라서, 폴리올레핀계 탄성 필름 구조체, 라미네이트, 및 이러한 물품의 제조 방법에 대한 대안적인 방법이 본원에 개시되어 있다.

발명의 내용

[0006] 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름이 본 명세서의 구현예에서 개시된다. 본 필름은 제1 에틸렌- α -올레핀 블록

코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층, 및 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 독립적으로 포함하는 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 외층을 포함하고, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크다. 본 명세서에서 개시된 바와 같은 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 포함하는 라미네이트가 또한 본 명세서의 구현예에서 개시된다.

[0007] 연신-개질된 엘라스토머 다층 필름을 제조하는 방법이 본 명세서의 구현예에서 추가로 개시된다. 본 방법은 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어층, 및 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 독립적으로 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 가지며, 그리고 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 외층을 포함하는 다층 필름을 제공하는 단계로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 큰, 상기 다층 필름을 제공하는 단계, 상기 필름의 제1 연신을 적어도 1.9의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 수행하여 연신-개질된 다층 필름을 형성하는 단계, 및 상기 연신-개질된 다층 필름을 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완시키는 단계를 포함한다.

[0008] 본 구현예의 추가의 특징 및 장점은 하기의 상세한 설명에 기재될 것이고, 일부는 설명으로부터 본 기술분야의 당업자에 의해 쉽게 알 수 있거나, 또는 하기 상세한 설명, 청구항뿐 아니라 첨부된 도면을 포함하는 본원에 기재된 구현예를 실시에 의해 인식될 것이다.

[0009] 상기 및 하기 설명 모두는 다양한 구현예를 기술하고, 청구된 주제의 특징 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 틀을 제공하는 것으로 의도된다. 수반된 도면은 다양한 구현예의 추가의 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부에 포함되고 이를 구성한다. 도면은 본원에 기재된 다양한 구현예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 청구된 주제의 원리 및 실시를 설명하는 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원에 나타내고 기술된 하나 이상의 구현예에 따라 연신-개질된 다층 필름을 제조하기 위해 사용될 수 있는 연속 취입 필름 공정(in-line blown film process)을 개략적으로 도시하고 있고; 그리고

도 2는 본원에 나타내고 기재된 하나 이상의 구현예에 따라 연신-개질된 다층 필름을 제조하기 위해 사용될 수 있는 연속 캐스트 압출 필름을 개략적으로 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 연신-개질된 엘라스토머성 다층 필름, 라미네이트, 및 이의 방법의 구현예에 대한 설명에 대한 참조가 이루어지고, 이의 예는 첨부된 도면에 기재되고 설명된다. 연신-개질된 엘라스토머성 다층 필름은 흡수제 위생 제품(예를 들면, 기저귀 제품, 트레이닝 팬츠, 및 성인 실금 제품)에 대한 구성요소, 예컨대, 예를 들면, 백시트, 허리 밴드, 커프, 사이드 패널, 및 기저귀 이어(diaper ear)를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 이는 단지 본원에 개시된 구현예의 예시적인 실시인 것임을 주지한다. 구현예는 상기 논의된 것과 유사한 문제점에 민감한 다른 기술에 적용가능하다. 예를 들면, 연신-개질된 엘라스토머성 다층 필름은 본 발명의 범위 내의 것이 분명한 백, 일회용 의복, 직물-유사 수건, 얼굴 마스크, 수술용 가운, 화장지, 봉대 및 상처용 드레싱을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0012] 본원에 사용되는 바와 같은 "연신-개질된"은 필름 형성 이후에 그리고 후속 공정 단계, 예컨대, 기재 또는 다른 필름과의 라미네이션 또는 결합 이전에 적어도 하나의 방향으로의 적어도 제1 연신이 진행되는 필름을 지칭한다. 일부 구현예에서, 필름은 적어도 제1 연신을 적어도 1.9의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 꺾어서 연신-개질된 필름을 형성할 수 있다. 다른 구현예에서, 필름은 적어도 제1 연신을 적어도 3.6의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 꺾어서 연신-개질된 필름을 형성할 수 있다. 추가 구현예에서, 필름은 적어도 제1 연신을

적어도 4.5의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 꺾어서 연신-개질된 필름을 형성할 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 적어도 제1 연신을 적어도 5.7의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 꺾어서 연신-개질된 필름을 형성할 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 적어도 제1 연신을 적어도 6.5의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 꺾어서 연신-개질된 필름을 형성할 수 있다.

[0013] 연신비는 미국 특허 번호 4,116,892(상기 '892 특허)에서 기재된 바와 같이 결정될 수 있고, '892 특허의 도 3에서 제공된 하기 방정식으로 계산된다:

[0014]
$$\text{연신비} \left(\frac{l}{w} \right) = \int_0^\pi \frac{1}{\pi} \sqrt{1 + a^2 \cos^2 x} dx,$$

[0015] 식 중, l = 사인파의 길이(상기 '892 특허의 도 3에서 도시됨), $a = d/w$, d = 홈 깊이, 및 w = 디스크 사이의 거리(상기 '892 특허의 도 3에서 도시됨). 실제 인장 속도(ADR)는 하기 방정식에 의해 계산된다:

[0016]
$$ADR = \frac{(\text{연신비}-1) V}{4 \frac{d}{w} \sqrt{\frac{R}{d} \frac{1}{4}}},$$

[0017] 식 중, d = 홈 깊이, w = 디스크 사이의 거리(상기 '892 특허의 도 3에서 도시됨), l = 사인파의 길이(상기 '892 특허의 도 3에서 도시됨), V 는 롤러의 nip에 들어가는 필름의 속도이고; 그리고 R 은 롤러의 반경이다.

[0018] 연신-개질된 엘라스토머성 다층 필름은 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체 및 적어도 하나의 외층을 포함하는 코어층을 포함한다. 코어층은 적어도 하나의 외층에 인접하여 위치되거나 또는 대안적으로 코어층과 적어도 하나의 외층 사이의 적어도 하나의 개재층(intervening layer)(예를 들면, 내층)이 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 필름은 코어층 및 2개의 외층을 포함하고, 여기서 코어층은 2개의 외층 사이에 위치된다. 다른 구현예에서, 내층은 코어층과 2개의 외층 중 하나 또는 둘 모두 사이에 위치될 수 있다. 추가의 구현예에서, 필름은 2개의 외층 사이에 위치되는 코어층, 및 코어층과 2개의 외층 중 하나 또는 둘 모두 사이에 위치되는 2개 이상의 내층을 포함한다. 각각의 내층은 필름 내에 존재하는 다른 내층과 동일하거나 상이할 수 있다. 연신-개질된 엘라스토머성 다층 필름은 본원의 교시에 따라 코어층, 외층, 및 내층의 다른 조합을 포함할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예에서, 하나 이상의 외층 대 코어층의 두께 비는 백분율로 기록될 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 코어층은 전체 필름 두께의 적어도 약 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 또는 95%를 포함한다. 다른 구현예에서, 코어층은 전체 필름 두께의 적어도 약 50% 내지 약 95%를 포함한다. 다른 구현예에서, 코어층은 전체 필름 두께의 적어도 약 60% 내지 약 90%를 포함한다. 추가의 구현예에서, 코어층은 전체 필름 두께의 적어도 약 70% 내지 약 90%를 포함한다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 외층은 독립적으로 전체 필름 두께의 약 2% 내지 약 30%, 약 5% 내지 약 30%, 또는 약 5% 내지 약 20%를 포함한다. 2개 이상의 외층이 존재하는 본원의 구현예에서, 각각의 외층은 동일한 두께를 가질 수 있거나, 또는 대안적으로 상이한 두께를 가질 수 있다. 본원의 구현예에서, 내층이 존재할 수 있다. 내층은 코어층과 적어도 하나의 외층 사이에 위치할 수 있다. 일부 구현예에서, 내층은 독립적으로 전체 필름 두께의 약 2% 내지 약 20%, 약 2% 내지 약 15%, 또는 약 2% 내지 약 10%를 포함할 수 있다. 2개 이상의 내층이 존재하는 구현예에서, 각각의 내층은 동일한 두께를 가질 수 있거나, 또는 대안적으로 상이한 두께를 가질 수 있다.

[0020] 코어층

[0021] 코어 층은 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함한다. 용어 "에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머" 또는 "OBC"는 에틸렌/ α -올레핀 다중-블록 코폴리머를 의미하고, 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 α -올레핀 코모노머를 중합 형태로 포함하고, 그리고 화학 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 용어들 "인터폴리머" 및 "코폴리머"는 본 명세서에서 상호교환적으로 사용된다. 코폴리머에서 "에틸렌" 또는 "코모노머"의 양을 언급할 때, 이것은 그것의 중합 단위를 의미하는 것으로 이해된다. 본 명세서에서 기재된 구현예에서 사용된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 하기 식으로 나타낼 수 있다:

[0022] $(AB)_n$

[0023] 식 중: n 은 적어도 1이고, 그리고, 일부 구현예에서, 1, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 또는 그 초과인 정수이고; "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내고; 그리고 "B"는 연질 블록

또는 세그먼트를 나타낸다. 일부 구현예에서, A 및 B는 실질적 분지형 또는 실질적으로 별 모양의 방식과는 대조적으로 실질적 선형 방식으로 연결된다. 다른 구현예에서, A 블록 및 B 블록은 폴리머 사슬을 따라 무작위로 분포된다. 환언하면, 블록 코폴리머는 보통 구조 아래와 같은 구조를 갖지 않는다.

[0024] AAA-AA-BBB-BB

[0025] 또 다른 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 상이한 코모노머(들)를 포함하는 제3 유형의 블록을 보통 갖지 않는다. 또 다른 구현예에서, 각각의 블록 A 및 블록 B는 블록 내에 무작위로 실질적으로 무작위로 분포된 모노머 또는 코모노머를 갖는다. 환언하면, 블록 A도 블록 B도 상이한 조성물의 2종 이상의 하위-세그먼트(또는 하위-블록), 예컨대 블록의 나머지와 실질적으로 상이한 조성물을 갖는 팁 세그먼트를 포함하지 않는다.

[0026] 본 명세서의 구현예에서, 에틸렌은 다수 몰 분율의 전체의 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함할 수 있고, 즉, 에틸렌은 전체의 폴리머의 적어도 50 mol.%를 포함한다. 일부 구현예에서, 에틸렌은 적어도 60 mol.%, 적어도 70 mol.%, 또는 적어도 80 mol.%를 포함한다. 전체의 폴리머의 실질적인 나머지는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀인 적어도 1종의 다른 코모노머를 포함한다. 일부 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 에틸렌의 50 mol.% 내지 90 mol.%, 60 mol.% 내지 85 mol.%, 또는 65 mol.% 내지 80 mol.%를 포함할 수 있다. 코모노머 함량은 미국 특허 7,498,282(이것은 본 명세서에 참고로 편입됨)에 기재된 바와 같이 임의의 적합한 기술, 예컨대 핵자기 공명("NMR") 분광법을 기반으로 하는 기술을 사용하여, 그리고 예를 들면, ^{13}C NMR 분석에 의해 측정될 수 있다.

[0027] 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 중합 단위의 블록이고, 여기서 에틸렌은 상기 폴리머의 중량을 기준으로 95 wt.% 초과, 또는 98 wt.% 초과, 최대 100 wt.%의 양으로 존재한다. 환언하면, 경질 세그먼트 중 코모노머 함량(에틸렌 이외의 모노머의 함량)은 상기 폴리머의 중량을 기준으로 5 wt.% 미만, 또는 2 wt.% 미만이고, 0만큼 낮을 수 있다. 일부 구현예에서, 경질 세그먼트는 에틸렌으로부터 유도된 모든, 또는 실질적으로 모든 단위를 포함한다. "연질" 세그먼트는 중합 단위의 블록이고, 여기서 코모노머 함량(에틸렌 이외의 모노머의 함량)은 상기 폴리머의 중량을 기준으로 5 wt.% 초과, 또는 8 wt.% 초과, 10 wt.% 초과, 또는 15 wt.% 초과이다. 일부 구현예에서, 연질 세그먼트 중 코모노머 함량은 20 wt. 초과.%, 25 wt. 초과.%, 30 wt. 초과.%, 35 wt. 초과.%, 40 wt. 초과.%, 45 wt. 초과.%, 50 wt. 초과.%, 또는 60 wt. 초과.%일 수 있고, 최대 100 wt.%일 수 있다.

[0028] 연질 세그먼트는 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 총 중량의 1 wt.% 내지 99 wt.%로, 또는 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 총 중량의 5 wt.% 내지 95 wt.%, 10 wt.% 내지 90 wt.%, 15 wt.% 내지 85 wt.%, 20 wt.% 내지 80 wt.%, 25 wt.% 내지 75 wt.%, 30 wt.% 내지 70 wt.%, 35 wt.% 내지 65 wt.%, 40 wt.% 내지 60 wt.%, 또는 45 wt.% 내지 55 wt.%로 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 내에 존재할 수 있다. 반대로, 경질 세그먼트는 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량 백분율 및 경질 세그먼트 중량 백분율은 DSC 또는 NMR로부터 획득된 데이터를 기반으로 계산될 수 있다. 그와 같은 방법 및 계산은 예를 들면, 미국 특허 번호 7,608,668, 명칭 "Ethylene/ α -Olefin Block Inter-polymers" (2006년 3월 15일 출원, 발명자 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt 등, Dow Global Technologies Inc.(그것의 개시내용은 그 전체가 참고로 본 명세서에서 편입되어 있음)에 양도됨)에서 개시된다. 특히, 경질 및 연질 세그먼트 중량 백분율 및 코모노머 함량은 미국 7,608,668의 칼럼 57 내지 칼럼 63에서 기재된 바와 같이 결정될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 선형 방식으로 연결될 수 있는 2종 이상의 화학적으로 상이한 영역 또는 세그먼트("블록"으로 칭함), 즉, 펜던트 또는 그래프팅된 방식보다는 중합된 에틸렌성 작용기에 대해 말단간 연결된 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 블록은 편입된 코모노머의 양 또는 유형, 밀도, 결정도의 양, 그와 조성의 폴리머에 기인하는 결정자 크기, 입체규칙성(아이소택틱 또는 신디오택틱)의 유형 또는 정도, 위치 규칙성 또는 위치-불규칙성, 분지화(장쇄 분지화 또는 초고분지화 포함)의 양, 균질성 또는 임의의 다른 화학 또는 물리적 특성이 상이하다. 순차적인 모노머 부가, 유동성 촉매, 또는 음이온성 중합 기술에 의해 생산된 인터폴리머를 포함하는 선행기술의 블록 인터폴리머와 비교하여, 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는, 일 구현예에서, 그것의 제제에 사용된 다중 촉매와 함께 셔틀링제(shuttling agent)(들)의 효과로 인해 폴리머 다분산도(PDI 또는 Mw/Mn 또는 MWD)의 독특한 분포, 블록 길이 분포, 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 할 수 있다.

[0030] 일부 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 연속 공정으로 생산되고 1.7 내지 3.5, 1.8 내지 3, 1.8 내지 2.5, 또는 1.8 내지 2.2의 다분산 지수 PDI를 갖는다. 배치 또는 세미-배치식 공정

으로 생산될 때, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 1.0 내지 3.5, 1.3 내지 3, 1.4 내지 2.5, 또는 1.4 내지 2의 PDI를 갖는다. 또한, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 푸와송 분포보다는 숄츠-플로리 분포(Schultz-Flory distribution)에 적합화된 PDI를 갖는다. 본 명세서의 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 다분산 블록 분포뿐만 아니라 블록 크기의 다분산 분포 둘 모두를 가질 수 있다. 이것으로, 개선되고 구별할 수 있는 물리적 특성을 갖는 폴리머 생성물이 형성된다. 다분산 블록 분포의 이론적 이점은 이전에 모델링되었고, 하기에서 논의되었다: Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, 및 Dobrynin, J. Chem.Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238.

- [0031] 일부 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 블록 길이의 최빈 분포를 갖는다. 일부 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 하기를 갖는 것으로 정의된다:
- [0032] (A) Mw/Mn 1.7 내지 3.5, 적어도 1개의 용융점, Tm(섭씨 온도), 및 밀도, d (그램/입방 센티미터), 여기서, Tm 및 d의 수치는 관계에 해당한다:
- [0033] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 및/또는
- [0034] (B) Mw/Mn 1.7 내지 3.5, 그리고 하기를 특징으로 한다: 융합열, ΔH (J/g), 및 델타 양, ΔT (가장 큰 DSC 피크와 가장 큰 결정화 분석 분별화(Crystallization Analysis Fractionation: "CRYSTAF") 피크 사이의 온도 차로써 정의된 섭씨 온도), ΔT 및 ΔH 의 수치는 하기 관계를 갖는다:
- [0035] 0 초과 및 최대 130 J/g의 ΔH 에 대해서 $\Delta T > -0.1299 \Delta H + 62.81$, 및
- [0036] 130 J/g 초과에 대해서 $\Delta T \geq 48$ °C;
- [0037] 상기 CRYSTAF 피크는 누적 폴리머의 적어도 5 퍼센트를 사용하여 결정되고, 폴리머의 5 퍼센트 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가지면, 이때 CRYSTAF 온도는 30 °C임; 및/또는
- [0038] (C) 탄성 회복 Re(제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 압축-성형된 필름으로 측정된 300 퍼센트 변형 및 1 사이클에서의 퍼센트), 그리고 밀도, d(그램/입방 센티미터)를 가지며, Re 및 d의 상기 수치는, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머가 가교결합된 단계가 실질적으로 없을 때 하기 관계를 만족한다:
- [0039] $Re > 1481 - 1629(d)$; 및/또는
- [0040] (D) TREF를 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C에서 용출하는 분자 분획을 가지며, 분획이 $(-0.2013) T + 20.07$ 의 양 이상, 또는 $(-0.2013) T + 21.07$ 의 양 이상의 코모노머 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하고, 여기서 T는 °C로 측정된 TREF 분획의 피크 용출 온도의 수치임; 및/또는,
- [0041] (E) 25°C에서의 저장 탄성률 $G'(25^\circ\text{C})$, 및 100°C에서의 저장 탄성률 $G'(100^\circ\text{C})$ 을 가지며, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비는 1:1 내지 9:1의 범위이다.
- [0042] 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 또한 하기를 가질 수 있다:
- [0043] (F) TREF를 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획, 상기 분획은 적어도 0.5 및 최대 1의 블록 지수 및 1.3 초과에 분자량 분포 Mw/Mn을 갖는 것을 특징으로 함 및/또는
- [0044] (G) 0 초과 및 최대 1.0의 평균 블록 지수 및 1.3 초과에 분자량 분포 Mw/Mn. 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 특성 (A) 내지 (G) 중 하나, 일부, 모두 또는 임의의 조합을 가질 수 있다는 것으로 이해된다. 블록 지수는 미국 특허 번호 7,608,668(이것은 그 목적을 위해 본 명세서에서 참고로 편입되어 있음)에서 상세히 기재된 바와 같이 결정될 수 있다. 특성 (A) 내지 (G)를 결정하는 분석 방법은 예를 들면, 그 목적을 위해 본 명세서에 참고로 편입된 미국 특허 번호 7,608,668, 칼럼 31, 라인 26 내지 칼럼 35, 라인 44에 기재되어 있다.
- [0045] 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 제조하는데 사용되는 적합한 모노머는 하기를 포함한다: 에틸렌 및 3 내지 30, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자의 1종 이상의 중합성 끝은 사슬 또는 분지형 α -올레핀, 예컨대, 프로필렌, 1 부텐, 1 펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1 데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1 에이코센. 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 에틸렌/옥텐 블록 코폴리머이고, 상기 에틸렌 함량은 전체의 폴리머의 80 mol.% 초과이고 옥텐 함량은 전체의 폴리머의 10 내지 15 mol.%, 또는 15 내지 20 mol.%이다.
- [0046] 본 명세서에서 기재된 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 사슬 왕복 공정 예컨대 미국 특허 번호 7,858,706(이것은 본 명세서에서 참고로 편입되어 있음)에 기재된 것을 통해 생산될 수 있다. 특히, 적합한 사슬 서플링제

및 관련된 정보는 칼럼 16, 라인 39 내지 칼럼 19, 라인 44에서 열거된다. 적합한 촉매는 Col. 19, 라인 45 내지 칼럼 46, 라인 19에 기재되어 있고 적합한 공촉매는 Col. 46, 라인 20 내지 칼럼 51 라인 28에 기재되어 있다. 공정은 상기 문서 전체, 하지만 특히 Col. 51, 라인 29 내지 칼럼 54, 라인 56에 기재되어 있다. 공정은, 예를 들면, 미국 특허 번호 7,608,668; 7,893,166; 및 7,947,793에 또한 기재되어 있다.

[0047] 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc, 0.850 g/cc 내지 0.885 g/cc, 0.855 g/cc 내지 0.880 g/cc, 또는 0.860 g/cc 내지 0.879 g/cc의 밀도를 갖는다. 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 ASTM D 1238(190 °C/2.16 kg)에 의해 측정된 바와 같이 0.1 g/10 min 내지 10 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 3 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 2 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 1.5 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 1 g/10 min, 또는 0.5 g/10 min 내지 1 g/10 min 미만의 용융 지수 (MI)를 갖는다.

[0048] 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 wt.%의 코어 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 55 wt.%의 코어 층, 60 wt.%의 코어 층, 65 wt.%의 코어 층, 70 wt.%의 코어 층, 75 wt.%의 코어 층, 적어도 85 wt.%의 코어 층, 적어도 95 wt.%의 코어 층, 적어도 99 wt.%의 코어 층, 또는 적어도 100 wt.%의 코어 층을 포함할 수 있다.

[0049] 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 낮은 내지 보통 수준의 결정도를 가질 수 있다. 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 결정도는 결정도 퍼센트로 표현될 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 1%, 2% 또는 3%의 하한 내지 28%, 30%, 또는 35%의 상한의 결정도를 갖는다. 결정도는 또한, 열에너지에 관한 기재될 수 있다. 100% 결정성 폴리프로필렌에 대한 열에너지(또는 융합열)는 165 J/g로 취해지고, 그리고 100% 결정성 폴리에틸렌에 대해서는 292 J/gm이다. 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 DSC에 의해 결정된 바와 같이 융합열을 가질 수 있고, 그 범위는 약 1 주울/그램(J/g), 또는 3 J/g, 또는 5 J/g, 또는 7 J/g의 하한 내지 약 100 J/g, 95 J/g, 90 J/g, 또는 85 J/g의 상한이다.

[0050] 결정도의 수준은 또한, 용융점에서 반영될 수 있다. "용융점"은 DSC에 의해 결정된다. 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 1개 이상의 용융점을 가질 수 있다. 이들 피크의 최고 열류(즉, 가장 높은 피크 높이)를 갖는 피크는 용융점으로 간주된다. 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 DSC에 의해 결정된 바와 같이 용융점을 가질 수 있고, 그 범위는 113°C 내지 124°C 또는 113°C 내지 128°C이다.

[0051] 일부 구현예에서, 코어층은 또한 취입 필름, 캐스트 필름, 압출 코팅 공정에서의 용융 가공에 적합하거나 또는 탄성 성능을 향상시키거나 개질시키기에 적합한 다른 코어층 중합체와 함께 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체를 포함하는 중합체 블렌드일 수 있고, 이는 예를 들면 무엇보다도 가공성을 개선하는데 적합한 저밀도 폴리 에틸렌, 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체, 에틸렌 또는 프로필렌 랜덤 공중합체, 예컨대 Dow Chemical Company로부터 상업적으로 이용가능한 AFFINITY™ 및 VERSIFY™ 수지, Exxon Mobil Corporation로부터 상업적으로 이용가능한 EXACT™, 또는 적합한 스티렌성 블록 공중합체, 예컨대 Kraton Polymers, Inc로부터 상업적으로 이용가능한 상표명 KRATON™ 하에 시판되는 것을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같은 "중합체 블렌드"는 2가지 이상의 중합체의 혼합물과 관련된다. 중합체 블렌드는 비혼화성, 혼화성, 또는 상용성일 수 있다. 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체가 하나 이상의 코어층 중합체와 블렌딩될 수 있는 한편, 제조된 그대로의 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체는 실질적으로 순수하고, 대개 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분을 포함한다. 코어층이 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체 및 하나 이상의 추가의 코어층 중합체의 중합체 블렌드를 포함하는 구현예에서, 하나 이상의 추가의 코어층 중합체는 30 wt% 미만, 25 wt% 미만, 20 wt% 미만, 15 wt% 미만, 10 wt% 미만, 또는 5 wt% 미만의 코어층을 포함할 수 있다.

[0052] 코어층은 임의로 하나 이상의 슬립제(slip agent)를 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 "슬립제" 또는 "슬립 첨가제"는 외부 윤활제(external lubricant)를 의미한다. 적합한 슬립제의 예는 비제한적으로 아미드 슬립제, 예컨대, 예를 들면, 포화 지방산 아미드 또는 에틸렌비스(아미드), 불포화 지방산 아미드, 또는 에틸렌비스(아미드) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 슬립제는 올레아미드, 에루카미드, 리놀레아미드, 에루카미도에틸에루카미드, 올레아미도에틸올레아미드, 에루카미도에틸올레아미드, 올레아미도에틸에루카미드, 스테아라아미도에틸에루카미드, 에루카미도에틸팔미트아미드, 팔미트아미도에틸올레아미드, 팔미트아미드, 스테아르아미드, 아르키트아미드, 베헨아미드, 스테아릴 스테아라아미드, 팔미틸 팔미트아미드, 스테아릴 아르키트아미드, 스테아라아미도에틸스테아라아미드, 스테아라아미도에틸팔미트아미드, 팔미트아미도-에틸스테아라아미드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 이러한 슬립제는 예를 들면 미국특허 제7,608,668 (명칭 "Ethylene/

α -Olefin Block Inter-polymers," 2006년 3월 15일 출원, 발명자 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, 및 Dow Global Technologies Inc.에 양도됨)에 개시되어 있고, 이의 개시내용은 그 전문이 본원에 참조로 포함되어 있다. 일부 구현예에서, 필름은 추가로 코어층 내에 슬립제를 포함한다.

[0053] 코어층에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0 내지 1 wt%의 범위일 수 있다. 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 개시되어 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 코어층 내에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0 내지 0.5 wt%이다. 다른 구현예에서, 코어층 내에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0.05 내지 0.3 wt%이다. 슬립 첨가제는 예비-배합된 마스터배치의 형태로 캐리어 수지에 부가될 수 있다. 캐리어 수지는 본원에 앞서 기재된 바와 같은 에틸렌- α -올레핀 블록 공중합체일 수 있다. 캐리어 수지에 슬립제를 혼입하기 위한 적합한 방법은 본 기술분야의 당업자에게 알려져 있고, 이는 예를 들면 압출기(1축, 2축) 또는 스태틱 믹서(static mixer)를 사용하여 수행될 수 있는 용융 블렌딩 또는 용액 블렌딩을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 원하는 양의 슬립제를 함유하는 슬립제 마스터배치는 다른 중합체 수지와 건조 블렌딩함으로써 필름 제조 단계 과정에 혼입된다. 예를 들면, 용융 압출 공정에서, 인가되는 전단 및 열은 이후 본원에 개시된 하나 이상의 층이 될 것인 용융 스트림을 통해 슬립제의 분포 및 마스터배치의 용융을 야기할 것이다. 물론, 캐리어 수지, 슬립제, 상용화제, 공정 조제, 안정제, 개질제, 안료 및/또는 마스터배치 제형에 포함될 수 있는 다른 성분을 고려하여 하나 이상의 층에 슬립제를 혼입하는 다른 적합한 방법이 사용될 수 있다.

[0054] 적어도 하나의 외층

[0055] 본 명세서의 구현예에서, 적어도 1개의 외층은 독립적으로 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 블록킹방지제를 포함한다. 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 본 명세서에서 이전에 기재된 바와 같이 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머일 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 에틸렌/옥텐 블록 코폴리머이고, 상기 에틸렌 함량은 전체 폴리머의 80 mol.% 초과이고, 전체의 폴리머 및 옥텐 함량은 전체 폴리머의 10 내지 15 mol.%, 또는 15 내지 20 mol.%이다. 본 명세서의 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와 상이하다.

[0056] 본 명세서의 구현예에서, 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc, 0.850 g/cc 내지 0.885 g/cc, 0.855 g/cc 내지 0.880 g/cc, 또는 0.860 g/cc 내지 0.879 g/cc의 밀도를 갖는다. 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크다. 일부 구현예에서, 코어 층에 존재하는 폴리머 블렌드의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 크다.

[0057] 본 명세서의 구현예에서, 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 ASTM D 1238(190 °C/2.16 kg)에 의해 측정된 바와 같이 0.1 g/10 min 내지 25 g/10, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 20 g/10 min, 2 g/10 min 내지 20 g/10 min, 5 g/10 min 내지 20 g/10 min, 또는 5 g/10 min 내지 15 g/10 min의 용융 지수(MI)를 갖는다. 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융 지수는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융 지수와 상이하다.

[0058] 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 독립적으로 적어도 55 wt.%의 적어도 1개의 외층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 독립적으로 적어도 60 wt.%, 65 wt.%, 70 wt.%, 75 wt.%, 80 wt.%, 85 wt.%, 90 wt.%, 95 wt.%, 또는 99 wt.%의 적어도 1개의 외층을 포함할 수 있다.

[0059] 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 낮은 내지 보통의 수준의 결정도를 가질 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 1%, 2% 또는 3%의 하한 내지 28%, 30%, 또는 35%의 상한의 결정도를 갖는다. 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 결정도는 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 결정도 이상일 수 있다.

[0060] 결정도는 또한, 열에너지에 관하여 기재될 수 있다. 100% 결정성 폴리프로필렌에 대한 열에너지(또는 융합열)는 165 J/g으로 취해지고, 100% 결정성 폴리에틸렌에 대해 292 J/g이다. 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 DSC에 의해 결정된 바와 같이 융합열을 가질 수 있고 그 범위는 약 1 주울/그램(J/g), 또는 3 J/g, 또는 5 J/g, 또는 7 J/g의 하한 내지 약 100 J/g, 95 J/g, 90 J/g, 또는 85 J/g의 상한이다. 본 명세서의 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 이상의 융합열을 갖는다.

[0061] 결정도의 수준은 또한, 용융점에서 반영될 수 있다. "용융점"은 DSC에 의해 결정된다. 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 1개 이상의 용융점을 가질 수 있고, 최고 열류(즉, 가장 큰 피크 높이)를 갖는 피크는 용융점인 것으로 간주된다. 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 DSC에 의해 결정된 바와 같이 용융점을 가질 수 있고,

그 범위는 약 20℃, 또는 25℃, 또는 30℃, 또는 35℃, 또는 40℃ 또는 45℃의 하한 내지 약 135℃, 또는 130℃의 상한이다. 일부 구현예에서, 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점은 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 용융점 이상이다.

[0062] 적어도 1개의 외층은 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를, 취입 필름(blown film), 캐스트 필름에서의 용융 공정, 압출 코팅 공정에 적합하거나 탄성 성능을 향상시키거나 변경시키는데 적합한 1개 이상의 추가의 외층 폴리머와 함께 포함하는 폴리머 블렌드를 포함할 수 있고, 상기 외층 폴리머는 예를 들면, 가공성을 향상시키는데 적합한 저밀도 폴리에틸렌을, 다른 것들 중에서, 본원에서 기재된 바와 같은 1개 이상의 추가의 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머, 에틸렌 또는 프로필렌 랜덤 코폴리머, 예컨대, AFFINITY™ 및 VERSIFY™ 수지(The Dow Chemical Company로부터 상업적으로 이용가능), EXACT™ 또는 VISTAMAXX™ 수지(Exxon Mobil Corporation로부터 상업적으로 이용가능), 또는 적합한 스티렌성 블록 코폴리머, 예컨대 상표명 KRATON™ 하에서 시판되고 Kraton Polymers, Inc.로부터 상업적으로 이용가능한 것들을 포함할 수 있다.

[0063] 일부 구현예에서, 적어도 1개의 외층은 독립적으로 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도 및 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수를 갖는 1개 이상의 추가의 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 폴리머 블렌드를 포함한다. 일부 구현예에서, 적어도 1개의 외층 중 폴리머 블렌드의 밀도는 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도 이하일 수 있다. 다른 구현예에서, 적어도 1개의 외층 중 폴리머 블렌드의 밀도는 코어 층 중 폴리머 블렌드의 밀도 이하일 수 있다. 일부 구현예에서, 적어도 1개의 외층 내에 존재하는 1개 이상의 추가의 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 30 wt.% 미만, 25 wt.% 미만, 20 wt.% 미만, 15 wt.% 미만, 10 wt.% 미만, 또는 5 wt.% 미만의 적어도 1개의 외층을 포함할 수 있다.

[0064] 본원의 구현예에서, 적어도 하나의 외층은 독립적으로 안티블로킹제를 포함한다. 적합한 안티블로킹제의 예는 비제한적으로 클레이, 알루미늄 실리케이트, 규조토, 실리카, 탈크, 탄산칼슘, 석회석, 건식 실리카, 황산마그네슘, 마그네슘 실리케이트, 알루미늄 3수화물, 산화마그네슘, 산화아연, 이산화티탄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 안티블로킹제는 탈크, 탄산칼슘, 실리카, 하석 섬장암, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 적합한 안티블로킹제는 미국특허 제7,741,397호 및 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 7, 페이지 585-600 (2001)]에서 찾을 수 있고, 이들은 본원에 참고로 포함된다.

[0065] 안티블로킹제는 독립적으로 2.5 wt% 내지 30 wt%의 범위의 양으로 적어도 하나의 외층에 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 안티블로킹제는 독립적으로 적어도 하나의 외층의 2.5 wt% 내지 25 wt%, 2.5 wt% 내지 20 wt%, 2.5 wt% 내지 18 wt%, 3.5 wt% 내지 18 wt%, 5 wt% 내지 20 wt%, 5 wt% 내지 18 wt%, 또는 5 wt% 내지 15 wt%의 범위의 양으로 적어도 하나의 외층에 존재할 수 있다. 캐리어 수지로 안티블로킹제를 혼입하는 적절한 방법은 본 기술분야의 당업자에게 공지되어 있고, 이는 예를 들면 압출기(1축, 2축) 또는 스태틱 믹서를 사용하여 수행될 수 있는 용융 블렌딩 또는 용액 블렌딩을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 원하는 양의 안티블로킹제를 함유하는 안티블록 마스터배치는 다른 중합체 수지와 건조 블렌딩함으로써 필름 제조 단계 과정에서 혼입된다. 예를 들면, 용융 압출 과정에서, 인가되는 전단 및 열은 이후 본원에 개시된 하나 이상의 층이 될 것인 용융 스트림을 통해 안티블로킹제의 분포 및 마스터배치의 용융을 야기할 것이다. 물론, 캐리어 수지, 슬립제, 상용화제, 공정 조제, 안정제, 개질제, 안료 및/또는 마스터배치 제형에 포함될 수 있는 다른 성분을 고려하여 하나 이상의 층에 안티블로킹제를 혼입하기 위한 다른 적합한 방법이 사용될 수 있다.

[0066] 적어도 하나의 외층은 임의로 하나 이상의 슬립제를 포함할 수 있다. 적합한 슬립제의 예는 상기에 개략되어 있다. 일부 구현예에서, 필름은 추가로 적어도 하나의 외층에 슬립제를 포함한다. 다른 구현예에서, 필름은 추가로 적어도 하나의 외층, 및 임의로 코어층에 슬립제를 포함한다. 추가의 구현예에서, 필름은 적어도 하나의 외층 및 코어층에서 슬립제를 포함한다. 적어도 하나의 외층에 독립적으로 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0-1 wt% 범위일 수 있다. 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 개시되어 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 적어도 하나의 외층에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0 내지 0.5 wt%이다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 외층에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0.05 내지 0.3 wt%이다. 캐리어 수지에의 슬립제의 혼입을 위한 적합한 방법은 상기 앞서 기재되어 있다.

[0067] 일부 구현예에서, 상용화제는 또한 적어도 하나의 외층에 존재할 수 있다. 상용화제는 다양한 이유로 사용될 수 있고, 이는 안티블로킹제의 표면을 습윤시키는 중합체의 능력을 증가시키는 것을 포함한다. 중합체성 상용화제는 중합체 또는 작용기, 예컨대 극성 작용기와 이의 블렌드를 포함할 수 있다. 본 발명에 대해 적합한 상용화제는 비제한적으로 에틸렌 에틸 아크릴레이트(AMPLIFY™ EA), 말레산 무수물 그래프팅된 폴리에틸렌(AMPLIFY™

GR), 에틸렌 아크릴산(PRIMACORTM), 이오노머(AMPLIFYTM IO), 및 다른 작용성 중합체(AMPLIFYTM TY)(이는 모두는 Dow Chemical Company로부터 이용가능함); 말레산 무수물 스티렌성 블록 공중합체(KRATONTM FG)(이는 Kraton Polymers로부터 이용가능함); 말레산 무수물 그라프팅된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 공중합체(EXXELORTM)(이는 ExxonMobil Chemical Company로부터 이용가능함); 개질된 에틸렌 아크릴레이트 일산화탄소 삼원중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 폴리에틸렌, 메탈로센 폴리에틸렌, 에틸렌 프로필렌 고무 및 산, 말레산 무수물, 아크릴레이트 작용기를 갖는 폴리프로필렌(FUSABONDTM, BYNELTM, NUCRELTM, ELVALOYTM, ELVAXTM) 및 이오노머(SURLYNTM)(E. I. du Pont de Nemours and Company로부터 이용가능함)를 포함한다.

[0068] 선택적인 내충

[0069] 전술한 바와 같이, 본 명세서의 일부 구현예에서 본 필름은 선택적인 내부충을 포함할 수 있다. 내부충은 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함할 수 있고, 이 코폴리머는 본 명세서에서 이전에 기재된 바와 같은 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머일 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 에틸렌 α -올레핀 블록 코폴리머는 상기 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와는 상이하다. 다른 구현예에서, 제1 에틸렌 α -올레핀 블록 코폴리머는 상기 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와는 상이하다. 추가 구현예에서, 제1 및 제2 에틸렌 α -올레핀 블록 코폴리머는 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머와는 상이하다.

[0070] 본 명세서의 구현예에서, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc, 0.850 g/cc 내지 0.885 g/cc, 0.855 g/cc 내지 0.880 g/cc, 또는 0.860 g/cc 내지 0.879 g/cc의 밀도를 갖는다. 일부 구현예에서, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 큰 밀도를 갖는다. 본 명세서의 구현예에서, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 ASTM D 1238(190 °C /2.16 kg)에 의해 측정된 바와 같이 0.1 g/10 min 내지 10 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 3 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 2 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 1.5 g/10 min, 0.5 g/10 min 내지 1 g/10 min, 또는 0.5 g/10 min 내지 1 g/10 min 미만의 용융 지수(MI)를 갖는다. 일부 구현예에서, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 에틸렌/옥텐 블록 코폴리머이고, 상기 에틸렌 함량은 전체 폴리머의 80 mol.% 초과이고, 옥텐 함량은 전체 폴리머의 10 내지 15, 또는 15 내지 20 mol.%이다.

[0071] 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 wt.%의 내부충을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 55 wt.%의 내부충, 60 wt.%의 내부충, 65 wt.%의 내부충, 70 wt.%의 내부충, 75 wt.%의 내부충, 적어도 85 wt.%의 내부충, 적어도 95 wt.%의 내부충, 적어도 99 wt.%의 내부충, 또는 적어도 100 wt.%의 내부충을 포함할 수 있다.

[0072] 일부 구현예에서, 내부충 또한, 제3 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머, 및 취입 필름, 캐스트 필름에서의 용융 가공, 압출 코팅 공정에 적합하거나 또는 탄성 성능을 향상시키거나 변경시키는데 적합한 1개 이상의 추가의 폴리머를 포함할 수 있고, 상기 추가의 폴리머는, 예를 들면, 가공성을 향상시키는데 적합한 저밀도 폴리에틸렌을 포함할 수 있고, 다른 것들 중에서, 본원에서 기재된 바와 같은 1개 이상의 추가의 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머, 에틸렌 또는 프로필렌 랜덤 코폴리머, 예컨대, AFFINITYTM 및 VERSIFYTM 수지(The Dow Chemical Company, EXACTTM로부터 상업적으로 이용가능) 또는 VISTAMAXXTM 수지(Exxon Mobil Corporation로부터 상업적으로 이용가능), 또는 적합한 스티렌성 블록 코폴리머, 예컨대 상표명 KRATONTM 하에서 시판되고 Kraton Polymers, Inc.로부터 상업적으로 이용한 것들을 포함할 수 있다. 1개 이상의 추가의 폴리머는 30 wt.% 미만, 25 wt.% 미만, 20 wt.% 미만, 15 wt.% 미만, 10 wt.% 미만, 또는 5 wt.% 미만의 내부충을 포함할 수 있다.

[0073] 코어층 및 적어도 하나의 외층과 마찬가지로, 내충은 임의로 상기 개략된 하나 이상의 슬립제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 필름은 추가로 내충에 슬립제를 포함한다. 다른 구현예에서, 필름은 추가로 적어도 하나의 외층 및 내충, 및 임의로 코어층에 슬립제를 포함한다. 추가의 구현예에서, 필름은 추가로 적어도 하나의 외층, 코어층, 및 내충에 슬립제를 포함한다. 내충에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0 내지 1 wt.%의 범위일 수 있다. 모든 개개의 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 개시되어 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 적어도 하나의 외층에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0 내지 0.5 wt.%이다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 외층에 존재하는 하나 이상의 슬립제의 총량은 0.05 내지 0.3 wt.%이다.

[0074] 필름 및 라미네이트

[0075] 필름은 하나 이상의 층에 부가될 수 있는 비폴리머성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예시적인 첨가제는, 프로세스 오일, 유동 향상제, 난연제, 항산화제, 가소제, 안료, 가황제 또는 큐러티브제(curative agent), 가황 또는 큐러티브 가속제, 경화 지연제(cure retarder), 가공 조제, UV 안정제, 대전방지제, 안료, 난연제, 점착 수지

등을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 충전제 및/또는 강화 물질을 포함할 수 있다. 물성을 향상시키는데 이용될 수 있는 다른 첨가제는 착색제를 포함한다. 윤활제, 핵제, 강화제, 및 충전제(과립, 섬유, 또는 분말형 포함)가 또한 이용될 수 있다. 상기 제공되는 예시적인 목록은 비제한적으로 본 발명과 함께 이용될 수 있는 다양한 종류 및 유형의 첨가제이다.

[0076] 본원의 구현예에서, 필름은 캐스트 필름 또는 취입 필름일 수 있다. 필름의 전체 두께는 특별히 제한되지 않으나, 일부 구현예에서, 20 mils 미만, 16 mils 미만, 10 mils 미만, 또는 5 mils 미만일 수 있다. 임의의 개개의 층의 두께는 다양하게 변화될 수 있고, 공정, 용도 및 경제적 고려사항에 의해 결정될 수 있다.

[0077] 본 명세서에서 기재된 필름이 가공성 및 라미네이션 이전의 롤에서의 필름 블로킹의 심각도를 최소화할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 블로킹은 롤 상에서의 필름층이 융합되거나 서로 접촉되어 롤이 후속 공정 단계에서 풀어지기 어렵게 하는 결함과 관련된다. 이론에 구속됨 없이, 본원에 기재된 필름은 온도, 압력, 다양한 압력 지점, 감김 장력(in-wound tension), 및 표면적 접촉을 감소시킴으로써 블로킹의 경향을 최소화하는 것으로 여겨진다. 그러나, 블로킹을 최소화하는 요건은 경쟁적 요건, 예컨대 필름 취급성, 및 다른 후속 전환 단계에 대해 균형화하는 것으로 이해된다. 필름 블로킹을 정량화하는데 적합한 다양한 방법은 STM D3354-11, ISO 11502 등을 포함한다.

[0078] 본 명세서에서 기재된 필름은 연신-개질되지 않은 동일한 필름과 비교하여 영구 변형(permanent set)에서의 감소를 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 일부 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않은 동일한 필름과 비교하여 영구 변형에 있어서 2.5% 감소를 나타낼 수 있다. 다른 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않은 동일한 필름과 비교하여 영구 변형에 있어서 5% 감소를 나타낼 수 있다. 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않은 동일한 필름과 비교하여 영구 변형에 있어서 7.5% 감소를 나타낼 수 있다. 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않은 동일한 필름과 비교하여 영구 변형에 있어서 10% 감소를 나타낼 수 있다.

[0079] 본 명세서에서 기재된 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 일부 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 25% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 다른 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 30% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 추가 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 35% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 45% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제1 사이클 수축력보다 적어도 50% 더 큰 제1 사이클 수축력을 나타낼 수 있다.

[0080] 본 명세서에서 기재된 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 일부 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 적어도 20% 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 다른 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 적어도 25% 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 추가 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 적어도 35% 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 적어도 45% 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있다. 더욱 추가의 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 제2 사이클 수축력보다 적어도 50% 더 큰 제2 사이클 수축력을 나타낼 수 있다.

[0081] 본 명세서에서 기재된 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 헤이즈 값 미만인 헤이즈 값을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이론에 의한 구속됨 없이, 연신-개질된 필름이 소성 변형을 겪지 않기 때문에, (차별적인 회복 행동으로 인해) 표면 조도의 감소를 초래하고, 따라서 헤이즈 값이 감소되는 것으로 믿는다. 일부 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 헤이즈 값보다 적어도 2% 적은 헤이즈 값을 나타낼 수 있다. 다른 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 헤이즈 값보다 적어도 3% 적은 헤이즈 값을 나타낼 수 있다. 추가 구현예에서, 필름은 연신-개질되지 않았던 동일한 필름의 헤이즈 값보다 적어도 5% 적은 헤이즈 값을 나타낼 수 있다. 헤이즈는 광원 CIE Illuminant C를 갖는 HazeGard PLUS Hazemeter(뉴욕주의 멜빌시에 소재한 BYK Gardner로부터 이용가능)을 사용하여 ASTM D1003에 따라 측정된다.

[0082] 본 명세서에서 기재된 필름은 라미네이트에서 사용될 수 있다. 라미네이트는 필름의 측면에 적층된 기재를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 기재는 부직포일 수 있다. 다른 구현예에서, 기재는 탄성 부직포일 수 있다. 추가 구현예에서, 기재는 확장성, 비-탄성 부직포일 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "라미네이트"는 결합 단계를 통해, 예컨대 접착 결합, 열적 결합, 포인트 결합, 압력 결합, 압출 코팅 또는 초음파 결합을 통해

부착된 2개 이상의 시트 물질층의 복합 구조와 관련된다. 예로써, 다층 라미네이트는 일부 부직포층을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "부직포 웹" 또는 "부직포 섬유", 또는 "부직포"는 임의의 일반 반복 방식이 아닌 개재된 개개의 섬유 또는 실의 구조를 갖는 웹과 관련된다. 부직포 웹은 다양한 공정, 예컨대, 예를 들면 에어 레이 공정(air laying process), 펄트블로잉 공정, 스펀본딩 공정 및 결합형 카딩 웹 공정을 비롯한 카딩 공정에 의해 형성될 수 있다. "펄트블로운"은 극세사 직경일 수 있는 이의 직경을 감소시키기 위해, 용융된 열가소성 물질을 용융된 실 또는 필라멘트로서, 용융된 열가소성 물질의 필라멘트를 감쇠시키는 고속 가스(예를 들면, 공기) 스트림으로 다수의 미세, 보통 원형의 다이 모세관을 통해 압출하는 공정과 관련된다. 따라서, 펄트블로운 섬유는 고속 가스 스트림에 의해 실시되고, 무작위적으로 분산된 펄트블로운 섬유의 웹을 형성하기 위해 수집 표면 상에 침착된다. "스펀본드"는 섬유를 연신하여 기재 상에 섬유를 수집함으로써 이후 급속하게 감소되는 압출된 필라멘트의 직경을 갖는 방적 돌기의 다수의 미세, 보통 원형의 다이 모세관으로부터 필라멘트와 같은 용융된 열가소성 물질을 압출하는 공정과 관련된다.

[0083] 부직포 웹은 단일 웹, 예컨대 스펀본드 웹, 카딩된 웹, 에어레이드 웹, 스펀레이스 웹, 또는 펄트블로운 웹을 포함할 수 있다. 그러나, 부직포 섬유를 제조하는데 사용되는 상이한 공정 및 물질과 관련된 상대적인 강도 및 취약성으로 인해, 하나 초과층의 층의 복합 구조는 대개 더 나은 물성 균형화를 달성하기 위해 사용된다. 이러한 구조는 대개 다양한 층을 표시하는 문자 예컨대 스펀본드 층 및 펄트블로운 층으로 이루어진 2개의 층 구조에 대한 SM, 3층 구조에 대한 SMS, 또는 보다 일반적으로 SX_nS 구조로 식별되고, 여기서 "X"는 독립적으로 스펀본드층, 카딩된 층, 에어레이드 층, 스펀레이스 층, 또는 펄트블로운 층일 수 있고, "n"은 실시 목적을 위해 일반적으로 5 미만일 수 있으나 임의의 수일 수 있다. 이러한 복합 구조의 구조적 무결성을 유지하기 위해, 층은 함께 결합되어야 한다. 일반적인 결합 방법은 포인트 결합, 접착 결합, 본 기술분야의 당업자에게 알려진 다른 방법을 포함한다. 이러한 모든 구조는 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0084] 부직포는 또한 라미네이트 예컨대 스펀본드층 및 일부 펄트블로운 층, 예컨대 스펀본드/펄트블로운/스펀본드(SMS) 라미네이트 및 Brock 등의 미국특허 제4,041,203호, Collier 등의 미국특허 제5,169,706호, Potts 등의 미국특허 제5,145,727호, Perkins 등의 미국특허 제5,178,931호, 및 Timmons 등의 미국특허 제5,188,885호에 기재된 것일 수 있고, 이들 각각은 그들의 전문이 참조로 포함된다. 부직포는 탄성 물질 또는 신장성 부직포, 예컨대 유체결합 스펀-펄트 부직포인 스펀레이스 물질로 구성된 탄성 부직포일 수 있다. 부직포는 비탄성적일 수 있으나, 신장되거나 연장될 수 있다. 이러한 비탄성 부직포는 탄성 필름에 대해 이들을 결합함으로써 탄성 라미네이트에서 사용될 수 있으며, 한편 탄성 필름은 연신 조건 중에 있어 이로써 부직포가 탄성 필름에 결합하는 지점들 사이에서 탄성 필름이 부직포 개더(gather) 또는 퍼커(pucker)로 수축되는 경우 부직포에 주름이 생성되게 된다. 이러한 라미네이션의 라이브 연신 공정(live stretch process)은 미국특허 제4,720,415호에 기재되어 있다. 부직포를 주름지게 하는 다른 수단은 상업적으로 이용가능하고, Micrex에 의해 공급되는 것이다. 신장성이나 비탄성적인 부직포는 또한 증분식 연신(incremental stretching)으로 기술된 공정을 통해 탄성 라미네이트에서 사용될 수 있다. 이러한 공정에서, 탄성 필름 및 신장성이나 비탄성적인 부직포는 비연신된 상태로 결합된다. 라미네이트는 이후 미국특허 제5,167,897호, 제4,107,364호, 제4,209,463호, 및 제4,525,407호에 개시된 바와 같이 연신되거나 장력에 가해진다. 장력은 웹에 대해 해제되는 경우, 부직포는 이것이 연신되었으나 이의 최초의 형태로 복구되지 않아 이로써 사전 연신된 부분에서 부직포로부터 상당한 제한 없이 탄성 라미네이트가 현재 연신되거나 회복될 수 있는 부분에서 영구적으로 변형된다.

[0085] 라미네이트는 하기를 포함하는 다층 필름을 제공하는 단계: 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I₂), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층; 및 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I₂), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 가지며; 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 큰, 상기 외층; 상기 필름의 제1 연신을 적어도 1.9의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 수행하여 연신-개질된 다층 필름을 형성하는 단계; 및 상기 연신-개질된 다층 필름을 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완시키는 단계에 의해 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 필름의 제1 연신은 적어도 하나의 방향으로 적어도 3.6의 연신비로 수행되어 연신-개질된 다층 필름을 형성한다. 다른 구현예에서, 상기 필름의 제1 연신은 수행된 적어도 4.5의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 겪어서 연신-개질된 다층 필름을 형성한다. 추가 구현예에서, 상기 필름의 제1 연신은 적어도 하나의 방향으로 적어도 5.7의 연신비로 수행되어 연신-개질된 다층 필름을 형성한다. 추가 구현예에서, 상기 필름의

제1 연신은 적어도 6.5의 연신비로 적어도 하나의 방향으로 수행되어 연신-개질된 다층 필름을 형성한다.

[0086] 연신은 본 기술분야에 공지된 방법, 예컨대 링 롤링, 텐터 프레이밍(tenter framing), 증분식 연신, 또는 본 기술분야에 공지된 다른 적합한 방법에 의해 달성될 수 있다. 연신 방법의 예는 또한 미국특허 또는 공개번호 제 4,368,565호, 제5,143,679호, 제5,156,793호, 제5,167,897호, 제8,337,190호, 제2003/0088228호, 또는 제 2004/0222553호에서 찾을 수 있고, 이 모두는 본원에 참조로 포함되어 있다. 단지 예시의 목적을 위해, 일부 구현예에서, 연신은 적어도 한 쌍의 인터메싱된 파면 롤(intermeshed grooved roll) 또는 인터메싱된 디스크(intermeshed disc)를 사용하여 달성된다. 예를 들면, 미국특허 제4,153,751호, 미국특허 제4,368,565호, 국제출원 제WO 2004/020174호, 및 미국공개 제2006/0003656호를 참조하고, 이 모두는 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0087] 일부 구현예에서, 본 공정은 추가로 적어도 하나의 기재에 연신-개질된 다층 필름을 라미네이트시켜 라미네이트를 형성하는 것을 포함한다. 앞서 주지한 바와 같이, 기재는 부직포, 탄성 부직포, 또는 신장성이나 비탄성적인 부직포일 수 있다. 일부 구현예에서, 라미네이트는 연신과 일련되는 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 필름은 2개의 별개의 기재와 부직포 라미네이트 사이에 끼일 수 있다.

[0088] 라미네이트는 마감처리된 원하는 제품을 제공하기 위해 후속 가공 단계가 진행될 수 있다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 라미네이트는 이의 제2 연신 이전 길이의 3.6 이하의 연신비로 적어도 하나의 방향으로의 제2 연신이 시행될 수 있다. 이러한 방법은 대개 신장성이나 비탄성적인 부직포 필름 라미네이트에 적용되어 이를 보다 탄성적이게 만든다. 이러한 유사한 연신 방법의 예는 상기 기재되어 있다. 이러한 단계는 선택적이고, 다른 구현예에서, 라미네이트는 제2 연신이 진행되지 않는 것임을 이해하여야 한다. 추가의 구현예는 수반된 도면에 기재되고 예시되어 있다.

[0089] 도 1을 참조하면, 연신-개질된 다층 필름을 제조하기 위해 사용될 수 있는 일련의 취입 필름 공정(100)이 도시되어 있다. 제1 단계(105)에서, 다층 취입 필름이 공압출된다. 다층 필름은 하기를 포함할 수 있다: 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 갖는, 상기 코어 층; 및 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 가지며, 그리고 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 큰, 상기 외층. 제2 단계(110)에서, 그 다음 다층 취입 필름은 적어도 하나의 방향으로 적어도 1.9의 연신비로 연신되어 연신-개질된 다층 필름을 형성한다. 연신-개질된 다층 필름은 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완될 수 있다. 제3 단계(115)에서, 연신-개질된 다층 필름은 적어도 1종의 기재에 적층되어 라미네이트를 형성한다.

[0090] 일부 구현예에서, 연신-개질된 다층 필름의 적어도 하나의 표면은 임의로 화염, 플라즈마, 또는 코로나에 의해 처리되어 특성, 예컨대 접착력 또는 인쇄 적정을 개선할 수 있다. 라미네이션 이전에, 접착제, 예를 들면, 핫멜트 접착제가 또한 연신-개질된 다층 필름 또는 기재에 임의로 적용될 수 있다. 물론, 다른 필름 또는 부직포 물질에 결합하는 열적 결합 또는 초음파 결합을 통해 연신 개질된 다층 필름을 라미네이트하는 것을 포함할 수 있는 다른 라미네이션 기술이 사용될 수 있다. 임의의 제4 단계(120)에서, 라미네이트는 3.6 이하의 연신비로 적어도 하나의 방향으로의 제2 연신이 진행될 수 있다. 일부 구현예에서, 라미네이트는 제2 연신이 진행되지 않는다. 라미네이트가 제2 연신이 진행되는 구현예에서, 라미네이트는 제2 연신의 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완될 수 있다. 라미네이트는 이후 롤에 권취될 수 있다. 본원에서 도 1에 나타나고 기재된 공정은 단순히 예시적인 것이고, 다양한 다른 변화와 수정이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음은 당업자에게 자명한 것임을 이해하여야 한다. 예를 들면, 각각의 단계는 연속적으로(즉, 나타난 바와 같이 일련하여), 반연속적, 또는 별개의 단위 작업으로 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 일부 실시예에서 이것이 추가의 공정에 준비될 때까지 일시적으로 권취될 수 있는 중간 물질이 제조될 수 있고, 이 시점에서, 중간 물질은 권취되지 않고 가공된다. 중간 물질은 하나 이상의 공정 단계 이후 제조될 수 있다.

[0091] 도 2를 참조하면, 연신-개질된 다층 필름을 제조하기 위해 사용될 수 있는 인-라인 캐스트 필름 공정(200)이 묘사된다. 제1 단계(205)에서, 다층 캐스트 필름은 공압출된다. 다층 필름은 하기를 포함할 수 있다: 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머를 포함하는 코어 층으로서, 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 5 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc

의 밀도를 갖는, 상기 코어 층; 및 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머 및 2.5 내지 30 wt.%의 블록킹방지제를 포함하는 적어도 1개의 외층으로서, 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머는 적어도 50 mol.%의 에틸렌을 포함하고, 0.5 g/10 min 내지 25 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 0.850 g/cc 내지 0.890 g/cc의 밀도를 가지며, 그리고 상기 제1 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도는 상기 제2 에틸렌- α -올레핀 블록 코폴리머의 밀도와 동일하거나 더 큰, 상기 외층. 제2 단계(210)에서, 그 다음 다층 캐스트 필름은 적어도 하나의 방향으로 적어도 1.9의 연신비로 연신되어 연신-개질된 다층 필름을 형성한다. 연신-개질된 다층 필름은 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완될 수 있다. 제3 단계(215)에서, 연신-개질된 다층 필름은 적어도 1종의 기재에 적층되어 라미네이트를 형성한다.

[0092] 일부 구현예에서, 연신-개질된 다층 필름의 적어도 하나의 표면은 임의로 화염, 플라즈마, 또는 코로나에 의해 처리되어 특성, 예컨대 접착력 또는 인쇄 적정을 개선할 수 있다. 라미네이션 이전에, 접착제, 예를 들면, 핫멜트 접착제가 또한 연신-개질된 다층 필름 또는 기재에 임의로 적용될 수 있다. 물론, 주지된 바와 같이, 다른 필름 또는 부직포 물질에 결합하는 열적 결합 또는 초음파 결합을 통해 연신 개질된 다층 필름을 라미네이팅하는 것을 포함할 수 있는 다른 라미네이션 기술이 사용될 수 있다. 임의의 제4 단계(220)에서, 라미네이트는 3.6 이하의 연신비로 적어도 하나의 방향으로의 제2 연신이 진행될 수 있다. 일부 구현예에서, 라미네이트는 제2 연신이 진행되지 않는다. 라미네이트가 제2 연신이 진행되는 구현예에서, 라미네이트는 제2 연신의 적어도 하나의 방향으로 실질적으로 이완될 수 있다. 라미네이트는 이후 롤에 권취될 수 있다. 본원에서 도 2에 도시되고 기재된 공정은 단순히 예시적인 것이고, 다양한 다른 변화와 수정이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어남 없이 이루어질 수 있음은 당업자에게 자명한 것임을 이해하여야 한다. 예를 들면, 각각의 단계는 연속식으로(즉, 나타난 바와 같이 일련하여), 반연속식, 또는 별개의 단위 작업으로 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 일부 실시예에서 이것이 추가의 공정에 준비될 때까지 일시적으로 권취될 수 있는 중간 물질이 제조될 수 있고, 이 시점에서, 중간 물질은 권취되지 않고 가공된다. 중간 물질은 하나 이상의 공정 단계 이후에 제조될 수 있다.

[0093] 시험 방법

[0094] 달리 언급되지 않는 한, 하기 시험 방법이 사용된다. 모든 시험 방법은 본 개시물의 출원일에 통용되는 것이다.

[0095] 밀도

[0096] 샘플은 ASTM D1928에 따라 제조된다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 측정된다.

[0097] 용융 지수

[0098] 용융 지수, 또는 I_2 는 190°C, 2.16 kg에서 ASTM D1238에 따라 결정된다.

[0099] 파단 변형 및 파단 응력

[0100] (ASTM D638에 따라 제조된) 인장 시료를 압축 성형된 필름으로부터 다이 절단했다. 시료 폭은 4.8 mm로서 취해진다. 표점 거리는 22.25 mm로서 취해진다. 파단 변형 및 응력을 주위 조건 하에서 100 N 로딩 셀(cell) 및 압축공기 그립이 구비된 INSTRON™ 5565 기기로 측정했다. 시료를, 시료가 파괴될 때까지 500%/min(또는 약 111.25 mm/min)의 일정한 속도로 연신했다. 5개의 시료를 각 제조된 필름에 대해 측정하여 파단 변형 및 파단 응력의 평균 및 표준 편차를 측정했다.

[0101] 시차주사열량계(DSC)

[0102] TA DSC Q1000의 기준선 보정을 소프트웨어에서 보정 마법사를 사용하여 수행했다. 먼저, 기준선을, 셀을 알루미늄 DSC 팬 중 임의의 샘플없이 -80°C에서 280°C로 가열하여 수득했다. 그 후, 사파이어 표준을 마법사에서 설명에 따라 사용했다. 그 다음 약 1 내지 2 mg의 신선한 인덱스 샘플을, 샘플을 180°C로 가열하고, 샘플을 10 °C/min의 냉각 속도로 120°C로 냉각하고 그 다음 샘플을 120°C에서 1 분 동안 등온으로 유지하고, 그 다음 샘플을 10 °C/min의 가열 속도로 120°C에서 180°C로 가열함으로써 분석했다. 인덱스 샘플의 융합열 및 용융의 개시를 결정하고 용융의 개시에 대해 156.6°C로부터 0.5°C 내이고 융합열에 대해 0.5 J/g 28.71 J/g 내이라는 것을 확인했다. 그 다음 탈이온수를, 냉각 DSC 팬 중 작은 방울의 신선한 샘플을 10 °C/min의 냉각 속도로 25°C에서 -30°C로 냉각하여 분석했다. 샘플을 30°C에서 2분 동안 등온으로 유지하고 10 °C/min의 가열 속도로 30°C로 가열했다. 용융의 개시를 결정하고 0°C로부터 0.5°C 내인 것을 확인했다. 그 다음 폴리머의 샘플을 177°F의 온도에서 박막으로 프레싱했다. 약 5 내지 8 mg의 샘플을 칭량하고 DSC 팬에 넣었다. 폐쇄된 대기를 확보하기 위해 뚜껑을 팬 위에 주름지게 했다. 샘플 팬을 DSC 셀에 넣었고 그 다음 약 100 °C/min의 고속으로 폴리머 용융 온도보다 약 30°C 높은 온도로 가열했다. 샘플을 이 온도에서 5분 동안 유지했다. 그 다음 샘플을 10 °C/min의 속도로 -40°C

로 냉각하여 냉각 곡선을 얻었고, 그 온도에서 5분 동안 등온을 유지했다. 결과적으로 샘플을, 용융이 완료될 때까지 10 °C/min의 속도로 가열하여 제2 가열 곡선을 얻었다. DSC 용융 피크는 제2 가열 곡선에 대해 -30°C 내지 용융의 말기 사이에 도식된 선형 기준선에 대해 열유속(W/g)의 최대로서 측정되었다. 융합열은 선형 기준선을 사용하여 -30°C 내지 용융의 말기의 용융 곡선하 면적으로서 측정된다. 폴리에틸렌 수지의 결정도 %는 하기 방정식을 사용하여 계산될 수 있다:

$$\text{결정도 \%} = \frac{\text{융합열 (J/g)}}{292 \text{ J/g}} \times 100\%$$

[0103]

에틸 아크릴레이트 함량 %

[0104]

에틸 아크릴레이트 함량 중량 %는 ASTM D3594에 따라 측정된다.

[0105]

영구 변형

[0106]

필름을 주위 조건 하에서 100 N 로딩 셀 및 압축공기 그룹이 구비된 INSTRON™ 5565 기기로 가로 방향 배향으로 측정했다. 4개의 1 인치 x 5 인치 시료를 취입 필름으로부터 절단하고 각 샘플을, 1 인치 표점 거리를 갖는 인장 시험기 턱에 넣었다. 시료 두께는 아래의 표 8에 명시된다. 시료를 초기에 연신하여 50 mm/min의 속도에서 0.05 N의 예비력 하중을 달성했다. 그 다음 시료를 250 mm/min의 일정한 속도에서 200%의 적용된 변형으로 연신하고, 그 다음 30 초 동안 200% 변형을 유지했다. 그 다음 시료를 동일한 속도(250 mm/min)에서 0% 변형으로 언로딩하고 그 다음 60초 동안 유지했다. 그 다음 시료를 동일한 속도(250 mm/min)에서 200%의 적용된 변형으로 재-연신하고, 30 초 동안 유지하고, 동일한 속도(250 mm/min)에서 0% 변형으로 다시 언로딩하고, 따라서 2개의 로딩 및 언로딩 사이클을 완료했다. 3개의 시료를 200%의 최대 적용된 변형에서 각 필름에 대해 시험했다. 영구 변형은, 응력이 0.1N인 제2 로딩 사이클에 대해 적용된 변형으로서 결정되었다.

[0107]

제1 및 제2 사이클 수축 및 확장력

[0108]

필름을 주위 조건 하에서 100N 로딩 셀 및 압축공기 그룹이 구비된 INSTRON™ 5565 기기로 가로 방향 배향으로 측정했다. 4개의 1 인치 x 5 인치 시료를 취입 필름으로부터 절단하고 각 샘플을 1 인치 표점 거리를 갖는 인장 시험기 턱에 넣었다. 시료 두께는 아래의 표 8에서 명시된다. 시료를 초기에 연신하여 50 mm/min의 속도에서 0.05 N의 예비력 하중을 달성했다. 그 다음 시료를 250 mm/min의 일정한 속도에서 200%의 적용된 변형으로 연신하고, 그 다음 30초 동안 200% 변형을 유지했다. 그 다음 시료를 동일한 속도(250 mm/min)에서 0% 변형으로 언로딩하고 그 다음 60초 동안 유지했다. 그 다음 시료를 동일한 속도(250 mm/min)에서 200%의 적용된 변형으로 재-연신하고, 30 초 동안 유지했고, 동일한 속도(250 mm/min)에서 0% 변형으로 다시 언로딩하고, 따라서 2개의 로딩 및 언로딩 사이클을 완료했다. 적어도 3회의 시행을 각 최대 적용된 변형에 대해 시험했다. 50%의 변형 수준에서의 확장력을 제1 및 제2 로딩 사이클에 대해 기록했다. 50%의 변형 수준에서의 수축력을 제1 및 제2 언로딩 사이클에 대해 기록했다. 3개의 시료를 200%의 최대 적용된 변형에서 각 필름에 대해 시험했다. 50% 변형 수준에서의 확장 응력 및 수축 응력을 제1 및 제2 로딩 및 언로딩 사이클에 대해 기록했다.

[0109]

헤이즈 값

[0110]

총 헤이즈는 ASTM D1003, 절차 A를 기반으로 하는 BYK Gardner 헤이즈-가드를 사용하는 필름 상에서 측정된다.

[0111]

실시예

[0112]

본원에 기재된 구현예는 하기 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시될 수 있다. 하기 물질이 하기 기재된 실시예에 사용된다.

[0113]

본 발명 및 비교실시예 필름의 제조

[0114]

[0115] 표 1 - 수치

수지	표지	밀도 (g/cm ³)	MI (I ₂) (g/10 min)	용융점 (°C)	에틸 아크릴레이트 함량 (wt.%)	설명
INFUSE™ 9007	A	0.866	0.5	119		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머
INFUSE™ 9507	B	0.866	5	119		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머
INFUSE™ 9807	C	0.866	15	118		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머
INFUSE™ 9530	D	0.877	5	119		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머
AMPLIFY™ EA 101	E	0.931	6	97.8	18.5	에틸렌 에틸 아크릴레이트
AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	95	19.5	에틸렌 에틸 아크릴레이트
LDPE	G	0.918	8	107		저밀도 폴리에틸렌
INFUSE™ 9817	H	0.877	15	118		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머
INFUSE™ 9107	I	0.866	1	119		에틸렌-옥텐 블록 코폴리머

INFUSE™, AMPLIFY™ 및 수지는 The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA)로부터
상업적으로 이용가능하다.

[0116]

[0117] 표 2 - 첨가제

	표지	구성요소	구성요소	밀도 (g/cm ³)	MI (g/10 min)	부하 (wt %)
블록킹방지제	AB1	INFUSE™ 9507	B	0.866	5	45
		AMPLIFY™ EA 101	E	0.931	6	5
		탈크 (표면 처리)	탈크	2.705	---	50
	AB2	INFUSE™ 9807	C	0.866	15	45
		AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	5
		탈크 (표면 처리)	탈크	2.705	---	50
	AB3	INFUSE™ 9817	H	0.877	15	45
		AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	5
		Nephe 라인 Syenite		2.61	---	50
슬립핑제	S1	에루카마이드	에루카마이드		---	5
		INFUSE™ 9530	D	0.877	5	95
	S2	에루카마이드 LDPE	에루카마이드 G	0.918	8	5 92

[0118]

[0119] 3층의 취입 필름을, 5층의 Labtech 취입 필름 라인(Labtech Engineering Company LTD, 태국 소재)을 사용하여 만들었다. 층 I은 제1 외층에 해당하고, 층들 II, III, 및 IV는 코어 층에 해당하고, 그리고 층 V는 제2 외층에 해당한다. 취입 필름을 표 3A, 4A, 및 5A에서 아래의 상세에 따라 생산했다. 생산된 3개의 층 취입 필름 중 각 층의 조성은 아래의 표 6, 필름 1 내지 8에서 개괄된다.

[0120] 3개의 층 캐스트 필름을, Cloeren 5개의 층 Feedblock 및 다이를 사용하여 만들었다. 층 I은 제1 외층에 해당하고, 층들 II, III, 및 IV는 코어 층에 해당하고, 그리고 층 V는 제2 외층에 해당한다. 캐스트 필름을 아래의 표 3B, 4B, 및 5B에서 상세에 따라 생산했다. 생산된 3개의 층 캐스트 필름 중 각 층의 조성은 아래의 표 6, 필름 9 및 10에서 개괄된다.

[0121] 표 3A - 쿼입 필름 라인 장비

5-층 라인 상세
2 x 25 mm 압출기 (외층)
3 x 20 mm 압출기 (코어 층)
75 mm 필름 다이 직경
30/10/20/10/30 층 비
550 mm 폭 탭
슬리터, 이중 투렛 와인더
전형적인 속도: 35-40 lbs/hr

[0122]

[0123] 표 3B - 캐스트 필름 라인 장비

5-층 라인 상세
2 x 50 mm 압출기 (외층)
3 x 57 mm 압출기 (코어 층)
914 mm 필름 오토 게이지 다이
Scantec X-선 게이지 스캐너
에어 나이프 및 진공 박스

[0124]

[0125]

표 4A - 취입 필름 압출기 조건

압출기 번호	압출기 상세	배럴 온도		압출기 속도 (rpm)
		번호	온도 (°F)	
1	다이 온도: 420°F 용융 온도: 408°F 압력: 1946 psi 속도: 15 rpm 전류: 64%	1	270	13.4
		2	300	
		3	375	
		4	375	
2	다이 온도: 420°F 용융 온도: 427°F 압력: 5223 psi 속도: 46 rpm 전류: 79%	1	270	49.0
		2	300	
		3	375	
3	다이 온도: 420°F 용융 온도: 419°F 압력: 5432 psi 속도: 45 rpm 전류: 85%	1	270	134.6
		2	300	
		3	375	
4	다이 온도: 420°F 용융 온도: 417°F 압력: 5230 psi 속도: 135 rpm 전류: 80%	1	270	45.7
		2	300	
		3	375	
5	다이 온도: 420°F 용융 온도: 411°F 압력: 1327 psi 속도: 14 rpm 전류: 63%	1	270	14.8
		2	300	
		3	375	
		4	375	

[0126]

[0127] 표 4B - 캐스트 필름 압출기 조건

압출기 번호	압출기 상세	배럴 온도		압출기 속도 (rpm)
1	다이 온도: 400°F 용융 온도: 416.3°F 압력: 1946 psi 속도: 15 rpm 전류: 64%	번호	온도 (°F)	35.3
		1	299.7	
		2	398.8	
		3	399.4	
		4	400.5	
2	다이 온도: 400°F 용융 온도: 340.7°F 압력: 5223 psi 속도: 46 rpm 전류: 79%	1	299.3	19.3
		2	399.9	
		3	399.4	
		4	399.6	
		5	400.5	
3	다이 온도: 400°F 용융 온도: 406.2°F 압력: 5432 psi 속도: 45 rpm 전류: 85%	1	299.1	26.2
		2	398.8	
		3	398.8	
		4	399.7	
		5	400.8	
4	다이 온도: 400°F 용융 온도: 400.3°F 압력: 5230 psi 속도: 135 rpm 전류: 80%	1	299.7	23.9
		2	398.8	
		3	398.8	
		4	399.7	
		5	400.3	
5	다이 온도: 400°F 용융 온도: 671.5°F 압력: 1327 psi 속도: 14 rpm 전류: 63%	1	299.5	36.2
		2	399.2	
		3	399.7	
		4	400.6	

[0128]

[0129] 표 5A - 취입 필름 조건

	온도 (°F)
맨드렐	440
층 5	433
층 4	433
층 3	433
층 2	440
층 1	440
파이프 5	440
파이프 4	440
파이프 3	440
파이프 2	440
파이프 1	440
송풍기 속도 (rpm)	1723
라인 속도 (ft/min)	18.0
필름 평평한 폭	12"
단일 플라이 막 두께 (mil)	2

[0130]

[0131] 표 5B - 캐스트 필름 조건

	온도 (°F)
다이 정면 구역 1	400.5
다이 정면 구역 2	401
다이 정면 구역 3	400.8
다이 정면 구역 4	400.3
다이 정면 구역 5	400.3
다이 후면 구역 1	400.5
다이 후면 구역 2	400.5
다이 후면 구역 3	400.6
다이 후면 구역 4	400.1
다이 후면 구역 5	400.5
캐스트 롤	69.3
칠 롤	68.5
에어 나이프 속도	40
라인 속도 (ft/min)	135
단일 플라이 막 두께 (mil)	2.5

[0132]

[0133] 표 6 - 다층 필름

다층 취입된 필름 1			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	10%	--	10%
AB2	--	--	--
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

다층 취입된 필름 2			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	30%	--	30%
AB2	--	--	--
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

다층 취입된 필름 3			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	10%	--	10%
AB2	--	--	--
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

다층 취입된 필름 4			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	30%	--	30%
AB2	--	--	--
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

[0134]

다층 취입된 필름 5			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	--	--	--
AB2	10%	--	10%
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

다층 취입된 필름 6			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	--	--	--
AB2	30%	--	30%
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

다층 취입된 필름 7			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	--	--	--
AB2	10%	--	10%
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

다층 취입된 필름 8			
구성요소	스킨 층 (10 wt.%)	코어 층 (80 wt.%)	스킨 층 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	--	--	--
AB2	30%	--	30%
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

[0135]

다층 캐스트 필름 9			
구성요소	스킨 층 (20 wt.%)	코어 층 (60 wt.%)	스킨 층 (20 wt.%)
I	51%	96%	51%
AB3	45%	--	45%
S1	4%	4%	4%

다층 캐스트 필름 10			
구성요소	스킨 층 (20 wt.%)	코어 층 (60 wt.%)	스킨 층 (20 wt.%)
B	51%	96%	51%
AB3	45%	--	45%
S1	4%	4%	4%

[0136]

[0137] 취입 필름은 슬릿 아닌 2개의 플라이 웹으로 붕괴되었다. 2-플라이 필름은 가로-방향 연신기(Biax-Fiberfilm Corporation(미국 위스콘신주의 니나시에 소재)로부터 이용가능)에서 제1 연신이 시행되었다. Biax 가로-방향 연신기는 미국 특허 번호 4,368,565에서 기재되어 있고 가로-방향 연신비는 상기에서 기재된 바와 같이 계산된다. '892 특허의 도 3에서 실증된 바와 같은 디스크(중심-대-중심) 사이의 폭(w) 또는 거리는 0.135 in로 설정되었다. 홈 깊이(d) 또는 맞물리는 디스크의 결합의 깊이는 1.9, 3.6, 및 5.7 각각의 연신비(1/w)를 달성하기 위해 0.106 in, 0.233 in, 및 0.377 in로 설정되었다.

[0138] 캐스트 필름은 Biax-Fiberfilm Corporation(미국 위스콘신주의 니나시에 소재)로부터 이용가능한 가로방향 연신 기계에서 제1 연신이 시행되었다. 이축 가로방향 연신 기계는 미국특허 제4,368,565호 기재되어 있고, 가로방향 연신비는 상기 기재된 바와 같이 계산된다. '892 특허의 도 3에 예시된 바와 같은 또는 디스크들(중심-대-중심) 사이의 폭(w) 또는 거리는 0.135 in로 설정하였다. 홈 깊이(d) 또는 맞물려진 디스크의 결합의 깊이는 4.96의 연신비(1/w)를 달성하기 위해 0.323으로 설정하였다.

[0139] 인장 시험 결과

[0140] 본 발명의 필름은 연신-개질된다(즉, 필름은 제1 연신을 받는다). 비교예 필름은 본 발명의 필름과 동일하나, 연신 개질되지 않는다(즉, 제1 연신을 받지 않는다). 비교 및 본 발명의 필름에 대한 필름 번호는 표 6에서 개시된 다층 필름 제형에 해당하다. 제1 연신 연신비는 아래의 표 7에서 개괄되고, 한편 비교 필름은 제1 연신을 겪지 않는다. 표 7A 및 7B의 데이터는, 파단 변형 및 파단 응력이 비교 필름과 비교할 때 본 발명의 연신-개질된 필름에 부정적으로 영향을 받지 않는다는 것을 설명한다. 또한 다양한 연신비(1.9, 3.6, 및 5.7)의 응력-변형 데이터는 표 7A에 나타내고 4.96의 연신비의 응력-변형 데이터는 표 7B에 나타낸다.

[0141] 표 7A - 취입 필름 응력-변형 데이터

필름	제 1 연신 연신비 (l/w)	두께	50% Mod	100% Mod	200% Mod	400% Mod	과단 변형률	과단 응력
			(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)
비교예 1	0	0.105	1.5199	1.75	2.09	2.83	1372.17	18.76
비교예 2	0	0.102	1.4744	1.7	2.07	2.82	1320	16.39
비교예 6	0	0.095	1.5645	1.81	2.21	3.06	1249.17	17.69
비교예 7	0	0.101	1.2626	1.49	1.84	2.6	1198.83	14.65
비교예 8	0	0.102	1.3731	1.61	1.99	2.74	1153	13.48
본 발명 1	1.9	0.101	1.5062	1.76	2.12	2.89	1172.5	14.68
본 발명 2	1.9	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 6	1.9	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 7	1.9	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 8	1.9	0.099	1.4385	1.7	2.12	2.95	1093.5	13.71
본 발명 1A	3.6	0.094	1.5128	1.77	2.22	3.2	1135.83	16.33
본 발명 2A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 6A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 7A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 8A	3.6	0.090	1.6081	1.9	2.4	3.47	1064.17	15.32
본 발명 1B	5.7	0.088	1.4138	1.73	2.26	3.6	941.17	16.24
본 발명 2B	5.7	0.083	1.5383	1.87	2.4	3.77	946.33	16.69
본 발명 6B	5.7	0.089	1.4662	1.78	2.3	3.73	936	16.53
본 발명 7B	5.7	0.081	1.6126	1.95	2.51	3.83	968.83	18.25
본 발명 8B	5.7	0.087	1.5147	1.83	2.31	3.5	984.33	15.73

[0142]

[0143] 표 7B - 캐스트 필름 응력-변형 데이터

필름	제 1 연신 연신비 (l/w)	두께	과단 변형	과단 응력
		(mm)	(%)	(MPa)
비교예 9	0	0.070	960.35	8.18
비교예 10	0	0.066	1250	다이는 파단되지 않았음
본 발명 9A	4.96	0.062	816.35	11.27
본 발명 9B	4.96	0.056	915.58	8.71

[0144]

[0145] 이력 시험 결과

[0146] 이력 시험 결과는 하기 표 8A 및 8B에 나타나 있다. 영구 변형 (PS)에서의 변화%는 하기와 같이 결정된다:

$$PS의\ 변화\% = \frac{(본\ 발명의\ 필름의\ PS) - (비교예\ 필름의\ PS)}{(비교예\ 필름의\ PS)} \times 100\%$$

[0147]

[0148] 제1 사이클 수축력 (1st RF) 에서의 변화%는 하기와 같이 결정된다:

$$1^{st}\ RF의\ 변화\% = \frac{(본\ 발명의\ 필름의\ 1^{st}\ RF) - (비교예\ 필름의\ 1^{st}\ RF)}{(비교예\ 필름의\ 1^{st}\ RF)} \times 100\%$$

[0149]

[0150] 표 8A - 취입 필름 이력현상 데이터

필름	제 1 연신 연신비 (l/w)	두께 (mm)	PS (%)	50% 확장 응력 사이클 1 (MPa)	50% 수축 응력 사이클 1 (MPa)	50% 확장 응력 사이클 2 (MPa)	50% 수축 응력 사이클 2 (MPa)	% PS 의 변화	% RF 의 변화 (사이클 1)
비교예 1	0	0.105	28.72	1.439	0.05	0.647	0.02	n/a	n/a
비교예 2	0	0.102	30.915	1.521	0.031	0.642	0.002	n/a	n/a
비교예 6	0	0.095	27.428	1.523	0.092	0.709	0.055	n/a	n/a
비교예 7	0	0.101	20.064	1.245	0.19	0.687	0.161	n/a	n/a
비교예 8	0	0.102	27.865	1.396	0.1	0.648	0.07	n/a	n/a
본 발명 1	1.9	0.101	29.208	1.479	0.043	0.616	0.01	1.7%	-14%
본 발명 2	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 6	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 7	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 8	1.9	0.099	25.266	1.387	0.149	0.691	0.112	-9.3%	49%
본 발명 1A	3.6	0.094	27.302	1.42	0.091	0.638	0.054	-4.9%	82%
본 발명 2A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 6A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 7A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
본 발명 8A	3.6	0.090	22.725	1.379	0.186	0.734	0.151	-18.4%	86%
본 발명 1B	5.7	0.088	25.615	1.398	0.138	0.663	0.096	-10.8%	176%
본 발명 2B	5.7	0.083	22.532	1.447	0.166	0.753	0.131	-27.1%	435%
본 발명 6B	5.7	0.089	23.994	1.445	0.154	0.723	0.117	-12.5%	67%
본 발명 7B	5.7	0.081	20.082	1.27	0.211	0.705	0.18	0.1%	11%
본 발명 8B	5.7	0.087	24.656	1.413	0.174	0.708	0.14	-11.5%	74%

[0151]

[0152] 표 8B - 캐스트 필름 이력현상 데이터

필름	제 1 연신 연신비 (l/w)	두께 (mm)	PS (%)	50% 확장 응력 사이클 1 (MPa)	50% 수축 응력 사이클 1 (MPa)	50% 확장 응력 사이클 2 (MPa)	50% 수축 응력 사이클 2 (MPa)	% PS 의 변화	% RF 의 변화 (사이클 1)
비교예 9	0	0.070	6.94	1.445	0.650	1.115	0.626	n/a	n/a
비교예 10	0	0.066	8.27	1.481	0.634	1.112	0.6221	n/a	n/a
본 발명 9	4.96	0.062	5.59	1.498	0.659	1.174	0.634	-19.4	1.4
본 발명 10	4.96	0.056	2.71	1.318	0.600	1.047	0.577	-67.2	-5.3%

[0153]

[0154] 표 8A 및 8B의 데이터는, 영구 변형의 감소 %가 비교 필름과 비교 시 본 발명의 연신-개질된 필름에 대해 일어날 수 있다는 것을 설명한다.

[0155] 헤이즈 시험 결과

[0156] 헤이즈 결과는 아래의 표 9에 나타내며 필름이 제1 연신을 겪을 때 헤이즈의 감소를 보여준다.

[0157] 표 9 - 투입 필름 헤이즈 데이터

필름	제 1 연신 연신비 (l/w)	헤이즈 (%)
비교예 2	0	90.6
비교예 4	0	94.3
비교예 5	0	51.7
비교예 7	0	62.1
본 발명 2	1.9	83.3
본 발명 4	1.9	89.7
본 발명 5	1.9	43.3
본 발명 7	1.9	54.9
본 발명 2A	3.6	85.0
본 발명 4A	3.6	90.7
본 발명 5A	3.6	40.7
본 발명 7A	3.6	54.6
본 발명 2B	5.7	86.3
본 발명 4B	5.7	88.5
본 발명 5B	5.7	47.1
본 발명 7B	5.7	52.9

[0158]

[0159]

본원에 개시된 치수 및 값은 인용되는 정확한 수치값으로 엄격하게 제한되는 것으로 이해되지 않는다. 대신, 달리 명시하지 않는 한, 이러한 각각의 치수는 인용된 값 및 이 값에 근사한 기능적으로 동일한 범위 모두를 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들면, "40 mm"로 개시된 치수는 "약 40 mm"를 의미하는 것으로 의도된다.

[0160]

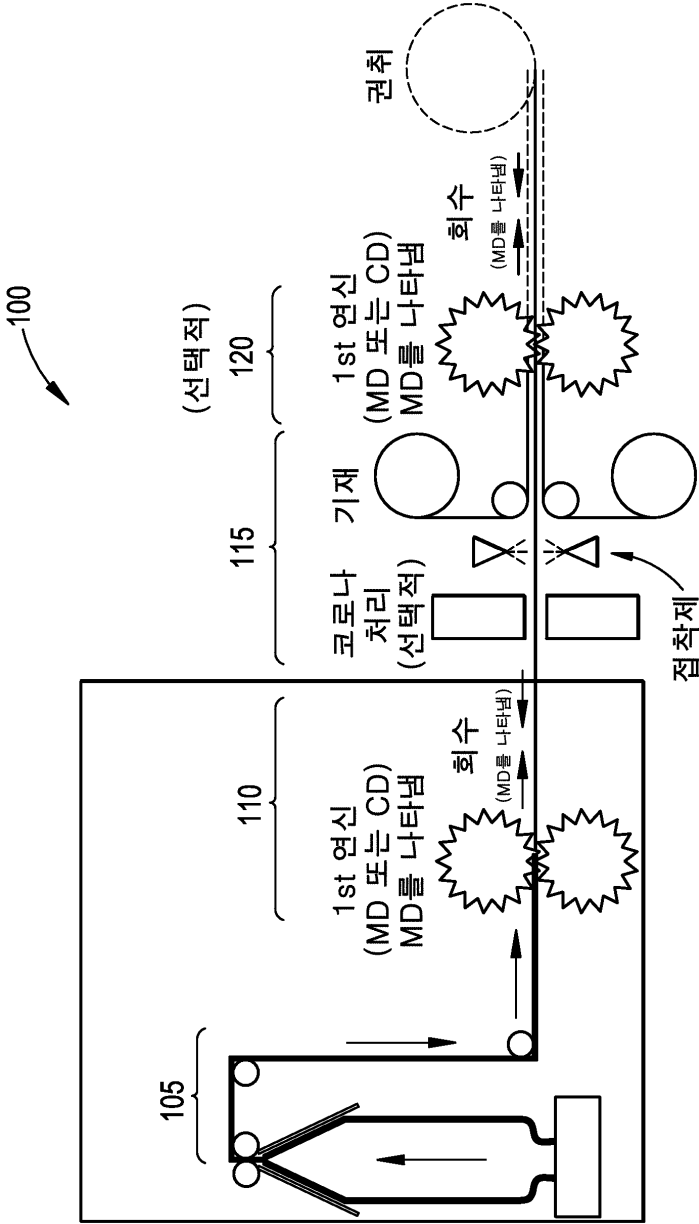
존재하는 경우, 본 출원이 우선권 또는 이의 이익을 주장하는 임의의 상호 참조하거나 또는 관련된 특허 또는 출원 및 임의의 특허 출원을 포함하여 본원에 인용된 모든 문헌은 명확하게 배제하거나 그렇지 않으면 이로 제한하지 않는 한 이의 전문이 참조로 본원에 포함되어 있다. 임의의 문헌의 인용은 이것이 본원에 개시되거나 주장되는 임의의 발명과 관련하여 선행기술인 것으로 인정하거나 또는 이것이 단독으로 또는 다른 참조문헌 또는 참조문헌들과 조합하여 임의의 이러한 본 발명을 교시하고, 제시하거나 또는 개시하는 것으로 인정하는 것은 아니다. 또한, 본 문헌에서 용어의 임의의 의미 또는 정의와 상충되는 범위에서, 본 문서에서의 용어에 할당된 의미 또는 정의가 우선할 것이다.

[0161]

본 발명의 특정 구현예가 예시되거나 기재되는 한편, 본 기술분야의 당업자에게 다양한 다른 변화와 수정이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음이 명확할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위 내에 있는 모든 이러한 변화와 수정은 첨부된 청구범위에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2

