(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
B32B 27/32
B32B 7/02

(45) 공고일자 2002년11월01일
(11) 등록번호 10-0331701
(24) 등록일자 2002년03월25일

(21) 출원번호 10-1995-0012544
(22) 출원일자 1995년05월19일

(65) 공개번호 특1995-0031503
(43) 공개일자 1995년12월18일

(30) 우선권주장 08/245992 1994년05월19일 미국(US)
08/426188 1995년04월27일 미국(US)

(73) 특허권자 커우드 인코포레이티드
미합중국 54903 위스콘신주 오시코시 배저 애비뉴 2200

(72) 발명자 알베르토벨라즈퀘즈
미합중국일리노이주60613시카고4200엔,마린드라이브#606

(74) 대리인 박종길
김재만
김수진

심사관 : 이정희

(54) 폴리올레핀가요성필름

요약

본 발명은 다층인 경우 세 층 이상을 포함하고 각 층이 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 90℃ 이상의 융점을 갖는 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체를 함유하며 적어도 제 2 외부층, 바람직하게는 제 1 외부층과 코아층도 80℃ 이하의 융점을 가지는 제 2 에틸렌 알파 올레핀 공중합체를 함유하는, 접시제품, 예를 들어 붉은 생고기의 포장에 유용한 폴리올레핀 취입 성형 또는 슬롯 성형의 단층 또는 다층의 가요성 필름에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 본 발명의 얇은 가요성 필름을 제조하기 위한 흡입 필름 공정의 개략도이다.

제 2 도는 제 1 도의 공정에 의해 제조된 원통형 필름의 단면도이다.

제 3 도는 본 발명의 시이트 필름의 단면도이다.

제 4 도는 본 발명의 다층 필름으로 포장된 접시에 담긴 제품을 나타낸 도면이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

11,16,20 : 중합체 원료 12,17,21 : 호퍼

13,18,22 : 압출기 15 : 다이

24 : 필름튜브 60 : 필름 시이트

70 : 포장제품

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

관련출원

본 출원은 1994년 5월 19일에 출원된 미합중국 특허출원 제 08/245,992호의 일부 계속 출원이다.

발명의 배경

본 발명은 폴리을레핀 가요성 필름에 관한 것이며, 특히 폴리염화비닐(PVC) 가요성 필름의 대체 물질로 사용할 수 있는 가요성 필름에 관한 것이다.

PVC는 공업, 상업 및 가정용 제품, 용기 및 필름을 제조하는데 오랫동안 광범위하게 사용되어 온 열가소성 중합체이다. 가소화된 PVC는 가요성 필름을 제조하는데 이용되어 왔으며 비식품 및 식품용 모두에서 큰 상업적인 성공을 거두었다. 특히 PVC 필름은 식품포장, 예를 들어 신선한 과일 및 채소, 치즈, 샌드위치 등의 포장과 특히 육류, 가공 육류 및 닭고기의 포장에 널리 사용되어 왔다. PVC 필름은 또한 냉동식품, 구운 식품 및 신선한 생선 등의 개별적인 포장을 위한 식품 포장뿐만 아니라 유리제품 및 식기와, 펠렛 포장과 같은 약품포장, 그리고 책표지를 위한 적층 필름에 이르기까지 비식품용으로도 이용된다. PVC 필름은 가요성, 밀착성, 선명도, 투명도, 광택, 경도, 가공성, 열밀봉 가능성, 탄성 및 낮은 가격으로 잘 알려져 있다. PVC 필름은 접시위의 식품을 포장하는데 사용되는데 식품위에 PVC 필름을 올려놓고 그대로 붙이거나 가열하여 접시 바닥에 밀봉한다. 붉은색 고기를 포장하는데 사용되는 PVC 필름은 붉은 생고기가 산소와 접촉할 때 발현되는 밝은 붉은색을 나타내는데 필요한 우수한 산소 투과성을 가진다. 또한 붉은 고기, 가금류의 고기 또는 갈은 고기의 포장에 손가락으로 눌렀을 때 생기는 변형을 회복하는 우수한 탄성을 가진 PVC필름의 성질을 필름 두께, 가소제의 양이나 형태 및 안개제거제 , 괴하 방지제, 윤활제 등의 첨가제의 양이나 형태를 조절하는 것에 의해 특정 용도에 맞게 쉽게 변형시킬 수 있다.

이러한 모든 장점을 지닌, 폴리올레핀을 기초로 하는 옅가소성, 가요성 필름을 PVC 필름에 대한 대체 물질로 제조하기란 어려운 일이다. PVC 필름과 동일하거나 더 우수한 성질을 갖는 단층의 폴리올레핀 필름은 발견되지 않았다. 몇개의 다른 폴리올레핀 가요성 필름으로 성공도를 조절할 수 있다. 다층의 폴리올레핀 필름으로 PVC 필름의 성질에 보다 근

접시킬 수 있다. 그러한 폴리올레핀 다층 필름은 일반적으로 유사한 용도에 사용되는 PVC 필름보다 비싸게 팔린다, 시장은 PVC 필름의 성질에 유사하여 여러 용도로 PVC 필름 대신 사용할 수 있는 염소가 없는 필름을 추구하여 왔다.

신도, 탄성, 열밀봉 가능성 및 천공에 대한 내성에 있어 우수한 조합을 갖는 폴리올레핀 열가소성 필름을 제조하기 위한 노력이 있었으나 대부분의, 열가소성 폴리올레핀 필름 포장재로 식품용에 적합한 것은 나쁜 성질의 조합, 특히, 나쁜 탄성을 나타냈다.

식품 접시 포장용 필름의 다른 중요한 성질은 연신후 길이 증가의 척도인 낮은 영구 변형성이다. 특히, 여기서 사용된 영구 변형성 시험은 ASTM D 621에 따른 것이며 필름을 50% 연신시키고 30초간 회복하도록 둔 후에 길이 증가를 측정하여 %로 나타내엇다. 낮은% 값은 연신후 필름의 큰 회복능을 나타내는 것이다. 접시 포장용에 있어서, 좋은 필름 회복능은 포장외관을 좋게하고 뒷손질이 필요없게 한다. 완전 탄성체는 0%의 영구 변형도를 가지고 가소화된 PVC는 3-5%의 영구 변형도를 갖는 반면 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 일반적으로 6-15% 정도의 높은 영구 변형도를 가진다. 따라서, 식품이 나쁜 변형 회복 물질로 포장됐을 때 신선도를 시험하기 위해 소비자가 찔러 보는 것에 의해 필름이 즉시 이전의 상태로 되돌아오지 않게 되어 불쾌감을 주게 된다.

상업화된 다층 폴리올레핀 가요성 필름으로는 미쯔비시의 유린 랩과 크록코의 알리프롯이 있다.

Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd의 안내책자 4 페이지에는 유카 랩이 가소제를 포함하지 않은 환경적으로 좋고 안전한 비-PVC 필름으로서 넓은 밀봉 범위에서 신도를 가지고 고속 포장기에 사용하기 적합한 밀착성과 윤활성의 균형을 이루고 있으며 우수한 광학적 성질을 가지고 있다고 기재되어 있다.

Crocco의 안내책자 13 페이지에는 알리프롯이 염소와 가소제를 함유하지 않은 재생가능한 폴리올레핀을 기초로 한 필름으로 식품을 직접 포장하는데 적합하다고 기재되어 있다. 알리프롯 필름은 자동 포장기에 적합하며 높은 천공 내성과 인쇄성을 가진다.

그러나 불행하게도 유카 랩과 알리프롯 필름 모두 PVC 필름과 비교했을 때 손가락으로 찔렀을 때 나쁜 탄성 회복을 나타냈다.

음식에 접촉하는데 사용되는 PVC 필름을 대체하기에 적합한 물리적 성질의 조합을 갖는 다층, 가요성 취입성형 필름을 제공하는 것이 필요하다.

그러한 필름은 투명하고 깨끗하며 광택을 가질 뿐 아니라 우수한 변형 회복도, 빠른 탄성 회복능, 신선한 고기에 붉은색을 부여하기에 충분한 산소 투과성, 열밀봉 가능성 및 우수한 기계적 성질을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적은 접시위의 음식을 포장하기에 적합한 다층 가요성 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 우수한 천공 내성과 탄성 회복능을 가진 3층 이상의 가요성 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 낮은 영구 변형성을 갖는 폴리올레핀-함유 다층 가요성 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 접시위의 물질을 밀봉 포장할 수 있는 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 자동 포장기상에 사용 가능한 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 자동화된 장치에서 사용하기 위해 용이하게 절단가능한 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 낮은 온도와 적은 에너지로 접시를 포함하는 식품을 가열 밀봉할 수 있는 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 우수한 변형 회복능을 가진 필름으로 포장된 열 밀봉된 식품-함유 접시 포장물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 우수한 신도, 손가락으로 찔렀을 때의 회복능, 광학적 성질 및 열 밀봉 가능성을 가지면서 90℃에서 가열 수축되지 않는 염소가 없는 폴리올레핀 가요성 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 취입 필름 또는 슬롯주조 공정에 의해 제조되는 상기 목적중의 하나 이상을 달성하는 필름을 제공하는 것이다.

이들 목적과 다른 목적 그리고 본 발명의 장점들은 본 발명의 여러 실시예에서 발견될 것이다. 본 발명의 모든 실시예에서 각 목적 그리고 모든 목적이나 장점들이 발견될 필요는 없으며 본 발명이 바람직하게 사용된다면 충분하다. 본 발명의 목적과 장점들은 명세서중의 하기 상세한 설명과 첨부된 특허청구범위에 의해 명백해질 것이다.

발명의 요약

본 발명은 제 1 외부층, 제 2 외부층 및 제 1 및 제 2 외부층 사이의 코아(core)층으로 구성된, 폴리올레핀 다층 가요성 필름에 관한 것이다. 바람직하게, 필름은 두 외부층 사이에 위치한 코아층을 포함해 세층 이상을 갖는 슬롯 성형 필름 또는 취입 성형 필름이며, 적어도 한 방향에서 90℃에서 10% 이하의 수축을 가져야 한다.

본 발명의 필름의 제 1 외부층은 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀 공중합체 하나 이상으로 구성되며 이 공중합체는 중합체의 75% 중량 이상이 에틸렌으로 되어 있다. 이 공중합체는 또한 0.915g/㎤ 이하 0.900g/㎤ 이상의 밀도와 90℃ 이상의 융점을 갖는다.

선택적으로, 그리고 바람직하게 제 1 외부층은 또한 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파올레핀의 두번째 공중합체로 구성되고 이 공중합체는 75 중량% 이상 (바람직하게는 80 중량% 이상)이 에틸렌으로 구성되고 0.900g/㎤ 이상의 밀도와 80℃ 이하의 융점을 가진다. 보다 바람직하게 제 1 외부층은 또한 프로필렌과 에틸렌으로 구성된 세번째 공중합체를 포함하며 이 공중합체는 80 중량% 이상이 프로필렌으로 되어 있다.

본 발명의 코아층은 모두 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파올레핀의 공중합체 하나 이상으로 구성되며, 이 공중합체는 75 중량% 이상의 에틸렌으로 구성된다. 이 코아층 공중합체는 0.900g/㎤ 이상 그리고 0.915g/㎤ 이하의 밀도와 90℃ 이상의 융점을 갖는다.

코아층은 또한 임의로 두번째 및 세번째 공중합체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 코아층은 필수적인 첫번째 공중합체와 안개제거제, 윤활제, 비이온계 계면활성제, 올레아미드 및 또는 불소계 탄성체와 같은 적절한 첨가제를 함유한다.

제 2 외부층은 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파올레핀의 첫번째 및 두번째 공중합체의 혼합물로 구성된다. 첫번째 공중합체는 75 중량% 이상의 에틸렌 함량과 0.915g/㎤ 이하의 밀도 그리고 90℃ 이상의 융점을 갖는다. 두번째 공중합체는 75(바람직하게는 80 중량%) 이상의 에틸렌 함량, 0.900g/㎤ 이하의 밀도 및 80℃ 이하의 융점을 갖는다.

본 발명은 또한 (a) 75 중량%이상의 에틸렌 함량, 90℃ 이상의 융점, 및 0.900g/㎤ 이상 0.915g/㎤ 이하의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 공중합체: (b) 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 80℃ 이하의 융점 및 0.900g/㎤ 이하 그리고 0.860g/㎤ 이상의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 공중합체; 및 (c) 프로필렌 함량이 80 중량% 이상인 프로필렌과에틸렌의 공중합체의 혼합물로 구성된 하나 이상의 층을 갖는 폴리올레핀 가요성 필름에 관한 것이다. 이 층은 하나 이상의 다른 층과 적층되어 다층 필름을 형성하거나 취입성형 필름 또는 슬롯 성형 필름 고정과 같은 공압출 또는 피복 적층 수단에 의해 다른 층과 함께 형성된다. 상기 필름은 단독으로 단층 필름으로 포장재로 쓰일 수도 있고 다른 층과 결합하여 다층 필름으로 사용될 수도 있다.

본 발명에 있어 기본적인 점은율 생성 필름이 접시위의 제품(특히 예를들어 생고기)위에 당겨서 그 자체를 가열 밀봉할 수 있고 예를 들어 제품을 포장한 필름을 손가락으로 찔렀을 때 생기는 손상으로부터의 우수하고 빠른 탄성 회복능을 부여할 수 있는 조성과 제조 공정이다. 바람직하게는 필름은 열 수축 조작없이 제품위에 당겨져 포장되었을 때 좋은 성질을 가질 것이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시예는 세층 이상을 갖는다.

본 발명의 바람직한 실시예의 필름은 실질적으로 염소를 함유하지 않고 비중합성 가소제를 함유하지 않으며 90℃에서 열 수축되지 않는다(기계 및 가로 방향 모두≤10%). 본 발명의 특히 바람직한 예에서는 90℃에서 가로방향으로 수축이 되지 않는다.(5% 이하 수축) 낮은 역방향 수축은 슬롯 성형 또는 취입성형 필름의 특성이다. 본 발명의 조성을 갖고 취입성형 필름(단일 버블) 또는 슬롯 성형 공정에 의해 제조된 필름은 손으로 찔렀을 때의 우수한 회복능과 광학적 성질, 신도, 강도, 밀봉 가능성, 가스 투과성, 밀착성, 기계적 성질, 표면 장력 및 마찰력과 같은 다른 바람직한 성질을 포함한 매우 바람직한 성질을 갖는다. 본 발명의 바람직한 예의 필름은 또한 가로 방향으로 쉽게 잘린다.

본 발명의 또한 위로 연장된 측벽에 의해 둘러싸인 바닥부분을 가진 접시, 바닥 부분의 윗면에 의해 지지되는 제품(특히 부패 가능한 식품) 및 각 제품, 측벽의 윗 가장자리와 접시 바닥부의 아랫면 일부위로 연장되어 당겨지고 접시 바닥부의 아랫면에 대해 평형이 되게 가열 밀봉되어 식품을 위한 밀봉 접시 포장을 형성하는 밀봉 식품 포장물에 관한 것이다. 본 발명에서, 하기 구조를 갖는 당겨진 필름으로서 폴리올레핀 조성물로 덮여진 접시 제품, 예를 들어 생고기(절단된 것 또는 갈은 고기)에 개선이 있었다. 바람직한 다층 필름은 하기와 같은 적어도 제 1 외부층, 제 2 외부층 및 이들 사이의 코아층으로 구성된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 모든 실시예에서는 10mil(254 미크론) 이하의 열가소성 증합체 가요성 필름을 사용한다. 본 발명은 산업용 랩으로 사용되거나 여러가지 식품 및 비식품을 포장하는데 사용되나 특히 식품에 밀착시키거나 당겨서 포장하는데 사용된다. 식품 포장용의 그러한 필름은 바람직하게는 2mil(50.8 미크론), 보다 바람직하게는 2mil(25.4 미크론) 이하의 두게를 가진다. 식품 예를 들어 붉은 생고기를 포함한 접시 제품을 포장하기 위한 필름으로 특히 바람직한 것은 12 내지 20 미크론 두께의 필름이다. 그러한 필름은 손으로 찔렀을 때 우수한 회복능과 천공에 대한 내성 및 기계적 성질을 가진다.

10 미크론 이하의 필름은 제조하기 어려우며 포장공정중에 구멍을 내지 않고 처리하기가 어렵다. 바람직하게, 본 발명의 필름은 10 미크론 이하, 예를 들어 8 내지 10 미크론 범위를 제조되어 음식점 또는 가정용으로 이용되기도 한다. 본 발명의 필름은 제품포장을 위한 12-14 미크론 두께로 그리고 가금류용으로 16 내지 25 미크론 두께로 제조되기도 한다.

본 발명의 다층 필름은 제 1 외부층, 코아층 및 제 2 외부층의 적어도 세개와 필수층으로 구성되며 코아층은 제 1 및 제 2 외부층사이에 위치한다. 각 층의 상대적인 두께 비율은 매우 다양하다. 제 1 외부층 또는 코아층 대 각 남은 층의 두께비는 2:1 내지 14:1 또는 그 이상이 적합하다. 예를 들어 제 1 외부층이 각 코아층 및 제 2 외부층보다 12-14배 두껍거나, 코아층이 각 제 1 및 제 2 외부층보다 12-14배 두껍다.

각 층의 두께는 매우 다양할 수 있다. 일반적으로 제 1 외부층의 두께가 다른 층의 두께보다 두껍다. 바람직한 예에서, 코아층의 두께는 15 내지 70%이다. 보다 바람직하게는 제 1 외부층 하나 이상과 코아층이 전체 필름 두께의 50 내지 70%를 구성하는 것이다. 코아층과 제 2 외부층의 두께는 전체 필름 두께의 15 내지 35%(보다 바람직하게는 15내지 25%)를 차지하는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 단일층으로 된 것뿐 아니라 그 이상의 층으로 된 폴리올레핀 가요성 필름에 관한 것이다. 본 발명의 예에서, 하나 이상의 층을 갖는 폴리올레핀 가요성 필름은 (a) 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 90℃ 이상의 융점, 및 0.900g/㎤ 이상 0.915g/㎤ 이하의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3 - C_8 알파 올레핀의 공중합체: (b) 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 80℃ 이하의 융점 및 0.900g/㎤ 이하 그리고 0.860g/㎤ 이상의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3 - C_8 알파 올레핀의 공중합체; 및 (c) 프로필렌 함량이 80 중량% 이상인 프로필렌과 에틸렌의 공중합체의 혼합물로 구성된다. 이 층은 하나 이상의 다른 층과 다층 필름을 형성하거나 예를 들어 취입 성형 필름 또는 슬롯 성형 필름 공정을 사용하는 공압출 또는 피복 적층과 같은 수단에 의해 다른 층과 함께 형성된다. 상기 필름은 단독으로 예를 들어 포장재로 단층필름으로서 사용될 수도 있다. 이것은 또한 다른 층과 결합하여 다층 필름으로 사용될 수도 있다. 바람직하게, 상기 혼합물은 50 중량% 이상의 (a), 10 중량% 이상의 (b) 및 10 중량% 이상의 (c)로 구성된다. 성분(a)는 바람직하게 에틸렌 옥텐-1 공중합체이다. 성분 (b)는 바람직하게 3 이하의 분자량 분포 $\tilde{M}_W/\tilde{M}_n$ 및/또는 115℃ 이하의 융점을 갖는다. 성분(c)는 바람직하게는 130℃ 이상의 융점 및/또는 90 중량% 이상의 프로필렌 함량을 갖는다. 임의로, 상기 필름층은 비이온계 계면활성제와 같은 안개제거제를 0 내지 10 중량% 및/또는 윤활제를 0 내지 10 중량% 포함할 수도 있다. 본 발명의 예에서 단일층인 경우 8 내지 30 미크론의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

바람직하게, 필름은 열 수축터널 또는 효과적인 사용을 위한 장치를 필요로 하지 않는다. 바람직한 필름은 또한 낮은 영구 변형성, 투명성, 고광택, 열 밀봉가능성, 우수한 탄성 및 손가락으로 찔렀을 때의 회복능, 우수한 기계적 성질, 절단 용이성(특히 가로방향으로), 높은 천공에 대한 내성, 우수한 기계적 강도 및 상대적으로 낮은 수증기 투과성 및 높은 가스(O_2 및 CO_2) 투과성중 둘 이상 또는 모두를 갖는 것이다.

본 발명의 필름은 식품과 같은 부패 가능한 제품을 포함하는 제품을 덮거나 씌우거나 포장하는데 사용되는 PVC 필름과 유사한 광학적 및 기계적 성질을 갖는다. 보관을 위해 포장 제품은 공기의 제거 또는 제거없이 씌워져 부착 또는 연속적인 밀봉에 의해 밀봉된다. 밀봉은 일반적으로 가열에 의해 행해지는데 즉, 필름의 결합부분을 밀봉개시 온도와 연소 온도 사이의 범위로 가열하는 것이다. 본 발명의 바람직한 필름은 고기, 야채 과일 포장하고 실온 이하의 음식과 접촉하기에 적합한 식품 접촉 필름이다. 이들 바람직한 필름은 낮은 추출 가능물질 함량을 가지고 의도하는 용도에서 추출가능물질 한계에 대한 정부 규제에 적합하다.

본 발명의 다층 필름은 셋 이상의 층을 가지고 바람직하게는 필수적으로 세개의 중합체 층을 갖는 폴리올레핀 가요성 필름이다. 바람직하게는 첫번째 및 두번째 외층은 직접 핵심층의 반대면에 부착된다. 다층 필름은 셋 이상의 층으로 적층될 수도 있으나 공압출되는 것이 바람직하다. 첫번째 외층, 핵심층 및 두번째 외층의 각 층은 에틸렌 및 하나 이상의 C_3 - C_8 알파올레핀의 공중합체 하나 이상을 사용하고 이 공중합체는 0.915g/㎤ 이하의 밀도와 75 중량% 바람직하게는 80 중량% 이상의 에틸렌 함량을 갖는다. 바람직하게, 에틸렌-알파올레핀 공중합체의 에틸렌계 중합체 단위는 비극성 및 소수성이므로 필름에 방수성을 부여한다. 바람직하게, 에틸렌 공중합체는 에틸렌 단량체로부터 유도된 중합체 단위 외에 최소한 하나의 다른 알파-올레핀 단량체로부터 유도된 최소한 약 3 %, 바람직하게는 최소한 약 8 %의 중합체 단위를 갖는다. 적합한 α-올레핀 단량체로부터 유도된 중합체 단위를 갖는다. 적합한 α-올레핀 단량체로는 C_3 - C_8 단량체가 있다. 본 발명의 바람직한 예에서, 이들 다른 단량체는 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1 또는 이들의 조합으로 구성된다. 바람직하게 필름의 하나 이상의 공중합체는 에틸렌 및 C_6 - C_8 알파올레핀의 공중합체이다.

그러한 공중합체는 층에 따라 같거나 다르며 각 층에 하나 이상의 공중합체를 사용할 수도 있다. 요구되는 필름 층에 필요한 중합체 조성은 하기에서 상세하게 기술한다. 그러한 본 발명에 유용한 공중합체는 매우 저밀도의 폴리에틸렌과 가소체 또는 탄성체로 특정되는 공중합체를 포함한다.

본 명세서에서 " 폴리올레핀" 은 예를 들어 폴리에틸렌 폴리프로필렌 및 그러한 올레핀의 공중합체와 같은 단순한 올레핀으로부터 유도된 탄화수소 중합체를 말한다. 본 발명에 사용되는 폴리올레핀은 별다른 언급이 없는 한 할로겐, 산소 또는 탄소 와 수소가 아닌 다른 원소가 실질적으로 없다(촉매나 공정에 관련된 오염물의 소량의 잔류물과 같은 것은 제외). 그러나, 이들 폴리올레핀은 임의로 가공 조제, 자외선 안정제 또는 산화방지제와 같은 물질 또는 다른 중합체를 포

함할 수 있다.

" 폴리에틸렌" 은 $\{CH_2CH_2\}_N$ 사슬로 특정되는 기본 구조를 갖는 중합체의 이름이다. 폴리에틸렌 단일 중합체는 실온에서 부분적으로 무정형 상을 또는 부분적으로는 0.915 내지 0.970g/㎤ 의 밀도로 결정상을 갖는 고체이다. 무정형 상을 가요성 및 고충격강도를 부여하는 반면 결정상은 높은 연화 온도와 강성률을 부여한다.

선형 폴리에틸렌의 한 형태는 일반적으로 고밀도 단일 중압체로 언급되는 것이며 0.96 내지 0.97g/㎤의 밀도를 갖는, 70내지 90%의 결정성을 갖는다. 가장 일반적으로 이용되는 폴리에틸렌은 선형 단일 중합체가 아니며, 대신 C_3-C_8 알킬 그룹이 주쇄에 부착되어 있다. 이들 치환된 폴리에틸렌은 분지쇄의 폴리에틸렌으로도 알려져 있다. 알킬 그룹에 의한 분지는 결정성, 밀도 및 융점을 감소시킨다. 폴리에틸렌의 밀도는 결정성과 밀접하게 연결되는 것으로 인식된다. 상용 폴리에틸렌의 물리적 성질은 평균 분자량 및 분자량 분포, 분지 길이 및 치환기형태에 따라 영향을 받는다.

당업자는 일반적으로 몇개의 넓은 영역의 중합체와 공중합체를 " 폴리에틸렌" 으로 언급한다. " 폴리에틸렌" 의 이들 영역중의 하나에 특정 중합체를 배치하는 것은 주로 폴리에틸렌의 밀도 및 참고적으로 제조 공정에 의해 결정하는데 제조공정은 자주 분지의 정도 결정성 및 밀도에 영향을 주기 때문이다. 일반적으로, 사용된 명명법은 화합물에 비특정적이며 대신 조성물의 범위를 언급한다. 이 범위는 자주 단일 중합체 및 공중합체 모두를 포함한다.

예를 들어 " 고밀도" 폴리에틸렌(HDPE)은 일반적으로(a) 0.960 내지 0.970g/㎤ 사이의 밀도를 갖는 단일 중합체와 (b) 0.940 내지 0.958g/㎤ 의 밀도를 갖는 에틸렌과 α-올레핀(일반적으로 1-부텐 또는 1-헥센)의 공중합체 양자를 의미한다. HDPE 지글러 또는 필립스 촉매로 제조된 중합체를 포함하며 이것은 또한 고분자량의 폴리에틸렌을 포함한다는 뜻이다. 중합체 사슬에 약간의 분지를 갖는 HDPE에 비해 고분자량의 HDPE 보다 훨씬 고분자량을 갖는 분지되지 않은 특정 중합체를 " 초고분자량 폴리에틸렌" 이라 한다.

여기에서 " 폴리에틸렌" 이라는 용어는 특별한 언급이 없는 한 에틸렌 단일 중합체뿐 아니라 에틸렌과 α-올레핀의 공중합체도 말하는 것으로 치환체 분지 그룹의 존부에 관계없이 사용된다.

다른 넓은 영역의 폴리에틸렌은 " 고압 저밀도 폴리에틸렌" (LDDE)이다. 폴리에틸렌 산업은 1930년대에 Imperial Chemical Industries. Ltd사의 연구원들이 LDPE를 제조하는 공정을 발견하면서 시작되었다. 여기에서 사용되는 LDPE는 0.915 내지 0.930g/㎤의 밀도를 갖는 분지된 단일 중합체를 명명하는 것이다. LDPE는 일반적으로 분지쇄에 2내지 8 탄소원자의 치환기를 갖는 주쇄상의 긴 분지쇄를 포함한다.

다른 형태의 폴리에틸렌으로는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)가 있다. 긴 α-올레핀과 에틸렌의 공중합체만이 이 그룹에 속한다. LLDPE는 0.915 내지 0.949g/㎤ 의 밀도를 갖는것으로 당업자에게 인식되어져 있다. 사용되는 α-올레핀으로는 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이 있다. 지글러 촉매가 주로 사용되고 필립스 촉매도 가장 높은 밀도 범위의 LLDPE 제조에 이용된다. LLDPE는 일반적으로 LDPE에 나타나는 주쇄상의 많은 긴 분지쇄를 가지지 않는다. 폴리에틸렌의 또 다른 부류로는 매우 저밀도의 폴리에틸렌(VLDPE)가 있으며 " 초저밀도 폴리에틸렌" 으로도 불리워진다. LLDPE와 마찬가지로 에틸렌과 α-올레핀, 일반적으로 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐의 공중합체로 구성되며 당업자에게 LDPE의 특성인 많은 긴 분지쇄 대신 짧은 분지쇄를 가진 고도의 선형구조를 가지는 것으로 인식된다. 그러나 VLDPE는 LLDPE보다 낮은 밀도를 가지는데 일반적으로 0.860 내지 0.915g/㎤ 이다.

때로 초저밀도폴리에틸렌(" ULDPE")로 불리워지는 매우 저밀도의 폴리에틸렌(VLDPE이라는 표현은 0.9l5g/㎤ 이하의 밀도를 갖는 선형 폴리에틸렌을 말하거나 탄성체로 간주되는 탄성을 가진 0.90g/㎤ 이하의 밀도를 갖는 α-올레핀 에틸렌 공중합체는 포함되지 않는다. 몇몇 탄성체는 어떤 제조회사에서 에틸렌 알파올레핀 가소체로 간주되나 다른 제조회사에서는 VLDPE를 가소성을 가진 에틸렌 α-올레핀 공중합체로 간주한다. VLDPE는 0.915-0.930g/㎤ 의 밀도

범위를 갖는 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)는 포함하지 않는다. 여기에서 사용되는 VLDPE는 지글러-나타, 메탈로센 또는 단일 부위 고정촉매등의 여러가지 촉매를 사용하는 용액 또는 유동층 공정에 의해 제조된다.

VLDPE는 에틸렌과 C_3-C_{10} (바람직하게는 C_4-C_8) α-올레핀의 공중합체 또는 상중합체로 구성되며, 일반적으로 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐의 공중합체 그리고 어떤 경우에는 예를 들어 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센의 삼중합체이다. VLDPE의 제조공정은 본 발명에서 참고자료로 삽입된 유럽특허 공고번호 제 120,503호에 기술되어 있다.

몇몇 에틸렌 α-올레핀 공중합체는 탄성을 갖도록 제조된다. 이들중 몇몇은 VLDPE와 같은 밀도 범위를 가지나 제조공정상의 차이로 인해 물리적 성질은 큰 차이를 나타낸다.

본 발명에서, 에틸렌 알파올레핀 공중합체는 에틸렌과 긴 α-올레핀 공단량체의 공중합체는 상중합체를 포함하며 탄성체와 VLDPE도 포함한다.

본 발명에서의 필름 형성을 위한 적절한 에틸렌 α올레핀 공중합체(VLDPE 포함)는 Dow Chemical Company, Exxou Chemical Company, Mitsui Petrochemicals Ltd, 및 Union Carbide Corporation 사에 의해 제조된 것을 포함한다. 이들 공중합체는 분말, 펠렛 또는 과립으로서 건조수지 형태로 사용가능하다.

본 발명에 유효한 적정 에틸렌 α-올레핀 공중합체는 Exxon Chemial Company 사에 의해 Exact 3027과 같이 Exact라는 상표로 판매되는 메탈로센 단일 부위 촉매를 사용하여 재조한 것과, Dow Chemial Company 사에 의해 Attane 4203, Attane 4201, Attane xu 61520이 같이 Attane이라는 상표로 판매되는 지글러-나타촉매를 사용해 제조된 것 및 Affinity PL 1845, Affinity PL 1840 Affinity PL 1880 및 Affinity PW 1650 과 같이 Affinicty 상표로 판매되는 메탈로센 또는 단일 부위 고정 촉매를 사용해 제조된 것이 있다. 적절한 에틸렌 α-올레핀 공중합체의 보고되거나 측정된 성질은 표 A에 실었다.

표 A

*	상품명	공중합체 형태	밀도	융점	Mw/Mn**	연화점	용융지수 (190℃)
a	Exact 3027	C_2C_4	0.900	92	~2	77	3.5
b	Exact 3006	$C_2C_4C_6$	0.910	105	~2	92	1.2
c	Exact 4011	C_2C_4	0.888	66	~2	70	2.2
d	Attane 4203	C_2C_8	0.905	107/124	~4	80	0.8
e	Attane Xu 61520.01	C_2C_8	0.914	123	~4	95	1.0
f	Affinity PL 1845	C_2C_6 (9.5% C_6)	0.910	106	~2	98	3.5
g	Affinity PL 1840	C_2C_6 (9.5% C_6)	0.908	103	~2	N.D.	1.0
h	Affinity PL 1880	C_2C_6 (12.0% C_6)	0.902	100	~2	83	1.0
i	Affinity PW 1650	C_2C_8	0.902	98	~2	83-85	3.0

* 이 상품명은 하기 실시예 및 표에서 이들 조성에 관해 사용된다. 유사한 중합체 수지에 대해 제조회사에 따라 상품명을 붙인것으로 여겨진다.

** 보고된 값의 근사치

ND = 비측정

본 발명의 필름의 제 1 외부층은, 바람직한 예에서, (a) 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 90℃ 이상의 융점, 및 0.900g/㎤ 이상 0.915g/㎤ 이하의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 공중합체; (b) 75중량% 이상의 에틸렌 함량, 80℃ 이하의 융점 및 0.900g/㎤ 이하 그리고 0.860g/㎤ 이상의 밀도를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 공중합체; 및 (c) 프로필렌 함량이 80 중량% 이상인 프로필렌과 에틸렌의 공중합체의 혼합물로 구성된다. 바람직하게 첫번째 공중합체는 90℃ 이상의 융점과 3 이상의 평균 분자량 분포 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 을 가지고 두번째 공중합체는 80℃이하의 융점과 3 이하의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 을 가진다.

바람직하게 제 1 외부층은 두번째 공중합체가 존재하는데 상관없이 40, 보다 바람직하게는 60, 중량% 이상의 첫번째 공중합체로 구성된다. 바람직한 일례에서 제 1 외부층은 90℃ 이상의 융점을 갖는 첫번째 공중합체 60 중량% 이상과 40 중량% 이하의 두번째 공중합체로 구성된다.

본 발명의 바람직한 예에서 코아층은 70 중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.900 내지 0.915g/㎤ 의 밀도 및 90℃ 이상 바람직하게는 90 내지 100℃의 융점을 갖는, 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파올레핀의 공중합체 하나 이상의 70 중량% 이상을 차지한다.

몇몇 바람직한 예에서 코아층에 존재하는 상기 공중합체의 양은 85 중량% 이상이거나 임의로 90 중량% 이상이다. 특히 바람직한 예에서, 코아층은 상기 공중합체와 하나 이상의 다른 형태의 공중합체, 즉 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.900g/㎤ 이하의 밀도 및 80℃ 이하의 융점을 갖는, 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파올레핀 공중합체인 두번째 공중합체의 혼합물로 구성된다.

본 발명의 제 2 외부층은 , 코아층에 대해 언급한 바와 같이 밀도 및/또는 융점에 기해 두가지 다른 형태의 공중합체 혼합물로 구성될 수 있다. 제 2 외부층의 첫번째 및 두번째 공중합체는 모두 종은 평균 분자량 분포($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ < 3)를 가지거나, 하나는 3이상의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 을 다른 하나는 3미만의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 을 가지는 다른 분포를 이루게 된다. 바람직하게 제 2 외부층은 70 중량% 이상의 첫번째 공중합체와 30 중량% 이하의 두번째 공중합체로 구성된다. 특히 바람직한 예에서 제 2 외부층은 70내지 85 중량%의 첫번째 공중합체와 15 내지 30 중량%의 두번째 공중합체로 구성된다. 본 발명의 바람직한 예에서 제 2 외부층의 첫번째 공중합체는 90 내지 95℃의 융점을 두번째 공중합체는 50 내지 80℃의 융점을 가진다.

바람직하게, 본 발명의 몇 예에서는 110℃ 이상의 융점을 갖는 공중합체를 제 1 외부층에 사용한다. 일례로 75 중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.900내지 0.915g/㎤ 의 밀도 및 90℃ 이상의 융점을 갖고 제 1 외부층을 구성하는, 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 공중합체가(i) 80 중량% 이상의 코아층을 구성하는 중합체 또는 중합체의 조합 및 (ii) 80 중량% 이상의 제 2 외부층을 구성하는 중합체 또는 중합체의 조합보다 융점이 30℃ 이상 높을 때 높은 밀봉 특성을 갖는다.

또한 본 발명의 필름에 유용한 중합체 구성 성분으로서, 상기 에틸렌 알파올레핀 공중합체에 혼합하여, 75 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 또는 프로필렌을 기초로 하는 또는 부텐을 기초로 하는 에틸렌과의 공중합체를 사용할 수 있다. 그러한 프로필렌 에틸렌(C_3C_2)공중합체 또는 부텐에틸렌(C_4C_2) 공중합체는 50 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는다. 그러한 중합체는 바람직하게 한 층 이상, 바람직하게는 제 1 외부층에 혼합되어 사용된다. 그러한 공중합체는 바람직하게 상기 제 1 외부층에 2내지 15 중량%로 사용된다.

특히 바람직한 C_3C_2 공중합체는 130℃ 이상의 융점과 80 중량% 이상의 프로필렌 함량을 갖는다. 적절한 C_3C_2 또는 C_4C_2 공중합체 또는 C_2C_3 고무의 예로는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 예를 들어 Shell Chemical Company 사의 Shell DS6-281, 및 에틸렌 프로필렌 고무, 예를 들어 Polysar Rubber Division 의 Polysar EPM-306, 그리고 부텐 에틸렌 공중합체, 예를 들어 Shell사의 Duraflex 폴리부텐 8640 및 Ouraflex 8310이 있다. 이들 C_4C_2, C_3C_2 또는 C_2C_3 공중합체의 보고되거나 측정된 성질들은 표B에 실었다. 표B에는 또 하기 실시예 및 비교실시예에서 사용되는 다른 중합체의 성질도 실려있다.

표 B

*	상품명	공중합체 형태	밀도 g/Cm³	융점 ℃	용융지수 dg/min
j	Shell DS6-D81	C_3C_2 (5.5% C_2)	0.900	135	4.5ǂ ǂ
k	Polysar EPM-306	C_2C_3 (32% C_3)	0.86	ǂ	ǂ
m	Shell 8640	C_4C_2 (<1% C_2)	0.908	114-118	1.0
n	Shell 8310	C_4C_2 (6% C_2)	0.895	90	3.0
s	Exxon EVA 318.92	EVA (9.6% VA)	0.903	99	2.2
u	Dow Primacor 1321	EAA	0.935	102	2.1

ǂ 융점 없음 ASTM D 1646 시험방법에 따라 ML1+8(100℃)에서 측정된 무니점도 36±6

ǂ ǂ 230℃/2.16Kg 조건에서의 용융지수

* 이 상품은 하기 실시예 및 표에서 이들 조성에 관해 사용된다.
유사한 공합체 수지에 대해 제조회사에 따라 상품명을 붙인것으로 여겨진다.

본 발명의 필름은 또한 필름의 성질을 변성시키기 위해 혼합되는 다른 중합체를 포함할 수 있다. 그러한 중합체로는 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE); 에틸렌과 비닐에스테르와 같은 불포화 에스테르의 공중합체, 예를 들어 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체; 에틸렌-메틸아크릴레이트, 에틸렌-에틸아크릴레이트 및 에틸렌-부텐 아크릴레이트와 같은 에틸렌 알킬 아크릴레이트; 에틸렌 아크릴산 공중합체와 같은 에틸렌과 카르복실산의 공중합체; 저밀도 폴리에틸렌; 고밀도 폴리에틸렌; 또는 이오노머가 있으며 이들은 다층 필름의 제 1 외부층, 코아층 또는 제 2 외부층을 포함하는 각층 하나 이상에 혼합되거나 임의의 또 다른 층에 부가될 수도 있다. 본 발명의 바람직한 실시예는 20 중량 % 이하의 그러한 비에틸렌 알파올렌핀 공중합체를 가진다. 그러한 중합체가 거의 없는(전체 필름 중량의 5% 이하) 본 발명의 필름이 유용하며 다른 수지를 구입 계량 및 혼합하는 비용과 다른 수지를 필름구조에 부가함으로써 필요하게 되는 조절이 필요없이 매우 바람직한 실질의 조합을 가질 수 있다. 유사하게 그러한 중합체가 거의 없는(전체층에 대하여 5 % 이하) 본 발명의 필름층도 유용하다.

본 발명은 상용 수지를 이용한다. 일반적으로 이들 수지는 용융혼합되거나 혼합기 등의 상용 장치를 사용해 공지방법에 의해 기계적으로 혼합된다. 또한, 필요하다면 공지의 가공조제, 윤활제, 안개제거제, 밀봉제, 안료, 산화방지제 및 이들의 혼합물과 같은 첨가제를 압출전에 필름에 혼합할 수도 있다. 그러한 첨가제는 일반적으로 전체 필름 중량의 10% 이하 그리고 각 층 중량의 10% 이하로 사용된다. 고기, 치즈 등 냉동식품 포장에 사용되는 본 발명의 바람직한 예는 일반적으로 안개제거제, 윤활제를 포함하고 상용 수지는 대개 수지의 운반 및 저장중의 분해 또는 가교를 막기 위해 첨가되는 1차 및 2차 산화방지제를 함유한다. 바람직하게 본 발명의 몇 예는 각 층에 4중량% 이하의 양으로 제 1 외부층과 핵심층중의 하나 또는 양쪽 모두에 안개제거제를 포함한다. 실시예에 사용된 몇 첨가제를 하기 표C에 실었다.

표 C

*	상 품 명	첨가제 형태	일반적인 조성
p	Atmer 8112	첨가제 함유 안개제거제	LDPE 기재 중의 비이온계 계면 활성제
q	Ampacet 50914	첨가제 함유 윤활제	LDPE 기재 중의 에틸렌-비스 올레아미트
r	Ampacet 100031	첨가제 함유 윤활제 및 가공조제	LDPE 기재 중의 1 15% 올레아미트 및 3% 불소계탄성체
t	Ampacet 10926	첨가제 함유 윤활제	LDPE 기재 중의 2% 올레아미드

* 이 상품명은 하기 실시예 및 표에서 이들 조성에 관해 사용된다.

유사한 중합체 수지에 대해 제조회사에 따라 상품명을 불인것으로 여겨진다

하기에서 보다 상세히 기술하듯이, 본 발명의 3층구조 필름은 접시에 담긴 음식 포장용으로 PVC를 대체하는 폴리올렌핀 필름의 종전의 한계를 극복하였다. 이것은 또한 다른 상용 다층 폴리올렌핀 필름보다 우수한 성능을 가지고 손가락으로 눌렀을 때 우수한 회복능을 나타낸다. 또한 3층구조 필름은 우수한 광학적 성질 및 낮은 영구변형 %를 나타낸다. 이러한 모든 성질은 식품포장 및 다른 용도 특히 플라스틱 필름으로 붉은색 생고기를 접시에 담아 포장하는 것과 같은 용도에 바람직하다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 다층 필름은 3층 이상으로 구성되어 있다. 세 개의 필수층은 모두 상호 결합하여 광학적 및 기계적 성질 특히 신장성, 변형후의 회복능 예를 들어 손가락으로 눌렀을 때의 탄성 회복도가 90℃에서 한 방향 이상으로 10%이 수축을 갖는 다른 형태의 폴리올렌핀, 비-PVC 가요성 필름 보다 우수하였다.

본 발명의 바람직한 필름은 하나 이상의 층에 75중량% 이상의 에틸렌 함량(바람직하게는 80중량% 이상의 에틸렌 함량)을 갖는 하나 이상의 C_2C_8 공중합체(바람직하게는 선형 에틸렌 옥텐-1 공중합체)를 60중량% 이상(바람직하게는 60중량% 이상) 함유한다. 그러한 C_2C_8 공중합체는 특히 0.900g/㎤ 이상의 밀도를 가지는 경우 필름에 강도를 부여한다.

바람직하게, 본 발명의 필름은 에틸렌 함량이 75중량% 이상이고, 0.900 내지 0.915g/㎤의 밀도와 90℃ 이상의 융점 및 3 이하의 좁은 평균 분자량 분포를 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 α-올렌핀의 공중합체 하나 이상으로 구성된 제 1 외부층, 코아층 및/또는 제 2 외부층을 가질 수 있다.

본 발명의 바람직한 열 밀봉가능한 필름은 넓은 분자량 분포(≥3.0) 및 좁은 분자량 분포(< 3.0)($\overline{M_w}/\overline{M_n}$)의 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 층(바람직하게는 제 1 외부층)을 갖는다. 바람직하게는 15중량% 이상의 좁은 분자량 물질이 30중량%이상, 바람직하게는 30 내지 70중량%의 넓은 분자량 물질에 혼합된다. 그러한 혼합은 본 발명의 필름이 자체적으로 가열 밀봉되는 온도범위를 확장시키는 것으로 여겨진다. 바람직하게는, 본 발명의 예에서 25℃ 이상, 보다 바람직하게는 50℃ 이상의 열막대 밀봉범위를 얻었다.

바람직하게는 본 발명의 몇 예에서는 예를 들어 전자 비임 가교장치의 조사에 의한 비싼 가교 조작없이 50℃ 이상의 열막대 밀봉범위를 얻었다. 그러나 필요하다면 열 밀봉 범위를 더 넓히기 위해 필름을 가교시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 실시예 필수적이지는 않으나, 천공에 대한 내성 및 다른 물리적 특성을 증강시키기 위해 본 발명의 필름의 하나 이상의 층을 가교화시키는 것이 바람직하다. 이것은 예를 들어 150킬로 Volt 내지 6메가 Volt 범위에서 필요한 전력을 공급할 수 있는 전자비임 발생기를 사용하는 조사에 의해 수행된다. 필름 조사를 위한 여러 장치가 공지되어 있다. 조사는 20MR이하, 일반적으로 1MR 내지 20MR, 바람직하게는 2MR 내지 12MR로 실론에서 용이하게 수행할 수 있으며 0℃ 내지 60℃의 보다 낮거나 높은 온도에서도 수행할 수 있다. 또한 가교화는 화학적인 가교제 또는 화학적 가교제와 조사 수단을 결합시켜 수행할 수도 있다. 본 발명의 필름은 바람직하게 가교화되어 제조되고 사용된다.

본 발명의 바람직한 필름은 취입필름 공정에 의해 제조된 취입 성형 필름이다. 여기에서 사용되는 취입 성형 필름이라는 용어는 환상다이로부터 용융된 중합체를 튜브로 압출하고 동시에 다이로부터 닙롤과 같은 분쇄수단과 다이사이의 공기방울 위로 튜브를 잡아당겨 공기를 외부 필름 튜브 표면주위에 불어 튜브를 안정화 시키는 것에 의해 제조된 필름이라는 의미이다.

일반적으로 필름 수지와 첨가제가 압출기에 도입되고(일반적으로 한층당 하나의 압출기) 여기서 수지가 가열에 의해 용융 가소화되고 압출(또는 공압출) 다이로 옮겨져 튜브로 형성된다.

압출기 및 다이의 온도는 일반적으로 가공되는 특정수지 또는 혼합물을 포함하는 수지에 따라 다르며 상용수지에 적절한 온도는 공지되어 있다. 가공온도는 선택되는 다른 가공변수에 따라서도 변화한다. 예를 들어 본 발명의 에틸렌 α-올레핀 공중합체 최층 혼합물의 압출을 위한 배럴 및 다이온도는 175 내지 210℃ 이다. 그러나 사용될 수 있는 다른 수지 제조공정 및 특정장치 및 다른 공정 변수가 사용된다면 변화가 기대된다. 가공온도를 포함한 실질적인 공정의 변수들은 지나친 실험없이 당업자에게 용이하게 얻어질 수 있다.

취입 성형 필름 공정에서 외부필름 표면 그리고 임의로 내부 필름 튜브 표면을 실론의 또는 냉각 공기로 접촉시키는 것은 다이를 떠나 공기방울 위를 거치면서 방사상으로 팽창하는 관형 중합체 용융물을 냉각시켜 고화시킨다. 중합체 용융물에서 고체로의 전 이점이 일반적으로 서리선으로 알려져 있다. 서리선 이상에서 취입튜브는 붕괴되고 팽창된 공기방울을 유지하는 튜브내로 공기를 가두는 닙롤로 공급된다. 임의로 이 공기방울은 냉각공기를 연속적으로 공급하면서 다이를 통해 내부의 따뜻한 공기를 제거하는 것에 의해 팽창된 필름 튜브를 냉각시키는데 이용된다. 이 공기교환은 대개 일정속도로 수행되어 균일한 크기 최종 취입 성형 필름을 생산하게 된다. 내부의 공기방울 냉각은 필름을 안정화시키고 개선된 광학적 성질(투명하고 고광택)의 필름을 제조하게 한다. 취입율은 환상 팽창 및 냉각 후의 필름 원주대 다이 개방부의 원주 비율이고 공지의 다이 개방부 치수와 평평해지고 팽창 및 냉각된 관형 필름의 넓이를 측정하여 계산한다. 일반적인 취입율은 2.1 내지 5.1 이다. 취입 성형 필름의 치수 및 성질은 취입율 및 / 또는 필름이 다이로부터 예를 들어 닙롤에 의해 기계적 방향으로 당겨질 때의 속도를 조절하여 조정할 수 있다.

도면을 참조하여 설명한다. 제 1 도는 본 발명의 다층, 공압출되는 취입 필름의 제조에 유용한 바람직한 공정(10)의 개략도이다. 도시한 공정(10)에서 첫번째 폴리올렌핀 중합체 수지 원료(11)는 스크류 형태의 압출기(13)의 호퍼(12)에 들어가 첫번째 중합체 원료의 융점 이상의 적절한 온도로 가열되어 녹게 된다. 압출기는 쟈켓으로 된 챔버를 갖추어 이것을 통해 냉각매질이 순환된다. 압출기(13)의 스크류가 회전하여 녹아 가소화된 중합체가 연결관(14)을 통해 고압출 다이(15)로 밀어낸다.

용융된 첫번째 수지 원료(11)가 다이(15)로 도입되는 것과 동시에, 두번째 수지 원료(16)(두번째 압출기(18)의 호퍼(17)에 위치)가 유사하게 가열 가소화되고 압출기(18)에 의해 관(19)를 통해 공압출 다이(15)로 밀려나게 된다. 세번째 수지원료(20)도 유사하게 세번째 호퍼(22)를 통해 압출기(22) 및 관(23)을 통과한다. 본 발명의 바람직한 예에서 세 개의 압출기가 세 개의 필름층을 제조하는데 이용된다. 그러나, 다층구조의 하나이상의 층에 사용되는 동일한 중합체 용융물은 하나의 압출기에서 나와 예를 들어 다이에서 나누어져 복수층에 사용될 수 있다. 이러한 방법으로 예를 들어 본 발명의 관형 5층 필름이 세 개 또는 네 개의 압출기를 사용해 제조될 수 있다.

공압출 다이(15)는 환형, 바람직하게는 원형 개방부를 가지고 첫번째, 두번째 및 세번째 중합체 용융물을 모아 75중량% 이상의 에틸렌 함량, 제 1 외부층(튜브의 내층); 및 (a) 75중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.915g/㎤ 이하의 밀도 및 90℃ 이상의 융점을 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파-올레핀의 공중합체인 첫번째 공중합체와 (b) 75중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.900g/㎤ 이하의 밀도 및 80℃ 이하의 융점을 갖는, 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 α-올레핀의 공중합체인 두번째 공중합체의 혼합물로 구성되는 제 2 외부층(튜브의 최외층); 및 제 1 및 제 2 외부층을 분리하고, 75중량% 이상의 에틸렌 함량, 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤의 밀도 및 90℃ 이상의 융점을 갖는, 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 α-올렌핀의 공중합체 하나 이상으로 구성되는 코아층을 형성한다.

바람직하게 제 1 외부층은 또한 75중량% 이상의(바람직하게는 80중량% 이상의) 에틸렌 함량, 0.900g/㎤ 이하의 밀도 및 80℃ 이하의 융점을 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 α-올레핀의 공중합체의 두번째 공중합체를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게 제 1 외부층은 또한 80중량% 이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌 프로필렌 공중합체인 세번재 공중합체를 포함할 수 있다.

다층 용융물은 관형 다이 개방부로 튜브로서 공압출되고 다이(15)의 중심공을 통해 공기와 같은 유동물이 도입되어 압출물의 반경을 원형으로 팽창시켜 흡입 관형 필름(24)를 형성한다. 이 필름(24)은 외부면(25)과 내부면(26)을 갖는다.

흡입 필름튜브(24) 공기링(27)과 같은 냉각수단에 의해 외부 냉각되는데, 이 수단은 냉각공기를 튜브(24)의 하부 외면(28)을 따라 불게 된다. 동시에, 내부면(26)은 천공관(29)을 갖는 내부 냉각 장치를 통해 냉각된 공기(예를들어 5-15℃)로 접촉하는 것에 의해 완전하게 냉각된다. 천공관(29)은 필름 버블(24)의 상단부(32)로 올려진 따뜻한 공기를 수용하고 제거하는 단부(31)에서 개방부를 갖는 좁은 직경의 긴 관(30) 주위에 위치한다. 공기 및/또는 물과 같은 외부 및 내부 냉각유체는 압출되어 환형으로 팽창된 플라스틱 튜브를 냉각시키고 필요한 직경으로 맞추는 역할을 한다.

취입 성형 필름 버블(24)은 임의로 일련의 롤(34)로 구성된 사다리로 직선경로를 따라 버블을 유지하는 것을 돕은 환상 케이지(33)에 의해 안정화된다. 흡입 버블(24)은 롤(34)에서 붕괴되어 닙롤(35)에 의해 평평하게 되어 튜브 또는 슬릿으로 감게 된다. 안정화 케이지는 특히 내부 버블 냉각장치를 사용해 제조된 필름을 안정화시킨다.

붉은 생고기와 같은 제품을 포장하는데 적합한 시이트 필름 롤 제조를 위해 평평한 필름 튜브(36)는 다쓴 후 폐기 또는 재 사용을 위한 종이판 또는 플라스틱상에 감기도록 하나 이상의 시이트로 슬릿 개방된다. 제 1 도의 예에서, 평평해진 튜브(36)은 슬릿 또는 절단수단 예를 들어 두 개의 시트(38, 39)로 칼에 의해 필름튜브를 슬릿하는 슬리터(37)을 통해 수송된다. 첫번째 다층 시이트(38)은 롤러(40)에 의해 수송되어 릴(40)에 감기고 두번째 다층 시이트(39)는 롤러(42)에 의해 수송되어 롤러(43)에 감기게 된다. 따라서 롤의 내면 또는 외면을 구성하는 제 1 외부층으로 롤에 필름이 감기게 된다.

제조되는 시이트의 넓이는 취입 성형 필름의 원주 및 튜브에 형성된 절단위치 및 수에 따라 다르다. 또한 가요성 필름 제조를 위해 일반적인 필름은 10mil(254mm) 이하의 벽 두께 범위로 생산된다. 바람직하게, 본 발명의 이 다층구조 필름은 공지된 상용 장치를 사용해 압출, 흡입, 냉각, 편평화, 슬릿 및 감게 된다.

상기 설명에서는 튜브를 당기거나 수송하고 팽창된 튜브를 편평하게 만드는 기능의 닙롤을 사용했으나 다른 수송수단 및 편평화 수단, 예를 들어 붕괴 사다리, 수송 벨트 등을 사용할 수도 있다. 또한, 다이 개방부의 직경, 닙롤 속도, 다이와 닙롤 사이에 도입되어 포착되는 공기와 같은 유체의 양 및 온도, 다이개방부로부터의 압출물의 유속, 용융온도, 냉각매질 예를들어 물 또는 공기의 형태, 및 내부 및 외부 버블 냉각온도 등은 공정 조건을 최적화시키도록 조절될 수 있다. 예를 들어 취입 필름 튜브의 원는 하나이상의 상기 변수를 변형하여 여러가지 크기로 증가시킬 수 있다. 마찬가지로 취입 필름 튜브는 예를 들어 압력 및 온도의 조절 및 변환 뿐 아니라 이것과 접촉하는 가스상 또는 액상의 유체의 양 및 특성 그리고 형태를 변화시키는 것에 의해서 내부 및 외부저으로 조절 또는 변형된다. 또한 그러한 변수는 튜브를 구성하는 특정 중합체 수지 및 변성제의 존부, 사용되는 장치 및 제조형태, 필요한 튜브크기(직경 및 두께) 사용하고자 하는 관형 제품의 질 및 성능에 다라서 달라진다. 이들 및 다른 변수 예를 들어 공정온도는 당업자에 의해 본 발명의 설명으로 과도한 실험없이 조절 가능하다.

또한, 필름 두께의 변화, 튜브의 불균일한 가열 또는 냉각, 불균일한 공기유출 등의 불균일성은 튜브의 수직축에 대해 진동시키거나 진동시키지 않고, 단독으로 또는 함께 다이, 에어링 또는 튜브 감개를 회전시키는 것으로 조정할 수 있다.

또한 상기 공압출 공정은 버블 형성 동안 튜브의 수직 상향으로 수송되었으나 수직 하향을 포함한 다른 방향으로도 수송이 가능하다.

제 2 도에서, 제 1 도의 관형 취입 성형 필름(24)의 단면도를 도시하였다. 관형 취입 성형 필름(24)은 외부면(28) 및 내부면(26)을 갖는다. 필름(24)은 선명하게 구별하기 위해 두께를 과장되게 도시한 세 개의 층(50, 51, 52)를 갖는다. 제 1 외부층(50)은 필름 튜브(24)의 내면층이며 내부면(26)을 갖는다. 그 다음에 위치한 코아층(51)은 상기 층(50)의 한 면과 제 2 외부층(52)의 반대면에 용융 공압출에 의해 직접부착되는 것이 바람직하다. 제 2 외부층(52)는 상기 튜브(24)의 외면층이며 외부면(25)를 갖는다. 바람직하게 본 발명의 필름은 필수적으로 세층으로 구성되나 부가의 층을 세층상의 어떤 면 또는 그 사이에 적층하거나 공압출할 수 있다. 본 발명에서 단층으로 된 것 또한 사용할 수 있다.

제 3 도는 시이트(60)의 단면을 확대하여 도시한 것이다. 시이트(60)은 제 2 도의 관형 필름(24)을 절단하여 제조되고 세층(50, 51, 52)를 갖는 개방단부(61, 62)가 있다. 튜브(24)의 외부면(25) 및 내부면(26)은 시이트(60)의 반대면(25, 26)이 되었다.

제 4 도에서 포장된 접시(70)를 도시하였다. 필름 시이트(60)는 갈은 고기 도는 절단된 고기와 같은 접시(71) 위에 놓인 제품을 감싸게 된다. 필름 시이트(60)은 제품 및 지지하는 접시위로 당겨져 접시(71)의 바닥면(도시하지 않음)을 따라 모아지고 가열 밀봉되어 외부 필름 표면(25)를 갖는 필름(60)으로 덮여진 접시제품(70)을 형성한다. 필름 시이트(60)의 제조시 제 2 도의 필름 튜브(24)의 내부면 또는 외부면 어느쪽을 식품접촉면 또는 포장제품의 외층으로 하여도 좋다. 또한 시이트(60)는 롤에 감아서 용도에 따라 적절한 길이로 상기 시이트(60)의 일부를 절단하여 쓰면된다. 그러한 롤은 수 미터의 필름을 포함할 수 있다.

하기의 실시예 및 비교실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이다.

하기 실시예의 결과는 특별한 언급이 없는 한 하기의 시험방법과 유사한 시험에 기초한 것이다. 여기에서 언급된 모든 ASTM 방법은 본 발명에 참고로 삽입되었다.

인장강도: ASTM D-882 방법 A

% 신도: ASTM D-882 방법 A

1%세칸트 모듈러스: ASTM D-882 방법 A

산소기체 투과도: ASTM D-3985-81, 23℃, 0% 상대습도

수증기 투과도: ASTM F-1249-90, 38℃

엘멘도르프 파열강도: ASTM D-1992

게이지: ASTM D-2103

탁도: ASTM D-1003-52

광택도: ASTM D-2457, 45° 각도

융점: ASTM D-3418, 5℃/분의 가열속도를 갖는 DSC

용융지수: ASTM D-1238, 조건E

분자량분포: ASTM D-3593

비캣 연화점: ASTM D-1525-82

수축도: 수축되는 90℃에서 5초간의 자연적인 수축을 측정하여 얻은 값을 말한다.

네 개의 시험편을 주어진 시험필름시료에서 절단하여 기계방향으로 10㎝ 가로방향으로 10㎝씩 절단해 정사각형으로 만든다. 각 시험편은 90℃에서 5초간 수조에 완전히 첨지시킨다. 시험편을 수조에서 제거해 수축된 시험편의 끝과 끝 사이 거리를 M.D. 및 T.D. 방향에 대해 측정한다. 원래의 10㎝와 수축된 시험편애 대해 측정된 거리의 차이를 각 방향에서 시험편애 대한 수축%로 얻는다. 네 시험편의 평균값으로 TD 수축도와 MD수축도를 얻는다.

손가락으로 눌렀을 때의 탄성 회복능

내경이 7.5㎝, 외경이 9.4㎝, 두께가 0.95㎝이고 깊이가 1.5㎝인 딱딱한 중공 종이판으로 된 환형 실린더를 시험 필름으로 감싼다. 시험 필름을 두 개의 반대의 평행하고, 평평한 환형표면 중의 하나에 놓고 부드러운 평면을 만들기 위해 필요한 최소한의 힘으로 실린더 표면의 둥근 모서리 주위로 손으로 당기고 실린더의 외부면 주위에 적용된 접착 테이프에 의해 실린더 외벽에 필름을 부착한다.

감싸여진 실린더를 평평하고 부드러우며 딱딱한 테이블 표면에 올려놓아 실린더의 개방면을 테이블 위에 반대쪽의 필름이 덮인 면을 위쪽으로 오게 한다. 실린더의 환형 평면위에 놓인 시험 필름의 중심부를 손가락으로 실린더 안쪽으로 1.5㎝ 정도 빨리 눌러 손가락이 테이블 표면에 닿고 그 사이에 늘어난 필름만이 있게 되도록 한다. 손가락을 빨리 치우고 1분후 필름이 예전의 평면 상태로 회복하는 탄성의 정도를 평가하여 0.0 내지 5.0 의 수치로 나타낸다.

0.0은 필름이 완전히 변형되어 전혀 회복되지 않는 것을 나타내고 5.0은 필름이 붉은 생고기용의 PVC 필름과 유사하게 완전히 회복되는 것을 나타낸다. 0.0 내지 5.0 사이의 수는 회복도를 반영하는 것으로 회복시간이 빠를수록 수치가 높다. 모든 가소화된 PVC 필름과 비교되었다.

영구변형

영구변형 측정을 위해 하기 실시예에 사용된 방법은 ASTM-621에서 기술한 방법이고, Instron table model 장력 시험기계 또는 그에 상당하는 기계를 사용하였다. MD 영구 변형을 시험하기 위해 4개의 시료를 사용하였고 5인치의 M

D 길이와 1인치의 TD 길이로 절단하였다. 마찬가지로 TD 영구변형 시험에도 4개의 시료를 사용했다. 5인치의 TD 길이와 1인치의 MD 길이로 각각 절단하였다. A 및 B 입구에 대한 챠트 속도는 모두 20인치/분으로 고정하였다. A입구의 십자자국 속도는 2인치/분, B입구의 십자자국 속도는 20인치/분으로 했다. 챠트 펜을 초기 길이의 50% 즉 1인치 만큼 필름이 늘어난 후 2인치의 게이지 길이로 회복될 수 있도록 조절된다. B 입구가 주행하여 50% 늘어난 후 원래 위치로 회복된다. 원래 위치는 30초간 유지된다. 그리고 A 입구가 동일한 방법으로 주행한다. 힘이 챠트상이 다시 나타날 때 처음 게이지 길이로 회복된다. 챠트는 인치로 판독하며 시험시작부터 힘이 다시 나타날 때 즉 펜이 기본선을 떠날 때까지 판독한다. 영구변형%는 챠트상의 인치에 5를 곱한 것이다. 이러한 과정을 남은 시료에 반복하여 평균을 계산한다. 그 외에 ASTM 621과 동일하다.

고온 바아 밀봉범위

고온 바아 밀봉범위 시험은 고온바아 가열 밀봉기를 사용해 플라스틱 필름을 가열 밀봉할 때 수용 가능한 온도범위를 측정하는 것이다. Sencorp System사의 Model 24-As 시험실 밀봉기를 사용했다. 상부의 폭 1/4인치의 고온 바아를 가진 고온 바아 가열 밀봉기는 온도조절이 가능하다. 이 시험에서는 두 개의 폭 1인치, 길이 4인치(TD 방향으로 긴) 시료를 관형 필름에서 절단하였다. 고온 바아 가열 밀봉기의 온도, 시간 및 밀봉 바아 압력을 조절한다. 온도를 제외한 이들 조절한 하기 조건으로 한다.

정착시간 100초(상부의 가열된 조오가 하부의 폭 1인치 두께 3/8 인치의 고정된 평평하게 만들어진 실리로 고무에 놓이는 시간)

입구압력 50psi

두 필름시료를 각 필름의 제 1 외부층을 접촉시켜 묶어 최소한의 밀봉온도 측정에 사용한다. 묶은 시료를 상부 입구와 하부 밀봉 평면 사이에 놓는다. 상부 입구와 하부 평판은 내열성 불화탄소 중합체로 피복된 직물로 강화된 유리섬유를 갖는다. 여러가지 온도를 사용해 지정된 시간동안 상기 압력에서 입구를 평판에 대해 눌러 두 개의 필름이 서로 밀봉되는 최소온도를 측정한다. 다음으로 마찬가지 방법으로 유사한 두개의 필름 시료를 제 1 외부층끼리 접촉시켜 밀봉 입구와 평판 사이에 놓고 상부의 밀봉 막대를 하부의 평판에 근접시킨 후 밀봉에 파열이나 연소 또는 현저한 뒤틀림을 일으키지 않는 최대한의 온도를 측정한다.

분자량/크기 분포

에틸렌-α-올레핀 공중합체는 부분적으로 중량 평균 분자량(Mw)에 의해 특정되는데 이것은 주어진 수의 반복단위를 갖는 각 사슬의 무게를 그러한 사슬의 수와 곱한 후 사슬 전체의 무게로 나눈 것이다. 에틸렌 α-올렌핀 공증합체는 또한 부분적으로 수평균 분자량(Mn)에 의해서도 특정되는데 이것은 전체 중합체 분자의 중량을 전체수로 나눈 것이다.

이들 둘 모두가 알려지면 중합체에 대한 분자량 분포곡선의 모양을 특정할 수 있다. 즉 세로로 분자량 간격중의 중합체 사슬수 가로로는 분자량을 대응시킨다. 높은$\overline{M}w/\overline{M}n$ 은 분자량의 넓은 분포를 나타내고 낮은$\overline{M}w/\overline{M}n$ 은 좁은 분포를 나타낸다.$\overline{M}w/\overline{M}n$ 은 몇 개의 다른 기술에 의해서도 측정 가능하나, 여기에서는 ASTM D-3593-80에 기재된 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하였다.

일반적으로, 상대적으로 좁은$\overline{M}w/\overline{M}n$ 분포는 물리적 성질의 조절이 쉽고 우수한 광학적 성질 즉 상대적으로 고광택의 투명함을 얻을 수 있다. 그러나 비교적 낮은$\overline{M}w/\overline{M}n$ 비율값의 중합체는 가공하기 어렵고 좁은 밀봉범위를 갖는다. 특히, 본 발명에 유용한 필름회복능을 갖는 에틸렌-알파올레핀 공궁합체는 3.0 이하의 비교적 좁은 분자량 분포에 의해 특정된다.

비교적 넓은(3.0 이상) $\bar{M}w/\bar{M}n$ 분포, 즉 높은 비율의 에틸렌 α-올레핀 공중합체는 일반적으로 더 좋은 가공성과 넓은 열밀봉 범위를 갖는다. 이러한 넓은 분포의 물질도 좁은 분자량 분포 물질과 함께 본 발명에 바람직하게 사용된다. 다른 언급이 없는 한, 평균분자량 갑 Mw, Mn, Mz는 ASTM D-3593-80과 유사한 GPC 방법으로 측정된 것이다.

하기 모든 실시예에서 별다른 언급이 없는 한 제조되는 필름 조성물은 일반적으로 흡입 필름 제조장치와 상기에서 상세히 설명되고 도면에 도시된 방법에 의해 제조된 것을 사용하였고 관형 필름인 경우 제 1 외부층이 필름의 내부층인 것을 사용했다. 중합체 및 첨가제는 표 A-C에 기재된 것을 사용했다. %는 별다른 언급이 없는 한 중량%이다.

실시예1-5

실시예1-3은 비교 실시예이다. 실시예 1은 상표 Hi Y Gold 하에서 비스카세 코포레이션의 자회사인 Filmco Iudustries에 의하여 판매되는 것으로 상업적으로 이용가능한 가소화 폴리(비닐 클로라이드) 취입성형 필름이다.

이 필름은 약 25-30 중량%의 가소제로 가소화된 약 65-70 중량%의 폴리(비닐 클로라이드)를 함유하여 약 5 중량% 미만의 다른 첨가제를 함유한다. 이러한 필름은 생고기나 가공된 고기를 포함하는 여러 식품들을 포장하는데 사용된다. 실시예 2는 미쓰비시 석유화학(주)의 상표 YUKA Wrap 하에서 상업적으로 이용가능한 폴리올레핀 스트레치 필름이다. 실시예 2의 필름은 EVA로 구성되는 제 1 및 제 2 외부층사이에 삽입된 EVA-폴리부틸렌 혼합 코아(core)층을 갖는 3층 구조의 필름으로 생각된다. 실시예 3은 Crocco사의 상표 Aliprot하에서 상업적으로 이용가능한 폴리올레핀 스트레치 필름이다. 실시예 3의 필름은 EVA로 구성되는 제 1 및 제 2 외부층사이에 삽입된 에틸렌 알파-올레핀 공중합체 코아층으로 구성되는 3층 구조의 필름으로 생각된다.

실시예 4 및 5는 본 발명의 폴리올레핀 다층구조 필름이다. 실시예 5의 필름은 층 두께 비율이 서로 다른 것을 제외하고는 실시예 4의 필름과 동일한 성분을 갖는다.

실시예 4의 공압출 필름에서의 제 1 외부층; 코아층; 제 2 외부층의 두께 비율이 50:25:25인 반면, 실시예 5에서의 두께 비율은 70:15:15이다. 실시예 4 및 5의 필름은 각각 제 1 외부층과 제 2 외부층 사이에 삽입된 코아층을 갖는다. 각각의 제 1 외부층은 4 중량%의 안개 제거제를 갖는 두 고분자의 혼합물로 구성된다. 제 1 고분자는 에틸렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 75 중량%이고, 최소한 90℃의 용융점과 최소한 0.900g/㎤이하의 밀도를 갖는 에틸렌 옥텐-1(C_2C_8)공중합체이다. 실시예 4 및 5의 제 1 외부층에 사용된 제 1 공중합체는 미국 미시간, 미드랜드의 다우 케미칼 캄파니(다우)의 상표 DOW XU 61520.01 하에서 상업적으로 이용가능하며, 이는 XU 61520.01이 제 2의 산화방지제를 포함하지 않는 것을 제외하고는 다우 상표 Attane 4201로 판매되는 제품과 유사하다. 제 1의 산화방지제를 포함하는 XU 61520.01 고분자는 표에 나타난 특성을 갖는 것으로 보고되었다. 제 1 외부층내에 존재하는 제 2 고분자는 에틸렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 75 중량%이고, 0.900g/㎤ 미만의 밀도와 80℃ 미만의 용융점을 갖는 것으로, 에틸렌과 부텐-1(C_2C_4)의 공중합체이다. 이 제 2 고분자는 미국 텍사스, 휴스톤의 엑손 케미칼사(엑손)의 상표 Exact 4011하에서 상업적으로 이용가능하다. Exact 4011 고분자는 표에 나타난 특성을 갖는 것으로 보고되었다. 실시예 4 및 5의 제 1 외부층은 66 중량%의 XU 61520.01(C_2C_8)공중합체, 30중량%의 Exact 4011(C_2C_4)공중합체, 및 4%의 안개 제거제-함유 첨가제의 혼합물이며, 상기 첨가제는 상표 Atmer 8112하에서 미국 델라웨어, 윌밍톤의 ICI 아메리카사에 의하여 판매되고 있다. 이 첨가제는 LDPE 기재내에 약 20 중량% 까지의 비이온 계면 활성제를 포함하는 것으로 생각된다. 그래서, 제 1 외부층은 고밀도, 고용융점, 넓은 분자량분포, 높은 비캣(vicat) VLDPE와 저밀도, 저용융점, 좁은 분자량 분포, 낮은 비캣(Vicat) 연화점의 에틸렌 알파-올레핀의 공중합체와의 고분자 혼합물이다.

실시예 4 및 5의 필름의 코아층은 상표 Exact 3027하에서 이용가능한 에틸렌-부텐-1 공중합체 94 중량%, 상기 언급된 Atmer 8112 4 중량%, 및 미국 뉴욕, 태리타운의 암파셋 코포레이션의 상표 Ampacet 50914 하에서 판매되는 슬립제 함유 첨가제(안티블록 폴리에틸렌 마스터 배치) 2 중량%의 혼합물로 구성된다. Ampacet 50914는 LDPE 기재내에 에틸렌-비스-올레아미드 5%를 함유하며 슬립 및 안티블록제의 역할을 한다.

실시예 4 및 5의 필름의 제 2 외부층은 Exact 3027 80%, Exact 4011 15%, 및 상표 Ampacet 100031하에서 암파셋 코포레이션으로부터 이용가능한 Ampacet A/B 50914 2% 및 제 2 첨가제 3%의 혼합물로 이루어진다. Ampacet 100031은 LDPE 기재내에 약 1.15%의 올레아미드와 약 3%의 플루오로엘라스토머를 포함하며, 슬립제 및 가공조제의 역할을 한다.

실시예 4 및 5의 다층구조 필름을 제조함에 있어서, 하나의 압출기가 각각의 층에 대하여 사용되었고, 각각의 압출기로부터 가열 가소된 수지가 공압출 다이로 도입되고, 그로부터 수치는 취입성형 필름으로 공압출된다. 상기 세 층의 각각에 대하여, 층 혼합물 성분들은 드럼 믹서내에서 예비 혼합되고, 호파로 이동시킨 후, 그 호파로부터 부착된 표준 단일 스크류 압출기속으로 공급되며, 이 때 그 수지 및/또는 혼합물은 3층 구조 공압출 다이를 통하여 열가소되고 압출되며 취입성형 필름으로 팽창된다. 3층 구조의 각각에 대한 압출기 배럴 온도 범위는 약 310 내지 390°F(154 199°C)이다. 압출 다이는 45mil(1.14mm) 갭(gap)을 갖는 8인치(20Cm)의 환상의 출구를 갖는다. 이 공압출 다이 온도는 약 400°F(240°C)로 고정되었다. 압출된 다층 용융물은 한 쌍의 맞은편 닙(nip) 로울을 갖는 다이로부터 당겨져서 튜우브가 다이와 닙 로울사이에 위치에서 단일의 공기 거품위로 통과하고, 그럼으로써 튜우브의 방사상의 확장을 야기시키며, 동시에 팽창된 튜우브는 외부 및 내부에서 냉각되었다. 취입 비율은 약 2:1 이었다. 내부 및 외부 냉각은 냉각 공기(약 45 55°F)로 행해졌고 내부 기포 냉각 장치가 사용되었다. 사용된 장치 방법은 도면에 도시된 방법과 유사하였다.

냉각 취입성형 필름은 압출 비율에 대하여 속도가 조절되는 한 쌍의 닙 롤러를 통과시키면서 평평하게 하였다. 실시예 4 및 5에서, 약 28인치(71Cm)의 평면 폭과 0.6mil(15 미크론)의 두께를 갖는 평상의 튜우브가 제조되었다. 취입 비율, 닙 로울 속도, 압출 스크류 속도, 압출 속도, 기포 냉각과 같은 변수는 통상 기포 안정성을 극대화하도록 조절되고 필름 팽창 및 크기에 적합한 양으로 처리된다. 실시예 4 및 5의 결과 필름은 용이하게 제조되었고 우수한 외관을 갖는다. 원통형의 필름은 두개의 시이트로 절단하여 리일(reel)위에 권취하였다. 이들 필름의 물리적 특성을 측정하여 비교 실시예 1-3의 필름의 측정치와 함께 표1 및 2에 나타내었다.

표 1

실시예 번호	제1층 중량%	코아층 중량%	제2층 중량%	평균게이지 mil (μ)	인장강도 AT RT X10i psi (MPa) MD/TD	절단신율 AT RT % MD/TD	세칸드 모듈러스 AT 1% X10i psi (MPa) MD/TD	파열강도 g/mil (g/μ) MD/TD	O_2GTR* AT RT X10i	WVTR**
1	PVC 가소제	----	----	.60 (15)	5.5/5.5 (38/38)	275/304	7.3/9.1 (50/63)	75/85 (3.0/3.3)	16.3 (18)	456 (15)
2	EVA	EVA 폴리부틸렌	EVA	64 (16)	2.7/2.9 (19/20)	338/150	N.D.	106/139 (4.17/5.47)	27.1 (15)	N.D.
3	EVA	C_2 올레핀	EVA	.63 (18)	4.9/2.4 (37/17)	277/752	19.1/17.6 (132/121)	104/514 (4.09/20.2)	25.3 (18)	67 (15)
4s	66% e 30% c 4% p	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.63 (16)	5.5/5.4 (38/37)	1133/1579	17.3/20.0 (119/138)	184/285 (7.24/11.2)	23.3 (13)	N.D.
5ss	66% e 30% c 4% p	94% a 4% P 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.63 (16)	6.5/5.0 (45/34)	1289/1456	22.4/23.9 (154/165)	163/393 (6.41/15.5)	N.D.	N.D.

ND: 측정되지 않음
S= 층 비율 2:1:1(전체 필름 두께에 대하여 제 1 외부층 50%, 코아층과 제 2 외부층은25%)
SS= 층 조성은 실시예 4와 동일하지만, 층 비율은 14:3:3(전체 필름 두께에 대하여 제 1 외부층 70%, 코아층과 제 2 외부층은 15%)
RT= 실온
* 산소 기체 투과 비율(O_2 GTR)은 미크론( )내의 속도하에서 측정된 필름 두께에 대하여 1 기압하에서 24시간당 meterc당 Cmi임.
** 수증기 투과 비율(WVTR)은 미크론( )내의 속도하에서 측정된 필름 두께에 대하여 1 기압의 대기하에서 100AF(37.8AC)에서 24시간당 meterc당 g단위임.

등록특허 10-0331701

표 2

실시예 번호	안개 %	45° 각도 H.U.에서 광택도	90°에서의 수축율 % MD/TD	영구변형 % MD/TD	엄지 침하 단위	고온 바아 밀봉 °F (°C)	천공력 cmKg/mil (cmKg/μ)
1	2.3	79	15/0	3.3/4.5	5	280-360 (138-182)	1 8 (0.071)
2	1.8	73	ND	4.7/4 9	3	210-260 (99-127)	0.9 (0.04)
3	4.2	75	ND	7.3/3.7	3	230-260 (110-127)	0.9 (0.04)
4	1.2	86	7/1	3.1/3.5	4.5	200-260 (93-127)	10.3 (0.41)
5	1.3	88	ND	3.7/4.8	5	200-250 (93-121)	ND

ND = 측정되지 않음

표 1 및 2에 나타난 물성은 실시예 4 및 5의 필름(실시예 1의 PVC 제어 필름과 유사한 두께를 갖는 필름)이 실시예 1의 상업적 PVC 필름과 유사한 인장강도, 영구변형, 산소 투과도 및 엄지 침하를 가짐을 나타내준다. 또한 본 발명의 실시예 4 및 5는 비교실시예 1-3 보다 더 양호한 광학적 물성 즉 안개 및 광택도를 갖는다. 이들 개선된 광학적 물성은 포장물을 포장하였을 때 보다 개선된 외관을 부여하게 되며 나아가 포장 내용물을 알 수 있도록 더 양호한 투명성을 제공한다.

천공 저항도 또한 측정하였으며 실시예 4의 필름이 다른 3개의 비교실시예보다 현저하게 높은 천공저항을 갖는다. 유리하게는, 본 발명의 천공 저항 필름은 포장 작업중에 또는 소비자가 취급하는 과정중에 천공되는 것을 더 양호하게 예방할 수 있으며, 나아가 T-본 스테이크, 로스트용 갈비, 돼지 또는 소 갈비, 기타 뼈가 있는 절단된 육류를 포장하는 경우에 그 날카로운 뼈에 의하여 천공되는 것을 예방할 수 있다.

실시예 4 및 5는 또한 비교실시예 2 및 3의 다층구조 폴리올레핀 필름에 대하여 더 우수한 인장 강도를 갖는다. 본 발명의 따른 이들 필름의 인장 강도는 취급과정중에 파열되거나 뼈에 의하여 천공되는 것에 대하여 더 저항성을 갖는다. 실시예 4에 대한 기계 방향(MD)과 가로 방향(TD)의 수축율은 본 발명의 필름이 단일 기포 취입성형 방법에 의하여 제조되는 경우의 전형적인 것으로 판단된다. 이들 낮은 수축율과 높은 파열강도는 보다 복잡한 이중 기포 또는 텐터(tenter)프레임 배향 방법에 의하여 제조되는 필름과는 달리 취입성형 필름의 장점이다. 실시예 4에 있어서, 고온바아 밀

봉 범위는 비교실시예 2 및 3의 폴리올레핀 필름의 범위보다 더 양호하다. 실시예 4는 60°F(33℃)밀봉 윈도우를 가지며 저온에서 밀봉 개시를 허락한다.

이와 대조적으로, 비교실시예 2 및 3의 밀봉 윈도우는 더 협소하며, 각각 50°F(28℃) 및 30°F(17℃)이다. 실시예 5는 비교실시예 2와 같이 광범위하지만 저온에서 시작되는 밀봉 개시점을 갖는다. 실시예 5는 코아층에서 에틸텐 알파-올레핀 공중합체를 포함하는 것으로 생각되는 실시예 3의 필름보다 20°F(11℃)에서 측정하였을때 고온 바아 열밀봉 범위를 갖는다. 본 발명의 이 필름의 광범위한 밀봉 범위는 필름이 전자비임에 의한 방사와 같은 특수한 가교결합 절차에 영향을 받지 않고 달성된다.

실시예 4 및 5에 있어서, 실시예 1의 PVC 제어 필름에 대하여 얻어진 동일한 값들보다 더 우수한 엄지 침하 값을 갖는 것과 같이 더 양호한 탄성 회복을 나타낸다. 비교실시예 2 및 3의 폴리올레핀 다층구조 필름은 본 발명의 필름과 비교하여 더 열등한 엄지 침하 값을 가지며 이는 엄지 또는 기타 손가락에 의한 더 느린 탄성 회복을 나타낸다. 비교실시예 2 및 3은 또한 실시예 2 및 3의 더 높은 영구 변형에 나타난 바와 같이 실시예 4 및 5보다 더 열악한 변형 회복을 나타낸다. 또한 본 발명의 실시예 4 및 5의 필름은 더 많이 늘어나서 더 높은 절단 신율을 갖는다. 이들 필름은 폴리(비닐클로라이드)를 포함하지 않으며, 즉 폴리(비닐클로라이드)가 없는 필름이다. 이들은 또한 기계 및 가로 방향의 영구 변형이 5.0 퍼센트 이하인 값을 갖는다. 이들은 또한 최소한 한 방향내에서의 영구 변형이 4.0 퍼센트 이하인 값을 갖는다.

실시예6-10

실시예 6-10은 하기 다르게 언급된 것을 제외하고는 실시예 4 및 5와 동일한 장치 및 방법을 사용하여 제조된 모두 3층구조 폴리올레핀 취입 성형 필름이다. 각각의 층의 조성은 하기 표 3에 나타난 성분과 함량을 갖는 혼합물이다. 실시예 6-10 은 모두 본 발명에 따른 실시예이다. 실시예 6 및 8은 층 두께 비율이 50:25:25인 반면 실시예 7,9 및 10은 총 두께 비율이 70:15:15이다. 이 모든 실시예는 코아층과 제 2 외부층이 동일한 조성을 갖는다. 실시예 6 및 7의 제 1 외부층은 조성에 있어서 동일하고, 안개 제거제 함유 첨가제가 10% 미만으로 혼합된 단일의 좁은 분자량 분포를 갖는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체를 이용하였다. 실시에 8,9, 및 10의 제 1 외부층은 좁은 분자량 본포($\bar{M}_w/\bar{M}_n$ < 3)를 갖는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체와 넓은 분자량 분포($\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ≥3)를 갖는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체의 혼합물이다. 실시예 8 및 9는 서로 동일한 조성을 갖지만 층 비용은 서로 다르다. 실시예 10은 제 1 외부층에 사용된 특별히 좁은 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 공중합체와 그 성분들의 상대적인 함량을 변화시켰다.

실시예 6-10의 필름은 2:1의 취입 비율, 유사한 압출기 온도범위(310 390°F) 다이 온도(약 390°F), 및 냉각 조건을 이용한 유사한 공정 조건하에서 제조되었다. 제조된 필름의 물성을 측정하여 표 3 및 4에 나타내었다. 제 1 외부층은 취입 성형 필름 튜우브의 내부층이다.

표3

실시예 번호	제1층 (중량%)	코아층 (중량%)	제2층 (중량%)	평균게이지 mil (μ)	인장강도 AT RT $X10^3$ psi (MPa) MD/TD	절단신율 at RT % MD/TD	세칸트 모듈러스 at 1% $X10^3$ psi (MPa) MD/TD	파열강도 g/mil (g/μ) MD/TD	O_2GTR* at RT $x10^3$	WVTR**
6†	96% f 4% p	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.62 (16)	4.3/4.9 (30/34)	1103/1529	20.8/22.9 (143/158)	140/349 (5.5/14)	N.D.	N.D.
7††	96% f 4% p	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.61 (15)	5.2/5.3 (36/37)	1267/1711	20.7/23.9 (143/165)	186/353 (7.3/14)	N.D.	N.D.
8†	66% f 30% e 4% p	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.53 (13)	4.9/4.9 (34/34)	1060/1597	21.7/23.9 (150/165)	200/322 (7.9/13)	N.D.	N.D.
9††	66% f 30% e 4% p	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.56 (14)	6.2/3.5 (43/24)	1288/1234	22.9/24.5 (158/169)	216/454 (8.5/18)	N.D.	N.D.
10††	50% i 46% e 4% P	94% a 4% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% r	.52 (13)	6.2/5.2 (43/36)	1247/1579	18.5/20.4 (128/141)	162/366 (6.4/14)	27.1 (13)	71 (13)

RT: 측정되지 않음
†= 층 두께 비율 2:1:1 ††= 층 두께 비율 14:3:3
* 산소 기체 투과 비율(O_2 GTR)은 미크론( )내의 속도하에서 측정된 필름 두께에 대하여 1 기압하에서 24시간당 meterc당 Cmi임.
** 수증기 투과 비율(WVTR)은 미크론( )내의 속도하에서 측정된 필름 두께에 대하여 1 기압의 대기하에서 100AF(37.8AC)에서 24시간당 meterc당 g단위임.

등록특허 10-0331701

표 4

실시예 번호	안개 %	45° 각도 H.U.에서 광택도	90° 에서의 수축율 % MD/TD	영구변형 % MD/TD	엄지 침하 단위	고온 바이 밀봉 범위 °F (°C)
6	1.5	87	ND	2.9/2.1	5.0	220-230 (104-110)
7	1.4	88	ND	3.1/3.0	5.0	220-230 (104-110)
8	1.8	85	ND	3.6/3.0	5.0	220-240 (104-116)
9	1.4	86	ND	4.1/3.1	4.8	230-240 (110-116)
10	1.5	86	6/1	3.0/3.0	5.0	210-250 (99-121)

ND = 측정되지 않음

표 3 및 4에 나타난 물성은 양호한 파열 강도, 육류의 신선도를 유지하기에 충분한 높은 산소 투과도, 및 본 발명의 필름으로 포장된 수분 함유 포장물로부터 수분 상실을 방지하기 위한 낮은 수분 투과도를 갖는 필름임을 입증한다. 이들 필름들은 낮은 안개와 높은 광택도를 갖는 우수한 광학적 특성을 가지며, 낮은 영구 변형값을 나타내는 우수한 탄성과 가소한 PVC 필름에 대하여 얻어진 것과 유사한 엄지 침하로 볼 때 우수한 탄성 회복을 갖는다.

열 수축성은 실시예 10에 대하여 측정하였고, 사용 특성이나 적정 특성에 대한 열 수축 장치를 요구하지 않는 저온 수축 스트레치 필름내에 우수한 특성이 발견되었다. 실시예 6 9의 필름(본 발명의 다른 실시예도 마찬가지로)은 모두 실시예 10에 대하여 얻어진 것과 유사한 수축율을 갖는 것으로 예측된다. 특히 가로 방향(TD)수축율은 낮으며, 좋기로는 10% 이하이고, 더 바람직하기로는 5% 이하이지만, 실시예 10에서는 약 1% 정도이며, 그럼으로써 이 필름이 압출된 중합체가 용융 중합체로부터 필름속으로 확장되는 고정을 사용하던 제조되는 것을 나타낸다.

넓은 그리고 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체로 이루어진 제 1 외부층 혼합물을 사용하는 실시예는 더 높은 연소 온도를 가지며, 특히 실시예 8 및 10의 필름은 좁은 분자량 분포를 갖는 C_2 α-올레핀 공중합체만을 포함하는 실시예의 필름보다 더 넓은 밀봉범위를 갖는 것을 알 수 있다. 실시예 6-10은 모두 초저밀도 폴리에틸렌 공중합체(VLDPE)를 각각의 3층에 이용한 것으로, 이는 약 92℃의 고용융점을 갖는 0.900g/㎤의 밀도의 C_2C_4 VLDPE와 약 66℃의 저용융점을 갖는 0.888g/㎤의 밀도의 C_2C_4 공중합체와의 혼합물이다.

실시예 11-17

실시예 11은 상표 Suntec-C하에서 일본 도쿄 아사히 케미칼사에 의하여 판매되는 상업적으로 이용가능한 열 수축성 다층구조 폴리올레핀 식품 포장 필름이다. 이것은 폴리프로필렌 코아층의 양쪽에 EVA 외부층을 갖는 3층구조 필름으로 생각된다. 이 필름의 물성을 시험하여 표 5 및 6에 나타내었다. 실시예 12-14는 비교실시예이고, 실시예 15-17은 본 발명에 따른 실시예이다.

실시예 12는 EVA를 함유하는 코아층과 제 2 외부층 그리고 하기의 제 1 외부층을 갖는 3층 구조의 공압출 필름이며, 제 1 외부층은 (a) 에틸렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 80 중량%이고 최소한 90℃의 용융점, 최소한 약 0.900 및 0.915 g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 옥텐-1 공중합체(Attane xu 61520.01) 43 중량%; (b) 에틸렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 75 중량%이고 약 80℃ 미만의 용융점과 0.900g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 부텐-1 공중합체(Exact 4011) 40 중량%; (c) 프로필렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 80 중량%인 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체(Shell사 DS6-D81로서 입수가능함) 15 중량%; 및 (d) 안개제거제 함유 첨가제 (Atmer 8112) 2 중량%로 구성된다.

실시예 13은 폴리부틸렌 (< 1% C_2) 공중합체 코아층, 에틸렌 아크릴산 공중합체 제 1 외부층, 및 하기의 제 2 외부층으로 구성된 3층구조 폴리올레핀 필름이며, 상기 제 2 외부층은 (a) 최소한 80 중량%의 C_2 고분자 단위를 갖고, 최소한 90℃의 용융점과 최소한 0.900g/㎤ 및 0.915g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 옥텐-1 공중합체(Attane XU 61520.01) 84 중량%, (b) 에틸렌으로부터 유도된 최소한 75 중량%의 고분자 단위를 갖고, 약 80℃ 미만의 용융점과 0.900g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 부텐-1 공중합체(Exact 4011) 10 중량%, 및 (c) 슬립제를 함유하는 첨가제 6 중량%의 혼합물로 이루어진다.

실시예 14는 상기 실시예 13과 유사한 EAA 제 1 외부층을 갖는 3층 구조 필름이다. 제 2 외부층은 (a) 최소한 약 0.900g/㎤ 및 0.915g/㎤ 이하의 밀도를 갖고, 에틸렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 75 중량%이고 최소한 약 90℃의 용융점을 갖는 Exact 3027 C_2C_4 VLDPE 공중합체 80 중량%, (b) Exact 4011(실시예 12에서 설명됨)의 15 중량%, 및 (c) 슬립제 함유 첨가제 약 5 중량%의 혼합물로 구성된다. 코아층은 (a) Exact 3027 중합체 약 90 중량%와 (b) Exact 4011 중합체 6 중량% 및 (c) 슬립 및 안개 제거제 함유 첨가제 4 중량%의 혼합물로 구성된다.

실시예 15-17은 동일한 코아 및 제 2 외부층 조성을 갖는 본 발명의 실시예이다. 제 1 외부층의 조성은 변한다. 이들의 제 1 외부층은 모두 3 종류의 공중합체와 안개 제거제 함유 첨가제와의 혼합물이다. 각각의 예에 있어서, 제 1 외부층은 최소한 0.900g/㎤ 및 0.915g/㎤ 이하의 밀도를 가지며 최소한 90℃의 용융점을 갖는 VLDPE로 구성된다. 이 VLDPE와 혼합되면 0.900g/㎤ 미만의 밀도를 갖는 저융점(약 80℃ 미만)을 갖고 실질적으로 선형인 에틸렌 알파-올레핀 공중합체가 된다. 이 혼합물의 제 3 성분은 변한다. 실시예 15에서, 이 제 3 성분은 약 1% 미만의 에틸렌을 갖는 폴리부틸렌 공중합체이다. 실시예 16에서 이 제 3 성분은 약 32%의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌 프로필렌 고무로 구성된다. 실시예 17에서 이 제 3 성분은 프로필렌으로부터 유도된 고분자 단위가 최소한 80 중량%인 프로필렌 에틸렌 공중합체로 구성된다.

실시예 12-17에 대한 상기의 물질, 함량 및 첨가제는 실시예 4 및 5에 설명된 것과 실질적으로 동일한 취입성형법에 의하여 필름을 제조하도록 사용되었다. 실시예 12-17의 압출기와 다이 온도는 약 350°F(177℃)로 고정되었고 모든 필름은 그 두께 비율이 약 70:15:15이었다. 냉각 공기 온도는 약 44 75°F(7 24℃)의 범위이었으며, 취입 비율은 약 2:1이었다. 결과 필름의 물성을 측정하여 표 5 및 6에 나타내었다.

표 5

실시예 번호	제1층 (중량%)	코어층 (중량%)	제2층 (중량%)	평균게이지 mil (μ)	인장강도 RT at X10i psi (mPa) MD/TD	절단신율 RT at % MD/TD	세칸트 모듈러스 1% at X10i psi (mPa) MD/TD	파열강도 g/mil (g/μ) MD/TD
11	EVA	폴리프로필렌	EVA	.51 (13)	10.0/6.8 (69/47)	187/324	30.0/28.0 (207/193)	46/26 (1.8/1.0)
12	43% e 40% c 15% j 2% p	93% s 3% c 2% p 2% q	94% s 3% q 3% t	.61 (15)	3.8/2.7 (26/19)	364/578	N.D.	67/140 (2.6/5.5)
13	98% U 2% p	95% m 2% p 3% q	84% e 10% c 3% q 3% t	.67 (17)	6.3/4.0 (43/28)	165/686	N.D.	253/83 (10/3.3)
14	98% u 2% p	90% a 6% c 2% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% t	.69 (18)	5.4/4.1 (37/28)	100/722	N.D.	239/31 (9.4/1.2)
15	73% e 17% c 8% m 2% p	95% a 2% p 3% q	79% a 15% c 3% q 3% t	.69 (18)	5.5/5.0 (38/34)	443/1281	N.D.	206/373 (8.1/15)
16	73% e 15% c 10% k 2% p	95% a 2% p 3% q	79% a 15% c 3% q 3% t	.81 (21)	2.5/2.2 (17/15)	515/766	N.D.	173/361 (6.8/14)
17	68% e 15% j 15% c 2% p	96% a 2% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% t	.61 (15)	6.6/4.0 (46/28)	767/1037	N.D.	164/325 (6.5/13)

표 6

실시예 번호	안개 %	45 각도 H.U. 에서 광택도	90°C에서의 수축율 % MD/TD	영구변형 % MD/TD	엄지 찰하 단위	고온 바아 밀봉 단위 °F (°C)	O_2GTR* X10^3	천공력 cmK/mil (cmK/μ)
11	1.0	93	55/32	5.4/5.3	5.0	230-320 (110-160)	20.6 (13)	2.0 (0.079)
12	5.3	68	N.D.	7.4/6.5	N.D.	210-310 (99-154)	N.D.	N.D.
13	11.5	51	N.D.	11.9/3.7	N.D.	220-260 (104-127)	N.D.	N.D.
14	9.5	55	N.D.	7.9/3.0	5.0	220-250 (104-121)	N.D.	N.D.
15	3.4	68	N.D.	6.4/7.0	3.5	220-250 (104-121)	N.D.	N.D.
16	3.8	68	N.D.	5.5/8.6	3.0	250-260 (121-127)	N.D.	N.D.
17	2.3	88	N.D.	7.1/9.0	3.5	220-320 (104-160)	15.7 (20)	1.2 (0.047)

ND = 측정되지 않음

* 산소 기체 투과 비율(O_2 GTR)은 미크론( )내의 속도하에서 측정된 필름 두께에 대하여 1 기압하에서 24시간당 meterc당 Cmi임.

표 5 및 6에 나타난 물성은 상업적으로 이용가능한 실시예 11의 폴리프로필렌 및 EVA 수축 필름이 우수한 탄성강도 및 광학적 특성을 가짐을 나타낸다. 본 발명에 따른 실시예 15-17의 필름은 실시예 11의 90℃ 열 수축성 필름을 제조하는데 요구되는 고가이면서 비교적 복잡한 이축 스트레치 공법에 의하여 제조될 필요는 없다. 그러나 본 발명의 필름들은 양호한 강도와 탄성변형 및 광학적 특성을 갖는다. 또한 본 발명의 필름들의 더 높은 파열 강도를 나타내는 것과 같이 파열에 대한 저항이 더 크며, 절단시에 높은 신도를 나타내는 것과 같이 스트레치성이 더 크다. 본 발명의 필름의 다른 장점은 자동 포장기계에 적용할 때 기계가공성 및 사용에 있어서 그리고 열수축성 Suntec-C 필름에 비하여 하기에 같은 장점을 갖는다.

실시예 17은 본 발명에 따른 특별한 구체예이다. 실시예 17의 필름은 양호한 절단성(칼 등에 의하여 절단되는 경우의 용이성)을 나타내며, 특히 가로 방향으로, 천공 저항과 엄지 침하 회복과 같은 탄성이 양호하며, 가소화 PVC와 유사한 산소 투과도(이는 포장된 내용물을 신선한 색상으로 유지하기에 충분하다)를 가지며, 우수한 광학적 특성(낮은 안개 및 높은 광택도)을 가지며, 그리고 약 100°F(55.5℃)의 고온 바아 밀봉범위가 넓다.

실시예 15 및 16은 실시예 17과 일반적으로 유사한 물성을 갖지만 이보다 더 좁은 밀봉 온도 범위와 더 열등한 광학적 특성을 갖는 실시예이다. 자동 포장 기계에서의 기계 가공성도 실시예 17의 필름보다 더 양호하지 못하다.

비교실시예 12도 본 발명의 필름에 사용될 수 있는 것과 유사한 제 1 외부층 구조를 갖지만 코아층과 제 2 외부층은 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체로 구성된다. 이 비교실시예의 필름은 또한 넓은 밀봉 범위, 낮은 영구 변형, 높은 파열 강도, 및 스트레치 마크가 발생하지 않는 장점이 있지만, 광학적 특성이 실시예 17보다 양호하지 못하고 포장 기계상에서의 기계가공성도 현저하게 열등한 상태이다.

비교실시예 13 및 14는 모두 EAA기재 제 1 외부층을 이용한 것이다. 실시예 14의 경우에, 코아층과 제 2 외부층은 본 발명의 다층 구조 필름과 유사한 구조를 갖는다. 실시예 13의 경우에, 제 2 외부층은 본 발명의 필름에 사용될 수 있는 것과 유사한 구조를 갖지만 코아층은 폴리부틸렌 기재 공중합체이다. 비교실시예 13 및 14는 모두 본 발명의 실시예 15-17의 필름에 비하여 열등한 광학적 특성(높은 안개 및 낮은 광택도)을 갖는다. 실시예 13의 필름은 또한 열등한 MD 영구 변형치를 갖는다. 비교실시예 11-14와 본 발명의 필름인 실시예 15-17은 모두 상표 Waldyssa W40하에서 스위스 루가노의 왈디싸 캄퍼니에 의하여 제작된 스트레치 포장기계를 사용하여 기계 포장 시험을 하였다. 이 기계는 필름을 가로 방향으로 완전히 절단하는 톱니모양의 칼날이 장착되어 있다. 4개의 보통 크기의 사과를 발포 폴리스티렌 접시에 넣고 이 필름을 사용하여 시험하였다. 각각의 필름은 그 포장물보다 약 10% 정도 스트레치하여 포장하였다. 각각의 필름에 대하여 25개의 포장물을 만들었다. 포장 공정을 관측하였고, 필름에 대하여 필름의 성능, 절단칼로 필름이 절단되는 정도, 측부 클램프에 의한 갈라진 현상, 스트레치의 용이성, 필름의 접혀지는 정도, 열 밀봉성, 고착성, 강도 및 외관 등을 시험하였다. 필름을 갈라지게 하는 것과 같은 결점은 상당히 심각한 문제로 이는 포장 내용물이 상하게 될지도 모르는 외부 환경에 노출되기 때문이다. 포장된 필름 표면내의 틈과 관련된 다른 문제로는 포장물의 오염문제이다. 특히 정육이나 식육에 있어서 먹기전에 요리를 해야 하는데 이때 내용물이 오염되지 않도록 잘 포장되어야 한다.

포장기계를 사용하여 4개의 사과 접시 25 개를 기생산된 가소화 PVC 필름을 사용하여 두 세트 포장하였다. 첫번째 세트중에서, 20개의 접시는 그 포장상태가 양호하였으나 5개의 접시는 중간 또는 큰 크기의 구멍이 형성되었다. 두번째 세트에서는 21개의 접시가 양호하였으며 4개의 접시는 작은 구멍부터 큰 구멍을 형성하였다. 실시예 11-13 및 15-17의 필름의 포장결과는 표7에 나타내었다. 실시예 14의 필름은 필름의 되감기 문제 때문에 이 포장기계에서 시험되지 못하였다.

표 7

실시예 번호	고화성	접합성	밀봉성	절단성	강도	스트레치성	외관	기계가공성 반복단위 양호	기계가공성 반복단위 불량	가능성 *
11	양호	양호	양호	불량	매우양호	매우어려움	매우양호	*	*	*
12	N.D.	불량	불량	불량	매우불량	불량	N.D.	0	25	0
13	최소	매우양호	매우양호	불량	매우불량	양호	불량	1	24(split)	4
15	양호	불량	보통	보통	양호	너무용이	보통	16	8(fold) 1(split)	64
16	양호	불량	보통	보통	불량	너무용이	보통	6	19(split)	24
17	양호	양호	양호	보통	양호	어려움	양호	45	4(fold)	92

N.D. - 측정되지 않음

* 이 기계는 50% 상에서 필름의 측면을 인출하는데 실패하였음

기계 가공성 시험에 대하여 상기 언급한 바와 같이 60 게이지(15.4 미크론)의 두께를 갖는 가소화 PVC 필름을 25개의 포장물 두 세트를 포장하여 시험하였다. 각각의 포장물은 발포 폴리스티렌으로 이루어진 직사각형의 접시에 보통크기의 사과 4개를 포장한 것이다. 필름코 인터내쇼날사에 의하여 판매되는 상표 Fresh Wrap PS-E의 PVC 필름을 Waldys sa W40 포장기계에 사용하여 41개의 양호한 포장물을 얻었으며 9개의 불량(작거나 큰 구멍이 형성된) 포장물을 얻어서, 그 가능성은 82%가 되었다(실패율 18%).

이 장치내에서의 PVC 필름의 평균 속도는 6% 또는 그 이하로서, 이는 가공성을 시험하기 위한 가혹한 시험조건이다. 상기 설명한 바와 같이, 접시에 4개의 보통 크기의 사과를 포장하기 위해서는 약 10%와 스트레치가 요구되었다. 그러나 이 스트레치 요건은 10 내지 20% 정도로 변화될 수 있다. 10%의 값은 하나의 예시에 불과하며 실제로 스트레치는 포장물 부위에 따라 다를 수 있으며 부분적으로는 평균보다 더 높을 수 있다. 비교 실시예 11을 제외하고 시험된 모든 폴리올레핀 필름은 포장물의 두 측부에서 항복점이 초과되는 경우에 스트레치 마크를 나타내었다.

본 발명의 실시예 17은 PVC 필름에 대하여 시험된 폴리올레핀 필름의 가장 양호한 결과를 나타내었다. 이 필름은 가장 양호한 성공율을 나타내었다(92%). 본 발명의 필름은 사용시에 양호한 고착성, 접힘성, 밀봉성, 강도 및 외관특성을 나타내었다. 기계 절단칼로 필름을 절단하기 위한 성질도 양호하였다. 이 필름의 스트레치성이 PVC 필름에 비하여 나쁘지만, 25개의 포장물의 한 셋트를 포장한 결과 모두 수용할 수 있었다. 우수한 기계가공성의 관점에서, 24개의 포장물 셋트를 포장한 결과 20개가 수용가능하였고, 단지 4개만이 접힘성이 나쁜 것으로 나타났다. 필름이 갈라지거나 49개의 시험 포장물내에 구멍이 형성되는 경우가 없었다. 이 시험에 있어서 열등한 접힘성이란 종종 다른 결점을 야기시킬 수 있는 필름의 주름을 의미한다.

실시예 11(Suntec-C)의 열수축성 플리올레핀 다층구조 필름은 절단하고자 할 때 고정시키기가 매우 어렵다. 이 필름을 관찰한 결과 기계 그립퍼(gripper)에서 나쁜 슬립현상이 발생하였다. 이 기계는 그 포장물의 50%에서 필름의 모서리를 인출하는데 실패하여 결국 50%의 포장 실패율을 가져왔다. 스트레치성이 결여되어 있어서 다른 실패나 결함의 원인이 되었다. 이 인출 실패는 필름의 높은 강성이나 촉감과 관련되며 또한 저온에서 열수축되는 높은 배향 즉 90℃에서 ND 및 TD 방향으로 최소한 30% 수축율을 갖는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. 이 필름에서 스트레치 마크는 관찰되지 않았다.

비교 실시예 12는 본 발명의 필름의 제 1 외부층과 유사한 제 1 외부층을 사용하였지만 코아층과 제 2 외부층은 EVA를 사용하였다. 이 필름은 매우 열등한 성능을 나타내어 칼로 절단할 때 100% 실패율과, 불량한 접힘성, 밀봉결함 및 양쪽 클램프에 의하여 필름이 갈라지는 현상이 나타났다. 이 필름은 매우 열악하여 기계포장용으로는 부적합하였다.

비교 실시예 13의 필름은 절단하기에 매우 어렵고 비교 실시예 11과 유사하였다. 이는 또한 불량한 광택도와 투명성을 나타냈으며, 현저히 낮은 고착성을 갖는다. 이 필름은 매우 열악하여 기계포장에 사용할 수 없고, 25개의 포장물중에서 단지 1개만이 양호한 상태이었다. 매우 양호한 접힘성과 밀봉성 그리고 양호한 스트레치성은 인정되지만, 양쪽 클램프에 의하여 갈라지는 현상이 발생하여 실패율이 96%에 달하였다.

본 발명의 실시예 15 및 16은 가혹한 기계 조건하에서도 기계가공성이 각각 64%와 24%를 나타내었다. 실시예 15에서 9개의 결함 포장물중에서 8개가 나쁜 접힘성을 나타냈고, 오직 1개만이 갈라진 필름을 나타내었다. 실시예 16에서는 19개의 모든 결함 포장물이 갈라진 필름을 나타내었다. 표에 나타난 다른 물성들은 보통 내지는 양호로 나타났고, 두 개의 경우만 불량한 접힘성을 가지며, 실시예 16의 강도는 불량한 것으로 평가되었다. 불량한 접힘성은 필름이 용이하게 스트레치되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

상기 시험은 모든 비교실시예에 대하여 본 발명의 실시예 17이 우수함을 증명한다. 실시예 15 및 16의 필름은 실시예 17과 같이 양호하지는 않지만 상기 비교실시예 보다는 더 양호하고 포장기계의 가혹한 시험조건에서도 양호한 포장물이 생성될 수 있음을 보여준다.

본 발명의 구체예는 45° 에서 최소한 70 HU의 광택도를 포함하는 우수한 광학적 특성을 가질 수 있으며, 바람직하게는 최소한 80 HU 이상의 광택도를 가질 수 있고, 5.0 퍼센트 미만의 낮은 안개값 바람직하게는 3.0 퍼센트 미만의 안개값을 가질 수 있다. 또한 최소한 16℃, 바람직하게는 최소한 30℃, 더 바람직하게는 최소한 50℃의 고온 바아 열 밀봉 범위가 최소한 125℃의 온도에서 얻어질 수 있다.

추가적인 본 발명의 필름이 실시예 4 및 5에 개시된 것과 유사한 방법에 의하여 제조되었다. 다이 온도를 약 370°F(188℃)로 고정하였고, 약 24 인치의 평평한 튜우브 폭을 갖는 취입성형 필름이 제조되었다. 이 필름의 물성을 측정하여 층조성과 함께 표 8 및 9에 나타내었다.

표 8

실시예 번호	제1층 중량%	코아층 중량%	제2층 중량%	평균게이지 mil (μ)	인장강도 AT RT X10i psi (MPa) MD/TD	절단강도 AT RT % MD/TD	세칸트 모듈러스 AT 1% X10i psi (MPa) MD/TD	파열강도 g/mil (g/μ) MD/TD
18 ↑	98% c 2% p	96% a 2% p 2% q	96% a 2% q 2% t	.67 (17)	4.6/4.8 (32/33)	1173/1366	14.0/15.7 (97/108)	214/211 (8.4/8.3)
19 ↑↑	98% c 2% p	96% a 2% p 2% q	96% a 2% q 2% t	.58 (15)	5.3/4.8 (37/33)	1183/1404	13.7/15.5 (94/107)	151/236 (5.9/9.3)

ND = 측정되지 않음

↑ = 층 비율 2:1:1(전체 필름 두께에 대하여 제 1 외부층은 50%, 코아층과 제 2 외부층은 각각 25%)

↑↑ = 층 조성은 실시예 18과 동일하지만 층 비율은 6:7:7(전체 필름 두께에 대하여 제 1 외부층은 30%, 코아층과 제 2 외부층 은 각각 35%)

RT = 실온

표 9

실시예 번호	안개 %	45° 각도 H.U.에서 광택도	영구변형 % MD/TD	엄지 찔하 엄지 단위	고온 바아 밀봉 범위 °F (°C)
18	1.0	77	2.3/4.8	4.8	180-210 (82-99)
19	0.9	77	2.6/5.4	5.0	180-210 (82-99)

ND = 측정되지 않음

실시예 18 및 19의 필름은 0.900g/㎤ 미만의 밀도와 70℃ 미만의 용융점을 갖는 에틸렌 부텐-1 공중합체를 40중량% 이상 사용하기 때문에 높은 단량체 추출 함량을 갖는 것으로 생각된다. 그러므로 실시예 18 및 19의 필름은 미국 정부 규정에 따라 비식품 품목을 포장하는데에는 적절하지만 식품 품목을 포장하는데에는 적합하지 못한 것으로 생각된다. 그러나 상기 시험결과는 이들 필름이 우수한 엄지 침하값, 낮은 영구변형, 낮은 안개 및 높은 광택도를 가짐을 보여준다. 이러한 필름은 필름이 음식물에 직접 접촉하지 않는 품목을 포장하는데에 유용한 것으로 생각된다.

실시예 20-22

추가적인 본 발명의 3층 구조 필름이 상기 실시예 4 및 5의 방법과 유사한 방법에 의하여 제조되었다. 실시예 20-21의 압출기 및 다이 온도는 300-350°F(149-177℃)의 범위이고, 실시예 22은 약 395°F(202℃)의 압출기 온도를 이용하였다. 실시예 20-22에서의 내부 및 외부 냉각공기 온도는 약 50-66°F(10-19℃)의 범위이었다. 층 조성과 두께 비율은 표9에 나타나 있다. 결과 취입성형 필름의 뭍리적 성짙을 측정하여 하기 표 10 및 11에 나타내었다.

표 10

실시예 번호	제1층 중량%	코아층 중량%	제2층 중량%	평균게이지 mil (μ)	인장강도 AT RT X10i psi (MPa) MD/TD	절단신율 AT RT % MD/TD	세칸트 모듈러스 AT 1% X10i psi (MPa) MD/TD	파열강도 g/mil (g/μ) MD/TD
20s	96% a 2% p 2% q	68% e 15% c 15% j 2% p	80% a 15% c 2% q 3% t	.64	4.6/4.6	956/1625	18.5/17.6	233/301
21ss	96% a 2% p 2% q	68% e 15% c 15% j 2% p	80% a 15% c 2% q 3% t	.65	5.7/3.2	1329/988	16.4/20.4	95/237
22sss	68% e 15% c 15% j 2% p	96% a 2% p 2% q	80% a 15% c 2% q 3% t	.67	4.2/4.8	923/1279	17.4/18.7	205/312

s = 층 비율은 3:14:3(전체 필름 두께에 대하여 코아층은 70%, 제 1 및 제 2 외부층은 각각 15%)

ss = 층 조성은 실시예 20과 동일하지만 층 비율은 1:2:1(전체 필름 두께에 대하여 코아층은 50%, 제 1 및 제 2 외부층은 각각 25%)

sss = 층 비율은 14:3:3(전체 필름의 두께에 대하여 코아층은 50%, 제 1 외부층은 70%, 코아층과 제 2 외부층은 각각 15%)

RT = 실온

표 11

실시예 번호	안개 %	45° 각도 H.U. 에서 광택도	영구변형 % MD/TD	엄지 침하 단위	고온 바아 밀봉 범위 °F (°C)
20	1.7	88	6.1/5.4	4.8	200-290
21	1.7	88	6.4/5.3	4.8	210-250
22	2.3	77	6.2/10.7	4.7	220-310

등록특허 10-0331701

실시예 20-22는 모두 양호한 물리적 성질을 나타낸다. 특히, 실시예 20 및 22는 필름의 가장 두꺼운 층과 동일한 구조를 갖고(실시예 20에서는 코아층이고, 실시예 22에서는 제1 외부층임), 약 90°F(32°C)의 광범위한 고온 바아 밀봉 온도범위를 가지며 절단이나 연소전에 높은 최대온도를 갖는다. 높은 용융점과 넓은 분자량 분포를 갖는 성분(e)의 함량이 높으면 높을수록 실시예 20 및 22의 최대 밀봉 온도범위가 더 높은 것으로 생각된다. 좁은 분자량 분포와 (e) 보다 더 낮은 용융점을 갖는 성분(a)의 함량이 높을수록 밀봉 온도범위의 최소치는 더 낮은 것으로 생각된다.

본 발명의 다른 변형들이 이 분야의 통상의 지식을 가진 자들에게 명백하게 될 것이며, 이러한 변형들은 하기 첨부된 특허청구범위내에 속하는 것으로 간주된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 최소한 90℃의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_3-C_8 알파 올레핀으로 구성되는 제 1 외부층;

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 최소한 90℃ 의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_3-C_8 알파 올레핀으로 구성되는 코아층; 및

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.915g/㎤ 이하의 밀도와 최소한 90℃의 융점을 갖는 것으로 에틸렌과 최소한 하나의 C_3-C_8 알파 올레핀의 제 1 공중합체(a)와 에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.900g/㎤ 이하의 밀도와 최소한 80℃ 의 융점을 갖는 것으로 에틸렌과 최소한 하나의 C_3-C_8 알파 올레핀의 제 2 공중합체(b)의 혼합물로 구성되는 제 2 외부층;

으로 구성되고, 90℃에서 최소한 한 방향 이상으로 10% 이하의 자유 수축율을 갖는 것과 상기 코아층이 제 1 외부층과 제 2 외부층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 최소한 세개 이상의 층을 갖는 폴리올레핀 다층구조 가요성 필름.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층은 에틸렌으로부터 유도된 75중량% 이상의 중합체 단위를 갖고 0.900g/㎤ 이하의 밀도와 80℃이하의 융점을 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 제 2 공중합체와 상기 공중합체와의 혼합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층은 에틸렌으로부터 유도된 75중량% 이상의 중합체 단위를 갖고 0.900g/㎤ 이하의 밀도와 최소한 90℃의 융점을 갖는 공중합체와의 혼합물내에서 80℃ 이하의 융점을 갖는 에틸렌과 하나 이상의 C_3-C_8 알파 올레핀의 제 2 공중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 상기 필름의 상기 제 1 외부층은, 프로필렌으로부터 유도된 최소한 80중량% 의 중합체 단위를 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 필름의 상기 코아층은 프로필렌으로부터 유도된 최소한 80중량% 의 중합체 단위를 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층의 상기 하나 이상의 공중합체가 상기 제 1 외부층의 70중량% 이상을 구성하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층의 상기 하나 이상의 공중합체가 상기 코아층의 85중량% 이상을 구성하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층의 상기 공중합체가 3 미만의 좁은 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층의 상기 공중합체가 3 미만의 좁은 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 상기 제 1 외부층과 상기 코아층은 (i) 3 미만의 좁은 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체와 (ii) 3 이상의 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체의 혼합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 11.

제 2 항에 있어서, 상기 제 1 외부층의 90℃ 이상의 융점을 갖는 상기 공중합체는 3 이상의 평균분자량 분포Mw/Mn를 가지고, 상기 제 1 외부층 혼합물의 상기 제 2 공중합체는 3 미만의 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 12.

제 3 항에 있어서, 상기 코아층의 90℃ 이상의 융점을 갖는 상기 공중합체는 3 이상의 평균분자량 분포Mw/Mn를 가지고, 상기 코아층 혼합물의 상기 제 2 공중합체는 3 미만의 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13.

제 2 항에 있어서, 상기 제 2 외부층의 상기 제 1 및 제 2 공중합체는 모두 3 미만의 좁은 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 외부층의 상기 제 1 및 제 2 공중합체는 서로다른 평균분자량 분포Mw/Mn를 가지는데, 상기 공중합체 중 하나는 3 미만의 평균분자량 분포Mw/Mn를 가지고 다른 공중합체는 3 이상의 평균분자량 분포Mw/Mn를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 전체 다층구조 필름의 두께는 8 내지 30미크론인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 전체 다층구조 필름의 두께의 30 내지 70%는 상기 제 1 외부층 및 상기 코아층 중의 하나 이상이 차지하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 17.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층은 60중량% 이상이 90℃ 이상의 융점을 갖는 상기 공중합체로 구성되고 40중량% 이하가 상기 제 2 공중합체로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층은 60중량% 이상이 90℃ 이상의 융점을 갖는 상기 공중합체로 구성되고 40중량% 미만이 상기 제 2 공중합체로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 19.

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 외부층은 70중량% 이상이 상기 제 1 공중합체로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 20.

제 4 항에 있어서, 프로필렌으로부터 유도된 최소한 80중량%의 공중합체 단위를 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체는 상기 제 1 외부층중에 2 내지 15 중량%로 존재하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 21.

제 4 항에 있어서, 프로필렌으로부터 유도된 최소한 80중량%의 공중합체 단위를 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체는 130℃ 이상의 융점을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 22.

제 5 항에 있어서, 프로필렌으로부터 유도된 최소한 80중량%의 공중합체 단위를 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체는 130℃ 이상의 융점을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 23.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층의 상기 공중합체는 (i) 상기 제 1 외부층의 80중량% 이상을 차지하는, 중합체 또는 중합체의 조합, 및 (ii) 상기 제 2 외부층의 80중량% 이상을 차지하는, 중합체 또는 중합체의 조합보다 30℃ 이상 높은 융점을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 24.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층의 상기 공중합체는 (i) 상기 코아층의 80중량% 이상을 차지하는, 중합체 또는 중합체의 조합, 및 (ii) 상기 제 2 외부층의 80중량% 이상을 차지하는, 중합체 또는 중합체의 조합보다 30℃ 이상 높은 융점을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 25.

제 1 항에 있어서, 상기 필름은 폴리염화비닐이 없으며 기계 및 가로방향 모두에서 5% 이하의 영구 변형도를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 26.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층은 4중량% 이하의 안개제거제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 27.

제 1 항에 있어서, 상기 코아층은 4중량% 이하의 안개제거제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 28.

제 1 항에 있어시, 상기 제 1 외부층 및 코아층은 각각 각 층을 기준으로 4중량% 이하의 안개제거제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 29.

제 1 항에 있어서, 상기 안개제거제는 폴리올레핀 담체중의 비이온계 계면활성제인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 30.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층은 필수적으로 상기 공중합체와 10중량% 이하의 안개제거제 및 10중량% 이하의 윤활제로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 31.

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 외부층 및 제 2 외부층은 각각 윤활제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 32.

제 1 항에 있어서, 상기 필름은 5.0 이하의 탁도를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 33.

제 1 항에 있어서, 상기 필름은 45도 각도에서 70이상의 훈터단위의 광택도를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 34.

제 1 항에 있어서, 상기 필름은 16 내지 125℃의 고온 바아 열 밀봉범위를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 35.

제 1 항에 있어서, 광선의 조사에 의해 가교되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 36.

제 1 항에 있어서, 실질적으로 가교되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 37.

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 85 내지 125 ℃의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_4 - C_8 알파 올레핀으로 구성되는 제 1 외부층;

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 80℃ 이하의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_4 - C_8 알파 올레핀으로 구성되는 코아층; 및

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.915g/㎤ 이하의 밀도와 최소한 85-125℃의 융점을 갖는 것으로 에틸렌과 최소한 하나의 C_3 - C_8 알파 올레핀의 공중합체로 구성되는 제 2 외부층:

으로 구성되고, 90℃에서 한 방향 이상으로 10% 이하의 자유 수축율을 갖는 것과 상기 코아층이 제 1 외부층과 제 2 외부층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 세개 이상의 층을 갖는 폴리올레핀 다층구조 가요성 필름.

청구항 38.

에틸렌으로부티 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 이하의 밀도, 및 80 ℃ 이하의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_4 - C_8 알파 올레핀으로 구성되는 제 1 외부층;

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 최소한 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤ 이하의 밀도, 및 80 내지 125 ℃ 이하의 융점을 갖는 최소한 하나의 에틸렌 공중합체와 최소한 하나의 C_4 - C_8 알파 올레핀으로 구성되는 코아층; 및

에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.915g/㎤ 이하의 밀도와 최소한 85-125℃의 융점을 갖는 것으로 에틸렌과 최소한 하나의 C_3 - C_8 알파 올레핀의 공중합체로 구성되는 제 2 외부층:

으로 구성되고, 90℃에서 한 방향 이상으로 10% 이하의 자유 수축율을 갖는 것과 상기 코아층이 제 1 외부층과 제 2 외부층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 세개 이상의 층을 갖는 폴리올레핀 다층구조 가요성 필름.

청구항 39.

(a) 에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.900g/㎤ 내지 0.915g/㎤의 밀도, 및 90℃ 이상의 융점을 가지며, 에틸렌과 하나 이상의 C_4 - C_8 알파 올레핀의 공중합체 ;

(b) 에틸렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 75중량%이고 0.860g/㎤ 내지 0.900g/㎤의 밀도, 및 80 이하의 융점을 가지며, 에틸렌과 하나 이상의 C_3 - C_8 알파 올레핀의 공중합체 ; 및

(c) 프로필렌으로부터 유도된 중합체 단위가 최소한 80중량% 이상인 에틸렌과 프로필렌의 공중합체;

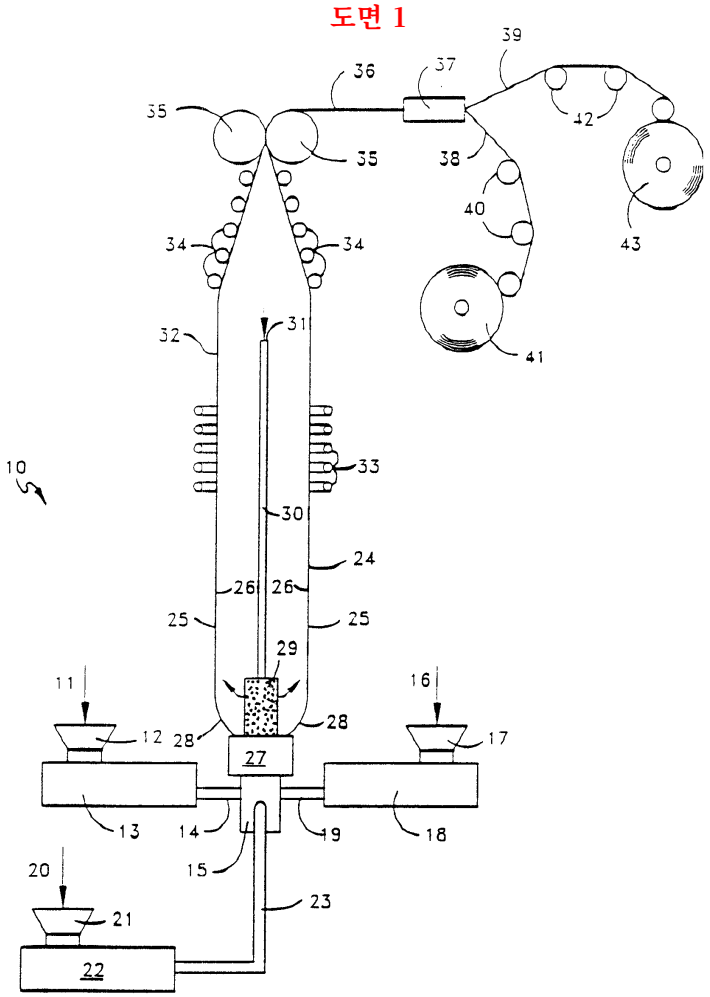
의 혼합물로 구성되는 폴리올레핀 가요성 필름.

청구항 40.

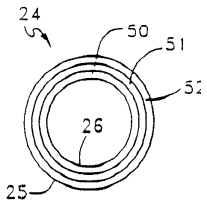
제 39 항에 있어서, 상기 필름은 취입 성형 필름이고, 상기 혼합물은 50중량% 이상의 공중합체(a), 에틸렌 옥텐-1 공중합체, 10중량% 이상의,3 이하의 평균 분자량 분포를 갖는, 공중합체(b), 및 10 중량% 이상의 ,130℃ 이상의 융점을 갖는, 공중합체(c) ; 그리고 10 중량% 이하의 안개제거제와 10중량% 이하의 윤활제로 구성되는 것을 특징으로 하는 필름.

도면

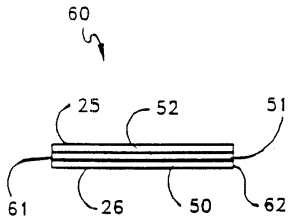
도면 1


39
36
37
35
42
35
38
34
34
40
43
32
31
41
10
33
30
24
26
26
25
25
29
11
16
12
28
28
17
27
13
14
19
18
20
15
23
21
22

도면 2


24
50
51
52
26
25

도면 3



도면 4

