



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0103697  
(43) 공개일자 2012년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)  
B32B 27/32 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7017863  
(22) 출원일자(국제) 2010년12월07일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년07월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/059167  
(87) 국제공개번호 WO 2011/071843  
국제공개일자 2011년06월16일  
(30) 우선권주장  
61/285,741 2009년12월11일 미국(US)

(71) 출원인  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
타이스 콜린 엠  
미국 77098 텍사스주 휴스턴 더블유 메인 스트리트 2022 유닛 지  
카잘라 테레사 피  
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 맨드빌라 코트 56  
카르도스 로리 엘  
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 스냅드래곤 코트 55  
(74) 대리인  
김영, 양영준

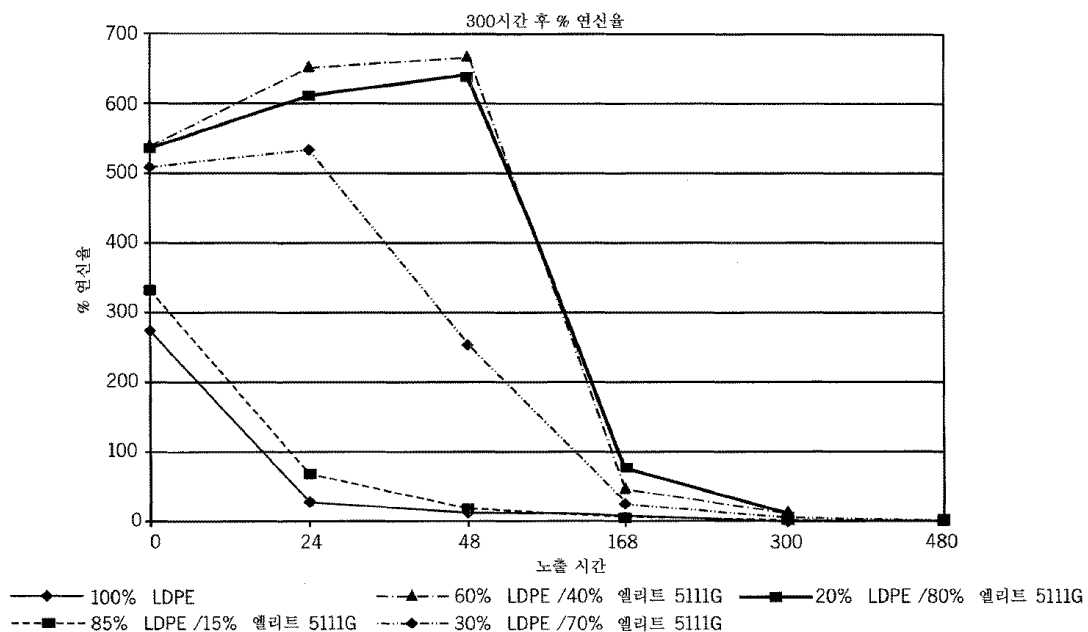
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 우수한 인장 및 닥트 특성을 갖는 광분해성 필름

(57) 요약

에틸렌/일산화탄소(ECO) 공중합체 및 올레핀계, 특히 에틸렌계 중합체, 예컨대 LDPE를 포함하는 중합체 블렌드로부터 제조된 필름 구조물은 광분해성 뿐만 아니라 바람직한 인장 및 닥트 특성을 나타낸다. 일 실시양태에서, 필름 구조물은, ECO 공중합체가 40 중량% 이상을 구성하고 구조물의 나머지가 LDPE, LLDPE 및 HDPE 중 하나 이상을 포함하는 단층이다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(i) 에틸렌/일산화탄소(ECO) 공중합체 40 내지 90 중량%, 및 (ii) LDPE, LLDPE 및 HDPE 중 하나 이상의 에틸렌 공중합체 60 내지 10 중량%를 포함하는 중합체 블렌드로부터 제조된 필름 구조물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, ECO 공중합체가 일산화탄소 0.1 내지 18 중량%를 포함하는 필름 구조물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 중합체 블렌드가 (i) ECO 공중합체 60 내지 85 중량%, 및 (ii) LDPE, LLDPE 및 HDPE 중 하나 이상의 에틸렌계 공중합체 40 내지 15 중량%를 포함하는 필름 구조물.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 에틸렌계 공중합체가 LLDPE인 필름 구조물.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 단층 필름으로서의 필름 구조물.

### 청구항 6

제2항에 있어서, 층 중 하나 이상이 ECO 공중합체를 포함하는 다층 필름으로서의 필름 구조물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 하나 이상의 필름 층이 ECO 공중합체 100 중량%인 필름 구조물.

### 청구항 8

제2항에 있어서, 수축 필름, 적층 필름, 라이너 필름, 소비자용 봉투, 농업용 필름, 식품 패키징 필름 또는 중-하중용 선적 자루(heavy duty shipping sack)의 형태인 필름 구조물.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, MD 수축 장력이 15 cN 이상인 필름 구조물.

### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 닥트 충격 강도(닥트 A)가 ASTM D1709에 의해 측정시 150 g 이상인 필름 구조물.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 광분해성 필름에 관한 것이다. 일 태양에서 본 발명은 에틸렌 및 일산화탄소로부터 유도된 단위를 갖는 공중합체(ECO 공중합체)를 포함하는 광분해성 필름에 관한 것이며, 다른 태양에서 본 발명은 ECO 공중합체를 포함하는 산업용, 소비자용 및 식품 패키징 필름에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

에틸렌/일산화탄소 공중합체는 적어도 이미 1940년대부터 공지되어 있으며, 광분해에 대한 그의 민감성은 적어도 이미 1960년대부터 공지되어 있다. 산업용 및 소비자용 패키징 필름의 제조에 있어서 ECO 공중합체의 용도는 적어도 이미 1970년대부터 보고되어 왔다 (예컨대 USP 3,676,401, 3,929,727 및 4,714,741, 및 GB 1 448 062). 그러나, 광분해의 친환경적 특성에도 불구하고, 이러한 공중합체는 목적하는 기계적 특성, 특히 인장 및

천공 내성(puncture resistance) 미달로 인하여 산업용 및 소비자용 패키징 용도에서 기대되는 적합성을 달성하지 못하였다.

## 발명의 내용

[0003] 일 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌/일산화탄소(ECO) 공중합체, 및 ECO 공중합체 이외의 올레핀계, 특히 에틸렌계 중합체를 포함하는 필름 구조물이다. 일 실시양태에서, ECO 공중합체는 필름 구조물의 40 중량%(wt%) 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상 내지 85 중량%를 구성하며, 구조물의 나머지는 ECO 공중합체 이외의 하나 이상의 올레핀계, 바람직하게는 에틸렌계 중합체를 포함한다. 바람직한 올레핀계 중합체는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 필름 구조물은 단일층이 ECO 공중합체 및 다른 올레핀계 중합체 둘 다를 포함하는 단층 필름이거나, 또는 (A) 층 중 하나 이상이 ECO 공중합체를 포함하고, (B) 나머지 층 중 하나 이상이 (1) ECO 공중합체 이외의 올레핀계 중합체를 포함하고 (2) ECO 공중합체가 없는 다층 필름일 수 있다. 일 실시양태에서, 본 발명의 필름 구조물은 수축 필름, 적층 필름, 라이너 필름, 소비자용 봉투, 농업용 필름, 성형-충진-밀봉(form-fill-seal) 및 백-인-박스(bag-in-box) 구조물과 같은 식품 패키징 필름, 및 중-하중용 선적 자루(heavy duty shipping sack: HDSS) 중 하나이다.

## 도면의 간단한 설명

[0004] 도 1은 가속 QUV 시험기에서 UV 광에 300 시간 노출 후, 다양한 본 발명의 필름 및 비교예 필름의 %연신율을 나타내는 라인 그래프이다.

도 2는 막대 형태인 것을 제외하고는 도 1에 나타난 것과 동일한 정보를 나타내는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0005] 정의

[0006] 달리 기술되거나, 문맥으로부터 암시되거나 본 기술분야에 통상적인 것이 아니라면, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 현재 통용되는 것이다. 미국 특허 실무 목적상, 언급된 모든 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기술, 제품 및 가공 디자인, 중합체, 촉매, 정의(본 개시내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로) 및 본 기술분야에 일반적인 지식의 개시내용과 관련하여, 그 전문이 참고로 포함된다 (또는 그의 대응 US 버전이 역시 참고로 포함됨).

[0007] 본 개시내용의 수치 범위는 근사치이며, 따라서 달리 나타내지 않으면 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는 하한 값과 상한 값을 포함한, 이 범위의 한 단위(unit) 증분의 모든 값을 포함하되, 임의의 하한 값과 임의의 상한 값 사이에 2 단위 이상의 분리가 존재한다. 예로서, 예컨대 분자량, 중량% 등과 같은 조성적, 물리적 또는 다른 특성이 100 내지 1,000이라면, 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별 값, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위가 분명히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만인 값을 포함하거나, 1 초과인 분수(예컨대, 1.1, 1.5 등)를 포함하는 범위의 경우, 한 단위는 적절히 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한 자릿수를 포함하는 범위(예컨대, 1 내지 5)의 경우, 한 단위는 통상적으로 0.1인 것으로 간주된다. 구체적으로 의도하고자 하는 것에 대해서만 예를 들었으며, 열거된 하한 값과 상한 값 사이의 가능한 모든 수치 값의 조합이 본 개시내용에 분명히 기술된 것으로 간주된다. 수치 범위는, 특히 ECO 공중합체 중 일산화탄소로부터 유도된 단위의 양, 필름 구조물 중 ECO 공중합체의 양, 및 본 발명의 필름 구조물의 다양한 인장 및 천공 특성에 대하여 본 개시내용에 제공된다.

[0008] "조성물" 및 유사 용어는 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다.

[0009] "중합체 블렌드" 및 유사 용어는 둘 이상의 중합체의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란 및 본 기술분야에 공지된 임의의 다른 방법으로 측정시 하나 이상의 도메인 형태를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0010] "중합체" 및 유사 용어는 동일하거나 상이한 타입의 단량체를 반응(즉, 중합)시킴으로써 제조된 거대분자 화합물을 의미한다. "중합체"는 단일중합체 및 혼성중합체를 포함한다.

[0011] "혼성중합체"는 둘 이상의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 포괄적인 용어는,

대개 상이한 두 단량체로 제조된 중합체, 및 둘 초과 상이한 단량체로 제조된 중합체, 예컨대 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 지칭하는데 사용되는 "공중합체"를 포함한다.

[0012] "올레핀계 중합체", "올레핀 기재 중합체" 및 유사 용어는 50 중량% 이상의 중합된 올레핀 단량체(중합체의 총 중량 기준)를 포함하는 중합체를 의미한다. 올레핀 단량체는 둘 이상의 상이한 올레핀 단량체를 포함할 수 있다.

[0013] "에틸렌 중합체", "에틸렌 기재 중합체" 및 유사 용어는 50 중량% 이상의 중합된 에틸렌 단량체(중합체의 총 중량 기준)를 포함하는 중합체를 의미한다.

[0014] ECO 공중합체

[0015] 본 발명의 실시예에 사용되는 ECO 공중합체는 용융 지수(I<sub>2</sub>, ASTM D1238 (190 °C/2.16 kg))가 10 분당 전형적으로는 0.1 내지 12, 더 전형적으로는 0.25 내지 6, 더욱 전형적으로는 0.25 내지 1.5 그램(g/10 분)이고; 밀도 (ASTM D792)가 세제곱 센티미터당 전형적으로는 0.91 내지 0.95, 더 전형적으로는 0.92 내지 0.94, 더욱 전형적으로는 0.922 내지 0.935 그램(g/cc)이고; 일산화탄소 함량이 적외선 분광법으로 측정시 전형적으로는 공중합체의 0.1 내지 18, 더 전형적으로는 0.5 내지 10, 더욱 전형적으로는 1 내지 3 중량%이다. 본 발명의 실시예에 유용한 하나의 ECO 공중합체는 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능하다. 이는 일산화탄소 함량이 1 중량%이고 용융 지수(MI 또는 I<sub>2</sub>)가 0.52 g/10 분이고 밀도가 0.93 g/cc인 LDPE 공중합체이다. ECO 공중합체의 일산화탄소 함량은 임의의 통상적인 기술, 예컨대 푸리에 변환 적외선 분광법에 의해 측정될 수 있다.

[0016] 올레핀계 중합체

[0017] 본 발명의 실시예에 사용할 수 있는 올레핀계 중합체는 광범위한 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등을 기재로 하는 중합체를 포함하지만, 본 발명에서 사용하기에 바람직한 올레핀계 중합체는 에틸렌계 중합체이다. 이러한 에틸렌계 중합체는 단일중합체 및 혼성중합체, 랜덤 및 블록 공중합체, 및 관능화(예컨대, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 등) 및 비관능화 중합체 양자 모두를 포함한다. 에틸렌계 혼성중합체는 엘라스토머, 플렉소머 및 플라스틱을 포함한다. 에틸렌 중합체는 에틸렌으로부터 유도된 단위를 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상을 포함한다. 에틸렌계 혼성중합체의 다른 단위는 통상 하나 이상의 α-올레핀으로부터 유도된다. 본 발명의 목적상, ECO 공중합체는 올레핀계 중합체의 정의에 포함되지 않는다.

[0018] α-올레핀은 바람직하게는 C<sub>3-20</sub> 선형, 분지형 또는 환형 α-올레핀이다. C<sub>3-20</sub> α-올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센을 포함한다. α-올레핀은 또한 환형 구조, 예컨대 시클로헥산 또는 시클로펜탄을 함유하여, 3-시클로헥실-1-프로펜 (알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산과 같은 α-올레핀을 생성할 수 있다. 용어의 전통적인 의미에서는 α-올레핀이 아니지만, 본 발명의 목적상 특정 환형 올레핀, 예컨대 노르보르넨 및 관련 올레핀, 특히 5-에틸리덴-2-노르보르넨은 α-올레핀이며, 상기 기술한 α-올레핀의 일부 또는 모두를 대신하여 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 관련 올레핀(예컨대, α-메틸스티렌 등)은 본 발명의 목적상 α-올레핀이다. 예시적인 에틸렌계 혼성중합체는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌 등의 공중합체를 포함한다. 예시적인 에틸렌계 삼원공중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM) 및 에틸렌/부텐/스티렌을 포함한다.

[0019] 본 발명의 실시예에 유용한 에틸렌계 중합체의 예는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); 중밀도 폴리에틸렌(MDPE); 저밀도 폴리에틸렌(LDPE); 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE); 균질 분지된 선형 에틸렌/α-올레핀 공중합체(예컨대, 미쓰이 페트로케미칼스 컴파니 리미티드(Mitsui Petrochemicals Company Limited)의 타프머(TAFMER)<sup>®</sup>

및 텍스-플라스토머스(DEX-Plastomers)의 이그잭트(EXACT)<sup>®</sup>

); 균질 분지된 실질적으로 선형인 에틸렌/α-올레핀 중합체(예컨대, 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 아피니티(AFFINITY)<sup>®</sup>

폴리올레핀 플라스토머 및 인게이지(ENGAGE)<sup>®</sup>

폴리올레핀 엘라스토머); 및 에틸렌 블록 공중합체(또한 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 인퓨즈

(INFUSE)<sup>®</sup>

를 포함한다. 실질적으로 선형인 에틸렌 공중합체는 USP 5,272,236, 5,278,272 및 5,986,028에 보다 완전히 기술되어 있고, 에틸렌 블록 공중합체는 USP 7,579,408, 7,355,089, 7,524,911, 7,514,517, 7,582,716 및 7,504,347에 보다 완전히 기술되어 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 사용하기 위한, 특히 관심있는 올레핀계 혼성중합체는 LDPE, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 HDPE이다. 이들 에틸렌계 공중합체는 상표명 다우렉스(DOWLEX)<sup>™</sup>, 어테인(ATTANE)<sup>™</sup> 및 플렉소머(FLEXOMER)<sup>™</sup> 하에 더 다우 컴파니; 상표명 페트로텐(PETROTHENE) 하에 에퀴스타/라이온델바젤(Equistar/LyondellBasell); 상표명 노바폴(NOVAPOL) 및 스크레이(SCLAIR) 하에 노바 케미칼 컴파니(Nova Chemical Company); 및 상표명 엑시드(EXCEED), 이그젝트(EXACT) 및 인에이블(ENABLE) 하에 엑손모빌 케미칼 컴파니(ExxonMobil Chemical Company)를 포함한 다양한 많은 공급원으로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0021] 필름 구조물

[0022] 본 발명의 유용한 필름 구조물 또는 물품은 캐스팅, 블로잉, 캘린더링 및 압출 코팅된 것(다층 필름, 온실(greenhouse) 필름, 투명 수축 필름을 포함한 수축 필름, 적층 필름, 이축 배향 필름, 압출 코팅, 라이너, 투명 라이너, 겔포장 필름 및 농업용 필름을 포함하지만 이에 제한되지는 않음)을 포함한다. USP 5,685,128에 기술된 필름 구조물 및 제작 방법에 따라 단층 및 다층 필름을 제조할 수 있다.

[0023] 필름 구조물이 단층이면, ECO 공중합체와 올레핀계 혼성중합체, 예컨대 LDPE는 서로, 그리고 존재하는 경우, 선택적인 첨가제(하나 이상의 다른 중합체 포함)와 임의의 통상의 방식으로 블렌딩, 예컨대 각각의 성분을 건조 블렌딩시키고, 이어서 필름을 제조하는데 사용되는 압출기에서 직접 용융 혼합시키거나 별도의 압출기에서 예비 용융 혼합시키고, 임의의 필름 제조 방법을 사용하여 필름, 예컨대 블로운 필름, 캐스트 필름으로 제작한다. ECO 공중합체는 ECO/올레핀계 중합체 블렌드의 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 중량% 이상을 구성하고, 올레핀계 공중합체는 블렌드의 1, 10, 20, 30 또는 40 중량% 이상을 구성한다. 특히 관심있는 것은, 하나 이상의 필름 층이, CO 함량이 0.5 - 2 중량%인 ECO 공중합체 60 - 85 중량%와 LDPE, LLDPE 및 HDPE 중 하나 이상 40 - 15 중량%의 블렌드를 포함하는 조성물로부터 제조된 다층 필름 구조물 또는 단층 필름 구조물이다. 일 실시양태에서, 필름 구조물은 ECO 공중합체 40 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 85 중량%와 LDPE, LLDPE 또는 HDPE, 바람직하게는 LLDPE 60 내지 10 중량%, 바람직하게는 40 내지 15 중량%를 포함하는 중합체 블렌드로부터 제조된다.

[0024] 필름 구조물이 다층이면, ECO 공중합체는 구조물의 하나 이상의 층의 전부(100 중량%)를 구성할 수 있지만, 통상적으로 모든 층이 그러하지는 않고, 또는 ECO 공중합체/올레핀계 중합체 블렌드의 일부로서 구조물의 하나 이상의 층(층 각각을 포함)에 존재할 수 있다. 층 중 하나 이상에 ECO 공중합체가 없는 필름 구조물에서는, 그러한 층은 대개, ECO 공중합체를 포함하는 하나 이상의 층과 계면 접촉하도록 구조물 내에 배치된다.

[0025] 본 발명의 필름은, 겔포장 필름, 예컨대 티슈 겔포장, 생수병 묶음 겔포장; 투명 필름, 예컨대 사탕 봉지, 빵 봉지, 봉투 창 필름; 식품 및 특수 패키징 필름, 예컨대 농산물 봉지, 고기 포장, 치즈 포장 등; 파우치, 예컨대 우유 파우치, 백-인-박스, 예컨대 와인, 및 다른 수직 성형 충전 밀봉 기술, 예컨대 다우, 듀폰(Dupont) 및 엑손에 의해 교시된 것들을 포함한 많은 용도를 갖는다. 수축 필름은 특히 본 발명의 범위 내에 있으며, 이들은 다양한 기술, 예컨대 이중 기포 필름, 텐터(tenter) 프레임 기술, 이축 배향 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 본 발명의 필름은 또한 탄성일 수 있다.

[0026] 또한, ECO 공중합체, LDPE, LLDPE 및 HDPE 중 하나 이상의 에틸렌계 공중합체, 및 ECO 공중합체와 에틸렌계 공중합체를 제외한 하나 이상의 다른 천연 또는 합성 중합체를 포함하는 중합체 블렌드로부터 유용한 필름 구조물이 적절히 제조된다. 바람직한 다른 중합체는 열가소성 물질, 예컨대 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 폴리스티렌(고충격 폴리스티렌 포함), 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 셀룰로오스 등을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 존재하는 경우, 이러한 다른 중합체는 전형적으로 중합체 블렌드의 50 중량% 미만, 더 전형적으로는 40 중량% 미만, 더욱 전형적으로는 20 중량% 미만을 구성한다.

[0027] ECO 공중합체와 올레핀계 중합체 블렌드는, 상기 기술한 바와 같이 하나 이상의 다른 중합체와의 조합으로 또는 단독으로, 요망되거나 필요한 경우, 다양한 첨가제, 예컨대 산화방지제, 자외선 흡수제, 안티포그제, 정전기방지제, 핵형성제, 윤활제, 난연제, 블로킹방지제, 착색제, 무기 또는 유기 충전제 등과 블렌딩될 수 있다. 사용되는 경우, 이러한 첨가제는 공지된 방식으로 및 공지된 양으로 사용되며, 마스터배치의 일부로서 및 필름 구조



물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 0.01 내지 10 중량% 이상의 양(충전제는 훨씬 많은 양으로 사용될 수도 있음)으로 첨가되는 것을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

- [0028] 상기와 같이, 본 발명의 필름 구조물은 통상의 제작 기술, 예컨대 단순 기포 압출, 이축 배향 방법(텐터 프레임 또는 이중 기포 방법), 단순 캐스트/시트 압출, 공압출, 적층 등에 의해 제조될 수 있다. 통상적인 단순 기포 압출 공정(고온 블로운 필름 공정으로도 공지됨)은, 예컨대 문헌 [The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192]에 기술되어 있다. 이축 배향 필름 제조 방법, 예컨대 USP 3,456,044의 "이중 기포" 방법에 기술된 것들, 및 USP 4,352,849, 4,820,557, 4,837,084, 4,865,902, 4,927,708, 4,952,451, 4,963,419 및 5,059,481에 기술된 방법들 또한 본 발명의 필름 구조물을 제조하는데 사용될 수 있다. 이축 배향 필름 구조물은 또한, 예컨대 배향된 폴리프로필렌에 사용되는 것과 같은 텐터-프레임 기술에 의해 제조될 수 있다.
- [0029] 다층 구조물의 두께는 전형적으로 1 내지 4 밀(총 두께)이다. 다층 필름 구조물은 통상 2 내지 7 개의 층을 포함하지만, 층의 총 수에 대한 유일한 제한은 경제성과 현실성에 의해 부여된다. 단층 필름의 경우, 두께는 전형적으로 0.4 내지 4 밀, 바람직하게는 0.8 내지 2.5 밀이다.
- [0030] 본 발명의 필름 구조물은 패키징 구조물, 예컨대 성형-충진-밀봉 구조물 및 백-인-박스 구조물로 제조될 수 있다. 성형-충진-밀봉 및 백-인-박스 구조물에 관하여, 이러한 한 가지 작업이 문헌 [Packaging Foods With Plastics by Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pp. 78-83]에 기술되어 있다. 또한, 수직 또는 수평 성형-충진에 의해 다층 패키징 롤 스톡으로부터 패키지를 형성할 수 있다 (문헌 ["Packaging Machinery Operations: No. 8, Form-Fill-Sealing, A Self-Instructional Course" by C. G. Davis, Packaging Machinery Manufacturers Institute (April 1982)]; [The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology by M. Bakker (Editor), John Wiley & Sons (1986), pp. 334, 364-369]; 및 [Packaging: An Introduction by S. Sacharow and A. L. Brody, Harcourt Brace Javanovich Publications, Inc. (1987), pp. 322-326])에 기술된 패키징 및 열성형-충진-밀봉 패키징 참고). 수직 성형-충진-밀봉기를 이용한 파우치의 제조 방법은 일반적으로 USP 4,503,102 및 4,521,437에 기술되어 있다. ECO 공중합체를 포함하는 하나 이상의 층을 포함한 필름 구조물은 휴대용 물, 와인, 양념 및 유사 식품의 패키징에 매우 적합하다.
- [0031] 압출 코팅은 다층 패키징 재료를 제조하는 또 다른 기술이다. 캐스트 필름과 유사하게, 압출 코팅은 편평한 다 이 기술이다. 필름은 단층 또는 공압출된 필름의 형태로 기재 위에 압출 코팅되거나 적층된다. 필름 구조물은 또한 사출 성형, 취입 성형 또는 열성형된 트레이를 위한 리드 스톡(lid stock)으로 형성될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시양태에서, 필름 구조물은 수축 필름이다. 열에 노출시, 수축 필름은 수축하거나, 억제된 경우에는 필름 내에 수축 장력을 야기한다. 이러한 열 반응은 일반적으로 포장된 제품이 열기 또는 열수 수축 터 널을 통과하는 경우에 활성화된다. 일반적으로, 이러한 공정은 필름이 제품 주위로 수축하게 하여, 제품의 윤곽과 일치된, 밀착되고 투명한 포장을 생성하면서 제품을 먼지 및 오염물로부터 보호한다.
- [0033] 열 수축 필름은 고온-블로운 수축 필름 및 배향 수축 필름의 2 가지 주요 카테고리가 있다. 고온-블로운 수축 필름은 고온-블로운 단순 기포 필름 공정에 의해 제조되는 반면, 배향 수축 필름은 이중 기포, 테이프 기포, 포 획된 기포 또는 텐터 프레임으로 공지된 정교한 이축 배향 공정에 의해 제조된다. 비정질 및 반결정질 중합 체 둘 모두가 정교한 이축 배향 공정을 사용하여 배향 수축 필름으로 제조될 수 있다. 비정질 중합체의 경우, 중합체의 유리 전이 온도 바로 위의 온도에서 배향이 수행된다. 반결정질 중합체의 경우, 중합체의 피크 용점 미만의 온도에서 배향이 수행된다.
- [0034] 수축 필름, 및 그의 제조 및 용도가 USP 6,306,969, 5,972,444, 5,852,152 및 5,707,751, 및 EP 1 532 203 및 1 529 633에 더 완전히 기술되어 있다.
- [0035] 본 발명은 하기 실시예를 통해 더 완전히 기술된다. 달리 나타내지 않으면, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.
- [0036] 특정 실시 양태
- [0037] 물리적 특성
- [0038] 시험 방법
- [0039] 밀도 측정을 위한 샘플을 ASTM D1928에 따라 제조한다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1 시간 이내 에 측정을 수행한다.

- [0040] 용융 지수 또는  $I_2$ 를 ASTM D1238, 조건 190 °C/2.16 kg에 따라 측정한다.
- [0041] 닥트 충격 강도(닥트 A): ASTM D1709.
- [0042] 45 ° 광택도: ASTM D2457.
- [0043] 총(전체), 표면 및 내부 헤이즈(haze): 내부 헤이즈 및 전체 헤이즈를 측정하기 위한 샘플을 ASTM D1003에 따라 샘플링 및 제조한다. 필름의 양면에서 미네랄 오일을 사용하는 굴절률 매칭에 의해 내부 헤이즈를 수득한다. 헤이즈가드 플러스(Hazegard Plus) (BYK-가드너(BYK-Gardner) USA; 미국 메릴랜드주 콜롬비아)를 시험에 사용한다. 하기 수학적식에 나타난 내부 헤이즈와 전체 헤이즈 간의 차이로 표면 헤이즈를 결정한다. 표면 헤이즈는 필름의 표면 거칠기와 관련된 경향이 있으며, 표면 헤이즈는 표면 거칠기가 증가함에 따라 증가한다.
- [0044] [수학적식]
- [0045] 헤이즈 = 내부 헤이즈 + 표면 헤이즈
- [0046] 신테크 테스트웍스 소프트웨어(Sintech Testworks Software) 버전 3.10을 구비한 인스트론(Instron) 모델 4201에서 천공을 측정한다. 시편 크기는 6" × 6"이며, 4 회 측정을 실시하여 평균 천공값을 결정한다. 필름은 필름 제조 후 40 시간 및 ASTM 제어된 실험실에서 24 시간 이상 동안 컨디셔닝한다. 12.56" 스퀘어(square)의 둥근 시편 홀더와 함께 100 lb의 로드 셀(load cell)을 사용한다. 천공 프로브는 최대 이동 길이가 7.5"인 1/2" 직경의 연마된 스테인리스강 볼이다. 게이지 길이는 없다: 프로브는 시편과 가능한 한 가깝지만 접촉하지는 않는다. 사용된 크로스헤드 속도는 10"/분이다. 두께는 시편의 중간에서 측정한다. 필름의 두께, 크로스헤드 이동 거리 및 피크 로드(peak load)를 사용하여 소프트웨어로 천공을 결정한다. 각각의 시편 이후에 "킴-와이프(Kim-wipe)"를 사용하여 천공 프로브를 세정한다.
- [0047] 2 % 시컨트 모듈러스- MD(기계 방향) 및 CD(교차 방향): ASTM D882.
- [0048] MD 및 CD 엘멘도르프(Elmendorf) 인열 강도: ASTM D1922.
- [0049] MD 및 CD 인장 강도: ASTM D882.
- [0050] MD 및 CD 최대 연신율: ASTM D822.
- [0051] MD 및 CD 항복 변형률: ASTM D822.
- [0052] MD 및 CD 항복 강도: ASTM D822.
- [0053] MD 및 CD의 수축 장력을 문헌 [Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, and D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008)]에 기술된 방법에 따라 측정한다.
- [0054] 공정 재료 및 조건
- [0055] 본 발명의 실시예 2 개 및 비교예 2 개의 4 개의 예를 나타낸다. 동일한 블로운 필름 라인을 사용하여 본 발명의 필름 및 비교예 필름 양자 모두를 생성한다. 실시예 1의 필름은 에틸렌과 일산화탄소의 에틸렌계 공중합체(LDPE)(MI 또는  $I_2$  0.52 g/10 분, 밀도 0.930 g/cc 및 CO 함량 1 중량%) 85 중량%, 및 엘리트(ELITE) 5111G( $I_2$  0.85 g/10 분, 밀도 0.9255 g/cc 및 CO 함량 없음) 15 중량%를 포함하며, 둘 다 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능하다. 비교예 1의 필름(CE-1)은 LDPE 535E(MI 0.60 g/10 분, 밀도 0.928 g/cc 및 CO 함량 없음, 또한 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능) 85 중량% 및 엘리트 5111G 15 중량%를 포함한다. 실시예 2의 필름은 실시예 1의 CO 함유 LDPE 60 중량% 및 엘리트 5111G 40중량%를 포함한다. 비교예 2의 필름(CE-2)은 LDPE 535E 60 중량% 및 엘리트 5111G 40 중량%를 포함한다. 용융 지수를 ASTM D1238(190 °C/2.16 kg)에 따라 측정하고, 밀도를 ASTM D792에 따라 측정한다.
- [0056] 실시예 1 및 2, 및 CE-1 및 2의 블로운 필름을 LLDPE 타입 스크류를 구비한 6" 다이에서 제조한다. 내부 기포 냉각을 사용하지 않는다. 각각의 중합체의 펠렛을 적절한 비율로 서로 물리적으로 블렌딩한 다음, 펠렛의 물리적 블렌드를 펠렛 호퍼를 통해 압출기에 공급한다. 블로운 필름을 제조하는데 사용되는 일반적인 블로운 필름 파라미터를 하기 표 1에 나타낸다. 나타낸 온도는 펠렛 호퍼 근처에서 시작하여 중합체가 다이로 및 다이를 통해(용융 온도) 이동하는 동안 중합체의 온도이다. 각각의 필름의 블로우-업 비(BUR)를 표 1에 나타내고, 각각의 필름을 2.5 밀의 두께로 제작한다. 필름 특성을 표 2에 나타낸다.

**표 1**

블로운 펠름 공정 조건

예	1	CE-1	2	CE-2
BUR	2.0	2.0	2.5	2.5
배럴 T1 (°F)	375	375	375	375
배럴 T2 (°F)	425	425	425	425
배럴 T3 (°F)	350	349	351	351
배럴 T4 (°F)	350	349	351	351
배럴 T5 (°F)	351	349	351	351
스크린 T (°F)	439	439	440	441
어댑터 T (°F)	440	442	440	441
블록 T (°F)	431	448	434	444
하부 다이 온도 (°F)	441	439	442	443
상부 다이 온도 (°F)	442	437	443	441
용점 (°F)	430	429	446	434

[0057]

**표 2**

펠름 특성

특성	Ex. 1	CE-1	차이 (%)	Ex. 2	CE-2	차이 (%)
다트 A (g)	151	118	28	258	127	103
45 도 광택도 (%)	55.3	58.8		58.8	53.9	9
헤이즈 (%)	13.3	11		13.4	12.3	
내부 헤이즈 (%)	3.5	3.7		4.3	4.1	
천공 (Ft.lb/인치 <sup>3</sup> )	47.1	50.1		66.3	81.9	
2% 시컨트 모듈러스 CD (psi)	37,212	44,332		36,308	43,207	
2% 시컨트 모듈러스 MD (psi)	33,320	38,063		33,306	37,780	
엘렌도르프 인열 CD	554	850		1,113	1,077	
엘렌도르프 인열 MD	472	403	17	218	233	
최종 인장 CD	3,581	3,090	16	4,453	4,551	

[0058]



특성	Ex. 1	CE-1	차이 (%)	Ex. 2	CE-2	차이 (%)
(psi)						
최종 연신율 CD (%)	698	646	8	694	739	
항복 변형률 CD (%)	11.2	12.7		13.1	12.8	
항복 강도 CD (psi)	1,955	2,224		1,936	2,202	
최종 인장 MD (psi)	4,001	3,650	10	4,617	4,288	8
최종 연신율 MD (%)	356	388		507	495	2
항복 변형률 MD (%)	13.8	13.9		18.2	14.4	26
항복 강도 MD (psi)	1,840	2,082		1,910	2,081	
수축 장력 MD (psi)	22.06	14.67	50	16.15	12.98	24
수축 장력 CD (psi)	0.36	0.50		0.39	0.36	

[0059]

[0060]

결과

[0061]

표 2에 나타난 결과는 ECO 공중합체가 없는 필름에 비해, ECO 공중합체를 포함하는 필름은 다른 기계적 특성의 유의한 손상 없이 많은 기계적 특성에서 유의하게 개선되었음을 나타낸다. ECO 공중합체를 포함하는 필름은, ECO 공중합체가 없다는 것을 제외하고는 모든 측면에서 유사한(그렇게 공지된) 필름에 비해, 더 신속하게 광분해될 것이며, ECO 공중합체를 포함하는 이러한 필름은 또한 수축 및 인성에 있어서 중요한 향상된 닳트 A를 나타낸다. 이러한 필름은 또한, 예컨대 수축 포장된 생수병 등을 운반할 수 있는 "손잡이"인 영역 또는 개방 에지의 외관 또는 볼스 아이(bulls eye) 외관에 있어서 중요한 향상된 광택도(실시에 2 대 CE-2) 및 항복 변형률 MD(실시에 2 대 CE-2), 및 수축에 있어서 중요한 MD 수축 장력을 나타낸다. 또한, 본 발명의 필름은 고밀도에 대하여 더 낮은 모듈러스(2 % 시킨트 모듈러스 CD, 실시에 1 대 CE-1), 향상된 CD 및 MD 엘렌도르프 인열, 및 더 높은 최종 CD 및 MD 인장 및 연신율을 나타낸다.

[0062]

광분해

[0063]

표 2에 나타난 필름의 물리적 특성의 측정법에 대해 기술한 것과 동일한 물질 및 필름 제작 절차를 사용하여, 5 개의 필름(각각 두께 2.5 밀)을 ASTM D5208-01에 따라 큐-랩(Q-lab), 모델 QUV/se로부터의 QUV 시험기에서 300 시간의 UV 광 하에 두었다. 창이 2.5 인치 × 3.75 인치이므로 샘플을 3 인치 × 4.5 인치로 절단한다. 지속 시간 당 각각의 창으로부터 2 개의 샘플을 절단한다. 총 6 개의 복제물(replicate)을 위하여 지속시간 당 샘플 당 3 개의 창을 사용한다. 시험기에는 매 24 시간마다, 50 °C에서 광 하에 20 시간, 및 40 °C에서 암(darkness) 중에 4 시간으로 한다. QUV 시험기에서의 300 시간은 (분해에 대해 환경 보호청이 지정한) 250 광시(light hour)에 해당한다.

[0064]

각각의 샘플을 ASTM D3826에 따라 %연신율에 대해 측정한다. QUV 시험기에서 300 시간 후 5 % 미만의 연신율을 갖는 샘플은 분해된 것으로 간주한다.

[0065]

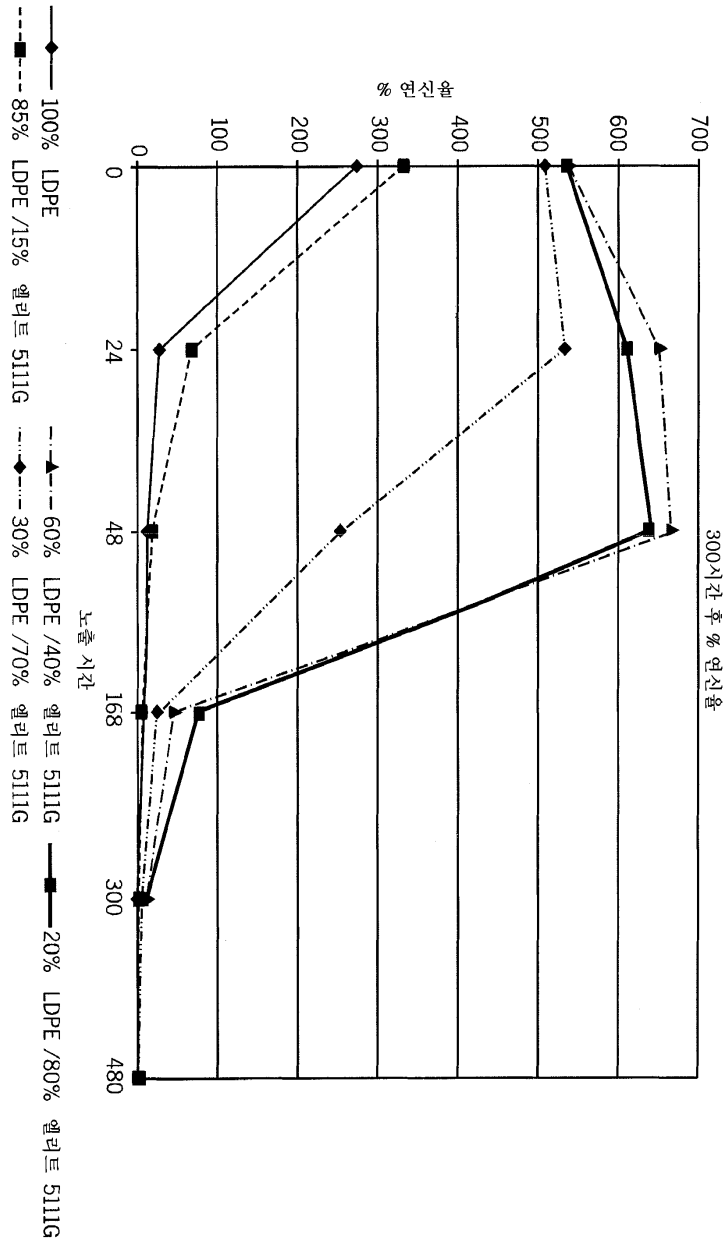
QUV 및 %연신율 시험의 결과를 도 1 및 2에 나타낸다. 60 중량% 이상의 CO 함유 LDPE를 포함하는 샘플들만 QUV 시험기에서 300 시간 후 분해된다.

[0066]

본 발명은 전술한 특정 실시양태를 통하여 특정한 상세사항과 함께 기술되었지만, 이러한 상세사항은 주로 예시를 목적으로 한다. 하기 특허청구범위에 기술된 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 기술분야의 숙련자는 많은 변경 및 수정을 가할 수 있다.

## 도면

### 도면1



도면2

