



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0052300
(43) 공개일자 2023년04월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/32 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/32 (2021.01)
B65D 65/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7009679
- (22) 출원일자(국제) 2021년12월21일
심사청구일자 2023년03월21일
- (85) 번역문제출일자 2023년03월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/047250
- (87) 국제공개번호 WO 2022/138622
국제공개일자 2022년06월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-213661 2020년12월23일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쓰이 가가쿠 토세로 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 칸다미토시로초 7
- (72) 발명자
모리타 료스케
일본, 도쿄, 미나토쿠, 히가시-심바시 1췌, 5-2,
미쓰이 케미컬즈 아이엔씨 내
와카키 히로유키
일본, 이바라키, 코가시, 키타톤 9, 미쓰이 케미
컬즈 토첼로 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **적층 필름**

(57) 요약

재활용성과 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하고, 또한 비교적 간편하고 저비용으로 제조 가능한 올레핀계 중합체 필름을 제공한다. 상기 과제는, 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A), 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름으로서, 10℃/분으로 승온 및 강온을 2회 반복하여 얻어진 DSC 곡선의 제1회 강온 행정에 있어서 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다도 크게, 제2회 승온 행정에 있어서 135℃ 이상, 165℃ 이하의 용점 T_{m1}과 125℃ 이상, 135℃미만의 용점 T_{m2}를 갖는, 적층 필름에 의해 해결된다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
B32B 2307/514 (2013.01)
B32B 2323/04 (2013.01)
B32B 2323/10 (2013.01)
Y02W 30/80 (2020.08)

(72) 발명자

하라노 이즈미

일본, 이바라키, 코가시, 키타톤 9, 미쓰이 케미컬
즈 토첼로 내

타무라 타쿠야

일본, 이바라키, 코가시, 키타톤 9, 미쓰이 케미컬
즈 토첼로 내

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A), 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름으로서, 10℃분으로 승온 및 강온을 2회 반복하여 얻어진 시차주사열량계 DSC(differential scanning calorimeter) 곡선에서, 제1회 강온 행정에 있어서 110℃이상, 125℃ 이하에서 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다 크고, 제2회 승온 행정에 있어서 135℃이상, 165℃이하의 용점 T_{m1} 과 125℃이상, 135℃미만의 용점 T_{m2} 를 갖는 적층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체의 DSC 곡선의 제1회 강온 행정에서의 결정 용해 열량 Δ 가 180~240J/g인 적층 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간층(A)의 단면에 스킨층(B)이 형성되고, 상기 스킨층(B)과 반대측에 설치된 에틸렌계 중합체를 포함하는 표면층(C)을 갖는 적층 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스킨층(B)의 두께(스킨층(B)가 중간층(A)의 양면에 존재하는 경우에는, 양 스킨층(B)의 두께의 합)가 필름 총 두께의 5~60%를 점유하는 적층 필름.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 연신 전에 중간층(A)의 중심, 또는 중간층(A)과 표면층(C)의 중심으로부터, 스킨층(B)과의 계면까지의 거리가 0.1 내지 1.0mm인 적층 필름.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 연신 적층 필름인 적층 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 연신 배율이 2배×2배 이상인 적층 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적층 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 재활용성과 기계적 강도 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하는 적층 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌계 중합체 필름 등의 올레핀계 중합체 필름은, 유연성, 경량성, 가공성, 기체나 액체의 차단성, 비용 등이 우수하기 때문에, 용기, 포장, 기관, 기재 등의 각종 용도에 있어서 폭넓게 사용된다.

[0003] 최근, 이들 필름에 사용되는 플라스틱 재료에는, 환경 부하 저감 등의 관점에서, 재활용성이 요구되기에 이르고 있다. 재활용에서 플라스틱 재료는 단일종의 고분자로 구성된 소위 모노 머티리얼(mono material)인 것이 바람직하다.

[0004] 한편, 필름의 강도나, 얇음 등의 관점에서, 올레핀계 중합체 필름을 연신 가공하는 것이 널리 행해지고 있다. 그러나, 에틸렌계 중합체만으로 구성되는 필름은, 그 연신 가공성이 반드시 우수하지 않아, 그 해결이 검토되고 있었다. 예를 들면 특허문헌1에서는, 폴리에틸렌 수지 시트의 가교도를 두께 방향으로 변화시킴으로써, 특히 저

온에서의 연신 가공성의 향상을 실현하고 있다. 그러나, 가교도를 두께 방향으로 변화시킨 필름의 제조는 공정이 복잡해져 비용면에서도 불리하고, 또한 가교를 행하는 것은 재활용성의 관점에서도 바람직하지 않다.

[0005] 그래서, 재활용성과 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하고, 또한 비교적 간편하고 저비용으로 제조 가능한 올레핀계 중합체 필름이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 61-74819호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 기술 배경을 감안하여, 본 발명의 목적은, 재활용성과 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하고, 또한 비교적 간편하고 저비용으로 제조 가능한 올레핀 시스템 중합체 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 면밀히 검토한 결과, 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A), 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름으로서, 특정의 DSC 흡/발열 패턴을 갖는 적층 필름이 상기 과제를 달성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉 본 발명은,

[0010] [1]

[0011] 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A) 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름으로서, 10℃/분으로 승온 및 강온을 2회 반복하여 얻어진 DSC 곡선에서, 제1회 강온 행정에 있어서 110℃ 이상, 125℃ 이하에서 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다 크고, 제2회 승온 행정에 있어서 135℃ 이상, 165℃ 이하의 용점 T_{m1} 과 125℃ 이상, 135℃ 미만의 용점 T_{m2} 를 갖는, 적층 필름,

[0012] 에 관하여.

[0013] 이하, [2] 내지 [7]은 모두 본 발명의 바람직한 일 형태 또는 일 실시 형태이다.

[0014] [2]

[0015] 상기 에틸렌계 중합체의 DSC 곡선에서 제1회 강온 행정에 있어서의 결정 용해열량 ΔH 가 180~240J/g인, [1]에 기재된 적층 필름.

[0016] [3]

[0017] 상기 중간층(A)의 단면에 스킨층(B)이 형성되고, 상기 스킨층(B)과는 반대측에 설치된 에틸렌계 중합체를 포함하는 표면층(C)을 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 적층 필름.

[0018] [4]

[0019] 스킨층(B)의 두께(스킨층(B)가 중간층(A)의 양면에 존재하는 경우에는, 양 스킨층(B)의 두께의 합)가, 필름 총 두께의 5~60%를 점유하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.

[0020] [5]

[0021] 연신 전에 있어서, 중간층(A)의 중심, 또는 중간층(A)과 표면층(C)의 중심으로부터, 스킨층(B)의 계면까지의 거리가, 0.1 내지 1.0mm로 존재하는 [3] 또는 [4]에 기재된 적층 필름.

[0022] [6]

[0023] 연신 적층 필름인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.

[0024] [7]

[0025] 연신 배율이 2배 X 2배 이상인 [6]에 기재된 적층 필름.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 적층 필름은 재활용성과, 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하고, 또한 비교적 간편하고 저비용으로 제조 가능하고, 환경 부하를 줄이면서, 포장용 필름 등의 종래의 올레핀계 중합체 필름이 사용되고 있는 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A), 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름으로서, 10℃/분으로 승온 및 강온을 2회 반복하여 얻어진 DSC 곡선에서, 제1회 강온 행정에 있어서 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다도 크고, 제2회 승온 행정에 있어서 135℃ 이상, 165℃ 이하의 용점 T_{m1} 과 125℃ 이상, 135℃ 미만의 용점 T_{m2} 를 갖는, 적층 필름이다.

[0028] 즉, 본 발명의 간편개봉성 필름은, 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A) 및 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는다.

[0029] 중간층(A)

[0030] 본 발명의 적층 필름을 구성하는 중간층(A)은 에틸렌계 중합체를 함유한다.

[0031] 중간층(A)은 에틸렌계 중합체를 함유하고 있으면 되고, 따라서 에틸렌계 중합체 이외의 성분을 함유하고 있어도 되며, 에틸렌계 중합체 이외의 성분을 함유하지 않고 그 모두가 에틸렌 시스템 중합체로 구성될 수 있다.

[0032] 중간층(A)은 1종류만의 에틸렌계 중합체를 함유하고 있어도 되고, 2종류 이상의 에틸렌계 중합체의 조합을 함유하고 있어도 된다.

[0033] 에틸렌계 중합체

[0034] 상기 에틸렌계 중합체의 바람직한 예로서는, 에틸렌의 단독 중합체, 에틸렌을 주요 단량체로 하고, 그것과 탄소수 3 이상, 바람직하게는 탄소수 3 내지 8의 α -올레핀의 적어도 1종 이상과의 공중합체, 에틸렌·비닐 아세테이트 공중합체, 그 비누화물 및 이오노머 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리에틸렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·1-펜텐 공중합체, 에틸렌·1-헥센 공중합체, 에틸렌·4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 공중합체 등의 에틸렌을 주요 단량체로 하고, 이것과 탄소수 3 내지 8의 α -올레핀의 적어도 1종 이상과의 공중합체를 들 수 있다. 이들 공중합체 중의 α -올레핀의 비율은 1~15몰%인 것이 바람직하다.

[0035] 에틸렌계 중합체에 있어서, 에틸렌 유래의 구성 단위의 비율은 50몰% 초과가 되고, 이 점에 있어서 후술하는 프로필렌계 중합체와 구별된다.

[0036] 상기 에틸렌계 중합체의 밀도는 0.910~0.970g/cm³이 바람직하고, 0.940~0.965g/cm³이 보다 바람직하다. 밀도가 0.910g/cm³ 이상이면 히트시일성이 향상된다. 또한, 그 밀도가 0.970g/cm³ 이하인 것에 의해, 가공성, 강인성 및 투명성이 향상된다.

[0037] 이들 에틸렌계 중합체 중에서도, 얻어지는 적층 필름의 연신성과 내열성의 밸런스 등의 관점에서, 시차 주사 열량계(DSC)에 기초하는 용점이 125~135℃, 특히 128~133℃의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0038] 또한, 상기 에틸렌계 중합체의 구체적 예로서는, 폴리에틸렌의 명칭으로 제조·판매되고 있는 에틸렌의 중합체를 들 수 있다. 구체적으로는, 고압법 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이 바람직하고, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌이 보다 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌인 것이 특히 바람직하다.

[0039] 상기 에틸렌계 중합체로서 바람직하게 사용되는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은, 에틸렌 단독 중합체여도 되고, 또

는 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체여도 된다.

- [0040] 상기 고밀도 폴리에틸렌은, JIS K6922-1에 준거하고, 190℃, 하중 21.18N에서 측정된 용융 흐름 지수(Melt Flow Rate. 이하, MFR이라고 한다)가 0.1~15g/10분인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10.0g/10분, 더욱 바람직하게는 1.0~5.0g/10분이다.
- [0041] MFR이 상기 범위에 있으면, 성형 가공시에 압출기의 부하가 낮아짐과 동시에, 성형 안정성이 향상되므로 바람직하다.
- [0042] 본 실시 형태에 있어서 바람직하게 사용되는 고밀도 폴리에틸렌은, JIS K6922-1에 준거한 밀도가 940~970kg/m³인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 945~970kg/m³, 더욱 바람직하게는 950~965kg/m³이다.
- [0043] 밀도가 상기 범위에 있으면, 가열 처리에 의해 필름이 변형되지 않는 등 내열성이 높아짐과 함께, 투명성의 저하가 작아지기 때문에 바람직하다.
- [0044] 상기 고밀도 폴리에틸렌은, 실질적으로 직쇄상인 것이 바람직하며, 예를 들어 분자량 분별 시 Mn이 10만 이상의 분획 중에 장쇄 분기를 주쇄 1000 탄소수당 0.14개 이하로 갖는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 고밀도 폴리에틸렌(B)은, Mw/Mn이 3.0 내지 40.0의 범위 내인 것이 바람직하고, 5.0 내지 30.0의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0046] 분자량 분포가 상기 범위 내에 있으면, 성형성이 좋고, 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0047] 또한, Mn이 25000 이상이면 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0048] 본 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 고밀도 폴리에틸렌으로서는, 시판품으로서 입수한 것이어도 되고, 예를 들면, (주)동소가 제조한 (상품명)니폴론 하드 5700, 8500, 8022, (주)프라임폴리머가 제조한 (상품명)하이펙스 3300F 등을 들 수 있다.
- [0049] 또한, 본 실시 형태에서 바람직하게 사용되는 고밀도 폴리에틸렌은, 예를 들어 슬러리법, 용액법, 기상법 등의 제조법에 의해 제조할 수 있다. 고밀도 폴리에틸렌을 제조할 때, 일반적으로 마그네슘과 티타늄을 함유하는 고체 촉매 성분 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어진 지글러 촉매, 시클로 펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 전이금속 화합물과 이것과 반응한다. 이온성 착체를 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매, 바나듐계 촉매 등을 사용할 수 있고, 이 촉매에 의해 에틸렌을 단독 중합 또는 에틸렌과 α -올레핀을 공중합함으로써 제조 가능하다. α -올레핀으로서는, 일반적으로 α -올레핀이라고 칭해지는 것이 좋고, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 3~12의 α -올레핀인 것이 바람직하다. 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체로서는, 예를 들어 에틸렌·헥센-1 공중합체, 에틸렌·부텐-1 공중합체, 에틸렌·옥텐-1 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌은, 통상, 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체이며, 공지의 제조방법에 의해 합성된 것이어도 된다.
- [0051] α -올레핀으로서는 탄소수 3~20의 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센 등을 들 수 있고, 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다. α -올레핀은 바람직하게는 탄소수 4, 6 또는 8의 화합물 또는 이들의 혼합물이며, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 혼합물이다.
- [0052] 물론 중합 공정에서 에틸렌을 다량화하여 α -올레핀을 생성시킬 수도 있고, 이 경우에는 실질적으로 에틸렌만을 원료로서 제조할 수도 있다.
- [0053] 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌은, 시판품이어도 되고, 예를 들면, 우베마루젠 폴리에틸렌 주식회사제 2040F(C6-LLDPE, MFR: 4.0, 밀도: 0.918g/cm³), 주식회사 프라임폴리머에서 제조한 (상품명)에블류 SP2040 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌은 밀도가 바람직하게는 0.905~0.935g/cm³, 보다 바람직하게는 0.915~0.930g/cm³이고, MFR이 바람직하게는 0.5~6.0g/10분, 보다 바람직하게는 2.0~4.0g/10분이다.
- [0055] 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌은, 분자량 분포(중량 평균 분자량: Mw,와 수평균 분자량: Mn,의 비: Mw/Mn으로 표시)가 1.5~4.0인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.8~3.5의 범위에 있다. 이 Mw/Mn은 겔 투과 크로마토그

래피(GPC)로 측정할 수 있다.

- [0056] 석유 유래의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌은, 지글러 촉매 등의 멀티사이트 촉매나, 메탈로센 촉매 등의 싱글사이트 촉매를 비롯한 종래 공지의 촉매를 이용한 종래 공지의 제조법에 의해 제조할 수 있다. 분자량 분포가 좁고, 고강도의 필름을 형성할 수 있는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌을 얻는 관점에서는, 싱글사이트 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 싱글사이트 촉매란, 균일한 활성종을 형성할 수 있는 촉매이며, 통상, 메탈로센계 전이금속 화합물이나 비메탈로센계 전이금속 화합물과 활성화용 조촉매를 접촉시킴으로써 조정된다. 싱글사이트 촉매는, 멀티사이트 촉매에 비해, 활성점 구조가 균일하기 때문에, 고분자량이고 균일한 높은 구조의 중합체를 중합할 수 있기 때문에 바람직하다. 싱글사이트 촉매로서는, 특히 메탈로센계 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 메탈로센계 촉매는, 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 포함하는 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물과, 조촉매와, 필요에 따라 유기 금속 화합물과, 담체의 각 촉매 성분을 포함하는 촉매이다.
- [0058] 상기의 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 포함하는 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물에 있어서, 그 시클로펜타디에닐 골격이란, 시클로펜타디에닐기, 치환 시클로펜타디에닐기 등이다. 치환 시클로펜타디에닐기로서는, 탄소수 1~30의 탄화수소기, 실릴기, 실릴 치환 알킬기, 실릴 치환 아릴기, 시아노기, 시아노알킬기, 시아노아릴기, 할로겐기, 할로알킬기, 할로실릴기 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖는 것이다. 그 치환 시클로펜타디에닐기의 치환기는 2개 이상 갖고 있어도 되고, 또한 치환기끼리가 서로 결합하여 고리를 형성하고, 인데닐고리, 플루오레닐고리, 아즐레닐고리, 그 수첨체 등을 형성할 수 있다. 치환기끼리 서로 결합하여 형성된 고리는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0059] 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 포함하는 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물에 있어서, 그 전이금속으로서, 지르코늄, 티탄, 하프늄 등을 들 수 있고, 특히 지르코늄, 하프늄이 바람직하다. 상기 전이금속 화합물은, 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드로서는 통상 2개를 갖고, 각각의 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드는 가교기에 의해 서로 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 가교기로서는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, 실릴렌기, 디알킬실릴렌기, 디아릴실릴렌기 등의 치환 실릴렌기, 디알킬겔릴렌기, 디아릴겔릴렌기 등의 치환겔릴렌기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 치환 실릴렌기이다.
- [0060] 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물에 있어서, 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자 이외의 배위자로서는 대표적인 것으로서, 수소, 탄소수 1~20의 탄화수소기(알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬아릴기, 아랄킬기, 폴리에닐기 등), 할로겐, 메타알킬기, 메타아릴기 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 포함하는 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물은, 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 촉매 성분으로 할 수 있다.
- [0062] 조촉매는, 상기의 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물을 중합 촉매로서 유효하게 할 수 있거나, 촉매적으로 활성화된 상태의 이온성 전하를 균형화할 수 있는 것을 말한다. 조촉매로서는, 유기 알루미늄 옥시 화합물의 벤젠가용의 알루미늄옥사나 벤젠 불용의 유기 알루미늄 옥시 화합물, 이온 교환성 층상 규산염, 붕소 화합물, 활성 수소기 함유 또는 비함유의 양이온과 비배위성 음이온으로부터 되는 이온성 화합물, 란탄 산화물 등의 란타노이드염, 산화주석, 플루오로기를 함유하는 폐녹시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0063] 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 리간드를 포함하는 주기율표 제IV족의 전이금속 화합물은 무기 또는 유기 화합물의 담체에 담지되어 사용될 수 있다. 담체로서는 무기 또는 유기 화합물의 다공질 산화물이 바람직하고, 구체적으로는 몬모릴로나이트 등의 이온 교환성 층상 규산염, SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ 등 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0064] 또한, 필요에 따라 사용되는 유기 금속 화합물로서는, 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 유기 아연 화합물 등이 예시된다. 이 중 유기 알루미늄이 바람직하게 사용된다.
- [0065] 중간층(A)은, 상기 에틸렌계 중합체 이외의 성분을 포함하고 있어도 되고, 예를 들면, 에틸렌계 중합체 이외의 중합체, 올리고머, 내열 안정제(산화 방지제), 내후 안정제, 자외선 흡수제, 윤활제, 슬립제, 핵제, 블로킹 방지제, 대전 방지제, 방담제, 안료, 염료 등 외에, 탈크, 실리카, 규조토 등의 각종 필러류 등을, 필요에 따라 또는 본 발명의 목적에 반하지 않는 한 배합할 수 있다.
- [0066] 이들 첨가 성분은 미리 에틸렌계 중합체에 배합되어 있어도 좋고, 또한 에틸렌계 중합체로부터 중간층(A)을 형

성할 때에 첨가해도 좋다.

- [0067] 중간층(A)의 두께에는 특별히 제한은 없지만, 필름 강도 등의 관점에서는, 10 μm 이상인 것이 바람직하고, 13 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 μm 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0068] 한편, 가요성(flexibility)이나 경제성 등의 관점에서는, 중간층(A)의 두께는 500 μm 이하인 것이 바람직하고, 300 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100 μm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 적층 필름의 제조에 있어서 연신을 행하는 경우에는, 연신 전의 중간층(A)에 해당하는 층의 두께는, 0.2~1.94mm인 것이 바람직하고, 0.4~1.9mm로 존재하는 것이 특히 바람직하다.
- [0070] 중간층(A)의 두께는, 연신 배율 등의 연신 조건이나, 연신 전의 층 두께, 당해 연신 전의 층을 형성하는 대의 다이의 립 간격 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명의 적층 필름의 제조에 있어서 연신을 행하는 경우에는, 연신 전에 있어서, 중간층(A)의 중심, 또는 중간층(A)과 표면층(C)의 중심으로부터, 스킨층(B)와의 계면까지의 거리가 0.1 내지 1.0mm인 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.97mm인 것이 보다 바람직하고, 0.25 내지 0.95mm인 것이 특히 바람직하다.
- [0072] 중간층(A)의 중심, 또는 중간층(A)과 표면층(C)의 중심으로부터, 스킨층(B)의 계면까지의 거리는, 연신 전의 각 층 두께, 당해 연신 전의 층을 형성하는 반침대의 다이의 립 간격 등을 조정함으로써, 적절하게 조정할 수 있다.
- [0073] 스킨층(B)
- [0074] 본 발명의 적층 필름을 구성하는 중간층(B)은 프로필렌계 중합체를 함유한다.
- [0075] 스킨층(B)은 프로필렌계 중합체를 함유하고 있으면 되고, 프로필렌계 중합체 이외의 성분을 함유하고 있어도 되고, 프로필렌계 중합체 이외의 성분을 함유하지 않고 그 모두가 프로필렌계 중합체로 구성되어 있어도 된다.
- [0076] 스킨층(B)은, 1종류만의 프로필렌계 중합체를 함유하고 있어도 되고, 2종류 이상의 프로필렌계 중합체의 조합을 함유하고 있어도 된다.
- [0077] 프로필렌계 중합체
- [0078] 프로필렌계 중합체로서는, 일반적으로 폴리프로필렌의 명칭으로 제조·판매되고 있는 수지를 사용할 수 있고, 통상, 밀도가 890~930kg/m³ 정도의 프로필렌의 단독 중합체 혹은, 프로필렌 공중합체, 즉, 프로필렌과 함께, 다른 소량의 α-올레핀 등으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 공단량체로 이루어지는 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0079] 공중합체인 경우에는, 랜덤 공중합체여도 되고 블록 공중합체여도 된다. 이 프로필렌의 공중합체에 있어서의 다른 α-올레핀으로서에는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐 등의 에틸렌과 탄소 원자수가 4 내지 20 정도인 α-올레핀을 예시할 수 있다. 이러한 다른 α-올레핀은 1종 단독으로 또는 2종 이상의 α-올레핀을 조합하여 공중합시킬 수 있다. 또한, α-올레핀 이외의 공단량체의 존재를 배제하는 것은 아니다.
- [0080] 프로필렌계 중합체는, 프로필렌 유래의 구성 단위의 비율이 50몰% 이상인 것에 의해, 에틸렌계 중합체로부터 구별된다. 프로필렌 유래의 구성 단위의 비율은 80몰% 이상인 것이 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0081] 프로필렌 유래의 구성 단위의 비율이 50몰% 이상이기 때문에, 공단량체 유래의 구성 단위의 비율은 50몰% 미만 이 된다. 통상의 폴리프로필렌에 있어서는, 공단량체 유래의 구성 단위의 비율은 25몰% 이하가 되는 경우가 많다. 랜덤 공중합체의 경우에는 10몰% 이하인 것이 바람직하고, 7몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 블록 공중합체의 경우에는 20몰% 이하인 것이 바람직하고, 15몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0082] 이들 프로필렌계 중합체 중에서도, 얻어진 적층 필름의 연신성과 내열성의 밸런스 등의 관점에서, 시차 주사 열량계(DSC)에 기초한 용점이 135~165℃, 특히 137~163℃의 범위에 있는 프로필렌계 중합체가 바람직하고, 호모 폴리프로필렌 또는 프로필렌·α-올레핀 랜덤 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0083] 스킨층(B)에서 사용하는 프로필렌계 중합체의 용융 흐름 지수(MFR)(ASTM D1238, 230℃, 2160g 하중)는 특별히 한정되지 않지만, 연신 가공성 등의 점에서, 통상 0.01~100g/10분, 바람직하게는 0.1~70g/10분의 범위에 있다.
- [0084] 프로필렌계 중합체(a)는, 각종 공지의 제조방법, 구체적으로 예를 들면, 지글러·나타계 촉매나 싱글사이트

(Single-site) 촉매와 같은 올레핀 중합용 촉매를 이용하여 제조할 수 있다. 특히 싱글사이트 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 싱글사이트 촉매는 활성점이 균일한 촉매이며, 예를 들면 메탈로센 촉매(소위 카민스키 촉매)나 브루하트 촉매 등을 들 수 있다. 메탈로센 촉매는, 메탈로센계 전이금속 화합물과, 유기 알루미늄 화합물 및 상기 메탈로센계 전이금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물로 이루어지는 촉매이며, 무기물에 담지될 수 있다.

[0085] 표면층(C)

[0086] 본 발명의 적층 필름은, 에틸렌계 중합체를 포함하는 중간층(A), 및 중간층(A)의 단면 또는 양면에 형성된 프로필렌계 중합체를 포함하는 스킨층(B)을 갖는 적층 필름이어도 된다. 단, 그 이외의 층을 가질 수도 가지지 않을 수도 있지만, 특히 중간층(A)의 단면에만 스킨층(B)이 형성되어 있는 경우, 스킨층(B)과 반대측에 설치된 에틸렌계 중합체를 포함하는 표면층(C)을 갖는 것이 바람직하다.

[0087] 표면층(C)을 구비함으로써, 라미네이트 강도 향상 등의 기능성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0088] 표면층(C)의 두께에는 특별히 제한은 없지만, 0.1~10 μ m인 것이 바람직하고, 1~5 μ m인 것이 특히 바람직하다.

[0089] 중간층(A)의 두께를 기준으로 한 경우, 표면층(C)의 두께는, 중간층(A)의 1~30%인 것이 바람직하고, 5~20%인 것이 특히 바람직하다.

[0090] 표면층(C)은, 에틸렌계 중합체를 포함하는 것이면 되고, 그 이외의 한정은 특별히 존재하지 않는다. 따라서 표면층(C)은 중간층(A)과 동일한 재질이 되는 경우가 있지만, 2층 이상의 에틸렌계 중합체를 포함하는 층이 있는 경우, 중간층(A)보다 외측에 위치하고, 표면을 구성하는 층이 표면층(C)에 해당한다.

[0091] 표면층(C)에 있어서의 에틸렌계 중합체의 종류, 물성 등의 상세는, 중간층(A)와 관련하여 상기에서 설명한 것과 동일하다.

[0092] 적층 필름

[0093] 본 발명의 적층 필름은, 상기 중간층(A) 및 스킨층(B)을 갖는 필름이다. 본 발명의 적층 필름에 있어서는, 바람직하게는 중간층(A)과 스킨층(B)이 직접 적층되지만, 그 이외의 층이 사이에 존재해도 된다.

[0094] 그 이외의 층으로서, 접착층, 가스 배리어층 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 본 발명의 적층 필름에 있어서는, 스킨층(B)의 두께(스킨층(B)가 중간층(A)의 양면에 존재하는 경우에는, 양 스킨층(B)의 두께의 합)가, 필름 총 두께의 5~60%인 것이 바람직하다.

[0096] 스킨층(B)의 두께가 필름 총 두께의 5% 이상을 차지함으로써, 연신 가공성이 향상되고, 높은 연신 배율로 안정된 연신이 가능해진다. 이 관점에서, 스킨층(B)의 두께(스킨층(B)가 중간층(A)의 양면에 존재하는 경우에는, 양 스킨층(B)의 두께의 합)는, 필름 총 두께의 5% 이상인 것이 바람직하고, 10% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0097] 스킨층(B)의 두께가 필름 총 두께의 60% 이하임으로써, 본 발명의 필름은 재활용성이 우수한 것이 된다. 이 관점에서, 스킨층(B)의 두께(스킨층(B)가 중간층(A)의 양면에 존재하는 경우에는, 양 스킨층(B)의 두께의 합)는, 필름 총 두께의 30% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0098] 본 발명의 적층 필름이 연신된 것인 경우, 스킨층(B)의 두께가 필름 총 두께에 차지하는 비율은, 연신 전후에서 거의 동일하지만, 연신 전후에서 차이가 발생하는 경우에는, 연신 후의 비율이 상기 범위 내가 되는 것이 바람직하다.

[0099] 스킨층(B)의 두께가 필름 총 두께에 차지하는 비율은, 연신 전의 각 층의 두께를 조정함으로써 적절히 조정하는 것이 가능하고, 연신 전의 각 층을 제조할 때의 다이의 립 간격을 조정함으로써 적절히 조정할 수 있다.

[0100] 본 발명의 적층 필름은, 각종 공지의 필름 성형 방법, 예를 들면, 미리 중간층(A) 및 스킨층(B)(2층 존재하는 경우는 2층)이 되는 필름을 각각 성형한 후, 당해 필름을 접합하여 적층 필름으로 하는 방법, 다층 다이를 이용하여 중간층(A) 및 스킨층(B)으로 이루어지는 복층 필름을 얻은 후, 당해 중간층(A)의 표면 상에, 또 다른 스킨층(B)을 압출하여 적층 필름으로 하는 방법, 혹은, 다층 다이를 이용한 공압출로 스킨층(B), 중간층(A), 및 스킨층(B)으로 이루어지는 적층 필름을 얻는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0101] 또한, 필름 성형 방법은 각종 공지의 필름 성형 방법, 구체적으로는 T-다이캐스트 필름 성형 방법, 인플레이션 필름 성형 방법 등을 채용할 수 있다.

- [0102] 본 발명의 적층 필름은 연신 가공성이 우수하기 때문에, 얇은 필름의 제조, 기계적 강도의 향상, 투명도의 향상 등을 목적으로 하여 연신을 행하는 것이 바람직하다. 2축 연신을 행하는 것이 특히 바람직하다. 연신 배율에는 특별히 제한은 없지만, 2축 연신의 경우 2배 X 2배 이상인 것이 바람직하다.
- [0103] 2축 연신은, 순차 2축 연신, 동시 2축 연신, 다단 연신 등의 방법이 적절히 채용된다.
- [0104] 2축 연신의 조건으로서는, 공지의 2축 연신 필름의 제조 조건, 예를 들면, 순차 2축 연신법에서는, 종연신 온도를 100℃~145℃, 연신 배율을 3~7배의 범위, 횡연신 온도를 120~180℃, 연신 배율을 3~11배의 범위로 하는 것을 들 수 있다.
- [0105] 본 발명의 적층 필름의 총 두께에는 특별히 한정되지 않지만, 실용적인 강도를 확보하는 등의 관점에서, 연신을 행한 경우에는 연신 후에 있어서, 통상 15μm 이상이며, 바람직하게는 18μm 이상, 보다 바람직하게는 20μm 이상이다. 한편, 용도와 관계에서 충분한 유연성을 갖는 등의 관점에서는, 통상 500μm 이하이고, 바람직하게는 300μm 이하, 보다 바람직하게는 100μm 이하이다.
- [0106] 본 발명의 적층 필름이 연신되어 있는 경우에는, 연신 전의 총 두께는 0.3~2.5mm인 것이 바람직하고, 0.5~2.0mm인 것이 특히 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 적층 필름은, JISK7121에 준거하여, 시료 중량: 약 5.0mg, 질소 가스 유입량: 50ml/분의 조건하에서, -50℃에서 가열 속도: 10℃분으로 200℃까지 승온 후, 200℃에서 10분간 유지하고, 그 후 같은 조건으로 강온 및 승온을 1회씩 반복하여 얻어진 DSC 곡선이 특정의 흡/발열 패턴을 갖는다. 보다 구체적으로는, 상기 조건에서 얻어진 DSC 곡선은,
- [0108] · 제1회 강온 행정에 있어서, 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다 크고, 또한
- [0109] · 제2회 승온 행정에 있어서 135℃ 이상, 165℃ 이하의 용점 T_{m1} 과 125℃ 이상, 135℃ 미만의 용점 T_{m2} 를 갖는다.
- [0110] 제1회 강온 행정에 있어서, 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭이 3.0℃보다 크기 때문에, 연신 시의 결정화를 적당하게 억제할 수 있어, 연신 가공성이 증가하기 때문에 바람직하다.
- [0111] 제1회 강온 행정에 있어서, 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭은, 3.0℃ 이상인 것이 바람직하고, 3.5℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 제1회 강온 행정에 있어서, 110℃ 이상, 125℃ 이하에 관측되는 결정화 피크의 반치폭에는 특별히 상한은 존재하지 않지만, 통상 10.0℃ 이하이고, 5.0℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 제1회 강온 행정에 있어서의 결정화 피크의 반치폭은, 사용하는 에틸렌계 중합체, 프로필렌계 중합체의 종류나, 프로필렌계 중합체로 이루어지는 스킨층의 필름 전층에 대한 두께의 비율을 변경하는 것 등에 의해 적절하게 조정할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 적층 필름은, 제2회 승온 행정에 있어서 135℃ 이상, 165℃ 이하의 용점 T_{m1} 과 125℃ 이상, 135℃ 미만의 용점 T_{m2} 를 갖는다.
- [0115] 상기 용점 T_{m1} 및 T_{m2} 를 갖기 때문에, 본 발명의 적층 필름은 히트 시일 가공에 적합하다.
- [0116] 에틸렌계 중합체만으로 이루어지는 적층 필름에서는, 당해 필름의 최외층과 시일층의 용점의 차가 작기 때문에, 히트 시일시에 최외장이 용융되어 버려, 히트 시일 바에 융착해 버린다고 하는 과제가 종래부터 지적되고 있었다.
- [0117] 본 발명의 적층 필름은, 상기 용점 T_{m1} 및 T_{m2} , 특히 보다 고온인 T_{m1} 을 갖기 때문에, 히트 시일시의 최외층(스킨층(B))의 열융착을 억제할 수 있다. 예를 들면, 식품 포장백에 사용하는 경우에는, 제대적성이 우수한 식품 포장백을 실현할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0118] 용점 T_{m1} 은 135~165℃인 것이 바람직하고, 137~160℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0119] 용점 T_{m1} 은, 스킨층(B)에 포함되는 프로필렌계 중합체의 종류, 물성, 함유량 등을 조합함으로써 적절히 조정할

수 있다.

- [0120] 용점 T_m 는 120~135℃인 것이 바람직하고, 125~133℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0121] 용점 T_m 는, 중간층(A)에 포함되는 에틸렌계 중합체의 종류, 물성, 함유량 등을 조정함으로써 적절히 조정할 수 있다.
- [0122] 또한, 상기 DSC 곡선에 있어서는, 중간층(A)에 포함되는 에틸렌계 중합체의, 제1회 승온 행정에 있어서의 결정 용해열량 ΔH (에틸렌계 중합체 비율 100% 환산)이, 180~240J/g로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0123] 상기 DSC 곡선에 있어서는, 적층 필름 전체의 결정 용해열량 ΔH (J/g)가 관측되기 때문에, 에틸렌계 중합체의 용해 피크의 ΔH 를 에틸렌계 중합체의 함유 비율(PE 모노마터 비율)로 나누어, 에틸렌계 중합체의 결정 용해열량(에틸렌계 중합체 비율 100% 환산)을 구한다.
- [0124] 중간층(A)에 포함되는 에틸렌계 중합체의, 제1회 승온 행정에 있어서의 결정 용해열량 ΔH 가 상기 범위에 있기 때문에, 폴리에틸렌계 중합체가 효율적으로 연신되어 바람직하다.
- [0125] 중간층(A)에 포함되는 에틸렌계 중합체의, 제1회 승온 행정에 있어서의 결정 용해열량 ΔH 는, 180~240J/g인 것이 보다 바람직하고, 190~230J/g인 것이 특히 바람직하다.
- [0126] 에틸렌계 중합체의, 제1회 강온 행정에 있어서의 결정 용해열량 ΔH 는, 중간층(A)에 포함되는 에틸렌계 중합체의 종류나, 결정화도 등의 물성을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 적층 필름은, 상기와 같이 연신 가공성이 우수하기 때문에, 이것을 이용하여 높은 탄성률을 실현할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 적층 필름은, 연신을 행하는 경우에는 연신 후에 있어서, MD 방향(기계 방향)의 탄성률을 T1, TD 방향(횡방향)의 탄성률을 T2로 했을 때, T1+T2의 값이 1500(MPa) 이상인 것이 바람직하고, 1600(MPa) 이상인 것이 보다 바람직하고, 1800(MPa) 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2000(MPa) 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0129] T1 + T2의 값에는 특별히 상한은 존재하지 않지만, 합리적인 비용으로 입수 가능한 재료 및 제법으로 제조하는 한, 통상 4500MPa 이하이며, 많은 경우 3500MPa 이하가 된다.
- [0130] 적층 필름의 탄성률은 본 기술 분야에 있어서 종래 공지의 방법에 의해 측정할 수 있고, 보다 구체적으로는 적층 필름으로부터 잘라낸 스트립 형상의 시료로 인장 시험을 행함으로써 측정할 수 있다. 예를 들면, 본원 명세서 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0131] 본 실시 형태의 적층 필름은 높은 탄성률을 가지므로, 예를 들면 포장백 등의 용도에 사용하기에 적합하다. 이와 같은 높은 탄성률을 갖는 적층 필름을 이용한 포장백은, 이른바 탄력감이 높기 때문에, 상품 진열시의 외관이 좋은 포장백을 실현할 수 있다.
- [0132] 본 실시 형태에 있어서의 포장백의 형태는 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 포장백에 적절히 사용할 수 있지만, 그 바람직한 예로서, 삼면백, 사면백, 베개백, 가제트백, 스탠딩파우치 등을 들 수 있다. 그 중에서도 자립성이 요구되는 가제트백이나 스탠딩 파우치 등에 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0133] 또한, 본 실시 형태의 높은 탄성률은, 라미네이트 공정이나 인쇄 공정 등에 있어서의 우수한 가공성에도 기여하기 때문에 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 적층 필름은, 히트 시일 강도가 1.0(N/15mm) 이상이 되는 온도를 용착 온도로 했을 때, 용착 온도가 140℃이상인 것이 바람직하고, 150℃이상인 것이 보다 바람직하고, 160℃이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0135] 적층 필름의 히트 시일 강도 및 열용착 온도는, 본 기술 분야에서 종래 공지된 방법으로 측정할 수 있고, 보다 구체적으로는 소정의 히트 시일 온도에서 피착체 필름과 히트 시일하여 얻어진 적층체로부터 잘라낸 15mm 폭의 샘플에 대해서, 박리 시험을 행함으로써 측정할 수 있다. 예를 들어, 본원의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0136] 본 발명의 적층 필름은 투명성이 우수한 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체를 사용하고, 또한 연신 가공에 의해 투명성을 더욱 향상시킬 수 있으므로, 비교적 용이하게 높은 투명성을 실현할 수 있으며, 예를 들어 식품 포장백 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 식품 포장백은, 높은 투명성에 의해 인쇄나 내용물이 잘 보이는 등, 실용상 높은 가치를 갖는다.

- [0137] 인쇄의 외관의 관점에서는, 본 실시 형태의 식품 포장백의 내용물은 특별히 한정되지 않지만, 내용물의 외관의 관점에서는, 예를 들면, 쌀과자나 빵, 절단 야채, 절단 과일, 디저트 등 내용물을 소비자에게 보여주고 싶은 내용물을 수납할 때, 본 실시 형태의 식품 포장백을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0138] 한편, 수송 중 등에 있어서의 충격으로 파쇄되기 쉽고, 내용물을 보이고 싶지 않은 내용물, 예를 들면 스낵 과자나 건어물 등을 포함한 식품의 포장백에는 반드시 적합하지 않은 면도 있지만, 그 경우 포장 주머니에 인쇄가 행해지는 경우가 많으므로, 인쇄의 외관이 우수한 본 실시 형태의 식품 포장 주머니를 역시 공적으로 사용할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 적층 필름의 투명성은 헤이즈에 의해 평가할 수 있다. 헤이즈는 1매 헤이즈가 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이다.
- [0140] 적층 필름의 헤이즈는, 종래 공지의 방법에 의해 측정할 수 있고, 보다 구체적으로는, 본원 명세서 실시예 기재의 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0141] 본 발명의 적층 필름을 식품 포장용 백에 사용하는 경우에는, 인열 개봉성이 높은 적층 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 포장백의 형태의 예로서는, 삼면백, 사면백, 베개봉, 가제트백, 스탠딩 파우치 등을 들 수 있다.
- [0142] 보다 구체적으로는, 이 실시 형태의 적층 필름에 있어서는, MD 방향(기계 방향)의 인열 강도를 T1(mN), TD 방향의 인열 강도를 T2(mN)로 했을 때, T1+T2의 값이 1000(mN) 이하인 것이 바람직하고, 400(mN) 이하인 것이 보다 바람직하고, 200(mN) 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0143] 적층 필름의 인열 강도는 종래 해당 기술 분야에서 공지된 방법으로 측정할 수 있고, 보다 구체적으로는 경하중 인열 시험기를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 본원 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0144] 적층 필름의 인열 강도에는 특별히 하한은 존재하지 않지만, 의도하지 않은 찢어짐 등을 피하는 관점에서, T1+T2의 값이 10(mN) 이상인 것이 바람직하고, 20(mN) 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0145] 본 발명의 적층 필름은, 재활용성과 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립한 것이며, 종래보다 올레핀계 중합체 필름이 사용되고 있는 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 신선식품, 가공식품, 일용품, 위생용품, 의약품 등을 포장하는 포장재료, 전기전자재료, 각종 부재의 표면보호재료 등에 적합하게 사용할 수 있으며, 특히 포장재료로서의 사용에 적합하다.
- [0146] 본 발명의 적층 필름을 포장 재료로서 사용하는 경우, 적층 필름 그 자체를, 예를 들면, 접어서 3방 밀봉을 하거나, 2매의 적층 필름을 4방 밀봉하여 포장체로 만들 수 있다. 또한, 적층 필름 또는 그것을 기재(뒹뿔) 등과 접합한 덮개를 컵 등의 각종 용기 본체와 열 밀봉하여 포장체를 형성해도 된다.
- [0147] 이러한 포장체의 바람직한 일례로서, 상기 덮개와 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 중 적어도 1종을 포함하는 용기 본체부로 이루어지는 포장 용기를 들 수 있다.
- [0148] 포장 용기의 수납물에는 특별히 제한은 없지만, 식품, 의약품, 의료 기구, 일용품, 잡화 등의 포장에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0149] <실시예>
- [0150] 이하, 실시예/비교예를 참조하면서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 어떠한 의미에서도 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 실시예/비교예에 있어서의 물성, 특성의 평가는, 이하의 방법에 의해 행하였다.
- [0152] (1) 최대 연신 배율
- [0153] 표1에 나타내는 층 구성으로, 중간층(A) 및 스킨층(B)이 적층된, 두께 1mm의 연신 원반 필름을 제조하였다.
- [0154] 배치식 2축 연신기를 사용하여, 얻어진 연신 원반 필름을, 표1에 나타내는 온도(122℃ 내지 166℃, 4℃ 간격)에서, 종횡 2배 X 2배로부터 9배 X 9배까지, 0.5배 간격의 중형동배율로 연신을 행하고, 클립 이탈이나 파단이 없이 연신할 수 있던 최대 배율을, 그 연신 온도에 있어서의 최대 연신 배율로 하였다.
- [0155] (2) 헤이즈
- [0156] 표2에 나타내는 연신 온도 및 연신 배율로 얻어진 연신 필름에 대해서, 헤이즈미터(일본전색공업(주)사 제조,

NDH5000)를 이용하여, JIS K7136에 준거하여, 1매 헤이즈 및 4매 헤이즈를 측정했다. 측정값은 5회의 평균값이다.

- [0157] (3) 탄성률
- [0158] 표2에 나타내는 연신 온도 및 연신 배율로 얻어진 연신 필름으로부터, 시험편으로서, 종방향(MD) 및 횡방향(TD)에 스트립 형상 필름편(길이: 150mm, 폭: 15mm)을 절출하고, 인장 시험기(주식회사 에이앤드데이제, RTG1210)를 이용하여, 척간 거리: 100mm, 크로스 헤드 스피드: 5mm/분의 조건으로 인장 시험을 행하여, 탄성률(MPa)을 구했다. 측정값은 5회의 평균값이다.
- [0159] (4) 인열 강도
- [0160] 동양정기제작소사제의 경하중 인열 시험기를 사용하여, 측정 온도 23±3℃ 측정 습도 50±5%RH의 조건으로, 표2에 나타내는 연신 온도 및 연신 배율로 얻어진 연신 필름의 MD 방향 및 TD 방향의 인열 강도를 각각 측정하였다.
- [0161] (5) 히트시일 강도
- [0162] 표2에 나타내는 연신 온도 및 연신 배율로 얻어진 연신 필름끼리 히트 시일 온도를 120℃ 내지 190℃의 범위에서 변화시키고, 폭 10mm의 실바(seal bar)를 사용하고, 0.2MPa의 압력으로 1초간 실링 후 방냉하여 측정용 샘플을 작성하였다. 샘플로부터 15mm 폭의 시험편을 잘라내고, 크로스 헤드 속도 300mm/분으로 히트시일부를 박리하고, 그 강도를 그 히트시일 온도에서의 히트시일 강도(N/15mm)로 했다.
- [0163] 히트 시일 강도가 1.0N 이상이 되는 온도를 당해 연신 필름의 용착 온도로 하였다.
- [0164] (6) DSC 곡선
- [0165] 시차 주사 열량계(DSC)로서 티에이인스트루먼트사제 Q100을 사용하고, 표2에 나타내는 연신 온도 및 연신 배율로 얻어진 연신 필름으로부터 잘라낸 시료 약 5mg을 정칭하고, JISK7121에 준거하고, 질소 가스 유입량: 50ml/분의 조건 하에서, -50℃로부터 가열 속도: 10℃분으로 200℃까지 승온한 후, 200℃에서 10분간 유지하고, 그 후 같은 조건에서 강온 및 승온을 1회씩 반복하여 DSC 곡선을 얻고, 이로부터 용점(℃), 결정 용해열량 ΔH(J/g), 결정화 피크의 반치폭(℃) 등을 결정하였다.
- [0166] 실시예/비교예에서 사용한 수치 등의 각 구성 성분의 상세는 이하와 같다.
- [0167] · HDPE(고밀도 폴리에틸렌)
- [0168] 밀도: 950kg/m³
- [0169] MFR: 1.1g/10분
- [0170] 용점: 131℃
- [0171] · h-PP(호모폴리프로필렌)
- [0172] 밀도: 900kg/m³
- [0173] MFR: 3.0g/10분
- [0174] 용점: 161℃
- [0175] · r-PP1(3원계 랜덤 폴리프로필렌1)
- [0176] 밀도: 900kg/m³
- [0177] MFR: 7g/10분
- [0178] 용점: 139℃
- [0179] · r-PP2(3원계 랜덤 폴리프로필렌2)
- [0180] 밀도: 900kg/m³
- [0181] MFR: 5.0g/10분

- [0182] 용점: 128℃
- [0183] · r-PP3(메탈로센 2원계 랜덤 폴리프로필렌)
- [0184] 밀도: 900kg/m³
- [0185] MFR: 7.0g/10분
- [0186] 용점: 125℃
- [0187] (실시예1)
- [0188] 스킨층(B)을 구성하는 재료로서 호모폴리프로필렌(h-PP)을, 중간층(A)을 구성하는 재료로서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을, 각각 별도의 압출기에 공급하고, T다이법에 의해, 스킨층(B)/중간층(A)/스킨층(B)이 두께 비율 30.0:40.0:30.0이 되는, 총 두께 1.0mm의 3층 공압출 필름을 성형하고, 연신 원반 필름을 제작하였다.
- [0189] 얻어진 연신 원반 필름을 사용하여, 상기의 방법에 따라, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0190] 이어서, 연신 원반 필름을 158℃에서 7X7배로 연신하여 얻어진 연신 필름에 대해서, 상기 방법에 따라, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정하였다. 결과를 표2에 나타낸다.
- [0191] (실시예2 내지 5)
- [0192] 스킨층(B)/중간층(A)/스킨층(B)의 두께 비율을 표1에 나타내는 바와 같이 각각 변경한 것을 제외하고, 실시예1과 동일하게 하여 연신 원반 필름을 제작하고, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0193] 이어서, 실시예1과 마찬가지로 하여, 연신 원반 필름으로부터 연신 필름을 제작하고, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정했다. 결과를 표2에 나타낸다.
- [0194] (실시예6)
- [0195] 스킨층(B)을 구성하는 재료로서 호모폴리프로필렌(h-PP)을, 중간층(A)을 구성하는 재료로서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을, 표면층(C)을 구성하는 재료로서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 각각 별도의 압출기에 공급하고, T 다이법에 의해, 스킨층(B)/중간층(A)/표면층(C)이 두께 비율 5.0:90.0:5.0 이 되는, 총 두께 1.0mm의 3층 공압출 필름을 성형하여, 연신 원반 필름을 제작했다.
- [0196] 얻어진 연신 원반 필름을 사용하여, 상기의 방법에 따라, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0197] 이어서, 연신 원반 필름을 126℃에서 6X6배로 연신하여 얻어진 연신 필름에 대해서, 상기 방법에 따라, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정하였다. 히트 시일은, 스킨층(B)의 호모폴리프로필렌끼리를 중첩하여 시일했다. 결과를 표2에 나타낸다.
- [0198] (실시예 7)
- [0199] 스킨층(B)을 구성하는 재료로서 3원계 랜덤 폴리프로필렌(r-PP1)을 사용한 것을 제외하고, 실시예4와 동일하게 하여 연신 원반 필름을 제작하고, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0200] 이어서, 실시예1과 마찬가지로 하여, 연신 원반 필름으로부터 연신 필름을 제작하고, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정했다. 결과를 표2에 나타낸다.
- [0201] 이어서, 연신 원반 필름을 130℃에서 7X7배로 연신하여 얻어진 연신 필름에 대해서, 상기 방법에 따라, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정하였다. 결과를 표2에 나타낸다. 또한, 표2에 기재된 제1회 강은 행정의 반치폭은, 2개의 피크 중 117.3℃의 피크의 것이다.
- [0202] (실시예8)
- [0203] 스킨층(B)과 표면층(C)의 위치를 바꾸고, 스킨층(B)을 구성하는 재료로서 3원계 랜덤 폴리프로필렌(r-PP1)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예6과 동일하게 하여 연신 원반 필름을 제작하여 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0204] (실시예9 및 10)

- [0205] 스킨층(B)을 구성하는 재료로서 3원계 랜덤 폴리프로필렌(r-PP2), 또는 메탈로센 2원계 랜덤 폴리프로필렌(r-PP3)을 사용한 것을 제외하고, 실시예7과 동일하게 하여 연신 원반 필름을 제작하고, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0206] (비교예1)
- [0207] 표면층(C)을 구성하는 재료로서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을, 중간층(A)을 구성하는 재료로서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 각각 별도의 압출기에 공급하고, T 다이법에 의해, 표면 층(C)/중간층(A)/표면층(C)이 두께 비율 5.0:90.0:5.0이 되는, 총 두께 1.0mm의 3층 공압출 필름을 성형하여, 연신 원반 필름을 제작하였다.
- [0208] 얻어진 연신 원반 필름을 사용하여, 상기의 방법에 따라, 최대 연신 배율을 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.
- [0209] 상기 연신 원반 필름은 연신 가공성이 나쁘고, 연신 필름화할 수 없었다. 그 때문에, 고밀도 폴리에틸렌을 압출기에 공급하고, T 다이법에 의해, 표면층(C)/중간층(A)/표면층(C)이 두께 비율 5.0:90.0:5.0이 되는 층 두께 약 20 μ m의 무연신 필름을 성형하고, 상기 방법에 따라, 헤이즈, 탄성률, 인열 강도, HS 강도를 평가하고, DSC 곡선을 측정하였다. 결과를 표2에 나타낸다.

표 1

표 1 미연장 필름의 구성과 연신성

종구성	스킨층(B) (원면) (*은표면층(C))	수지	필시예 1	필시예 2	필시예 3	필시예 4	필시예 5	필시예 6	필시예 7	필시예 8	필시예 9	필시예 10	비고예 1
			h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	r-PP1	HDPE*	r-PP2	
		수지	30.0	20.0	10.0	5.0	2.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
		상계층비[%]											
	중간층(A)	수지	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	
	스킨층(B) (양면) (*은표면층(C))	수지	h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	h-PP	HDPE*	r-PP1	r-PP1	r-PP2	r-PP3	
		상계층비[%]	30.0	20.0	10.0	5.0	2.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
		[mm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		[mm]	0.20	0.30	0.40	0.45	0.48	0.48	0.45	0.48	0.45	0.45	
	중간층(A)의 중심 또는 중간층(A)+ 표면층(C)의 중심에서 중간층(A)/ 스킨층(B) 계면까지의 거리		연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		122℃	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		126℃	연신율가	연신율가	4x4	4x4	6x6	6.5x6.5	7x7	5x5	연신율가	연신율가	
		130℃	2x2	4x4	7x7	6x6	4.5x4.5	6x6	7.5x7.5	5.5x5.5	3x3	2.5x2.5	
		134℃	4x4	5x5	5x5	5x5	4.5x4.5	4.5x4.5	8x8	4x4	2x2	2x2	
		138℃	4.5x4.5	6x6	6.5x6.5	6x6	6x6	3x3	8x8	5x5	연신율가	연신율가	
		142℃	5x5	6x6	6.5x6.5	7x7	6.5x6.5	3.5x3.5	4x4	연신율가	연신율가	연신율가	
		146℃	6x6	6.5x6.5	6x6	6x6	6.5x6.5	4x4	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		150℃	6.5x6.5	7x7	7x7	7x7	6.5x6.5	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		154℃	8.5x8.5	8.5x8.5	8x8	8x8	7x7	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		158℃	9x9	9x9	8.5x8.5	8x8	8x8	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		162℃	9x9	9x9	7x7	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	
		166℃	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	연신율가	

[0210]

표 2

표 2 연신 필름의 특성										
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1		
PE 모노머리얼 비율 [%]	40.0	60.0	80.0	90.0	94.8	95.0	90.0	100.0		
연신 온도 [°C]	158	158	158	158	158	126	130	-		
연신 배율	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	6x6	7x7	무연신		
두께 [µm]	19.1	19.8	18.1	18.4	20.2	15.8	14.7	21.4		
레이즈 [%/1장]	2.0	1.9	3.9	6.3	8.6	3.3	2.7	6.3		
레이즈 [%/4장]	7.9	8.4	19.1	23.6	30.6	15.3	12.6	24.7		
탄성률 [Mpa]	2245	2159	1133	922	849	1727	1827	686		
MD+TD	2171	2079	1153	938	817	1602	1144	1061		
MD	4416	4238	2286	1860	1666	3330	2971	1747		
TD	43	58	63	58	47	75	42	216		
MD+TD	48	75	72	56	47	72	50	3454		
인열강도 [mN]	90	132	134	114	94	148	92	3670		
물성	120	-	-	-	-	-	-	0		
	130	-	-	-	-	-	0.3	2.1		
	140	-	-	-	-	-	0.7	7.9		
히트 셸 강도 [N/15mm]	150	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	1.2	9.6		
	160	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	1.2	-		
	170	0.2	0.5	0.3	0.2	0.7	2.2	-		
	180	4.6	1.7	0.9	0.3	0.6	3.4	-		
	190	6.9	9.6	3.0	2.3	5.9	-	-		
제1회 승온	127.0/165.2	127.1/168.0	127.4/169.0	128.4/169.8	127.8/170.8	131.2/171.6	127.9/145.1	127.5		
행정	160.0	173.1	183.1	182.1	190.6	220.0	188.0	178.5		
제1회 강온	218.5	205.8	195.0	190.3	187.7	226.4	202.6	178.5		
행정	115.2	117	117.1	117.1	118.0	118.1	106.7/117.3	117.9		
반지점 [°C]	147.9	168	186.5	192.3	200.3	205.9	192.4	205.9		
제2회 승온	4.2	4.2	3.7	4.0	3.2	3.8	4.3	3.0		
행정	130.3/158.0	130.2/157.7	130.7/158.1	130.9/158.2	130.4/158.2	130.7/158.2	131.2/139.8	130.3		
	146.3	168.7	188.3	191.7	202.9	207.4	193.9	205.2		

[0211]

산업상 이용가능성

[0213]

본 발명의 적층 필름은 재활용성과 기계적 강도, 연신 가공성 등의 필름으로서 바람직한 성질이 높은 수준으로 양립하고, 비교적 간편하고 저비용으로 제조 가능하기 때문에, 환경 부하를 저감하면서, 포장용 필름 등의 종래의 올레핀계 중합체 필름이 사용되고 있는 각종 용도에 적합하게 사용하는 것이 가능하고, 전기전자산업, 의약품산업, 농업, 식품가공업, 유통, 외식 등의 산업의 각 분야에서 높은 가용성을 갖는다.