

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B32B 27/00(45) 공고일자 1991년 10월 21일  
(11) 공고번호 91-008846

(21) 출원번호	특 1984-0008532	(65) 공개번호	특 1985-0004550
(22) 출원일자	1984년 12월 29일	(43) 공개일자	1985년 07월 25일
(30) 우선권주장	248302/83 1983년 12월 29일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미또모가가꾸고오교가부시끼가이사 일본국 오오사까시 히가시꾸 기따하마 5쵸메 15반찌	히지가다 다깨시	

(72) 발명자  
 기따무라 슈지  
 일본국 나가오까교시 가요가오까 2쵸메 15반찌의 3  
 나까에 기요히고  
 일본국 니시노미야시 료도쵸 4-2-305  
 오가와 다다또시  
 일본국 다까쓰끼시 찌요다쵸 1-1-730  
 요시다 데루아끼  
 일본국 다까쓰끼시 다마가와 1쵸메 18-1-203  
 사다또시 하지메  
 일본국 이찌하라시 유스다이니시 1쵸메 9-546

(74) 대리인  
 이준구, 백락신

심사관 : 이정우 (책자공보 제2541호)(54) 적층 폴리프로필렌 필름**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

적층 폴리프로필렌 필름

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우수한 저온 열접착성, 우수한 투명성, 낮은 블로킹(blocking) 및 양호한 굽기 저항을 가진 적층 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다.

결정성 폴리프로필렌 이축 신장 필름은 우수한 투명성 및 강도를 갖기 때문에 포장용 필름으로 널리 사용된다. 그러나, 상기 필름 자체가 원래 열 접착성을 갖고 있긴 하지만 열 접착하는 데는 매우 높은 온도를 필요로 하며, 나아가 열 접착 도중에 수축, 구김살 등이 생긴다. 그러므로 그들을 단독으로만 사용하지는 않으며, 결정성 폴리프로필렌 이축 신장 필름의 한쪽 또는 양쪽면에 저온 열접착성 수지를 코팅, 적층 또는 공-압출 방법에 의해 적층시켜서 제조한 적층 필름이 널리 사용된다. 상기 열 접착성 수지에 있어 요구되는 점은 어느 정도로 열 접착 온도를 저하시킬 수 있느냐는 것이며, 이는 온도가 낮을수록 적층 필름의 포대 형성 속도(bag-making speed)가 보다 빨라질 수 있기 때문에 매우 중요하다. 그러나, 열 접착 온도만 낮으면 되는 것이 아니고 말할 필요도 없이 투명성, 굽기 저항, 블로킹 저항 등과 같은 기타 성질도 중요하다.

각종 열 접착성 수지가 제시되어 있으나 사실 그들 중 어느 것도 상기 성질 모두를 만족시키지는 못 한다. 즉, 폴리에틸렌 또는 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체가 적층된 폴리프로필렌 필름은 저온 열 접착성 면에서 비교적 양호하나 만족스럽지는 않으며, 투명성 및 굽기 저항면에서는 열등하다. 폴리프로필렌형 수지로서는 약 5중량%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌-에틸렌 불규칙 공중합체가 있다. 이 공중합체는 투명성, 굽기 저항 및 블로킹 저항면에서는 우수하지만 저온 열 접착성 면에서는 매우 불량하다. 이 폴리프로필렌 불규칙 공중합체의 저온 열 접착성은 공중합체의 에틸렌 함량을 증가시킴으로써 향상될 수 있다. 그러나, 에틸렌 함량이 증가하면 공중합체의 투명성이 떨어진다. 또 다른 폴리프로필렌형 수지로서는 오래동안 열접착성 수지로 알려진 프로필렌-부텐-1 불규칙 공중합체가 있다. 영국 특허 제1,018,341호에는 불활성 용매 내에서 중합 반응에 의해 수득할 수 있는 25~80몰%의 부텐-1을 함유하는 프로필렌-부텐-1 공중합체가 기재되어 있다. 이 공중합체는 점성이 매우 크며, 따라서 블로킹 저항이 매우 불량하다. 미합중국 특허 제 4,252,851호 및 영국 특허 제 2,027,720호에는 불활성 용매중에서 중합 반응(소위 슬러리 중합 반응)시키고 용매에 가용성인 성분들을 방출시킴으로써 제조되는 프로필렌-부텐-1 공중합체가 기재되어 있다. 이들 공중합체들은 투명

성, 굵기 저항 및 블로킹 저항면에서는 우수하다.

그러나, 저온 열 접착성 면에서는 비교적 양호하기 하지만 본 발명에서 목적하는 수준과 비교해 볼 때 만족스럽지는 못하다. 일본 특허 출원 공개 공보 제66,990/79,114,887/78 및 138,720/83호에는 제조되는 공중합체가 용해되는 조건하에서 특정의 촉매 시스템으로 액상 중합 반응시킴으로써 제조되는 프로필렌-부텐-1 공중합체가 기재되어 있다. 그러나, 상기 공중합체는 필수 조건으로 비등 n-헵탄-불용물 함량이 5중량% 이하일 것을 요구한다. 본 발명자들의 복제 시험 결과 그들이 저온 열 접착성 및 투명성 면에서는 확실히 만족스러우나 굵기 저항 및 블로킹 저항면에서는 매우 불량하여 실용성이 없음이 밝혀졌다. 불량한 굽기 저항 및 불량한 블로킹 저항의 문제를 해결하기 위한 방법으로 상기 프로필렌-부텐-1 공중합체에 소량 또는 다량의 이소택틱 폴리프로필렌을 혼합하는 방법(일본 특허출원 공개 공보 제58,861/81호 및 미합중국 특허 제4,186,240호)이 알려져 있다.

그러나, 혼합한 이소택틱 폴리프로필렌의 양이 적을 때는 상술한 결점들이 완전히 제거되지 않으며, 양이 많으면 저온 열 접착성이 손실된다. 또한, 미합중국 특허 제4,360,650호에는  $TiCl_3$ , 기재 고체화합물 및 유기금속 화합물로 이루어진 촉매 시스템 존재하에 액체 희석제를 전혀 사용하지 않고 프로필렌과 부텐-1을 공중합시킴으로써 특정의 서열 분포를 가진 프로필렌-부텐-1 공중합체를 수득할 수 있음이 기재되어 있다. 그러나 이 공중합체는 저온 열 접착성 면에서 그리 우수하지 못하며 블로킹 저항면에서 불량하고 시간이 경과함에 따라 투명성이 점점 나빠진다.

기타 폴리프로필렌 형 수지로서 프로필렌-에틸렌-부텐-1 삼중합체가 알려져 있다(일본 특허출원 공개 공보 제120,716/81호). 이들 삼중합체에 있어서는, 슬러리 중합 반응을 사용하기 때문에 불활성 용매에 가용성인 성분이 방출되거나, 또는 삼중합체가 비교적 다량의 에틸렌을 함유하게 되어 그 결과 에틸렌 함량은 6몰%이며 그려므로 저온 열 접착성이 불량하다.

상술한 상황하에서 본 발명자들은 우수한 저온 열 접착성 및 투명성, 굽기 저항 및 블로킹 저항을 갖는 적층 폴리프로필렌 필름을 개발할 목적으로 광범위한 연구를 행하였다. 그 결과 그들은 최소한 한쪽면에 특정의 촉매 시스템을 사용하는 특정의 중합 방법에 의해 제조한, 주 성분으로서 특정량의 특정 공단량체를 함유하고 특정량의 냉크실렌-가용성 부위(CXS) 및 특정량의 비등 n-헵탄-불용성 부위(BHP)를 갖는 열 접착성 공중합체 층이 적층된 폴리프로필렌 기질층으로 이루어진 적층 폴리프로필렌 필름에 의해 상기 목적이 획득될 수 있음을 발견하였다.

본 발명에 의해, 액체 매질 부재하에 기상 중합 반응에 의해 제조되며 하기의 조건(1)~(4)를 만족하는 프로필렌과 탄소원자 4이상의  $\alpha$ -올레핀의 불규칙 공중합체 또는 프로필렌과 탄소원자 4이상의  $\alpha$ -올레핀과 에틸렌의 불규칙 공중합체층이 최소한 한쪽면에 적층되어 있는 결정성 폴리프로필렌 층으로 이루어진 적층 폴리프로필렌 필름이 제공된다: (1) 공중합체 내의 탄소원자 4이상의  $\alpha$ -올레핀의 함량은 8~25몰%, (2) 공중합체 내의 에틸렌 함량은 3몰% 이하, (3) 공중합체 내 냉크실렌-가용성 부위의 함량은 15~60중량%, (4) 공중합체 내 비등 n-헵탄-불용성 부위의 함량은 7중량% 이상.

본 발명의 적층 필름의 첫번째 특징은 필름이 저온 열 접착성 면에서 우수하다는 점이다. 두번째 특징은 필름이 첫번째 특징에도 불구하고 투명성, 굽기 저항 및 블로킹 저항면에서도 역시 우수하다는 점이다.

본 발명의 적층 필름에서 열 접착성을 부여하기 위한 수지로 사용되는 공중합체는 소위 기상 중합 방법에 의해 제조되어야 한다. 왜냐하면 불활성 탄화수소 내에서 수행하는 널리 사용되는 슬러리 중합 방법에 의하면 생성 중합체의 다량이 불활성 탄화수소 용매에 용해되어 중합 반응을 매우 어렵게 만들고, 본 발명의 목적에 부합하는 중합체의 제조를 어렵게 하며 중합체의 수율 또한 크게 감소하기 때문이다. 그러므로, 슬러리 중합 반응은 경제적인 면에서 불리하다. 본 발명에서는 중합 반응을 기체가 액화되지 않으며 중합체 입자가 용융되어 반응기 내에서 덩어리를 형성하지 않도록 하는 온도 및 압력하에서 수행하는 것이 필수적이다. 특히 바람직한 중합 반응 조건은 40°C~100°C의 온도 및 1~50kg/cm<sup>2</sup>(계기압력; 이후에는 "G"라 한다.)의 압력이다. 나아가, 수득된 중합체의 용융 유동성을 조정하기 위해 탄화수소 또는 유사물과 같은 분자량 조절제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 반응은 배치식으로, 연속적으로 또는 두가지를 혼합해서 수행할 수 있으며, 중합 반응에 소모되는 단량체 및 분자량 조절제는 반응기에 연속적으로 또는 간헐적으로 공급할 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 공중합체를 중합 반응 후에 잔류 촉매 또는 저분자량 중합체를 제거할 목적으로 알코올, 탄화수소 용매 또는 유사물로 세척할 수도 있다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로 사용되는 공중합체를 제조하기 위해 본 발명에서 사용하는 촉매 시스템은  $\alpha$ -올레핀의 스테레오레귤러 중합 반응(stereoregular polymerization)으로 알려진 촉매일 수 있으며 거기에는 소위 지글러-나타 촉매, 즉 주기율표의 IV~VIII족의 전이 금속의 화합물 및 주기율표의 I~III족의 전형금속의 유기 화합물로 이루어진 촉매, 예를들어(a) 주성분으로서  $TiCl_3$ , 또는  $TiCl_3$ ,  $1/3AlCl_3$ 를 함유하는 촉매 또는 Ti 화합물이 염화 마그네슘에 지지되어 있는 담체 지지 촉매와 같은 고체 촉매 성분, (b) 유기 알루미늄 촉매 및 (c) 전자 주기(electron-donating) 화합물 또는 유사물과 같은 제3성분으로 이루어진 촉매 시스템이 있다. 전이 금속 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 촉매 성분이 고체일때가 바람직하다. 전이 금속 화합물로서 바람직한 것은 최소한 티타늄 및 할로겐을 함유하는 화합물로서 그중 일반식  $Ti(OR)_nX_{m-n}$ (식중, R은 탄소원자 1~20의 탄화수소기이고, X는 할로겐이며, m은 2~4의 정수이고 n은 0~m~1의 정수이다.)으로 표시되는 티타늄의 할로겐화합물이다. 그러한 화합물의 구체적인 예를들면  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_6H_5)Cl_3$  등이 있다.

전이 금속 화합물 자체는 촉매의 주성분이 되거나 그럴지 않으면 적당한 담체에 지지되는 촉매 성분으로서 사용될 수도 있다.

본 발명에서는 티타늄의 할로게노 화합물중  $TiCl_3$  가 가장 바람직한 전이 금속 화합물 중의 하나이다. 이 화합물이  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$  결정형을 가짐은 공지의 사실이다. 탄소원자 30이상의  $\alpha$ -올레핀을

스테레오레귤라 중합 반응시키기 위해서는 층상의 결정 형태를 가진  $\alpha$ ,  $\gamma$  또는  $\delta$  형태의  $TiCl_3$  가 바람직하다.  $TiCl_3$ 는 일반적으로  $T_3Cl_4$  를 수소, 금속 알루미늄, 티타늄, 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물 또는 유사물로 환원시킴으로써  $TiCl_3$  조성물로서 수득된다. 바람직한  $TiCl_3$  조성물은  $TiCl_4$  를 금속 알루미늄으로 환원시키고 생성된 생성물을 기계적 연마등에 의해 활성화시킴으로써 제조되는 소위  $TiCl_3$  AA, 및  $TiCl_4$  를 유기 알루미늄 화합물로 환원시키고 생성된 생성물을 착화제 및 할로겐 화합물로 활성화시킴으로써 제조되는  $TiCl_3$  조성물이다. 본 발명에서는 후자의  $TiCl_3$  조성물이 특히 바람직하다. 전이 금속 화합물로서는  $Ti(OR)_4$  (식중, R은 탄소원자 1~20의 탄화수소기이다.)를 유기 알루미늄 화합물로 환원시킨 다음 생성된 생성물을 에테르 화합물 및  $TiCl_4$  로 처리함으로써 제조되는 알콕시기 함유 3가 할로겐화 티타늄을 역시 바람직하게 사용할 수 있다.

특히 바람직한  $TiCl_3$  조성물 또는 알콕시기 함유 3가 할로겐화 티타늄은 액화 프로필렌, 수소, 디에틸 알루미늄 클로라이드 및  $TiCl_3$  조성물 또는 알콕시기 함유 3가 할로겐화 티타늄을 함유하는 시스템을 65°C에서 4시간 동안 중합 반응시켰을 때 g당 6000g 이상의 폴리프로필렌을 생산할 수 있을 만한 것이다. 그러한  $TiCl_3$  조성물은 미합중국 특허 제4,210,738 및 4,165,298호, 일본 특허 출원공개 공보 제142,904/83호, 일본 특허 출원 제138,471/83호 등에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 알콕시기 함유 3가 할로겐화 티타늄은 일본 특허 출원 공개 공보 제126,401/84호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

적당한 담체상에 지지되는 촉매 성분으로서 전이금속 화합물을 사용할 때, 담체는 각종 고체 중합체, 특히  $\alpha$ -올레핀 중합체; 각종 고체 유기 화합물, 특히 고체 탄화수소; 각종 고체 무기 화합물, 특히 산화물, 수산화물, 탄산염 및 할로겐화물; 등일 수 있다. 바람직한 담체는 할로겐화 마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 히드록시 할로겐화 마그네슘들과 같은 마그네슘 화합물이다. 이들 마그네슘 화합물들은 상술한 다른 고체물질과의 착물로서 사용될 수도 있다. 마그네슘 화합물로서는 시판용의 것을 그대로 사용할 수도 있으나 바람직한 것은 시판 마그네슘 화합물을 기계적으로 연마하거나, 용매에 용해시킨 다음 침전시키거나 또는 전자 주기 화합물 또는 활성수소 화합물로 처리함으로써 제조한 것, 또는 그리너드 시약과 같은 유기 마그네슘 화합물을 분해시켜서 제조한 것들이다. 많은 경우, 바람직하게는 이들 마그네슘 화합물 제조 방법들을 혼용한다. 이러한 방법들은 담체 또는 촉매 성분 제조시에 수행할 수도 있다. 특히 바람직한 마그네슘 화합물은 상술한 바와 같은 할로겐화 티타늄이다. 그러므로 기본적으로 할로겐화 마그네슘 및 할로겐화 티타늄으로 구성된 담체지지 촉매 성분은 본 발명에서 가장 바람직한 촉매 성분 종의 하나이며, 이는 일본 특허 출원 공개 공보 제30,407/81호, 일본 특허 출원 공개 공보 제59,915/82호, 등에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

탄소원자 30이상의  $\alpha$ -올레핀을 스테레오레귤라 중합 반응시키기 위해서는 필수 성분으로서 할로겐화 마그네슘 및 할로겐을 함유하며 전자 주기 화합물을 역시 함유하는 담체지지 촉매 성분을 사용하는 것이 바람직하다.

주기율표의 I ~ III족의 전형 금속의 유기 화합물로서는 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 일반식  $R_eAlX_{3-e}$  (식중, R은 탄소원자 1~20의 탄화수소기이고, X는 수소원자 또는 할로겐원자이며, E는 1~3의 정수이다.)으로 표시되는 유기 알루미늄 화합물이다. 이러한 화합물의 구체적인 예를들면 트리에틸 알루미늄, 트리아이소부틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 브로마이드, 에틸 알루미늄 세스퀴 클로라이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드, 등이 있다. 가장 바람직한 화합물은 트리에틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 그들의 혼합물이다.

전자 주기 화합물에는 에틸 아세테이트,  $\varepsilon$ -카프를 아세톤, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 벤조에이트, 에틸 p-아니세이트, 메틸 p-톨루에이트, 프탈산 무수물과 같은 에스테르 및 산무수물; 디-n-부틸 에테르, 디페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등과 같은 에테르 화합물; 트리 n-부틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 및 헥사메틸렌 포스포릭트리아미드와 같은 유기인 화합물; 등이 있다. 나아가 케톤; 아민; 아미드; 티오에테르; Si-O-C 결합을 갖는 알콕시실란 및 아릴옥시실란과 같은 유기 실리콘 화합물; 등도 포함된다.

고체 촉매 성분을 본 발명의 기상 중합 반응에 사용하기 전에 유기 알루미늄 화합물 존재하에 또는 유기 알루미늄 화합물과 전자 주기 화합물 존재하에 소량의 올레핀으로 처리하여 전-중합 반응시킬 수도 있다.

본 발명에서 열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 사용하는 공중합체에 있어서, 공단량체로서는 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀 또는  $\alpha$ -올레핀과 소량의 에틸렌의 혼합물을 사용한다. 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀으로서는 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1 또는 유사물을 단독으로 또는 둘 이상을 혼합해서 사용 할 수도 있으며, 그들 중에서 부텐-1이 액화되기 어렵고 높은 부분 압력을 얻을 수 있기 때문에 가장 바람직하다. 공단량체의 주성분이 에틸렌일 때 또는 공단량체의 주성분이 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀이더라도 에틸렌 함량이 특정 수준을 초과할 경우에는 본 발명의 적층 필름은 투명성이 나빠지게 되며, 어택틱 성분의 누출로 인하여 시간 경과에 따라 투명성이 나빠지게 되므로 그러한 조건은 바람직하지 못하다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용되는 공중합체에서 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀의 함량은 8~25몰%, 바람직하게는 10~24몰%이다. 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀의 함량이 상술한 하한값보다 적을 경우에는 본 발명의 적층 필름이 충분히 향상된 열 접착성을 갖지 못한다.  $\alpha$ -올레핀 함량이 상한값을 초과할 경우에는 적층 필름은 블로킹 저항면에서 불량하게 되며, 기상 중합 반응에 의한 공중합체 제조시에 분말의 상태가 나빠져서(용융되어 덩어리 형성) 안정하게 공중합체를 제조하기가 어렵게 만든다. 열접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용하는 공중합체에서 에틸렌 함량은 3몰% 이하, 바람직하게는 2.5몰% 이하이다. 에틸렌 함량이 상술한 상한 값을 초과할 경우에는 시간 경과에 따라 적층 필름의 투명성이 저하된다. 그에 대한 이유는 정확하지는 않으나 어택틱 성분의 누출 때문인 것으로 여겨진다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용되는 공중합체에서 냉 크실렌-가용성 부위(CXS)의 함량은 15~60중량%, 바람직하게는 17~50중량%이다. 만일 CXS 함량이 상술한 하한값보다 적을 때는 적층 필름이 충분히 향상된 저온 열 접착성을 갖지 못하며 공중합체 제조시 그의 수율이 그의 수율이 낮다. CXS 함량이 상술한 상한값을 초과할 경우에는 적층 필름의 블로킹 저항이 불량하며, 기상 중합 반응에 의한 공중합체 제조시 분말의 상태가 나빠져서(용융되어 덩어리 형성) 실제 중합을 불가능하게 한다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에서 사용되는 공중합체에서 비등 n-헵탄-불용성 부위(BHIP)의 함량은 7중량% 이상, 바람직하게는 10중량% 이상이다. 함량이 상한 값보다 적을 때는 적층 필름의 블로킹 저항 및 굵기 저항이 불량해진다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용되는 공중합체의  $\triangle$ 헤이즈( $\triangle$ Haze)는 바람직하게는 7%이하, 더 바람직하게는 5% 이하, 가장 바람직하게는 4% 이하이다.  $\triangle$ 헤이즈가 상한 값을 초과할 경우에는 적층 필름의 투명성이 시간 경과에 따라 나빠지며 블로킹 저항이 나빠지게 된다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용되는 공중합체를 기상 중합 방법에 의해 제조할 때는 중합 후에 공중합체에 세척 등과 같은 적당한 후처리를 행할 수도 있다. 어떤 경우에는 사용시에 공중합체가 상술한 범위 내에 있는 것으로 충분하다.

열 접착성을 부여하기 위한 수지로서 본 발명에 사용되는 공중합체를 약 20중량% 이하의 고무상 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 불규칙 공중합체와 또한 소량의 기타 중합체 물질과 혼합할 수도 있다. 나아가, 공중합체는 대전 방지제, 블로킹 방지제, 슬리퍼 및 안정화제 등과 같은 첨가제를 함유할 수도 있다.

본 발명의 적층 폴리프로필렌 필름은 열 접착성을 부여하기 위한 상술한 수지를 기질인 결정성 폴리프로필렌 필름의 한쪽면에 공지의 방법으로 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 적층 방법에는 기질층 및 열 접착성을 부여하기 위한 미리 제조된 수지시트를 동시에 압축 롤러에 통과시키면서 그와 함께 둘 사이에 접착제를 끼워주는 방법, 열 접착성을 부여하기 위한 수지를 톨루엔 등과 같은 용매에 용해시킨 용액 또는 분산액으로 기질층을 피복시키는 방법, 용융 압출에 의해 열 접착성을 부여하기 위한 수지로 기질층을 피복시키는 방법, 및 열 접착성을 부여하기 위한 수지 및 기질 중합체를 다른 압출기에 의해 별도로 압축시킨 다음 아직 용융상태일 때 통상의 다이(die)내에서 또는 그의 출구에서 결합시키는 방법이 있다.

본 발명의 적층 필름을 바람직하게는 적층 후에 단축 또는 이축 배향시킨다. 그러한 연신 적층 폴리프로필렌 필름은 하기의 공지의 방법 중의 하나에 의해 제조할 수 있다 : (1) 폴리프로필렌 및 열 접착성을 부여하기 위한 수지를 그들이 아직 용융 상태에 있을 동안에 시트 형성용 압출 다이내에서 또는 그의 출구 근처에서 합성물로 만든 다음 이 공-압출에 의해 제조된 적층 시트를 이축 연신시키는 방법, (2) 열 접착성을 부여하기 위한 수지를 폴리프로필렌 기질에 압출-적층시킨 다음 생성된 적층물을 이 축 연신시키는 방법, 및 (3) 폴리프로필렌 기질을 가열된 상태에서 금속 를을 포함한 다수의 를을 사용하여 기계 방향으로 사전에 단축 연신시키고, 열 접착성을 부여하기 위한 수지를 시트에 압출 적층시킨 다음 생성된 적층물을 가로 방향으로 연신시키는 방법.

그리하여 제조된 적층 폴리프로필렌 필름은 저온 열 접착성 면에서 매우 우수하며, 투명성, 블로킹 저항 및 굵기 저항면에서도 역시 우수하다. 또한, 필름을 저렴한 경비로 제조할 수 있다. 그러므로 이러한 필름은 실용 가치가 매우 높다.

본 발명은 하기의 실시예에서 더욱 상세히 설명된다. 그러나 본 발명이 그들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예에서의 데이터 및 평가치는 하기의 방법으로 수득된다.

#### (1) 공중합체내의 $\alpha$ -올레핀 함량

이것은 물질수지(material balance)로부터 얻는다. 부텐-1의 함량에 있어서는, 적외선 분광계로 얻은  $770\text{cm}^{-1}$ 에서의 특징적인 흡수를 기준으로 해서 통상의 방법으로 부텐-1의 양을 측정하여 물질 수지를 확인한다. 부언하여, 적외선 분광계를 사용해서 측정할 때에  $^{13}\text{C-NMR}$ 을 사용하여 측정한 양으로부터 프로필렌-부텐-1 공중합체의 검정 곡선을 작성하고 그를 기준으로 해서 부텐-1의 양을 측정한다.

#### (2) 공중합체내의 에틸렌 함량

이것은 물질 수지로부터 얻는다. 나아가, 적외선 분광계로 얻은  $732\text{cm}^{-1}$  및  $720\text{cm}^{-1}$ 에서의 특징적인 흡수를 기초로 해서 통상의 방법으로 에틸렌의 양을 측정하고, 그럼으로써 물질수지의 결과를 확인한다. 부언하여, 적외선 분광계를 사용해서 측정할 때에  $^{13}\text{C}$ -표지 에틸렌 공중합체의 방사선 측정에 의해 결정된 양을 기초로 해서 에틸렌 공중합체의 검정 곡선을 작성하고, 이를 기초로 해서 에틸렌의 양을 측정한다.

#### (3) 냉 크실렌-가용성 부위(CXS)

500ml의 크실렌에 5g의 중합체를 용해시킨 다음 이 혼합물을 점차 실온으로 냉각시킨다. 혼합물을 20°C의 옥조에서 4시간 동안 방지한 다음 여과하고, 여과액을 건조 농축시킨 다음 건조시킨다. 그리하여 수득된 고체를 중량한다.

#### (4) 비등 n-헵탄-불용성 부위(BHIP)

속슬렛 추출기(Soxhlet extractor)를 사용하여 14시간 동안 추출을 수행한다. 환류는 매 5분마다 한 번씩 행한다. 추출 잔류물을 건조시키고 중량하여 BHIP를 얻는다.

#### (5) 고유 점도([n])

각기 다른 농도 0.4, 0.2, 0.133 및 0.1g/dl에서의 점도를 통상의 방법으로 테트랄린 중에서 135°C에서 측정한다.

(6)  $\triangle$ 헤이즈

두께가 100 $\mu$ 인 공중합체 압축 시트를 제조하여 60°C에서 9시간 동안 달군다. 달구기 전과 후의 헤이즈값의 차를  $\triangle$ 헤이즈로 나타낸다. 헤이즈는 다음의 (7)항에 기술한 방법으로 측정한다.

(7) 헤이즈

ASTM-D1003에 따라 얻는다.

(8) 열 접착온도

두장의 적층 필름 시트를 각각의 적층을 표면이 서로 마주보도록 배열하고, 예정된 온도에서 2초간 생성된 조립품에 2kg/cm<sup>2</sup>G의 부하를 가하여 두장의 시트를 압축-결합시켜서 너비 25mm 샘플을 얻는다. 이 샘플을 피일속도(peel rate) 200mm분 및 피일 각도(peel angle)180°의 조건하에서 피일링한다. 피일 저항이 300g/25mm일때의 온도를 열 접착 온도로 취한다.

(9) 블로킹

60°C에서 3시간 동안 500g/12cm<sup>2</sup>의 부하하에서 열 처리하여 얻은 부숴진 시험 조각을 전단 피일링(shear peeling)시킨다. 그때 얻은 최대 부하(kg)를 kg/12cm<sup>2</sup>의 단위로 표시하여 블로킹을 나타낸다.

(10) 굽기 저항

적층 필름을 접어서 열 접착성을 부여하기위한 수지층이 안이 되게 한 다음 손으로 세게 5번 문지를다. 내부 손상 정도를 3단계(○, △, ×)로 평가한다.

[실시예 1]

(1) 삼염화 티타늄 함유 고체 촉매의 제법.

교반기 및 적하 깔대기가 장치된 1ℓ들이 플라스크를 아르곤으로 정화한다. 60mℓ의 사염화 티타늄 및 228mℓ의 n-헵탄으로 이루어진 용액으로 플라스크에 넣고 거기에 136.6mℓ의 에틸-알루미늄 세스퀴클로라이드 및 300mℓ의 n-헵탄으로 이루어진 용액을 -50~-10°C에서 2시간에 걸쳐 적가한다. 완전히 적가한 후 생성된 혼합물을 실온에서 30분간 교반한 다음 혼합물의 온도를 80°C로 올린다. 혼합물을 80°C에서 1시간동안 열처리한 다음 실온에서 방치시켜 그를 액체와 고체로 분리시킨다. 수득된 고체를 400mℓ의 n-헵탄으로 4번 세척한다.

계속해서, 580mℓ의 n-헵탄 및 5mℓ의 디에틸알루미늄 클로라이드를 플라스크에 넣고 플라스크내의 내용물의 온도를 50°C로 유지시킨다. 내용물을 교반하면서 32g의 프로필렌을 50°C에서 2시간에 걸쳐 서서히 주입하여 프로필렌의 전-중합 처리를 수행한다. 처리후, 전-중합 혼합물을 고체와 액체로 분리시키고, 수득된 고체를 400mℓ의 n-헵탄으로 2번 세척한다.

계속해서, 392mℓ의 툴루엔을 플라스크에 넣고 내용물의 온도를 85°C를 유지시킨다. 내용물을 교반하면서 거기에 117mℓ의 n-부틸 에테르 및 3.7mℓ의 트리-n-옥틸아민을 가한 다음 85°C에서 15분간 반응시킨다.

반응후, 15.5g의 요오드와 196mℓ의 툴루엔으로 이루어진 용액을 상기 반응 혼합물에 가한 다음 85°C에서 45분간 더 반응시킨다.

반응 혼합물을 고체와 액체로 분리시키고, 수득된 고체를 500mℓ의 툴루엔으로 세척하고 500mℓ의 n-헵탄으로 3번 세척한 다음 감압하에 건조시켜서 90g의 삼염화 티타늄 함유 고체 촉매를 수득한다. 이 고체 촉매는 65.2중량%의 삼염화티타늄을 함유한다.

(2) 공중합 반응

교반기가 장치된 내부피 1m<sup>3</sup>의 유동총형 반응기를 사용해서 프로필렌과 부텐-1의 공중합을 수행한다. 우선, 촉매 분산용 프로필렌-부텐-1 공중합체입자 60kg을 반응기에 주입하고, 반응기를 질소 및 프로필렌으로 차례로 정화한다. 프로필렌을 사용해서 반응기의 내부 압력을 5kg/cm<sup>2</sup> G으로 올리고, 반응기의 바닥으로 순환 기체를 80m<sup>3</sup>/시간의 유동 속도로 주입하여 중합체 입자를 유동 상태로 유지시킨다. 계속해서 하기의 촉매를 반응기에 공급하며, 촉매에 있어서 성분(b) 및 (c)는 헵탄 용액 형태로 사용한다 :

(a) 삼염화 티타늄 함유 고체촉매 21g

(b) 디에틸알루미늄 클로라이드 112g

(c) 트리에틸알루미늄 11g

(d) 메틸 메타크릴레이트 8g

계속해서, 상기 반응기에 수소, 프로필렌 및 부텐-1을 주입하여 수소 및 부텐-1의 농도가 각각 1.7부피% 및 20부피%가 되도록 하고, 반응기의 내부 압력을 10kg/cm<sup>2</sup> G로 올린 다음 유동총의 온도를 65°C로 조정하여 중합을 개시한다. 중합도중에 수소, 프로필렌 및 부텐을 공급하여 수소 및 부텐-1의 농도 및 압력이 일정하게 유지 되도록 한다. 초기에 반응기에 첨가한 60kg의 프로필렌-부텐-1 공중합체 이외에 75kg의 중합체가 생성되었을 때 다음 중합을 위한 촉매를 분산시키기 위해 60kg의 중합체 입자는 반응기에 남겨놓고 나머지 중합체 입자는 교반-혼합 탱크로 옮긴다. 상기 혼합 탱크에 210g의 프로필렌옥사이드 및 100g의 메탄올을 주입하고, 생성된 혼합물을 80°C에서 30분간 열처리한다. 계속해서, 처리된 혼합물을 건조시켜 백색 분말 중합체를 수득한다. 상기 반응기에서 첫번

제 2 중합 반응에서와 동일한 조건하에 두번째 및 세번째 중합을 후처리와 함께 계속적으로 수행한다. 세번째 중합반응에서 수득된 중합체의 물리적 성질을 측정한다. 결과는 표 1에 제시한다.

### (3) 적층 및 연신

상기 (2)에서 수득된 공중합체를 하기 조건하에서 미리 제조한 두께 500  $\mu$ 의 호모폴리프로필렌시트에 적층시킨다 :

적층기: 타나베 40mmΦ 적층기

온도: 290°C

다이: 너비 700mm, 립 간격 0.5mm

배출속도: 200g/분

적층속도: 9m/분

적층물의 두께: 50  $\mu$

상기에서 수득한 적층 시트를 90mm  $\times$  90mm의 정사각형 샘플로 절단하여 하기 조건하에서 연신시켜 이 축 연신 필름을 얻는다.

연신기: 벤치 이축 연신기(도요세이끼사제)

온도: 150°C

예열시간: 3분

연신비율: 기계 방향으로 3회, 가로방향으로 5회

연신속도: 5m/분

두께가 약 22  $\mu$ 인 상기에서 수득한 연신 적층 필름의 물리적 성질을 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 매우 낮은 열 접착 온도를 가지며, 투명성, 블로킹 저항 및 굵기 저항면에서 아직 양호하다.

### [실시예 2]

부텐-1 및 수소의 주입량을 변화시킴을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 실시예 1에서와 동일한 촉매 시스템으로 공중합체를 제조한다. 이 공중합체의 기본적인 특성은 표 1에 제시한다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에 연신 적층 필름을 제조한다. 이 적층 필름의 물리적 성질을 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 실시예 1의 연신 적층 필름과 같은 양호한 특성을 갖는다.

### [실시예 3]

부텐-1 및 수소의 주입량을 변화시키고 에틸렌을 새롭게 주입시킴을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 실시예 1에서와 동일한 촉매 시스템으로 공중합체를 제조한다. 이 공중합체의 기본적인 특성을 표 1에 제시한다.

이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 연신 적층 필름을 제조한다. 이 연신 적층 필름의 물리적 성질을 표 2에 제시한다. 이 필름은 실시예 1의 연신 적층 필름과 같은 양호한 특성을 갖는다.

### [비교예 1]

부텐 1 및 수소의 주입량을 변화시키고 에틸렌을 새롭게 주입시킴을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 실시예 1에서와 동일한 촉매 시스템으로 공중합체를 제조한다. 이 공중합체의 기본적인 특성은 표 1에 제시한다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 연신 적층 필름을 제조한다. 이 필름의 물리적 성질은 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 저온 열접착성 면에서 뿐 아니라 블로킹 저항 및 투명성 면에서도 불량하며, 또한 그의 투명성은 시간 경과에 따라 나빠진다.

### [비교예 2]

용매로서 n-헵탄을 사용하여 슬러리 중합 방법으로 공중합체를 제조하며, 그러므로 n-헵탄에 가용성인 어택틱 성분이 다량 방출된다. 이 공중합체의 기본적인 특성은 표 1에 제시한다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에 연신 적층 필름을 제조한다. 이 필름의 물리적 성질은 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 투명성, 블로킹 저항 및 굵기 저항면에서는 우수하나 저온 열 접착성 면에서는 불량하므로 본 발명의 목적에 맞지 않는다.

### [비교예 3]

용매로서 n-헵탄을 사용한 슬러리 중합 방법에 의해 공중합체를 제조하며, 그러므로 n-헵탄에 가용성인 어택틱 성분이 방출된다.

이 공중합체의 기본적인 특성은 표 1에 제시한다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에 연신 적층 필름을 제조한다. 이 필름의 물질적 성질은 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 투명성, 블로킹 저항 및 굵기 저항면에서는 우수하나 저온 열 접착성 면에서는 불량하므로 본 발명의 목적에 맞지 않는다.

### [비교예 4]

용매로서 n-헵탄을 사용하여 슬러리 공중합 방법으로 공중합체를 제조하며, 그러므로 n-헵탄에 가용

성인 어택틱 성분이 방출된다. 이 공중합체의 기본 특성은 표 1에 지시한다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 연신 적층 필름을 제조한다. 이 필름의 물리적 성질은 표 2에 제시한다. 이 연신 적층 필름은 저온 열 접착성 뿐 아니라 투명성 및 굵기 저항면에서 불량하다.

#### [비교예 5]

일본 특허출원 공개 공보 제66,990/79호의 실시예 1을 그대로 행하여 공중합체를 제조한다. 공보에 기재된 바와 같이 이 공중합체의 BHIP함량은 1%이하로 매우 낮다. 이 공중합체를 사용해서 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 연신 적층 필름을 제조한다.

이 연신 적층 필름은 투명성 및 저온 열 접착성 면에서는 만족스러우나 블로킹 저항이 6.0kg/12cm<sup>2</sup>로 매우 불량하며 굵기 저항 또한 불량해서 "X"로 평가된다.

#### [표 1]

항 목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
부тен-1함량 (몰%)	17.3	14.6	12.5	7.5	14.0	4.5	-
기타 올레핀 함량 (몰%)	-	-	에틸렌 1.4	에틸렌 3.7	-	에틸렌 3.2	에틸렌 9.5
CXS 함량 (중량%)	29.6	24.8	32.7	23.3	9.3	5.5	9.6
BHIP함량 (중량%)	22.8	29.5	15.8	-	-	-	-
[η] (dL/g)	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8
△헤이즈 (%)	2.0	0.3	2.8	8.5	1.4	1.0	1.2

#### [표 2]

항 목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
열접착온도 (°C)	<90	95	92	120	105	128	115
헤이즈 (%)	2.5	2.3	2.8	5.1	2.9	2.6	4.6
블로킹 (kg/12cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	3.2	0.1	0.1	0.3
굵기 저항 평가	○	○	○	○	○	○	△

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

액체 매질 부재하에 기상 종합 반응에 의해 제조되며 하기의 조건 (1)~(4)를 만족하는 프로필렌과 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀의 불규칙 공중합체 또는 프로필렌과 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀과 에틸렌의 불규칙 공중합체의 층이 최소한 한쪽면에 적층되어 있는 결정성 폴리프로필렌층으로 이루어진 적층 폴리프로필렌필름 : (1) 공중합체내의 탄소원자 40이상의  $\alpha$ -올레핀의 함량은 8~25몰%, (2) 공중합체내의 에틸렌의 함량은 3몰%이하, (3) 공중합체내의 냉 크릴렌-가용성 부위의 함량은 15~60중량%, 및 (4) 공중합체내의 비등 n-헵탄-불용성 부위의 함량은 7중량%이상.

##### 청구항 2

##### 청구항 3

제1 또는 제2항에 있어서, 공중합체 제조시에 사용되는 측매 시스템이 고체 측매성분, 유기 알루미늄 측매 및 전자 주기 화합물(제3성분)로 구성되는 적층 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 4

제2항에 있어서, 공중합체 제조시에 사용되는 측매 시스템이 고체 측매 성분, 유기 알루미늄 측매 및 전자 주기 화합물(제3성분)로 구성되는 적층 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 5

제1항에 있어서 결정성 폴리프로필렌층에 적층된 공중합체의 △헤이즈가 7%이하인 적층 폴리프로필

렌 필름.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 결정성 폴리프로필렌층에 적층된 공중합체의  $\triangle$  헤이즈가 7%이하인 적층 폴리프로필렌 필름.

#### 청구항 7

제3항에 있어서, 결정성 폴리프로필렌층에 적층된 공중합체의  $\triangle$  헤이즈가 7%이하인 적층 폴리프로필렌 필름.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 단축 또는 이축 연신된 적층 필름인 적층 폴리프로필렌 필름.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 이축 연신된 적층 필름인 적층 프로필렌 필름.