



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0042432  
(43) 공개일자 2023년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) B29C 48/00 (2019.01)  
B29C 48/08 (2019.01) C08L 23/06 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08J 5/18 (2021.05)  
B29C 48/0018 (2019.02)  
(21) 출원번호 10-2022-0115117  
(22) 출원일자 2022년09월13일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
10 2021 124 259.2 2021년09월20일 독일(DE)

(71) 출원인  
브뤼크너 마시넨바우 게엠바하 운트 코. 카게  
독일 83313 지그스도르프 퀴니히스베르거 슈트라  
쎄 5-7  
(72) 발명자  
페셔 마이클  
독일 83278 트라운슈타인 암 트리프트펠트 2  
도우지크 안드레이  
독일 83313 지그스도르프 라벤슈타인스트라세 7  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박장원

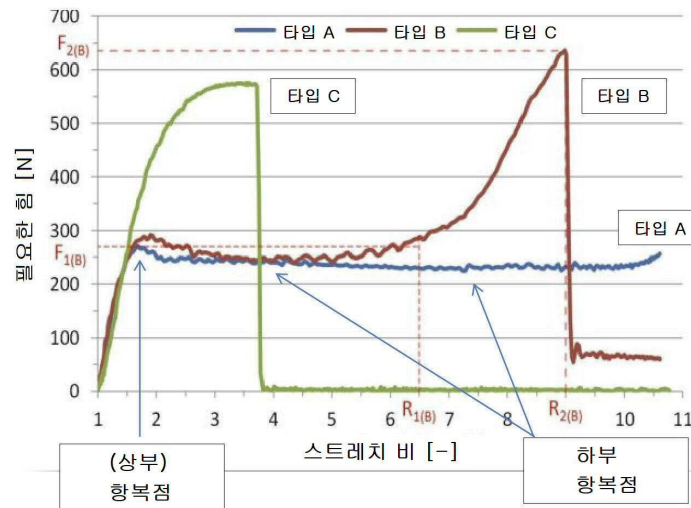
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 열성형을 위한 이축-배향 폴리에틸렌 필름, 필름의 제조 공정, 이들의 용도, 열성형을 위한 공정 및 그 제품

(57) 요약

본 발명은 필름의 총 질량을 기준으로 폴리에틸렌 75중량% 이상 및 폴리올레핀 95중량% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름에 관한 것이다. 폴리에틸렌은 응력-변형률 선도에서 과단 연신율이 적어도 7이고, 응력-변형률 선도는 폴리에틸렌의 용점보다 10°C 낮은 온도에서 측정되며, 용점은 분당 10°C의 가열 속도로 시차 주사 열량계에 의해 결정된다. 본 발명은 또한 이러한 필름의 제조 방법 및 그 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 필름으로부터 성형체를 제조하는 방법 및 성형체 자체에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*B29C 48/08* (2021.08)

*C08L 23/06* (2013.01)

*C08J 2323/06* (2013.01)

(72) 발명자

**필리 일자**

독일 83137 손스테트 호프스퇴터 플라츠 3

**닥터 바스 안**

독일 83313 지그스도르프 오토-외글-스트라세 12

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

필름의 총 질량을 기준으로 적어도 75 중량%의 폴리에틸렌 및 적어도 95 중량%의 폴리올레핀을 함유하는, 열성형을 위한 이축 배향 필름에 있어서,

응력-변형률 도표에서 폴리에틸렌의 파단 신율이 적어도 7이고, 응력-변형률 도표는 폴리에틸렌의 용융점보다 10℃ 낮은 온도에서 측정되며, 용융점은 분당 10℃의 가열 속도를 사용하여 시차 주사 열량측정법에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 상부 항복점을 갖고, 항복 응력은 응력-변형률 도표에서 가장 높은 응력이며, 응력-변형률 도표는 제1항에 기재되어 있는 방식으로 측정되는 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 추가적으로 하부 항복점을 갖고, 변형률 값이 하부 항복점에서의 변형률보다 큰 모든 응력 값은 하부 항복점에서의 응력과 항복 응력의 평균 값보다 작은 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 응력-변형률 강화를 나타내지 않는 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 5

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에틸렌이 HDPE, MDPE, LLDPE로 구성된 군으로부터 선택된 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 6

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 탄성 계수가 적어도 800 MPa인 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 7

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 수축률이 종 방향으로 적어도 5%이고 횡 방향으로 최대 5%인 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 8

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 두께가 25 $\mu$ m 내지 2000 $\mu$ m 사이인 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 9

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 2-시그마 두께 분포 값이 15% 이하인 것을 특징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

#### 청구항 10

선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 종 방향 및 횡 방향으로의 연신 비가 1.2 내지 5.5 사이인 것을 특

징으로 하는 열성형을 위한 이축 배향 필름.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 필름을 제조하는 방법으로, 다음 단계들을 포함하는 공정에 따라 필름이 제조되는 것을 특징으로 하는 필름 제조 방법.

- 적어도 하나의 중합체 용융물로 구성된 폴리에틸렌을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 필름을 압출하는 단계,
- 필름을 냉각하여 필름을 형성하는, 필름 냉각 단계,
- 종 방향 및 횡 방향으로 1.2 내지 5.5 사이의 연신 비로 필름을 연신하는 단계.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 열처리가 후속적으로 수행되고, 열처리하는 중에 종 방향 및 횡 방향으로 이완이 수행되는 것을 특징으로 하는 필름 제조 방법.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항에 있어서, 사용된 폴리에틸렌의 밀도가 0.89 내지 0.98 g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 필름 제조 방법.

**청구항 14**

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 폴리에틸렌의 MFI(190℃/2.16kg)가 0.3 내지 8 g/10분인 것을 특징으로 하는 필름 제조 방법.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 이완 범위가 2% 내지 12%인 것을 특징으로 하는 필름 제조 방법.

**청구항 16**

열성형에 사용하는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

**청구항 17**

성형체 제조 방법으로, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 필름이 열성형에 의해 변형되는 것을 특징으로 하는 성형체 제조 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법이 실시되고, 이에 따라 수득된 필름이 열성형에 의해 변형되는 것을 특징으로 하는 성형체 제조 방법.

**청구항 19**

제17항 또는 제18항에 있어서, 필름이 2 내지 6 사이의 변형도로 성형되는 것을 특징으로 하는 성형체 제조 방법.

**청구항 20**

이축 배향 필름을 열성형하여 완전하게 또는 부분적으로 형성된 성형체로, 상기 성형체는 성형체의 총 길이를 기준으로 적어도 75 중량%의 폴리에틸렌 및 적어도 95 중량%의 폴리올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형체.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 필름이 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 필름인 것을 특징으로 하는 성형체.

**청구항 22**

제20항 또는 제21항에 있어서, 열성형에 의해 형성된 성형체의 부분에서, 형성된 필름의 최대 두께의 형성된 필름의 최소 두께에 대한 비가 2보다 크지 않은 것을 특징으로 하는 성형체.

**청구항 23**

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 30℃ 및 0%의 상대 습도에서 ASTM E 96에 따라 측정된 투수율이 8 g/m<sup>2</sup>/일보다 크지 않은 것을 특징으로 하는 성형체.

**청구항 24**

제20항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 23℃ 및 0%의 상대 습도에서 ISO 15105-2에 따라 측정된 산소 투과율이 4000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/일보다 크지 않은 것을 특징으로 하는 성형체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 필름의 총 질량을 기준으로 폴리에틸렌 75 중량% 이상 및 폴리올레핀 95 중량% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 필름의 제조 방법 및 필름의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 필름으로부터 성형체를 제조하는 방법 및 성형체 자체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이축 배향(biaxially-oriented) 플라스틱 필름으로 제조된 필름 및 이들 필름의 특성은 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 필름의 제조에서, 용융 플라스틱 과립이 압출되고, 그로부터 캐스트 필름이 제조된다. 그런 다음 캐스트 필름은 일축 또는 이축 연신에 의해 배향된다. 연신은 순차적으로 또는 동시에 이루어질 수 있다. 산업에서 사용되는 이축 배향 플라스틱 필름의 예로는 이축 배향 폴리프로필렌(BOPP)으로 만든 필름, 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트(BOPET)로 만든 필름, 이축 배향 폴리이미드(BOPA)로 만든 필름 및 이축 배향 폴리스티렌(BOPS)로 만든 필름이 있다. 이축 배향은 분자 구조의 형태를 변화시켜 필름에 여러 가지 유리한 특성을 부여하는 동시에 전체 두께를 감소시킨다.

[0003] - 물리적 특성의 변화(예: 강성 및 인열 강도 향상)

[0004] - 광학적 특징(예: 투명도 증가 및 광택 증가)

[0005] - 차단 특성(예: 산소(또는 공기) 및 물에 대해 향상된 차단 특성)

[0006] - 포장 중량/재료 절감-효율적인 포장

[0007] - 보다 에너지 효율적인 생산

[0008] 2개의 연신 방향으로의 연신은 개별적으로(순차적으로) 또는 하나의 공정 단계에서(동시에) 수행될 수 있다. 순차 연신에서는 종 방향(기계 방향; "MD") 및 횡 방향(기계 방향을 가로지르는 방향; "TD")의 연신이 시간적으로 별도로 수행된다. 일반적으로 먼저 종 방향으로 연신을 수행한 다음 횡 방향으로 연신한다.

[0009] 블로운 필름 공정(예컨대, 이중 기포 공정) 및 플랫폼 필름 공정(BO/LISIM®/MESIM®)이 이축 배향 필름을 생산하는 공정으로 알려져 있다. 따라서 다양한 공정이 동시 취입 필름 공정(이중 기포) 또는 평면 필름 공정이 될 것이며, 이는 동시(LISIM®, MESIM® 등) 및 순차 공정으로 세분될 수 있다.

[0010] 열성형은 1차 폴리머 전환 공정이다. 여기서 필름이 고무-탄성 상태가 될 때까지 가열되고, 기계적 또는 공압적 변형(예를 들어, 진공을 사용하여 드로잉)을 통해 변형되며, 여기서 필름의 표면이 변형되어 3차원 물체를 생성한다. 이 기술의 큰 장점은 에너지 및 생산 효율성, 저렴한 열성형 틀 및 기계, 다층 필름, 캐비티 및 사전 인쇄된 필름을 형성할 수 있다는 것이다.

[0011] 일반적으로 폴리염화비닐(PVC), 캐스트 폴리프로필렌(캐스트 PP 또는 CPP), 캐스트 폴리에틸렌 테레프탈레이트(캐스트 PET), 폴리스티렌(PS), 이축 배향 폴리스티렌(BOPS), 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 등과 같은 비정질 그리고 부분 결정질 중합체가 이 공정에서 변형된다. 폴

리에틸렌(PE)으로 제조된 층을 함유하는 다층 필름, 예를 들어 PS-EVOH-PE 또는 PP-EVOH-PE 3층 구조를 갖는 공압출된 다층 취입 필름이 또한 사용될 수 있다. 조합에 따라서는, 폴리에틸렌 층이 예를 들어 낮은 비용으로 제품에 더 나은 열 밀봉 특성 또는 더 나은 차단 특성을 도입하기 위해 여기에서 사용될 수 있다.

[0012] 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 열가소성 수지의 문제는 배향이 파단 신율(elongation at break)을 감소시킨다는 것이다. 이것은 열성형 공정에서 문제가 된다. 이 때문에 열성형 공정에 적합한 이축 배향 필름은 거의 없다. 여기에는 BOPS와 이축 배향 폴리프로필렌(BOPP)이 어느 정도 포함된다. 열 성형성 측면에서 배향된 폴리머의 한 가지 이점은 연신으로 인해 가열될 때 필름이 처지는 경향이 없다는 것이다. 필름 처짐(sagging)은 열 성형 제품의 불규칙한 변형으로 이어진다. 예를 들어 캐스트 폴리프로필렌 필름과 같은 필름 유형에서 문제가 되는 것으로 판명된 필름 처짐은 원 재료의 선형 열 팽창으로 인한 것이다. 이 효과는 이축 배향 폴리스티렌에서는 관찰되지 않는다.

[0013] 원 재료에 따라, 캐스트 필름으로 사용되는 폴리에틸렌은 다른 폴리머로 제작된 캐스트 필름에 비해 탄성 계수 값이 매우 낮고, 수축률이 매우 높다(이에 따라서 치수 안정성이 낮음). 따라서 열성형 공정에서 캐스트 폴리에틸렌 필름을 사용하는 것은 특별한 사용 분야로 제한된다. 여기에는 예를 들어 대형 흡반의 경우 강화(consolidation)를 위해 활석을 사용한 열성형이 포함된다. 따라서 폴리에틸렌은 열성형 시장에서 아주 작은 시장 점유율만을 차지한다. 이는 전체 포장 시장에서 50% 이상을 차지하는 시장 점유율과 상반된다.

[0014] 폴리에틸렌을 열 성형할 때 한 가지 문제는 불균일한 수축 거동과 낮은 치수 안정성으로 인해 복잡한 모양의 경우 성형 중에 필름 주변 영역에서 필름이 불규칙하게 얇아지는 것이다. 필름이 너무 얇게 열 성형되면, 가장자리에 남아 있는 재료의 양이 가장자리를 강화하기에 충분하지 않게 된다. 또 다른 문제는 하중이 가해질 때 굽힘이 발생하는데, 이는 열성형 공정에서 발생할 수 있으며 소성 변형이나 재료 손상으로 이어질 수 있다. 폴리에틸렌의 긍정적인 특성에는 무엇보다도 원 재료의 가격, 가용성, 충격 강도, 많은 산과 알칼리에 대한 내화학성 등이 포함된다. 실제로 현재까지 열 성형으로 사용되기에 충분한 품질의 배향 폴리에틸렌 필름을 생산하는 것이 불가능했다.

[0015] 거의 모든 열성형 제품이 안고 있는 한 가지 큰 단점은, 이들이 기존 재활용 흐름에 포함되지 않는다는 것이다. 특히, 폴리스티렌 또는 폴리프로필렌 공중합체를 함유하는 이축 배향 필름을 사용하는 현재 제품(예를 들어, 저온 분야용)은 재활용 스트림에 포함되지 않는다. 전 세계적으로 소비자와 입법자들이 플라스틱 폐기물에 대해 점점 더 비판적이 되고 있고, 이를 폐기하는 데 비용이 많이 들기 때문에 이는 점점 더 큰 문제가 된다.

[0016] 포장(식품, 의약품)과 함께 다양한 폴리머로 만들어진 열성형 파트의 예로는 산업 부문(후드, 기계 및 공장 건설용 클래딩, 상업용 차량 건설, 부속품), 냉장고 제조용 소비재 부문이 있다. 이축 배향 폴리스티렌은 높은 투명도와 결합된 높은 강성을 달성하기 위해 열 성형에 사용된다. 포장된 제품이 명확하게 보이도록 하는 포장에 자주 사용된다.

[0017] EP 3 152 128 B1에 다층 열가소성 필름이 공지되어 있는데, 이 필름은 5개 이상의 층을 포함하며, 그 중 2개의 내부 층은 각각 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 함유한다. 일 실시 형태에서, 이들 2개의 내부 층은 다층 열가소성 필름의 총 두께의 적어도 35%를 구성한다. 실시예 1은 HDPE 층의 두께가 필름 두께의 약 2/3를 구성하는 필름을 기재한다. 실시예 1에 따른 다층 열가소성 필름은 단일 기포 취입 필름 공정에 의해 제조된다. 필름은 열성형에 의한 블리스터 팩 생산에 사용된다.

[0018] US 2016/020030 A1은 다층 이축 배향 필름의 제조 방법을 개시하고 있다. 필름은 삼중 기포 취입 필름 공정으로 생산된다. 필름은 LDPE 및 LLDPE를 포함하는 30% 이하의 폴리올레핀을 포함한다.

[0019] 공개된 특허 출원 DE 10 2005 041 134 A1에는 인쇄 가능한 박막, 접착층 및 열성형된 필름(열성형에 사용할 수 있음)을 갖는 3층 필름이 개시되어 있다. 박막은 이축으로 배향될 수 있다. HDPE도 포함될 수 있다. 열성형된 필름은 마찬가지로 폴리에틸렌을 함유할 수 있다. 그러나, 열성형된 필름이 이축으로 배향될 수 있다는 것은 개시되어 있지 않다.

[0020] 특허 명세서 EP 1 395 415 B1은 폴리에틸렌을 15 중량% 이하로 포함하는 이축 배향 필름을 개시하고 있다. 공개된 특허 출원 EP 1 876 010 A1은 예를 들어 폴리에틸렌과 같은 발포 중합체를 함유할 수 있는 열성형용 이축 배향 폴리프로필렌 필름을 개시하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0021] 본 발명의 목적은 가능한 한 단일 기원(single origin)이고 이에 따라 재활용에 적합한 열성형이 가능한 필름을 제공하는 것이다. 또한, 가능한 한 저렴하게 필름을 제조할 수 있어야 하고, 바람직하게는 종래의 열성형 필름보다 저렴해야 한다.
- [0022] 또 다른 목적은 산소, 공기 및 물에 대해 가장 유리한 차단(barrier) 특성을 갖는 필름을 제공하는 것이다. 바람직하게는, 필름의 탄성 계수는 가능한 한 높아야 한다. 그로부터 생성된 형상은 바람직하게는 가능한 최대의 치수 안정성을 가져야 한다. 본 발명의 또 다른 목적은 균일한 방식으로 열성형될 수 있고, 열성형 후 기계적 특성의 밸런스가 좋은 필름을 제조하는 것이다. 본 발명은 또한 열성형에 적합한 형태의 폴리에틸렌 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 목적은 중량 효율적인 포장을 가능하게 하는 것이다. 보다 에너지 효율적인 포장 생산도 하나의 목표이다.
- [0023] 본 발명의 다른 목적은 균일한 방식으로 열성형될 수 있고, 열성형 후에 기계적 특성의 균형이 우수한 성형체를 생성하는 필름을 제조하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0024] BOPE 필름
- [0025] 본 발명은 필름의 총 질량을 기준으로 폴리에틸렌 75 중량% 이상 및 폴리올레핀 95 중량% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따른 필름은 성공적으로 열성형될 수 있다.
- [0027] 효과(effect)
- [0028] 필름의 물리적 특성은 본 발명에 따라 필름을 이축으로 배향함으로써 개선된다. 강성(rigidity), 인열 강도(tear strength) 및 탄성 계수(modulus of elasticity)가 증가한다. 연신 비(stretching ratio)에 따라, 연신을 통해 탄성 계수를 2배 이상으로 늘릴 수 있다. 연신의 결과 밀도가 감소한다. 본 발명에 따른 필름으로부터 제조된 물딩은 동일한 무-배향 캐스트 폴리에틸렌 필름으로부터 제조된 성형체보다 동일한 두께에서 적어도 10%의 인열 강도가 무-배향 캐스트 폴리에틸렌 필름으로부터 실제로 제조될 수 있는 정도까지에서 더 우수한 저항성 및 더 우수한 인열 강도를 가진다. 따라서 더 적은 재료를 사용하여 성형체를 제조할 수 있고, 성형체는 충분히 높은 강성을 갖는다. 위에서 언급한 물리적 특성의 변화는 열성형에 유리하다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 본 발명에 따른 필름으로부터 제조된 성형체는 더 높은 내천공성(puncture resistance)을 갖는다. 전반적으로, 2축 연신은 또한 필름의 특성을 종 방향과 횡 방향으로 더 균질하게 하고, 이에 따라 이 필름으로부터 생성된 성형체의 특성도 더 균질하게 한다. 이것은 일축 연신 필름과 비교할 때 특히 그러하다. 두께 분포는 또한 무-배향 또는 일축 배향 필름보다 뚜렷하게 우수하다. 동일한 효과로 필름의 가공성이 향상된다.
- [0030] 필름의 광학적 특성도 향상된다. 연신하게 되면, 투명도와 광택도가 증가하고 회썬 상태(haze)가 감소한다. 따라서, 본 발명에 따른 필름은 내용물이 명확하게 보여야 하는 포장 등에 특히 적합하다. 연신에 의해 산소와 공기에 대한 차단성이 향상된다. 또한, 열성형을 위해 본 발명에 따른 필름을 사용함으로써 제품의 중량을 줄일 수 있다. 예를 들어, 연신 후 동일한 양의 필름 재료가 포장을 위해 더 큰 필름 표면적을 제공하기 때문에, 보다 중량 효율적인 포장이 된다. 더욱이, 본 발명에 따른 필름은 단지 적은 양의 에너지를 소비하면서 연신으로 훨씬 더 우수한 특성이 얻어지기 때문에, 보다 에너지 효율적인 생산이 되도록 한다. 마찬가지로 열성형에 적합한 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌으로 만들어진 이축 배향 필름과 비교하여, 본 발명에 따른 필름은 또한 낮은 원료 가격, 우수한 가용성, 충격 강도, 산과 염기에 대한 우수한 내화학성과 같이 폴리에틸렌의 사용에 의해 제공되는 모든 이점을 갖는다.
- [0031] 본 발명에 따른 필름의 추가 이점은 열성형 공정에서 가열하는 동안 필름의 신장으로 인해 처지는 경향이 없다는 것이다.
- [0032] 본 발명에 명시된 모든 중량 백분율은 달리 명시되지 않는 한 각 경우에서 필름의 총 질량을 기준으로 한다. 열성형 과정에서, 필름이 변형되어 연신 중에서도 유사하게 필름에 일종의 연신이 발생하지만, 이 연신은 불규칙하다. 필름의 연신 공정 중에서의 연신과 열성형 동안의 연신을 더 잘 구별하기 위해 다음과 같은 명명법이 사

용된다: 필름을 제조하는 중의 연신과 관련하여, 동사 "연신하다(to stretch)" 또는 "배향시키다(to orient)" 중 어느 하나를 사용하며, 이들은 본 발명의 목적상 동일한 것을 의미한다. 열성형 중의 성형(forming) 또는 연신과 관련해서는, 동사 "변형시키다(deform)"(특히 "형성된" 등으로도 나타남)가 사용된다.

[0033] 본 공정에 사용되는 필름의 폴리에틸렌 함량이 높다는 것은, 성형체가 폴리에틸렌의 재활용 스트림에 공급될 수 있음을 보장한다. 이것은 높은 폴리에틸렌 함량의 중요한 이점이다. 이러한 방식으로, 필름 또는 성형체의 제조 중에 발생하는 필름 폐기물이 소위 재활용을 통해 저렴하게 처리될 수 있다. 고가의 폐기물 처리가 더 이상 필요하지 않는다. 더욱이, 본 발명에 따른 필름으로부터 제조된 성형체는 재활용할 수 없는 플라스틱 제품에 대한 제한의 대상이 아니므로, 이를 명백하게 더 상업적으로 실행 가능하게 한다. 결과적으로 소비자의 승인도 확연히 증가한다.

[0035] 조성(composition)

[0036] 본 발명에 따른 필름은 전체적으로 폴리에틸렌으로 구성될 수 있다. 즉 본 발명에 따른 필름은 100 중량% 폴리에틸렌을 함유할 수 있다. 그러나 필름에는 폴리에틸렌이 적어도 75 중량% 포함되어야 한다. 95 중량% 미만의 폴리에틸렌을 함유하는 폴리에틸렌 필름이 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 경우, 필름은 폴리에틸렌을 포함한 모든 폴리올레핀의 질량 분율의 합이 적어도 95 중량% 되도록 적어도 충분한 양의 다른 폴리올레핀을 함유해야 한다. 본 출원의 맥락에서 폴리에틸렌은 마찬가지로 폴리올레핀이라는 것이 여기에서 단지 명확성을 위해 강조되어야 한다. 폴리에틸렌을 적어도 85 중량% 함유하는 본 발명에 따른 필름이 바람직하고, 폴리에틸렌을 적어도 90 중량% 함유하는 필름이 특히 바람직하다. 폴리에틸렌을 95 중량% 이상 함유하는 본 발명에 따른 필름이 가장 바람직하다. 본 발명에 따른 모든 필름은 대부분의 폴리에틸렌 재활용 스트림에 대한 규정에 해당한다.

[0037] 이 경우 폴리에틸렌이라는 용어는, 호모폴리머와 단량체로 에틸렌 외에 코모노머로 다른 올레핀을 최대 6 중량%, 바람직하게는 5 중량%보다 많지 않은 양을 함유할 수 있는 공중합체를 포함한다. 매우 특히 바람직하게는, 다른 올레핀은 공중합체에 최대 3 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 범위의 양으로 존재한다. 이러한 양은 각각의 경우에서 공중합체의 총 질량을 기준으로 한다. 이들 올레핀은 바람직하게는 C3 내지 C20 올레핀이다. 이들은 또한 바람직하게는 알파-올레핀이다. C3 내지 C20 알파-올레핀이 특히 바람직하다. 알파-올레핀은 궁극적으로 바람직하게는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 이루어진 군에서 선택되고, 특히 바람직하게는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된다. 고리형 올레핀은 추가의 코모노머의 예로 들 수 있다. 코모노머는 또한 작용기를 함유하는 올레핀일 수도 있다. 이러한 올레핀은 디엔, 방향족 올레핀, 카르복실산기를 함유하는 올레핀, 에스테르기를 함유하는 올레핀 및 시아나이드기를 함유하는 올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 부타디엔은 디엔으로 언급될 수 있다. 적합한 방향족 올레핀의 한 예는 스티렌이다. 아크릴산 및 그 에스테르, 메타크릴산 및 그 에스테르, 및 말레산은 카르복실산기를 함유하는 올레핀 및 에스테르기를 함유하는 올레핀의 예로서 언급될 수 있고, 말레산이 바람직하다. 그러나, 산소 원자 이외의 헤테로원자를 함유하는 단량체는 바람직하지 않다.

[0038] 본 발명에 따른 방법에 사용된 필름의 폴리에틸렌 함량과 관련하여, 본원에 기재된 폴리에틸렌의 공중합체는 폴리에틸렌 함량의 계산에 완전히 포함된다. 따라서, 예를 들어, 본 출원의 목적을 위해, 75 중량%의 폴리에틸렌 공중합체를 함유하고 에틸렌 단량체를 함유하는 추가 중합체를 함유하지 않는 폴리에틸렌 필름은 75중량%의 폴리에틸렌을 함유하는 폴리에틸렌 필름으로 간주된다.

[0039] 복수의 상이한 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 복수의 상이한 폴리에틸렌 코폴리머로 구성된 혼합물을 함유하는 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 하나 이상의 폴리에틸렌 호모폴리머와 하나 이상의 폴리에틸렌 코폴리머의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0040] 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중간 밀도 폴리에틸렌(MDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에틸렌을 함유하는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 필름이 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리에틸렌을 함유하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 함유하는 것이 매우 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 진술한 폴리에틸렌만을 독점적으로 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0041] 폴리에틸렌 이외에, 본 발명에 따른 필름이 다른 폴리올레핀을 함유하는 경우, 이들은 임의의 원하는 폴리올레핀일 수 있다. 이들은 단량체로서 알파-올레핀을 함유하는 폴리올레핀인 것이 바람직하다. 이들은 단량체로서

독점적으로 알파-올레핀을 함유하는 폴리올레핀인 것이 바람직하다. 폴리올레핀은 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센 및 폴리옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀은 예를 들어 폴리스티렌, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 폴리 아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리올레핀일 수 있다. 폴리에틸렌 이외에 본 발명에 따른 방법의 필름에 사용될 수 있는 폴리올레핀은 폴리에틸렌(들)과의 혼합물(블렌드)로 존재할 수 있거나, 예를 들어 다른 층에서 이와는 별도로 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들은 폴리에틸렌 필름에서 별도의 층으로 사용할 수 있다.

[0042] 지글러-나타 중합(Ziegler-Natta polymerization)에 의해 제조된 폴리에틸렌이 또한 바람직하다. 현탁 중합에 의해 제조된 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다. 현탁 상태에서 지글러-나타 중합에 의해 제조된 폴리에틸렌, 특히 이 방법의 도움으로 제조되는 HDPE가 가장 바람직하다.

[0043] 본 발명에 따른 이축 배향 필름은 열성형 공정에 사용하기에 적합하다. 필름의 배향(연신 또는 신장)은 필름의 특성을 향상시켜 열성형에 더 적합하게 한다. 필름의 연신과 열성형은 유사한 공정이다. 연신의 경우, 필름이 약간 변형될 수 있을 때까지 가열되고, 길이 방향 및/또는 폭 방향 즉 두께에 수직인 방향으로 늘어난다. 필름 재료의 소성(plastic) 특성으로 인해, 필름의 형상(길이, 너비 및 높이)이 변경된다. 변형은 기본적으로 전체 필름에 걸쳐 규칙적이다. 열성형의 경우 필름이 약간 변형될 수 있을 때까지 가열된 다음, 표면들 중 하나에 수직으로 작용하는 힘, 즉 두께 방향으로 변형된다. 이 경우에도 필름 재료가 늘어나지만 필름 표면의 평면이 아닌 불규칙하게 늘어난다. 필름의 일부는 이 공정에서 크게 변형(연신)되고, 다른 일부는 약간만 변형되거나 전혀 변형되지 않는다. 그러나 폴리에틸렌의 신축성(배향성)(stretchability, orientability)은 한계가 있다. 이것은 각각의 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표에서 파단 신율로서 취할 수 있는 재료 특성이다. 본 발명에 따른 필름이 열성형 동안 높은 신장점에서 찢어지지 않도록 하기 위해서는 높은 파단 신율을 가져야 한다. 배향과 열성형이 모두 폴리에틸렌의 용점 바로 아래에서 수행되기 때문에, 이러한 온도에서의 파단 신율이 중요하다. 따라서, 본 발명에 따른 필름은 폴리에틸렌이 응력-변형률 도표에서 적어도 7의 파단 신율을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 응력-변형률 도표는 폴리에틸렌의 용점 보다 10°C 아래의 온도에서 측정되며, 용점은 10 °C/분의 가열 속도를 사용하는 시차 주사 열량계에 의해 결정된다. 파단 신율(elongation at break)은 특히 바람직하게는 8 이상, 매우 특히 바람직하게는 9 이상이다. 이 경우, 파단 신율은 샘플의 원래 길이의 배수로 지정된다. 이것은 도 3의 도움으로 설명된다. 이것은 세 가지 다른 폴리에틸렌의 응력-변형률 다이어그램을 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, C형 폴리에틸렌은 약 3.7의 연신 비에서 찢어진다. 따라서 이 필름은 이 특성에 해당하지 않는다. 폴리에틸렌 A 및 B는 약 10.7 및 약 9의 연신 비에서 인열된다. 따라서 이들 폴리에틸렌 모두는 9 이상의 파단 신율을 갖는다.

[0044] 본 발명자들의 연구에 따르면, 변형률이 증가할 때 응력-변형률 도표의 소성 영역에서 가능한 가장 작은 응력 변화를 나타내는 폴리에틸렌이 특히 적합한 폴리에틸렌이라는 것이 밝혀졌다. 응력이 크게 변화하면, 열성형 중에 힘이 가해질 때 벽 두께가 다양하게 형성되는데, 여기서 응력 변화가 너무 크면 매우 얇은 벽 두께가 발생하거나 균열이 발생할 수도 있다. 따라서 사용된 폴리에틸렌의 응력-변형률 다이어그램은 소성 영역에서 대략 직선 형태를 갖는 것이 바람직하다. 이 특성은 특히 강인(tough)하지만 유연한 폴리에틸렌에서 찾을 수 있다(도 3의 유형 A 및 B 참조). 이들은 이를 지나 응력이 다소 떨어지는 항복점이 있다. 그 후, 이러한 곡선은 일반적으로 적어도 부분적으로 대략 직선 코스를 나타낸다. 따라서 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표가 상부 항복점을 갖고, 항복 응력이 응력-변형 도표에서 가장 높은 응력임을 특징으로 하는 본 발명에 따른 필름이 바람직하다. 여기서 응력-변형률 도표 위에서 특정한 대로 측정된다. 항복 응력은 항복점에서의 응력이다. 이것은 또한 도 3의 도움으로 설명된다. 유형 C에는 항복점이 없다. 유형 A와 B에는 항복점이 있다. 그러나 변형률이 더 높은 경우, 유형 B는 항복 응력보다 높은 응력을 갖는다. 그러나 이것은 유형 A의 경우가 아니며, 이 유형은 응력-변형률 다이어그램이 항복 응력보다 높은 응력을 나타내지 않기 때문에 특히 적합하다.

[0045] 또한 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표에서, 항복 시의 변형률(항복점 변형률)보다 변형률 값이 높은 경우에 응력이 증가하지 않거나 약간만 증가하는 경우 특히 유리하다. 응력이 항복점 이후 임의의 지점에서 증가하면, 곡선은 유형 A 및 B 폴리에틸렌에 대해 도 3에 표시된 것처럼 반전점(하부 항복점)을 형성한다. 이러한 증가를 응력-변형 경화라고 한다. 이 경우, 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표가 추가로 하부 항복점을 갖고, 변형률 값이 항복점에서의 변형률보다 높은 경우에 모든 응력 값이 항복 응력과 하부 항복점에서의 응력의 평균 값보다 낮은 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 필름이 바람직하다.

[0046] 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표가 응력-변형 경화를 전혀 갖지 않는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 필름이 훨씬 더 바람직하다. 이러한 응력-변형률 도표는 상부 항복점이 있지만 하부 항복점은 없다. 따라서 항복 시 변

형률보다 높은 변형률의 경우 응력이 증가하지 않는다.

[0048] 특성(properties)

[0049] 탄성 계수가 800 MPa인 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 필름이 바람직하다. 탄성 계수는 특히 바람직하게는 1000 MPa 이상이고, 매우 특히 바람직하게는 1100 MPa 이상이다. 대부분의 열 성형 응용 분야에서는 탄성 계수가 높은 것이 유리하다. 탄성 계수가 높은 필름은 성형체의 원하는 형상을 생산하고 유지하는 데 중요한 높은 강도 및 강성뿐만 아니라 높은 치수 안정성을 제공하는 제조된 물당을 제공한다.

[0050] 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 종 방향으로 최대 5%, 특히 바람직하게는 최대 3%, 매우 특히 바람직하게는 최대 2%의 열 수축률을 갖는다. 본 발명에 따른 필름은 또한 최대 5%, 특히 바람직하게는 최대 3%, 매우 특히 바람직하게는 최대 2%의 횡 방향(TD)의 열 수축률을 갖는다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 필름은 종 방향 및 횡 방향 모두에서 최대 5%, 특히 바람직하게는 최대 3%, 매우 특히 바람직하게는 최대 2%의 열 수축률을 갖는 것이 바람직하다. 열 수축률은 각 경우에서 100°C에서 5분 동안 BMS TT 0.9에 따라 측정된다.

[0051] 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 25 $\mu$ m 내지 2000 $\mu$ m 범위의 두께를 갖는다. 100 $\mu$ m 내지 2000 $\mu$ m 범위의 두께를 갖는 본 발명에 따른 필름이 특히 바람직하다. 100 $\mu$ m 내지 1000 $\mu$ m 범위의 두께를 갖는 본 발명에 따른 필름이 매우 특히 바람직하고, 150 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m 범위의 두께를 갖는 필름이 가장 바람직하다. 이러한 필름 두께는 DIN 53370에 따라 결정된다. 이축으로 배향된 얇은 필름을 적층하여 더 두꺼운 필름을 얻을 수도 있다. 이러한 두께를 갖는 필름의 열성형은 대부분의 산업적 목적에 적합한 두께를 갖는 성형체를 생성한다. 15% 이하의 2-시그마 필름 두께 분포 값을 갖는 본 발명에 따른 필름이 더욱 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 특히 바람직하게는 10% 이하의 2-시그마 필름 두께 분포 값, 매우 특히 바람직하게는 7% 이하의 2-시그마 필름 두께 분포 값을 갖는다. 5% 이하의 2-시그마 필름 두께 분포 값을 갖는 본 발명에 따른 필름이 가장 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따른 필름의 폭은 바람직하게는 10 내지 50cm 범위, 특히 바람직하게는 20 내지 30cm 범위이다.

[0053] 본 발명의 추가의 바람직한 주제는, 필름이 필름의 총 질량을 기준으로 75 중량% 이상의 폴리에틸렌 및 95 중량% 이상의 폴리올레핀을 함유하되, 폴리에틸렌은 응력-변형률 도표에서 적어도 8의 파단 신율을 가지며, 여기서 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 상부 항복점을 갖고, 항복 응력은 응력-변형 도표에서 가장 높은 응력이고, 필름은 25 $\mu$ m 내지 2000 $\mu$ m 범위의 두께, 10% 이하의 2-시그마 두께 분포 값, 최대 5%의 종 방향 및 횡 방향 수축률을 가지고, 여기서 종 방향 및 횡 방향 연신 비는 1.2에서 5.5의 범위에 있으며, 응력-변형률 도표는 폴리에틸렌의 용점보다 10°C 낮은 온도에서 측정되고, 용점은 분당 10°C의 가열 속도를 사용하여 시차 주사 열량에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름이다.

[0054] 본 발명의 추가의 바람직한 주제는 필름이 필름의 총 질량을 기준으로 하여 80중량% 이상의 폴리에틸렌 및 95 중량% 이상의 폴리올레핀을 함유하는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름으로, 폴리에틸렌은 응력-변형률 도표에서 파단 신율이 8 이상이며, 여기서 (1) 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 상부 및 하부 항복점을 가지고, 변형률 값이 하부 항복점에서의 변형률보다 높은 경우에 모든 응력 값들이 하부 항복점에서의 응력과 항복 응력의 평균 값보다 작거나 (2) 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표가 상부 항복점을 갖고, 변형 경화를 나타내지 않으며, 여기서 필름은 25 $\mu$ m 내지 1000 $\mu$ m 범위의 두께, 7% 이하의 2-시그마 두께 분포 값, 최대 3%의 종 방향 및 횡 방향 수축률을 가지며, 종 방향 및 횡 방향으로의 연신 비가 1.2 내지 5.0 범위에 있으며, 응력-변형률 도표는 폴리에틸렌의 용점보다 10°C 낮은 온도에서 측정되고, 용점은 분당 10°C의 가열 속도를 사용하는 시차 주사 열량계에 의해 결정된다.

[0055] 본 발명의 추가의 바람직한 주제는 필름이 필름의 총 질량을 기준으로 하여 80 중량% 이상의 폴리에틸렌 및 95 중량% 이상의 폴리올레핀을 함유하는 것을 특징으로 하는 열성형용 이축 배향 필름으로, 폴리에틸렌은 응력-변형률 도표에서 파단 신율이 9 이상이며, 여기서 (1) 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표는 상부 및 하부 항복점을 가지고, 변형률 값이 하부 항복점에서의 변형률보다 높은 경우에, 모든 응력 값들은 하부 항복점에서의 응력과 항복 응력의 평균보다 낮거나 (2) 폴리에틸렌의 응력-변형률 도표가 상부 항복점을 갖고, 변형 경화를 나타내지 않으며, 여기서 필름은 150 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m 범위의 두께, 5% 이하의 2-시그마 두께 분포 값, 최대 2%의 종 방향 및 횡 방향 수축률을 가지며, 종 방향 및 횡 방향으로의 연신 비가 1.2에서 3의 범위에 있으며, 응력-변형률 도표는 폴리에틸렌의 용점보다 10°C 낮은 온도에서 측정되고, 용점은 분당 10°C의 가열 속도를 사용하는 시차 주사 열량계에 의해 결정된다.

[0056] 본 발명에 따른 필름은 하나 이상의 층을 가질 수 있고, 이에 따라 단층 필름 또는 다층 필름이다. 본 발명에

다른 필름은 바람직하게는 최대 9개의 층을 갖는다. 아래에 일부 바람직한 필름이 기재되어 있다.

[0057] (i) 순수형, 싱글-오리진 또는 유사-오리진 필름

[0058] 본 발명에 따른 필름에 함유된 중합체는 DIN EN ISO 11469에 따라 순수형, 싱글-오리진 또는 유사-오리진이다. 중합체는 순수 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저-밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 전적으로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 전적으로 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 포함하는 본 발명에 따른 필름이 특히 바람직하다. 순수 유형 또는 싱글-오리진의 중합체만을 포함하는 필름이 재활용에 특히 적합하다.

[0059] (ii) 금속화를 위한 필름 및 금속화 된 필름

[0060] 본 발명에 따른 필름은 본 발명에 따른 필름의 배리어 특성 및/또는 광학 특성 및/또는 다른 추가의 특성을 개선하기 위해 금속화될 수 있다. 이것은 필름의 2개의 외부 층들 중 적어도 하나의 외측에 금속 또는 금속 산화물 층을 적용하는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 금속 또는 금속 산화물 층의 접착력을 향상시키기 위해서는, 외부 폴리에틸렌 층에 표면 에너지가 높은 층을 도포하는 것이 바람직하다. 층은 예를 들어 폴리이미드 층, 폴리우레탄 층, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체 층(EVOH), 표면 처리된 삼원공중합체 층, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 층(PET), 코로, 플라즈마 또는 화염 표면 처리된 이축 배향 폴리프로필렌 층으로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 추가의 적합한 층은 당업자에게 공지되어 있다. 그런 다음 금속 또는 금속 산화물 층이 높은 표면 에너지를 갖는 층에 적용된다. 이러한 필름을 위한 구조의 한 예는 HDPE의 외부 층, HDPE의 베이스 층 및 높은 표면 에너지를 갖는 추가의 외부 층을 포함하며, 여기서 후자는 바람직하게는 폴리우레탄을 함유한다. 이 필름의 추가 실시형태에서, 접착 촉진제를 함유하는 층이 HDPE 베이스 층과 높은 표면 에너지를 갖는 외부 층 사이에 또한 삽입된다. 접착 촉진제는 단량체로서 말레산을 함유하는 중합체, 염소화 폴리올레핀(CPO), 아실화 폴리올레핀(APO), 실란-접착 촉진제 및 유기금속 접착 촉진제로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 접착 촉진제는 바람직하게는 단량체로서 말레산을 함유하는 중합체이다. 이것은 바람직하게는 에틸렌 말레산 공중합체이다.

[0061] (iii) 첨가제가 포함된 필름

[0062] 본 발명에 따른 필름은 보조제(auxiliaries)를 함유할 수 있다. 보조제는 핵형성제, 특히 알파-핵형성제, 블로킹 방지제, 접착 촉진제, 분산제, 안정화제, 윤활제, 대전방지제, 고체 가스제, 활성화제, 촉진제, 노화방지제, 번 마크 방지를 위한 수단, 결합제, 내열 매체, 개시제, 중합 촉매, 유화제, 가스제, 열 안정제, 광 안정제, 난연제, 이형제, 개질제, 청징제(clarifiers) 및 김서림 방지제로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 분산제는 높은 함량의 충전제(예컨대 블로킹 방지제)를 갖는 필름이 연신되어 매끄러운 표면이 되도록 한다. 이러한 보조제가 존재하는 경우, 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 필름의 총 질량을 기준으로 5 중량% 미만의 양으로 보조제를 함유한다. 본 발명에 따른 필름은 특히 바람직하게는 3 중량% 미만의 보조제를 함유한다. 보조제는 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 양으로, 더욱 바람직하게는 1 중량%의 양으로 존재한다. 필름이 증량제(extender)를 함유하는 경우, 이들은 바람직하게는 폴리에틸렌 왁스 및 폴리프로필렌 왁스로 이루어진 군에서 선택된다. 폴리프로필렌 왁스가 바람직하다. 예를 들어, 독일 프랑크푸르트 암 마인에 소재한 Clariant 사로부터 상업적으로 입수가 가능한 폴리에틸렌 왁스 및 Licocene® 유형의 폴리프로필렌 왁스가 적합하다.

[0063] 이러한 필름의 한 예시적인 실시형태는 HDPE를 함유하는 2개의 외부 층 및 HDPE를 함유하는 1개의 내부 베이스 층을 갖는 3층 구조를 갖는 필름이다. 3개의 층은 바람직하게는 독점적으로 HDPE를 중합체로 함유한다. 따라서 이러한 필름에 포함된 중합체는 순수한 유형 또는 싱글 오리진이므로 필름을 쉽게 재활용할 수 있다. 이들 층 중 하나 이상에는 전술한 바와 같이 보조제가 제공될 수 있다.

[0064] (iv) 컬러 필름

[0065] 본 발명에 따른 필름은 또한 염료를 함유할 수 있다. 이를 통해 필름을 특정 용도에 맞게 개별화하고 특정 요구 사항에 맞게 조정할 수 있다. 예를 들어 인쇄용 프라이머를 저장할 수 있는 장점이 있는 흰색 필름일 수 있다. 필름은 또한 다른 인쇄 영역을 가질 수 있다. 이것은 또한 필름을 인쇄할 때 잉크를 절약하게 한다. 또한, 이러한 필름은 일반적으로 상응하게 인쇄된 필름보다 쉽게 재활용할 수 있다. 컬러 마스터배치를 포함하는 단층 폴리에틸렌 필름이 예시적인 구조로 언급될 수 있다. 또한 3개의 층이 HDPE 또는 LLDPE(바람직하게는 HDPE)를 포함하고 하나 또는 두 개의 외부 층이 마스터배치를 포함하는 3층 필름. 선호하는 잉크는 흰색이다.

[0066] (v) 불투명 필름

[0067] 이들은 적어도 하나의 층에 공동(cavity)(공동화)이 제공되는 본 발명에 따른 필름이다. 이러한 필름은 부드러

은 질감을 가지고 있기 때문에 FFS(Form Fill Seal) 기계에 이상적으로 적합하다. 또한, 본 발명에 따른 이들 필름은 고풍택, 낮은 투수성, 감소된 중량을 나타내고 직접 인쇄될 수 있으며 더 적은 폴리에틸렌을 사용하여 제조될 수 있다. 공동은 입자(캐비테이션 에이전트)를 추가하여 생성할 수 있다. 이러한 입자는 예를 들어 탄산칼슘, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 나일론 6 및 이러한 재료의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 함유할 수 있다. 입자는 바람직하게는 이러한 물질로 이루어진다. 이 층은 바람직하게는 탄산칼슘 입자를 함유한다. 입자는 필름의 총 질량을 기준으로 본 발명에 따른 필름에 5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0068] 이에 적합한 일 실시형태는 HDPE 및 공동을 포함하는 베이스 층을 갖는 5-층 구조이다. LLDPE와 HDPE의 혼합물과 염료를 포함하는 층 이 베이스 층의 두 표면 각각에 존재한다. 마찬가지로 염료를 함유할 수 있는 LLDPE의 외부 층이 이러한 각 층의 외부 표면에 존재한다. HDPE와 LLDPE의 혼합물을 포함하는 층은 LLDPE를 포함하는 외부 층과 HDPE를 포함하는 베이스 층 사이에서 접착 촉진제 역할을 한다. 염료는 바람직하게는 모든 층에서 흰색이다. LLDPE 외부 층으로 인해 이러한 필름은 추가 변경 없이 밀봉될 수 있다.

[0069] (vi) 밀도가 감소된 필름

[0070] 이들은 또한 적어도 하나의 층에 공동(공동화)이 제공되는 본 발명에 따른 필름이다. 이러한 필름은 FFS(Form Fill Seal) 기계에 이상적으로 적합하다. 동일한 치수를 갖지만 공동이 없는 필름에 비해 필름의 중량이 감소된다. 그 결과 재료가 절약되어 비용이 절감된다. 이러한 필름의 한 예시적인 구조는 공동을 포함하는 HDPE 기본 층으로 구성되며, 필름의 원하는 밀도에 따라 기본 층의 총 질량을 기준으로 5 내지 25 중량%의 입자(공동 형성제)를 가지며, 입자는 이 실시형태에서 필름의 총 질량 계산에 포함되지 않는다. 재료는 앞의 목록에서 선택할 수 있다. HDPE 층은 이 베이스 층의 양면에 적용할 수 있다. 이러한 필름은 투수성이 낮고 직접 인쇄할 수 있다.

[0071] (vii) 에틸 비닐 알코올 공중합체 및/또는 폴리아미드를 함유하는 층을 포함하는 필름

[0072] 이들 필름은 에틸 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 함유하는 하나 이상의 층을 함유한다. 폴리아미드는 폴리우레탄일 수 있다. 이러한 필름의 장점은 물과 산소의 확산에 대한 더 나은 차단 효과이다. 또한 내천공성이 향상된다.

[0073] 그러한 필름의 한 가지 주어진 예는 HDPE 베이스 층의 한쪽 면에 접착 촉진제를 함유하는 층이 적용되고, 그 위에 에틸 비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드 또는 이들의 혼합물을 함유하는 층이 적용되는 7-층 필름이다. 이 층 위에, 접착 촉진제를 포함하는 층이 다시 적용되고, 그 위에 LLDPE를 포함하는 필름의 외부 층이 최종적으로 적용된다. 베이스 층의 다른 면에는 HDPE와 LLDPE의 혼합물을 포함하는 층이 적용되며, 그 위에 차례로 LLDPE를 포함하는 필름의 외부 층이 적용된다.

[0074] (viii) 공압출에 의해 제조 가능한 열-밀봉 가능 필름

[0075] 이들 필름은 필름의 총 질량을 기준으로 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 85 중량% 이상을 구성하는 베이스 층을 갖는다. 이 베이스 층은 HDPE를 바람직하게는 적어도 80 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 90 중량%, 매우 특히 바람직하게는 적어도 95 중량% 함유한다. 이 베이스 층은 HDPE로 구성되는 것이 가장 바람직하다. HDPE와 LLDPE를 포함하는 블렌드 층이 이 베이스 층의 적어도 한 면에 적용된다. 이 층의 상부에, LLDPE를 포함하는 필름의 외부 층이 적용된다. 따라서 이러한 필름은 적어도 3개의 층을 포함한다. 외부 층은 필름을 열 밀봉 가능하게 만든다. 전술한 블렌드를 함유하는 층은 베이스 층과 외부 층 사이의 접착 촉진제 역할을 한다. 블렌드를 포함하는 층과 LLDPE를 포함하는 외부 층이 베이스 층의 양면에도 적용할 수 있다. 그러면 이 필름에는 5개의 층이 포함된다.

[0076] 이러한 필름은, 이들이 추가로 변경되지 않고서도 밀봉될 수 있고, Form Fill Seal(FFS) 기계와 호환될 수 있다는 장점이 있다. HDPE 층이 하나뿐인 필름과 비교할 때, 필름을 열 접착성으로 만들기 위해 여기에서는 라미네이션 단계를 수행할 필요가 없다. 필름은 또한 공압출에 의해 하나의 공정 단계에서 간단하게 생산될 수 있다.

[0077] (ix) 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀을 함유하는 외부 층이 있는 필름

[0078] 일정 비율의 폴리올레핀을 함유한 필름은 많은 재활용 시스템에서 싱글 오리진으로 여전히 인식되고 있다. 동시에 폴리에틸렌과 다른 폴리올레핀은 열 안정성을 증가시키거나, 필름에 다른 특성을 부여할 수 있다. 그러한 필름은 예로서 다음과 같이 구성될 수 있다. 폴리에틸렌 베이스 층의 한 면 위에 폴리에틸렌과 2종 이상의 상이한 올레핀으로 이루어진 공중합체의 블렌드를 포함하는 층이 적용된다. 이 블렌드를 함유하는 이 층의 상부에, 2종

이상의 상이한 올레핀으로 이루어진 공중합체를 함유하는 필름의 외부 층이 적용된다. 이는 바람직하게는 블렌드를 함유하는 층에 사용된 것과 동일한 공중합체이다. 필름에 원하는 특성을 부여하는 임의의 중합체가 공중합체로서 사용될 수 있다. 이는 또한 특히 삼원공중합체일 수 있다. 공중합체는 바람직하게는 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 함유한다. 공중합체는 바람직하게는 이 군에서 선택된 단량체만을 함유한다. 그러나, 공중합체는 또한 최대 5 중량%의 양으로 다른 단량체를 함유할 수 있다. 이들 다른 단량체는 바람직하게는 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌 및 말레산으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0079] 베이스 층의 다른 면은 필름의 외부 면일 수 있거나 동일한 층 구조가 양면에 적용될 수 있다. 그러나 베이스 층의 다른 면에는 HDPE와 LLDPE의 블렌드를 포함하는 층이 적용되는 것이 바람직하며, 그 위에 차례로 LLDPE의 외부 층이 적용된다. 이러한 필름은 추가로 열 밀봉이 가능하여 포장 용도에 이상적이다.

[0080] (x) HDPE-LLDPE 블렌드

[0081] HDPE 및 LLDPE 둘 모두가 본 발명에 따른 필름에 사용하기에 특히 바람직하다. 필름에 이들을 조합하여 사용하면, HDPE와 LLDPE의 양을 변경하여 필름의 다양한 특성을 조정할 수 있다. HDPE의 비율이 높을수록 탄성 계수 및 수축률과 같은 기계적 특성이 향상된다. LLDPE의 비율이 높을수록 광학, 천공 저항 및 균열 저항과 같은 더 나은 특성이 나타난다. 동시에, 블렌드를 사용하면 HDPE와 LLDPE의 서로에 대한 접착력이 향상되어, HDPE 층과 LLDPE 층이 필름에 사용될 때 층들 간의 접착력이 향상된다.

[0082] 이 필름에는 HDPE가 포함된 베이스 층이 있다. HDPE와 LLDPE를 포함하는 블렌드 층이 이 베이스 층의 적어도 한 면에 적용된다. 이 층 위에 LLDPE를 포함하는 필름의 외부 층이 적용된다. 따라서 이러한 필름은 적어도 3개의 층을 포함한다. LLDPE 외부 층은 열 밀봉 가능하게 만들 수 있다. 전술한 블렌드를 함유하는 층은 베이스 층과 외부 층 사이의 접착 촉진제 역할을 한다. 블렌드를 포함하는 층과 LLDPE를 포함하는 외부 층은 베이스 층의 양 면에도 적용할 수 있다. 이것은 바람직하게는 5층 필름이다. 이것이 특히 바람직하다.

[0083] (xi) 코팅 필름

[0084] 이것은 하나 이상의 외부 층이 재료로 코팅된 필름이다. 코팅은 이러한 의미에서 필름을 압출하는 동안에 코팅이 생성되지 않음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 코팅은 용융물의 압출 및 냉각 후 필름 생산 공정 중에 적용하거나, 별도의 공정에서 완성된 필름에 적용할 수 있다. 예를 들어, 코팅은 탑 코팅(top coating) 또는 인라인 코팅(inline coating)에 의해 적용될 수 있다. 이러한 코팅은 일반적으로 재료가 거의 필요하지 않으며 매우 얇을 수 있다. 따라서 코팅된 필름은 일반적으로 여전히 재활용에 적합하다. 코팅은 필름에 다양한 특성을 부여하는 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 물과 산소에 대한 차단 특성이 상당히 개선될 수 있다. 따라서, 우수한 차단 특성을 갖는 재활용 가능한 필름을 제조할 수 있다. 폴리올레핀은 일반적으로 코팅 재료로 사용되지 않는다. 예를 들어 폴리우레탄을 사용할 수 있다.

[0085] 적합한 필름 구조에 대한 한 가지 예는, HDPE를 포함하는 베이스 층의 상부에 적어도 한 면에 접착 촉진제(예컨대 Mitsui의 Admer)가 적용된 필름이며, 그 위에 차례로 코팅이 적용된다. 바람직하게는, 베이스 층 표면들 모두는 HDPE를 함유하는 추가 층에 의해 여전히 덮혀 있다. 접착 촉진제 및 코팅이 이들 층의 적어도 하나의 표면에 적용된다. 이 5-층 필름이 바람직하다. 그러나 접착 촉진제 및 코팅이 베이스 층에 적용된 두 HDPE 층의 표면에 적용될 수 있다.

[0086] (xii) 라미네이트

[0087] 필름은 압출로 얻기 어렵거나 불가능한 다양한 원하는 특성을 가지고 있다. 이러한 목적을 위해, 본 발명에 따른 필름은 또한 본 발명에 따른 추가 필름을 제공하기 위해 적층(lamination)에 의해 추가로 가공될 수 있다. 이러한 라미네이트는 접착 라미네이션, 압출 라미네이션, 열간-롤 라미네이션 및 당업자에게 공지된 기타 공정에 의해 제조될 수 있다. 이들 라미네이트는 층으로서 본 발명에 따른 필름을 75 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상 함유하고, 이에 따라 다른 재료를 함유하는 층을 25 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만으로 함유한다. 다른 라미네이트 된 층은 예를 들어 적층된 필름이 밀봉되게 하는 LDPE 취입 필름일 수 있다. 이들 적층체는 또한 폴리올레핀 이외의, 특히 폴리에틸렌 이외의 재료를 5 중량% 함유할 수 있다. 이러한 재료는 특히 열성형이 용이한 필름을 얻기 위해 사용될 수 있다. 이러한 재료는 폴리아미드, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS) 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS)로 구성된 그룹에서 선택된 중합체일 수 있다. 이러한 중합체는 예를 들어 본 발명에 따른 필름의 장벽 특성 또는 표면 특성을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 라미네이트는 75 중량% 이

상의 이축 배향 중합체를 함유해야 한다. 이것은 열성형을 용이하게 한다.

- [0088] 이러한 필름은 예를 들어 (비-배향) LLDPE 취입 필름이 적층된 이축 배향 HDPE로 이루어진 베이스 층일 수 있다. 이러한 필름은 열성형 후 기밀 밀봉을 달성하는 데 사용할 수 있다.
- [0089] (xiii) 본 발명에 따른 다양한 필름의 라미네이트
- [0090] 본 발명에 따른 필름 및 특히 항목 (i) 내지 (vii) 하에 인용된 본 발명에 따른 필름은 또한 서로 적층될 수 있다. 이를 통해 압출 공정에 의해 필름에 부여되지 않은 다양한 특성을 조합할 수 있다.
- [0091] 그러한 필름은, 예를 들어, 유사하게 이축 배향된 LLDPE 필름이 적층된 이축 배향 HDPE로 이루어진 베이스 층일 수 있다. 이러한 필름은 또한 열성형 후 기밀 밀봉을 달성하는 데 사용될 수 있다.
- [0092] "HDPE 필름", "LLDPE 필름", "HDPE 층", "LLDPE 층" 등의 표현은 각각 인용된 중합체를 함유하거나 이들로 구성된 필름 또는 층을 기술한다. 상술한 (i) 내지 (xiii)의 모든 경우에 있어서, 층이 특정 중합체(예를 들어, HDPE, LLDPE, EVOH, PA 등)를 함유한다고 기재될 때마다, 또한 명시되지 않는 한, 층은 이 중합체로 구성된다. 달리 언급되지 않는 한, 이것은 또한 본 발명에 따른 모든 필름에 대한 바람직한 실시형태이다.
- [0094] BOPE의 제조 공정
- [0095] 본 발명의 추가 주제는 다음 단계들을 포함하는 본 발명에 따른 필름의 제조 방법이다:
- [0096] - 하나 이상의 중합체 용융물로 구성된 폴리에틸렌을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 필름을 압출하는 단계,
- [0097] - 필름을 냉각시켜 필름을 형성하는 단계,
- [0098] - 필름을 종 방향 및 횡 방향으로 연신하는 단계로서, 종 방향의 연신 비가 1.2 내지 9의 범위에 있고, 횡 방향의 연신 비도 1.2 내지 9의 범위에 있는, 연신 단계.
- [0099] 이하에서 공정을 더 자세히 설명한다.
- [0100] (1) 제형 및 주입(formulation & dosage)
- [0101] 본 발명에 따른 필름을 제조하기 위해 사용되는 원 재료는 그대로 제공될 수 있거나 필름 제조 동안 압출기 또는 믹서에서 여러 성분들을 혼합하여 제조될 수 있다. 플라스틱 과립을 원 재료로 사용하는 것이 바람직하다. 필름에 여러 층이 있는 경우, 각 층에 별개의 원 재료가 제공될 수 있다. 각 층에 대해 원하는 두께에 따라, 원료는 각 층에 대해 별도로 계량된다.
- [0102] 이 공정에 사용되는 폴리에틸렌의 경우, 본 발명에 따른 필름에 대해 위에서 말한 것이 적용될 수 있다. 사용된 폴리에틸렌의 밀도가 0.89 내지 0.98 g/cm<sup>3</sup> 범위인 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 방법이 바람직하다. 0.91 내지 0.97 범위의 밀도가 특히 바람직하다.
- [0103] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 폴리에틸렌은 추가로 바람직하게는 0.3 내지 8 g/10분 범위, 특히 바람직하게는 0.7 내지 5 g/10분 범위의 MFI(190°C/2.16kg)를 갖고, 매우 특히 바람직하게는 0.7 내지 3 g/10분의 범위이다.
- [0104] 본 발명에 따른 방법에서, 캐스트 필름의 두께는 바람직하게는 300 내지 5000 $\mu$ m, 특히 바람직하게는 500 내지 3000 $\mu$ m이다.
- [0105] (2) 압출(extrusion)
- [0106] 원 재료(들) 또는 이의 성분들이 압출기에 공급된다. 이들은 압출기에서 혼합되고 용융된다. 필름에 층이 하나만 있는 경우에는 압출기는 하나만 필요하다. 필름에 여러 층이 있는 경우에는 일반적으로 각 층에 별도의 압출기가 사용된다. 그러나 2개 이상의 층이 동일한 조성을 갖는 경우 동일한 플라스틱 과립에서 여러 층이 생성될 수도 있다. 그런 다음 동일한 압출기에서 이들 층 중 두 개 이상에 대해 재료를 압출할 수 있다. 또한 모든 층이 동일한 조성을 가지고 있으면 모든 층이 하나의 압출기에서 압출될 수 있다. 모든 유형의 압출기를 사용할 수 있다. 압출기(들)는 바람직하게는 단축 압출기, 캐스케이드 압출기 및 이축 압출기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그러나, 예를 들어 부스 니더 또는 유성 물 압출기와 같은 다른 혼합 및 처리 장비를 사용하는 것도 가능하다. 압출기는 바람직하게는 180 내지 280°C 범위의 온도, 특히 바람직하게는 200 내지 260°C 범위의 온

도, 가장 바람직하게는 230 내지 250℃ 범위의 온도에서 작동된다.

[0107] (3) 다이 및 냉각 롤(die and chill roll)

[0108] 용융물은 평면-필름 다이를 통해 배출되고 냉각 롤 위에 적층된다. 필름이 여러 층으로 되어 있는 경우, 다층 다이를 사용하는 것이 바람직하다. 필름을 냉각 롤에 적용하는 장치(피닝 시스템)는 바람직하게는 냉각 롤에 대한 필름의 적용을 개선하기 위해 사용된다. 바람직한 장치는 냉각 롤 방향으로 필름에 힘을 가하는 에어 나이프, 즉 지향성 기류이다. 피닝 시스템은 필름과 냉각 롤 사이의 접촉을 보다 균일하게 하여 매끄럽고 평평한 캐스트 필름을 형성한다.

[0109] 냉각 롤의 온도는 바람직하게는 20 내지 100℃의 범위이다. 냉각 롤에 적용된 층이 높은 비율의 HDPE를 포함하는 경우, 필름의 온도는 바람직하게는 이 범위에서 더 높은 온도로 조정되어야 한다. 냉각 롤에 적용된 층이 60 중량%보다 많은 양의 HDPE를 함유하는 경우, 냉각 롤의 온도는 바람직하게는 60 내지 100℃ 범위, 특히 바람직하게는 70 내지 100℃ 범위, 매우 특히 바람직하게는 75 내지 90℃ 범위이다. 냉각 롤에 적용된 층이 HDPE(예: LLDPE)를 포함하는 층보다 냉각 롤에 적용하기 더 쉬운 경우, 냉각 롤의 온도가 낮아질 수 있다. 필름의 단일 층 또는 냉각 롤에 적용된 필름의 층에 LLDPE의 비율이 높은 경우, 필름의 온도는 바람직하게는 이 범위에서 더 낮은 온도로 조정되어야 한다. 이 층이 60 중량% 초과 LLDPE를 함유하는 경우, 냉각 롤의 온도는 바람직하게는 20 내지 50℃의 범위, 특히 바람직하게는 25 내지 45℃의 범위, 매우 특히 바람직하게는 30 내지 40℃의 범위이다.

[0110] 보다 효과적인 냉각을 위해 추가로 냉각조(cooling bath)를 통해 필름의 냉각을 수행할 수 있다. 냉각조는 바람직하게는 냉각 롤 영역에 설치된다. 냉각조는 바람직하게는 수조이다. 냉각을 위해 수조가 추가로 사용되는 경우, 냉각 롤은 수조에서 회전하도록 장착될 수 있으며, 일반적으로 냉각 롤의 절반 이상이 수조에 잠겨 있다. 예를 들어, 적절한 냉각 롤이 DE 197 05 796 C2에 공지되어 있다. 냉각 롤은 그 내부도 냉각될 수 있다.

[0111] (4) 연신(stretching)

[0112] 이렇게 생성된 캐스트 필름은 그 다음 종 방향(기계 방향, MD) 및 횡 방향(TD)으로 연신된다. 본 발명에 따른 방법에서, 종 방향 및 횡 방향 연신비는 바람직하게는 1.2 내지 5.5의 범위에 있다. 이러한 공정에 의해 수득된 필름은 열성형 동안 필름이 찢어지거나 매우 불규칙한 두께 분포를 초래하지 않고, 본 발명에 따른 필름으로부터 이축 배향 폴리스티렌을 사용하여 또한 가능한 것과 같은 단순한 형태를 갖는 성형체가 제조될 수 있게 한다. 본 발명에 따른 방법에서 연신 비는 바람직하게는 1.2 내지 5.0 범위이다. 매우 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 연신 비는 1.2 내지 3의 범위이다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 연신 비는 1.2 내지 2의 범위이다. 종 방향과 횡 방향 모두에 대해 이 수치가 적용된다. 이러한 연신 비를 사용하여 제조된 필름은 또한 열성형에 의해 복잡한 형상을 갖는 성형체를 제조할 수 있게 한다. 이러한 성형체는 예를 들어 이축 배향 폴리스티렌으로부터 현재까지 접근할 수 없다.

[0113] 본 발명에 따라 연신된 필름을 사용하여, 열성형 동안 임계 지점(코너, 에지 등에서 두께의 균일성)에서 문제가 발생할 수 있으며, 이는 예를 들어 이축 배향 폴리스티렌 또는 이축 배향 폴리프로필렌으로 제작된 필름과 같이 다른 이축 배향 필름을 사용한 열성형 공정에서도 관찰될 수 있다. 본 발명에 따른 필름의 제조 방법에서 연신 비가 낮을수록, 열성형 공정에서 임계 지점이 더 잘 성형될 수 있다. 그러므로 목적은 높은 강성, 두께의 균일성 및 낮은 수축률과 동시에 본 발명에 따른 방법에서 가능한 한 낮은 연신 비를 갖는 것이다.

[0114] 이축 배향 또는 연신은 순차적으로 및 동시에 수행할 수 있다. 순차 및 동시 이축 배향 및 연신을 위한 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 하나의 공정이 공개된 특허 출원 DE 10 2019 119293 A1, 특히 단락 [0045] 내지 [0055]에 설명되어 있다. 여기에 설명된 방법은 바람직하게는 본 발명에 상응하게 사용된다.

[0115] (5) 순차 연신

[0116] a) 종 방향 연신

[0117] 순차 연신은 다음과 같이 수행되는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이 제조된 캐스트 필름을 종 방향 연신기에 공급하고 충분한 가열 후 기계 방향으로 연신한다. 상기 명시된 바와 같이, 기계 방향으로의 연신은 1.2 내지 9의 연신 비를 가질 수 있다. 필름은 일반적으로 상이한 회전 속도를 갖는 롤러 쌍 사이에서 연신된다. 종 방향 연신기에서 필름의 온도는 바람직하게는 30 내지 140℃의 범위, 특히 바람직하게는 80 내지 120℃의 범위이다. 이 경우 종 방향으로 연신하는 동안 필름의 속도는 최대 600 m/분이다.

- [0118] b) 횡 방향 연신
- [0119] 횡 방향으로의 연신은 바람직하게는 종 방향으로 연신한 후에 일어난다. 횡 방향 연신을 위해 필름을 횡 방향 연신기에 공급한다. 위에서 명시한 바와 같이, 필름은 1.2 내지 9의 연신 비로 횡 방향으로 연신된다.
- [0120] 이 과정에서 필름이 먼저 예열된다. 횡 방향 연신 시의 온도는 50 내지 180℃가 바람직하고, 100 내지 150℃가 특히 바람직하다. 이미 종 방향으로 연신된 필름이 횡 방향 연신기에 들어간 후 레일 상에서 안내된 클립을 잡고 측면에서 파지된다. 필름의 반대쪽에 있는 고정 클립을 반대 방향으로 움직이면 필름이 횡 방향으로 늘어난다.
- [0121] (6) 동시 연신
- [0122] 본 발명에 따른 필름은 또한 동시 연신 공정으로 연신될 수 있다. 동시 연신은 팬터그래프 방식, 스피들 방식, LISIM 방식 및 MESIM 방식으로 이루어진 군에서 선택된 방식으로 수행될 수 있다. 동시 연신 시의 온도는 50 내지 180℃가 바람직하고, 80 내지 150℃가 특히 바람직하다. 이 경우의 필름 속도는 600 m/분 이하인 것이 바람직하다.
- [0123] (7) 열처리
- [0124] 필름은 연신 후에 열처리(안정화 또는 어닐링이라고도 함)를 받는 것이 바람직하다. 이를 위해 필름은 일정 시간 동안 고온에서 유지된다. 이것은 바람직하게는 연신 직후에 수행된다. 순차 연신에 있어서 열처리는 마지막 연신 직후에 행하는 것이 바람직하다. 열처리 동안 연신으로 인해 발생하는 필름 내 응력이 소산된다. 이것은 필름의 전체 표면에 걸쳐 특성을 균일하게 만든다.
- [0125] (8) 이완(relaxation)
- [0126] 필름은 열처리 동안 이완되는 것이 바람직하다. 이것은 연신 장치가 필름에 가한 응력이 감소됨을 의미한다. 그 결과, 필름은 다시 수축할 수 있다. 이 절차는 필름 내의 응력을 감소시킨다. 이완은 종 방향으로, 횡 방향으로 또는 양 방향으로 이루어질 수 있다. 이완은 바람직하게는 양 방향으로 수행된다.
- [0127] 또한, 본 발명에 따른 방법에서 이완 정도가 2% 내지 12% 범위, 바람직하게는 5% 내지 10% 범위인 것이 유리하다. 이것은 바람직하게는 양 방향으로의 이완에 적용된다. 이완은 필름의 수축 및 그러한 필름으로부터 생성된 성형체의 수축을 감소시킨다.
- [0128] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 연신한 후에 다음 공정 단계가 뒤따르는 것이 특히 바람직하다:
- [0129] - 열처리를 수행하는 단계로, 열처리 동안 이완이 종 방향 및 횡 방향으로 이완이 수행되는 열처리 단계.
- [0130] 필름을 연신하고 이완과 함께 열처리(어닐링)를 수행하면 필름의 수축이 감소할 수 있다.
- [0131] (9) 인라인 코팅
- [0132] 본 발명에 따른 방법에서, 필름이 연신되는 동안 코팅될 수 있다. 이는 인라인 코팅 기술(ILC)을 사용하여 수행하는 것이 좋다. 여기서, 종 방향 연신과 횡 방향 연신 사이의 순차 연신 시 필름의 적어도 하나의 외층에 코팅을 하는 것이 바람직하다. 이는 예를 들어 수성 폴리우레탄 현탁액을 필름 표면에 적용(특히 인쇄에 의해)하여 수행할 수 있다. 횡 방향으로 연신하기 전에 가열하면, 현탁액의 용매가 증발되어 코팅이 형성된다.
- [0133] (10) 추가 처리
- [0134] 이와 같이 본 발명에 따라 제조된 이축 배향 필름은 다음 단계에 의해 추가로 처리될 수 있다. 필름을 절단할 수 있다. 이것은 에지를 매끄럽게 하기 위해 바람직하게는 에지에서 수행된다. 필름의 두께 프로파일을 측정할 수 있다. 원하는 경우 필름은 선택적으로 표면 처리될 수 있다. 마지막으로 필름을 와인더에 감는다. 또한, 필름은 슬릿 물을 제공하도록 마무리될 수 있다. 추가 가능한 처리 단계에는 금속화, 라미네이션, 클래딩, 코팅(배리어, 보호), 인쇄, 슬리팅, 표면 처리, 레이저 가공, 페인팅 등이 포함된다.
- [0135] 용도(use)
- [0136] 본 발명의 추가 주제는 열성형을 위한 본 발명에 따른 필름의 사용이다.
- [0137] 열성형 공정
- [0138] 본 발명의 또 다른 주제는 본 발명에 따른 필름이 열성형에 의해 변형되는 것을 특징으로 하는 성형체의 제조

방법이다.

- [0139] 이 방법은 바람직하게는 본 발명에 따른 필름을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법이 수행되고, 이렇게 수득된 필름이 열성형에 의해 변형되는 방식으로 수행된다.
- [0140] 또한, 본 발명에 따른 성형체(shaped body)를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 필름이 2 내지 6 범위의 변형도로 성형되는 것을 특징으로 한다.
- [0141] 열성형에서 표준인 틀(예를 들어, ILLIG 성형 및 펀칭 틀을 사용하는 수/압 금형 또는 플러그 보조 장치로 HYTAC-WFT(중공 유리 구 및 테프론이 있는 에폭시 수지, 금형 공기 감소, 직접 냉각된 블랭크 홀더 및 측면 금형 공기 밸브 포함))을 사용하여 다양한 성형체를 성형할 수 있다. 성형하기 어려운 성형체의 경우, 열성형에서 일반적으로 사용되는 것처럼 금형의 모서리, 작은 반경 등을 특별히 설계해야 한다. 예를 들어 열처리된 틀을 사용할 수 있다.
- [0142] 바람직하게는, 필름을 열성형하기 위한 본 발명에 따른 방법에서, 필름은 고무-탄성이 될 때까지 먼저 가열된 다음 3차원 성형체로 변형된다. 필름이 고무-탄성 상태가 되는 온도는 사용되는 필름에 따라 크게 달라진다. 특히 필요한 온도는 필름의 재질에 따라 다르다. 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 이 공정에서 70 내지 150℃ 범위의 온도, 특히 바람직하게는 100 내지 140℃ 범위, 가장 바람직하게는 120 내지 130℃ 범위의 온도로 가열된다.
- [0143] 변형은 바람직하게는 기계적 또는 공압적 변형을 통해 수행된다. 공압 변형에서는 필름의 양 표면들에 다른 가스 압력이 가해진다. 이러한 공정은 당업자에게 잘 알려져 있다. 열성형 공정은 한 단계로 완료될 수 있다. 이 경우, 열성형 공정은 바람직하게는 진공 열성형, 드레이프 열성형, 빌로우 열성형, 오토클레이브 열성형 및 다이아프램 열성형으로 이루어진 군에서 선택된 공정에 의해 수행된다. 이와는 다르게, 다단계 공정을 열성형에 사용할 수 있다. 이는 금형의 특정 지점에서 특정 벽 두께를 달성해야 하는 경우에 편리하다. 압력 성형은 2단계 공정으로 선호된다. 본 발명에 따른 필름은 열성형 기계 및 적절한 반제품을 사용하는 열성형 공정에 의해 다양한 용도로 가공될 수 있다.
- [0144] 폴리에틸렌 몰딩
- [0145] 본 발명의 추가 주제는 성형체의 전체 질량을 기준으로 75 중량% 이상의 폴리에틸렌 및 95 중량% 이상의 폴리올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 이축 배향 필름으로부터 열성형에 의해 완전히 또는 부분적으로 형성된 성형체이다.
- [0146] 이러한 몰딩은 예를 들어 트레이, 커피 포트, 블리스터 팩, 냉장고 클래딩, 극저온 포장, 플라스틱 컵 및 특히 요구르트 포트, 예를 들어 과일, 야채, 육류 또는 기타 식품을 위한 포장으로 이루어진 군으로부터 선택된 제품에 사용될 수 있다. 필름이 본 발명에 따른 필름인 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 성형체가 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 성형체를 제조하기 위한 그의 모든 실시형태에서 특히 적합하다.
- [0147] 마찬가지로 열성형에 의해 형성된 성형체의 부분에서, 성형된 필름의 가장 작은 두께에 대한 성형된 필름의 최대 두께의 비가 2보다 크지 않은, 본 발명에 따른 성형체가 바람직하다.
- [0148] 마찬가지로, 투수성(ASTM E 96)이 8 g/m<sup>2</sup>/일(30℃ 및 90% 상대 습도에서) 이하이고 특히 바람직하게는 5 g/(m<sup>2</sup>\*day)보다 크지 않은 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 성형체가 바람직하다. 또한, 산소 투과도(ISO 15105-2)가 4000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/일(23℃ 및 0% 상대 습도에서) 이하이고, 특히 바람직하게는 2700 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/일보다 크지 않은 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 성형체가 바람직하다. 본 발명에 따른 필름은 많은 비율의 폴리에틸렌을 함유하거나 이들로 이루어진다. 폴리에틸렌 필름은 이미 물과 산소에 대해 유리한 차단 특성을 가지고 있다. 필름을 연신하면 이러한 특성이 더욱 향상된다. 본 경우의 필름은 매우 낮은 2-시그마 두께 분포 값을 갖는다. 따라서 이러한 필름으로 제조된 성형체는 적은 수의 약한 지점(weak point)과 얇은 벽 부분만을 가지고 있다. 이는 유사하게 성형체에 대한 개선된 차단 특성으로 이어진다. 이러한 특성은 본 명세서에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 필름에 우수한 배리어 장벽을 갖는 층을 적용함으로써 추가로 개선될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0149] 도 1 및 2는 본 발명에 따른 필름으로부터 제조된 본 발명에 따른 성형체를 도시한다.  
 도 3은 세 가지 다른 폴리에틸렌의 응력-변형률 다이어그램을 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0150] 실시 예:
- [0151] 측정 방법:
- [0152] 필름 두께: DIN 53370; 층 두께: DIN EN ISO 3146; 인장 강도: ASTM D 882; 파단 신율: ASTM D 882; 탄성 계수: ASTM D 882; 마찰 계수: DIN EN ISO 8295, U/U; 열 수축: BMS TT 0.9; 100 °C/5분 및 BMS TT 0.2; 120 °C/5분; 마찰 계수: DIN EN ISO 8295; 연무(haze): ASTM 1003; 광택도: ASTM 2457; 코로나 처리: ASTM 2457; 내천공성: DIN EN 14477(1.0mm 둥근 텅 펜); 산소 투과도 ISO 15105-2; 23°C 및 0% 상대 습도에서; 투수성: ASTM E 96, 30°C 및 90% 상대 습도에서.
- [0153] 실시 예 1:
- [0154] 본 발명에 따른 필름의 제조
- [0155] 3층 필름이 생성되었다. Ziegler-Natta 촉매(LyondellBasell의 "Hostalen GD 9555")가 있는 현탁액 중합법에 의해 제조된 밀도가 0.953 g/cm<sup>3</sup> 이고 MFI가 0.9 g/10분(190°C, 16kg)인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 3개의 압축기에 부가하였다. 진공 및 200- $\mu$ m 필터를 구비하는 이축 압축기를 중간 층(베이스 층)을 위한 메인 압축기로 사용하였다. 이 압축기는 모든 구역에서 230 내지 260°C의 온도에서 작동하였다. 200- $\mu$ m 필터를 구비하고 진공이 없는 단축 압축기를 2개의 외부 층 각각을 위한 공동-압축기로 사용하였다. 이 압축기는 모든 구역에서 230 내지 250°C의 온도에서 작동하였다. 3층 다이를 압출 다리로 사용하였다. 용융물을 다이를 통해 압출하고 냉각 롤에 적용했다. 표준 고압 에어 나이프를 사용하여 냉각 롤에 대해 필름을 누르는 데 도움을 주었다. 냉각 롤의 온도는 70 내지 100°C였다. 냉각 롤의 면 속도는 2 m/분이었다. 수조는 사용하지 않았다. 그런 다음 필름을 감았다.
- [0156] 캐스트 필름은 두께 1850 $\mu$ m, 폭 35cm로 제작하였다. 중간 층은 필름 두께의 80%를 구성하고, 나머지 두 층은 각각 필름 두께의 10%를 구성한다. 얻어진 캐스트 필름의 탄성 계수는 종 방향으로 609 MPa이었다.
- [0157] 그런 다음 필름을 과일렛 플랜트에서 연신시켰다. 필름 중앙에서 90 x 90mm 정사각형을 잘라냈다. 이것은 과일렛 플랜트에서 고정되었다. 연신은 종 방향 및 횡 방향으로 동시 연신하여 수행하였다. 연신 동안의 온도는 모든 테스트에서 125°C였다. 예열 시간은 300초였다. 제조된 본 발명에 따른 다양한 필름에 대한 신장 정도 및 이완 정도를 하기 표 1에 나타내었다. 필름을 동일한 속도 및 동일한 정도의 신장으로 종 방향 및 횡 방향으로 연신하였다. 연신은 2초 동안 지속되었다. 생산된 일부 필름에 열처리를 수행했다(표 1 참조). 이것은 5초 동안 125°C에서 수행되었다. 그런 다음 필름을 이완시켰다. 이완 정도가 표 1에 도시되어 있다. 속도는 초당 12% 이완이었다. 본 발명에 따른 7개의 필름이 제조되었다.

**표 1**

[0158]

필름 번호	1	2	3	4	5	6	7
연신 정도 MD x TD	3x3	3x3	3.5x 3.5*	3.5x 3.5**	4x4	6x6	6x6
열처리	예	예	예	예	예	아니오	예
이완 [%]	15	10	8	8	-	-	-
인장 강도 MD [MPa]	55	68	73	88	81	135	123
파단 신율 [%]	456	310	289	245	251	80	134
탄성 계수 [MPa]	1264	1212	1203	1209	1171	1523	1247
필름 두께 [ $\mu$ m]	210	210	152	150	120	55	55

- [0159] \* 연신 속도 초당 50% 내지 100%
- [0160] \*\* 초당 100%를 초과하는 연신 속도
- [0161] 알 수 있는 바와 같이, 탄성 계수는 연신에 의해 약 2배가 된다.
- [0162] 실시 예 2:
- [0163] 성형체 제조

- [0164] 열 성형에 의해 실시 예 1의 필름 1로부터 성형체를 제조하였다. 이를 위해, 필름을 125℃로 가열하고 열성형 기계에서 그로부터 성형체를 형성하였다. 열성형은 125℃의 온도에서 진공 열성형에 의해 수행하였다. 플러깅 속도는 200 mm/s, 플러그 보조 재료는 HYTAC-WFT(중공 유리 구체 및 테플론이 있는 에폭시 수지)였다.
- [0165] 도 1은 이러한 방식으로 생산된 두 개의 성형체를 보여준다. 알 수 있는 바와 같이, 이들은 규칙적인 모양을 가지고 있다. 원형 몰드는 상단 꼭지점에서 직경이 150mm, 높이가 20mm이다. 성형체 중앙의 필름 두께는 100 $\mu$ m이다. 정사각형 몰드의 필름 두께는 190 내지 210 $\mu$ m이다. 따라서 연신이 균일하고 성형체의 강도가 강하여 포장재로 사용할 수 있다. 또한 사각형 몸체의 격자에서도 연신이 매우 균일하고 큰 요철이 없는 것을 볼 수 있다. 이는 성형체의 치수 안정성과 차단 효과를 위한 전제 조건인 성형체의 매우 규칙적인 벽 두께로 이어진다. 투수율은 6 g/m<sup>2</sup>/일 미만이고, 산소 투과성은 3500 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/일 미만이다.
- [0166] 도 2는 측벽이 필름의 원래 평면에 수직인 성형체를 보여준다. 변형(연신)은 이러한 몰드의 측벽에서 매우 크다. 그럼에도 불구하고 몰드는 성공적으로 생산될 수 있었다. 측벽의 필름 두께는 120 $\mu$ m, 몰딩 중앙의 베이스(또는 뚜껑)의 필름 두께는 210 $\mu$ m이다. 측벽은 몰딩의 베이스보다 눈에 띄게 더 투명하다.
- [0167] 실시 예 3:
- [0168] 본 발명에 따른 필름의 제조.
- [0169] 캐스트 필름의 재료, 층 구성 및 층 두께는 실시 예 1의 세부사항에 해당한다. 400- $\mu$ m 필터가 있는 BT-55-32D 이중 진공 주 압출기가 중간 베이스 층용 압출기로 사용된다. 압출된 용융물의 온도는 258℃였다. 200- $\mu$ m 필터가 있는 BT-43-30D 단일 진공 공압출기를 263℃의 온도에서 두 개의 외부 층 각각에 사용했다. EDI 3-층 다이를 사용했다. 냉각 롤의 온도는 80℃였으며, 고압 에어 나이프를 사용하여 냉각 롤에 필름을 도포하는 것을 보조했다. 수조는 사용하지 않았다.
- [0170] 이와 같이 하여 제조된 필름을 동시 공정으로 2축 연신하였다. 필름은 먼저 136 내지 144℃ 범위의 온도를 갖는 연신 오븐의 3개 예열 구역을 통과한다. 그런 다음 필름은 116 내지 130℃ 범위의 온도를 갖는 2개의 연신 영역을 통과한다. 이어서 열처리가 수행되는 2개의 추가 가열 영역이 이어진다. 이러한 추가 가열 구역은 105 내지 110℃의 온도에서 작동된다. 마지막으로, 필름은 80℃의 온도를 갖는 냉각 영역을 통과한다.
- [0171] 이렇게 해서 생성된 필름의 두께는 51.99 $\mu$ m이고, 2-시그마 필름 두께 값은 8.32%이다. 2-시그마 값은 두께 변화가 큰 필름이 열성형 동안 불량 제품을 초래하기 때문에 본 발명에 따른 필름에 대해 중요하다. 매우 얇은 필름 부분이 열성형 중 기계적 응력이 심한 곳에 위치하면 열성형 제품이 누출되거나 기계적 약점이 있어 특성이 손상된다.
- [0172] 총 3개의 필름이 제작되었다. 다음 표는 이 테스트에 대한 추가 데이터를 제공한다.

표 2

특성	단위	필름 번호			
		8	9	10	
연신 정도 MD x TD		3.2x2.9	4.2x3.8	5x4.2	
두께 - 공칭 값	$\mu$ m	52.0	30.0	25.0	
두께	MD 중앙 $\mu$ m	51.99	30.47	24.54	
	TD $\mu$ m	54.21	31.27	25.16	
인장 강도	MD MPa	76	116	130	
	TD MPa	122	144	149	
파단 신율	MD %	330	192	152	
	TD %	242	148	131	
탄성 계수	MD MPa	1340	1221	1296	
	TD MPa	1399	1178	1194	
마찰 계수	u/u*	스테틱	0.20	0.19	0.14
	u/u	슬라이딩	0.21	0.20	0.16
	u/d*	스테틱	0.26	0.22	0.18
	u/d	슬라이딩	0.27	0.24	0.20
	d/d	스테틱	0.19	0.21	0.19
	d/d	슬라이딩	0.21	0.21	0.18

뿌연 정도(haze)		%	20.60	10.70	8.09
광택도	45°		40	65	72
열수축률 100/5	MD	%	3.17	3.73	3.43
	TD	%	2.33	3.87	0.93
열수축률 120/5	MD	%	12.50	14.67	14.20
	TD	%	13.67	16.43	12.83
핑크 저항 (1.0mm 둥근 팁 펜)	힉	N	9.49	9.31	7.81
	힉	g	968.2	949.5	796.2
	힉/면적	N/mm	175.4	280.8	311.8
	과단까지 일	mJ	10.35	8.31	6.44
	과단 신율	mm	2.12	2.00	1.91

[0174] 비교: 두께, 인장 강도, 과단 신율, 탄성 계수, 헤이즈, 열수축률은 생산 직후 측정하였다. 다른 모든 측정은 하루 후에 이루어졌다. 약어: u: 위로; d: 아래로.

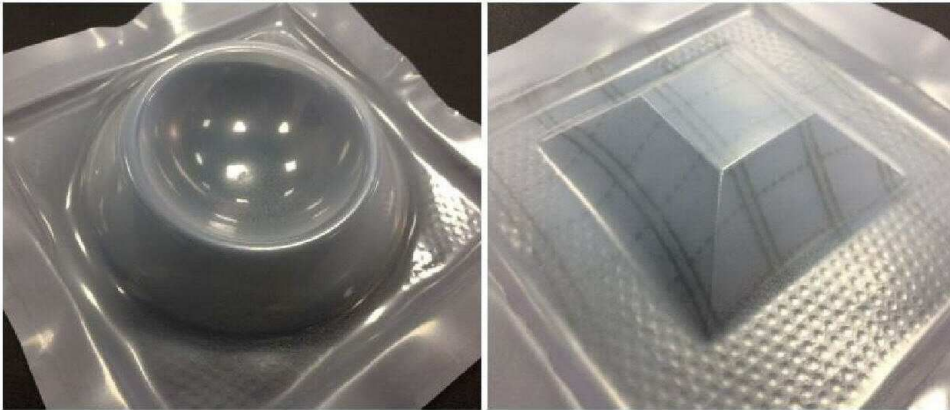
**부호의 설명**

[0175] 약어 목록:

- ABS 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체
- BO 이축 배향
- BOPE 이축 배향 폴리에틸렌
- BOPP 이축 배향 폴리프로필렌
- BOPS 이축 배향 폴리스티렌
- CPP 캐스트 폴리프로필렌(캐스트 PP)
- Cast PET 캐스트 폴리에틸렌 테레프탈레이트
- EVOH 에틸 비닐 알코올 공중합체
- HDPE 고밀도 폴리에틸렌
- LLDPE 선형 저밀도 폴리에틸렌
- MDPE 중밀도 폴리에틸렌
- MD 종 방향, 기계 방향
- PA 폴리아미드
- PE 폴리에틸렌
- PET 폴리에틸렌 테레프탈레이트
- PP 폴리프로필렌
- PS 폴리스티렌
- PU 폴리우레탄
- PVC 폴리염화비닐
- TD 횡 방향, 기계 방향을 가로지르는 방향

도면

도면1



도면2



도면3

