

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

B32B 27/08

B32B 27/32

(11) 공개번호 특 1999-022828

(43) 공개일자 1999년 03월 25일

(21) 출원번호 특 1997-709297

(22) 출원일자 1997년 12월 11일

번역문제출일자 1997년 12월 11일

(86) 국제출원번호 PCT/US 96/04444

(87) 국제공개번호 WO 96/41718

(86) 국제출원출원일자 1996년 03월 28일

(87) 국제공개일자 1996년 12월 27일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 싱가포르

(30) 우선권주장 8/490,081 1995년 06월 13일 미국(US)

8/542,209 1995년 10월 12일 미국(US)

(71) 출원인 모빌 오일 코포레이션 데니스 피. 산티니

미국 버지니아주 22037 페어팩스 갤로우스 로드 3225

(72) 발명자 조셉 에드워드 브루

미국, 뉴욕 14513-1924, 뉴야크, 이스트 애비뉴 801

쇼-창 추

미국, 뉴저지 08550, 프린스턴 정선, 원우드 드라이브 3

제이 킨 경

미국, 뉴욕 14502, 마케돈, 알렌 패드검 로드 6011

도날드 존 번스

미국, 뉴욕 14450, 패어포트, 인버니스 서클 4

로버트 빅터 포이리어

미국, 뉴욕 14450, 패어포트, 뱀리 브룩 드라이브 48

(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사청구 : 없음**(54) 배향된 고습 차단성 폴리프로필렌 필름****요약**

본 발명은 개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 특성을 보유하는 종합체 필름에 관한 것이다. 상기 필름 구조물은 93% 이상의 이소택틱 입체규칙성을 보유하는 고 결정성 폴리프로필렌 및 8 중량% 이하의 수지 개질제로 이루어진 기재층을 포함한다.

대표도**도1****영세서****기술분야**

본 발명은 개선된 수분 차단성 및 증강된 기계적 특성을 나타내는 폴리프로필렌계 다층 필름에 관한 것이다.

배경기술

종합체 필름은 많은 산업 분야에서 사용되고 있다. 한가지 특히 중요한 적용 분야는 식품 포장 산업 분야이다. 식품 포장 산업에 사용되는 필름은 적합한 식품 내용물을 위해 필요한 특성을 제공하도록 선택 및/ 또는 설계된다. 이러한 특성으로는 수증기 차단 특성, 산소 및 기체 차단 특성 및 풍미와 향 차단 특성을 들 수 있다.

폴리프로필렌은 식품 포장 산업에 사용되는 필름의 제조에 보편적으로 사용되어 왔다. 다층 필름의 경우, 폴리프로필렌은 기재층 또는 코어층에 사용된다. 종종 상기 폴리프로필렌 층은 개질되어 개질되지 않은 폴리프로필렌에서는 고유한 특성이 아닌 바람직한 특성을 획득할 수 있다. 예를 들어, 수지 개질제, 첨가제 및/또는 제 2 중합체는 상기 폴리프로필렌과 혼합될 수 있다.

폴리프로필렌의 특성을 변화시키기 위한 시도는 종종 이러한 종합체로 형성된 필름에 의해 제공되는 수분 차단 특성의 개선으로 방향이 설정되었다. 이를 위해, 폴리프로필렌과 수지 개질제를 혼합하여 생성되는 필름의 수분 차단 특성을 개선하고자 하는 방법이 공지되어 있다. 전형적으로, 수증기 투과의 목적하는 감소를 획득하기 위해서는 약 10% 내지 약 20%의 수지 개질제를 첨가하여야만 한다.

그러나, 상기한 범위의 수지 개질제의 첨가는 결점이 없지 않다. 특히, 당업계에서 전형적으로 사용되는 첨가량의 범위에서, 폴리프로필렌은 현저한 치수 안정성의 변화를 겪는다. 이는 이어서 생성된 필름의 절삭성 및 가공 특성을 방해하며, 결과적으로 제조 비용의 증가 및/또는 저 품질의 필름으로 귀착된다.

종합체 필름의 기계적 특성은 이러한 필름의 다른 중요한 특성이며, 특히 담배 제품의 포장에 사용하는 경우 중요한 특성이다. 증강된 기계적 특성을 보유하는 필름은 취급 및 포장을 용이하게 하는데, 그 이유는 이러한 필름이 전형적인 산업용 기계류에 더 용이하게 수용될 수 있기 때문이다. 폴리프로필렌 필름의 기계적 특성, 예를 들어 기계 방향(MD) 모듈러스 및 횡 방향(TD) 모듈러스를 필름 배향의 증가 및/또는 첨가제의 첨가로 개선시키고자 하는 시도가 계속되어 왔다. 그러나, 증가된 배향은 종종 제조중 필름 균열을 발생시켰으며, 한편 첨가제의 첨가는 전형적으로 기계적 특성의 제한된 증강만을 제공하였으나, 투명성과 같은 수지의 다른 특성에 유해한 영향을 미칠 수 있었다.

따라서, 당업계에서는 치수 안정성, 절삭성, 가공 특성 및 투명성을 유지하면서 개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 특성을 나타내는 수지 개질된 폴리프로필렌계 필름이 요구되어 왔다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 당업계의 요구에 부응하는 것으로서, 개선된 수분 차단 특성을 보유하는 종합체 필름에 관한 것이다. 상기 필름은 이소택틱 입체규칙성 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌 및 기재총 중량의 8% 이하의 수지 개질제로 이루어진 기재총을 포함한다.

한 바람직한 구체예에서, 고 결정성 폴리프로필렌의 이소택틱 입체규칙성은 94% 내지 98%이다. 상기 기재총은 수지 개질제 3 내지 6 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 수지 개질제는 수소첨가된 탄화수소 수지 또는 지환족 포화 탄화수소 수지가 바람직하다.

다른 바람직한 구체예에서, 상기 필름은 상기 기재총에 부착된 하나 이상의 표피층, 바람직하게는 그 위에 피복층을 보유하는 표피층을 포함한다. 상기 표피층은 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체로 형성되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 배향된 고습 차단성 폴리프로필렌 필름의 제조 방법에 관한 것인데, 이 방법은 (a) (1) 이소택틱 입체규칙성이 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌 및 (2) 8 중량% 이하의 수지 개질제를 혼합하여 기재총 전구 물질을 형성하는 단계; (b) 상기 기재총 전구 물질을 필름으로 성형하는 단계, 바람직하게는 상기 기재총 전구 물질을 압출하여 기재총을 형성하고, 세로 방향 및 횡 방향으로 사이트로 배향하여 이축 배향된 필름을 형성하는 단계를 포함한다.

한 바람직한 구체예에서, 고 결정성 폴리프로필렌의 이소택틱 입체규칙성은 94 내지 98%이다. 상기 기재총은 수지 개질제 3 내지 6 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 수지 개질제는 수소첨가된 탄화수소 수지 또는 지환족 포화 탄화수소 수지가 바람직하다.

다른 바람직한 구체예에서, 상기 기재총 전구 물질은 하나 이상의 표피층과 함께 동시 압출될 수 있다. 상기 표피층은 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 또는 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체로 형성할 수 있다. 상기 기재총은 양 면상에 표피층과 함께 동시압출하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 특성을 보유하는 종합체 필름 구조물에 관한 것이다. 상기 필름 구조물은 이소택틱 입체규칙성이 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌 및 상기 기재총의 8 중량% 이하의 수지 개질제로 이루어진 기재총을 포함한다. 또한, 상기 필름 구조물은 상기 기재총에 부착된 하나 이상의 표피층을 포함한다. 상기 표피층은 권취시 상기 필름의 점착을 감소시키는데 유효한 양의 점착 방지제(antiblocking agent) 및 이의 노출된 표면 상에서 낮은 마찰 계수를 유지하는데 유효한 양의 실리콘 오일을 포함한다. 상기 필름 구조물은 상기 기재총의 각 측면에 부착된 대향 표피층을 포함하는 것이 바람직한데, 상기 표피층은 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체로 형성되어 있다.

결과적으로, 본 발명은 개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 강도를 나타내는 폴리프로필렌계 필름을 제공한다. 이들 개선된 특성은 생성된 필름의 치수 안정성의 상실 및 투명성과 같은 기타 필름 특성에 대한 유해 영향 없이 획득된다. 또한, 생성되는 필름은 높은 정도의 절삭성 및 가공 특성을 유지하므로써 더 양질의 필름을 형성하고/하거나 제조 비용을 감소시킨다.

도면의 간단한 설명

도 1은 다양한 양(%)의 수지 개질제로 개질된 폴리프로필렌 필름의 수증기 투과율(WVTR; Water Vapor Transmission Rate)의 변화를 나타내는 도면이다.

본 발명의 필름은 고 결정성 폴리프로필렌(HCPP)과 수지 개질제를 혼합하여 기재총 전구 물질을 형성하므로써 제조된다. 상기 HCPP의 이소택틱 입체규칙성은 93% 이상, 바람직하게는 94% 내지 98%이다. 상기 기재총은 수지 개질제 8 중량% 이하, 바람직하게는 3 내지 6 중량%를 포함한다.

적합한 HCPP(필름 등급)의 예로는 미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 아모코 케미칼 컴퍼니에서 시판되는 아모코(Amoco) 9117 및 아모코 9119; 일본, 도쿄에 소재하는 키소 케미칼 컴퍼니에서 시판되는 키소(Chisso) HF5010 및 키소 XF2805를 들 수 있다. 상기 HCPP는 높은 이소택틱 입체규칙성을 보유하므로써 통상적인 폴리프로필렌 중합체 보다 더 높은 결정성을 보유하며, 더 높은 강성, 표면 경도, 더 낮은 고온 굴절율, 더 양호한 포복(匍匐) 특성을 나타낸다. 제조 방법을 포함하는 HCPP의 추가 정보는 미국 특허 5,063,264에 기재되어 있다.

본 발명의 목적을 위해, 입체규칙성은 문헌[참조: Integrated Infared Band Intensity Measurement of Stereoregularity in Polypropylene, J.L. Koenig 및 A. Van Roggen, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, pp. 359-367 (1965) 및 Chemical Microstructure of Polymer Chains, Jack L. Koenig, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 뉴욕, 키체스터, 브리스번, 토론토]에 기술된 방법에 따라 적외선 분광광도법으로 측정할 수 있다. 또한, 점착성도 데카하이드로나프탈렌(데칼린) 용해도 및 핵 자기 공명 분광광도법(NMR)에 의해 측정할 수 있다.

HCPP 성분은 8 중량% 이하, 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 수지 개질제와 혼합된다. 바람직한 수지 개질제는 수소첨가된 탄화수소 수지 및 지환족 포화 수지를 포함한다. 기타 적합한 수지 개질제의 예로는 석유 탄화수소, 아스팔트, 탄화수소 수지(예를 들어, 석유 및 석탄 수지, 로진, 로진 유도체 및 스티렌 수지)를 들 수 있다.

수지 개질제, 바람직하게는 저분자량 수지 개질제는 증기상 삼투측정법으로 측정된 바와 같은 수 평균 분자량을 보유하며, 일반적으로 5000 미만, 바람직하게는 2000 미만, 예를 들어 500 내지 1000 이다. 상기 수지 개질제는 천연물 또는 합성물일 수 있다.

상기 석유 수지는 단량체가 주로 모노- 및 디-올레핀인 석유의 심층 분해로 유도된 단량체 혼합물의 촉매 중합 또는 열 중합에 의해 수득할 수 있다. 이러한 혼합물의 촉매 중합은 일반적으로 프리델-크라프트 촉매를 이용하여 저온에서 수행한다. 상기 석유 수지는 그들의 불포화를 감소시키고, 그들의 색을 밝게하고, 그들의 특성을 개선시키기 위해 수소첨가할 수 있다.

본 발명에 유용한 탄화수소 수지의 한 형태는 폴리인덴 및 쿠마로네이덴 수지와 같은 불포화 석탄 타르 부산물의 중합체이다. 또한, 스티렌-디올레핀 공중합체로 공자된 탄화수소 수지도 유용하다.

보편적인 임의 타입의 로진도 본 발명에 따라 사용할 수 있는데, 그 예로는 목재 로진, 검 로진, 타르 오일 로진 및 개질된 로진, 예를 들어 부분적으로 또는 실질적으로 수소첨가된 로진, 수소첨가되지 않은 로진, 미분획 로진, 중합된 로진 뿐만 아니라 로진 알콜 및 열 처리된 로진을 들 수 있다.

또한, 적합한 로진은 로진의 다가 알콜 에스테르, 수소첨가된 로진, 중합된 로진, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 수소첨가된 로진의 펜타에리트리톨 에스테르를 포함한다.

후속적으로 수소첨가될 수 있는 특히 적합한 수지는 탄화수소 수지, 케톤 수지, 폴리아미드 수지, 콜로포늄, 쿠마론 수지, 테르펜 수지, 염소첨가된 지방족 또는 방향족 탄화수소 수지이다. 탄화수소 수지의 예로는 코크 오븐 가스의 중합체, 분해 나프타, 가스 오일 및 테르펜 오일을 들 수 있다.

바람직한 수소첨가된 수지는 수소첨가된 석유 수지이다. 이들은 보편적으로 열 중합된 증기 분해된 석유 종류 분획을 촉매 수소첨가하므로써 제조된다. 또한, 불포화 탄화수소의 촉매 중합에 의해 제조된 수지를 수소첨가하는 것도 가능하다.

본 발명에 사용되는 시판되는 수소첨가된 탄화수소 수지의 예로는 허큘리스 코오포레이션에서 상표명 레갈레즈(REGALREZ) 및 레갈라이트(REGALITE)로 시판되는 것을 들 수 있다.

본 발명에 사용된 바람직한 지환족 포화 수지는 방향족 탄화수소 수지의 수소첨가에 의해 수득된다. 방향족 수지 자체는 주 성분으로서 일반적으로 촉쇄 내에 반응성 이중 결합이 존재하는 방향족 탄화수소를 함유하는 반응성 불포화 탄화수소를 중합하므로써 수득된다. 상기 지환족 수지는 방향족 고리 내의 이중결합을 포함하여 모든 불포화 또는 거의 모든 불포화를 수소첨가하므로써 방향족 수지로부터 수득할 수 있다.

지환족 수지의 제조에 유용한 방향족 탄화수소가 주로 촉쇄 내에 반응성 이중 결합을 함유하는 화합물임에도 불구하고, 이들은 축합된 고리 시스템 내에 반응성 이중 결합을 보유하는 방향족 탄화수소를 포함한다. 이러한 유용한 방향족 탄화수소의 예로는 비닐톨루엔, 비닐크릴렌, 프로필렌벤젠, 스티렌, p 메틸스티렌, 인덴, 메틸인덴 및 에틸인덴을 들 수 있다. 이들 탄화수소의 몇몇 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 방향족 탄화수소의 매우 편리한 산업용 원료는 중 석유 분획의 열 분해 산물로부터 에틸렌과 프로필렌과 같은 유용한 올레핀을 종류 제거하여 수득한 잔기의 20 내지 300°C, 바람직하게는 140 내지 300°C 범위의 비등점을 갖는 분획이다. 반응성 탄화수소의 중합은 황산, 인산 또는 양성 금속 염소화물과 같은 중합 촉매의 존재하에서 수행할 수 있다.

수득한 방향족 탄화수소 수지는 방향족 고리 내의 이중 결합을 포함하는 불포화 결합이 실질적으로 완전히 포화될 때까지 수소첨가한다. 상기 수소첨가는 일반적으로 150 kg/cm^2 의 수소 압력 하의 고온에서, 다량의 라니 니켈 또는 팔라듐과 같은 매우 활성인 촉매의 존재 하에서 수행할 수 있다. 상기 방향족 이중결합의 수소첨가는 수소첨가 전후의 상기 수지의 적외선 또는 자외선 흡수 스펙트럼을 비교하므로써 확인할 수 있다. 상기 방향족 고리는 적외선 스펙트럼에서 700 cm^{-1} 및 750 cm^{-1} 에서 특징적인 피크를 나타내며, 자외선 스펙트럼에서는 $261.5 \text{ m}\mu$ 및 $274.5 \text{ m}\mu$ 에서 특징적인 피크를 나타내는데, 이는 방향족 고리가 지환족 고리로 수소화됨에 따라 감소하며, 모든 고리가 포화되는 경우, 사라진다. 이는 수소첨가는 특징적인 흡수의 사라짐으로 측정되는 바와 같이 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상 획득되는 것이 요망된다.

본 발명에 사용된 지환족 수지의 연화점은 볼 앤드 고리법으로 측정한 바와 같이 85 내지 140°C, 바람직하게는 100 내지 140°C이다. 본 발명에 사용하기 적합한 시판되는 지환족 수지의 예로는 일본의 아라카와 포리스트 케미칼 인더스트리즈, 인코오포레이티드에 의해 아르콘-피(ARKON-P)라는 상표명으로 시판되는 것을 들 수 있다.

본 발명의 필름은 상기 기재층의 하나 이상의 층면에 부착된 올레핀 중합체로 이루어진 하나 이상의 표피층을 포함한다. 상기 표피층은 상기 기재층과 동시압출되는 것이 바람직하다. 바람직한 구체예에서, 표피층은 동시에 상기 기재층의 양 층면 상에 동시 압출된다.

한 바람직한 구체예에서, 피막은 표피층(들)의 외표면에 도포된다. 개선된 인쇄가능성, 절삭성 및 향 차

단 특성을 제공하는 아크릴 피막은 표피층 중 하나에 도포할 수 있다. 에틸렌 메틸 아크릴레이트(EMA) 또는 에틸렌 아크릴산(EAA)과 같은 열 밀봉 피막은 기타 표피층에 도포할 수 있다. 기타 적합한 피막은 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 폴리비닐 알콜(PVOH) 및 예를 들어, 공유 미국 특허 5,419,960에 기술된 바와 같은 저온 열 밀봉 피막을 포함한다.

표피층(들)으로 이용되는 적합한 올레핀 중합체는 (i) 에틸렌 단독중합체, (ii) 에틸렌과 프로필렌의 공중합체 (iii) 에틸렌 또는 프로필렌의 공중합체 및 부틸렌 또는 기타 탄소 원자수가 5 내지 10개인 다른 알파-올레핀의 공중합체, (iv) 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌의 삼중합체 또는 탄소원자수가 5 내지 10개인 다른 알파-올레핀의 삼중합체 및 (v) 이의 혼합물을 포함한다.

표피층(들)으로 특히 적합한 올레핀계 중합체는 주 성분으로 프로필렌인 에틸렌-프로필렌 공중합체(에틸렌 함량은 공중합체의 중량을 기준하여 2 내지 10 중량%), 주 성분이 프로필렌인 프로필렌-부틸렌 공중합체(부틸렌 함량은 공중합체의 중량을 기준하여 0.5 내지 25 중량%) 및 주 성분이 프로필렌인 에틸렌-프로필렌-부틸렌 삼중합체(삼중합체의 중량을 기준하여 에틸렌 함량은 0.5 내지 7 중량% 및 부틸렌 함량은 5 내지 30 중량%) 및 이들 중합체의 혼합물을 포함한다. 공중합체 및 삼중합체는 랜덤 중합체가 바람직하다.

생성되는 필름의 임의 특성을 추가로 개선하기 위해, 점착 방지제, 대전 방지제 및/또는 윤활제와 같은 유효량의 첨가제를 상기 기재층 및/또는 상기 표피층(들) 내에 함유할 수 있다.

바람직한 점착 방지제의 예로는 실리카, 탈크, 점토, 규산 나트륨 알루미늄 및 통상적인 무기 점착 방지제를 들 수 있다. 기타 바람직한 점착 방지제의 예로는 이산화 실리콘, 탄산 칼슘, 규산 마그네슘, 규산 알루미늄, 인산 칼슘 등 및/또는 비상용성 유기 중합체, 예를 들어 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등을 들 수 있다.

바람직한 대전 방지제의 예로는 알칼리 알칸 설포네이트 및 본질적으로 직쇄상의 10 내지 20개의 탄소원자를 보유하는 지방족 라디칼을 보유하는 포화 지방족 3차 아민을 들 수 있으며, 2-히드록시알킬-(C₁ 내지 C₄) 기로 치환된다. 바람직한 아민은 10 내지 20, 바람직하게는 12 내지 18개의 탄소원자를 그들의 알킬기 내에 보유하는 N,N-비스-(2-히드록시에틸)-알킬아민이다. 대전 방지제의 유효량은 상기 층의 중량을 기준하여 0.05 내지 3 중량% 범위에서 가변적이다.

바람직한 윤활제의 예로는 고급 지방족산 아미드, 고급 지방족 산 에스테르, 왁스, 금속 비누 및 실리콘 오일, 예를 들어 폴리디메틸실록산을 들 수 있다. 첨가된 윤활제의 유효량은 0.1 내지 2 중량%이다.

본 발명의 한 구체예에서, 상기 필름은 상기 코어층의 대향 측면에 부착된 표피층을 포함한다. 각각의 표피층은 손상된 필름의 점착을 감소시키는데 효과적인 양의 점착 방지제(예를 들어, 실리카) 및 상기 표피층(들) 내의 노출된 표면(들) 상에서 낮은 마찰 계수를 유지하는데 효과적인 양의 하나 이상의 실리콘 오일(예를 들어, 폴리디메틸실록산)을 포함한다. 상기 점착 방지제는 0.1 내지 0.3 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 실리콘 오일은 0.5 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하며, 정도는 350 내지 600,000 센티스트로크, 바람직하게는 10,000 내지 30,000 센티스트로크이다. 상기 실리콘 오일이 양 표피층에 첨가되는 경우, ABA 구조물의 생성된다. 이를 구체예에서, 실리콘 오일이 상기 표피층들 중 하나의 표피층에만 첨가되는 경우(ABC 구조물이 생성되는 경우), 필름 권취시 일정량의 오일이 대향 표피층으로 이전될 수 있다. 이러한 특정 ABC 구조물에서, 오일을 함유하지 않은 측면은 권취하기 전에 불꽃 또는 코로나 처리한다.

본 발명의 다층 필름은 수지의 동시압출용으로 시판되는 시스템을 이용하여 제조할 수 있다. 이미 기술한 바와 같이, 혼합된 HCPP 및 수지 개질제는 표피층을 형성하는 하나 이상의 제 2 중합체와 함께 동시압출하는 것이 바람직하다. 상기 중합체는 용융 상태로 도입될 수 있으며, 평평한 사이트 다이를 통해 통상적인 압출기를 통해 동시압출되며, 상기 용융 스트림은 다이로부터 압출되기 전에 어댑터 내에서 합류된다. 다이 오리피스를 빠져나간 후, 다층 필름 구조물은 급랭시킨다.

본 발명의 필름은 이축 배향되는 것이 바람직하다. 한 바람직한 구체예에서, 상기 필름은 기계방향으로 4.5 내지 6배 연신되며, 횡방향으로 6 내지 13배 연신된다. 총 배향(MD X TD)은 25 내지 800이 바람직하다. 배향후, 상기 필름의 가장자리는 마무리 처리할 수 있고, 필름은 코어 상에 권취할 수 있다.

본 발명의 필름 구조물은 10 μ 내지 60 μ, 바람직하게는 15 μ 내지 50 μ의 두께 범위로 형성된다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 예시한다. 실시예 1 내지 4는 종래 기술에 의해 형성된 필름의 수분 특성을 예시하기 위한 비교예이다. 실시예 5 내지 13은 본 발명의 필름이 나타내는 개선되고, 예측하지 못한 특성을 예시한다. 하기 각 실시예에서 수분 차단성은 37.8°C(100°F) 및 90%의 상대습도에서 측정하였으며 (ASTM F 372), 환산 인자 6.4516 cm²/in²를 이용하여 g/100cm²/일/밀(g/100 in²/일/밀)로 나타났으며, 사사오입하여 소수점 이하 3째 자리까지 나타냈다. 실시예 14는 본 발명의 필름이 나타내는 증강된 기계적 특성을 예시한다.

실시예 1

샘플 1은 종래의 폴리프로필렌계 필름의 수분 차단성을 입증하기 위해 제조하였다. 두께가 23.75 미크론인 이소택틱 폴리프로필렌 단독중합체(피나(Fina) 3371)로 이루어진 코어층을 용융시키고, 이어서 두께가 각각 0.6 미크론인 에틸렌-프로필렌 공중합체(피나 8573HB)로 이루어진 표피층과 함께 동시압출하였다. 상기 표피층은 실리카를 포함하는 실로블록(Sylobloc) 48 점착 방지제(그레이스 디비전 컴퍼니의 제품) 1000 ppm을 함유하였다.

ABA 압출물은 급랭하고, 재가열하고, 104°C(220°F) 내지 143°C(290°F)의 온도에서 기계 방향으로 4 내지 6배 연신시켰다. 이어서, 기계 방향으로 배향된 기재 사이트는 약 157°C(315°F) 내지 193°C(380°F)의 온

도에서 흥 방향으로 약 8 내지 12배 연신시켰다.

[표 1]

샘플	코어 총	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
1	피나 3371	0	0.048 (0.311)	0.048 (0.311)

실시예 2

샘플 2a, 2b 및 2c는 가변적인 양의 수지 개질제를 함유하는 종래의 폴리프로필렌계 필름의 수분 차단 특성을 입증하기 위해 제조하였다. 종래의 폴리프로필렌인 미국, 텍사스, 휴스톤에 소재하는 엑손 케미칼 컴퍼니에서 시판되는 엑손 4612 및 10 중량% 및 20 중량% 테르펜 중합체를 함유하는 이의 혼합물을 제조하였다. 상기 테르펜 중합체는 d-리모넨을 함유하였으며, 허큘레스 코오포레이이션에서 시판되는 피콜라이트(Piccolyte) C-115을 사용하였다. 상기 수지는 용융 혼합에 의해 첨가하였다.

[표 2]

샘플	코어 총	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
2a	엑손 4612	0	---	0.045(0.29)
2b	엑손 4612	10	---	0.039(0.25)
2c	엑손 4612	20	---	0.037(0.24)

실시예 3

샘플 3a, 3b 및 3c는 가변적인 양의 수지 개질제를 함유하는 종래의 폴리프로필렌계 필름의 수분 차단 특성을 입증하기 위해 제조하였다. 종래의 폴리프로필렌인 미국, 텍사스, 달라스에 소재하는 피나 오일 앤드 케미칼 컴퍼니에서 시판되는 피나 3371 및 10 중량% 및 20 중량% 테르펜 중합체를 함유하는 이의 혼합물을 제조하였다. 상기 테르펜 중합체는 d-리모넨을 함유하였으며, 허큘레스 코오포레이이션에서 시판되는 피콜라이트(Piccolyte) C-115을 사용하였다. 상기 수지는 용융 혼합에 의해 첨가하고, 3.5 중량% 에틸렌을 함유하는 에틸렌-프로필렌 랜덤 중합체인 피나 8537과 동시에 압출하였다. 상기 배합물은 동시에 압출하였으며, 배향하여 외 표면 총 치수를 0.6 미크론으로 하였으며, 코어총 치수는 20 미크론으로 하였다.

[표 3]

샘플	코어 총	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
3a	피나 3371	0	----	0.050(0.325)
3b	피나 3371	10	----	0.042(0.27)
3c	피나 3371	20	----	0.039(0.25)

실시예 4

샘플 4는 HCOPP 필름의 수분 차단성을 입증하기 위해 제조하였다. 고 결정성 단독중합체 폴리프로필렌(아모코 9117)의 코어총을 이용하고, 실시예 1의 과정을 반복하였다.

[표 4]

샘플	코어 총	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
4	아모코 9117	0	0.038 (0.246)	0.034 (0.218)

실시예 5

샘플 5a, 5b 및 5c를 제조하였다. 연화점이 115°C인 자황족 수지인 아르콘(ARKON) P-115는 매스터배치법으로 첨가하였다. 상기 코어총의 최종 농도는 각각 샘플 5a, 5b 및 5c 내에서 3%, 6% 및 10% 아르콘 P-115 였다. 상기 필름은 하기와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 5]

샘플	코어 총	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
5a	아모코 9117	3	0.035 (0.227)	0.030 (0.194)
5b	아모코 9117	6	0.032 (0.206)	0.027 (0.176)

5c	아모코 9117	10	0.032 (0.205)	0.027 (0.173)
----	----------	----	------------------	------------------

실시예 6

샘플 6a 및 6b를 제조하였다. 연화점이 125°C인 지환족 수지인 아르콘 P-125를 실시예 4에서 제조한 필름에 매스터배치법으로 첨가하였다. 상기 코어층 내의 최종 농도는 각각 샘플 6a 및 6b 내에서 3% 및 6% 아르콘 P-125였다. 상기 필름은 하기와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 6]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
6a	아모코 9117	3	0.036 (0.230)	0.032 (0.207)
6b	아모코 9117	6	0.033 (0.214)	0.033 (0.210)

실시예 7

샘플 7a 및 7b를 제조하였다. 연화점이 140°C인 지환족 수지인 아르콘 P-140을 실시예 4에서 제조한 필름에 매스터배치법으로 첨가하였다. 상기 코어층 내의 최종 농도는 각각 샘플 7a 및 7b 내에서 3% 및 6% 아르콘 P-140이었다. 상기 필름은 하기와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 7]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
7a	아모코 9117	3	0.035 (0.223)	0.033 (0.210)
7b	아모코 9117	6	0.033 (0.214)	0.033 (0.196)

실시예 8

실시예 8a, 8b 및 8c를 제조하였다. 수소첨가된 탄화수소 수지인 레갈라이트 101은 매스터배치법으로 실시예 4의 필름에 첨가하였다. 상기 코어층의 최종 농도는 각각 샘플 8a, 8b 및 8c 내에서 1.5%, 3% 및 6% 레갈라이트였다. 상기 필름은 하기와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 8]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
8a	아모코 9117	1.5	0.036 (0.232)	0.034 (0.217)
8b	아모코 9117	3	0.034 (0.219)	0.031 (0.200)
8c	아모코 9117	6	0.032 (0.208)	0.030 (0.193)

실시예 9

실시예 9a 및 9b를 제조하였다. 수소첨가된 탄화수소 수지인 레갈라이트 1094는 매스터배치법으로 실시예 4의 필름에 첨가하였다. 상기 코어층의 최종 농도는 각각 샘플 9a 및 9b 내에서 3% 및 6% 레갈라이트였다. 상기 필름은 하기와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 9]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
9a	아모코 9117	3	0.036 (0.234)	0.032 (0.209)
9b	아모코 9117	6	0.034 (0.218)	0.030 (0.193)

실시예 10

샘플 10a 및 10b를 제조하였다. 다른 수소첨가된 탄화수소 수지인 레갈라이트 1128은 매스터배치법으로 실시예 4의 필름에 첨가하였다. 10a 내에서 상기 코어층의 최종 농도는 3% 였고, 샘플 10a 및 10b 내에서는 각각 3% 레갈라이트 1128 및 6% 레갈라이트 1128이었다. 상기 필름은 하기하는 바와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 10]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
10a	아모코 9117	3	0.035 (0.227)	0.034 (0.217)
10b	아모코 9117	6	0.035 (0.228)	0.031 (0.202)

실시예 11

샘플 11a 및 11b를 제조하였다. 다른 수소첨가된 탄화수소 수지인 레갈라이트 1139는 매스터배치법으로 실시예 4의 필름에 첨가하였다. 상기 코어층의 최종 농도는 샘플 11a 및 11b에서 각각 3% 레갈라이트 1139 및 6% 레갈라이트 1139 였다. 상기 필름은 하기하는 바와 같이 배향하였다: MDX=5.0, TDX=9.0.

[표 11]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
11a	아모코 9117	3	0.037 (0.240)	0.034 (0.217)
11b	아모코 9117	6	0.037 (0.237)	0.033 (0.210)

실시예 12

샘플 12a, 12b, 12c 및 12d를 제조하였다. 용융 혼합에 의해 첨가된 고결정성 폴리프로필렌인 아모코 9117(미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 아모코 케미칼 컴퍼니로부터 시판됨) 및 5 중량%, 10 중량% 및 20 중량%의 d-리모넨을 포함하는 테르펜 중합체(허큘레스 코오포레이숀에서 시판되는 피코라이트 C-115)를 함유하는 이의 혼합물은 피나 8573과 함께 동시압출하였다. 이 배합물은 동시압출하고, 배향하여 0.6 미크론의 외 표피층 치수 및 20 미크론의 코어층 치수를 갖도록하였다.

[표 12]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
12a	아모코 9117	0	---	0.039 (0.25)
12b	아모코 9117	5	---	0.031 (0.20)
12c	아모코 9117	10	---	0.031 (0.20)
12d	아모코 9117	20	---	0.031 (0.20)

실시예 13

샘플 13a, 13b 및 13c를 제조하였다. 용융 혼합에 의해 첨가된 고결정성 폴리프로필렌인 아모코 9117(미국, 일리노이, 시카고에 소재하는 아모코 케미칼 컴퍼니로부터 시판됨) 및 3 중량% 및 6 중량%의 d-리모넨을 포함하는 테르펜 중합체(허큘레스 코오포레이숀에서 시판되는 피코라이트 C-115)를 함유하는 이의 혼합물은 압출하고, 배향하여 20 미크론의 코어층 치수를 갖도록하였다.

[표 13]

샘플	코어 층	수지 개질제(%)	주위 WVTR	노화된 WVTR
13a	아모코 9117	0	---	0.034(0.22)
13b	아모코 9117	3	---	0.026(0.17)
13c	아모코 9117	6	---	0.026(0.17)

실시예 14

샘플 14a, 14b, 14c 및 14d를 제조하고, 이러한 필름의 기계 방향(MD) 모듈러스를 측정하였다. 각 필름은 두께가 21 미크론인 동시압출된 ABA 구조물, 두께가 19.5 미크론인 코어층을 포함하였으며, HCPP(아모코 9218)로 형성하였으며, 아르콘 P-115 수지 개질제를 함유하였다. 상기 구조물은 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체로 형성된 한 쌍의 열 밀봉 가능한 표피층(키소 7504)을 추가로 포함하였다. 상기 표피층은 2300 ppm의 실로블록 44, 실리카를 포함하는 점착 방지제 및 다우 코닝 200, 즉 폴리디메틸실록산 800 ppm을 포함하였다. 각 필름 구조물은 하기 하는 바와 같이 배향하였다: MDX=하기 표 14 참조, TDX=9.0. 샘플 14a 내지 14d의 MD 및 TD 모듈러스는 비교 가능한 ABA 필름 구조물(즉, 수지 개질제를 함유하지 않는 배향된 종래의 폴리프로필렌으로 이루어진 코어층을 보유하는 샘플 14e)의 MD 및 TD 모듈러스를 비교하였다.

[표 14]

샘플	코어층	수지 개질제(%)	MDX	MD 모듈러스 (1000 kPa)	TD 모듈러스 (1000 psi)
14a	아모코 9218	6	4.3	2999(435)	5792(840)
14b	아모코 9218	6	5	3089(448)	5599(812)
14c	아모코 9218	3	5	2937(426)	5419(786)
14d	아모코 9218	3	4.3	2779(403)	5550(805)
14e	피나 3371	0	4.3	2544(369)	4847(703)

실시예 1 내지 13의 결과는 하기 표 15에 요약 정리하였다.

[표 15]

샘플	코어 층	수지 개질제	주위 WVTR	노화된 WVTR
1	피나 3371	0%	0.048	0.048
2a	엑손 4612	0%	---	0.045
2b	엑손 4612	10% C-115	---	0.039
2c	엑손 4612	20% C-115	---	0.037
3a	피나 3371	0	---	0.050
3b	피나 3371	10% C-115	---	0.042
3c	피나 3371	20% C-115	---	0.039
4	아모코 9117	0%	0.038	0.034
5a	아모코 9117	3% P-115	0.035	0.030
5b	아모코 9117	6% P-115	0.032	0.027
5c	아모코 9117	10% P-115	0.032	0.027
6a	아모코 9117	3% P-125	0.036	0.032
6b	아모코 9117	6% P-125	0.033	0.033
7a	아모코 9117	3% P-140	0.035	0.033
7b	아모코 9117	6% P-140	0.033	0.030
8a	아모코 9117	1.5% R-101	0.036	0.034
8b	아모코 9117	3% R-101	0.034	0.031
8c	아모코 9117	6% R-101	0.032	0.030
9a	아모코 9117	3% R-1094	0.036	0.032
9b	아모코 9117	6% R-1094	0.034	0.030
10a	아모코 9117	3% R-1128	0.035	0.034
10b	아모코 9117	6% R-1128	0.035	0.031
11a	아모코 9117	3% R-1139	0.037	0.034
11b	아모코 9117	6% R-1139	0.037	0.033
12a	아모코 9117	0%	---	0.039
12b	아모코 9117	5% C-115	---	0.031
12c	아모코 9117	10% C-115	---	0.031
12d	아모코 9117	20% C-115	---	0.031
13a	아모코 9117	0%	---	0.034
13b	아모코 9117	3% C-115	---	0.026
13c	아모코 9117	6% C-115	---	0.026

예시를 목적으로, 실시예 2, 3, 5, 8 및 12에 대한 WVTR 대 수지 개질제(%) 플롯을 그래프로 도 1에 나타

냈다.

상기 도면에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 2 및 3(둘 다 종래 기술을 나타냄)에 대한 플롯은 개질제의 분율이 0%에서 20%로 증가함에 따라 실질적으로 선형이었다. 상기 플롯은 일반적으로 음의 기울기를 나타냈으며, 이는 개질제가 수지에 첨가되는 경우 발생하는 수증기 투과의 감소를 도식적으로 나타내는 것이다. 최대 WVTR를 획득하기 위해서는 20% 이상의 개질제를 상기 수지에 첨가하여야만 한다. 그러나, 이미 기술한 바와 같이, 다량의 개질제를 함유하는 수지는 종종 치수 안정성, 절삭성 및 가공 특성이 저하된다.

실시예 5, 8 및 12에 대한 플롯은 본 발명의 HCPP 수지/개질제 혼합물을 나타내는 예상치 못한 특성을 도식적으로 나타낸다. 구체적으로, 상기 플롯은 HCPP 수지에 대해 소량의 개질제가 첨가되는 경우 수증기 투과의 예상치 못한 대폭 감소를 나타낸다. HCPP 수지에 첨가되는 개질제의 양이 많아질수록, 예를 들어 8%에 접근할수록, 상기 플롯의 기울기는 거의 0으로 떨어지는데, 이는 WVTR의 추가 감소가 발생하지 않음을 의미한다.

대조적으로, 본 발명의 혼합물은 상대적으로 낮은 수준의 개질제, 즉 8 중량% 이하, 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 개질제를 이용하여 최소 WVTR에 이른다. 결과적으로, 실질적으로 최대 WVTR를 나타내는 폴리프로필렌계 필름은 치수 안정성, 절삭성 및 가공 특성의 상실 없이 형성할 수 있다.

실시예 14에서 입증되는 바와 같이, 본 발명의 필름 구조물은 종래의 OPP계 코어층을 보유하는 필름 구조물에 비해 예상치 못한 증가된 MD 및 TD 모듈러스를 나타낸다. 이들 MD 및 TD 모듈러스의 증가는 실시예 5에서 입증된 개선된 수분 차단 특성을 유지하고, 투명성과 같은 기타 필름 특성에 유해 영향을 미치지 않으면서 상대적으로 낮은 배향에서 수행된다. 결과적으로, 제조 효율은 증가된 제조 시간을 통해 증가되며(증강된 기계적 특성은 상대적으로 낮은 MD에서 제조할 수 있다), 제조 비용이 절감되며, 균열과 같은 문제점도 감소한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) 이소택틱 입체규칙성이 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌; 및 (2) 하기 기재층을 기준하여 8 중량% 이하의 수지 개질제로 이루어진 기재층을 포함하는 개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 특성을 보유하는 중합체 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 기재층의 하나 이상의 측면에 부착된 하나 이상의 표피층을 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 표피층의 외 표면 상에 피복층을 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서, (a) (1) 이소택틱 입체규칙성이 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌; 및 (2) 8 중량% 이하의 수지 개질제를 혼합하여 기재층 전구 물질을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 기재층 전구 물질을 필름으로 성형하는 단계로 제조되는 중합체 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 성형 단계가 (a) 상기 기재층 전구물질을 압출하여 기재층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 기재층을 세로로 배향하고, 횡으로 배향하여 이축 배향된 필름을 수득하는 단계를 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 6

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 고 결정성 폴리프로필렌의 이소택틱 입체규칙성이 94% 내지 98%인 중합체 필름.

청구항 7

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 기재층이 상기 수지 개질제 3 내지 6 중량%를 포함하는 중합체 필름.

청구항 8

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 기재층이 점착 방지제, 대전 방지제 및 윤활제로 구성되는 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 상기 기재층 전구 물질이 기재층 전구 물질에 부착된 하나 이상의 표피층과 함께 동시 압출되는 중합체 필름.

청구항 10

제 2 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 표피층이 점착 방지제, 대전 방지제, 윤활제 및 실리콘 오일로 구성되는 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 표피층의 외 표면에 피막을 도포하는 단계를 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 12

제 3 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 피막이 아크릴, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 폴리비닐리덴 클로라이드 및 폴리비닐 일콜로 구성되는 군으로부터 선택되는 중합체 필름.

청구항 13

개선된 수분 차단 특성 및 증강된 기계적 특성을 보유하는 중합체 필름으로서, (1) 이소택틱 입체규칙성이 93% 이상인 고 결정성 폴리프로필렌; 및 (2) 하기 기재층을 기준하여 8 중량% 이하의 수지 개질제로 이루어진 기재층을 포함하고, 하나 이상의 표피층이 상기 기재층에 부착되고, 상기 표피층은 상기 필름의 권취중 상기 필름의 점착을 감소시키기에 유효한 양의 점착 방지제와 상기 필름의 노출된 표면 상에서 낮은 마찰 계수를 유지하기에 유효한 양의 실리콘 오일을 포함하는 중합체 필름.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 고 결정성 폴리프로필렌의 이소택틱 입체규칙성이 94% 내지 98%이고, 상기 기재층이 상기 수지 개질제 3 내지 6 중량%를 포함하는 중합체 필름.

청구항 15

제 1 항, 제 4 항 또는 제 13 항중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 개질제가 수소첨가된 탄화수소 수지 또는 지환족 포화 탄화수소 수지인 중합체 필름.

청구항 16

제 2 항에 있어서, 상기 표피층이 (i) 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체 및 (ii) 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 중합체 필름.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 상기 실리콘 오일은 폴리디메틸실록산을 포함하고, 상기 표피층 내에 0.5 내지 2.0 중량%의 양으로 존재하고, 상기 실리콘 오일의 정도가 10,000 내지 30,000 센티스트로크인 중합체 필름.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 상기 기재층의 대향 측면에 부착된 제 2 표피층을 추가로 포함하는 중합체 필름.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 표피층이 상기 필름의 권취중 상기 필름의 점착을 감소시키기에 유효한 양의 점착 방지제 및 상기 필름의 노출된 표면 상에서 낮은 마찰 계수를 유지하기에 유효한 양의 실리콘 오일을 포함하는 중합체 필름.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 표피층이 상기 점착 방지제 1000 내지 3000 ppm 및 상기 실리콘 오일 0.5 내지 2.0 중량%를 포함하는 중합체 필름.

청구항 21

제 15 항에 있어서, 상기 수지 개질제가 폴리테르펜 수지, 스티렌계 수지, 로진 유도체, 석유 유도된 수지 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 중합체 필름.

청구항 22

제 9 항에 있어서, 상기 표피층이 (i) 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체, (ii) 에틸렌 프로필렌 랜덤 공중합체, (iii) 프로필렌 단독중합체 및 (iv) 고 결정성 폴리프로필렌 단독중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 중합체 필름.

청구항 23

제 13 항에 있어서, 상기 표피층이 에틸렌-프로필렌-부텐-1 삼중합체를 포함하는 중합체 필름.

도면

도면1

