

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년09월29일
 (11) 등록번호 10-0629668
 (24) 등록일자 2006년09월22일

(21) 출원번호

10-2004-0008168

(65) 공개번호

10-2004-0072470

(22) 출원일자

2004년02월07일

(43) 공개일자

2004년08월18일

(30) 우선권주장

0301458

2003년02월07일

프랑스(FR)

(73) 특허권자

아르呱마 프랑스
 프랑스 92800 뿐또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자

텍상시와
 말레이지아75350멜라카타만멜라카바루자란메르파티사투274
 르뒤이브
 프랑스27300발래이뤼르몽때귀

로베르빠뜨리스
 프랑스27470세르꾸니뤼빠끄모뷔송7

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사관 : 이근희**(54) 금속화된 다중층 필름****요약**

본 발명의 주제는 하기를 함유하는 연결체 (tie) 층을 포함하는 다중층 구조물을 사용하여 제조한 금속화된 필름이다:

- 하기를 함유하는 배합물 (A) 5 내지 50 중량%:

- 밀도 0.865 내지 0.915 의 메탈로센 폴리에틸렌 (C1) 90 내지 20 중량%, 및 비-메탈로센 LLDPE 또는 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체인 중합체 (C2) 10 내지 80 중량%로 이루어진, 중합체 (C1) 및 (C2)의 콩그라프트 (cograft) 된 배합물 5 내지 100 중량%,

- 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체 및 엘라스토머에서 선택된 폴리에틸렌 (D) 95 내지 0 중량%;

(상기 배합물 (A)는 하기와 같은 것임:

- 그라프트된 그라프팅 (grafting) 단량체의 함량이 $30 \text{ 내지 } 10^5 \text{ ppm}$ 이고;

- MFI 즉 용융흐름지수 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 kg 하) 가 0.1 내지 30 g/10 분임);
 - 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 (B) 50 내지 95 중량%.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 따른 필름의 하나의 구현예를 나타내며, 상기의 금속화된 캐스트 (cast) 폴리프로필렌 (MCPP) 필름은 하기의 순서로 차례로 배열된 층 (1) 내지 (4) 를 가진 구조를 갖는다: 금속의 층 (1), 공그라프트 (cograft) 된 PE 및 LLDPE 의 배합물, LLDPE 의 배합물 및 PP 단일중합체 또는 공중합체의 배합물의 층 (2), PP 단일중합체 또는 공중합체의 층 (3) 및 열-밀봉에 적합한 중합체의 층 (4).

도 2 는 상기 언급한 종래 기술에 따라, 개방의 시도 실패후, 용접 밴드 (5a) 에 의해 폐쇄된 백 (bag) (6) 의 종단면을 보여주며, 상기 백은 하기의 구조를 갖는 필름을 이용하여 제조한다 : 금속의 층 (11), 신디오타틱 PP 및 부틸렌/프로필렌 공중합체의 배합물 또는 신디오타틱 PP 및 그라프트화 PP 단일중합체 또는 공중합체의 배합물의 층 (12), PP 단일중합체 또는 공중합체의 층 (13), 및 에틸렌/프로필렌/부틸렌 삼원공중합체 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체 또는 메탈로센 PE 의 층 (14).

도 3 은 용접밴드내에서 개봉된 후의 본 발명에 따른 백의 종단면을 보여주며, 개방은 가장자리 (5b) 에 의해 정의되며, 백은 도 1 에 나타낸 다중층 구조(층 1-4) 를 가진 필름을 이용하여 제조한다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 특히 이축 배향 또는 무배향 다중층 필름으로서, 금속화되고, 이축 배향 폴리프로필렌 (BOPP) 필름 또는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (BOPET) 필름으로 적층된 것으로서, 인쇄 또는 비(非)인쇄된 경우 모두에 있어서, 용접에 의해 필름이 약해지는 경우에도 충간 양호한 접착성을 가지는 다중층 필름을 사용한 포장 분야에 관련된다. 본 발명은, 이들 용접된 필름에서 제조된 작은 봉지 (sachet), 백, 파우치 또는 패킷 타입의 포장들에 특히 적용되며, 이의 조성물은 포장이 손에 의해 쉽게 열리도록 한다. 일례로, 크리스프, 비스킷, 단 것 또는 고기의 포장을 비제한적 예로 들 수 있다.

WO 01/34389 문헌은, 산소 및 수증기 장벽 특성을 가지는 다중층 필름을 사용한 포장을 개시하는데, 이 포장은 열고자 할 때 잘 안 열리는 문제를 가진다. 이는, 금속층이 가해진 폴리프로필렌층 및 금속층 사이의 충간박리 때문이다.

포장 분야에서, 적당한 힘을 가할 때 포장이 깨끗이 열리는 성질이 중요한데, 이로써 어른 및 아이 모두에 의해 개봉 가능하게 된다. 또한, 포장을 구성하는 필름이 산소 및 수증기 장벽 특성을 가지는 것이 중요한데, 포장 내에 담긴 액체 또는 고체, 먹을 수 있는 것 또는 기타 등을 보존한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원인은, (i) 대부분 폴리프로필렌 및 (ii) 소량의 공그라프트 폴리에틸렌 (g-PE로 약칭) 또는 공그라프트 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 배합물 및 (iii) 임의로 비그라프트된 폴리에틸렌 또는 엘라스토머 기재의 조성물을 함유한 층 및 금속층 사이에 강한 접착을 가지는 필름을 발견하였다. 상기 필름은 특히 상기 필름의 용접 밴드에 의해 밀봉되며, 상기 밴드

내에서 열림이 발생하는 포장 제조를 가능하게 만든다. 선행 기술과 달리, 용접 밴드 내에서 포장의 열림 문제에 대한 선택적인 탈적층화 또는 금속 및 PP층 사이의 박리가 없다. 이는, 본 발명에 따른 포장이, 다른 곳의 다중층 구조에 손상을 끼치지 않고도 용접 밴드 내에서 깨끗이 열리기 때문이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 주제는 하기를 함유하는 연결체층에 관한 것이다;

- 하기를 함유하는 배합물 (A) 5 내지 50 중량%;

- 밀도 0.865 내지 0.915의 메탈로센 폴리에틸렌 (C1) 90 내지 20 중량%, 및 비-메탈로센 LLDPE 또는 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체인 중합체 (C2) 10 내지 80 중량%로 이루어진, 중합체 (C1) 및 (C2)의 배합물로서, 그라프팅 단량체인 불포화 카르복실산 또는 상기 산의 작용기성 유도체에 의해 공그라프트된 중합체 (C1) 및 (C2)의 배합물 5 내지 100 중량%,

- 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체 및 엘라스토머에서 선택된 폴리에틸렌 (D) 95 내지 0 중량%;

(상기 배합물 (A)는 하기와 같은 것임:

- 그라프트된 그라프팅 단량체의 함량이 $30 \text{ 내지 } 10^5 \text{ ppm}$ 이고;
- MFI 즉 용융흐름지수 (ASTM D 1238, $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ 하) 가 0.1 내지 $30 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 임);
- 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 (B) 50 내지 95 중량%.

본 발명은, 또한, 상기한 연결체 층을 함유한 다중층 구조와 관련된다.

한 구현에서, 다중층 구조는 연결체 층에 결합된 금속층을 가진다.

한 구현에서, 구조는, 금속층이 Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr, 또는 Au 또는, 이들 금속 중 하나 이상을 과량으로 함유하는 합금의 층임을 그 선특징으로 한다.

한 구현에서 다중층 구조는, 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 (3)를 포함하여, 연결체 층 (2)은 금속층 (1) 및 상기 폴리프로필렌층 (3) 사이에 삽입 (sandwich) 된 것임을 특징으로 한다.

한 구현에서, 다중층은, 열-밀봉에 적합하고, 에틸렌/프로필렌/부틸렌 테르폴리머 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체. 또는 메탈로센 PE 또는 이들의 배합물을 함유하는 층을 포함하고, 이 경우, 상기 배합물은 상기 화합물들 중 하나 이상을 함유하며, 프로필렌층은 연결체 층 및 상기 열밀봉에 적합한 층 사이에 삽입된 것임을 특징으로 한다.

본 발명은 또한 상기 언급한 바와 같은 다중층 구조를 포함하는 필름에 관한 것이다.

하나의 구현예에 따라, 상기 필름은 상기 언급한 바와 같은 구조를 가진 금속화 다중층 필름이 접착제에 의해서 적용된 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트(BOPET) 또는 인쇄된 이축 배향 폴리프로필렌 (BOPP)를 포함하는 것을 특징으로 하며, 필름은 이축으로 배향되거나 되지 않으며, 상기 금속화 다중층 필름의 금속층은 접착제에 의해서 인쇄된 BOPP 또는 BOPET 층에 직접적으로 결합된다.

본 발명은 또한 상기 언급한 바와 같은 다중층 구조를 제조하기 위한 연결체의 사용방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 언급한 바와 같은 다중층 구조를 가진 제품에 관한 것이다.

하나의 구현예에 따라, 제품은 상기 언급한 바와 같은 필름으로 제조된다.

하나의 구현예에 따라, 제품은 포장재이다.

이하 본 발명을 추가로 상술한다. 본 발명의 제품인 포장재는 금속화 캐스트 PP (간략하게는 MCPP)로 제조된 필름을 포함한다. 상기 필름은 하기의 형태의 구조의 일부를 형성할 수 있다 : BOPP 또는 BOPEL 층/잉크 층/접착제 층/MCPP 필름.

MCPP 필름은 하기의 형태를 갖는, 도 1에 나타낸 다중층 구조를 갖는다 : 층 (1)/층 (2)/층 (3)/층 (4), 이의 조성은 하기 예 주어질 것이다.

따라서, MCPP 필름내에는, 하기 순서로 차례로 배열된 하기의 층들이 존재한다 : BOPP 또는 BOPEL 층/잉크 층/접착제 층/층 (1)/층 (2)/층 (3)/층 (4).

층 (1)은 층 (2)에 적용되는 금속층이다. 예컨대, 이는 Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr, Au 또는 상기 금속중 하나 이상을 주로 포함하는 합금과 같은 금속의 호일 또는 필름일 수 있다.

층 (3)은 PP 층이다. 층 (3)의 폴리프로필렌은 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다.

공단량체로는 하기를 언급할 수 있다 :

- α -올레핀, 유리하게는 탄소수 2 내지 30의 α -올레핀, 예컨대, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센, 1-헥사코센, 1-옥타코센 및 1-트리아콘텐. 상기 α -올레핀은 그자체로 또는 이의 둘 이상의 배합물로 사용할 수 있다.

- 디엔.

폴리프로필렌은 또한 폴리프로필렌 블록 공중합체일 수 있다.

유리하게는, 층 (3)은 몇 가지 중합체의 배합물을 함유하며, 여기에서 50 몰% 이상, 및 바람직하게는 약 75 몰% 이상의 프로필렌을 함유하는 하나 이상의 폴리프로필렌이 존재한다. 예로서, 층 (3)의 폴리프로필렌은 폴리프로필렌/EPDM 또는 폴리프로필렌/EPR 배합물일 수 있다.

PP 단독중합체로서, 80 내지 100%, 바람직하게는 95%의 아이소택틱 PP를 언급할 수 있다. 폴리프로필렌 단독중합체는, ASTM D1238에 따라 측정하여 바람직하게는 1.2 내지 30 g/10분, 바람직하게는 3 내지 8 g/10분의 MFI(용융흐름지수)를 갖는다.

층 (4)는 열-밀봉에 적합한 층이다. 이는 예로서, 에틸렌/프로필렌/부틸렌 삼원중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 메탈로센 PE 또는 그의 배합물(상기 언급된 화합물들의 둘 이상의 배합물)을 함유한다. 유리하게는, 층 (4)는 공단량체로서 주로 프로필렌을 함유하는 삼원중합체를 함유한다.

층 (2)는 하기를 함유하는 배합물을 사용하여 제조된다:

- (A)의 배합물 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%
- 중합체 (B) 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%.

중합체 (D)와 임의 배합되는 배합물 (C)에 의해 정의되는 배합물 (A)의 경우, 이는 하기를 함유한다:

- 5 내지 100 중량% (배합물 (A)에 대해)의 배합물 (C), 이는 밀도가 0.865 내지 0.915인 메탈로센 폴리에틸렌 (C1) 80 내지 20 중량% (배합물 (C)에 대해), 및 비-메탈로센 LLDPE (C2) 20 내지 80 중량% (배합물 (C)에 대해)로 이루어지고, 중합체 (C1) 및 (C2)의 배합물은 그라프팅 단량체로서 불포화 카르복실산 또는 이 산의 작용기성 유도체에 의해 공그라프트됨; 및

- 폴리에틸렌 단독중합체 또는 공중합체 및 엘라스토머로부터 선택된 95 내지 0 중량%의 폴리에틸렌 (D) (배합물 (A)에 대해);

상기 배합물 (A)는

- 그라프트된 그라프팅 단량체의 함량이 30 내지 10^5 ppm 이고;
- MFI 또는 용융흐름지수 (ASTM D 1238, 190 °C/2.16 kg) 가 0.1 내지 30 g/10 분이다.

중합체 (C1)에 있어서, "메탈로센 폴리에틸렌"은 에틸렌과 α -올레핀, 예로서 프로필렌, 부텐, 헥센 또는 옥텐을, 지르코늄 또는 티타늄일 수 있는 금속 원자, 및 상기 금속에 연결된 2 개의 알킬 시클릭 분자로 일반적으로 이루어진 단일부위 촉매 존재 하에서, 공중합시킴으로써 수득되는 중합체를 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 보다 구체적으로, 상기 메탈로센 촉매는 일반적으로 상기 금속에 연결된 두 개의 시클로펜타디엔 고리로 구성된다. 이들 촉매는 종종 공촉매 또는 활성화제로서 알루미녹산, 바람직하게는 메틸알루미녹산 (MAO) 과 함께 사용된다. 하프늄 또한 시클로펜타디엔이 부착되는 금속으로서 사용될 수 있다. 다른 메탈로센은 IVA, VA 및 VIA 족의 전이 금속들을 포함할 수 있다. 란탄계 금속들도 사용할 수 있다.

이들 메탈로센 폴리에틸렌은 그들의 M_w/M_n 비율 < 3, 바람직하게는 < 2에 의해 특징될 수 있으며, 여기에서 M_w 및 M_n 은 각각 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량을 의미한다. "메탈로센 폴리에틸렌"도 MFR (용융 흐름 속도) < 6.53 이고, M_w/M_n 비 > (MFR-4.63) 인 것들을 의미한다. MFR은 MFI_2 (2.16 kg 하중 하의 MFI)에 대한 MFI_{10} (10 kg 하중 하의 MFI)의 비율을 의미한다. 기타 메탈로센 폴리에틸렌은 6.13 이상의 MFR 및 (MFR-4.63) 값 이하의 M_w/M_n 비율에 의해 정의된다.

유리하게는, (C1)의 밀도는 0.870 내지 0.900 이다.

중합체 (C2)의 경우, 이는 메탈로센 기원이 아닌 LLDPE (선형 저밀도 폴리에틸렌 유형)의 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 또는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공단량체로서 예로서 α -올레핀 또는 디엔파의 공중합체이다. 중합체 (C2)는 폴리프로필렌 블록 공중합체일 수 있다.

상기 α -올레핀은 유리하게는 3 내지 30 개의 탄소수를 갖는다.

3 내지 30 개의 탄소수를 갖는 α -올레핀의 예는 에틸렌 (PP의 공단량체만), 프로필렌 (PE의 공단량체만), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센, 1-헥사코센, 1-옥타코센 및 1-트리아콘텐을 함유한다. 이들 α -올레핀은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 배합물로서 사용될 수 있다.

(C2)의 밀도는 유리하게는 0.900 내지 0.950 이다. (C2)의 MFI는 0.1 내지 8 g/10분 (190 °C/2.16 kg) 이다.

(C1)/(C2) 배합물은 불포화 카르복실산 또는 이들의 작용성 유도체의 기로부터 얻어진 그라프팅 단량체에 의해 그라프트된다. 불포화 카르복실산의 예에는 탄수소가 2 내지 20인 것들, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산이 있다. 이들 산의 작용성 유도체에는, 예를 들어 불포화 카르복실산의 무수물, 에스테르 유도체, 아미드 유도체, 이미드 유도체 및 금속염 (예컨대, 알칼리 금속염)이 포함된다.

탄수소 4 내지 10의 불포화 디카르복실산 및 이의 작용성 유도체, 특히 이들의 무수물은 특히 바람직한 그라프팅 단량체이다.

이들 그라프팅 단량체에는, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 알릴숙신산, 시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복실산 및 x-메틸비시클

로 [2.1.1] 햅트-5-엔-2,2-디카르복실산, 및 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 알릴숙신산, 시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 4-메틸렌시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 비시클로-[2.2.1] 햅트-5-엔-2,3-디카르복실산 및 x-메틸-비시클로[2.1.1] 햅트-5-엔-2,2-디카르복실산 무수물이 포함된다.

기타 그라프팅 단량체의 예에는 하기가 포함된다:

- 불포화 카르복실산의 C_1-C_8 알킬 에스테르 또는 글리시딜 에스테르 유도체, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 모노에틸 말레이트, 디에틸 말레이트, 모노에틸 푸마레이트, 디메틸 푸마레이트, 모노메틸 이타코네이트 및 디에틸 이타코네이트;
- 불포화 카르복실산의 아미드 유도체, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 말레산의 모노아미드, 말레산의 디아미드, 말레산의 N-모노에틸아미드, 말레산의 N,N-디에틸아미드, 말레산의 N-모노부틸아미드, 말레산의 N,N-디부틸아미드, 푸마르산의 모노아미드, 푸마르산의 디아미드, 푸마르산의 N-모노에틸아미드, 푸마르산의 N,N-디에틸아미드, 푸마르산의 N-모노부틸아미드 및 푸마르산의 N,N-디부틸아미드;
- 불포화 카르복실산의 이미드 유도체, 예컨대 말레이미드, N-부틸말레이미드, N-페닐말레이미드; 및
- 불포화 카르복실산의 금속염, 예컨대 나트륨 아크릴레이트, 나트륨 메타크릴레이트, 칼륨 아크릴레이트 및 칼륨 메타크릴레이트.

말레산 무수물이 바람직하다.

(C1) 및 (C2) 의 배합물 상으로 그라프팅 단량체를 그라프트하기 위해서, 각종 공지된 방법이 사용될 수 있다.

그라프팅 단량체의 양은 적당한 방식으로 선택되고, 그라프트된 (C1) 및 (C2) 의 중량에 대하여 0.01 내지 10%, 바람직하게는 600 ppm 내지 5000 ppm 이다. 그라프트된 단량체의 양은, FTIR 분광계에 의해서 숙신산 작용기를 검사함으로써 결정된다. (C), 즉 공그라프트되는 (C1) 및 (C2) 의 MFI 은 0.1 내지 10 g/10 분이다.

폴리에틸렌 (D) 에 관하여, 이는 폴리에틸렌 단독중합체, 또는 공단량체로서 (C2) 에 대해서 상기 정의된 α -올레핀으로부터 선택된 단량체, 불포화 카르복실산의 에스테르 또는 포화 카르복실산의 비닐에스테르와의 에틸렌 공중합체이다. 불포화카르복실산 에스테르에는, 예를 들어 알킬 (메트)아크릴레이트 (이의 알킬은 탄소수가 1 내지 24 이다) 가 있다. 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 예에는, 특히 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 있다. 포화 카르복실산 비닐에스테르에는, 예를 들어 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트가 있다.

폴리에틸렌 (D) 은 고밀도 PE (HDPE), 저밀도 PE (LDPE), 선형 저밀도 PE (LLDPE), 초저밀도 PE (VLDPE) 또는 메탈로센 PE 일 수 있다.

또한, 폴리에틸렌 (D) 은 엘라스토머 특성을 갖는 중합체일 수 있고, 즉 이는 (i) 상온에서 두 배의 길이로 신장시키고, 상기 신장 상태를 5 분동안 유지하면, 풀어진 후에 개시 길이로부터 10% 미만의 상이한 길이로 되돌려질 수 있는 물질을 의미하는 ASTM D412 의 의미내의 엘라스토머; 또는 (ii) 상기 특성을 정확하게 갖지는 않지만, 신장된 후 대략 개시 길이로 되돌려질 수 있는 중합체일 수 있다. 예를 들면, 하기가 언급될 수 있다:

- EPR (에틸렌-프로필렌 고무) 및 EPDM (에틸렌 프로필렌 디엔 단량체); 및
- 스티렌 엘라스토머, 예컨대 SBR (스티렌/부타디엔/고무), SBS (스티렌/부타디엔/스티렌) 블록 공중합체, SEBS (스티렌/에틸렌-부타디엔/스테렌) 블록 공중합체 및 SIS (스티렌/이소프렌/스티렌) 블록 공중합체.

유리하게는, 폴리에틸렌 (D) 는 0.900 내지 0.935 사이의 밀도를 갖는 LLDPE, 또는 0.935 내지 0.950 사이의 밀도를 갖는 HDPE 이다.

유리하게는, 중합체 (C) 및 (D) 의 배합물 (A) 내의 분율은 90 내지 70 중량% 의 (D) 당 각각 10 내지 30 중량% 의 (C) 이다.

배합물 (A) 가 희석된 중합체 (B) 에 관하여, 이는 PP 공중합체 또는 프로필렌/에틸렌/부틸렌 삼원중합체이다. 공단량체로서, 하기를 언급할 수 있다:

- α -올레핀, 유리하게는 탄소수 2 내지 30 의 α -올레핀, 예컨대 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 1-도코센, 1-테트라코센, 1-헥사코센, 1-옥타코센 및 1-트리아콘텐. 이들 α -올레핀은 그 자체로 또는 둘 이상의 배합물로 사용될 수 있음;

- 디엔.

폴리프로필렌은 또한 프로필렌 블록 공중합체일 수 있다.

유리하게는, 중합체 (B) 는, 50 몰% 이상, 바람직하게는 75 몰% 이상의 폴리프로필렌을 함유하는 하나 이상의 폴리프로필렌이 존재하는, 몇몇 중합체의 배합물을 포함한다. 예로서, 중합체 (B) 는 폴리프로필렌/EPDM 또는 폴리프로필렌/EPR 배합물일 수 있다.

총 (1), (2), (3) 및 (4) 는 층 (1) 의 경우 50 내지 500 옹스트롬, 층 (2) 의 경우 2 내지 6 μm , 층 (3) 의 경우 5 내지 30 μm , 층 (4) 의 경우 2 내지 10 μm 의 두께를 가질 수 있다.

총 (2), (3) 및 (4) 는 금속총 (1) 을 적용하기 전에, 공압출 공정에 의해 함께 적층될 수 있다. 층 (1) 에 관해서는, 이는 당업자에게 공지된 기술을 사용하여 증기 증착에 의해 적용될 수 있으며, 바람직하게는 진공 하에 증착된다.

금속총 (1) 은 우수한 산소 및 수증기 배리어 (barrier) 를 구성한다.

총 (2), (3) 및 (4) 의 조성물은, 10 ppm 내지 5% 의 함량을 갖는 폴리올레핀 처리에 통상 사용되는 첨가제, 예컨대 치환폐놀성 분자 기재 산화방지제, UV 차단제, 가공 조제, 예컨대 지방 아미드, 스테아르산 및 그의 염, 불화중합체 (압출 결함을 피하기 위한 작용제로서 알려짐), 아민계 김서림방지제, 블로킹방지제, 예컨대 실리카 또는 탈크, 및 염료와 핵제를 갖는 마스터 배치를 함유할 수 있다.

도 2 및 3 은 본 발명의 결과를 선행기술과 비교하여 명백히 보여준다. 이들 도면에서 보여진 백은, 우선 **도 2** 의 경우 다중층 구조물 (11, 12, 13, 14) 로 둘러싸이고, **도 3** 의 경우 다중층 구조물 (1, 2, 3, 4) 로 둘러싸인 포켓 (pocket) 을 포함하고, 층 (4) 또는 (14) 가 포켓의 내부와 접촉되어 있는 한편, 금속총 (1) 또는 (11) 이 포켓의 외부와 접촉되어 있는, 뺏뻣한 패킷 (crisp packet) 과 유사하다. 2 개의 백 또는 패킷은 그들을 구성하는 다중층 필름의 용접 스트립 (5a) 로 밀봉되고, 백 (6) 의 개구부를 한정하는 각각의 용접 가장자리 (5b) 의 층 (4) 또는 (14) 는 그 자체에 용접된다. 그리고, 상기 패킷을 열기 위해, 이들 두 패킷에 대해, 용접 밴드 (5a) 를 접합하는 영역의 각 측면 상에서 동일한 힘 (f) 를 적용한다. 상기 도면에 제시된 방향으로 패킷의 각 측면 상에 동일한 힘 (f) 를 가함으로써, 패킷이 선행 기술에 따른 필름을 사용하여 제조된 것인지 또는 본 발명에 따른 필름을 사용하여 제조된 패킷인지에 따라, 상이한 결과가 얻어진다는 것이 관찰되었다. **도 2** 의 백 또는 패킷의 경우, 함께 결합된 채로 존재하는 층 (12), (13) 및 (14) 로부터 금속총 (11) 의 층간박리 (delamination), 즉 분리가 있음이 관찰되었다. 따라서, 층 (11) 을 층간박리시키기 위한 힘은 용접 밴드 (5a) 를 파열시키는데 필요한 힘보다 적다고 말할 수 있다. 그 결과, 이 경우의 백은 열기가 어렵고, 금속총 (11) 이 먼저 탈결합된다.

도 3 의 경우, 층 (1), (2), (3) 및 (4) 의 탈결합이 전혀 관찰되지 않았고, 오히려 백의 용접 밴드 내의 파손으로, 패킷이 가장자리 (5b) 를 통해 열렸다. 금속총 (11) 의 접착 강도는 용접 밴드 (5a) 를 파열시키는데 필요한 힘보다 더욱 크므로, 백이 열리도록 한다.

필름 견본 1 내지 8 (하기 표 1 참조) 를 제조하였으며, 이들은 BOPP (대략 20 μm)/잉크 층/액체 접착층/MCPP 필름 (대략 25 μm) 유형의 다중층 구조를 가진다.

MCPP 필름은 도 1 에 보여지는 바와 같이 4층 구조를 가졌다. 즉:

- 두께가 250 Å 인 Al 층 (1);

- 하기를 함유하는, 두께가 3 μm 인 층 (2):

- (C1)/(C2) 배합물이 0.8 %의 그라프트도로 말레산 무수물로 그라프트된, 공단량체로서 1-옥텐을 가지고 밀도 $d=0.870$ 인 메탈로센 PE (C1) 및 공단량체로서 1-부텐을 가지고 밀도 $d=0.920$ 인 LLDPE (C2) 25 중량% 및 공단량체로서 1-부텐을 가지고 $d=0.910$ 인 LLDPE (D) 75 중량% 를 그 자체로서 함유하는 배합물 (A) X 중량%,

- MFI=7 및 $d=0.900$ 인 PP 단일중합체 Y 중량% 및

- 표 1 의 두 번째 열에 제시되는 X 값 및 $100 - X$ 인 Y 값;

- MFI=7 및 $d=0.900$ 인 PP 단일중합체의 두께가 17 μm 인 층 (3);

- 주로 프로필렌을 가지고; MFI=7, $d=0.900$ 이고; 굴곡 탄성율 = 1000 mPa 인 프로필렌/에틸렌/부틸렌 삼원중합체 PP의 두께가 5 μm 인 층 (4); 및

- [g/cm^3 으로 표시되고, 1900 mPa 에서 ASTM D790 표준에 따라 측정된 d 및 230 °C 에서 ASTM D 1238 표준에 따라 $\text{g}/10$ 분으로 표시되는 MFI 또는 용융흐름지수].

층 (1), (3) 및 (4) 는 견본 1 내지 8 의 경우에 동일하다. 오직 층 (2) 만이 중량% 로 표시되는 X 및 Y 의 비율 때문에 다르다. 이어서 밀봉된 백을 제조하였고, 박리 강도를 $\text{g}/15 \text{ mm}$ 로 측정하였다.

5 내지 50 % 의 배합물 (A) 를 함유하는 조성물의 경우에, Al 층이 층 (2) 에 강하게 결합되어, 도 3 에 나타나는 바와 같이, 층 (2) 가 실패하고, 반면, (*) 로 표시되는 경우에, Al 층이 층 (2) 에 더 약하게 결합되어, 도 2 에 나타나는 바와 같이, Al 층과 층 (2) 의 사이 공간이 실패한다는 것을 발견하였다.

따라서, 5 내지 50 % 의 함량으로 배합물 (A) 를 함유하는 필름이 본 발명에 따른 백, 작은 봉지, 포켓 및 패킷의 제조에 적합하다.

[표 1]

견본	층 (2) 중 배합물 (A) 의 중량%	밀봉 직후 측정한 박리 강도 ($\text{g}/15 \text{ mm}$)	밀봉 1 개월 후 측정한 박리 강도 ($\text{g}/15 \text{ mm}$)
8	0 %	50*	30*
1	5 %	186	40
2	10 %	198	80
3	20 %	219	132
4	30 %	212	180
5	40 %	240*	210
6	50 %	*	240
7	100 %	*	*

*Al 필름의 박리

상기 언급한 다른 금속으로 수행된 시험도 동일하게 관찰되었다.

발명의 효과

본 발명은, 특히 이축 배향 또는 무배향 다중층 필름으로서, 금속화되고, 이축 배향 폴리프로필렌 (BOPP) 필름 또는 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (BOPET) 필름으로 적층된 것으로서, 인쇄 또는 비인쇄된 경우 모두에 있어서, 용접에 의해 필름이 약해지는 경우에도 충간 양호한 접착성을 가지는 다중층 필름을 사용한 포장재를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 함유하는 연결체 (tie) 층 (2);

- 하기를 함유하는 배합물 (A) 5 내지 50 중량%:

- 밀도 0.865 내지 0.915 의 메탈로센 폴리에틸렌 (C1) 90 내지 20 중량%, 및 비-메탈로센 LLDPE 또는 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체인 중합체 (C2) 10 내지 80 중량%로 이루어진, 중합체 (C1) 및 (C2)의 배합물로서, 그라프팅 (grafting) 단량체로서의 불포화 카르복실산 또는 상기 산의 작용기성 유도체에 의해 공그라프트 (cograft) 된 중합체 (C1) 및 (C2)의 배합물 5 내지 100 중량%,

- 폴리에틸렌 단일중합체 또는 공중합체 및 엘라스토머에서 선택된 폴리에틸렌 (D) 95 내지 0 중량%;

(상기 배합물 (A) 는 하기와 같은 것임:

- 그라프트된 그라프팅 단량체의 함량이 30 내지 10^5 ppm 이고;
- MFI 즉 용융흐름지수 (ASTM D 1238, 190°C/2.16 kg 하) 가 0.1 내지 30 g/10 분임);

- 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 (B) 50 내지 95 중량%

상기 연결체 층 (2)에 결합된 금속층 (1); 및

폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체 층 (3)을 포함하고,

상기 연결체 층 (2)은 금속층 (1)과 상기 폴리프로필렌 층 (3) 사이에 삽입 (sandwich) 되어 있는 것을 특징으로 하는 다중층 구조물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 금속층이 Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr 또는 Au, 또는 이들 금속 중 하나 이상을 주로 함유하는 합금의 층인 것을 특징으로 하는 다중층 구조물.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 층 (4)을 더 포함하고, 상기 폴리프로필렌 층 (3)이 연결체 층 (2)와 상기 층 (4) 사이에 삽입되도록 되어있고, 상기 층 (4)은 열-밀봉에 적합하고, 에틸렌/프로필렌/부틸렌 삼원중합체, 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체, 또는 메탈로센 PE 또는 이들의 배합물을 함유하며, 이 경우 상기 배합물을 둘 이상의 상기 언급한 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 다중층 구조물.

청구항 7.

제 1 항, 제 4 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 다중층 구조물을 포함하는 필름.

청구항 8.

제 1 항, 제 4 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 구조물을 갖는 금속화된 다중층 필름이 접착제에 의해 도포된, 인쇄된 이축배향 폴리프로필렌 (BOPP) 또는 이축배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (BOPET) 층을 포함하며, 상기 필름은 이축배향 되거나 되지 않으며, 상기 금속화된 다중층 필름의 금속층은 상기 접착제에 의해 상기 인쇄된 BOPP 또는 BOPET 층에 직접 결합된 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 9.

제 1 항, 제 4 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 다중층 구조물의 제조에서 상기 연결체를 사용하는 방법.

청구항 10.

제 1 항, 제 4 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 다중층 구조물을 갖는 물품.

청구항 11.

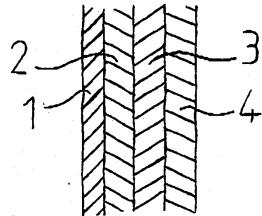
제 7 항에 따른 필름을 사용하여 제조된 물품.

청구항 12.

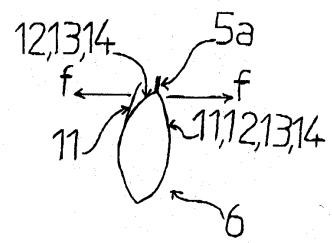
제 11 항에 있어서, 포장재인 것을 특징으로 하는 물품.

도면

도면1



도면2



도면3

