(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08L 23/02
C08J 5/18
D01F 6/30

(11) 공개번호 10-2004-0014458
(43) 공개일자 2004년02월14일

(21) 출원번호 10-2003-7010643
(22) 출원일자 2003년08월13일
번역문 제출일자 2003년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/046584
(87) 국제공개번호 WO 2002/64674
(86) 국제출원출원일자 2001년12월06일
(87) 국제공개일자 2002년08월22일

(30) 우선권주장 09/783,356 2001년02월14일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427

(72) 발명자 카터,브란트케이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

리,부렌알.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

오우수,오세이에이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

나피에랄라,마크이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 가소화 폴리비닐 클로라이드의 대체물

요약

폴리올레핀이 반결정성이고 적절한 정도의 결정성 및 분자량을 갖거나, 또는 폴리올레핀이 비결정성이고 충분히 높은 분자량을 가지며, 배합물로부터 만들어진 필름이 실질적으로 비닐과 유사하고 비-탄성이 되도록, 충분한 탄화수소 수지가 배합물에 존재하는, 폴리올레핀과 탄화수소 수지를 포함하는 배합물. 일부 필름은 또한 정합성이거나, 드레이프성이거나, 또는 손으로 아핀 변형가능하다.

대표도

도 4

명세서

기술분야

본 발명은 가소화 폴리비닐 클로라이드(PVC)의 대체물로서 작용할 수 있는 필름, 섬유 및 재료에 관한 것이다.

배경기술

가소화 PVC 필름 및 테이프는 그래픽 필름, 역반사 시트 및 자동 페인트 차폐를 포함한 다양한 응용을 위해 통상적으로 사용되고 있다. PVC는 이러한 응용에서 재료로서 선택될 수 있는 많은 장점을 갖고 있다. 예를들어, 가소화 PVC 필름은 많은 불규칙 표면에 쉽게 적용될 수 있다. 따라서, PVC-기재 그래픽 필름 또는 역반사 시트는 실온보다 약간 높은 온도에서 가열될 수 있고, 이러한 그래픽 필름 또는 역반사 시트가 적용될 수 있는 기판 위에 존재할 수도 있는 리베트 위 및 작은 함몰부 안에 까지 연신될 수 있다. PVC를 위한 대체물로서 시도되었던 많은 재료들은 연신될 때 넥킹(국부수축; necking) 또는 기타 비-아핀 변형을 겪는 것으로 밝혀졌고, 따라서 연신 동안에 비-균일 왜곡이 허용될 수 없는 용도를 위해서는 이러한 재료들이 부적절하다.

필름을 더욱 가요성으로 만들고 더욱 연신성으로 만들기 위하여 PVC 필름에서 가소제가 전형적으로 사용되어 왔다. 그러나, 가소제는 PVC 필름이 부착된 기 판으로 이동될 수 있고, 제거될 때 잔류물 또는 '덩어리얼룩(ghosting)'을 남긴다. 일부 경우에, 덩어리얼룩은 용매로 닦아내어도 제거될 수 없다. 즉, PVC 필름이 자동 페인트 차폐 테이프에서 테이프 이면으로서 사용될 때, 자동차의 외부 외관이 해로운 영향을 받을 수 있다. 또한, PVC 가소제는 인접한 접착제 층의 성능을 열화시킬 수 있고, 자동차에 대한 테이프의 접착성 또는 기판에 대한 그래픽을 감소시킬 수 있다. PVC 가소제는 역반사 시트 내로 이동될 수 있고, 이에 의해 역반사 시트의 성능을 열화시킬 수 있다.

또한, 특히 유럽 및 일본 시장에서, PVC 재료를 육상에 충진하거나 소각할 때의 환경적 영향에 대한 관심이 증가하고 있다. PVC는 단지 제한된 재생 유용성만을 갖는다.

미국 특허 3,278,646호; 3,361,849호; 3,666,836호; 4,032,493호; 4,289,831호; 4,394,235호; 5,091,237호; 5,128,183호; 5,212,009호; 5,213,744호; 5,246,659호; 5,290,635호; 5,451,455호; 5,543,223호; 5,560,948호 및 5,777,055호; 및 유럽 특허 명세서 EP 0 681 914B1호에 기재된 필름을 포함하여, 동일배열(결정성) 폴리프로필렌 및 탄화수소 수지로부터, 강성이고 비교적 높은 모듈러스의 각종 포장 필름 (예를들어, 사탕 포장을 위한 트위스트 필름)이 제조되었다. 미국 특허 5,085,943호는 폴리프로필렌 및 탄화수소 수지로부터 만들어진 트위스트 필름을 기재하고 있으며, 이 필름은 증가된 강성을 갖고 있는 것으로 언급된다. PCT 국제 출원 번호 WO 98/38041, WO 99/2331 및 WO 99/51432는 동일배열 프로필렌 및 혼성배열 폴리프로필렌을 포함한 각종 개질제를 함유한 코어 층을 가진 다층 필름 을 기재하고 있다. 유럽 특허 명세서 EP 0 763 422A1은 내부 층에 낮은 모듈러스 폴리프로필렌을 함유하는 각종 다층 필름을 언급하고 있으며, 낮은 모듈러스 폴리프로필렌과 탄화수소 수지의 배합물을 함유한 필름 층을 언급하고 있긴 하지만 이를 예시하지는 않는다.

동일배열 폴리프로필렌 및 탄화수소 수지로부터 만들어진 섬유는 예를들어 미국 특허 4,115,620호 및 5,171,628호 및 유럽 특허 출원 0 399 792A3에 기재되어 있다.

고온 용융 접착제, 밀봉제, 및 특히 혼성배열 (비결정성) 폴리프로필렌 및 각종 탄화수소 수지를 함유하는 기타 조성물이 미국 특허 3,341,626호; 3,983,206호; 4,048,376호; 4,081,415호 및 4,279,659호를 포함한 많은 참고문헌에 기재되어 있다. 미국 특허 4,999,231호는, 카펫 이면 위에서 사용하기 위한 주조 고온 용융 접착제 필름을 기재하고 있으며, 이 필름은 특히 혼성배열 폴리프로필렌, 탄화수소 수지 및 탄산칼슘 충진제를 함유한다. 미국 특허 4,692,370호는, 특히 혼성배열 폴리프로필렌 및 폴리테르펜 수지로부터 형성된 고온 용융 재료의 발포 스트랜드로 만들어진 섬유 코팅을 기재하고 있다. 미국 특허 5,047,462호; 5,248,719호; 및 5,472,764호는, 특히 각종 혼성배열 공중합체 및 탄화수소 수지를 함유하는 코팅 조성물을 기재하고 있다. 유럽 특허 출원 0 557 593A2는 특히 탄화수소 수지 및 왁스를 함유하는 포장 필름을 기재하고 있다. 혼성배열 폴리프로필렌은 하나의 가능한 왁스로서 언급된다.

PVC 대체 필름이 예를들어 미국 특허 5,112,674호; 5,132,074호 및 5,460,861호에 기재되어 있다.

발명의 요약

하나의 측면에서, 본 발명은 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물을 제공하고, 여기에서 상기 폴리올레핀은 반결정성이고 적절한 정도의 결정성 및 분자량을 갖거나 또는 폴리올레핀은 비결정성이고 충분히 높은 분자량을 가지며, 배합물로부터 만들어진 필름이 실질적으로 비닐과 유사하고 비-탄성이 되도록 충분한 탄화수소 수지가 배합물에 존재한다. 본 발명의 다른 구현양태에서, 이러한 배합물로부터 만들어진 필름은 정합성(conformable)이거나, 드레이프성(drapable)이거나, 또는 손에 의해 아핀(affine) 변형가능하다.

다른 측면에서, 본 발명은 상기 언급된 배합물로부터 만들어진 필름 및 섬유를 제공한다.

다른 측면에서, 본 발명은 상기 언급된 배합물의 코어와 상이한 재료로 이루어진 하나 이상의 추가의 층을 포함한 다층 필름 및 섬유을 제공한다.

본 발명은, 또 다른 측면에서, 탄화수소 수지와 반결정성 또는 비결정성 폴리올레핀과의 배합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 비닐-유사 비-탄성 필름을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 폴리올레핀은 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체, 혼합된 입체규칙성 폴리프로필렌, 또는 이들의 배합물을 포함한다.

본 발명은 또한, 폴리올레핀과 탄화수소 수지를 포함한 혼합물을 배합하고, 압출하고, 임의로 배향시키는 것을 포함한 가소화-PVC-유사 필름의 제조 방법을 제공하며, 여기에서 상기 폴리올레핀은 반결정성이고 적절한 정도의 결정성 및 분자 량을 갖거나 또는 폴리올레핀은 비결정성이고 충분히 높은 분자량을 가지며, 혼합물로부터 만들어진 필름이 실질적으로 비닐과 유사하고 비-탄성이 되도록 충분한 탄화수소 수지가 배합물에 존재한다. 본 발명의 다른 구현양태에서, 필름은 정합성이거나, 드레이프성이거나, 또는 손에 의해 아핀 변형가능하다. 또 다른 구현양태에서, 필름이 약 1.1 미만의 변형 지수(하기 정의됨)를 갖도록 필름을 충분히 배향시킨다.

본 발명은 비닐-유사 특징 및 거동을 가진 필름을 제공한다. 본 발명의 배합물 및 방법은 실온(20℃) 및 승온에서 특정한 바람직한 물리적 성질을 제공하도록 조절될 수 있으며, 기존의 가소화 PVC 필름 및 섬유의 작업가능한 대체품을 제공할 수 있다. 현재 원료 가격에서, 본 발명은 많은 PVC 필름에 비해 원료 비용을 바람직하게 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 각종 배합물에 대한 Tanδ 대 온도를 예증하는 그래프이다.

도 1a는 3종의 가소화 PVC 수지에 대한 Tanδ 대 온도를 예증하는 그래프이다.

도 2는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 여러 배합물에 대한 저장 모듈러스 대 온도를 예증하는 그래프이다.

도 2a는 3종의 가소화 PVC 수지에 대한 저장 모듈러스 대 온도를 예증하는 그래프이다.

도 3은, 주조 필름으로서 또는 다양한 이축 배향 비율에서, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 여러 배합물의 인장 모듈러스를 예증하는 그래프이다.

도 4는, 주조 필름으로서 또는 다양한 이축 배향 비율에서, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 여러 배합물의 변형 지수를 예증하는 그래프이다.

도 4a는, 주조 필름으로서 및 2개의 이축 배향 비율에서, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 50:50 배합물을 함유하는 필름에 대한 응력-변형 곡선을 예증하는 그래프이다.

도 5는, 주조 필름으로서 또는 각종 이축 배향 비율에서, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 여러 배합물에 대한 잔류 응력을 예증하는 그래프이다.

도 6은, 주조 필름으로서 또는 각종 이축 배향 비율에서, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 여러 배합물에 대한 변형 회복을 예증하는 그래프이다.

도 7은, 기계 및 횡 방향에서 측정된, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물로부터 만들어진 여러 블로운 필름의 인장 모듈러스를 예증하는 그래프이다.

도 8은, 기계 및 횡 방향에서 측정된, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물로부터 만들어진 여러 블로운 필름의 변형 지수를 예증하는 그래프이다.

도 9는, 기계 및 횡 방향에서 측정된, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물로부터 만들어진 여러 블로운 필름의 잔류 응력을 예증하는 그래프이다.

도 10은, 기계 및 횡 방향에서 측정된, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물로부터 만들어진 여러 블로운 필름의 변형 회복율을 예증하는 그래프이다.

도 11은, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물에 대해 그리고 가소화 PVC에 대해, Tanδ 대 온도 및 저장 모듈러스 대 온도를 예증하는 그래프이다.

도 12는, 안정화제를 함유하는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물에 대해, 풍화 후 60° 광택의 변화를 예증하는 그래프이다.

도 13은, 안정화제를 함유하는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물에 대해, 풍화후 색 변화를 예증하는 그래프이다.

도 14는, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 각종 배합물에 대한 Tanδ 대 온도를 예증하는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은, 본 발명에서 사용되는 일부 배합물의 측정된 물리적 성질이 배합물을 제조한 후 곧 변화할 수도 있다는 것을 알아내었다. 따라서, 본 발명자들은 배합물을 형성하고, 배합물을 필름으로 가공한 다음, 물리적 성질의 측정 전에 적어도 7 내지 10일(더욱 바람직하게는 약 1000 시간 이상)동안 기다림으로써 이러한 성질을 측정하는 것을 선호한다. 통상, 본 발명자들은 배합물을 형성한 다음 즉시 배합물을 필름 또는 섬유와 같은 최종 필름으로 가공하는 것을 원한다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 일부 배합물의 물리적 성질을 변화시키기 때문에, 어떤 경우에는 배합물을 형성하고, 배합물의 물리적 성질이 바람직한 상태에 도달하기에 적절한 시간동안 기다리고, 배합물을 최종 형태로 가공하는 것이 바람직할 수도 있다.

본 발명과 관련하여 사용될 때, 용어 '비닐-유사' 및 '비-탄성'은 상기 기재된 바와 같이 적어도 7 내지 10일간 시효시킨 약 0.05 내지 0.1mm의 두께를 가진 필름 샘플의 특징을 가리킨다. 이 특징은 실온에서 손으로 평가될 수 있다. 예를들어, 샘플이 유사한 직경의 가소화 PVC 필름 샘플과 유사한지를 알아보기 위해 필름 샘플을 엄지손가락과 집게손가락 사이에 놓고 구부리거나, 또는 그렇지 않으면 필름 샘플의 감촉을 조사함으로써, 필름 샘플이 실질적으로 비닐-유사인지를 결정하기 위해 필름 샘플을 평가할 수 있다. 필름 샘플 위에 2개의 떨어져 있는 표준 표지를 표시하고, 표준 표지들 사이의 길이가 2배가 될 때까지 (다시말해서, 샘플이 100% 늘어날 때까지) 필름 샘플을 신장시키고, 신장된 샘플을 구속없이 이완시키고 (예를들어, 작업대 표면 위에서), 5분 후에 표준 표지들 사이의 길이를 측정함으로써, 필름 샘플이 비-탄성인지를 결정하기 위해 평가할 수 있다. 비-탄성 필름 샘플에 대하여, 표준 표지들 사이의 길이는 5분 후에 원래 길이의 적어도 150%가 될 것이다. 본 발명의 일부 배합물 또는 방법에 있어서, 필름 샘플을 더욱 이완시키면, 표준 표지들 사이의 길이가 24시간 후에 원래 길이의 150% 미만이 될 것이다. 그러나, 이러한 추가 이완이 요구되지 않으며, 본 발명의 배합물 및 방법의 바람직한 하위부류에서는 24시간 후에 표준 표지들 사이의 길이가 원래 길이의 적어도 150%로 유지될 것이다.

본 발명의 일부 구현양태는 정합성, 드레이프성, 아핀 변형성, 또는 이러한 특징들의 조합을 가진 필름을 제공한다. 이러한 용어들은, 상기 기재된 바와 같이 적어도 7 내지 10일 동안 시효된 약 0.05 내지 0.1mm 두께의 필름 샘플의 특징을 가리키기 위해 사용될 것이다. 이러한 특징들은 실온에서 손으로 평가될 수 있다. 필름 샘플이 실질적으로 '정합성'인지의 여부를 결정하기 위해, 팽팽한 필름 샘플 의 10cm 정사각형 조각을 잡아서 필름 샘플이 파열되지 않도록 하면서 필름 샘플을 통해 엄지손가락을 밀어넣어서, 적어도 2cm 깊이의 엄지손가락과 실질적으로 정합되는 함몰부가 필름에 형성될 수 있는지의 여부와 엄지손가락을 치운 후에도 여전히 적어도 1cm 깊이의 함몰부가 남아있는지의 여부를 결정함으로써 필름 샘플을 평가할 수 있다. 필름 샘플이 실질적으로 '드레이프성'인지의 여부를 결정하기 위해, 필름 샘플의 말단이 수직으로 매달리는지를 조사하기 위하여, 수평으로 뻗은 집게손가락 위로 5mm 폭 및 10cm 길이의 필름 샘플 조각을 매달아서 필름 샘플을 평가할 수 있다. 필름 샘플이 실질적으로 '아핀 변형성'인지의 여부를 결정하기 위해, 변형이 집중되는 뚜렷한 네크 또는 냉간 연신 구역이 발생되지 않으면서 필름 샘플이 변형되는지의 여부를 결정하기 위하여 1cm 폭 및 10cm 길이 필름 샘플의 끝을 잡아서 필름 샘플의 끝을 당겨 약 5cm 정도 떼어놓음으로써 필름 샘플을 평가할 수 있다. 아핀 변형은 문헌 [F.Rodriguez, Principles of Polymer Systems, p.199 (McGraw Hill, 1970)]에 다음과 같이 설명되어 있다: '고무의 전체 조각을 연신시킬 때, 전체 조각에서와 동일한 비율로 단편의 말단을 새로운 위치로 이동시킨다'

원한다면 다른 직경을 가진 필름 샘플을 사용하여, 상기 기재된 특징들을 또한 평가할 수 있다. 당업자들은, 0.1mm보다 큰 직경을 가진 필름 샘플이 하나 이상의 상기 특징을 갖는다면, 약 0.1mm의 직경을 가진 필름도 또한 마찬가지라는 것을 이해할 것이다. 또한, 당업자라면, 목적하는 용도에 따라 본 발명의 필름의 원하는 직경이 변한다는 것과, 0.05mm 미만 또는 0.1mm 초과의 직경을 가진 필름을 포함하여 다양한 직경을 가진 필름을 사용할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

본 발명에서 다양한 폴리올레핀이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 폴리올레핀은 2개 이상의 탄소 원자를 가진 단량체의 중합체 또는 단량체들의 공중합체이다. 본 발명에서 사용하기 위한 폴리올레핀은 그의 사슬 길이 전체에 걸쳐 하나

이상의 유형의 구조를 포함할 수 있다. 예를들어, 폴리올레핀은 비결정성, 혼성배열 구조 또는 이들의 조합 뿐만 아니라 입체규칙적 동일배열 또는 교대배열 구조를 포함할 수 있다. 문헌[Hawley's Condensed Chemical Dictionary (제12판)]에 정의된 것과 같은 '동일배열' 중합체는, 주쇄에 있는 원자들이 모두 하나의 평면에 있을 때, 주쇄 구조의 일부가 아닌 원자 군들이 모두 주쇄에 있는 원자의 위에 또는 모두 주쇄에 있는 원자의 아래에 위치하는 구조를 말한다. 문헌[Hawley's Condensed Chemical Dictionary (제12판)]에 정의된 것과 같은 '교대배열' 중합체는, 주쇄에 있는 원자들이 모두 하나의 평면에 있을 때, 주쇄 구조의 일부가 아닌 원자의 군들이 주쇄에 있는 원자의 위와 아래에서 일부 대칭적으로 반복되는 방식으로 위치하는 구조를 말한다. 문헌[Hawley's Condensed Chemical Dictionary (제12판)]에 정의된 바와 같이 '혼성배열' 중합체는, 주쇄에 있는 원자들이 모두 하나의 평면에 있을 때, 원자의 군들이 주쇄 원자의 위와 아래에 랜덤하게 배열되어있는 구조를 말한다. 실질적으로 혼성 배열 중합체는 비결정성이고, 정의된 결정성 융점을 갖고 있지 않은 것으로 일반적으로 이해된다.

높은 입체규칙성 동일배열 또는 교대배열이나 높은 혼성배열 폴리올레핀이나 모두 본 발명에서 사용하기에 바람직하지 못하다. 과다한 입체규칙성 (고 결정성) 폴리올레핀을 사용하면, 이러한 폴리올레핀을 함유하는 필름이 너무 딱딱해지고 구부러지지 않으므로, 바람직한 비닐-유사 거동이 손상될 것이다. 중합체의 분자량이 충분히 높지 않으면, 과다한 비결정성 폴리올레핀을 사용하는 것이 이러한 폴리올레핀을 함유한 필름을 과다하게 부드럽고 약하게 만든다. 따라서, 폴리올레핀 및 탄화수소 수지로부터 만들어진 필름이 상기 기재된 것과 같이 실질적으로 비닐-유사 및 비-탄성이 되도록 하기 위해서는, 폴리올레핀이 충분히 반결정성이고 적절한 분자량을 가져야 하거나, 또는 폴리올레핀이 비결정성이고 충분히 높은 분자량을 가져야 한다. 필요한 결정성 정도 (반결정성 물질의 경우) 및 분자량 (반결정성 또는 비결정성 물질의 경우)은, 사용되는 폴리올레핀 및 탄화수소 수지의 상대량과 종류에 부분적으로 의존된다. 또한, 이하에서 더욱 상세히 언급되는 바와 같이, 일부 배합물에 대하여, 배향을 사용하면 부서지기 쉬운 배합물이 실질적으로 비닐-유사 및 비-탄성 필름 또는 섬유로 가공될 수 있기 때문에, 상기 결정성 정도 및 분자량은 배향이 사용되는지의 여부에 의존된다.

본 발명에서 사용하기 위한 폴리올레핀은, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체, 혼합된 입체규칙성 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/프로필렌/1-부텐 삼원공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체 (예를들어, 에틸렌/1-부텐 공중합체), 프로필렌/부텐 공중합체 (예를들어, 프로필렌/1-부텐 공중합체), 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 에틸렌/메틸아크릴레이트 및 에틸렌/스티렌 공중합체를 포함한다. 바람직한 폴리올레핀은 '가요성 폴리올레핀'('FPO') 또는 '열가소성 폴리올레핀' ('TPO') 합금, 예컨대 렉스 플렉스(REXFLEX) ™ FPO 100, 200 및 300 시리즈 폴리프로필렌 및 렉스플렉스 ™ WL203 폴리프로필렌 (이전에는 헌츠만 코포레이션으로부터 입수가능); 애드플렉스(ADFLEX) ™ 열가소성 폴리올레핀 및 폴리부텐 1710A (바셀 폴리올레핀스(Basell Polyolefins)로부터 입수가능); 어테인(ATTANE) ™ , 어피니티(AFFINITY) ™ 및 인덱스(INDEX) ™ 에틸렌 공중합체 (다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능); 이스토플렉스(EASTOFLEX) ™ 혼성배열 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌/에틸렌 공중합체 (이스트만 케미칼 프러덕츠로부터 입수가능); 인게이지(ENGAGE) ™ 폴리올레핀 (듀퐁 다우 엘라스토머즈(DuPont Dow Elastomers)로부터 입수가능); 이그잭트(EXACT) ™ 에틸렌 공중합체, 예컨대 D201 내지 9018 시리즈 공중합체 (엑손 케미칼 프러덕츠(Exxon Chemical Products)로부터 입수가능); 'EOD' 시리즈 교대배열 프로필렌, 예컨대 EOD 9628, '유형 4280' 개질 폴리프로필렌 및 Z9470 프로필렌/에틸렌 공중합체 (피나 오일 앤드 케미칼 컴퍼니(Fina Oil and Chemical Co.)로부터 입수가능); 베스토플라스트(VESTOPLAST) ™ 에틸렌/프로필렌/부텐 공중합체 (데구사-헐스 코포레이션의 자회사인 크레아노바 인코포레이티드(Creanova Inc.)로부터 입수가능); 및 이들의 배합물을 포함한다.

각종 탄화수소 수지가 본 발명에서 사용될 수 있다. 적절한 탄화수소 수지는 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족 및 방향족 구조를 갖는다. 보통 탄화수소 수지는 어느 정도의 불포화도를 함유한다. 그러나, 불포화도 및 탄화수소 수지의 다른 성질, 예컨대 Tg 또는 열 산화 안정성을 변경시키기 위하여, 탄화수소 수지를 완전히 또는 부분적으로 수소화시킬 수 있다. 색, 분자량, 용융 점도 등과 같은 수지 성질을 변경시키기 위하여, 중합 조건 또는 기타 공정 매개변수를 바꿀 수도 있다. 적절한 탄화수소 수지는 방향족 탄화수소 수지의 피코(PICCO) ™ , 피코디엔(PICCODIENE) ™ 및 피코바(PICCOVAR) ™ 시리즈 (예를들어, 피코 1104, 2100, 5120, 5140, 6085 및 6100; 피코디엔(PICCODIENE) 2215; 및 피코바(PICCOVAR) AP10 및 AP25); 지방족 탄화수소 수지의 피코택(PICCOTAC) ™ 및 피코페일(PICCOPALE) ™ 시리즈 (예를들어, 피코택 95 및 115; 및 피코페일 100); 액체 지방족 탄화수소 수지의 애드택(ADTAC) ™ 시리즈 (예를들어, 애드택 LV); 혼합된 방향족 및 지방족 탄화수소 수지의 헤르코택(HERCOTAC) ™ , MBG ™ 및 피코라이트(PICCOLYTE) ™ 시리즈 (예를들어, 헤르코택 AD1115, AD4100, 1148 및 1149; MBG223; 및 피코라이트 HM90, HM106 및 C135); 부분 또는 완전 수소화된 탄화수소 수지의 레갈라이트(REGALITE) ™ , 레갈레즈(REGALREZ) ™ 및 'DCPD' (디시클로펜타디엔)시리즈 (예를들어, 레갈라이트 V1100, V1120, V3100, V3120, R1090, R1100, R1125, R5100, R7100S, T1090, T1105, T1125 및 T1140; 및 레갈레즈 1018, 1085, 1094, 1126, 1128, 1139, 3102 및 6108); 스티렌 또는 메틸스티렌 '순수 단량체' 탄화수소 수지 의 헤르코라이트(HERCOLITE) ™ , 크리스탈렉스(KRISTALEX) ™ , 피코텍스(PICCOTEX) ™ , 피콜라스틱(PICCOLASTIC) ™ 및 엔덱스(ENDEX) ™ 시리즈 (예를들어, 크리스탈렉스 1120, 3070, 3085, 3100, 3115 및 5140; 피코텍스 75, LC100 및 12; 피콜라스틱 A5, A75 및 D125; 엔덱스 155 및 160; 및 헤르코라이트 240 및 290) 및 테르펜 수지의 피콜라이트 ™ 시리즈 (이들 모두는 헤르큘스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능하다); 아르콘(ARKON) ™ 탄화수소 수지(아라카와 케미칼로부터 입수가능); 아리조나 케미칼 컴퍼니(Arizona Chemical Co.)로부터의 탄화수소 수지; 에

스코레즈(ESCOREZ) ™ 탄화수소 수지 (엑손 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능); 퍼거슨 앤드 멘지스(Ferguson amp; Menzies)로부터의 탄화수소 수지; 굳이어 케미칼로부터의 윙택(WINGTACK) ™ 탄화수소 수지; 클리어론(CLEARON) ™ 탄화수소 수지 (야스하라 유시 고오교로부터 입수가능); 및 이들의 배합물을 포함한다.

재료로부터 만들어진 필름이 상기 기재된 바와 같이 실질적으로 비닐-유사이고 비-탄성이 되도록 하기 위해서는 충분한 탄화수소 수지가 사용되어야 한다. 탄화수소 수지의 필요한 양은 부분적으로 폴리올레핀의 양 및 종류와 사용되는 탄화수소 수지의 종류에 의존된다. 일반적인 지침으로서, 약 10중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 20중량% 또는 심지어 약 30중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 40중량% 내지 약 60중량% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물이 바람직하다. 더욱 높은 탄화 수소 수지함량 (예를들어 약 50중량% 이상)에서 사용되는 물질에 의존하여, 비배향되거나 단지 약간 배향된 필름은 불량한 (예를들어, 약한) 기계적 성질을 나타낼 수도 있다. 그러나, 충분히 높은 배향 비(예를들어, 3×3 또는 그 이상)를 사용하여 배향되어지는, 다량의 탄화수소 수지 함량을 함유하는 필름은 개선된 기계적 성질을 가질 것이다. 용어 '배향 비'란 연신 후 필름 견본의 길이 대 연신되기 전 동일한 견본의 길이의 비율을 가리키는 것이다. '3×3'과 같은 방식으로 규정된 배향 비는 이축 배향을 가리키며, 여기에서 표시된 배향 비는 통상 수직인 2개 방향의 각각에서의 비율이다.

바람직하게는, 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물은 '상용성'이다. 이것은, 실온에서 보조물 없이 맨눈으로 보았을 때 배합물이 전체 상 분리를 나타내지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 배합물이 하나의 Tg 또는 단일 융점을 나타낼 때, 또는 배합물로부터 만들어진 필름이 주사 전자 현미경을 사용하여 측정시 약 100나노미터, 더욱 바람직하게는 약 20나노미터 이하의 직경을 가진 불연속 상 영역 (폴리올레핀의 결정입자 이외)을 함유하지 않을 때, 상용성이 존재하는 것으로 언급될 수 있다. 배합물로부터 형성된 필름 샘플은 바람직하게는 실질적으로 맑고 (예를들어, 투명하고), 전체 상 분리의 상당한 연무 또는 기타 징후를 실질적으로 갖지 않는다. 그러나, 배합물이 완전히 상용성일 필요는 없다. 일부 경우에, 부분적으로 혼화성인 배합물이 작은 2차 Tg 피크를 나타낼 수 있기 때문에, 부분적으로 혼화성인 배합물이 완전히 상용성인 배합물에 비해 바람직하며, 그 결과 완전히 혼화성인 배합물에 비하여 넓은 사용 온도(예를들어, 증가된 저온 가요성)을 가질 수 있다. 일부 경우에, 그 자체로 일부 비상용성의 징후를 나타내는 부분적으로 혼화성인 폴리올레핀 혼합물은, 하나 이상의 탄화수소 수지와 배합될 때 감소된 비상용성을 나타낸다.

일부 응용을 위하여, 본 발명의 물품은 정합성 필름을 형성한다. 정합성은 상기 기재된 바와 같이 손으로 평가될 수 있거나, 또는 필름의 원형 조각을 150mm 직경 반구형 맨드럴에 적용함으로써 평가될 수 있다. 바람직하게는, 정합성 필름을 위하여, 100mm 이상의 직경, 더욱 바람직하게는 120mm 이상, 가장 바람직하게는 140mm 이상의 직경의 필름 샘플을 실온으로 주름없이 맨드럴에 적용할 수 있다.

일부 응용을 위하여, 본 발명의 물품은 드레이프성 필름을 형성한다. 드레이프성은 상기 기재된 바와 같이 손으로 평가될 수 있거나, 또는 인장 모듈러스를 측정함으로써 평가될 수 있다. 인장 모듈러스는 물품의 강성의 척도이다. 통상적으로 입수가능한 가소화 PVC 물질의 인장 모듈러스는 넓은 범위이지만, 가소화 PVC의 고급 등급을 위해서 인장 모듈러스는 일반적으로 실온에서 약 100 내지 약 1000MPa의 범위이다. 인장 모듈러스는 하기 실시예 2에 기재된 바와 같이 파단 인장 시험을 사용하여 평가될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물은 바람직하게는 배합물로부터 만들어진 필름이 가소화 PVC와 같이 거동하도록 충분히 낮은 인장 모듈러스를 갖는 것이 바람직하다. 충분히 높은 배향 비 이상(예를들어, 약 2×2 또는 3×3 배향 이상)에서, 배향은 배향된 배합물의 인장 모듈러스를 증가시키는 경향이 있다. 그러나, 폴리올레핀 단독과 비교할 때, 배합물의 인장 모듈러스는 낮은 온도에서 더 강해지고 (더욱 높은 모듈러스) 높은 온도에서 더욱 유연해지는 (더욱 낮은 모듈러스) 경향이 있다. 이러한 특징은, 가소화 PVC 필름의 온도-의존성 거동을 모방한 인장 모듈러스를 가진 필름을 수월하게 제조할 수 있도록 한다. 예를들어, 탄화수소 수지의 양 및 배향 비를 조절함으로써, 필름이 기판에 있는 표면 불규칙(예를들어, 트럭 패널의 측면 위에 있는 리베트 및 골)에 적합하게 잘 끼워질 수 있도록 (예를들어, 필름을 가열 건으로 가열함으로써) 약간 높은 온도에서 충분히 정합성이 되도록 하면서, 기판에 용이하게 적용될 수 있도록 실온에서 충분히 단단한 얇은 그래픽 필름을 제조하기 위해 본 발명의 배합물을 사용할 수 있다. 이러한 특징은 그래픽 및 기타 필름을 위해 매우 바람직하고, 다른 중합체 또는 중합체 배합물을 사용해서는 모방하기 매우 어렵다. 이러한 필름의 인지된 강성도는 그의 인장 모듈러스 및 필름 두께의 세제곱에 비례한다. 바람직하게는, 배합물이 실온에서 측정시에 약 1400MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 10MPa 내지 약 700MPa, 가장 바람직하게는 약 300 내지 약 650MPa의 인장 모듈러스를 갖는다.

일부 응용을 위하여, 본 발명의 물품은 상기 기재된 바와 같이 손으로 아핀 변형가능한 필름을 형성한다. 아핀 변형 거동은 다양한 방식으로 특징화될 수 있다. 예를들어, 물품의 항복 거동은 실시예 2에서 사용되고 도 4a에 나타낸 바와 같은 응력-변형 시험을 사용하여 측정될 수 있다. 일반적으로, 항복점은, 변형을 더욱 가할 때 물품이 상당한 가소성 변형을 겪게되는 응력 값을 말한다. 비-아핀 변형에서, 항복점은 응력-변형 그래프에서 첫번째 점으로서 명시되고, 이 때 응력이 증가하지 않아도 변형 증가가 일어난다. 샘플이 국소적으로 비-균일 신장되기 시작할 때, 이는 전형적으로 응력-변형 곡선의 국소적인 최대치를 나타낸다. 도 4a에서의 곡선(40)은 비-아핀 변형을 나타낸다. 점 (43)은 곡선(40)에 대해 관찰된 항복점이다. 아핀 변형에서, 응력-변형 곡선은 전형적으로 국소적인 최대값을 나타내지 않지만, 그 대신 변형 과정에 걸쳐 증가되는 응력을 나타낸다. 통상, 이러한 곡선은 일부 변형 수준에서 기울기의 상당한 변화를 나타낼 것이다. 변곡점은 전형적으로 아핀 변형가능한 물질에 대한 항복점으로 간주된다. 도 4a에서의 곡선(42)은 아핀 변형을 나타낸다. 점(46)은 변곡점이고, 곡선(42)에 대한 항복점으로 간주된다.

항복 응력은 관찰되거나 예상되는 항복점에서의 응력이다. 비-아핀 변형에 있어서, 연신 응력은 관찰된 항복점 직후의 국소적인 응력 최저값이다. 도 4a에서 점(43)의 수직 높이는 곡선(40)에 대한 항복 응력을 나타내고, 점(44)의 수직 높이는 곡선(40)에 대한 연신 응력을 나타낸다. 아핀 변형에 있어서, 예상된 항복점 후에 국소적인 응력 최저값이 존재하지 않으며, 따라서 연신 응력이 존재하지 않는다.

항복 변형은 관찰되거나 예상되는 항복점에서의 변형이다. 비-아핀 변형에 있어서, 연신 변형은 응력이 항복 응력과 다시 동일하게 되는 관찰된 항복점 후의 변형이다. 도 4a에서의 점(43)의 수평 정도는 곡선(40)에 대한 항복 변형을 나타내고, 점(45)의 수평 정도는 곡선(40)에 대한 연신 변형을 나타낸다. 아핀 변형에 있어서, 예상된 항복점 이후에 국소적인 변형 최저값이 존재하지 않으며, 따라서 연신 변형이 존재하지 않는다.

'넥킹 지수'는 연신 응력 대 항복 응력의 비율이고, 이는 1 이상의 값이다. 아핀 변형에 있어서, 넥킹 지수는 1과 동일한 것으로 예상된다.

'변형 지수'는 항복 응력 대 연신 응력의 비율이고, 이는 1이상의 값이다. 아핀 변형에 있어서, 변형 지수는 1과 동일한 것으로 예상된다.

넥킹 지수 및 변형 지수는 둘다 변형 불균일성의 척도로서 사용된다. 재료의 특징을 나타내기 위해 어느 하나의 지수를 사용할 수 있다. 이하 언급에서, 본 발명자들은 변형 지수에 촛점을 맞출 것이다. 변형 지수가 1에 근접할수록, 물품의 변형이 더욱 아핀으로 된다. 통상적으로 입수가능한 가소화 PVC 재료의 변형 지수는 다양하지만, 고급 등급의 가소화 PVC를 위해서 변형 지수는 실온에서 일반적으로 약 1.0 내지 약 1.1의 범위이다. 본 발명에서 사용되는 폴리올레핀 및 탄화수소 수지의 배합물은, 배합물로부터 만들어진 필름이 아핀 변형성을 나타내도록 충분히 낮은 변형 지수를 갖는 것이 바람직하다. 폴리올레핀에 탄화수소 수지를 첨가하는 것은 배합물의 변형 지수를 증가시키는 경향이 있고, 배합은 배향된 배합물의 변형 지수를 감소시키는 경향이 있다. 이러한 특징들은, 가소화 PVC 필름의 아핀 변형 거동을 모방한 변형 지수를 가진 필름을 수월하게 제조할 수 있도록 한다. 아핀 변형 성질의 달성은 상당히 곤란하고, 이는 그래픽 및 역반사 필름을 위해 그리고 자동차 차폐 테이프를 위해 특히 중요하다. 예를들어, 그래픽 필름을 불규칙 표면 위로 연신시킬 때, 인쇄된 그래픽이 심각하게 왜곡되어서는 안되고 그래픽의 목적하는 시각적 외형이 보존되어야 한다. 탄화수소 수지의 양 및 배향 비를 조절함으로써, 본 발명의 배합물을 사용하여 높은 응력 이완 및 낮은 변형 회복 율의 바람직한 점탄성 반응을 보존하면서 아핀 변형되는 필름을 제조할 수 있다. 이러한 거동은 가소화 PVC에 의해 나타나는 회복 저항성 핸드 특성 및 탄성한계량(permanent set) 특징 등을 가진 필름의 제조를 수월하게 한다. 이러한 특징들은 그래픽 및 기타 필름을 위해 매우 바람직하고, 다른 중합체 또는 중합체 배합물을 사용해서는 모방하기 매우 어렵다. 바람직하게는, 배합물은 약 1.2 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.1 미만, 가장 바람직하게는 약 1.0의 변형 지수를 갖는다.

일부 용도를 위하여, 본 발명의 물품은 '회복 저항성' 특징을 나타내는 필름을 형성한다. 회복 저항성이란, 본 발명의 물품(예를들어, 필름)이 그의 항복점을 지나 연신될 때 고르게 변형되고, 응력이 제거될 때 그의 변형된 형태를 실질적으로 보유하며 최소의 회복을 나타내는 것을 의미한다. 회복 저항성 거동은 또한 손으로 또는 장치를 사용하여 평가될 수 있다. 장치를 사용할 때, 회복 저항성은 잔류 응력 및 변형 회복율 값을 측정함으로써 편리하게 특징지워질 수 있다. 잔류 응력과 변형 회복율은 둘다 시간- 및 온도-의존성 물질 특성이다. 잔류 응력은 100% 연신(100% 변형)되어진 물품에 의해 유지되는 응력의 척도이고, 1분동안 연신된 위치에서 고정된다. 변형 회복율은 응력이 방출되었을 때 연신된 물품이 그의 원래 길이로 되돌아가는 정도의 시간- 및 온도-의존성 척도이다. 통상적으로 입수가능한 가소화 PVC 재료의 잔류 응력 및 변형 회복율 값은 다양하지만, 일부 고급의 가소화 PVC에 대해서 잔류 응력은 일반적으로 실온에서 60초 후에 약 3 내지 약 10MPa의 범위이고, 변형 회복율은 일반적으로 실온에서 24시간후에 약 65 내지 약 98%의 범위이다. 본 발명에서 사용되는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물은, 배합물로부터 만들어진 필름이 가소화 PVC와 유사한 거동을 하도록 선택되어진 잔류 응력 및 변형 회복율 값을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 필름에 대한 개괄로서, 잔류 응력 및 변형 회복율 값은 독립적으로 변한다. 다시말해서, 잔류 응력 값을 증가시키기 위한 변화는 종종(항상 그러한 것이 아니라) 변형 회복율 값을 감소시킨다. 그러나, 본 발명자들은, 폴리올레핀에 탄화수소 수지를 첨가하는 것이 100% 변형에서 비선형 방식으로 배합물의 이완 거동을 변화시킨다는 것을 알아내었다. 낮은 탄화수소 수지 첨가 수준에서, 배향비가 증가될 때 잔류 응력이 증가한다. 그러나, 충분히 높은 탄화수소 수지 첨가 수준 및 충분히 높은 배향비에서, 탄화수소 수지 함량이 증가함에 따라 잔류 응력이 감소된다. 변형 회복율은 탄화수소 수지 첨가 수준이 증가함에 따라 감소되는 경향이 있다. 이러한 거동은, 각종 가소화 PVC 필름의 거동을 밀접하게 모방할 수 있는 잔류 응력과 변형 회복율 값의 조합을 가진 필름을 수월하게 제조할 수 있도록 한다. 이러한 특징은 그래픽 및 기타 필름을 위해 매우 바람직하고, 다른 중합체 또는 중합체 배합물을 사용해서는 모방하기 매우 어렵다. 바람직하게는, 배합물은 실온에서 60초 후에 약 20MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 15MPa 미만, 가장 바람직하게는 약 5MPa 미만의 잔류 응력을 갖는다. 바람직하게는, 배합물은 실온에서 24시간 후에 약 80% 미만, 더욱 바람직하게는 약 60% 미만, 가장 바람직하게는 약 40% 미만의 변형 회복율을 갖는다.

목적하는 용도에서 PVC의 대체품을 위한 일반적인 지침으로서, 의도된 사용 온도에서, 바람직한 PVC 성질과 비슷하거나 이보다 개선된 성질을 가진 물품을 제공할 수 있도록, 폴리올레핀, 탄화수소 수지, 임의의 추가의 물질 및 배합물을 위한 처리 조건을 선택해야 한다. 용어 '의도된 사용 온도'란 물품이 사용 동안에(예를들어, 기판에 적용후) 전형적

으로 노출되는 온도 또는 온도 범위를 일컫는다. 많은 경우에, 의도된 사용 온도는 실온이다. 그러나, 예를들어 그래픽 필름, 역반사 시트, 자동차 테이프 또는 기타 필름이 옥외 기판에 적용되거나, 또는 옥외 조건에서 장기간 노출(예를 들어 1년 이상)될 때, 실온보다 상당히 높거나 낮은 사용 온도에 물품이 노출될 수도 있다. 당업자라면, 다양한 종류의 가능한 의도된 용도 및 사용 온도로 인하여, 선택되는 성질이 종류 및 크기 양쪽 모두에서 넓은 범위로 변할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를들어, 실온에서, 본 발명의 그래픽 필름은 바람직하게는 약 50 내지 약 1400MPa, 더욱 바람직하게는 약 300 내지 약 650MPa의 인장 모듈러스; 약 15MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 10MPa 미만의 60초후 잔류 응력; 약 85% 미만, 더욱 바람직하게는 약 75%의 24시간 후 변형 회복율; 및 약 1.1 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.05 미만, 가장 바람직하게는 약 1.0의 변형 지수를 갖는다. 실온에서, 본 발명의 테이프 이면은 바람직하게는 약 70MPa 내지 약 415MPa, 더욱 바람직하게는 약 140MPa 내지 약 345MPa의 인장 모듈러스; 약 9MPa미만, 더욱 바람직하게는 약 5MPa 미만의 잔류 응력 (600%/분 비율로 100% 신장시키고, 60초동안 신장된 위치로 유지시킨 후); 약 70% 미만, 더욱 바람직하게는 약 50% 미만의 24시간 후 변형 회복율; 및 약 1.05 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.02 미만, 가장 바람직하게는 약 1.0의 변형 지수를 갖는다. 실온에서, 본 발명 의 역반사 시트 이면은 바람직하게는 약 10 내지 약 1000MPa, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 100MPa의 인장 모듈러스를 갖는다. 목적하는 사용 온도에서, 본 발명의 물품은 ASTM D882-95A를 사용하여 평가할 때 바람직하게는 약 80% 이상, 더욱 바람직하게는 약 200% 이상의 파단 신도를 갖는다.

본 발명에서 사용되는 일부 배합물은 전형적인 연질 PVC 필름에 비하여 양호한 비-블로킹 성질(다시말해서, 그 자체 위에 감은 다음, 인접한 필름 층 또는 섬유에 들러붙지 않은 채로 감긴 것을 풀 수 있는 필름 또는 섬유로 형성되는 능력)을 갖는다. 이것은 본 발명의 배합물을 함유한 물품의 롤 가공(다시말해서, 롤 위에 감고 임의로 감긴 것을 풀고 다시 감은 웹을 사용하여 실질적으로 연속적인 방식으로 수행되는 제조)에 도움이 된다.

원한다면, 본 발명의 필름 및 섬유는 다층 구조를 가질 수 있다. 예를들어, 필름 및 섬유는 폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물을 포함한 코어 및 상이한 중합체 재료로 만들어진 하나 이상의 추가의 층(예를들어 표피층)을 가질 수 있다. 추가의 층은 바람직한 표면, 벌크 또는 광학적 성질, 예컨대 접착성 촉진, 접착제 방출, 증가된 블로킹 내성, 또는 잉크 수용성, 재봉성(sewability), 세탁성, 용접성, 내후성, 내스트래치성 또는 내마모성, 내용매성, 그라피티(graffiti) 내성, 또는 빛 조절 (예를들어, 빛 산란, 반사, 굴절, 편광, 광택, 반사방지 또는 착색)와 같은 성질의 개선을 제공할 수 있다. 추가의 층을 사용하는 것은 배합물을 함유하는 역반사 물품의 전체 비용을 감소시키는데 도움이 될 수 있다. 추가의 층은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 다층 필름을 용융 가공할 때, 인접한 층에서의 재료가 화학적 또는 물리적으로 완전히 상용성이거나 또는 특히 용융 점도의 측면에서 (원한다면 이들이 서로 조화될 수 있긴 하지만) 잘 조화되어야 할 필요는 없다. 따라서, 인접한 중합체 흐름 내의 물질이 약 1:1 내지 약 1:2 범위의 상대 용융 점도 (점도 비율)를 가질 수 있긴 하지만, 이들이 밀접하게 조화된 용융 점도를 가질 필요는 없다. 오히려, 인접한 중합체 흐름에서의 물질은 약 1:5 이상, 가능하다면 약 1:50까지의 상대 용융 점도를 가질 수 있다.

본 발명의 다층 필름을 제조하기 위해 바람직한 방법에서, 층들이 동시에 형성되고 용융된 상태에서 결합하여 냉각된다. 즉, 바람직하게는, 층들이 실질적으로 동시에 용융-가공되고, 더욱 바람직하게는 층들이 실질적으로 동시에 공압출된다. 이러한 방식으로 형성된 물품은 통합된 구조를 갖고 각종 유용한 응용을 갖는다. 이러한 다층 물품은 적어도 2개의 층, 더욱 바람직하게는 적어도 3개의 층의 구조를 갖는다. 원한다면, 다층 필름의 층이 개별적으로 형성된 다음 함께 적층될 수 있거나, 또는 층이 이동하는 웹으로서 형성된 다음 연속되는 층을 그 위에 주형할 수도 있다. 착색된 추가의 층은 다양한 방식으로, 예를들어 추가의 층에 염료를 첨가하거나, 또는 추가의 층의 표면에 잉크 또는 다른 적절한 착색제를 적용함으로써 형성될 수 있다. 층은 또한 상부 보호층(protective overlayer)과 같은 별개의 층 또는 이형 라이너와 같은 제거가능한 층일 수 있다.

대표적인 추가의 층 재료는, 이.아이.듀퐁 드 네모아 인코포레이티드(E.I.DuPont de Nemours, Inc.)로부터 상표명 엘박스(ELVAX) ™ 로 입 수가능한 것과 같은 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체; 이.아이.듀퐁 드 네모아 인코포레이티드로부터 상표명 바이넬(BYNEL) ™ 로 입수가능한 것과 같은 개질 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 (예를들어 18중량% 비닐 아세테이트 함량을 가진 바이넬 3101 아크릴레이트-개질 에틸렌 비닐 아세테이트, 및 바이넬 2860 안히드라이드-개질 에틸렌 비닐 아세테이트); 에틸렌 및 메틸 아크릴레이트의 공중합체, 예컨대 걸프 오일 앤드 케미칼스 컴퍼니(Gulf Oil and Chemicals Co.)로부터 상표명 폴리-에트 2205 EMA ™ 로 통상적으로 입수가능한 것; 이.아이.듀퐁 드 네모아 인코포레이티드로부터 상표명 서라인(SURLYN) ™ 으로 입수가능한 것과 같은 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체; 미쓰비시 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 모딕(MODIC) ™ 으로 통상적으로 입수가능한 것과 같은 말레 안히드라이드 개질 폴리올레핀 및 폴리올레핀의 공중합체; 미쓰비시 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 VMX ™ 로 통상적으로 입수가능한 것과 같은 균질하게 분산된 비닐 중합체를 함유한 폴리올레핀 (예를들어, FN-70, 50%의 전체 비닐 아세테이트 함량을 가진 에틸렌/비닐 아세테이트 기재 생성물, 및 JN-70, 분산된 폴리메틸메타크릴레이트를 함유하고 23%의 비닐 아세테이트 함량 및 23%의 메틸 메타크릴레이트 함량을 가진 에틸렌/비닐 아세테이트 기재 생성물); 비.피.케미칼스 인코포레이티드로부터의 폴리본드(POLYBOND) ™ (아크릴산과 그래프트화된 폴리올레핀으로 생각됨); 퀀텀 케미칼스 인코포레이티드(Quantum Chemicals, Inc.)로 부터의 플렉사르(PLEXAR) ™ (작용기와 그래프트화된 폴리올레핀으로 생각됨); 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 프리마코르(PRIMACOR) ™ 로 통상적으로 입수가능한 것과 같은 에틸렌과 아크릴산의 공중합체; 이.아이.듀퐁 드 네모아로부터 상표명 누크렐(NUCREL) ™ 로 통상적으로 입수가능한 것과 같은 에틸렌과 메타크릴산의 공중합체; 이스트만 케미칼스 인코포레이티드

로부터 입수가능한 것과 같은 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체; 엘프 아토켐 노쓰 아메리카(Elf Atochem North America)로부터 상표명 로타데르(LOTADER) ™ AX8900으로 입수가능한 것과 같은 에틸렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트를 함유한 삼원공중합체; 및 모르톤 케미칼스 인코포레이티드(Morton Chemicals, Inc.)로부터 상표명 모르테인(MORTHANE) ™ PN09-200으로 입수가능한 것과 같은 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.

폴리올레핀과 탄화수소 수지의 배합물을 충진제, 염료, 안료, 기핵제, 가소제, 산화방지제, 난연제, UV 안정화제 또는 흡수제, 열 안정화제, 및 압출 보조제 및 윤활제와 같은 가공 보조제를 포함한 다양한 보조제와 함께 조합할 수 있다. 예를들어, 응집 강도 및 강성도를 증가시키기 위하여 점토, 수화 실리카, 규산칼슘, 실리코-알루미네이트, 및 미세한 노 및 열 블랙을 첨가할 수도 있다. 내산성 및 내약품성을 증가시키고 기체 투과성을 감소시키기 위하여, 판상 안료 및 충진제, 예컨대 운모, 흑연 및 탈크를 첨가할 수 있다. 예를들어 잉크-수용성, 재봉 성, 세탁성, 및 RF, HF, 열 또는 초음파 에너지를 사용한 용접성과 같은 성질을 부여하거나 개선시키기 위하여 각종 보조제를 첨가할 수 있다. 색, 투명성 및 광택과 같은 배합물의 광학적 특성을 개선시키기 위하여, 안료, 충진제 및 염료를 사용할 수 있다. 다른 충진제는 유리 또는 중합체 비이드 또는 버블, 금속 입자, 섬유 등을 포함할 수 있다. 전형적으로, 안료 및 충진제는 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 내지 약 50중량%의 양으로 사용될 것이다. 유사하게, 본 발명의 물품에서 사용되는 추가의 층에 보조제를 첨가할 수 있다.

다작용성 아크릴레이트, 벤조페논, 벤조페논의 유도체, 및 치환된 벤조페논, 예컨대 아크릴로일옥시벤조페논과 같은 가교제를 본 발명의 일부 배합물에 첨가할 수 있고, 이것은 내용매성, 아핀 변형 특징 또는 인장 모듈러스와 같은 배합물의 특성을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 가교제는 열적으로 활성화되지 않는 것이 바람직하지만, 그 대신 자외선 또는 전자-비임 조사와 같은 전자기 방사선에 의해 활성화된다. 가교제가 사용된다면, 이것은 전형적으로 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 5.0 중량%의 양으로 첨가된다. 또한 본 발명의 역반사 물품에서 사용되는 추가의 층에 가교제를 첨가할 수 있다.

화염 개시 또는 화염 증식에 대한 저항성을 개선시키기 위하여 난연제를 첨가할 수 있다. 그의 예는 데카브로모디페닐옥시드와 같은 브롬화 방향족 화합물; 삼산화안티몬 또는 오산화안티몬과 같은 안티몬 화합물; 삼수화알루미늄; WO99/28128호에 기재된 난연제; 및 M.A.한나 코포레이션으로부터 상표명 PE 농축물 1-Nat-2P-W로 통상적으로 입수가능하고 브롬화 이미드, 삼산화안티몬 및 폴리에틸 렌 중합체의 난연제 배합물을 함유하는 난연제인 폴리에틸렌 농축물을 포함한다. 사용된다면, 난연제는 전형적으로 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 약 1중량% 내지 약 50중량%의 양으로 첨가된다. 난연제가 본 발명의 물품에서 사용되는 추가의 층에 첨가될 수 있다.

UV 광 또는 열에 의한 환경 노화에 대해 보호하거나 또는 처리를 개선하기 위해, 산화방지제, 자외선 흡수제(UVAs) 또는 안정화제를 사용할 수 있다. 적절한 산화방지제는 장해 페놀 및 장해 포스파이트를 포함한다. 적절한 UVAs는 벤조페논, 벤조트리아졸 및 벤즈옥사지논을 포함한다. 적절한 안정화제는 라디칼 스캐빈져 (예를들어, 장해 아민 및 장해 벤조에이트) 및 히드로퍼옥시드 분해제(예를들어, 장해 아민 및 인산염)을 포함한다. 전형적으로, 산화방지제, UVAs 및 안정화제가 배합물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1중량% 내지 약 5중량%의 양으로 사용된다. 본 발명의 물품에서 사용되는 추가의 층에 산화방지제, UVAs 및 안정화제를 첨가할 수 있다.

폴리올레핀과 탄화수소 수지 및 임의의 보조제의 배합은 성분들이 실질적으로 균일하게 분포되는 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 적절한 방법은 용융 배합, 용매 배합, 물리적 혼합 및 공압출을 포함한다. 적절한 배합 장치는 쉽게 입수될 수 있고, 당 업자에게 친숙할 것이다.

다양한 종류의 장치 및 당 기술분야에 공지된 다수의 용융-가공 기술(전형적으로, 압출 기술)을 사용하여 배합물로부터 본 발명의 필름 및 섬유를 제조할 수 있다. 이러한 장치 및 기술은 예를들어 미국 특허 3,565,985호(Schrenk 등), 5,427,842호(Bland 등), 5,589,122호(Leonard 등), 5,599,602호(Leonard 등) 및 5,660,922호(Herridge 등)에 개시되어 있다. 예를들어, 원하는 층의 수 및 압출되는 재료의 종류에 의존하여, 단일- 또는 다중-다기관 다이, 방사구, 만월 피드블록 (예컨대 미국 특허 5,389,324호, Lewis 등에 기재된 것) 또는 기타 유형의 용융 가공 장치를 사용할 수 있다. 최종 필름에 있는 층의 수를 증가시키기 위하여, 필름을 다수의 개별적인 작은필름으로 분할한 다음 다른 하나 위에 하나를 적층시키는 층 배율기를 사용할 수도 있다.

원한다면, 본 발명의 다층 물품에서 층들 사이의 접착성을 증가시키기 위하여 연결 층(tie layer)을 사용할 수 있다. 연결 층에서 유용한 재료는 상기 언급된 각종 추가의 층 재료를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

적절한 수집기 위에 본 발명의 물품(예를들어, 필름 및 섬유)을 주형하거나 압출시켜(임의로 용매의 도움을 받아) 그 자체로 사용할 수 있다. 원한다면, 예를들어 캘린더링, 표면 처리, 연속 코팅 단계 또는 당업자에게 친숙한 기타 가공 기술을 사용하여 물품을 더욱 가공할 수도 있다. 일부 용도를 위하여, 얻어지는 필름 또는 섬유의 기계적 성질을 변경시키기 위하여 사용전에 필름을 바람직하게 배향(예를들어, 연신)시킨다. 적절한 배향 장치를 쉽게 입수할 수 있고, 이것은 당업자에게 친숙하다. 하나 이상의 연신 단계 및 하나 이상의 연신 온도를 사용하여 단축 또는 이축 배향을 수

행할 수 있다. 기계적 연신을 위하여, 배합물의 Tg 내지 Tn 범위의 온도에서 적절한 길이방향 또는 횡방향 연신 장치를 사용하여 필름을 연신시킴으로써 배향이 바람직하게 수행된다. 이러한 장치는 연속적으로 또는 동시 에 작동될 수 있다. 블로운 필름을 위하여, 연신은 바람직하게는 배합물의 Tm 근처 또는 그보다 높은 온도에서 필름의 관을 블로우잉시켜 관의 직경을 증가시킴으로써 배향이 바람직하게 수행된다.

개선된 치수 안정성을 제공하기 위해, 필름을 배향 단계 또는 단계들 이후에 선택된 온도(전형적으로 배합물의 융점 미만)에서 임의로 열-처리할 수 있다. 적절한 열 처리 및 열 처리 방법이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 열 처리 동안에 물품이 억제될 수 있다. 예를들어, 배향된 후에 가열된 챔버를 통해 필름을 통과시킬 수 있다.

원한다면, 하나 이상의 기능 층을 본 발명의 물품에 적용할 수 있다. 예를들어, 필름의 주 표면의 적어도 하나에 접착제 층을 적용할 수 있다. 접착제 층은 압력, 열, 전자기 에너지, 용매 또는 이들의 조합에 의해 활성화될 수 있고, 다양한 화학 조성을 가질 수 있다. 적절한 접착제는 예를들어 폴리(α올레핀), 블록 공중합체, 아크릴레이트, 고무/수지, 또는 실리콘을 기재로 할 수 있다. 접착제는 회전 막대 다이, 슬롯 다이 또는 그라비어 롤과 같은 통상적인 코팅 장치를 사용하여 통상적인 코팅 중량 (예를들어, 0.0001 내지 0.02 g/cm ^{2})으로 적용될 수 있다. 다른 기능층이 또한 사용될 수 있다. 예를들어, 잉크-수용층, 마모층, 역반사 또는 기타 광 조절층(예를들어, 동시계류중인 출원 번호 09/783,361호, '역반사 물품 및 방법', 2001년 2월 14일 출원에 기재된 것과 같은 역반사 요소의 층), 감광성 층, 이형층 또는 기타 기능층이 사용될 수 있다. 물품에 대한 기능층의 접착성을 향상시키기 위하여, 본 발명의 물품을 표면-처리할 수 있다 (예를들어, 화학적 하도 코팅, 화염 처리, 코로나 방전 처리 또는 당업자에게 친숙한 기타 표면 처리를 사용).

본 발명의 물품은 각종 응용에서 사용될 수 있다. 예를들어, 본 발명의 필름은 시트 제품 (예를들어, 장식, 반사 또는 그래픽 시트), 파이핑, 전사인쇄, 바닥 재료 (예를들어, 비닐 바닥 타일 또는 비닐 롤 제품의 대체품), 벽 피복재 (예를들어, 비닐-코팅된 벽지의 대체품), 선반 종이, 창문 필름, 가요성 포장 필름, 라벨 스톡, 테이프 이면, 소비자 의류 및 신발에서 사용될 수 있다. 일반적으로, 이러한 필름은 약 25㎛ 내지 약 500㎛의 두께를 갖는다. 원하는 용도에 의존하여, 25㎛ 미만 또는 500㎛ 초과의 두께가 사용될 수 있다. 반사 시트 제품은 상기 언급된 동시계류중인 출원 번호 09/783,361호에 기재된 비-탄성 필름 층을 갖는 것을 포함하며, 이들의 개시내용은 본 명세서에서 참고문헌으로 포함된다.

본 발명의 섬유는 바닥 매트(예를들어, 현관 매트), 카펫, 직물 또는 부직포 및 기타 용도에서 사용될 수 있다. 섬유는 일체형일 수 있거나 또는 다층 구조(예를들어, 코어-쉘 구조)를 가질 수 있다. 섬유는 완전히 본 발명의 배합물로부터 제조될 수 있거나, 기타 재료의 층 또는 층들을 함유할 수 있다 (예를들어, 코어 또는 하나 이상의 쉘 층, 또는 코어 및 하나 이상의 쉘 층의 양쪽 모두에 본 발명의 배합물을 갖는 코어-쉘 구조). 섬유는 원하는 용도에 의존하여 다양한 두께를 가질 수 있다.

본 발명의 물품의 성질을 하기 실시예에서 더욱 예증한다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

실시예 1

브라벤더(BRABENDER) ™ 혼합 헤드 (C.W. 브라벤더 인스트루먼츠 인코포레이티드)를 사용하여, 70%, 60%, 50% 또는 40% 폴리올레핀 함량 및 30%, 40%, 50% 또는 60% 탄화수소 수지 함량에서, 렉스플렉스(REXFLEX) WL203 폴리프로필렌 FPO(헌츠만 코포레이션) 및 피코라이트(PICCOLYTE) C135 테르펜 탄화수소 수지(헤르큘스 인코포레이티드)의 혼합물을 기초로 한 여러 배합물을 배합하였다. 탄화수소 수지 및 배합물을 함유하지 않는 대조 조성물을 180℃ 및 100rpm의 회전 속도에서 3분동안 배합하였다. 180 내지 200℃로 플래튼이 가열된 수압 프레스를 사용하여, 배합된 대조 조성물 및 배합물을 약 0.5 내지 1mm 두께의 필름으로 압축하였다. 압축된 필름을 가열된 플래튼에서 꺼내고, 즉시 두번째 프레스 내의 수-냉각된 플래튼들 사이에 재삽입하고, 압력하에 놓아두어 필름을 급냉하였다. 필름을 손으로 촉진해보면, 필름이 비닐-유사 감촉을 갖고 비-탄성이고 정합성이고 드레이프성임이 입증되었다. 30% 또는 40% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물은 손으로 아핀 변형가능하였다. 필름이 낮은 신장율에서 손으로 회복-연신가능하긴 하지만, 이들은 높은 신장율에서 손으로 찢어질 수 있었다. 이러한 특징들은 전형적인 가소화 PVC 필름을 밀접하게 모방하였다.

3℃/분으로 -60℃에서부터 80℃까지 증가하는 온도 스캔을 사용하여, 1Hz 및 0.1%의 공칭 변형율에서 레오메트릭스(RHEOMETRICS) ™ 고체 분석기II를 사용하여 7 내지 10일 후에 필름들의 동적 기계적 성질을 측정하였다.

도 1에서 곡선 (12), (13), (14), (15) 및 (16)은, 100% 폴리프로필렌(곡선 112) 및 30%, 40%, 50% 및 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물(각각, 곡선 13, 14, 15 및 16)에 대해 Tanδ 대 온도를 예증하는, 동적 기계적 분석(DMA) 곡선을 나타낸다. 탄화수소 수지 함량이 증가함에 따라, Tanδ피크의 변위 위치에 의해 확인되는 바와 같이 유리 전이 온도(Tg)가 체계적으로 증가된다. 각각의 배합물의 단일 Tg는, 배합물이 상용성이고 혼화성임을 나타낸다. 도 1a에서 곡선(17),(18) 및 (19)는 3개의 대표적인 가소화 PVC 수지에 대해 Tanδ대 온도 DMA 결과를 예증한다. 이러

한 수지들은 폴리올레핀 및 탄화수소 수지의 적절한 배합물을 선택함으로써 쉽게 모방될 수 있는 상이한 Tg 값을 갖는다. 이것은 PVC 필름의 온도-의존성 거동을 조화시키거나 모방하는 것을 수월하게 한다.

도 2에서 곡선(22), (23), (24), (25) 및 (26)은 100% 폴리프로필렌(곡선 22) 및 30%, 40%, 50% 및 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물(각각, 곡선 23, 24, 25 및 26)에 대한 저장 모듈러스를 나타낸다. 도 2a에서 곡선 (27), (28) 및 (29)는 3개의 대표적인 가소화 PVC 수지에 대한 저장 모듈러스를 나타낸다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄화수소 수지의 비율을 증가시키면, 배합물의 실온 저장 모듈러스가 또한 증가하게 된다. 이것은 PVC 필름의 저장 모듈러스 거동 및 '(손에 의한)촉감 (hand)'을 조화시키거나 모방하는 것을 수월하게 한다. 또한, 탄화수소 수지의 비율을 증가시키면, 배합물의 승온 저장 모듈러스가 저하된다 (예를들어, 60℃ 내지 70℃). 상기 언급된 바와 같이, 열을 사용하여 필름이 이러한 표면과 정합성을 갖도록 잘 다룰(연화시킬) 수 있기 때문에, 후자의 효과는 이러한 배합물로부터 만들어진 필름을 불규칙 표면에 적용하는데 도움이 될 수 있다. 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물은 실제로 도 2a의 곡선에 나타낸 비교 PVC 필름에 비해 높은 온도에서 더욱 양호한 정합성을 갖는다.

실시예 2

254mm 폭 3층 클로에렌(CLOEREN) ™ 공압출 베인 다이, 수 냉각 주형 롤 및 하향 와인드 업 설비를 사용하여 여러 개의 3층 필름을 제조하였다. 60%, 50% 또는 40% 렉스플렉스 WL203 FPO 폴리올레핀 및 40%, 50% 또는 60% 피코라이트 C135 테르펜 탄화수소 수지를 함유하는 배합물을 34 mm 베르스토르프(BERSTORFF) ™ 공-회전 2축 압출기에서 배합하고, 다이의 중심층에 공급하였다. 다이의 2개 표면 층에, 2개의 독립적인 단축 압출기로부터 전달되는 12.0% 비닐 아세테이트 함량 및 8.0 용융 유동 지수를 가진 엘박스(ELVAX) ™ 3134 (듀퐁 컴퍼니) 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)를 공급하였다. 표면 층이 전체 필름의 각각 15%이고 중심 층이 전체 필름의 70%가 되도록, 3개 압출기로부터의 유동 속도를 조절하였다. 주형 롤을 23℃로 냉각하였다. 각각의 배합물로부터 0.08mm 두께 및 0.8mm 두께 필름을 주형하였다. 더욱 두꺼운 필름을 사용하여 75℃의 온도 및 100%/초의 연신비에서 이축 연신된 필름을 제조하였다. 2×2, 3×3, 4×4, 및 6×6 균형 연신비를 가진 필름을 제조하기 위해 동시적 방식으로 모든 연신을 수행하였다.

필름을 손으로 촉진해보면, 필름이 비닐-유사 감촉을 갖고 비-탄성이고 정합 성이고 드레이프성이고 손에 의해 아핀 변형가능함이 입증되었다. 필름은 낮은 신장율에서 손으로 회복-연신가능하긴 하지만, 높은 신장율에서는 손으로 찢어질 수 있었다. 필름은 실질적으로 등방성 거동을 가지며, 다시말해서 물리적 성질이 필름 평면에 있는 2개 직교 방향의 각각에서(이 경우에, 2개의 배향 방향에서) 필수적으로 동일하였다.

파단 인장 시험, 응력 이완 시험 및 변형 회복율 시험을 사용하여, 7 내지 10일 후에 얇은 주조 필름(0.08mm) 및 이축 연신 필름의 기계적 시험을 수행하였다.

다음과 같이 수행되는 파단 인장 시험을 사용하여 인장 모듈러스 및 변형 지수를 수득하였다. 12.7mm 폭을 가진 필름 샘플을 50.8mm의 게이지 길이에서 인장 시험기에 놓았다. 인장 시험기를 25.4mm/분 (50%/분)의 크로스헤드 속도에서 1% 변형까지 작동시킨 다음, 샘플이 파괴될 때까지 305mm/분 (600%/분)으로 작동하였다. 인장 모듈러스를 0.5% 내지 1% 변형 사이에서 시컨트 모듈러스로서 기록하였다. 변형 지수를 항복 응력 대 연신 응력의 비율로서 기록하였다.

다음과 같이 수행되는 응력 이완 시험을 사용하여 잔류 응력 및 변형 회복율을 수득하였다. 12.7mm 폭을 가진 필름 샘플을 50.8mm의 게이지 길이에서 인장 시험기에 놓았다. 2개의 표준 표지를 샘플 위에 50.8mm 떨어진 위치에 표시하였다. 표준 표지가 101.6mm 떨어져 있도록, 305mm/분(600%/분)의 크로스헤드 속도에서 100% 변형까지 인장 시험기를 작동시켰다. 샘플을 100% 변형에서 60초 동안 유지시키고, 잔류 응력을 기록하였다. 인장 시험기로부터 샘플을 제거하고, 실온에서 24시간동안 작업대 표면에서 자유롭게 회복시켰다. 표준 표지들 사이의 새로운 길이를 기록하고, 샘플이 작업대 표면 위에서 회복될 때 소실되는 원래의 변형의 퍼센트로서 변형 회복율을 계산하였다.

주조 필름 및 이축 연신된 필름에 대한 데이타를 도 3, 4, 5 및 6에 나타낼 수 있다. 도 3은 40%, 50% 또는 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물에 대한 인장 모듈러스 대 연신비를 나타낸다 (각각 곡선 34, 35 및 36). 폴리올레핀에 탄화수소 수지를 첨가하면 배합물의 인장 모듈러스가 증가된다. 충분히 높은 배향 비 위에서 (예를들어, 약 2×2 또는 3×3 배향에서 발생되는 최저치 또는 변곡점 위에서), 배향 증가는 배향된 배합물의 인장 모듈러스를 증가시켰다. 그러나, 인장 모듈러스는 연신비에 의해서 보다 탄화수소 수지 함량에 의해 더욱 크게 영향을 받는다. 4×4 또는 6×6으로 연신된 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물로부터, 약 620 내지 약 700MPa의 인장 모듈러스 값이 수득되었다. 60% 탄화수소 수지 함량에서, 낮은 연신비로 이축 연신된 필름은 항복에 앞서서 파손이 일어나도록 취약해지는 경향이 있다. 이축 연신비가 3×3 이상으로 증가될 때, 이러한 필름은 항복점이 실현되는 것보다 초과하여 더욱 연성으로 되고 더욱 신장되었다. 즉, 주조되고 2×2까지 이축 연신되어진 60% 탄화수소 수지를 함유하는 필름은 취약하지만, 3×3, 4×4 및 6×6으로 이축 연신된 유사한 필름은 각각 283%, 211% 및 163%의 파단 신도를 나타내었다.

도 4a는 50% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물로 부터 제조되고 각각 주조되거나(곡선 40), 2×2로 연신되거나(곡선 41) 또는 3×3으로 연신된(곡선 42) 필름 샘플에 대한 응력-변형 곡선(40), (41) 및 (42)을 나타낸다. 곡선(40)은 비-아핀 변형을 나타낸다. 도 4a에서의 곡선(41) 및 (42)은 점진적으로 더욱 큰 정도의 아핀 변형을 나타낸다. 상기 언급된 바와 같이, 점(43)은 곡선(40)에 대해 관찰된 항복점이다. 점(46)은 변곡점이고 곡선(42)에 대한 항복점으로 생각된다. 도 4a에서 점(43)의 수직 높이는 곡선(40)에 대한 항복 응력을 나타내고, 점(44)의 수직 높이는 곡선(40)에 대한 연신 응력을 나타낸다. 도 4a에서 점(43)의 수평 정도는 곡선(40)에 대한 항복 변형을 나타내고, 점(45)의 수평 정도는 곡선(40)에 대한 연신 변형을 나타낸다.

도 4는 40%, 50% 또는 60% 탄화수소 수지를 함유하는 배합물 (각각 곡선 47, 48 및 49)에 대한 변형 지수 대 연신비를 나타낸다. 폴리올레핀에 탄화수소 수지를 첨가하는 것은 주조 필름에서 비-아핀 변형을 일으키는 경향이 있다. 그러나, 이축 연신비가 증가함에 따라, 변형 지수가 감소하고 적절히 높은 연신비에서 1.0 (완전한 아핀 변형)에 근접한다. 따라서, 가장 높은 탄화수소 수지 함량에서도 변형 지수가 1.0으로 조절될 수 있다. 가장 높은 탄화수소 수지 함량 재료가 도 5 및 도 6에 나타낸 것과 같은 최대의 회복 저항성 (정합성) 특징을 나타내기 때문에 이것이 중요하다. 예를들어 6×6으로 연신된 60% 탄화수소 수지 재료에 대해 잔류 응력은 10.7MPa이고, 24시간 변형 회복율은 49%이다 (도 5의 곡선(56) 및 도 6의 곡선(66) 참조).

실시예 3

약 62mm의 공칭 직경을 가진 3층 환상 다이를 사용하여 수 개의 3층 블로운 필름을 제조하였다. 60%, 50% 또는 40%의 렉스플렉스 WL 203 FPO 폴리올레핀 및 40%, 50% 또는 60%의 피코라이트 C135 테르펜 탄화수소 수지를 함유하는 배합물을 브라벤더 원추 이축 압출기에서 배합하고, 다이의 중심층에 공급하였다. 2개의 독립 단축 압출기로부터 전달된 12.0% 비닐 아세테이트 함량 및 0.35% 용융 유동 지수를 갖는 엘박스 ™ 135 (듀퐁 컴퍼니) 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)를 다이의 2개의 표면 층에 공급하였다. 실시예 2에서와 같이, 표면층이 전체 필름의 각각 15%이고 중심층이 전체 필름의 70%가 되도록 3개의 압출기로부터의 유동 속도를 조절하였다. 8×2의 공칭 MD×TD 연신비 및 약 0.1mm의 최종 필름 두께를 얻기 위해 권취 속도 및 버블 공기 압력을 조절하였다. 실시예 2에 기재된 방법을 사용하여, 블로운 필름의 기계적 성질을 기계 및 횡 방향에서 평가하였다. 블로운 필름에 대한 데이타를 도 7, 8, 9 및 10에서 찾아볼 수 있다. 도 7은 기계 방향 및 횡 방향에서 인장 모듈러스 대 탄화수소 수지 함량 (각각 곡선 71 및 72)을 나타낸다. 도 8은 기계 방향 및 횡 방향에서 변형 지수 대 탄화수소 수지 함량(각각 곡선 81 및 82)을 나타낸다. 도 9는 기계 방향 및 횡 방향에서 잔류 응력 대 탄화수소 수지 함량을 나타낸다 (각각, 곡선 91 및 92). 도 10은 기계 방향 대 횡 방향에서 변형 회복율 대 탄화수소 수지 함량을 나타낸다 (각각 곡선 101 및 102). 도 3에 나타낸 바와 같이, 도 7은 인장 모듈러스가 연신비에 의해서보다 탄화수소 수지 함량에 의해 더욱 영향을 받는다는 것을 예증한다. 블로운 필름 공정으로부터의 비균형 연신비가 8MD×2TD이라 하더라도, 블로운 필름의 인장 모듈러스는 양쪽 시험 방향 에서 동일한 것으로 나타났다. 관찰된 변형 지수가 일반적으로 블로운 필름에 대해 높기 때문에, 블로우잉 공정을 통해 전달되는 배향이 실시예 2에서 사용된 텐터링 공정을 통해 전달되는 것 만큼 높지는 않을 수도 있다 (도 4의 곡선(46)과 도 8의 곡선(81) 및 (82)을 비교한다). 그러나, 변형 지수를 낮추기 위해 배향을 증가시키는 장점을 도 18에서 찾아볼 수 있다. 도 8에서, MD 변형 지수(곡선 81)는 횡 방향 변형 지수(곡선 82)보다 낮다. 이것은 기계 방향에서의 더욱 높은 연신비에 의해 유발되는 것으로 보인다. 실시예 2의 텐터링된 필름의 경우에서와 같이, 실시예 3의 블로운 필름은 더욱 높은 탄화수소 수지 농도에서 개선된 회복 저항성 특징 (낮은 잔류 응력 및 낮은 변형 회복율)을 나타내었다 (도 5, 6, 9 및 10 비교).

실시예 1 내지 3의 결과는, 더욱 높은 탄화수소 수지 농도를 함유하는 배합물이 실온에서 증가된 인장 모듈러스를 갖고, 승온에서 저하된 인장 모듈러스를 갖는다는 것을 나타낸다. 이것은 큰 기판 위에 얇은 필름을 적용하는 것을 수월하게 하고, 적용장치가 중간 정도의 열을 사용하여 기판에 있는 불규칙에 필름을 정합시키는 것을 도와준다. 실시예 2 및 3의 결과는, 더욱 높은 탄화수소 수지 농도가 잔류 응력 및 변형 회복율을 둘다 저하시키는 것을 나타낸다. 이러한 성질은 가소화 PVC와 매우 유사하고 어떤 경우에는 그 보다 양호한 '회복 저항성' 특징을 갖는 필름을 제조할 수 있게 한다. 이러한 '회복 저항성' 특징은 불규칙 (윤곽) 표면에 코팅된 접착제를 사용하여 영상-포함 역반사 물품이 단단하게 도포될 수 있도록 하고, 도포된 물품이 그래픽의 수명 동안 불규칙 표면의 형태를 보유할 수 있도록 한다. 텐터링 공정 또는 블로운 필름 공정을 통한 충분한 배향은 변형 지수를 낮추 고 더 많은 아핀 변형을 제공하는 유리한 효과를 갖는다. 아핀(균일) 변형은 불규칙 표면에 역반사 물품을 적용함에도 불구하고 인쇄된 영상의 외관을 보존하는 것을 돕는다.

실시예 4

실시예 2의 방법을 사용하여, 3개의 3층 필름을 제조하였다. 레이스트리츠(LEISTRITZ) ™ 34-mm 공회전 이축 압출기에서 배합된 60% 렉스플렉스 WL 203 FPO 폴리올레핀 및 40% 피코라이트 C135 테르펜 탄화수소의 배합물을 다이의 중심층에 공급하였다. 단축 압출기로부터 전달된 에틸렌 메타크릴산 공중합체의 서라인 ™ 1705-1 아연 이오노머를 다이의 외층의 하나에 공급하였다. 이러한 층은 최종 필름 구조에서 고 광택, 내용매성 및 내마모성 층을 형성하였다. 두번째 단축 압출기로부터 전달된 18% 비닐 아세테이트 함량을 가진 바이넬 ™ 3101 아크릴레이트-개질 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체를 다이의 다른 외층에 공급하였다. 이 층은 아크릴레이트-기재 역반사 입방체 모

서리 요소의 층이 적용되는 수용체 층을 형성하였다. 고 광택 층이 얻어진 필름의 10%이고, 모서리 층이 70%이고 수용체 층이 20%가 되도록, 3개 압출기로부터의 유동 속도를 조절하였다. 바이넬 3101 공중합체 대신에 수용체 층에서 바이넬 3860 안히드라이드-개질 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 또는 모르테인 PN09-200 열가소성 폴리우레탄을 사용하여 다른 2개의 필름을 유사한 방식으로 제조하였다. 모든 3개 필름의 수용체 층을 코로나-처리하여, 입방체-모서리 역반사 요소의 접착성을 촉진시켰다.

도 11은, 본 발명의 다층 필름 및 가소화 PVC에 대해 Tanδ 대 온도를 예증하는 동적 기계적 분석 곡선을 나타낸다. 모든 3개의 다층 필름은 도 11에서 곡선(111)로 나타낸 것과 같이 유사한 동적 분석 곡선을 갖는다. 가소화 PVC는 도 11에서 곡선(113)으로서 표시된다. 도 11은 다층 필름 및 가소화 PVC에 대한 저장 모듈러스 대 온도 곡선을 나타낸다 (각각 곡선 115 및 117). 다층 필름은 가소화 PVC 필름의 기계적 성질과 밀접하게 조화되었다.

실시예 5

실시예 4의 방법을 사용하여, 80% 렉스플렉스 WL203 FPO 폴리올레핀 및 20% 피코라이트 C135 테르펜 탄화수소 수지의 배합물을 함유하는 코어 층과, 서라인 1705-1 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체로부터 만들어진 광택층을 사용하여 몇 개의 3층 필름을 제조하였다. 모든 경우에, 수용체 층이 필름의 10%를 나타내도록 압출기를 조절하였다. 대부분의 경우에 코어가 필름의 70%를 나타내도록 압출기를 조절하였다. 그러나, 필름 5-2에 대하여, 코어가 필름의 50%를 나타내도록 압출기를 조절하였다. 각각의 필름에 대하여, 수용체 층에서 사용되는 재료의 양 및 종류와 필름 번호를 하기 표 I에 나타낸다.

[표 I]

필름 번호	수용체 층
5-1	20% 바이넬 3101 아크릴레이트-개질 에틸렌 비닐 아세테이트
5-2	40% 바이넬 3101 아크릴레이트-개질 에틸렌 비닐 아세테이트
5-3	20% 바이넬 2014 산-개질 에틸렌 아크릴레이트
5-4	20% 바이넬 2002 산-개질 에틸렌 아크릴레이트
5-5	20% 엘박스 3165 에틸렌 비닐 아세테이트
5-6	20% 바이넬 22E695 아민-개질 산 공중합체
5-7	20% 누크렐 0403 에틸렌/메타크릴산 공중합체

필름은 가소화 PVC와 같은 촉감을 가졌다.

실시예 6

실시예 5의 방법을 사용하여, 10% 또는 20% 레갈라이트 ™ V3120 부분 수소화 탄화수소 수지와 배합된 90% 또는 80% 렉스플렉스 WL 203 FPO 폴리올레핀으로부터 만들어진 코어를 사용하여 필름을 제조하였다. 필름은 각각 서라인 1705-1 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체로부터 만들어진 10%의 광택 층을 함유하였다. 각각의 필름에 대해 수용체 층 및 코어 층에서 사용되는 재료의 양 및 종류와 필름 번호를 하기 표 II에 기재한다.

[표 II]

필름 번호	수용체 층	코어 층
6-1	30% 바이넬 3101 개질 EVA	60% 20/80 레갈라이트 V3120/렉스플렉스 WL203
6-2	20% 바이넬 3101 개질 EVA	60% 20/80 레갈라이트 V3120/렉스플렉스 WL203
6-3	20% 바이넬 2014 산-개질 에틸렌 아크릴레이트	60% 20/80 레갈라이트 V3120/렉스플렉스 WL302

필름은 가소화 PVC와 같은 촉감을 가졌다.

실시예 7

실시예 4의 방법을 사용하여, 코어 층에 형광 염료를 함유하는 3층 필름을 제조하였다. 염료를 분해되는 것으로부터 보호하고, 필름의 외층에 의한 이동을 방해하였다. 압출기에서 코어 재료 배합물에 호스타졸(HOSTASOL) ™ 옐로우 3G 형광 염료(클라리언트 코포레이션(Clariant Corp.))를 첨가하였다. 얻어지는 필름은 가소화 PVC와 유사한 감촉을 가졌다.

실시예 8

실시예 1의 방법을 사용하여, 60:40 비율의 폴리올레핀 및 탄화수소 수지를 함유하는 필름 샘플을 34.65% 이산화티탄 및 0.42% 이르가녹스(IRGANOX) ™ 1010 산화방지제 (시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능함), 0.84% 이르가포스(IRGAFOS) ™ 12 산화방지제 (시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능함), 0.25% 티누빈(TINUVIN) ™ 328 UV 흡수제 (시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능함) 및 0.25% 티누빈 770 장해 아민 광 안정화제 (시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능함)와 조합하였다. 각각의 탄화수소 수지의 3개의 상이한 롯트로부터 3개의 상이한 탄화수소 수지 (피코라이트 C135, 레갈레즈 1139, 또는 레갈라이트 T1140)를 사용하여 필름을 제조하였다. 아틀라스(ATLAS) ™ CI 65A 크세논 아크 풍화측정계 및 ASTM 시험 방법 G26 방법 A를 사용하여 풍화를 측정하였다. 모든 9개의 필름 샘플 위에서 500 시간 후에 인장 데이타를 수집하였다. 파단 변형 및 단편 모듈러스 값 (1.5 내지 2% 변형 사이에서 측정됨)은 다음과 같은 변화를 나타내었으며, 이는 풍화작용에 의해 발생된 필름 샘플의 취화 정도를 암시하는 것이다. 피코라이트 C135 탄화수소 수지를 함유하는 필름 샘플에 대하여, 파단 변형 및 세그먼트 모듈러스에서의 평균 변화는 각각 -78% 및 +34%였다. 레갈레즈 1139 수지를 함유한 필름 샘플에 대하여, 평균 변화는 -75% 및 +18%였다. 레갈라이트 T1140 수지를 함유한 필름 샘플에 대하여, 평균 변화는 -12% 및 +12%였다.

실시예 9

실시예 8의 방법을 사용하여, 34.32% TiO_2 를 사용하여 레갈레즈 1139 또는 레갈라이트 T1140 탄화수소 수지를 함유한 추가의 필름 샘플을 제조하고, 실시예 8에서 사용된 산화방지제, UV 흡수제 및 HALS의 양을 2배로 하였다. 풍화측정계를 사용하여 1000시간동안 필름 샘플을 평가하였다. 파단 변형 및 세그먼트 모듈러스 값은 다음과 같은 변화를 나타내었으며, 이는 풍화작용에 의해 발생된 필름 샘플의 취화 정도를 암시하는 것이다. 레갈레즈 1139 수지를 함유한 필름 샘플에 대하여, 평균 변화는 -73% 및 +28%였다. 레갈라이트 T1140 수지를 함유한 필름 샘플에 대하여, 평균 변화는 -6% 및 +7%였다.

실시예 10

실시예 9의 방법을 사용하여, 34.32%의 TiO_2, 각각 0.25%의 산화방지제 이르가녹스 1010 및 이르가포스 168, 0.5%의 UV 흡수제 티누빈328, 및 각각 0.25중량%의 할스 티누빈770 및 키마소르브(CHIMASORB) ™ 2020 (시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드로부터 통상적으로 입수가능함)을 사용하여, 피코라이트 C135, 레갈레즈 1139 또는 레갈라이트 T1140 탄화수소 수지를 함유한 추가의 필름 샘플을 제조하였다. 필름 샘플을 500 시간동안 풍화측정계에서 평가하였다. 파단 변형 및 세그먼트 모듈러스 값은 다음과 같은 변화를 나타내었으며, 이것은 풍화에 의해 필름 샘플의 취화가 일어나는 정도를 암시하는 것이다. 피코라이트 C135 수지를 함유한 필름 샘플에 대하여, 평균 변화는 +25% 및 +4%였다. 레갈레즈 1139 수지를 함유한 필름에 대하여, 평균 변화는 -2% 및 +1%였다. 레갈라이트 T1140 수지를 함유하는 필름에 대하여, 평균 변화는 -42% 및 -15%였다.

실시예 11

실시예 9의 방법을 사용하여, 다양한 양의 이산화티탄, 산화방지제 이르가녹스 1010 및 이르가포스 12, 및 UV 흡수제 티누빈 328, 및 할스 티누빈 770을 사용하여, 탄화수소 수지를 함유하지 않거나 레갈레즈1139 또는 레갈라이트 T1140 탄화수소 수지를 함유하는 추가의 필름 샘플을 제조하였다. 시행 번호 및 각 성분의 양을 하기 표 III에 기재한다.

[표 III]

시행번호	폴리올레핀	탄화수소 수지	TiO_2	산화방지제	산화방지제	UV 흡수제	HALS
11-1	100%	-	-	-	-	-	-

11-2	65%	-	35%	-	-	-	-
11-3	99%	-	-	0.42% [3]	0.08% [4]	0.25% [5]	0.25% [6]
11-4	64.35%	-	34.65%	0.42% [3]	0.08% [4]	0.25% [5]	0.25% [6]
11-5	63.85%	-	34.15%	0.84% [3]	0.17% [4]	0.50% [5]	0.50% [6]
11-6	38.28%	25.4% [1]	34.32%	0.84% [3]	0.17% [4]	0.50% [5]	0.50% [6]
11-7	38.28%	25.4% [2]	34.32%	0.84% [3]	0.17% [4]	0.50% [5]	0.50% [6]

[1] 레갈레즈 1139
[2] 레갈레즈 1140
[3] 이르가녹스 1010
[4] 이르가포스 12
[5] 티누빈 328
[6] 티누빈 770

1000시간동안 풍화측정계에서 시행 번호 11-2로부터 11-7의 필름 샘플을 평가한 다음, ASTM D523-89 및 마이크로(MICRO)-TRI-광택(GLOSS) ™ 모델 4520 광택 측정계 (BYK 가드너 컴퍼니)를 사용하여 60 ° 광택 차이, ASTM D2244-93을 사용하여 색 차이, 및 ASTM E313-98을 사용하여 황색도 및 백색도 지수 차이를 평가하였다. 도 12는 60 ° 광택 결과를 나타내고, 이것은 시행 번호 11-6이 매우 양호한 광택 보존성을 제공한다는 것을 암시한다. 도 13은 색 시험 결과를 나타낸다. 도 13에서 각각의 샘플에 대한 첫번째 데이타 막대는 ΔL을 나타내고, 이것은 백색도/흑색도 변위의 척도이다. 두번째 데이타 막대는 Δa이고, 이것은 녹색/적색 변위의 척도이다. 세번째 데이타 막대는 Δb이고, 청색/황색 변위의 척도이다. 네번째 데이타 막대는 ΔE를 나타내고, ΔL, Δa 및 Δb로부터 계산된다. 다섯번째 데이타 막대는 ΔWI를 나타내고, 이것은 백색도 지수 변위의 척도이며, 여섯번째 데이타 막대는 ΔYI이고 이것은 황색도 지수 변위의 척도이다. 시행 번호 11-3은 ΔWI 또는 ΔYI에 대해 평가하지 않았다. 도 13에 나타낸 바와 같이, 시행 번호 11-6은 특히 양호한 색 안정성을 제공하였다.

실시예 12

실시예 2 및 4의 방법을 사용하여, 3-층 필름을 제조하고 동시 연신에 의해 6×6 비율로 이축 배향하였다. 필름의 코어 층은 40% 렉스플렉스 WL203 FPO 폴리올레핀 및 60% 피코라이트 C135 테르펜 탄화수소 수지의 배합물을 함유하였다. 필름의 표피 층 (각각 전체 필름 구조의 15%를 나타내었다)은 엘박스 ™ 3134 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)를 함유하였다. 이형 라이터 위에 예비코팅되어진 아크릴 감압 접착제에, 얻어지는 투명한 그래픽 필름을 적층하였다.

표면에 3개의 함몰 채널을 가진 아크릴 착색 금속 패널에 25.4mm 폭의 필름 조각을 적용함으로써, 정합성에 대해 필름의 비영상화 샘플을 시험하였다. 채널은 필름이 채널을 지나 가교된 다음 채널 안으로 연신될 때 적용된 필름이 각각 10%, 15% 및 25%로 신장되도록 하는 크기를 가졌다. 비영상화 필름을 실온에서 손가락 압력을 사용하여 그의 채널안으로 연신시켰다. 이것은 파괴 없이도 채널 안으로 쉽게 변형되었다. 4일 후에 적용된 필름을 시험하였으며, 채널 밖으로 들뜨는 징후는 나타나지 않았다.

고온 롤 적층기를 사용하여 정전 인쇄 영상을 전달 종이로부터 투명 필름의 샘플로 옮겼다. 실온에서 손가락 압력을 사용하여 영상화 필름의 25.4mm 폭 조각을 채널을 가진 패널에 적용하였다. 영상화 필름은 파괴 없이, 그리고 영상의 상당한 왜곡 없이도, 채널 안으로 쉽게 변형되었다. 필름이 채널을 거쳐 가교된 후 66℃에서 1분동안 필름 및 패널을 가열함으로써, 영상화 필름 적용을 반복하였다. 가열된 필름은 파괴없이 그리고 영상의 심각한 왜곡 없이도, 채널 안으로 쉽게 변형되었다. 적용된 필름을 4일 후에 시험하였으며, 채널 밖으로 들뜨는 징후를 나타내지 않았다.

패널의 표면으로 성형된 15mm 깊고 둥근 윤곽을 가진 플라스틱 패널에, 영상화 필름의 샘플을 적용하였다. 필름을 윤곽 위에 가교시키고, 손가락 압력과 가열 건을 사용하여 필름을 윤곽 안으로 연신시킴으로써 필름을 패널에 적용하였다. 영상의 파괴와 심각한 왜곡 없이도 가열된 필름이 윤곽으로 쉽게 변형되고 연신되었다. 4일 후에 적용된 필름을 시험하였고, 이는 윤곽 밖으로 들뜨는 징후를 나타내지 않았다.

실시예 13

실시예 4의 방법을 사용하여, 일련의 3개의 상이한 4-층 필름을 공-압출에 의해 제조하였다. 탄화수소 수지에 각각

0.25%의 사이텍(CYTEC) ™ UV531 및 사이텍 ™ UV 3346 자외선 안정화제를 용해시키고, 얻어진 혼합물을 용융시키고, 입상화기가 장착된 34mm 레이스트리츠 ™ 공-회전 이축 압출기에 용융된 혼합물과 폴리올레핀의 별개의 흐름을 계량해 넣음으로써, 각각의 필름의 코어 층을 형성하였다. 펠릿을 두번째 이축 압출기에 4층 다이의 두번째 층내에 공급하였다. 바이넬 ™ 3101 공중합체 및 각각 0.25%의 사이텍 UV531 및 사이텍 UV3346 자외선 안정화제를 함유한 2개의 분할 흐름을 다이의 첫번째 및 세번째 층에 전달하기 위해 단축 압출기를 사용하였다. 첫번째 층은 최종 필름의 수용체 층을 형성하고, 세번째 층은 코어 층과 광택 층 사이에서 결합 층을 형성하였다. 추가의 단축 압출기로부터 서라인 ™ 1705-1 공중합체 및 각각 0.25%의 사이텍 UV531 및 사이텍 UV3336 자외선 흡수제를 전달함으로써 광택 층을 형성하였다. 수용체, 코어, 결합 및 광택 층이 각각 전체 필름 구조의 20%, 60%, 10% 및 10%를 나타내도록, 유동 속도를 조절하였다. 상기 언급된 자외선 안정화제 이외에도, 3개의 상이한 4-층 필름은 하기 표 IV에 나타낸 코어 재료를 함유하였다.

[표 IV]

필름 번호	코어 층 성분
13-1	55% 이그잭트 ™ 3024 폴리올레핀 [1] 15% 이그잭트 ™ 4033 폴리올레핀 [1] 30% 레갈라이트 ™ V3120 수지 [2]
13-2	80% 애드플렉스 ™ KS 359P 폴리올레핀 [3] 20% 레갈라이트 ™ V3120 수지 [2]
13-3	50% 이그잭트 ™ 3035 폴리올레핀 [1] 20% 이스트만 ™ SP1305 폴리올레핀 [4] 30% 레갈라이트 ™ V3120 수지 [2] 0.1중량% 호스타졸 3G 형광염료 [5]
[1] 엑손 케미칼스 인코포레이티드 [2] 헤르큘스 인코포레이티드 [3] 바셀 폴리올레핀스 [4] 이스트만 케미칼스 인코포레이티드 [5] 클라리언트 코포레이션; 수지에 용해된 다음 이축 압출기내로 계량해 넣음	

선 속도를 변화시킴으로써 필름 번호 13-2로부터 0.25mm 및 0.18mm의 전체 직경을 가진 2개 필름을 제조하였다. 비례하는 층 두께가 이러한 2개의 필름에서 동일하게 유지되었다. 모든 필름의 수용체 층 표면을 코로나-처리한 다음, 코로나-처리된 표면 위에 아크릴레이트 시럽을 주형하여 입방체-모서리 역반사 요소의 층을 형성하였다.

실시예 14

실시예 3의 방법을 사용하여, 블로운 필름 가공 기술을 사용하여, 투명, 백색 또는 흑색 코어 층을 가진 몇개의 3층 블로운 필름을 제조하였다. 이러한 3-층 필름을 차량 위의 가소화 PVC 필름의 대체품으로서, 예를들어 자동차, 트럭 및 모터사이클 위의 그래픽 필름 또는 기타 장식 전사인쇄로서, 그리고 자동차 및 트럭의 문 및 창문 주위에 도포된 소등 필름 또는 기타 장식용 외장으로서 사용될 수 있다. 차량에서 전형적으로 발견되는 불규칙하거나 복합적인 구부러진 표면에 필름을 장기간동안 밀착시키기 위해서는 정합성이 중요하다. 충분한 정합성이 없다면, 적용 동안 필름에 가해진 응력으로 인해 차량 표면으로부터 필름이 떼어지게 될 수 있고 가장자리 들뜸과 같은 바람직하지 못한 효과를 겪는다. 또한, 필름 적용 동안에 취급을 손쉽게 하기 위하여 필름이 충분히 자기-지지되도록, 필름이 적절한 인장 모듈러스를 갖는 것이 바람직하다.

투명 필름 및 백색 필름은 0.06mm의 최종 두께를 갖고, 흑색 필름은 0.10mm의 최종 두께를 가졌다. 각각의 경우에, 코어 층은 전체 필름 구조의 70%이고, 2개의 표면 층은 각각 전체 필름 구조의 15%였다. 코어 층은 가소화 PVC를 모방하는 정합성 및 기계적 성질을 제공하였고, 안료를 위한 담체로서 작용하였다 (존재한다면). 블로운 버블 구조의 외부에 있는 표면 층은 감압성 접착제(PSA)의 이후에 적용되는 층을 위한 수용체 층을 제공하였다. 블로운 버블의 내면 위의 표면 층은 이후에 적용되는 장식용 잉크 또는 투명 코트를 위한 수용체 층을 제공하였다. 코어 층과 표면 층을 위한 모든 배합물을 배합하고, 블로운 필름의 압출 전에 입상화하였다. 샘플 14-6의 백색 코어 층을 버스 니더(BUSS KNEADER) ™ 왕복 압출기에서 배합하였다. 남은 필름 층을 26:1 길이 대 직경 비를 가진 40mm 베르스토프(BERS

TORFF) ™ 공-회전 이축 압출기에서 배합하였다.

코어 층 및 표면 층 배합물을 전달하기 위해 설치된 3개의 단축 압출기에 의해 공급되는 공칭 101.6mm 직경 환상 블로운 필름 다이를 통해 필름을 압출하였다. 15% 외면 층/70% 코어 층/15% 내면 층 구조를 제공하기 위해 압력 및 온도 속도를 조절하였다. 9×3 또는 5.5×3의 공칭 MD×TD 배향비를 제공하도록 버블 권취 속도 및 버블 압력을 조절하였다. 각각의 필름에 대한 시행 번호, 각 층의 조성물, 전체 필름 두께 및 필름 배향 비를 하기 표 V에 기재하였다.

[표 V]

필름 번호	필름 유형	코어층(70중량%)	외부 수용체 층 (15중량%)	내부 수용체 층 (15중량%)	필름 두께(mm)
14-1	투명	74.7% 누크렐 1202HC [1] 24.9% 레갈라이트 T-1140 [2] 0.4% 키마소르브 944 [3]	72.0% 바이넬 3101 [4] 24.0% 마크로멜트 6239 [5] 4.0% UV 10407 [6]	68.3% 바이넬 3101 19.2% 엘바로이 741 [7] 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000 [8]	0.06
14-2	투명	74.7% 누크렐 1202HC 24.9% 레갈라이트 T-1140 0.4% 키마소르브 944	72.0% 바이넬 3101 24.0% 마크로멜트 6239 4.0% UV 10407	52.5% 바이넬 3101 35.0% 엘바로이 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.06
14-3	투명	74.7% 누크렐 1202HC 24.9% 레갈라이트 T-1140 0.4% 키마소르브 944	72.0% 바이넬 3101 24.0% 마크로멜트 6239 4.0% UV 10407	74.3% 누크넬 1202HC 9.2% 마크로멜트 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06
14-4	흑색	67.4% 누크렐 1202HC 24.2% 레갈라이트 T-1140 8.0% 블랙 PEC [9] 0.4% 키마소르브 944	72.0% 바이넬 3101 24.0% 마크로멜트 6239 4.0% UV 10407	68.3% 바이넬 3101 19.2% 엘바로이 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-5	흑색	67.4% 서라인 1705-1 [10] 24.2% 레갈라이트 T-1140 8.0% 블랙 PEC 0.4% 키마소르브 944	72.0% 바이넬 3101 24.0% 마크로멜트 6239 4.0% UV 10407	68.3% 바이넬 3101 19.2% 엘바로이 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-6	백색	55.9% 서라인 1705-1 18.7% 레갈라이트 T-1140 25.0% TI-퓨어 R105 [11] 0.4% 키마소르브 944	72.0% 바이넬 3101 24.0% 마크로멜트 6239 4.0% UV 10407	74.3% 누크렐 1202HC 3101 9.2% 마크로멜트 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06

[1] 폴리(에틸렌 코-메타크릴산), 듀퐁 패키징
[2] 탄화수소 수지, 헤르큘스 레진스
[3] 장해 아민 광 안정화제, 시바 스페셜티 케미칼스
[4] 산/아크릴레이트 개질 폴리(에틸렌 코-비닐 아세테이트), 듀퐁 패키징
[5] 폴리아미드 수지, 헨켈
[6] 광 안정화제 농축물, 암페세트 코포레이션
[7] 일산화탄소 개질 폴리(에틸렌 코-비닐 아세테이트), 이.아이.듀퐁 드 네모아 앤드 컴퍼니
[8] 블로킹방지제, 폴리필 코포레이션
[9] 카본 블랙 농축물, 폴리원 코포레이션
[10] 폴리(에틸렌 코-메타크릴산) 기재의 이오노머, 듀퐁 패키징
[11] TiO_2 안료, 이.아이.듀퐁 드 네모아 앤드 컴퍼니

각각의 필름 샘플에 대해 다수의 성능 특징을 평가하였다. 자동차 응용에서 현재 사용되고 0.05mm 및 0.09mm의 각각의 필름 두께를 가진 2개의 가소화 PVC 필름 (필름 'PVC-1' 및 'PVC-2'라 일컬어짐)을 유사하게 평가하였다. 실시예 2에서 사용된 것과 유사한 파단 인장 시험을 사용하여 영 모듈러스 및 파단 신도를 측정하였다. 그러나, 1% 변형 후에 샘플이 파괴될 때까지, 인장 시험기를 152.4mm/분 (600%/분 대신에 300%/분)의 감소된 크로스헤드 속도에서 작동시켰다. 실시예 2에 기재된 것과 유사한 응력 이완 시험을 사용하여 잔류 응력을 측정하였다. 그러나, 100% 대신에 10%의 신장 후에 필름 샘플을 응력 이완시키고, 305mm/분 대신에 152.4mm/분의 크로스헤드 속도를 사용하였다.

각각의 재료에 대한 시행 번호, 필름 두께, 영 모듈러스, 파단 신도 및 잔류 응력을 하기 표 VI에 기재한다.

[표 VI]

시행 번호	필름 두께	인장 시험				응력 이완	
		영 모듈러스(MPa)		파단 신도(%)		잔류 응력(MPa)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD
14-1	2.4	268	274	373	364	4.69	4.18
14-2	2.4	248	281	338	385	4.50	4.15
14-3	2.4	260	237	300	371	5.73	5.65
14-4	4.0	246	230	422	378	4.46	4.49
14-5	4.0	285	249	362	348	4.73	4.32
14-6	2.4	352	340	212	224	6.30	5.64
PVC-1	2.4	620	620	152	152	7.83	7.83
PVC-2	4.0	756	756	242	242	-	-

실시예 15

브라벤더 혼합 헤드를 사용하여 폴리올레핀(이그잭트(EXACT) ™ 3024, 엑손 케 미칼 프러덕츠) 및 탄화수소 수지(레갈라이트 ™ V3120, 헤르큘스 인코포레이티드)를 선택된 비율로 혼합하여, 0%, 10%, 30% 또는 50% 탄화수소 수지를 함유하는 각각의 배합물을 조제하였다. 이어서, 각각의 배합물을 압축하고 급냉하여 0.2 내지 0.4mm 두께를 가진 투명한 균질 필름을 형성하였다.

배합물 형성 후 약 4시간 및 2일 후에 각각의 배합물에 대하여 변형 회복율의 특징을 결정하였다. 4시간 및 2일 간격 양쪽 모두에서, 각각의 필름으로부터 10mm 폭 ×약 150mm 길이의 시험 조각 3개를 잘라내었다. 각각의 시험 조각에 50mm 떨어진 곳에 2개의 표준선을 그렸다. 표준선이 가장 가까운 시험 그립으로부터 등거리가 되도록 60mm 떨어진 곳에 시험 그립을 고정시킨, 기계적 인장 시험기(신테크 ™, MTS 시스템스 코포레이션)의 시험 그립에 시험 조각을 탑재시켰다. 1000mm/분의 크로스헤드 속도에서 100%의 신장을 각각의 시험 조각에 부여하였다. 신장 후 즉시, 시험 조각을 시험 그립으로부터 제거하고, 실온에서 구속되지 않도록 이완시켰다. 이완 5분 후에, 표준 표지들 사이의 거리 L을 기록하였다. 각각의 배합물에 대해 3개의 시험 조각 측정값을 평균내고, 식 %변형 회복율 = 100%×(100-L)/50에 따라 변형 회복율을 계산하였다. 배합물 형성 후 4시간과 2일 째에 시행 번호, % 폴리올레핀/% 탄화수소 수지, 및 계산된 변형 회복율 값을 하기 표 VII에 기재한다.

[표 VII]

시행 번호	%폴리올레핀/%탄화수소수지	4시간 변형 회복율%	2일 변형 회복율%
15-1	100/0	56.7	58.0
15-2	90/10	72.0	58.0

15-3	70/30	64.6	39.3
15-4	50/50	18.7	2.7

이 실시예들에 대하여, 시행 번호 15-1 내지 15-3의 비배향 필름은 초기에 50% 이상의 변형 회복율을 나타내었고, 시행 번호 15-4의 필름은 초기에 50% 미만의 변형 회복율을 나타내었다. 그러나, 물리적 특성 측정에 앞서 필름을 2일동안 시효시켰을 때, 시행 번호 15-3 및 15-4의 필름은 50% 미만의 변형 회복율을 나타내었다. 감소된 변화 속도이긴 하지만, 이러한 변형 회복율 값은 추가의 시효 후에 더욱 강하되어야 한다.

공고된 일본 특허 출원 HEI2000-273250호에서, 수 개의 비배향 배합 필름이 표 II에 기록되어 있고, 수 개의 비교 비배향 필름이 표 III에 기록되어 있다. 필름 형성과 물리적 성질 측정 사이의 시간 지연은 기록되어 있지 않다. 이러한 기록된 필름은, 기계 방향에서 13.2 내지 38.5, 횡 방향에서 13.4 내지 39.5의 5분 '탄성 회복율' 값 (식 '탄성 회복율(%)=((L1-50)/50×100)', 식중 L1은 방출 후 5분에서 기준 표시계 선 사이의 거리이다)을 갖는 것으로 언급된다. 상기 나타낸 식을 사용하여 이러한 값을 변형 회복율 값으로 전환시키면, HEI2000-273250의 기록된 필름이 기계 방향에서 61.5 내지 86.8, 횡 방향에서 60.5 내지 86.6의 변형 회복율 값을 갖는다. 이러한 기록된 필름은 상기 정의된 바와 같은 탄성 필름이었다.

실시예 16

실시예 15의 방법을 사용하여, 폴리올레핀 (어테인 ™ 4404, 다우 케미칼 컴퍼니) 및 탄화수소 수지 (레갈라이트 ™ V3120, 헤르큘스 인코포레이티드)를 브라벤더 혼합 헤드를 사용하여 선택된 비율로 혼합하여, 0%, 20%, 25% 또는 30% 탄화수소 수지를 함유한 각각의 배합물을 제조하였다. 이어서, 각각의 배합물을 압축하고 급냉하여 0.2 내지 0.4mm 두께의 투명한 균질 필름을 형성하였다. 실시예 1의 방법을 사용하여, 각각의 필름의 Tg를 평가하였다. 도 14의 곡선 (141), (142), (143) 및 (144)는, 100% 폴리올레핀 (곡선 141) 및 20%, 25% 및 30% 탄화수소 수지를 함유한 배합물 (각각 곡선 142, 143 및 144)에 대하여, Tan δ 대 온도를 예증하는 동적 기계적 분석(DMA) 곡선을 나타낸다. 순수한 폴리올레핀은 2개의 Tan δ 피크를 나타내었고, 이것은 상 분리의 존재를 시사하는 것이다. 증가 량의 탄화수소 수지를 폴리올레핀에 첨가할 때, 2개의 Tan δ 피크가 단일 대칭 피크로 붕괴되고, 이는 얻어지는 필름에 대해 개선된 광학 성질 및 감소된 연무를 나타내는 것이다. 즉, 탄화수소 수지는 상용화제로서 작용할 수도 있고 상 분리를 억제할 수 있다.

본 발명의 다양한 변형 및 변화가 당업자에게 명백할 것이고, 따라서 본 발명이 여기에 제시된 예증을 위한 실시예로 한정되어서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
폴리올레핀이 반결정성이고 적절한 정도의 결정성 및 분자량을 갖거나, 비결정성이고 충분히 높은 분자량을 가지며, 충분한 탄화수소 수지가, 배합물로부터 만들어지는 필름이 실질적으로 비닐과 유사하고 비-탄성이 되도록 배합물 내에 존재하는, 폴리올레핀과 탄화수소 수지를 포함하는 배합물.

청구항 2.
제1항에 있어서, 필름이 정합성이거나, 드레이프성이거나, 또는 손에 의해 아핀 변형성인 배합물.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 따른 배합물을 포함하는 필름.

청구항 4.
제3항에 있어서, 배향되어진 필름.

청구항 5.
제3항에 있어서, 약 1.1 미만의 변형 지수를 갖는 필름.

청구항 6.
제3항에 있어서, 약 1.05 미만의 변형 지수를 갖는 필름.

청구항 7.
제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 필름 평면의 2개의 직교 방향에서 실질적으로 등방성인 필름.

청구항 8.
제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 필름이 투명하고 뿌옇지 않은 것인 필름.

청구항 9.
제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 배합물을 포함하는 층 또는 층들 및 하나 이상의 추가의 층을 포함하는 다층 필름 형태의 필름.

청구항 10.
제9항에 있어서, 하나 이상의 추가의 층이 잉크-수용성 층, 접착제, 내스크래치성 층 또는 역반사 요소를 포함한 층을 포함하는 것인 필름.

청구항 11.
제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 필름이 재봉가능하고 세탁가능하고 용접가능한 것인 필름.

청구항 12.
제1항 또는 제2항에 따른 배합물을 포함하는 섬유.

청구항 13.
약 20중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 14.
약 40중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 15.
약 60중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 16.
반결정성 또는 비결정성 폴리올레핀 또는 이들의 혼합물과 함께 탄화수소 수지의 배합물을 포함하는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 17.
제16항에 있어서, 폴리올레핀이 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체, 혼합된 입체규칙성 폴리프로필렌 또는 이들의 배합물을 포함하는 것인 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 18.
제17항에 있어서, 폴리올레핀이 에틸렌/부텐, 에틸렌/헥센 또는 에틸렌/옥텐 공중합체를 포함하는 것인 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 19.
제17항에 있어서, 폴리올레핀이 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체를 포함하는 것인 배합물, 필름 또는 섬유.

청구항 20.
제9항에 있어서, 영상 수용층 및 접착제 층을 가진 그래픽 표시 필름을 포함하는 필름.

청구항 21.
제20항에 있어서, 영상 및 상부 보호층 더 포함하는 필름.

청구항 22.
제9항에 있어서, 수용체 층 및 역반사 요소의 층을 포함하는 필름.

청구항 23.
제22항에 있어서, 광택층을 더욱 포함하는 필름.

청구항 24.
제1항의 배합물을 포함하는 혼합물을 배합하고, 압출하고, 임의로 배향시키는 것을 포함하는, 상기 배합물로부터 가소화-PVC-유사 필름을 제조하는 방법.

청구항 25.
제24항에 있어서, 필름이 약 1.1 미만의 변형 지수를 갖도록 필름을 충분히 배향시키는 방법.

청구항 26.
제24항에 있어서, 필름이 약 1.05 미만의 변형 지수를 갖도록 필름을 충분히 배향시키는 방법.

청구항 27.
제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 필름을 약 2×2 이상의 배향비로 이축 연신시키는 방법.

청구항 28.
제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 관을 블로우잉(blowing)시킴으로써 관의 직경을 증가시켜 필름을 배향시키는 방법.

청구항 29.
제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 배합물이 약 20중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는 방법.

청구항 30.
제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 배합물이 약 40중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는 방법.

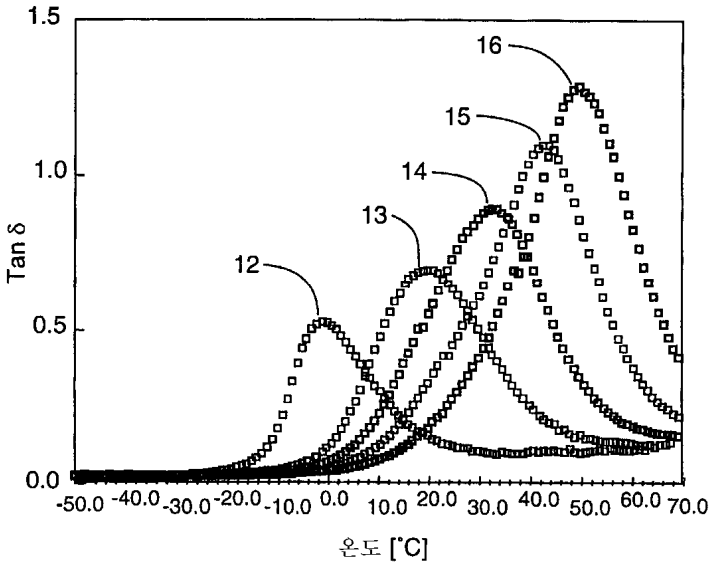
청구항 31.
제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 배합물이 약 60중량% 이상의 탄화수소 수지를 포함하는 방법.

청구항 32.
제24항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 필름 위에 하나 이상의 추가의 층을 형성하는 것을 더 포함하는 방법.

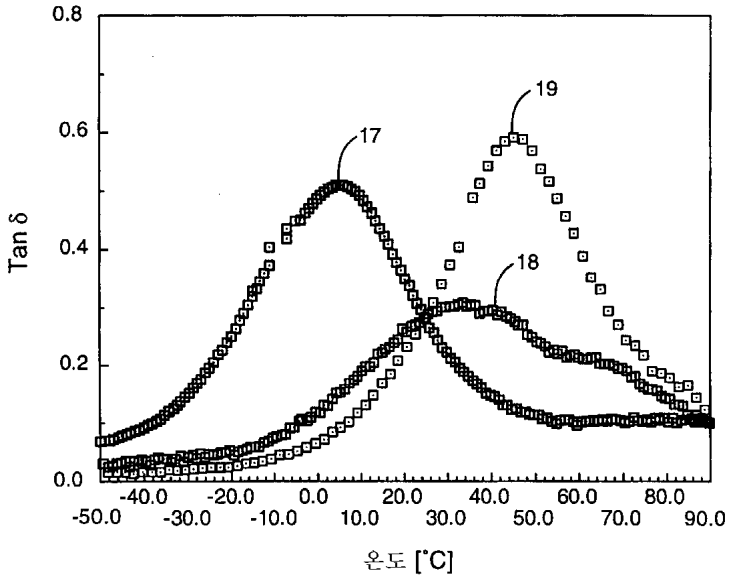
청구항 33.
제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물로부터 만들어진 필름이 옥외 조건에 장기간 노출시킨 후에 그의 색, 신도 또는 광택을 유지하도록, 하나 이상의 산화방지제, UV 흡수제 또는 광 안정화제를 혼합물을 첨가하는 것을 더 포함하는 방법.

도면

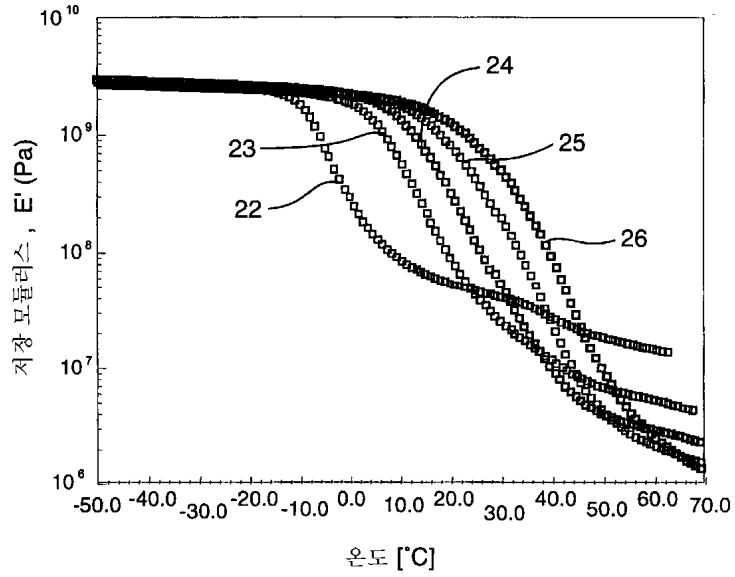
도면1



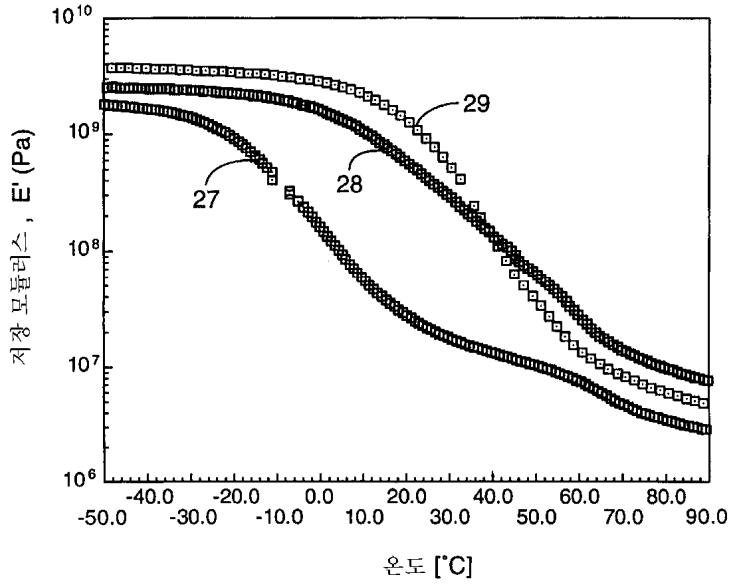
도면1a


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Tan δ
17
18
19
-40.0
-20.0
0.0
20.0
40.0
60.0
80.0
-50.0
-30.0
-10.0
10.0
30.0
50.0
70.0
90.0
온도 [°C]

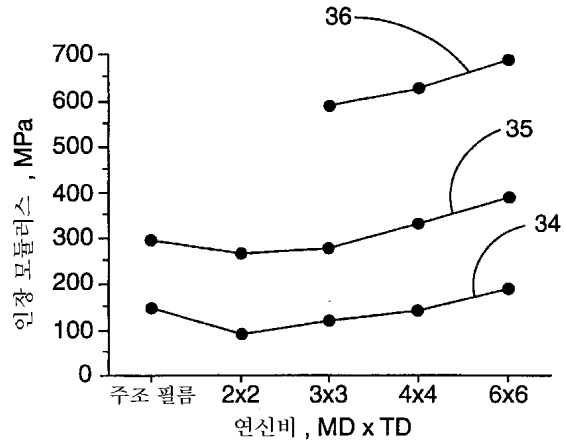
도면2


10^10
10^9
10^8
10^7
10^6
저장 모듈러스, E' (Pa)
22
23
24
25
26
-50.0
-40.0
-30.0
-20.0
-10.0
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
온도 [°C]

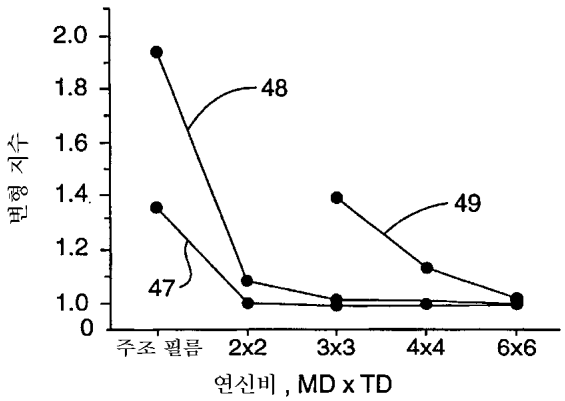
도면2a


10^{10}
10^{9}
10^{8}
10^{7}
10^{6}
저장 모듈러스 , E' (Pa)
29
28
27
-40.0
-20.0
0.0
20.0
40.0
60.0
80.0
-50.0
-30.0
-10.0
10.0
30.0
50.0
70.0
90.0
온도 [°C]

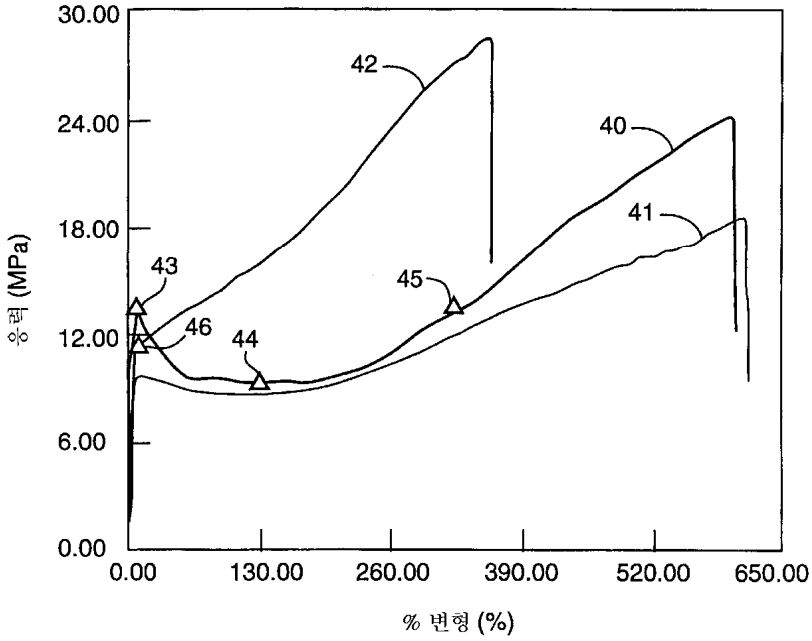
도면3


36
35
34
700
600
500
400
300
200
100
0
인장 모듈러스 , MPa
주조 필름
2x2
3x3
4x4
6x6
연신비 , MD x TD

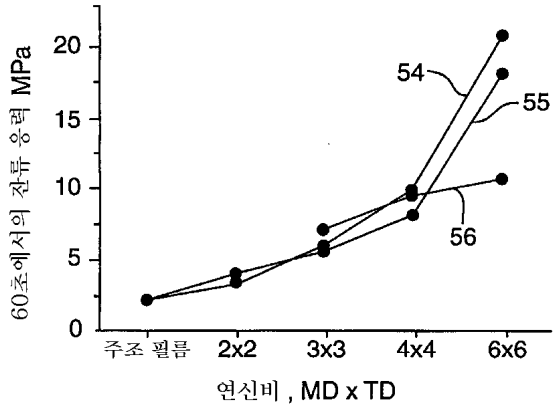
도면4


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0
변형 지수
48
49
47
주조 필름
2x2
3x3
4x4
6x6
연신비 , MD x TD

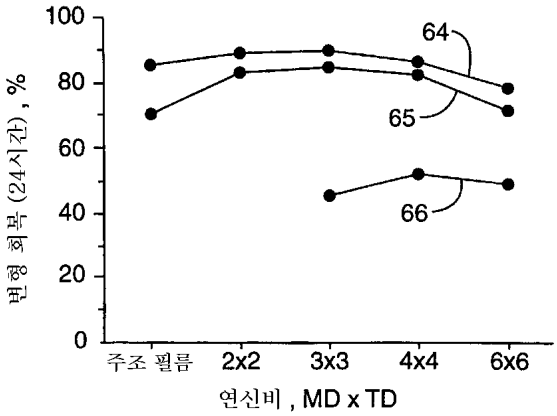
도면4a


30.00
24.00
18.00
12.00
6.00
0.00
응력 (MPa)
0.00
130.00
260.00
390.00
520.00
650.00
% 변형 (%)
42
40
41
43
45
46
44

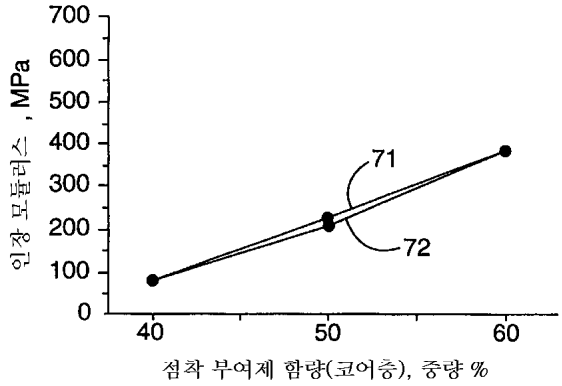
도면5


60초에서의 잔류 응력 MPa
20
15
10
5
0
주조 필름
2x2
3x3
4x4
6x6
연신비 , MD x TD
54
55
56

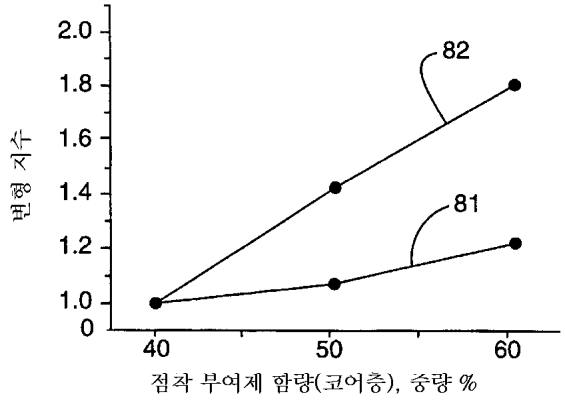
도면6


변형 회복 (24시간) , %
100
80
60
40
20
0
주조 필름
2x2
3x3
4x4
6x6
연신비 , MD x TD
64
65
66

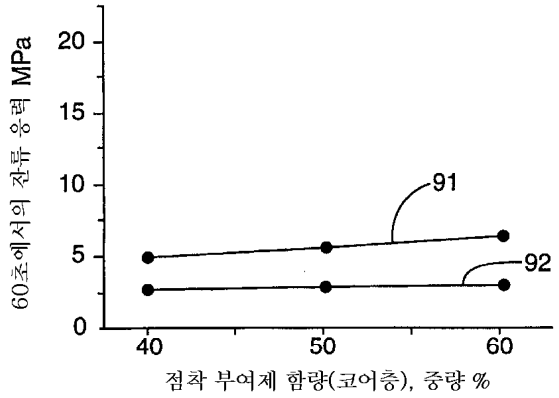
도면7



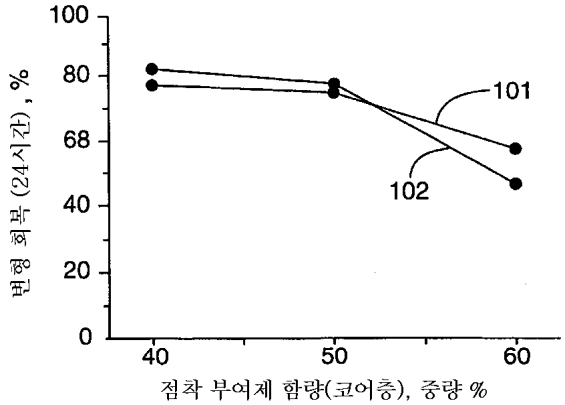
도면8



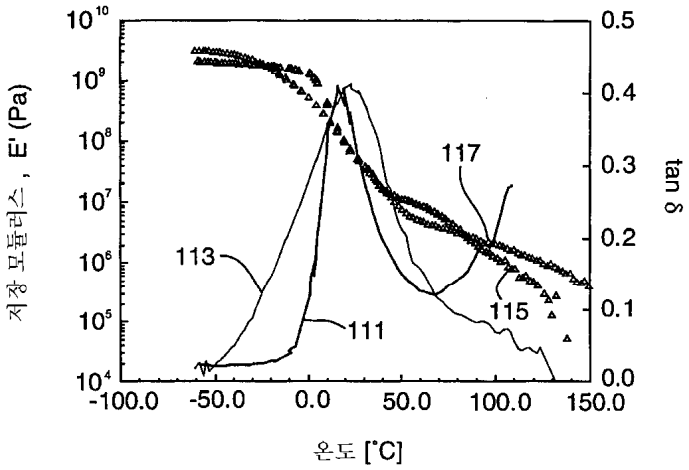
도면9



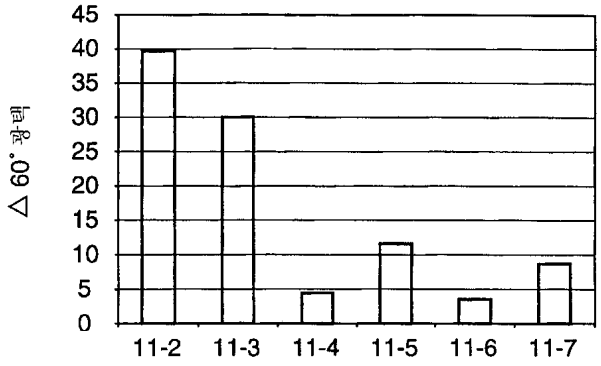
도면10



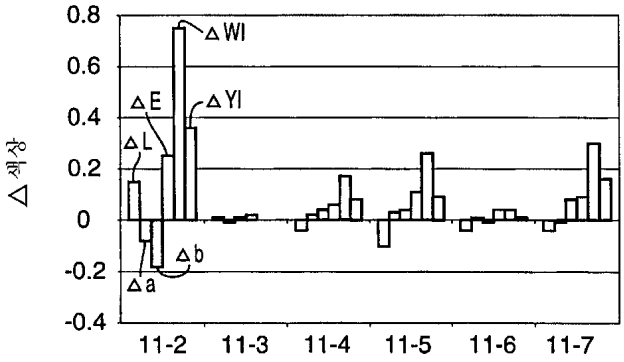
도면11



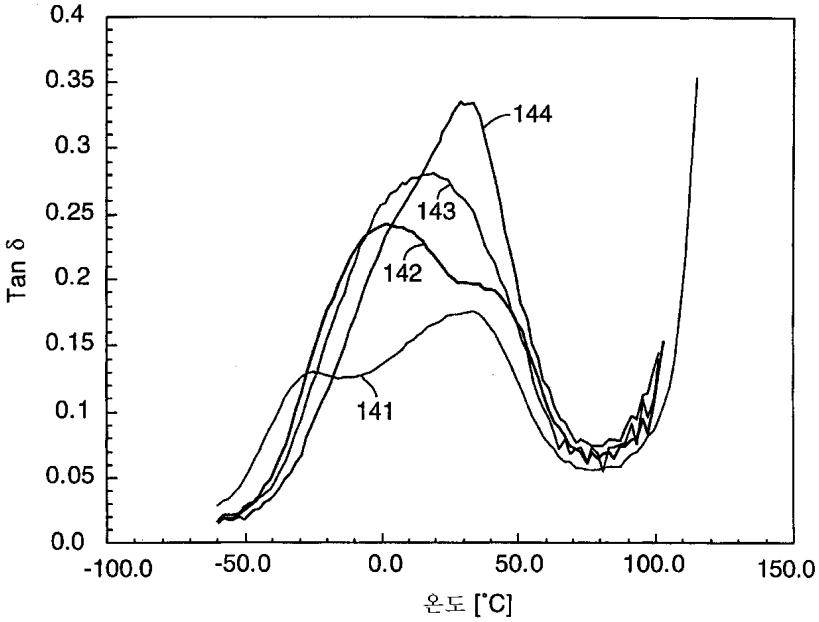
도면12



도면13



도면14


0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0.0
Tan δ
-100.0
-50.0
0.0
50.0
100.0
150.0
온도 [°C]
144
143
142
141