(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083172
(43) 공개일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.
C08K 3/00 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017578
(22) 출원일자 2008년07월18일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/048586
국제출원일자 2006년12월20일
(87) 국제공개번호 WO 2007/075775
국제공개일자 2007년07월05일
(30) 우선권주장
60/751,814 2005년12월20일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
모리스, 배리, 알랜
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 와트포드 로드 110
하우스만, 카를하인쯔
스위스 체하-2012 아우베르니어 아베세스 21
홀, 매튜, 스코트
미국 77707 텍사스주 뷰몬트 토레이 파인 써클 8018
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 이오노머와 칼륨 이온을 포함하는 조성물

(57) 요 약

본 발명은 조성물 및 상기 조성물을 포함하거나 그로부터 제조된 제품에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 이오노머 및 정전하 축적 감소량의 칼륨 이온을 포함하고, 여기서 상기 이오노머는 나트륨, 아연 또는 마그네슘 이온으로 중화된다. 상기 제품은 다층 필름을 포함한 필름일 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

이오노머 및 칼륨 이온을 포함하고, 상기 이오노머가 조성물의 정전하 축적을 감소시키는데 유효한 양으로 존재하고; 상기 이오노머가 나트륨 이온, 아연 이온, 마그네슘 이온 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로 중화된 상응하는 산 공중합체내의 카르복실산 또는 이의 일부분을 가지며; 상기 카르복실산의 약 1% 내지 약 70%가 나트륨 이온, 아연 이온, 마그네슘 이온 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로 중화된 것인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이오노머가 에틸렌 산 공중합체로부터 제조된 것인 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 이오노머가 상기 산 공중합체 약 1 내지 약 50 중량%, 및 임의로 에틸렌 알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체 약 1 내지 약 50 중량%로부터 제조되고; 상기 알킬 (메트)아크릴레이트는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 비닐 에테르 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하며, 여기서 상기 알킬기는 직쇄 알킬기 또는 분지쇄 알킬기를 포함하는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 칼륨 이온의 양이 이오노머 중량의 약 0.01 내지 약 5 중량%, 약 0.1 내지 약 5 중량%, 약 0.5 내지 약 4 중량%, 또는 약 1 내지 약 3 중량%인 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 원자수가 36개 미만인 1종 이상의 카르복실산 또는 그 염을 더 포함하고, 상기 산은 카프론산, 카프릴산, 카프린산, 라우린산, 스테아린산, 이소스테아린산, 베헤닌산, 에루신산, 올레인산, 리놀레인산, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 조성물내의 산 기의 80% 초과 또는 100%가 금속 이온으로 중화된 것인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 이오노머를 칼륨 이온과 접촉시켜서 대전방지 조성물을 제조하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 조성물을 포함하거나 상기 조성물로부터 제조되며, 필름, 시트, 다층 필름, 다층 시트, 또는 쟁반, 컵, 병, 캡, 뚜껑, 발포팩, 용기, 바닥재 또는 이들 중 2종 이상의 조합 제품을 포함한 성형품을 포함하는 제품.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 제품이 성형품이고, 화장품, 분말 식품 의약품, 음료, 쥬스, 우유, 육류, 치즈, 어류, 가금류, 견과류, 커피, 소스, 스튜, 건조 과일, 식품 페이스트, 수프, 수프 농축물, 양념류, 조미료, 개인 위생용품, 향료, 전자 부품, 화학약품 또는 이들 중 2종 이상의 조합 제품을 포함하는 것인 제품.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 쟁반, 컵, 병, 캡, 뚜껑, 발포팩, 용기, 화장품 케이스, 가전 제품의 하우징 또는 기타

부품, 또는 이들 중 2종 이상의 조합 제품을 포함한 사출 성형품을 포함하는 제품.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 이오노머와 칼륨 이온을 포함하는 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 사용한 제품 또는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 미국 델라웨어주 윌밍턴에 소재하는 이. 아이. 듀폰 드 네모아즈 앤드 컴패니(E. I. du Pont de Nemours and Company(듀폰))에서 시판하는 설린(Surlyn®)과 같은 이오노머는 가요성 포장 분야에서 그것의 열 밀봉성(heat seal)과 인성으로 인해 수년 동안 포장 용도로 사용되어 왔다. 이와 같은 이오노머는 향수 캡, 병 또는 케이스와 같은 미적 화장품 포장에 사용된다. 또한, 이오노머는 바닥재에서 PVC 대체용으로 사용된다. 일반적으로, 이오노머는 에틸렌 산 공중합체를 아연 또는 나트륨 금속 이온으로 중화시킴으로써 제조된다. 이와 같은 이오노머는 폴리에틸렌과 같은 대체 물질에 비해서 정전하를 더욱 많이 수착하는 경향을 가질 수 있다. 이러한 정전하는 먼지를 끌어 당겨서 화장품 포장의 외관에 악영향을 미치고 가요성 포장의 밀봉 영역을 오염시킴으로써, 설린의 정전기 특성으로 인해 분말 식품(예: 케이크 믹스, 가루 음료 및 잘게 썬 치즈)의 포장에 이와 같은 이오노머를 사용하는데 악영향을 미친다. 먼지가 축적되면 포장의 외관이 나빠질 수 있다. 이오노머가 먼지를 끌어 당기는 경향을 감소시킨다면, 포장 시장에서 이오노머의 활용도를 신장시킬 수 있을 것이다.

<3> 고전도성 재료에서 절연재에 이르는 범위를 망라하는 표면 비저항(표면을 가로질러 흐르는 전류의 경우에는 단위 길이당 표면 전류에 대한 단위 길이당 DC 전압 강하의 비율로서의 표면 비저항)은 고전도성: 10^{-6} 내지 10 Ω/sq; 전도성: 10^{2} 내지 10^{4} Ω/sq; 분산성: 10^{4} 내지 10^{11} Ω/sq; 및 절연성: 10^{11} 내지 10^{16} Ω/sq를 포함한다.

<4> 칼륨 이온을 사용하여 제조한 이오노머는 대전방지 특성을 나타내므로, 중합체의 표면 비저항과 정전기 소멸(decay) 시간을 감소시킴으로써, 전자 부품의 포장과 같은 용도의 요구에 적합할 수 있다.

<5> 대전방지 수지, 예를 들면 고도로 중화된 칼륨 이오노머인, 일본, 도쿄 소재의 듀폰-미츠이 (DuPont-Mitsui(MDP))에서 시판하는 MK400의 표면 비저항은 약 10^{8} 내지 10^{11} Ω/sq이다. 대전방지 수지는 불량한 기계적 성질, 불량한 열 불안정성 등을 가질 수 있다. 예를 들면, 고도로 중화된 칼륨 이오노머는 수분을 수착하기 쉬워서 그의 물리적 성질에 악영향을 미친다. 칼륨 중화된 이오노머에 있어서, 이와 같은 성질을 달성하기 위해서는 매우 높은 수준의 칼륨 이온 (중화도 70% 만큼 높음)이 필요하다.

<6> 그러므로, 이와 같은 높은 칼륨 중화도를 필요로 하지 않지만 이오노머가 전하를 축적하는 경향을 감소시킬 수 있는 새로운 이오노머 조성물을 개발할 필요가 있다.

<7> **발명의 개요**

<8> 본 발명은 이오노머 및 정전하 축적 감소량의 칼륨 이온을 포함하고, 상기 이오노머가 나트륨 이온, 아연 이온, 마그네슘 이온 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로 중화된 상응하는 산 공중합체내의 카르복실산 또는 이의 일부분을 갖는 것인 조성물을 제공한다.

<9> 또한, 본 발명은 정전하 축적 감소량의 칼륨 이온을 전술한 바와 같을 수 있는 이오노머와 접촉시키는 것을 포함하는 상기 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<10> 이외에도, 본 발명은 전술한 바와 같은 조성물일 수 있는 조성물을 포함하는 또는 상기 조성물로부터 제조된 제품을 제공하며, 상기 제품은 성형품으로 전환될 수 있는, 다층 필름을 포함한 필름일 수 있다.

발명의 상세한 설명

<11> 이오노머는 에틸렌 산 공중합체를 1종 이상의 금속 이온으로 중화시킴으로써 당분야에 알려진 수단에 의해 제조될 수 있다. 에틸렌 산 공중합체는 에틸렌, 및 에틸렌 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 1 내지 약 50 중량%, 약 5 내지 약 40 중량%, 또는 10 내지 25 중량%의 코모노머, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있는 중합체이다. 이오노머는 당분야에

잘 알려져 있으며(예: 미국 특허 제 3,264,272호 참조), 이에 대한 자세한 설명은 간결한 명세서 기재를 위해 여기서는 생략한다.

<12> 에틸렌 산 공중합체는 35 중량% 이하의 임의의 코모노머, 예를 들면 일산화탄소, 이산화황, 아크릴로니트릴, 말레인산 무수물, 말레인산 디에스테르, 말레인산, 말레인산 모노에스테르, 이타콘산, 푸마르산, 푸마르산 모노에스테르, 상기 산들의 염, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 글리시딜 비닐 에테르, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함할 수 있으며, 여기서 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다.

<13> 예를 들면, 상기 금속 이온에 의한 중화도는 총 카르복실산 함량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 100%, 또는 약 10 내지 약 90%, 또는 약 20 내지 약 80%, 또는 약 20 내지 약 40% 범위일 수 있다. 상기 금속 이온은 1가, 2가, 3가, 다가 이온 또는 이들 중 2종 이상의 조합일 수 있다. 그 예로서는, Li, Na, Ag, Hg, Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Zn, Ni, Al, Sc, Hf, Ti, Zr, Ce 및 이들 중 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 상기 금속 이온이 다가 이온일 경우, 미국 특허 제 3,404,134호에 개시된 바와 같이, 착물 형성제, 예컨대 스테아레이트, 올레에이트, 살리실레이트 및 페놀레이트 라디칼을 포함시킬 수 있다. 자주 사용되는 이온으로서는 Na, Zn 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 특히, 나트륨 또는 아연 이온, 예를 들면 NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $NaHSO_4$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_3, 스테아르산나트륨, 올레산나트륨, 살리실산나트륨, 페놀산나트륨, $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, $ZnSO_4$, $ZnHPO_4$, $ZnHPO_3$, 산화아연, 스테아르산아연, 올레산아연, 살리실산아연, 페놀산 아연, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $MgSO_4$, $MgHPO_4$, $MgHPO_3$, 스테아르산마그네슘, 올레산마그네슘, 살리실산마그네슘, 페놀산마그네슘 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로 중화된 이오노머가 사용된다.

<14> 상기 이오노머는 중화도가 20%보다 큰 이오노머와 예를 들면 소정의 중화도를 달성하기 위한 제 2의 에틸렌 산 공중합체의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 이오노머는 약 1 내지 약 50 중량%, 약 5 내지 약 40 중량%, 또는 약 10 내지 약 25 중량%의 상기 산 공중합체를 포함할 수 있다.

<15> 상기 이오노머는 이오노머와 약 1 내지 약 50 중량%의 에틸렌 알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 혼합물일 수 있다. 이와 같은 알킬 (메트)아크릴레이트의 예로서는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 전술한 바와 같은 알킬 아크릴레이트 1종 이상, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 들 수 있다.

<16> 예를 들면, 에틸렌 알킬 아크릴레이트 공중합체는 1종 이상의 E/X/Y 공중합체 1 내지 30 중량%를 포함할 수 있으며, 여기서 E는 에틸렌을 포함하고; X는 비닐 아세테이트 및 알킬 (메트)아크릴산 에스테르로 이루어진 군 중에서 선택된 단량체이며; Y는 전술한 바와 같은 1종 이상의 임의의 코모노머이고; X는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 50 중량%이고, Y는 E/X/Y 공중합체의 0 내지 35 중량%이며, 단 X와 Y의 중량%는 둘다 0일 수 없고, 그 나머지는 E이다.

<17> 상기 이오노머는 에틸렌, 비닐 알카노에이트 또는 알킬 (메트)아크릴레이트를 비롯한 에스테르 약 4 내지 약 30 중량%, 및 (메트)아크릴산을 포함한 불포화 모노카르복실산 약 0.5 내지 약 20 중량%로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 공중합체와 이오노머의 혼합물일 수 있다. 이와 같은 공중합체로서는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 메타크릴산으로부터 유도되거나, 에틸렌, 알킬 아크릴레이트 및 아크릴산으로부터 유도된 반복 단위들을 갖는 공중합체를 포함하는 에틸렌 아크릴레이트 공중합체를 들 수 있다. 이에 관해서는 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제 4,346,196호 및 제 4,469,754호를 참조할 수 있다.

<18> 시판되는 에틸렌 산 공중합체의 예로서는 뉴크렐(Nucrel®)을 들 수 있고, 이오노머로서는 전술한 바와 같은 설린®을 들 수 있으며, 에틸렌 공중합체로서는 어필(Appeel®) 및 엘바로이(Elvaloy®)을 들 수 있고, 이들은 모두 듀폰사로부터 입수 가능하다.

<19> 에틸렌 산 공중합체 및 에틸렌 알킬아크릴레이트 공중합체를 제조하는 방법은 당분야에 잘 알려져 있으며, 간결한 명세서 기재를 위해서 그 상세한 설명은 여기서는 생략하기로 한다.

<20> 나트륨, 마그네슘 또는 아연으로 중화된 이오노머는 당해 이오노머의 상응하는 중화된 산 공중합체내의 카르복실산 약 5 내지 약 90%, 약 10 내지 약 70%, 또는 약 15 내지 약 60%를 함유할 수 있다. 시판되는 나트륨으로 중화된 이오노머의 일례로서 듀폰으로부터 입수가능한 설린® 1601을 들 수 있는데, 상기 이오노머는 폴리에틸렌 수지를 가공하고자 설계된 통상의 블로운 및 캐스트 필름 압출 및 공압출 장비에 사용될 수 있다.

<21> 어떠한 칼륨 이온이라도 사용할 수 있다. 자주 사용되는 칼륨 이온으로서는 KOH, $KHCO_3$, K_2CO_3, $KHSO_4$, KH_2PO_4, K_2HPO_3, 스테아르산칼륨, 올레산칼륨, 살리실산칼륨, 페놀산칼륨, 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 들 수 있다.

<22> 칼륨 이온은 상기 이오노머를 포함하거나 상기 이오노머로부터 제조된 필름과 같은 제품의 정전하 축적 경향을 감소시킬 수 있는 양으로 상기 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들면, 그 양은 이오노머 중량의 약 0.01 내지 약 5 중량%, 약 0.1 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 4 중량%, 또는 약 1 내지 약 3 중량%일 수 있다. 조성물에 의한 정전하 축적 경향은, 정전기 소멸 시간 및 회분(ash) 테스트에 의해 측정하였을 때 분산성 또는 대전방지 중합체 형태로 존재하는 일 없이 여전히 이오노머의 물리적 특성을 유지하는 정도로 상당히 감소될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 조성물의 정전하 축적 경향은 표면 전도도가 약 10^{12} Ω/sq 이상인 폴리에틸렌과 거의 동등할 수 있다.

<23> 본 발명의 조성물은 탄소 원자수가 36개 미만인 1종 이상의 1염기성, 2염기성 또는 다염기성 카르복실산 또는 그 염을 더 포함할 수 있다. 이러한 산은 조성물에 약 1 내지 약 50 중량%로 존재할 수 있다. 이와 같은 산의 예로서는, 카프론산, 카프릴산, 카프린산, 라우린산, 스테아린산, 이소스테아린산, 베헤닌산, 에루신산, 올레인산 및 리놀레인산을 들 수 있다. 천연의 유기 지방산, 예를 들면 팔미틴산, 스테아린산, 올레인산, 에루신산, 베헤닌산 또는 이들 중 2종 이상의 조합도 사용할 수 있다. 포화 유기산, 예를 들면 스테아린산과 베헤닌산은 조성물의 감각수용성을 감소시킬 수 있다.

<24> C_1-C_8 알킬, OH 및 OR^1(여기서 각각의 R^1은 독립적으로 C_1-C_8 알킬, C_1-C_6 알콕시알킬 또는 COR^2를 나타내고, 각각의 R^2는 독립적으로 H 또는 하나 이상의 C_{1-8} 알킬기를 가진 C_1-C_8 알킬을 포함한 치환체로 치환된 산은 분지쇄 산이다. 포화된 직쇄 유기산으로서는 베헤닌산을 들 수 있다.

<25> 상기 조성물이 전술한 바와 같은 1종 이상의 유기산을 포함할 경우에, 이오노머 및 유기산내의 산성 기의 70% 초과, 80% 초과 또는 90% 초과(또는 심지어 100%)가 금속 이온으로 중화될 수 있으며, 혼합물에 존재하는 금속 이온은 50 몰% 이상의 Na 또는 K 이온을 포함할 수 있고, 다른 금속 이온들보다도 알칼리 금속 이온이 많이 존재한다.

<26> 다른 예로서, 정전하를 감소시킬 수 있는 특성을 갖는 조성물은 산 공중합체를 Na 이온(또는 Zn 이온이나 Mg 이온 또는 이들 두 가지의 조합) 및 K 이온으로 직접 중화시키고; Na-이오노머와 K-이오노머를 혼합하거나; 또는 K-이온을 Na 이오노머에 접촉시키거나 Na 이온을 K-이오노머에 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, Na-이오노머는 Zn-이오노머 또는 Mg-이오노머(또는 이들 세 가지의 조합)일 수 있고, 이때 칼륨 이온의 최종 농도는 전술한 바와 같다.

<27> 또한, K 이온의 양은 이오노머의 열 밀봉성, 고온 점착성, 인장성, 충격 인성 또는 포장 용도에 있어서의 다른 특성을 전혀 또는 실질적으로 저하시키지 않는 양이다. 이와 같은 양은 나트륨 또는 아연으로 중화된 이오노머를 포함하거나 그 이오노머로부터 제조된 필름상에 수집되는 케이크 믹스(cake mix)를 감소시킬 수 있다.

<28> 상기 조성물은 당업자에게 알려진 임의의 수단에 의해서, 예를 들면 액체 또는 수용액으로 존재할 수 있는 K 이온을 나트륨 또는 아연으로 중화된 이오노머와 혼합하거나, 칼륨 이오노머를 나트륨, 아연 또는 마그네슘 이오노머와 혼합함으로써 제조될 수 있다. 혼합은 당분야에 알려진 수단에 의해서 수행할 수 있다. 한 가지 방법은 성분들을 배합 압출기에서 혼합하는 것이다. 다른 방법으로는 필름, 시트 또는 다른 제품을 제조하는 동시에 적절한 인-라인 혼합 스크류를 구비한 압출기에서 이오노머들을 혼합하는 것이다.

<29> 이오노머의 정전하 축적 경향을 감소시키는 방법은 전술한 이오노머를 액체 또는 수용액으로 존재할 수 있는 칼륨 이온과 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 칼륨 이온의 양은 전술한 바와 같은 양이다.

<30> 다른 예로서, 이오노머의 정전하 축적 경향을 감소시키는 방법은 산 공중합체를 Na 이온(또는 Zn 이온 또는 Mg 이온 또는 이들 두 가지의 조합) 및 K 이온으로 중화시키고; Na-이오노머를 K-이오노머와 접촉시키거나; 또는 K-이온을 Na-이오노머에 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 또한, Na-이오노머는 Zn-이오노머 또는 Mg-이오노머

(또는 이들 세 가지 중 2종 이상의 조합)일 수 있으며, 이때 칼륨 이온의 최종 농도는 전술한 바와 같은 농도일 수 있다.

<31> 정전하 축적이 감소된 또는 실질적으로 감소된 필름 (다층 필름 또한 시트 포함)과 같은 제품을 상기 조성물로부터 제조할 수 있다. 이러한 제품은 후술하는 바와 같은 포장 용도에 사용될 수 있다.

<32> 다층 구조물은 본 발명의 조성물을 포함하는 하나 이상의 층, 및 다른 중합체, 예를 들면 잘 알려진 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 에틸렌 알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 산 공중합체, 비닐 아세테이트 공중합체, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐리덴 클로라이드 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하거나 그로부터 제조된 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 다층 필름은 10개 이상에 이르는 수의 층들을 포함할 수 있다.

<33> 적절한 양의 다양한 첨가제들이 상기 조성물 및/또는 필름에 존재할 수 있다. 첨가제들로서는 가소제, 안정제, 예컨대 가수분해 안정제, 방사선 안정제, 열 안정제, 자외선 안정제, 항산화제, 자외선 흡수제, 착색제, 염료 또는 안료, 탈광택제, 예컨대 TiO_2, 충전제, 난연제, 윤활제, 보강제, 예컨대 유리 섬유 및 플레이크, 가공조제, 예컨대 블로킹 방지제(antiblock agent), 이형제, 미끄럼 방지제, 슬립제, 예컨대 탈크, 블로킹 방지제, 기타 가공조제, 엘라스토머 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

<34> 필름 (다층 필름 포함)은 공지의 공정, 예를 들면 공압출, 시트 압출, 압출 캐스팅, 압출 코팅, 열 라미네이션, 블로운 필름법, 분말 코팅 및 소결 등을 사용하는 용융 공정에 의해서 상기 조성물로부터 제조될 수 있다. 상기 필름을 단축 또는 이축 연신, 축방향 열 밀봉, 열성형, 진공 성형, 시트 절곡, 열 밀봉, 압축 성형 또는 이들 중 2가지 이상이 조합된 방법을 사용하여 후술하는 바와 같은 제품들로 더 가공할 수 있다.

<35> 또한, 다층 필름을 포함한 필름을 자체에 밀봉하여, 임의로 실런트(sealant), 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 메탈로센 폴리에틸렌을 포함한 에틸렌 중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 알킬(메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 산 공중합체 또는 이로부터 얻은 이오노머, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하는 용기 또는 포장재를 제조할 수도 있다.

<36> 상기 조성물을 포함하거나 그로부터 유도된 필름 또는 다층 필름 또는 시트는, 화장품, 분말 식품 의약품, 음료, 쥬스, 우유, 육류, 치즈, 어류, 가금류, 견과류, 커피, 소스, 스튜, 건조과일, 식품 페이스트, 수프 또는 수프 농축 스파이스, 양념류, 개인 위생 용품(치약, 면도용 포옴, 비누, 샴푸, 로션), 향료, 전자 부품, 화학약품 (방향성 세탁 세제, 방향성 섬유 유연제) 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포장하는데 이상적일 수 있는, 쟁반, 컵, 병, 캡, 뚜껑, 발포팩, 기타 용기, 바닥재 또는 이들 중 2가지 이상이 조합된 제품으로 성형될 수 있다.

<37> 필름 및 성형품을 제조하는 방법은 당분야에 잘 알려져 있기 때문에, 여기서는 간결한 명세서 기재를 위해 생략한다.

<38> 쟁반, 컵, 병, 캡, 뚜껑, 발포 팩, 용기, 화장품 케이스, 가전 제품의 하우징 또는 기타 부품(예: 전기 다리미용 핸들, 헤어 드라이어, 진공 청소기, 주방 기구 및 전화기용 하우징), 또는 이들 중 2종 이상이 조합된 제품과 같은 성형품은, 전술한 바와 같은 조성물로부터 당분야에 잘 알려진 어떠한 압출 방법 또는 열성형 방법에 의해서도 제조될 수 있다. 용융 압출 방법, 예를 들면 사출 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 프로파일 압출 방법을 사용할 수 있다. 따라서, 제품은 사출 성형, 압축 성형, 블로우 성형 또는 프로파일 압출될 수 있다. 성형품은 전술한 조성물 이외에 다른 중합체의 층들을 포함할 수 있다. 필름 또는 시트 (또는 심지어는 병과 같은 블로우 성형된 제품)에서, 상기 층들은 공압출 또는 적층 방법에 의해 제조될 수 있다. 사출 성형된 부품에서, 공압출과 유사한 공사출 방법 또는 중첩성형(overmolding) 방법을 사용할 수 있다. 필름 또는 시트 또는 블로우 성형된 제품은 상기 조성물을 포함하는 층을 별개의 층으로서 포함하고, 다른 중합체들을 포함하는 다른 임의의 층(들)을 포함할 수 있다.

실 시 예

<39> 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 아니다.

<40> 에틸렌 산 공중합체(듀폰에서 시판하는 뉴크렐® 0903(9 중량% 메타크릴산 또는 MAA)), 및 2종의 이오노머(설린-Na 이오노머(약 10%가 산이고 나트륨 염으로 55% 중화된 나트륨 이오노머) 및 설린 아연 이오노머)의 2 mil 필

름을, 3/4 인치(1.095 cm) 직경의 압출기와 1 인치(2.54 cm) 직경의 다이(이하에 설명함)를 구비한 실험용 블로운 필름 라인상에서 제조하였다.

<41> 상기 산 공중합체 및 2종의 이오노머로부터 제조된 필름의 표면 비저항을 ASTM D257에 따라 측정하였다. 모든 필름은 약 2.5 x 10^{16} Ω/sq의 대략 동일한 비저항을 나타내었다. 이어서, 필름에 전하를 부하하고 정전기 소멸 시간을 측정하였다. 필름은 측정 가능한 시간 범위내에 소멸하지 않았다. 이어서, K-이오노머와 Na-이오노머의 혼합물로부터 제조된 필름을 사용하여 정전기 소멸 시간을 측정하였다. 이후의 테스트는 필름을 비비는 것과 회분 테스트를 실시하는 것으로 이루어졌으며, 여기서 대전된 필름을 케이크 믹스 더미에 근접 유지시키고 필름상에 수집되는 분말의 양을 측정하였다.

<42> 하기 표 1에서, (1) 100% MK400 칼륨 이오노머(듀폰에서 시판하는 엔티라(Entira™) AS MK400), (2) 40% MK400과 60% 설린-Na 이오노머를 포함하는 블렌드 1, 및 (3) 60% MK400 칼륨 이오노머와 40% 설린-Na 이오노머를 포함하는 블렌드 2를 포함하는 조성물로부터 필름을 제조하였다. 상기 블렌드들은 필름을 제조하는 동안에 동일 계상에서 제조하였다(펠릿을 블렌딩해서 압출기로 공급하고 혼합 공정을 완결하도록 혼합 스크류상에 유지시킴).

<43> 1인치(2.54 cm) 다이 및 1단형 혼합 스크류를 구비한 0.75 인치(1.905 cm) 브라벤더(Brabender) 압출기상에서 2 mil(0.05 mm) 블로운 필름 샘플을 제조하여 정전기 소멸 특성을 테스트하였다. 필름의 크기는 3.25 인치 X 5 인치(8.26 cm x 12.7 cm)이었다. 일렉크로-테크 시스템(Elecro-Tech System) 모델 406C를 사용하여 5 DC 킬로볼트(5 kV)의 대전된 전압이 소멸하는데 소요되는 시간을 연합 테스트 방법 101, 방법 4046에 따라 측정하였다.

<44> 제 1 군의 측정에 있어서, 필름을 각 테스트 환경에 대하여 약 30분 동안 평형화하였다. 필름의 정전기 소멸 시간은 하기 표 1에 나타내었다. 10% 소멸은 전하가 10%만큼 소멸되는데 소요되는 시간이 아니라 그 원래 값의 10%에 도달하는데 소요되는 시간을 말한다.

표 1

<45>

필름 표본	정전기 소멸 시간			
	21℃, 상대 습도 50%		21℃, 상대 습도 15%	
	50% 소멸(초)	10% 소멸(초)	50% 소멸(초)	10% 소멸(초)
MK400	0.01 이하	0.01 이하	0.01 이하	0.01 이하
블렌드 1	1.4	135	2 kv*에 도달하기까지 6초	
블렌드 2	0.01 이하	0.01 이하	0.08	12.6

<46> * 상기 샘플상의 전하는 2 kv까지 소멸된 후에 일정하게 유지됨.

<47> 이어서, 필름을 24시간 동안 평형화한 후에 상대 습도 15%에서 측정을 실시하였다. 2가지 블렌드는 5 kV 전하를 수용하지 않았으며, MK400은 5 kv 전하에 도달하는데 평균 50초가 소요되고 50% 소멸에 도달하는데 평균 10.8초가 소요되었다.

<48> 제 2군의 테스트는 하기 표 2에 나타낸 바와 같이, 측정하기 전에 24 시간 동안 주어진 상대 습도에서 필름을 평형화하여 수행하였다.

표 2

<49> 정전기 소멸 시간(초)[A]

필름	23℃, 30.5% RH		23℃, 48.8% RH		23℃, 70.2% RH	
소멸	50%	10%	50%	10%	50%	10%
블렌드 3	최대 1.75kv	최대 1.75kv	최대 1.5kv	최대 1.5kv	0.11	1.54
블렌드 4	최대 1.75kv	최대 1.75kv	0.23	7.47	0.01	0.01
블렌드 5	10.6*	139*	0.01	0.02	0.01	0.01
블렌드 6	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

<50> [A] 블렌드 3, 20% MK400 및 80% 설린 나트륨 이오노머; 블렌드 4, 40% MK400 및 60% 설린 나트륨 이오노머; 블렌드 5, 60% MK400 및 40% 설린 나트륨 이오노머; 및 샘플 6, 100% MK400.

<51> [*] +5 DC kv에 도달하는데 1.5분이 소요됨.

<52> 상기 표에 최대 1.5 kv 또는 최대 1.75 kv로 기재된 값들의 경우에, 필름은 5 kv의 전하를 수용하지 않았으며(측정 프로토콜에 의해 명시함), 소멸 시간을 측정하지 않은 것이다.

<53> 하기 필름들은 모두 10 인치(25.4 cm) 코트 행거 다이를 구비한 28 mm의 이축 압출기상에서 캐스팅한 듀폰 DPE 1645 PE(폴리에틸렌) 필름을 제외하고는 전술한 바와 같이 브라벤더 블로운 필름 압출기상에서 제조한 것들로서, 이 필름들을 정전하 축적에 대해 측정하였다. 필름의 크기는 3.25 인치 X 5 인치(8.26 cm X 12.7 cm)이고 두께는 약 2 mil(0.05 mm)이었다. 테스트는 면포를 필름에 대고 앞뒤로 10회 문질러서 필름상에 정전하를 유도한 다음, 필름을 잡화점에서 구입한 베티 크로커 수퍼모이스트(Betty Crocker Uper Moist) 바닐라 케이크 믹스에 직접 접촉시키는 것을 포함하였다. 이어서, 필름을 평량하여 필름상의 케이크 믹스 축적량을 측정하였다.

<54> 테스트 조건은 69.4°F(20.8℃) 및 상대 습도 31.7%로 하였다. 그 결과를 하기 표 3에 샘플당 3개 표본의 평균치로서 나타내었다.

표 3

<55>

테스트 표본	평균 증가량(g)	표준 편차
100% 듀폰 DPE 1645	0.15	0.03
샘플 7	0.21	0.02
블렌드 8	0	0
블렌드 9	0.14	0.008
블렌드 10	0.05	0.01
블렌드 11	0.0008	0.0001

<56> [*] 듀폰 DPE 1645는 LDPE(저밀도 폴리에틸렌)이고; 샘플 7은 100% 설린 나트륨 이오노머이며; 샘플 8은 100% MK400이고; 블렌드 9는 20% MK400과 80% 설린-Na 이오노머이며; 블렌드 10은 40% MK400과 60% 설린-Na 이오노머이고; 블렌드 11은 60% MK400과 40% 설린-Na 이오노머이다.

<57> 하기 표 4에 나타낸 샘플들은 전술한 바와 같은 브라벤더 블로운 필름 압출기에서 제조하고 표 3에 대하여 설명한 케이크 믹스 테스트를 사용하여 테스트한 필름들이다. 테스트 조건은 72.8°F 및 상대 습도 57.5%로 하였다.

표 4

<58>

실시예	테스트한 표본	평균 증가량(g)	표준편차
LDPE 대조군	100% DPE 1645 PE	0.09	0.02
샘플 12	100% MK400 K-이오노머	0	0
샘플 13	100 설린-Na1	0.08	0.02
블렌드 14	20% MK400/80% 설린-Na1	0.06	0.001
블렌드 15	40% MK400/60% 설린-Na1	0.006	0.003
블렌드 16	60% MK400/40% 설린-Na1	0	0
샘플 17	100% 설린-Na2	0.06	0.004
블렌드 18	20% MK400/80% 설린-Na2	0.07	0.002
블렌드 19	40% MK400/60% 설린-Na2	0.05	0.01
블렌드 20	60% MK400/40% 설린-Na2	0.03	0.01
샘플 21	100% 설린 Zn1	0.19	0.03
블렌드 22	20% MK400/80% 설린-Zn1	0.14	0.02
블렌드 23	40% MK400/60% 설린-Zn1	0.11	0.02

블렌드 24	60% MK400/40% 설린-Zn1	0.09	0.006
샘플 25	100% 설린-Zn2	0.1	0.006
블렌드 26	20% MK400/80% 설린-Zn2	0.07	0.009
블렌드 27	40% MK400/60% 설린-Zn2	0.06	0.009
블렌드 28	60% MK400/40% 설린-Zn2	0.05	0.002

<59> * 설린-Na1은 약 10%가 산이고 나트륨 염으로 55% 중화된 나트륨 이오노머이고, 설린-Na2는 약 15%가 산이고 나트륨 염으로 50% 중화된 나트륨 이오노머이며, 설린-Zn1은 약 9%가 산이고 아연 염으로 20% 중화된 아연 이오노머이고, 설린-Zn2는 약 15%가 산이고 아연 염으로 50% 중화된 아연 이오노머이다.

<60> 하기 표 5는 중화 반응을 완결하는데 충분한 교반, 체류 시간 및 온도하에 압출기에서 NaOH와 K_2CO_3를 첨가함으로써 공칭 15% 산 공중합체의 산 기의 80%를 중화시킴으로써 제조된 3종의 이오노머를 제시한 것이다. 상기 이오노머로부터 전술한 바와 같은 브라벤더 블로운 필름 압출기상에서 필름을 제조하고 상기 표 3에 대해 설명한 케이크 믹스 테스트를 사용하여 테스트하였다. 테스트 조건은 73°F 및 상대 습도 26%이었다.

표 5

<61>

실시예	테스트한 표본	평균 증가량(g)	표준편차
LDPE 대조군	듀폰 DPE 1640	0.09	0.03
샘플 29	E/15%MAA-80% 중화; 75:25 K:Na	0	0
샘플 30	E/15%MAA-80% 중화; 50:50 K:Na	0.0014	0.0005
샘플 31	E/15%MAA-80% 중화; 25:75 K:Na	0.0016	0.0002
블렌드 32	20% MK400/80% 설린-Na1	0.21	0.001
블렌드 33	40% MK400/60% 설린-Na1	0.16	0.02

<62> 필름을 제조하는 동안 정전하를 프로 스태트 일렉트로스태틱 필드미터(Pro Stat Electrostatic Fieldmeter) 모델 PFM 711A를 사용해서 측정하였다. 상기 필드미터를 전술한 바와 같은 브라벤더 블로운 필름 라인상에 필름 권취부 전방 약 5 인치의 필름 표면으로부터 (특별한 언급이 없는 한) 2 인치 위치에 장착시켰다. 처리 조건 및 측정된 정전하를 하기 표 6에 제시하였으며, 여기서 "Neu"는 중화 또는 중화됨을 나타낸다.

표 6

<63>

실시예	샘플 34	샘플 35	샘플 36	블렌드 37	블렌드 38	대조군
샘플 유형	E/15%MAA, 80% Neu, 75:25 K:Na	E/15%MAA, 80% Neu, 50:50 K:Na	E/15%MAA, 80% Neu, 25:75 K:Na	40% MK400/ 60% 설린 Na1	20% MK400/ 80% 설린 Na1	DPE1640 LDPE
가열대역 (℃)						
1	179	180	180	180	180	180
2	205	205	205	205	205	205
3	210	210	210	210	210	210
4	210	210	210	210	210	210
융점(℃)	218	218	219	219	221	219
압출기 볼트	55	60	60	60	60	57
압출기 암페어	3	3.2	3.4	2.9	2.9	1.8
압출기 스크류 속도(rpm)	32	34	34	34	34	34
압출기 배출 압력(psi)	510	600	680	640	620	310
에어 링 공기 속도	최대	최대	최대	최대	최대	8

출발 속도(rpm)	100	100	100	100	100	102
출발 속도(ft/분)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
정전하 (kv/인치)	-2.2 내지 -3.0	-14 내지 -18	-16 내지 -30	-26 내지 -38	-30 내지 -48*	-6.0 내지 -7.0

<64> * 필름 표면으로부터 2 인치가 아닌 3 인치 위치에서 측정함.

<65> 하기 표 7에 제시된 4종의 이오노머들은, 중화 반응을 완결하는데 충분한 혼합, 체류 시간 및 온도하에 압출기에서 NaOH, K_2CO_3 또는 이들 둘다를 첨가함으로써 공칭 10% 산 공중합체의 산 기의 55%를 중화시킴으로써 제조하였다. 이들은 설린 Na1 이오노머와 유사한 산도 및 중화도%를 갖는다. 하기 표 7에는 물리적 성질들을 비교해서 제시하였으며, 여기서 용융 지수(MI)는 190℃/2.16 kg하에 ASTM D1238에 따라 측정하였고; 비캇(Vicat)은 ASTM D1525에 따라 측정하였으며; 비점과 융점은 ASTM D3418(DSC)에 따라 측정하였으며; 인스트론(Instron)을 사용하여 ASTM D638(파단시 신장율, 항복 강도 및 인장 강도) 및 D790(굴곡 모듈러스)에 따라 인장 특성을 측정하였으며; 테이버(Tabor)는 잘 알려진 연마 테스트이다.

표 7

<66>

	방법	샘플 39	샘플 40	샘플 41	샘플 42
조성		E/10% MAA, 55% Neu	E/10% MAA, 55% Neu	E/10% MAA, 55% Neu	E/10% MAA, 55% Neu
K:Na 이온 비율	질량 평형	0:100	25:75	50:50	75:25
MI(g/10분)		0.98	1.36	0.87	1.06
비점(℃)	DSC	58.94	59.30	57.48	58.92
융점(℃)	DSC	96.62	95.53	96.10	95.52
굴곡 모듈러스(PSI)	인스트론	28790±433	27232±448	26198±772	30323±3648
항복 강도(PSI)	인스트론	1814±40	1813±18	1855±26	1796±42
파단시 신장율(%)	인스트론	406±34	426±3	395±170	432±9
인장 강도(PSI)	인스트론	4054±280	4224±44	3967±170	3987±95
연화점	비캇	71.7	71.6	71.2	72.2
연마	테이버	0.1891	0.2074	0.1950	0.1732
연마 중량 손실%		0.78	0.85	0.77	0.71

<67> 두께가 2 mil인 필름을 MPM 블로운 필름 라인상에서 하기 표 8에 나타낸 바와 같은 수지로부터 제조하였다. 자체 밀봉된 필름의 열 밀봉 강도를 프리시젼 바아 히트 실러 패키징 인더스트리즈(Precision Bar heat sealer Packaging Industries) 상에서 체류 시간을 1초로 하여 시일 조오(seal jaw) 압력 4 lb/인치^{2}하에 측정하였다. 시일 조오의 너비는 1 인치였다. 2개의 조오를 모두 주어진 조오 온도로 가열하였다. 필름 계면에서 실제 온도는 5 mil 크로멜-알루멜(chromel-alumel) 열전대를 사용하여 측정하였다. 열 밀봉 측정 결과를 하기 표 8에 제시하였으며, 여기서 "박리"는 두 필름 표면 사이가 완전히 파단됨을 의미하고, "인열"은 필름을 잡아당겨 분리시키는 동안에 필름이 인열될 정도로 밀봉 강도가 충분히 강함을 의미한다. 전자의 경우에는 박리 강도가 인열 강도보다 작고, 후자의 경우에는 박리 강도가 인열 강도를 초과하여 필름은 파단시 인열된다.

표 8

<68>

샘플	열밀봉 조오 온도(℃)	계면(℃)	밀봉 강도(g/in)	비고
39	80	76.9	9	박리
39	100	94.6	1249	인열
39	120	111	1930	인열

39	140	131.5	2020	인열
39	160	152.3	2170	인열
39	180	170.9	1848	인열
39	200	187.4	2111	인열
40	80	78.7	36	박리
40	100	93.6	1371	인열
40	120	112.2	1303	인열
40	140	131.2	1589	인열
40	160	152.8	1566	인열
40	180	170.6	1975	인열
40	200	188.5	2138	인열
41	80	74	36	박리
41	100	94.7	1330	인열
41	120	11.3	1194	인열
41	140	131.7	1757	인열
41	160	151.9	1961	인열
41	180	170.5	2120	인열
41	200	187.5	1898	인열
42	80	74.2	41	박리
42	100	95.2	1357	인열
42	120	113.5	1462	인열
42	140	133.2	1389	인열
42	160	152.4	1662	인열
42	180	170.1	1807	인열
42	200	188.5	1666	인열

<69> 압출기에서 중화 반응을 완결하는데 충분한 혼합, 체류 시간 및 온도하에 NaOH, 칼륨 K_2CO_3 또는 둘다를 첨가함으로써 공칭 10% 산 공중합체의 산 기의 80%를 중화시킴으로써 3종의 이오노머를 제조하였다. 물리적 성질들을 하기 표 9에서 비교하였으며, 여기서 용융 지수, 비점과 융점은 상기 표 8에서 설명한 바와 같이 측정하였다.

표 9

<70>

	샘플 43	샘플 44	샘플 45
조성	E/10% MAA, 80% Neu	E/10% MAA, 80% Neu	E/10% MAA, 80% Neu
K:Na 이온 비율	0:100	50:50	100:0
MI(g/10분)	3.30	2.18	0.67
비점(℃)	55.00	53.13	52.18
융점(℃)	93.17	92.67	90.75
굴곡 모듈러스(PSI)	28692±316	24479±626	17222±280
항복 강도(PSI)	1893±34	1899±53	1631±64
파단시 신장율(%)	308±18	311±7	257±25
인장 강도(PSI)	3349±115	3480±54	2547±154
연화점	66.2	64.6	60.7
연마	0.3125	0.4479	0.4674
연마 중량 손실%	1.27	1.73	1.83
쇼어 D	60	60	54
흐림도	0.4	0.5	0.8
광택도 20	89.9	109.1	80.1
광택도 60	138.1	140.8	132.5
인열(종방향)	12.31	15.00	6.15
인열(횡방향)	13.91	10.32	13.33

<71> 샘플 39-42와 동일한 방식으로 샘플 43-45의 수지로부터 2 mil 두께의 필름을 제조하였다. 자체 밀봉된 필름의 열 밀봉 강도를 전술한 바와 같이 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 10에 제시된 바와 같다.

표 10

<72>

샘플	열밀봉 조오 온도(℃)	계면(℃)	밀봉 강도(g/인치)	비고
43	80	78.1	5	박리
43	100	95.3	64	박리
43	120	114.4	931	인열
43	140	132.2	1044	인열
43	160	151.6	1112	인열
43	180	170	1353	인열
44	80	78	5	박리
44	100	94.7	209	박리
44	120	112.2	1003	인열
44	140	132.8	1598	인열
44	160	151.8	1557	인열
44	180	170.9	1130	인열
45	80	77.9	45	박리
45	100	96	490	박리
45	120	113.2	1235	인열
45	140	133.3	1071	인열
45	160	152.1	1444	인열
45	180	171	976	인열