



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월24일
(11) 등록번호 10-1256100
(24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 45/00 (2006.01) C08L 23/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008846
(22) 출원일자(국제) 2005년10월13일
심사청구일자 2010년08월10일
(85) 번역문제출일자 2007년04월18일
(65) 공개번호 10-2007-0072881
(43) 공개일자 2007년07월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/010981
(87) 국제공개번호 WO 2006/042681
국제공개일자 2006년04월27일
(30) 우선권주장
10 2004 050 659.0 2004년10월18일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US05532030 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
토파스 아드반체트 폴리메르스 게엠베하
독일 65926 프랑크푸르트 암 마인 인두스트리파르
크 헥스트
(72) 발명자
괴를리츠 볼프람
독일 65193 비스바덴 갈릴라이슈트라쎄 12
샤우빈홀트 안네-마이케
독일 64653 로르슈 제테른슈트라쎄 51
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 결합 개수가 감소된 필름을 제조하기 위한 중합체 블렌드

(57) 요약

본 발명은 결합 개수가 감소한 호일의 제조에 사용할 수 있는 선택된 중합체 블렌드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 중합체 블렌드를 호일의 제조에 사용하는 것 또한 청구된다.

특허청구의 범위

청구항 1

사이클로올레핀 공중합체(COC) 및 2 내지 8중량%(중합체 블렌드의 중량을 기준으로 함)의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 포함하며, 용액 상태로 혼합 또는 용융물 상태로 배합을 통해 제조되는 중합체 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 메탈로센 촉매된 LLDPE(mLLDPE)가 폴리에틸렌(PE)으로서 사용되는, 중합체 블렌드.

청구항 3

삭제

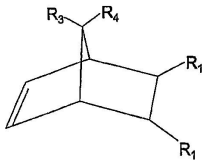
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 용액 상태로 혼합을 통해 제조되는 중합체 블렌드.

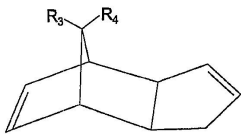
청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 COC가 화학식 1, 2-1, 2-2, 3, 4, 5 또는 6의 하나 이상의 폴리사이클릭 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, COC의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 100.0중량%로 함유하고, 화학식 7의 하나 이상의 비환식 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, COC의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 99.9중량%로 함유하는, 중합체 블렌드.

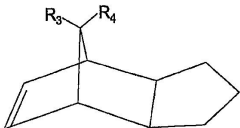
화학식 1



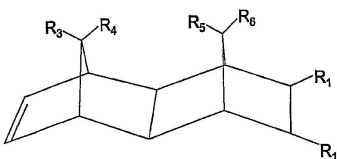
화학식 2-1



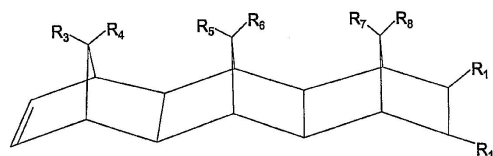
화학식 2-2



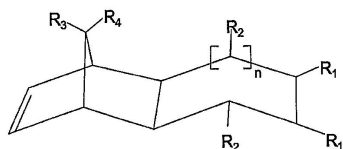
화학식 3



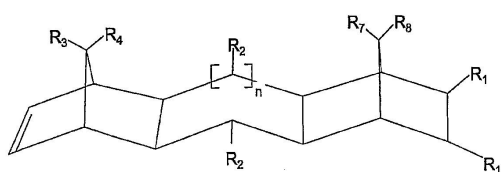
화학식 4



화학식 5



화학식 6



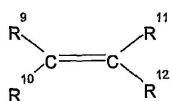
위의 화학식 1 내지 6에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, C_1 - C_{20} -탄화수소 라디칼이거나, 포화, 불포화 또는 방향족 환을 형성하며,

화학식 1 내지 6에 존재하는 동일한 라디칼 R^1 내지 R^8 은 상이한 의미를 가질 수 있고,

n 은 0 내지 5의 수이다.

화학식 7



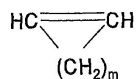
위의 화학식 7에서,

R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 은 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 직쇄, 측쇄, 포화 또는 불포화 C_1 - C_{20} -탄화수소 라디칼이다.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 COC가 화학식 8의 하나 이상의 모노올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, COC의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 45중량%로 함유하는, 중합체 블렌드.

화학식 8



위의 화학식 8에서,

m 은 2 내지 10의 수이다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 분무 피복에 의해 왁스 층으로 피복된 중합체 블렌드 과립 또는 펠렛 형태의 중합체 블렌드.

청구항 8

중합체 블렌드가 용융물 상태로 배합되거나 용액 상태로 혼합됨으로써 제조되는, 제1항 또는 제2항에 따른 중합체 블렌드의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 중합체 블렌드가 용융물 상태로 배합됨으로써 제조되는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 중합체 블렌드가 용액 상태로 혼합됨으로써 제조되는, 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 중합체 블렌드 과립 또는 펠렛이 분무 피복법에 의해 왁스 층으로 피복되는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 왁스가 에틸렌비스스테아르아미드 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 13

압출 취입 성형법 또는 사출 취입 성형법으로 제조된, 제1항 또는 제2항에 따른 중합체 블렌드를 포함하는 성형품.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 중합체 블렌드를 포함하는 단층 또는 다층 호일.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 호일의 결함 개수가 70% 이상 감소한, 단층 또는 다층 호일.

청구항 16

중합체 블렌드를 압출기에서 압착 및 가열한 후, 용융물을 편평한 필름 다이 또는 환형 다이를 통해 압출시키고, 필요한 경우, 차가운 물 위에서 냉각시켜, 생성된 호일을 하나 이상의 물에서 인발시키는, 제14항에 따른 호일의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 공압출법, 압출 피복법 또는 압출 적층법으로 다층 호일을 제조하는 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 호일을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 트위스트 랩(twist wrap) 호일을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 보상 필름 또는 편광 필름을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 압출 취입 성형법 또는 사출 취입 성형법을 사용하는 성형품을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 결합 개수가 감소한 호일의 제조에 사용할 수 있는 선택된 중합체 블렌드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 중합체 블렌드를 호일의 제조에 사용하는 것 또한 청구된다.

배경기술

[0002] 사이클로올레핀 공중합체(COC: cycloolefin copolymer)로 이루어진 호일 및 성형품은 밀도가 낮고 투명도가 높으며 복굴절률이 낮고 흡수성이 매우 낮으며 강성(stiffness), 강도(strength) 및 경도(hardness)가 높다.

[0003] 호일 또는 필름을 제조하기 위한 통상의 산업용 압출 플랜트, 예를 들면, 홈이 파인 용기 압출기(grooved barrel extruder) 또는 매끄러운 용기 압출기(smooth barrel extruder)에서의 COC 가공에 의해 호일에 결합의 개수가 증가하며, 이들 결합은 겔 또는 피쉬 아이(fish eye)로 알려져 있다. 결합 개수의 증가에 의해, 특정한 산업 분야에서의 당해 물질의 유용성이 제한된다. 그러나, 결합 개수가 더욱 적도록 가공되어 호일을 제공할 수도 있는 다른 중합체들은 사이클로올레핀 공중합체의 우수한 특성, 특히 높은 강성을 갖고 있지 않다. 따라서, 최소의 결합 개수를 가지면서 사이클로올레핀 공중합체의 특성을 갖는 호일 또는 성형품에 대한 필요성이 있었다. 본원의 목적상, "호일"은 필름 또는 시트를 의미하기도 한다.

[0004] 유럽 공개특허공보 제384 694호에는 COC 및 다른 중합체, 예를 들면, 폴리올레핀의 블렌드로 이루어진 필름의 제조방법이 기재되어 있다. 이에 따라 수득된 필름은 일반적으로 표면 특성이 양호하지만, 개별 특성들에 대해서는 추가로 기재되어 있지 않다. 또한, 당해 문헌에는 필름의 제조 과정에서의 결합 개수의 감소에 관해서도 언급되어 있지 않다.

[0005] 본 발명의 목적은 결합 개수가 감소한 호일 또는 성형품을 제조할 수 있는 중합체를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 중합체 블렌드에 의해 본 발명의 목적이 달성되었다. 폴리에틸렌(PE)을 소정량 가하면 COC의 가공성이 현저하게 향상될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 중합체 블렌드의 제조방식에 의해서도 가공성이 현저하게 향상된다. 현재까지, 중합체 블렌드는 COC 과립과 PE 과립을 혼합하는 방법으로 제조되고 있으며, 이는 "소금과 후추법(salt and pepper method)"으로 알려져 있다. 그러나, 당해 블렌드로부터 제조된 호일은 결합 개수가 많다.

[0007] 본 발명에 이르러, 용융물 상태로의 PE와 COC의 배합(compounding) 또는 PE 용액과 COC 용액의 혼합(mixing)에 의해, 결합 개수에 있어서 추가의 개선 사항을 갖는 본 발명의 중합체 블렌드를 제조할 수 있는 것으로 밝혀져 있다.

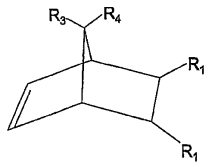
발명의 상세한 설명

[0008] 따라서, 본 발명은 COC(사이클로올레핀 공중합체)와 PE(폴리에틸렌) 1 내지 10중량%(중합체 블렌드의 중량을 기준으로 함)를 포함하는 중합체 블렌드에 관한 것이다.

[0009] 사이클로올레핀 공중합체 COC

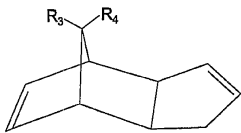
본 발명의 중합체 블렌드는 화학식 1, 2-1, 2-2, 3, 4, 5 또는 6의 하나 이상의 폴리사이클릭 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, 사이클로올레핀 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.1 내지 100.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 99.9중량% 함유하고, 화학식 7의 하나 이상의 비환식 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, 사이클로올레핀 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 99.9중량%, 바람직하게는 0.1 내지 99.9중량%, 특히 0.5 내지 80중량% 함유하는 COC를 포함한다.

화학식 1



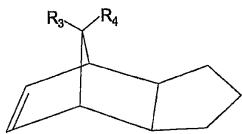
[0010]

화학식 2a



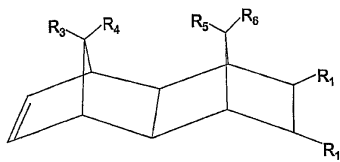
[0011]

화학식 2b



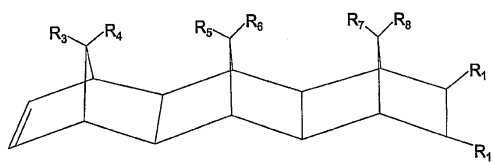
[0012]

화학식 3



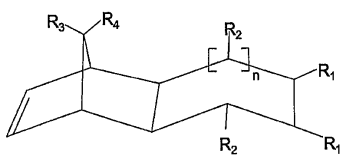
[0013]

화학식 4



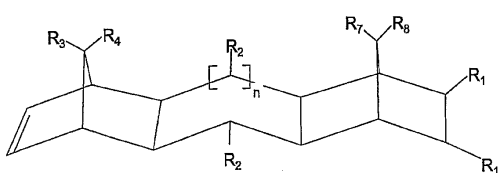
[0014]

화학식 5



[0015]

화학식 6



[0016]

[0017]

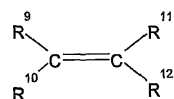
위의 화학식 1 내지 6에서,

[0018] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, C_1-C_{20} -탄화수소 라디칼, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_8 -알킬 라디칼, C_6-C_{18} -아릴 라디칼, C_7-C_{20} -알킬렌아릴 라디칼, 또는 환식 또는 비환식 C_2-C_{20} -알케닐 라디칼이거나, 포화, 불포화 또는 방향족 환을 형성하며,

[0019] 화학식 1 내지 6에 존재하는 동일한 라디칼 R^1 내지 R^8 은 상이한 의미를 가질 수 있고,

[0020] n 은 0 내지 5의 수이다.

화학식 7



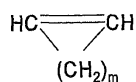
[0021]

[0022] 위의 화학식 7에서,

[0023] R^9, R^{10}, R^{11} 및 R^{12} 는 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 직쇄, 측쇄, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} -탄화수소 라디칼, 예를 들면, C_1-C_8 -알킬 라디칼 또는 C_6-C_{18} -아릴 라디칼이다.

[0024] 한 가지 바람직한 양태에서, 본 발명에 사용되는 사이클로올레핀 공중합체는 화학식 8의 하나 이상의 모노사이클릭 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를, 사이클로올레핀 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 45중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40중량% 함유할 수 있다.

화학식 8



[0025]

[0026] 위의 화학식 8에서,

[0027] m 은 2 내지 10의 수이다.

[0028] 마찬가지로, 사이클릭 올레핀에는, 극성 그룹, 예를 들면, 할로젠, 하이드록시, 에스테르, 알콕시, 카복시, 시아노, 아미도, 이미도 또는 실릴 그룹을 갖는 사이클릭 올레핀의 유도체가 있다.

[0029] 본 발명의 목적을 위해, 화학식 1 또는 3의 폴리사이클릭 올레핀으로부터 유도된 중합 단위 및 화학식 7의 비환식 올레핀으로부터 유도된 중합 단위를 갖는 COC, 특히 노보넨 구조를 갖는 올레핀, 예를 들면, 노보넨 및 테트라사이클로도데센 및, 필요한 경우, 비닐노보넨 또는 노보나디엔이 바람직하다.

[0030] 말단 이중 결합을 갖는 비환식 올레핀 중합 단위를 갖는 사이클로올레핀 공중합체, 예를 들면, 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀, 특히 에틸렌 또는 프로필렌, 예를 들면, 에틸렌-노보넨 공중합체 및 에틸렌-테트라사이클로도데센 공중합체가 바람직하다.

[0031] 에틸렌-노보넨-비닐노보넨 삼원공중합체, 에틸렌-노보넨-노보나디엔 삼원공중합체, 에틸렌-테트라사이클로도데센-비닐노보넨 삼원공중합체, 에틸렌-테트라사이클로도데센-비닐테트라사이클로도데센 삼원공중합체 또는 에틸렌-노보넨-디사이클로펜타디엔 삼원공중합체가 바람직하다.

[0032] 에틸렌 및 노보넨으로 이루어진 공중합체는 매우 특별한 이점을 가지고 COC로서 사용할 수 있다.

[0033] 사이클로올레핀 공중합체의 제조방법

[0034] 사이클로올레핀 공중합체는 공지된 방법을 사용하여 -78 내지 200°C 및 0.01 내지 200bar에서, 하나 이상의 전이 금속 화합물 및, 필요한 경우, 조촉매 및, 필요한 경우, 지지체 물질이 존재하는 하나 이상의 촉매 시스템의 존재하에 제조할 수 있다.

[0035] 적합한 전이 금속 화합물은 메탈로센, 특히 입체강성(stereorigid) 메탈로센이다. COC의 제조에 적합한 촉매 시스템의 예는, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,008,356호, 유럽 공개특허공보 제0 407 870호, 유럽 공개특허공

보 제0 485 893호 및 유럽 공개특허공보 제0 503 422호에 기재되어 있다.

- [0036] 아래에 간단히 기재된 다른 방법을 사용하여 사이클로올레핀 공중합체를 제조할 수도 있다.
- [0037] 티탄염 및 오가닐알루미늄 화합물로 이루어진 혼합 촉매를 기준으로 하는 촉매 시스템은 DD 제109 224호 및 DD 제237 070호에 기재되어 있다. 유럽 특허공보 제0 156 464호에는 하나씩계 촉매를 사용하는 제조법이 기재되어 있다.
- [0038] 또한, 사이클로올레핀 공중합체는 화학식 1 내지 6의 하나 이상의 단량체들의 개환중합 반응 및 생성물의 후속적인 수소 첨가반응으로 수득할 수 있다.
- [0039] 중합은 복수의 단계로 수행할 수도 있고, 블럭 공중합체를 제조할 수도 있다[참조: 독일 특허공보 제42 05 416 호].
- [0040] 사이클로올레핀 공중합체의 내열성은 광범위하게 조절될 수 있다. 사이클로올레핀 공중합체에서, DSC 장치에 의해 가열 속도 20K/min에서 DIN EN ISO 11357-1로 측정된 유리 전이 온도 Tg는, 사출 성형의 ISO 75 Part 1 & Part 2로 측정할 수 있는 내열성의 지표로서 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 사이클로올레핀 공중합체의 유리 전이 온도는 25 내지 200℃, 바람직하게는 60 내지 190℃, 특히 65 내지 145℃이다. 본 발명의 중합체 블렌드는, 필요한 경우, 유리 전이 온도가 다양한 각종 COC들의 혼합물을 포함할 수도 있다.
- [0042] 본 발명의 사이클로올레핀 공중합체의 밀도는 일반적으로 0.9 내지 1.1g/cm³, 바람직하게는 0.9 내지 1.05g/cm³이다.
- [0043] DIN 53 728에 준거한 본 발명의 사이클로올레핀 공중합체의 점도수(VN: viscosity number)는 5 내지 5000ml/g, 바람직하게는 5 내지 2000ml/g, 특히 5 내지 1000ml/g이다.
- [0044] PE (폴리에틸렌)
- [0045] PE(폴리에틸렌) 또한 본 발명의 중합체 블렌드에 존재한다. 폴리에틸렌은 반결정질 열가소성이며, 이의 특성은 중합 공정에 대부분 좌우된다[참조: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch[Plastics handbook], 27th edition].
- [0046] LDPE(저밀도 폴리에틸렌)는 자유 라디칼 개시제의 존재하에 고압하에 제조되어, 각종 길이의 측쇄들이 내부적으로 상당히 분지된 PE를 제공한다. LDPE의 밀도는 일반적으로 0.915 내지 0.935g/cm³이다.
- [0047] HDPE(고밀도 폴리에틸렌)는 금속 착물 촉매를 사용하여 저압(지글러 촉매) 또는 중간압(필립스 촉매)하에 제조한다. 매우 적은 측쇄만을 갖는 직쇄 폴리에틸렌을 주로 제공하며, 5개의 단길이 측쇄가 통상적인 값이다. 그 결과, 결정화도가 높고 밀도가 높으며, 일반적으로 0.942 내지 0.965g/cm³이다.
- [0048] LLDPE(선형 저밀도 폴리에틸렌)는 금속 착물 촉매의 존재하에 에텐과 α-올레핀의 공중합을 통해 저압에서 제조한다. 중합에 포함된 α-올레핀은 짧은 측쇄를 형성하며, 결정화도를 낮추고, 이에 따라 밀도도 낮춘다. 사용되는 α-올레핀의 기능 및 LLDPE 중의 이의 함량으로서, LLDPE의 밀도는 HDPE의 밀도 및 매우 낮은 밀도 0.865g/cm³ 사이에서 조정될 수 있다.
- [0049] 밀도가 매우 낮은 폴리에틸렌은 VLDPE(very low density polyethylene) 또는 ULDPE(ultra low density polyethylene)라고도 한다.
- [0050] 특정한 금속 착물 촉매인 메탈로센을 사용하여 특별한 특성을 갖는, 예를 들면, 인성(toughness) 및 내천공성이 큰 LLDPE를 제조할 수 있다. 당해 LLDPE를 mLLDPE(메탈로센 촉매된 LLDPE)라고 한다. mLLDPE의 밀도 범위의 변동성은 LLDPE의 밀도 범위의 변동성과 유사하며, 상당한 저밀도의 등급은 플라스틱머(plastomer)라고도 한다.
- [0051] 모든 유형의 폴리에틸렌의 경우, 매우 상이한 유동성을 갖는 시판용 등급이 존재한다. 생성물이 왁스를 포함할 정도로 쇄-말단 반응을 제어함으로써, 분자량을 저하시킬 수 있다. 분자량이 매우 큰 HDPE 등급은 HMWPE 또는 UHMWPE라고도 한다.
- [0052] 본 발명의 한 가지 바람직한 양태에서, 중합체 블렌드는 COC를 포함하고, 폴리에틸렌으로서 LLDPE, 바람직하게는 mLLDPE를 포함한다.
- [0053] 밀도 0.905 내지 0.930g/cm³의 LLDPE, 특히 mLLDPE를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 중합체 블렌드는 폴리오레핀을, 중합체 블렌드의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 2 내지 8중량

%, 특히 2.5 내지 5중량% 포함한다.

- [0055] 추가로, 용액 상태로 혼합 또는 용융물 상태로 배합을 통해 제조한 본 발명의 중합체 블렌드가 또한 바람직하다.
- [0056] COC 및 mLLDPE를 용액 상태로 혼합하여 제조한 본 발명의 중합체 블렌드를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0057] 중합체 블렌드의 제조방법
- [0058] 추가로, 본 발명은 본 발명의 중합체 블렌드의 제조방법을 제공하며, 당해 방법에서 중합체 블렌드는 용융물 상태로 배합 또는 용액 상태로 혼합에 의해 제조된다.
- [0059] 본원에서는, 용융물 상태로 배합을 통해 제조하는 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 추가로 특히 바람직한 양태로서, 용액 상태로 혼합에 의한 본 발명의 중합체 블렌드의 제조방법이 청구된다.
- [0061] 중합체 블렌드는 일반적으로 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0062] 소금과 후추 블렌드
- [0063] "소금과 후추" 블렌드는 과립들의 단순 혼합에 의해 제조된다.
- [0064] 용융물 상태로 배합
- [0065] 비혼화성 블렌드들로 이루어진 상을 더욱 미세하게 혼합하는 것은, 각각의 성분들을 용융 및 혼합하는 경우에 달성된다. 이러한 유형의 블렌드는 "배합된 물질"이라고 부른다. 배합 공정에서는 통상적으로 이축 압출기를 사용하지만, 혼련기를 사용할 수도 있다.
- [0066] 바람직하게는, 폴리에틸렌은 COC의 제조 동안에 제조 플랜트 속으로 직접 가할 수 있다(용융물 상태로 내부 배합).
- [0067] 본원에서, 반응 용매가 배출된 후에 남아있는 COC 용융물에 PE를 가한다. 예를 들면, PE는 보조 압출기 또는 공혼련기(co-kneader)를 통해 가하며, 여기서 폴리에틸렌은 용융된다. 용융 펌프를 사용하여, 물질을 COC 용융 스트림 속으로 계량할 수 있다. 용융물의 혼합에는 혼합 부재, 예를 들면, 고정식 믹서(static mixer)를 사용할 수 있다.
- [0068] 이어서, 중합체 블렌드는, 예를 들면, 스트랜드 펠렛화(strand pelletization), 수중 환 펠렛화(underwater ring pelletization), 다이면 펠렛화(die-face pelletization) 또는 액적 펠렛화(droplet pelletization)를 사용하여 통상적으로 과립화한다.
- [0069] 용액 상태로 혼합
- [0070] 중합체 블렌드는 각각의 블렌드 성분들을 용해시키고, 당해 용액을 혼합하고, 용매를 제거하여 제조할 수도 있다. 용매의 제거는, 예를 들면, 승온 및/또는 감압하의 용매 증발을 통해 달성할 수 있다.
- [0071] 그렇지 않으면, 블렌드 용액을 침전물에 도입시키고 침강된 중합체 블렌드를 여과함으로써 용매를 제거할 수도 있다. 이어서, 침전된 물질은 펠렛화 단계를 거치거나, 분말로서 직접 사용할 수 있다.
- [0072] 또 다른 바람직한 양태에서, COC 제조 과정에서 PE 용액을 가할 수 있으며, 이는 용액 상태로 혼합이 제조 플랜트에서 직접 수행됨을 의미한다(용액 상태로 내부 혼합).
- [0073] PE 용액은 중합 반응기 속으로 직접 가할 수 있지만, 바람직하게는 공중합 반응의 종결 후 및 용매 제거 전에 가할 수 있다.
- [0074] 이를 위해서, PE를 교반 탱크 속에서 적합한 조건하에 용해시키고, 펌프를 통해 COC 용액에 가할 수 있다. 두 가지 용액의 혼합은 교반 용기에서 또는 물질이 유동하는 파이프라인에서 일어날 수 있다. 이어서, 예를 들면, 승온 및/또는 감압하의 용매 증발을 통해 용매를 제거한다. 이어서, 용융물을 캐스팅(casting)하여 스트랜드를 제공하고, 스트랜드 펠렛화, 수중 환 펠렛화, 다이면 펠렛화 또는 액적 펠렛화를 사용하여 통상적으로 펠렛화시킨다.
- [0075] PE 용액의 제조에 적합한 용매의 예에는 고비점 지방족류가 있지만, 다른 용매도 사용할 수 있다. 폴리에틸렌 용액은 50 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 200℃에서 제조된다. 폴리에틸렌 용액의 농도는 1 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 25%, 특히 바람직하게는 10 내지 20%이다. 적합한 필터를 사용하면, 용액의 순도가 증가할

수 있다.

- [0076] 중합체 블렌드가 본 발명의 방법에서 용액 상태로 또는 용융물 상태로 제조되었는지의 여부와는 무관하게, 용융물의 순도는, 예를 들면, 텡스 필터(depth filter)에 의한 용융물 여과에 의해 증가할 수 있다.
- [0077] 분무 피복
- [0078] 청구되는 추가의 양태는, 중합체 블렌드 과립 또는 펠렛이 분무 피복에 의해 왁스층으로 도포되는 중합체 블렌드의 제조방법이다.
- [0079] 예비건조된 펠렛 또는 과립은 수집 용기 속으로 떨어지며, 당해 공정에서 이들은 노즐로부터 나오는 왁스 분산액과 함께 분무된다. 본원에서, 노즐은 환형 배열을 갖기 때문에, 펠렛 또는 과립 스트림과 균일하게 접촉한다. 이어서, 건조 공기 스트림 중에서 건조를 수행하여, 잔류 함수량이 200ppm 미만이 되게 한다. 분무 공정은 공기와 함께 트윈-유체 노즐을 사용한다.
- [0080] 왁스 분산액은 평균 직경 30 μ m 미만의 고흥 왁스 입자(예를 들면, 에틸렌비스스테아르아미드 또는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트)로 이루어지고, 계면활성제를 가함으로써 수성 매트릭스 중에서 안정화된다. 분산액 중의 고흥 왁스 입자의 함량은 5 내지 50%, 바람직하게는 10 내지 40%이다. 펠렛 또는 과립 중의 왁스 함량은 200 내지 3000ppm, 바람직하게는 1000 내지 1500ppm이다. 왁스는 바람직하게는 에틸렌비스스테아르아미드 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0081] 분무 피복 공정에 의해 펠렛 또는 과립이 왁스 피복되며, 당해 피복물은 균일하고 접착력이 양호하며 저장, 이송 및 추가 가공에 유리하다.
- [0082] 호일
- [0083] 본 발명의 중합체 블렌드는 단층 또는 다층 호일의 제조에 사용할 수 있다.
- [0084] 따라서, 본 발명은 본 발명의 중합체 블렌드를 포함하는 단층 또는 다층 호일을 추가로 제공한다.
- [0085] 호일의 제조 과정에서 본 발명의 중합체 블렌드를 사용함으로써, 결함 개수가 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 특히 90% 이상 감소할 수 있다. 당해 감소율은, COC로 이루어지고 PE가 부재한 호일(예를 들면, 비교 실시예 1) 및 본 발명의 중합체 블렌드로부터 제조된 호일의 결함 개수 측정치를 비교하여 득한 값이다.
- [0086] 본 발명에서 청구한 바와 같은 호일의 두께는 일반적으로 5 내지 1000 μ m, 바람직하게는 10 내지 600 μ m, 특히 바람직하게는 15 내지 300 μ m이다. 당해 호일은 단층 호일 또는 다층 호일의 형태를 취할 수 있다.
- [0087] 호일을 조합하여 복합 다층 호일을 제공할 수 있다. 당해 복합체는 각각 미리 제조한 필름들을 적층하여 제조할 수 있거나, 공압출, 압출 피복 또는 압출 적층을 통하여 제조할 수 있다.
- [0088] 또한, 각각의 층들 사이에 제공되는 접착 촉진층이 추가로 존재할 수 있다. 당해 목적으로 사용되는 물질은 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있으며, 그 자체로 잘 알려져 있다. 제조 과정에서 발생한 호일 조각(모든 성분이 포함되어 있다) 역시 당해 목적에 사용할 수 있으므로 재활용한다. 재활용은, 본 발명의 호일의 비용 효율을 현저하게 향상시키고 환경 오염을 감소시킬 수 있다.
- [0089] 접착 촉진층은 유리하게는 용융물로 가하거나, 용액, 현탁액 또는 용매 함유 접착제로서 가할 수 있다.
- [0090] 추가로, 본 발명은 중합체 블렌드를 압출기에서 압착 및 가열하고, 용융물을 편평한 필름 다이 또는 환형 다이를 통해 압출하고, 필요한 경우, 차가운 물에서 냉각시키고(quench), 생성된 호일을 하나 이상의 물에서 인발하는, 호일의 제조방법을 제공한다.
- [0091] 하나의 바람직한 양태는, 공압출, 압출 피복, 또는 압출 적층에 의한 다층 호일의 제조방법을 청구한다.
- [0092] 본 발명에서 청구된 바와 같은 호일은, 예를 들면, 단층 또는 다층 플라스틱 호일의 공지된 제조방법으로 제조할 수 있으며, 당해 방법에서는 중합체 블렌드를 압출기에서 압착 및 가열하고, 용융물(들)을 편평한 필름 다이를 통해 압출하고, 생성된 호일을 하나 이상의 물에서 인발한다.
- [0093] 필요한 경우 가하는 첨가제는 중합체 또는 중합체 블렌드에 미리 가하거나, 마스터배치 기술을 통하여 가할 수 있다.
- [0094] 용융물(들)은 환형 다이를 통하여 압출할 수 있으며, 그 결과 생성된 호일을 블로우 필름(blown-film) 플랜트에 서 가공하여 호일을 제공하고, 이는 롤로 압착시킨다.

- [0095] 본 발명의 중합체 블렌드를 사용하는 압출 실험은, 용기(barrel) 및 다이의 특정 온도가 230 내지 210℃로 감소할 수 있음을 보여준다. 당해 방법은 압출 호일의 제조 과정에서 더욱 적은 열응력을 생성시킨다. 또한, 당해 방법에 의해 호일의 결함 개수가 감소한다. 동시에, 호일의 투명도가 증가한다.
- [0096] 호일의 한쪽 면 또는 양쪽 면은, 필요한 경우, 공지된 방법으로 코로나 또는 화염 처리된다. 표면 처리에 의해, 호일을 공지된 방법으로 후속적으로 새기거나(inscription) 인쇄할 수 있다.
- [0097] 그러나, 본 발명의 중합체 블렌드는 압출 취입 성형법 또는 사출 취입 성형법으로 성형품을 제조하는 데에도 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체 블렌드를 사용함으로써 성형품 상의 결함의 개수(결함 개수)가 감소하기 때문에, 우수한 광학 특성이 중요시되는 분야에 적용할 수 있다. 예를 들면, 의학 분야에서, 미리 충전할 수 있는(prefillable) 시린지 및 앰플을 제조할 수 있게 된다.
- [0098] 압출 취입 성형법에서, 제1 단계에서 압출에 의해 취입가능한 예비 성형물을 제조한다. 제2 단계에서, 취입 성형을 수행한 다음, 성형품을 냉각시킨다.
- [0099] 압출 취입 성형법과는 달리, 사출 취입 성형법에서는 예비 성형물을 사출 성형한다. 제2 단계에서는 성형품을 블로잉(blowing)하고, 블로우 금형에서 당해 성형품을 냉각시킨다.
- [0100] 추가로, 본 발명은 호일 제조에 있어서의 본 발명의 중합체 블렌드의 용도를 제공한다.
- [0101] 본 발명의 호일은 결함 개수가 상당히 감소하는 것이 특징이며, 결함 개수는 본 발명의 중합체 블렌드를 사용함으로써 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 특히 90% 이상으로 현저하게 감소한다.
- [0102] 본 발명의 호일의 결함 개수가 적기 때문에, 적용 가능한 분야가, 예를 들면, 트위스트 랩(twist wrap) 호일(예를 들면, 과자류 포장), 슬리브(sleeve)(수축 포장), 블리스터 포장(blister package), 소시지 포장(sausage casing) 및 블로우 필름(blow film)으로 매우 광범위하다. 그러나, 광학 분야용, 예를 들면, 평판 디스플레이 스크린용 보상 필름(retardation film) 또는 편광 필름의 제조에도 사용할 수 있다.
- [0103] 따라서, 한 가지 바람직한 양태는, 트위스트 랩 호일의 제조에 있어서의 본 발명의 중합체 블렌드의 용도를 청구한다.
- [0104] 트위스트 랩 호일은 바람직하게는 본 발명의 중합체 블렌드로 제조된 외부층; 및 LLDPE, 바람직하게는 mLLDPE로 이루어진 코어로 이루어진다.
- [0105] 트위스트 랩 호일의 총 두께는 20 내지 50 μ m, 바람직하게는 25 내지 35 μ m이다.
- [0106] 본 발명의 중합체 블렌드를 보상 필름 또는 편광 필름의 제조에 사용하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0107] 마찬가지로, 성형품을 압출 취입 성형법 또는 사출 취입 성형법으로 제조하는 데 본 발명의 중합체 블렌드를 사용하는 것이 바람직하다.

실시예

- [0108] 용융물 상태로 배합
- [0109] 비교 실시예 C2 내지 C6의 중합체 블렌드 및 실시예 7 내지 9의 중합체 블렌드를, 라이슈트리츠(Leistritz) LSM 34 L/D 30 이축 압출기에서, 용기 온도 230℃ 및 스크류 회전 속도 100rpm에서, 배출량 10kg/hr으로 하여, Topas 8007[®] 및 지정된 각각의 중합체로부터 제조하였다. 당해 압출물을 수욕에서 냉각시키고, 리터(Rieter)에서 제조한 Primo 60E 펠렛화기를 사용하여 쪼개었다.
- [0110] 용액 상태로 혼합
- [0111] 실시예 10 내지 13 및 비교 실시예 C14 및 C15의 블렌드의 경우, 교반 탱크 중에서, 노보넨 및 에틸렌을 사용하여, 유리 전이 온도가 80℃(DSC 20K/min, 2회의 가열 주기)이고 MVI(260℃, 2.16kg)가 32ml/10min인 사이클로올레핀 공중합체(예를 들면, Topas 8007[®])의 농도 10% 데칼린(decalin) 용액을 제조하였다. 실시예 19 내지 22의 블렌드의 경우, 교반 탱크 중에서, 노보넨 및 에틸렌을 사용하여, 유리 전이 온도가 65℃(DSC 20K/min, 2회의 가열 주기)이고 MVI(260℃, 2.16kg)가 20ml/10min인 사이클로올레핀 공중합체(예를 들면, Topas 9506[®])의 농도 10% 데칼린 용액을 제조하였다. 추가의 교반 탱크에서, 개별적으로 첨가된 중합체의 데칼린 중의 농도 3%의 용액을 제조한다. COC 용액 100kg, 및 표 1에 언급된 조성물을 위한 중합체 용액 필요량을 혼합하고, 용매

를 승온에서 진공하에 제거하였다.

- [0112] 실시예 10: Exceed 1018 CA로 이루어진 농도 3.2% 용액 8.33kg
- [0113] 실시예 11: Dowlex NG 5066 E로 이루어진 농도 2.7% 용액 8.33kg
- [0114] 실시예 12: Dowlex NG 5066 E로 이루어진 농도 3.0% 용액 16.66kg
- [0115] 실시예 13: Dowlex NG 5066 E로 이루어진 농도 3.3% 용액 33.3kg
- [0116] 비교 실시예 C14: Dowlex NG 5066 E로 이루어진 농도 2.8% 용액 2kg
- [0117] 비교 실시예 C15: Hybrar 7125로 이루어진 농도 3.1% 용액 8.33kg
- [0118] 실시예 19: Exceed 1018 CA로 이루어진 농도 3% 용액 21.9kg
- [0119] 실시예 20: LL1004YB로 이루어진 농도 3% 용액 21.2kg
- [0120] 실시예 21: Elite 5200G로 이루어진 농도 3% 용액 21.2kg
- [0121] 실시예 22: Dowlex 3010로 이루어진 농도 3% 용액 26.8kg
- [0122] 중합체 용융물을 다이를 통해 캐스팅하여 스트랜드를 제공하고 펠렛화시킨다.
- [0123] 소금과 후추 블렌드
- [0124] Topas 8007[®] 및 Dowlex NG 5066 E로 이루어진 과립 혼합물을 비교 실시예 C16 및 C17에 따라 제조하였다.
- [0125] 분무 피복
- [0126] Topas 8007[®] 및 Exceed 1018 CA[®]로 이루어진 중합체 블렌드를 실시예 10에 기재된 바와 같이 제조하였다. 여기서, 에틸렌비스스테아르아미드(LUBA print[®])를 포함하는 농도 25%의 왁스 분산액을 과립 위에 분무하고, 당해 물질을 건조 공기 스트림으로 건조시켜 잔류 함유량을 200ppm 미만으로 하였다(실시예 18).
- [0127] 중합체 블렌드로부터의 호일의 제조
- [0128] T 다이 및 차가운 물을 갖는 콜린(Collin) 일축 실험실용 압출기(30mm, L/D 30, 25D 3개 구역 스크류, 압축비 1:2; 2.5D Maddock 전단 혼합부 및 2.5D 다면체 혼합부)에서, 블렌드 및 변형되지 않은 Topas 8007[®]을 가공하여, 두께 100 μ m의 캐스트 호일(cast foil)을 제공하였다.
- [0129] 용기 및 다이의 특정 온도는 230℃이었고, 차가운 물 온도는 실시예 1 내지 18에서 80℃ 및 실시예 19 내지 22에서 70℃이었다. 스크류 회전 속도는 40rpm이었다. 풀 호퍼(full hopper)를 압출 공정에서 사용하였다.
- [0130] 결함 개수를 옵티칼 컨트롤 시스템즈(Optical Control Systems)에서 제조한 FS5 시스템을 사용하여 기록 및 측정하였다. 여기서, 결함 개수는 적합한 소프트웨어와 결합된 카메라 시스템을 사용하여 측정한다. 이에 따라, 상이한 호일들의 결함 개수를 비교할 수 있다.
- [0131] PE를 사용하지 않고 토파스(Topas) 8007[®]로부터 제조한 호일을 표준 호일로 사용하였다. 당해 호일로부터 기록된 결함 개수를 100%로 표준화하였다(비교 실시예 1).
- [0132] 하이브라(Hybrar) 7125[®][쿠라레이(Kuraray) 제조]: 밀도 0.90g/cm³ (ISO 1183), 용융 유동 속도 MFR(230℃, 2.16kg) 4g/10min (ASTM D1238)
- [0133] 모플렌(Moplen) EP 300L[®][바젤(Basell) 제조]: 밀도 0.900g/cm³ (ISO 1183), 용융 유동 속도 MFR(230℃/2.16kg) 6.0g/10min (ISO 1133), 용융 용적 속도 MVR(230℃/2.16kg) 8.00cm³/10min (ISO 1133)
- [0134] 400R[®][다우 플라스틱스(Dow Plastics) 제조]: 밀도 0.925g/cm³ (ASTM D-792), 용융 지수(190℃/2.16kg) 1.0g/10min (ISO 1133)
- [0135] 엘텍스(Eltex) A4009[®]: 밀도(23℃) 0.96g/cm³ (ISO 1183/A), 용융 유동 속도(2.16kg) 0.9g/10min (ISO 1133)
- [0136] 리코왁스(Licowax) 190 GR[®][클라리안트(Clariant) 제조]: 밀도(23℃) 0.95 내지 0.97g/cm³ (ISO 1183)

- [0137] 엑시드(Exceed) 1018[®][엑손 모빌 케미칼(Exxon Mobil Chemical) 제조]: 밀도 0.918g/cm³ (ASTM D4703/D 4883), 용융 지수 1.0g/10min (ASTM D1238)
- [0138] 다우렉스(DOWLEX) NG 5066E[®][다우 도이칠란트 게엠베하(Dow Deutschland GmbH) 제조]: 밀도 0.87 내지 0.97g/cm³
- [0139] 다우렉스(DOWLEX) 3010[®][다우 플라스틱스 제조]: 밀도 0.921g/cm³ (ASTM D792), 용융 지수 5.4g/10min (ASTM D1238)
- [0140] 다우렉스(DOWLEX) 2344E[®][다우 플라스틱스 제조]: 밀도 0.933g/cm³ (ISO 1183), 용융 지수 0.7g/10min (ISO 1133)
- [0141] LL 1004YB[®][엑손 모빌 케미칼 제조]: 밀도 0.918g/cm³ (ASTM D4703/ D1505), 용융 지수 2.8g/10min (ASTM D1238)
- [0142] 엘라이트(Elite) 5200G[®][다우 플라스틱스 제조]: 밀도 0.917g/cm³ (ASTM D-792), 용융 지수 4.00g/10min (ASTM D- 1238)

표 1

	중합체 블렌드의 제조방법	사이클로 올레핀 공중합체 [®]	첨가된 중합체 [®]	유형	첨가된 중합체의 비율[%]- 중합체의 블렌드의 중량 기준	결함 개수 [%]-CI 기준
C1	-	Topas 8007	-	-	0	100
C2	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Hybrar 7125	수소첨가된 스티렌-이소프렌 블록 공중합체	2.5	119
C3	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Moplen EP 300L	헥테로상의 PP 공중합체	2.5	102
C4	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Dow 400R	LDPE	2.5	83
C5	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Eltex A4009	HDPE	2.5	124
C6	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Licowax 190 GR	PE-왁스	2.5	143
7	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Exceed 1018 CA	mLLDPE	2.5	3.4
8	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	2.5	4.6
9	용융물 상태로 배합	Topas 8007	Dowlex 2344 E	LLDPE	2.5	7.0
10	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Exceed 1018 CA	mLLDPE	2.5	0.5
11	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	2	2.6
12	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	5	0.5
13	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	10	0.6
C14	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	0.6	29.8
C15	용액 상태로 혼합	Topas 8007	Hybrar 7125	수소첨가된 스티렌-이소프렌 블록 공중합체	2.5	19.3
C16	소금과 후추법	Topas 8007	Dowlex NG 5066 E	LLDPE	2	88
C17	소금과 후추법	Topas 8007	Exceed 1018 CA	mLLDPE	2.5	22.9
18	용액 상태로 혼합 + 분무 피복	Topas 8007	Exceed 1018 CA	mLLDPE	2.5	0.3
19	용액 상태로 혼합	Topas 9506	Exceed 1018 CA	mLLDPE	6	0.2
20	용액 상태로 혼합	Topas 9506	LL1004YB	LLDPE	6	0.3
21	용액 상태로 혼합	Topas 9506	Elite 5200G	mLLDPE	6	0.2
22	용액 상태로 혼합	Topas 9506	Dowlex 3010	LLDPE	7.5	1.4

- [0143]
- [0144] LLDPE를 가하면 현저하게 향상된 가공 거동성이 제공되는 것으로 밝혀졌으며, 이로써 호일의 결함 개수가 현저하게 감소함이 입증될 수 있다(실시에 7 내지 13 및 19 내지 22).
- [0145] 스티렌-디엔 공중합체(비교 실시예 C2 및 C15의 Hybrar 7125)와 같은 중합체, 또는 LDPE, HDPE, 폴리프로필렌 공중합체 또는 PE 왁스와 같은 다른 유형의 폴리에틸렌의 경우, 상기 효과는 매우 현저하지는 않거나 전혀 관찰

되지 않았다(비교 실시예 C3 내지 C6).

- [0146] 동등한 비율의 LLDPE를 과립 혼합물 형태(소금과 후추법)의 Topas 8007[®]를 사용하여 마찬가지로 가공하였다. 이와 같은 경우, 상기 효과는 발생하지 않거나 매우 감소된 정도로만 발생하였다(비교 실시예 C16 및 C17).
- [0147] LLDPE 함량이 본 발명의 범위를 넘어서는 경우, 상기 효과는 매우 감소된 정도로만 발생하였다(비교 실시예 C14).
- [0148] 또한, COC와 PE를 용액 상태로 혼합하여 중합체 블렌드를 제조하는 경우, 결함 개수는 다시 감소할 수 있는 것으로 밝혀졌다(실시예 10 내지 13). 중합체 블렌드를 용액 상태로 혼합하여 제조하는 경우, 스티렌-디엔 공중합체와 COC로 이루어진, 본 발명의 중합체 블렌드 이외의 중합체 블렌드의 결함 개수도 마찬가지로 감소하였다(비교 실시예 C15). 본 발명의 실시예는, 결함 개수가 중합체 블렌드의 제조방법을 통해 감소할 수 있다는 명확한 증거를 제공한다.
- [0149] 마찬가지로, 결함 개수가 감소한 호일(실시예 18)은 왁스 분산액으로 분무 피복된 펠렛 또는 과립으로부터 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다.