

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

B32B 27/32

B32B 27/18

(45) 공고일자 1994년05월11일

(11) 공고번호 94-004026

(21) 출원번호	특1988-0700104	(65) 공개번호	특1988-0701182
(22) 출원일자	1988년01월30일	(43) 공개일자	1988년07월26일
(86) 국제출원번호	PCT/GB 87/000375	(87) 국제공개번호	WO 87/07216
(86) 국제출원일자	1987년05월29일	(87) 국제공개일자	1987년12월03일

(30) 우선권 주장 8613162 1986년05월30일 미국(US)
 (71) 출원인 엑손 케미칼 페이턴츠 아이엔씨. 피 시 바우덴
 미합중국, 07036 뉴 저지, 린덴, 이스트 린덴 아베뉴 1900

(72) 발명자 보쎌르트, 버나드 루이스 락
 벨기에왕국, 1080-브루셀스, 젠티스 스티웨그 1140 비-44
 올손, 스테판 버틸
 벨기에왕국, 1000-브루셀스, 빌딩 비스초프슈웨임 39 비-13
 윌렘스, 윌리엄 프란스 마리아 조세프
 벨기에왕국, 2850-키르베르겐, 스파렌웨그 12
 (74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 정낙승 (책자공보 제3622호)

(54) 밀봉가능한 필름

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

밀봉가능한 필름

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열에 의하여 밀봉 가능한 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다.

여러 폴리프로필렌 필름이 GB 2028168A, EP 002606, EP 135178 및 DE 3247988에 기재되었는데, 여기에서 필름의 중심 또는 기판은 폴리프로필렌이다. 흑종의 계수 증진제, 정전 방지제, 실옥산 및 안료같은 여러 부가제가 부가될 수 있다.

그러나 이미 공지된 폴리올레핀 필름과 비교하여 현저히 개선된 밀봉력을 가지는 필름은 어디에도 기재되지 못하였다. 본 발명자는 밀봉 층내에 두 성분만을 가지는 이미 공지된 것보다 개선된 밀봉력을 보이는 두 성분만을 필요로 하는 밀봉 층을 가지는 필름을 발명하였는데, 예를 들면 밀봉의 온도에서 밀봉력이 개선되거나 또는 더 낮은 온도에서 동일한 밀봉력을 얻을 수 있는 것이다.

본 발명에 따르는 밀봉가능한 필름은 폴리올레핀 층이 기본층 중량의 1-20%로 최소한 하나의 표면을 가지는 것으로 구성되는 기본층, (a) 70-95%, 바람직하게 70-90중량% 선상의 저밀도 폴리에틸렌 또는 최소한 하나의 단량체가 기능기를 가지는 최소한 하나의 올레핀성 불포화 단량체의 중합체 및 (b) 선상의 저밀도 폴리에틸렌(a) 또는 중합체(a)의 것보다 낮은 분자량의 5-30, 바람직하게 10-30중량% 수지의 혼합물로 구성되는 필름 층으로 구성된다.

이들 필름은 포장 산업에 이용될 수 있고, 충분히 높은 계수, 고유의 뛰어난 투명도 및 특히 월등한 밀봉력같은 필름에 필요한 기준을 가진다.

기본 층은 폴리올레핀으로 구성된다. 폴리올레핀은 바람직하게 분자당 C₂₋₈ 및 특히 C₂₋₄를 가지는 모노-알파 올레핀의 중합체이다. 그러므로 이 중합체는 다음 올레핀 하나의 단일중합체 또는 올레핀,

에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 및 4-메틸 펜텐-1의 두 개 또는 그 이상의 공중합체일 수 있다. 필름의 기본 층에 특히 적합한 물질은 폴리프로필렌, 특히 프로필렌의 고분자량 입체적으로 등축의 결정성 중합체이다. 또한 에틸렌같이, 다른 올레핀의 20중량%까지를 가지는 프로필렌의 공중합체도 사용 가능하다. 특히 바람직한 폴리올레핀은 ASTM D 1505에 따라 측정된 0.86-0.92g/cc의 밀도 및 ASTM D 1238(230℃ 및 2.16kg)에 따라 측정된 1-15g/10분의 멜트 플로우 인덱스(melt flow index)를 가지는 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌이다. 촉매로서 $AlCl_3$ 및 $TiCl_4$ 를 사용하는 지글러 중합 방법으로 제조될 수 있다.

필름의 기본 층 또는 중심은 기본층 중량의 1-20%, 바람직하게 1-10%, 특히 약 5%인 하나 또는 바람직하게 두 표면을 가지고, 그 필름 층은 (a) 70-95, 바람직하게 70-90중량%의 선상의 저밀도 폴리에틸렌 또는 상기의 중합체 및 (b) 5-30, 바람직하게 10-30중량%의 저분자량 수지, 바람직하게 수소첨가된 수지의 혼합물로 구성된다.

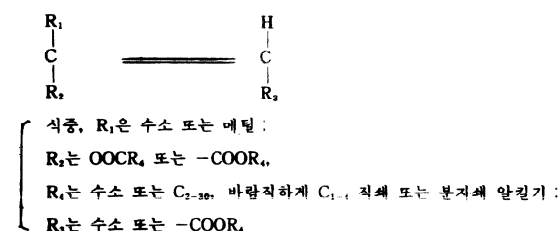
선상의 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 ASTM D 1505에 따라 측정된 0.875-0.939gm/cc의 밀도를 가지는 4-메틸-1-펜텐-1 또는 부텐, 헥센 또는 옥텐 같은 알파-올레핀 및 에틸렌의 선상의 공중합체로 정의되고, 최소한 85몰%의 에틸렌으로 구성된다. $AlCl_3$ 및 $TiCl_4$ 같은 지글러 촉매 존재하의 중합으로 대개 제조된다.

선상의 저밀도 폴리에틸렌 특별한 예로는 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌 VLDPE가 있다. 이것은 ASTM D 1505에 따라 측정된 0.875-0.915g/cc의 밀도를 가지는 4-메틸 펜텐-1 또는 부텐, 헥센 또는 옥텐 같은 알파-올레핀 및 에틸렌의 선상의 공중합체이고, 85-96몰% 에틸렌으로 구성된다. 이것은 지글러 촉매 존재하의 중합으로 대개 제조된다.

또한 선상의 저밀도 폴리에틸렌으로서 최소한 하나의 단량체가 기능기를 가진다면, 최소한 하나의 올레핀성 불포화 단량체의 중합체를 사용할 수도 있다. 기능기는 하이드록실, 카복실, 무수카복실산, 카복살레이트, 에스테르, 아미노, 아마이드, 이마이드, 할로겐 또는 설포네이트기같이, 탄소 또는 수소가 아닌 최소한 하나의 원자를 포함하는 기를 의미한다.

적합한 예로는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체가 있다. 기타의 중합체는 하나의 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트, 에스테르, 무수 말레인산 및 기타 무수물을 포함하는 극성 기 또는 에틸렌 및 그러한 공중합체에 금속 염을 부가하여 형성된 이오노머(ionomer) 물질인 랜덤(random) 및 그래프트(graft) 공중합체를 포함한다.

일반적으로 에틸렌과 공중합가능한 불포화 단량체는 불포화산, 무수 산 및 다음 일반식의 모노 및 디에스테르를 포함한다.



R_1-R_3 가 수소이고 R_3 가 $-OO-CR_4$ 일때 단량체는 C_{2-17} 모노카복실산의 비닐알콜에스테르를 포함한다. 이러한 에스테르의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 라우레이트, 비닐 미리스테이트, 비닐 팔미테이트등이 있다.

R_2 가 $-OO-CR_4$ 일때, 그러한 에스테르는, C_8 옥소 알콜 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 알파-메타아크릴산의 팔미틸 알콜 에스테르, 메타크릴산의 C_{13} 옥소 알킬 에스테르 등을 포함한다.

R_1 이 수소이고 R_2 및 R_3 가 $-OO-CR_4$ 그룹인 단량체의 예로는 C_{13} 옥소 알콜 푸마레이트, 디- C_{13} 옥소 알콜 푸마레이트, 디-이소프로필 말레이트, 디-라우릴 푸마레이트, 에틸 메틸 푸마레이트, 푸마르산, 말레인산등이 있다.

에틸렌과 공중합가능한 기타의 불포화 단량체는 프로필렌, n-옥텐-1, 2-에틸데센-1, n-데센-1등과 같은 C_{3-16} 직쇄 또는 분지쇄 알파 모노올레핀을 포함한다.

제3단량체 또는 제4단량체의 약 0-20몰%인 소비율이 프로필렌, n-옥텐-1, n-데센-1등과 같은 C_{2-16} 분지쇄 또는 직쇄 알파 모노올레핀으로서 공중합체내에 포함될 수도 있다. 그래서 30-99몰%의 불포화 에스테르 및 70-1몰%의 올레핀의 혼합물의 1몰을 가지는 3-40몰의 에틸렌의 공중합체도 사용 가능하다.

형성된 공중합체는 에틸렌 중합체 기본 골격과 탄화수소 또는 옥시 치환된 탄화수소의 분포된 측쇄로 구성되는 랜덤 공중합체이다.

상기의 에스테르 제조에 사용된 옥소 알콜은 C_{3-4} 모노올레핀의 공중합체 및 중합체같은 올레핀으로부터 제조된 분지쇄 지방족 1차 알콜의 이성체 혼합물이고, 약 1000-3000p.s.i. 압력이 약 300-400°F의 온도에서 코발트 카보닐같은 코발트 함유 촉매 존재하에 수소 및 일산화 탄소와 반응되어 알데하이드를 형성한다. 결과의 알데하이드 생성물은 수소 첨가되어 옥소 알콜을 형성하고, 이것은 종류에 의해 수소첨가된 생성물로부터 회수된다.

특히 적당한 예에는 에틸렌 및 C₁₋₃₀ 모노카복실산의 비닐(또는 하이드로카빌 치환된) 비닐 에스테르의 공중합체, 바람직하게 10중량% 비닐 아세테이트를 포함하는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 95중량% 에틸렌을 포함하는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 또는 0.10-1.95중량% 비닐(또는 하이드로카빌 치환된 비닐) 에스테르(예를 들면 비닐 아세테이트)를 포함하는 것같은 최소한 89중량% 에틸렌(예를 들면 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체)이 포함된다.

표면 층의 기타 성분은 저분자량 수지인데 바람직하게 수소첨가된 수지이다. 수지는 폴리에틸렌 또는 중합체보다 작은 분자량을 가지는데, 5000 이하, 바람직하게 1000 이하, 예를 들면 500-1000이다. 수지는 천연 또는 합성 수지이고, ASTM E-28로 60-180℃, 예를 들면 80-150℃, 바람직하게 80-140℃의 연화점을 가진다.

연속적으로 수소첨가 가능한 수지는 탄화수소 수지, 케톤 수지, 폴리아미드 수지, 콜로포늄, 쿠마론 수지, 터펜 수지, 염화 지방족 또는 방향족 탄화수소 수지이다. 탄화수소 수지의 예로는 코크 오븐 가스(coke oven gas), 분해된 나프타, 가스오일 및 테르펜 오일의 중합체가 있다.

특히 바람직한 수소첨가된 수지는 수소 첨가된 석유 수지이다. 이것은 증기 분해된 석유 유출 유분, 특히 20-280℃의 비등점을 가지는 유분의 열 중합된 것을 촉매적으로 수소첨가하여 제조된다. 이들 유분은 대개 사이클로 디엔, 사이클로알켄 및 인덴같이 분자내에 하나 이상의 불포화 환식을 가지는 화합물이다. 불포화 탄화수소의 촉매적 중합에 의하여 제조된 수지를 수소 처리하는 것이 가능하다.

수소 첨가에 중합된 수지는 헤파탄같은 불포화 탄화수소 용매에 대개 용해된다. 사용된 수소첨가 촉매는 니켈, 환원된 니켈 또는 몰리브덴계 설파이드일 수 있다. 수소첨가는 200-330℃, 바람직하게 210-230℃ 온도 및 20-120, 바람직하게 30-90 대기압에서 5-7시간 동안 단일 단계로 일어난다. 촉매를 여과한 후에 용매를 증류로 제거하고 재순환시켜 회수하였다. 유럽 특허 제0082726호(출원번호 제82306853.1호)에 양질의 수소첨가된 탄화수소 수지의 높은 수율을 얻는 개선된 수소첨가 방법이 기재되었다.

각 외층 필름 층이 선상의 저밀도 폴리에틸렌 또는 상기 중합체의 75-84.5중량% 및 저분자량 수지의 15.5-25중량%, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 중합체의 약 80중량% 및 저분자량 수지의 약 20중량%로 구성되는 것이 바람직하다.

본 발명의 필름, 즉 다층 필름은 통상적인 방법, 바람직하게는 동시의 공유압출기술에 의해 기본 층 및 표면 층들의 성분(원한다면 정전방지매체, 차폐제 및 활제(SLIP AIDS)같은 기타 성분도 포함)을 결합시켜 적당하게 형성된다.

본 발명에 따르는 다층 필름은 배향되지 않거나 또는 단축으로 배향될 수 있지만, 강도를 주기 위하여 필름 면에 서로 직각인 방향으로 이축 배향되는 것이 바람직하다. 평평한 필름의 배향은 stenter 방법으로 행해지는데, 여기에서 배향된 관형 필름은 환상의 다이로부터 다층 관 형태로 중합 물질을 공유압출하고, 압출된 관(캐스트 관)을 냉각하고, 버블(bubble) 방법에 의해 관을 재가열 및 팽창하여 반대 배향으로 하고 동시에 경도 방향으로 관을 연신하여 길이 방향 필름으로 함에 의해 제조된다. 필름은 바람직하게 "열-고정"되는데 다시 말해 필름의 크기 안정성은 필름을 열 수축에 저항하면서 필름이 형성된 중합체의 유리 전이 온도 이상이지만 그것의 용융점 이하인 온도까지 가열함에 의해 개선된다.

필름의 두께는 사용 목적에 따라 변할 수 있지만 2-150미크론 두께가 적당하다. 포장용으로는 10-60 미크론 필름 두께가 좋다. 각 층의 두께는 0.05-2.5미크론이다.

[실시예]

본 실시예에서 다른 조성의 공유 압출된 필름이 제조되고 그것의 밀봉성이 비교된다.

이들 필름은 강도를 높이기 위하여 필름 면에 서로 직각인 방향으로 이축 배향되었다. 기계 방향으로 500% 그리고 반대 방향으로 900%인 배향비를 위해 stenter 기술이 사용되었다. 각 이축 배향 필름은 1미크론 두께의 두 밀봉 층을 가지고 총 두께는 약 22미크론이었다.

비교할 제1필름은 ASTM D 1505로 측정된 약 0.90g/cc 밀도 및 ASTM D 1238(230℃ 및 2.16kg 조건)로 측정된 2.8g/10분의 멜트 플로우 인덱스를 가지는 이소택틱 폴리프로필렌의 중심으로 구성된다. 중심의 양 표면은 ASRM D 1238(230℃ 및 2.16kg 조건)로 측정된 6.5g/10분의 멜트 플로우 인덱스 및 0.90g/cc의 밀도를 가지는 이소택틱 공중합체였던 4.5중량% 에틸렌 및 약 95.5중량% 프로필렌의 공중합체이었다.

제2필름은 이소택틱 폴리프로필렌 중심의 두 표면이 LLDPE 필름인 것을 제외하고 제1필름과 동일하였다. LLDPE는 짜글러 촉매를 사용하여 에틸렌과 n-부텐을 공중합하여 제조된 선상의 저밀도 폴리에틸렌인데, 최소한 96몰% 에틸렌 및 0.918gm/cc 밀도를 가진다.

제3필름은 중심의 각 표면이 80중량% LLDPE(자세한 것은 제2필름 참고) 및 중량% 수소첨가된 석유 수지의 혼합물로 구성되는 필름으로 덮여진 것을 제외하고 제1필름과 동일하였다. 이 수지는 20-280℃의 비등점을 가지는 열 중합된 증기 분해 석유 유출 유분의 촉매적 수소첨가로 제조하였다. 수소첨가 방법을 유럽 특허 제0082726호(출원 번호 82306853.1)에 기재된 바와 같이 실행하였다. 결과의 수지는 환구법(Ring and Ball)에 의해 125℃의 연화점으로 특징되었다.

제4필름은 80중량% VLDPE 및 20중량% 제2필름 제조에 사용된 것과 동일한 수소첨가된 석유 수지의 혼합물로 구성되는 필름으로 중심의 각 표면을 덮는 것을 제외하고 제3필름과 동일하였다. VLDPE는 에틸렌을 짜글러 촉매를 사용하여 옥텐과 공중합함에 의해 제조된 저밀도 폴리에틸렌이고, 그 공중합체는 95몰% 에틸렌 및 ASTM D 1505로 측정된 0.911g/cc의 밀도 및 ASDTM D 1238(190℃ 및 2.16kg 조건)로 측정된 7.0g/10분에 멜트 플로우 인덱스를 가진다.

제1도 및 제2도는 필름 1 및 2(비교용), 3 및 4(본 발명의 것)에 대한 밀봉 강도 및 고온 접합(hot

tack) 결과이다. 테스트는 다음과 같이 행하였다 :

[밀봉 강도]

밀봉을 주변 온도까지 냉각하고 밀봉의 잠재적인 강도가 높아진 후에 측정된 필름의 "냉각" 밀봉 강도이다.

열 밀봉을 하기 위하여 Design & Test Consult AB(Bromma-Sweden)의 Packforsk Hot Tack Tester(model 52-B)가 사용되었다. 15mm 넓이 및 280mm 길이인 조각을 겹쳐놓고 이 장치의 가열된 조(jaw) 사이에서 밀봉하였다. 형성된 밀봉 면적은 15×5mm이다. 밀봉의 체재 조건을 5bar 압력 및 0.5초 동안 일정하게 하였다. 밀봉 강도를 측정하기 위하여, 장치가 한 모드로 사용되는데, 밀봉 조가 열리자마자 고온 접합 측정에 사용된 자동 박리 작용은 활성화되지 않는다. 대신에 밀봉을 주변 온도까지 냉각하였다. 조각의 밀봉되지 않은 끝을 장력 테스트 기계의 조에 부착하였다. 508mm/분 속도에서 밀봉을 파괴하기에 필요한 힘은 장력 시험기에 기록되었고 kg/15mm 밀봉 강도로서 표현되었다.

[고온 접합]

이것은 밀봉된 후 그리고 열 밀봉을 형성하기 위하여 투여된 열 에너지가 고갈되기 전에 측정된 열에 의한 밀봉의 강도이다. 동일한 Packforsk 장치를 사용하여 고온 접합을 측정하였다. 상기와 같이 열 밀봉하지만 밀봉 조가 열린 후에 박리 작용은 자동적으로 시작되고 밀봉을 파괴하는 힘이 자동적으로 기록되고 kg/15mm의 고온 접합으로 표현된다. 박리 작용은 조절된 지연 시간(=조가 열리고 박리 작용이 시작되는 사이 시간) 및 조절된 박리 속도에서 일어난다. 모든 고온 접합 측정에 사용된 일정 조건은 다음과 같다 : 지연 시간=0.9초, 박리 속도=100mm/s.

제1도는 필름 3 및 4에 대한 밀봉 강도(kg/15mm)가 필름 1 및 2의 것보다 100-120° 온도에서 더 높음을 나타낸다.

제2도는 필름 3의 고온 접합(kg/15mm)이 약 130℃까지의 온도에서 필름 1보다 더 높음을 나타낸다. 필름 4에 대한 고온 접합이 약 110℃까지의 온도에서 필름 1보다 더 높다.

표면 층에 소량(20중량%)의 수소처리된 수지를 사용하고 저밀도 폴리에틸렌을 쓰면 선행 업계의 필름과 비교하여 더 월등한 결과를 얻을 수 있다는 사실은 놀랍다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 기능기를 갖는 올레핀성 불포화 단량체의 중합체 또는 선상 저밀도 폴리에틸렌 70-95중량%와 (b) 상기 중합체 또는 선상 저밀도 폴리에틸렌 보다 작은 분자량을 갖는 수지 5-30중량%로 이루어지고, ASTM E 28로 측정된 연화점이 125-180℃인 혼합물로 구성된 필름층과 폴리올레핀으로 구성된 기본층으로 구성되며, 상기 필름층이 상기 기본층의 표면에 존재하고, 상기 필름층이 상기 기본층 중량을 기준으로 1-20중량wt%가 되는 밀봉가능한 필름.

청구항 2

제2항에 있어서, 필름층이 제1항 중합체 70-90중량%와 수지 10-30중량%의 혼합물로 구성되는 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기본 층내의 폴리올레핀이 분자 당 C₂₋₄를 포함하는 모노 알파 올레핀의 중합체인 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 폴리프로필렌이 ASTM 3 1505로 측정된 0.86-0.92g/ml의 밀도 및 ASTM D 1238(230℃ 및 2.16kg 조건)로 측정된 1-15g/10분의 멜트 플로우 인덱스(melt flow index)를 가지는 이소택틱 폴리프로필렌인 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 기본층의 각 표면의 상기 선상저밀도 폴리에틸렌 또는 중합체와 저분자량 수지의 혼합물로 구성되는 필름층이 기본층 중량을 기준으로 1-10중량%로 존재하는 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 각 표면 필름층의 수지가 수소첨가된 수지의 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 각 표면 필름층의 수소첨가된 수지가 수소첨가된 석유수지인 필름.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 수소첨가된 수지가 열적으로 중합된 증기 분해된 유출 유분 또는 촉매 적으로 중합된 불포화 탄화수소 유분 200-330℃ 온도에서 수소첨가 촉매를 사용하여 수소첨가함에 의해 제조된 것인 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 선상 저밀도 폴리에틸렌이 ASTM D 1505로 0.875-0.939g/ml의 밀도를 가지고, 최소한 85몰%의 에틸렌으로 구성되는, 알파-올레핀 및 에틸렌의 선상 공중합체인 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 알파-올레핀이 부텐, 헥센, 옥텐 또는 4-메틸 펜텐-1인 필름.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 공중합체가 0.875-1.915g/ml의 밀도를 지니고, 85-96몰%의 에틸렌으로 구성되는 필름

청구항 12

제1항에 있어서, 올레핀성 불포화 단량체인 중합체가 C_{1-30} 모노카복실산의 비닐 또는 하이드로카빌치환된 비닐 에스테르와 에틸렌의 공중합체인 필름.

청구항 13

제1항에 있어서, 각 표면 필름층이 75-84.5중량%의 선상 저밀도 폴리에틸렌 또는 상기 중합체와 15.5-25중량%의 저분자량 수지로 구성되는 필름.

청구항 14

제1항에 있어서, 이축으로 배향된 필름.

청구항 15

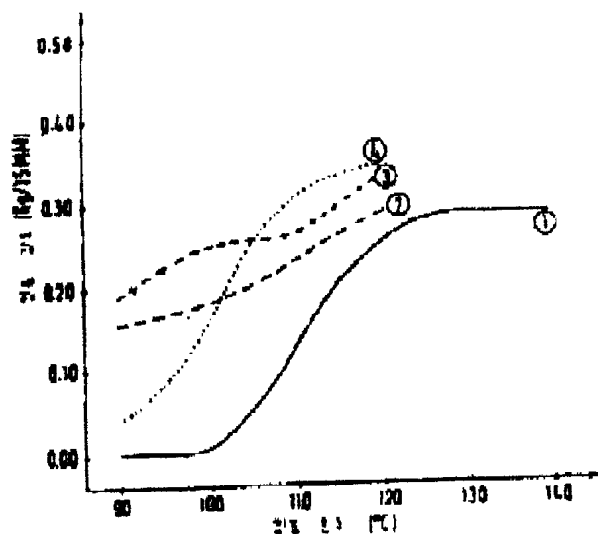
제1항에 있어서, 두께가 10-60미크론이고, 각 외부 필름층의 두께가 0.05-2.5미크론인 필름.

청구항 16

제3항에 있어서, 기본층내의 분자당 C_{2-4} 를 포함하는 모노알파올레핀의 중합체가 폴리프로필렌인 필름.

도면

도면1



도면2

