

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
B32B 27/32

(45) 공고일자 2005년12월01일
(11) 등록번호 10-0532644
(24) 등록일자 2005년11월24일

(21) 출원번호 10-2003-7009306

(65) 공개번호 10-2003-0070603

(22) 출원일자 2003년07월11일

(43) 공개일자 2003년08월30일

번역문 제출일자 2003년07월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/000171

(87) 국제공개번호 WO 2002/55298

국제출원일자 2002년01월15일

국제공개일자 2002년07월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00005858 2001년01월15일 일본(JP)
60/282,871 2001년04월11일 미국(US)
JP-P-2001-00382096 2001년12월14일 일본(JP)

(73) 특허권자 쇼와 덴코 플라스틱 프로덕츠 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 추오쿠 니혼바시 호리도메초 1초메 9-10

(72) 발명자 이와사끼, 도시하루
일본210-0865가나가와켄가와사끼시가와사끼꾸치도리쵸3-2쇼와덴코
플라스틱프로덕츠가부시기가이샤내가와사끼리서치레버터토리

에자끼, 도모히코
일본210-0865가나가와켄가와사끼시가와사끼꾸치도리쵸3-2쇼와덴코
플라스틱프로덕츠가부시기가이샤내가와사끼리서치레버터토리

사카따, 아끼히코
일본210-0865가나가와켄가와사끼시가와사끼꾸치도리쵸3-2쇼와덴코
플라스틱프로덕츠가부시기가이샤내가와사끼리서치레버터토리

오따께, 이사오
일본210-0865가나가와켄가와사끼시가와사끼꾸치도리쵸3-2쇼와덴코
플라스틱프로덕츠가부시기가이샤내가와사끼리서치레버터토리

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사관 : 김성식

(54) 라미네이트 및 용기

요약

본 발명의 하나의 목적은 투명성, 차단 저항성, 가요성 등에서 뛰어난 성질을 갖고, 121 ℃에서 살균을 견디기에 충분히 높은 내열성을 나타내며, 종래의 라미네이트에 비해 밀봉부의 충격 강도가 상당히 개선된 폴리에틸렌-기재 수지 라미네이트

트를 제공하는 데 있다. 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 적어도 내층, 중간층 및 외층을 갖는 라미네이트를 가지며, 여기에서 상기 내층은 수지 재료 층 및 외층을 포함하고, 상기 내층이 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 수지 재료(A)로 구성되고, 상기 중간층이 에틸렌을 3 내지 20개의 탄소 원자를 가진 α -올레핀과 공중합시킴으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (a) 내지 (d)을 가진 폴리에틸렌-기재 수지 I을 주로 포함하는 수지 재료(B)를 포함하며, 상기 외층은 고밀도 폴리에틸렌을 함유한 수지 재료(C)를 포함한다: (a) 밀도가 0.920 g/cm³ 미만이고, (b) MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고, (c) 25 °C에서 *o*-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 관계 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 를 만족하고, (d) 조성물 분포의 매개변수 Cb가 1.08 내지 2.00이다.

색인어

폴리에틸렌-기재 수지 라미네이트, 고밀도 폴리에틸렌, α -올레핀, 내열성 수지 재료.

명세서

관련 출원과의 상호참조

본 출원은 일본에 출원된 일본 특허 출원 2001-5858호 및 2001-382096호 및 미국에 출원된 35 USC§119(e)에 준거한 가출원 US60/282,871호를 기초로 하고 있다.

기술분야

본 출원은 차단 저항성, 투명성 및 가요성이 뛰어나고, 높은 밀봉부 충격강도를 나타내며, 혈액, 약물액 등을 충전할 수 있는 의료 용기로서 또는 레토르트 식품을 위한 용기로서 사용하기에 적합한, 라미네이트 및 용기에 관한 것이다. 의료 용기의 예는 혈액 주머니, 혈소판 보관 주머니, 수혈(약물액) 주머니, 다-구획 의료 용기(접착제 부분에 의해 분할된 별도의 구획에 2종 이상의 약물액이 보관되고, 사용시에 접착제 부분을 벗겨냄으로써 다수의 약물액이 밀폐된 상태로 혼합되는 용기) 및 인공 투석 주머니를 포함한다.

배경기술

혈액, 약물액 등을 위한 의료 용기는, 외래 물질이 섞이는 지를 검사하거나 또는 약제의 배합에 의한 변화, 살균 처리를 견디기에 충분히 높은 내열성, 및 액체 내용물을 용이하게 방출할 수 있는 가요성을 수월하게 확인하기 위해 투명성을 갖는 것이 필요하다.

이러한 성질을 만족하는 의료 용기 또는 레토르트 식품 용기를 위하여, 연질 비닐 클로라이드, 폴리에틸렌-기재 재료, 예컨대 고압 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 및 프로필렌-기재 물질이 종래 사용되어 왔다. 그러나, 이들은 문제점을 갖고 있으며, 더욱 구체적으로 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체는 내열성이 낮고, 비닐 클로라이드 수지는 가소제에서 나와 약물액 내로 용해되며, 프로필렌은 가요성이 불량하고, 고압 저밀도 폴리에틸렌은 강도가 낮다는 문제가 있다. 선형 저밀도 폴리에틸렌은 투명성 또는 가요성을 만족시키기 위해 밀도가 감소되어야 하지만, 밀도의 감소는 불충분한 내열성, 또는 수지의 저분자량 성분의 유출과 같은 문제점을 초래한다.

최근 들어, 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조되고 높은 내충격성 및 뛰어난 투명성을 가진 선형 폴리에틸렌 재료가 개발되었고, 의료 또는 레토르트 식품 용기에 이러한 재료를 적용하고자 하는 움직임이 시작되고 있다. 또한, 이러한 재료를 2층 또는 3층 라미네이트로서 조합하여 사용하는 방법이 제안되었다(예를 들어 JP-A-8-309939호, JP-A-7-125738호 및 JP-A-8-244791호 참조) (여기에서 사용된 용어 "JP-A"는 "공개된 일본 특허 출원"을 의미한다).

그러나, 이러한 제안된 라미네이트에서도, 투명성이 여전히 불충분하고 열-밀봉부에서의 충격 강도가 만족스럽지 못하며, 주머니를 떨어뜨릴 때 열-밀봉부가 파괴될 수도 있다. 따라서, 이러한 성질의 개선이 요구되고 있다. 또한, 재료가 수-냉각 팽창, T-다이(die) 방법 등에 의해 형성될 때, 얻어지는 필름 또는 시트는 특히 매끄러운 표면을 갖고, 이는 필름 또는 시트들을 서로 차단시키며, 때때로 필름 또는 시트가 분리되어 외관을 심각하게 손상시키는 흐릿한 흠집 등을 생성한다.

현재, 121 °C에서 살균될 수 있는 용기에 대한 요구가 증가하고 있고, 이러한 요구를 충족하기 위하여 더욱 높은 내열성이 요구된다.

본 발명의 목적은, 투명성, 차단 저항성, 가요성 등에서 뛰어난 성질을 갖고, 121 °C에서의 살균을 견디기에 충분히 높은 내열성을 나타내며, 통상적인 라미네이트에 비해 밀봉부의 충격 강도가 상당히 개선된 폴리에틸렌-기재 수지 라미네이트를 제공하는데 있다. 본 발명의 목적은 이러한 수지 라미네이트를 포함하는 의료 용기, 식품 용기 등을 제공하는 것을 포함한다.

발명의 개시

광범위한 연구 결과로서, 본 발명자들은 각각 특정한 수지 재료로 이루어진 내층, 중간층 및 외층의 조합을 포함하는 라미네이트에 의해 상기 목적이 달성될 수 있음을 알아내었다. 본 발명은 이러한 연구결과를 기초로 하여 달성되었다.

더욱 구체적으로, 본 발명은

내층이 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 수지 재료(A)로 구성되고;

중간층이, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀과 공중합시킴으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (a) 내지 (d)

(a) 밀도가 0.920 g/cm³ 미만이고,

(b) MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고,

(c) 25 °C에서 o-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 하기 관계

$$X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 2.0 \text{를 만족하고,}$$

(d) 조성물 분포의 매개변수 Cb가 1.08 내지 2.00인 특성을 지닌 폴리에틸렌-기재 수지 I을 주로 포함하는 수지 재료(B)를 포함하며;

외층이 고밀도 폴리에틸렌을 함유한 수지 재료(c)로 구성되는, 적어도 내층, 중간층 및 외층을 가진 라미네이트를 제공하고, 또한 이 라미네이트에 의해 구성된 의료 용기를 제공한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는 내층을 구성하는 수지 재료(A)가 단지 고밀도 폴리에틸렌만을 포함함을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 고밀도 폴리에틸렌을, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀을 공중합함으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (e) 내지 (h)

(e) 밀도가 0.920 내지 0.960 g/cm³미만이고,

(f) MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고,

(g) 25 °C에서 o-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 하기 관계

i) $d - 0.008 \log \text{MFR} \geq 0.93$ 의 경우에, $X < 2.0$,

ii) $d - 0.008 \log \text{MFR} < 0.93$ 의 경우에, $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 2.0$ 를 만족하고,

(h) 조성물 분포의 매개변수 Cb가 2.00 미만인 특성을 지닌 폴리에틸렌-기재 수지 II와 배합함으로써, 내층을 구성하는 수지 재료(A)를 수득할 수 있는 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 내층을 구성하는 수지 재료(A)가 고밀도 폴리에틸렌과, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀을 공중합함으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체의 배합물이고, 상기 α -올레핀이 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 폴리에틸렌-기재 수지 II를 구성하는 에틸렌- α -올레핀 공중합체에서 공중합체 내의 α -올레핀의 함량이 30 몰% 이하인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 내층을 구성하는 수지 재료(A)가 40 내지 99 질량%의 고밀도 폴리에틸렌과 60 내지 1 질량%의 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 수지 재료(A)의 고밀도 폴리에틸렌이 0.1 내지 20 g/10분의 MFR 및 0.940 내지 0.970 g/cm³의 밀도를 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I만을 포함함을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층이 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀을 공중합함으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체일 때, 상기 α -올레핀이 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 폴리에틸렌-기재 수지 I이 상기의 물리적 특성 (a) 내지 (d)를 만족하고, 동시에 하기의 물리적 특성 (i) 및 (j)

(i) Mw/Mn이 1.5 내지 3.5이고,

(j) 연속적인 온도 상승 용출 분획화(Temperature Rising Elution Fractionation; TREF)에 의한, 용출 온도-용출량 곡선 위에 다수의 피크가 존재하는 물리적 특성을 지니는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I과 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 50 내지 99 질량%의 폴리에틸렌-기재 수지 I과 50 내지 1 질량%의 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I을, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고압 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 및 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상과 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I을 0.935 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 수지와 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 외층을 구성하는 수지 재료(C)가 단지 고밀도 폴리에틸렌만을 포함함을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 외층을 구성하는 수지 재료(C)가 고밀도 폴리에틸렌과 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 외층을 구성하는 수지 재료(C)가 95 내지 5 질량%의 고밀도 폴리에틸렌과 5 내지 95 질량%의 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 외층이 130 °C 이상의 용점 피크 온도(시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정됨)를 가진 내열성 수지 재료로 구성된 수지 재료(D)를 포함함을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 수지 재료(D)를 구성하는 내열성 수지 재료가 중밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH), 6-나일론 및 6,6-나일론과 같은 폴리아미드, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이 그 안에 배합되어진 수지 조성물임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 전체 라미네이트의 두께가 0.01 내지 1 mm임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 각각의 층들 중에서 두께비가 내층/중간층/외층 = 30 내지 1/40 내지 98/30 내지 1 (총합을 100으로 가정)임을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트는 바람직하게는, 라미네이트가 수-냉각 공압출 다층 팽창 방법 또는 공압출 다층 T-다이 주형 방법에 의해 수득됨을 특징으로 한다.

본 발명의 용기는 상기 라미네이트들 중의 어느 하나를 포함한다.

본 발명의 용기는 바람직하게는, 라미네이트의 내층의 적어도 일부가 열-밀봉 층으로서 열-밀봉됨을 특징으로 한다.

본 발명의 용기는 바람직하게는, 4개 모서리에서 내부 층을 열-밀봉 층으로서 열-밀봉함으로써 라미네이트의 내층이 주머니 형태로 만들어짐을 특징으로 한다.

발명의 구현양태

본 발명의 라미네이트는 적어도 하기의 내층, 중간층 및 외층을 갖는다.

I. 내층

본 발명의 라미네이트 내층은 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 수지 재료(A)를 포함한다. 수지 재료(A)는 고밀도 폴리에틸렌만을 포함할 수도 있지만, 고밀도 폴리에틸렌을 소정의 물리적 특성을 가진 폴리에틸렌-기재 수지 II와 배합함으로써 수득된 수지 조성물일 수도 있다.

(1) 고밀도 폴리에틸렌

내층에서 사용하기 위한 고밀도 폴리에틸렌은, 슬러리 방법, 용액 방법 또는 증기상 방법과 같은 통상적으로 공지된 방법에 의해 생성되는 에틸렌 단독중합체, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 12의 α -올레핀의 공중합체, 또는 이들의 혼합물이다. α -올레핀의 특정한 예에는 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1이 포함된다.

고밀도 폴리에틸렌의 MFR은 일반적으로 0.1 내지 20 g/10분, 바람직하게는 0.1 내지 10 g/10분의 정도이다. MFR이 이 범위이면, 조성물은 적절한 용융 장력을 가질 수 있고 필름 형성이 수월하게 될 수 있다. 밀도는 일반적으로 0.940 내지 0.970 g/cm³, 바람직하게는 0.945 내지 0.970 g/cm³ 정도이다. 밀도가 이 범위이면, 내열성이 유리하게 유지될 수 있다.

(2) 폴리에틸렌-기재 수지 II

본 발명에서 사용하기 위한 폴리에틸렌-기재 수지 II는 하기의 물리적 특성 (e) 내지 (h)를 갖는다.

(e) 밀도

폴리에틸렌-기재 수지 II의 밀도는 0.920 내지 0.960 g/cm³ 미만이다. 밀도가 이 범위 미만이라면 차단이 불리하게 일어나는 반면, 밀도가 이 범위를 초과하면 가요성이 저하되고 이것은 바람직하지 않다. 밀도는 더욱 바람직하게는 0.920 내지 0.950 g/cm³, 더욱 더 바람직하게는 0.920 내지 0.945 g/cm³이다.

(f) MFR

폴리에틸렌-기재 수지 II의 MFR은 0.1 내지 50 g/10분이다. MFR이 이 범위보다 낮으면, 성형성이 불리하게 저하되는 반면, MFR이 이 범위를 초과하면 강도가 낮아지고 이는 바람직하지 않다. MFR은 더욱 바람직하게는 0.1 내지 20 g/10분이다.

(g) 25 °C에서 o-디클로로벤젠-가용성 부분

폴리에틸렌-기재 수지 II에서, o-디클로로벤젠(이하, "ODCB"라 약기함) 가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 소정의 관계를 만족한다.

여기에서, 25 °C에서의 ODCB-가용성 부분은 하기 방법에 의해 측정된다. 20 ml의 ODCB 중에서, 0.5 g의 샘플을 135 °C에서 2시간 동안 가열하고, 샘플을 완전히 용해시킨 후, 용액을 25 °C로 냉각한다. 이 용액을 25 °C에서 밤새 정치시키고, 테플론제 필터에 의해 여과한다. 여액에서 샘플을 채취하고, 이 여액 샘플을 사용하여 메틸렌의 비대칭 신축 진동인 파동수 2,925 cm⁻¹ 근처에서 흡수 피크 면적을 적외선 분광계로 측정한다. 수득한 값을 기초로 하여, 앞서 준비한 적정 곡선으로부터 샘플 농도를 계산한다. 이 값으로부터, 25 °C에서 ODCB-가용성 부분을 결정할 수 있다.

폴리에틸렌-기재 수지 II에서, 25 °C에서 ODCB-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)은 하기 관계를 갖고 있다:

i) $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ 의 경우에, X는 2 질량% 미만, 바람직하게는 1 질량% 미만이고,

ii) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ 의 경우에, X는 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$, 바람직하게는 $X < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 1.0$, 더욱 바람직하게는 $X < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 0.5$ 의 관계를 갖는다. 여기서, 상기 부등식의 우측에 있는 밀도 d 및 MFR은 각각의 단위를 갖지 않은 수치이다. 따라서, 25 °C에서 ODCB-가용성 부분의 양 X(질량%)는, 부등식의 우측에 있는 수식에 폴리에틸렌-기재 수지 II의 밀도 d 및 MFR의 값을 단지 치환함으로써 수득된 값보다 작아야 한다.

25 °C에서 ODCB-가용성 부분은 폴리에틸렌-기재 수지에 주로 함유된 고 분지화도 성분 및 저분자량 성분을 포함한다. 이 분획은 형성된 물품의 내면에서 위생 또는 차단의 문제점을 일으키며, 따라서 그의 함량이 적은 것이 바람직하다. ODCB-가용성 부분의 양은 공단량체의 함량 및 분자량에 의해 영향을 받는다. 따라서, 밀도, MFR 및 ODCB-가용성 부분의 양이 상기의 관계를 만족할 때, 이것은 전체 수지에 함유된 공중합 성분(α -올레핀)이 덜 편중되어 있음을 의미한다. 본 발명에서, 폴리에틸렌-기재 수지 II가 ODCB-가용성 부분에 관한 상기의 관계를 만족할 때, 내열성, 위생성 및 차단 저항성이 개선되며, 따라서 이것이 바람직하다.

(h) Cb

폴리에틸렌-기재 수지 II에서, 조성물 분포의 매개변수 Cb는 2.00 미만이다.

조성물 분포의 매개변수 Cb를 측정하기 위한 방법을 아래에 설명한다. 산화방지제가 첨가된 o-디클로로벤젠(ODCB) 중에, 샘플을 135 °C에서 가열하여 용해시켜 샘플 농도가 0.2 질량%로 되도록 한다. 이 용액을 규조토(셀라이트 545)가 충전된 칼럼으로 옮기고, 1 °C/분의 속도로 25 °C까지 냉각하여, 셀라이트의 표면 위에 샘플을 침착시킨다. 일정한 유동 속도로 ODCB를 이 칼럼 내에서 유동시키면서, 칼럼 온도를 5 °C의 증분으로 130 °C까지 단계적으로 증가시켜 용출시키고, 이에 의해 샘플을 분획화한다. 이어서, 메탄올을 용출물과 혼합하고, 재침전된 샘플을 여과하고 건조시켜 각각의 용출 온도에서의 분획 샘플을 수득한다. 각각의 온도에서 용출된 샘플의 질량 분획 및 분지화도 (1,000개 탄소원자 당 분지의 수)를 탄소 동위원소 핵 자기 공명 장치(¹³C-NMR)에 의해 결정한다.

30 내지 90 °C에서 분획의 분지화도는 다음과 같이 보정된다. 측정된 분지화도를 용출 온도에 대해 그래프로 나타내고, 작은 사각형에 의해 상관관계를 직선에 가깝게 하고 이에 의해 검정곡선을 구성한다. 이러한 근사법에서의 상관 계수는 충분히 크다. 이 검정곡선으로부터 결정된 값을 각 분획의 분지화도로서 명명한다. 95 °C 이상의 용출 온도에서 성분들에 대하여, 용출 온도와 분지화도 사이에 선형 관계가 반드시 확립되는 것은 아니며, 따라서 이러한 보정을 수행하지 않은 채로 실측치를 사용한다.

이어서, 각 분획의 질량비 w_i 를 5 °C의 용출 온도 당 분지화도 b_i 의 변동($b_i - b_{i-1}$)으로 나누어 상대농도 C_i 를 결정하고, 결정된 상대 농도를 분지화도에 대해 그래프로 나타내어 조성물 분포 곡선을 얻는다. 이러한 조성물 분포 곡선을 일정한 폭으로 나누고, 하기 식에 따라 조성물 분포 매개변수 C_b 를 계산한다.

$$C_b = \left(\frac{\sum C_j b_j^2}{\sum C_j b_j} \right) / \left(\frac{\sum C_n b_n}{\sum C_n} \right)$$

상기 식에서, c_j 및 b_j 는 각각 독립적으로 상대농도 및 j 번째 분획의 분지화도를 나타낸다. 샘플 농도가 균일한 경우에, 조성물 분포 매개변수 C_b 는 1.0이다. 조성물 분포가 더욱 넓을 때, 값이 더 커지게 된다.

본 발명에서 사용되는 폴리에틸렌-기재 수지 II의 조성물 분포 매개변수 C_b 는 2.00 미만, 바람직하게는 1.04 내지 2.00이다. C_b 가 2.00 이상이라면, 차단 저항성이 낮고 열-밀봉 성질이 부족하다. 또한, 저분자량 성분 등이 수지 표면으로 쉽게 유출되고 이것은 위생상의 문제를 일으킨다.

폴리에틸렌-기재 수지 II의 예에는 에틸렌- α -올레핀 공중합체가 포함된다. α -올레핀은 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 가진 α -올레핀이다. 그의 특정 예에는 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1이 포함된다. 1종 이상의 상기 α -올레핀이 사용될 수 있다. 공중합체에서 α -올레핀의 함량은 통상 30 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하이다.

폴리에틸렌-기재 수지 II의 제조 공정

폴리에틸렌-기재 수지 II의 제조 공정은 특별히 제한되지 않으며, 이러한 수지는 상기 물리적 특성이 충족되는 한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있지만, 주기율표의 IV족의 전이 금속 화합물을 함유하고 시클로펜타디에닐 골격을 가진 0개, 1개 또는 2개 리간드(들)를 필수 성분으로서 함유하는 촉매의 존재하에서, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀과 공중합함으로써 폴리에틸렌-기재 수지 II가 바람직하게 수득된다.

하기의 촉매를 사용하여 폴리에틸렌-기재 수지 II가 더욱 바람직하게 생성되지만, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

예를 들어, 주기율표의 IV족으로부터 선택된 전이 금속을 갖고, 0개, 1개 또는 2개 시클로펜타디에닐 유도체(들), 및 이온 착물 및(또는) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 형성하기 위해 유기 전이 촉매와 반응할 수 있는 화합물을 함유하는 유기 전이 촉매를 포함한 촉매계가 사용될 수 있다. 이러한 촉매계에서, 필요할 경우에 유기 알루미늄 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 필요할 경우에 유기 전이 촉매를 무기 화합물, 미립자 등 위에 장착함으로써 사용할 수도 있다.

하기 특허 공보에 개시된 촉매가 제조에서 사용될 수 있지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 사용가능한 촉매의 예는 JP-A-11-293054, JP-A-11-310607, JP-A-8-309939, JP-A-10-77370 등에 개시된 것을 포함한다.

(3) 수지 재료(A)

수지 재료(A)는 상기한 고밀도 폴리에틸렌을 함유한다. 수지 재료(A)는 단지 고밀도 폴리에틸렌만을 포함할 수 있거나, 또는 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌-기재 수지 II를 포함한 수지 조성물일 수도 있다.

수지 조성물의 경우에, 수지 재료(A)에 배합된 고밀도 폴리에틸렌과 폴리에틸렌-기재 수지 II 간의 비율은, 고밀도 폴리에틸렌이 40 내지 99 질량%, 바람직하게는 50 내지 99 질량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 99 질량%가 되는 비율이다. 배합된 고밀도 폴리에틸렌의 비율이 상기 범위보다 낮다면, 밀봉부의 충격 강도가 저하되어 바람직하지 않은 반면에, 배합 비율이 상기 범위를 초과한다면 강도가 불리하게 저하된다.

본 발명에서, 특히 내층이 50 질량% 이상의 고밀도 폴리에틸렌으로 구성되고, 따라서 고밀도 폴리에틸렌을 주로 포함하는 수지 재료로 구성될 때, 놀랍게도, 내층이 상기 물리적 특성 (e) 내지 (h)를 가진 에틸렌- α -올레핀 공중합체를 주로 포함하는 수지 재료로 구성되는 경우에 비하여, 내열성이 개선될 뿐만 아니라 열-밀봉 특성, 특히 밀봉부의 충격 강도가 현저히 개선된다.

필요할 경우, 본 발명의 효과에 심각한 손상을 미치지 않는 범위 내에서, 수지 재료(A)에, 예를 들어 대전방지제, 산화방지제, 윤활제, 차단방지제, 연무방지제, 유기 또는 무기 안료, 자외선 흡수제 및 분산제와 같이 보통 사용되는 공지된 첨가제들을 적절히 배합할 수도 있다.

II. 중간층

본 발명의 라미네이트에서 중간층은 하기 물리적 특성 (a) 내지 (d)를 가진 폴리에틸렌-기재 수지 I을 주로 포함하는 수지 재료(B)로 구성된다.

(1) 폴리에틸렌-기재 수지 I

(a) 밀도

폴리에틸렌-기재 수지 I의 밀도는 0.920 g/cm^3 미만이다. 밀도가 이 범위를 벗어난다면, 투명성 및 가요성이 불리하게 저하된다. 밀도는 더욱 바람직하게는 0.880 내지 0.920 g/cm^3 , 더 더욱 바람직하게는 0.890 내지 0.918 g/cm^3 이다.

(b) MFR

폴리에틸렌-기재 수지 I의 MFR은 0.1 내지 50 g/10분 이다. MFR이 이 범위보다 낮을 때 성형성이 불리하게 저하되는 반면, MFR이 이 범위를 초과한다면 강도가 저하된다. MFR은 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 g/10분 이다.

(c) ODCB-가용성 부분

폴리에틸렌-기재 수지 I에서, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 ODCB-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d 및 MFR은 소정의 관계를 만족시킨다. 상기 측정 방법에 의해 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 ODCB-가용성 부분을 결정할 수 있다. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 ODCB-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 $d(\text{g/cm}^3)$ 및 MFR(g/10분)의 관계는 다음과 같다. 이들은 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 2.0$, 바람직하게는 $X < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 1.0$, 더욱 바람직하게는 $X < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 0.5$ 의 관계를 만족시킨다. 여기에서, 상기 부등식의 우측에 있는 밀도 d 및 MFR은 각각의 단위를 갖지 않은 수치이다. 따라서, 25 에서 ODCB-가용성 부분의 양 X(질량%)는, 폴리에틸렌-기재 수지 I의 밀도 d 및 MFR의 값을 부등식의 우측에 있는 수식에 단지 치환함으로써 수득된 값보다 작아야 한다. 본 발명에서, 폴리에틸렌-기재 수지 I이 ODCB-가용성 부분에 관한 상기 관계를 만족시킬 때, 내열성, 위생성 및 차단 저항성에서 양호한 결과가 얻어진다.

(d) Cb

폴리에틸렌-기재 수지 I의 조성물 분포 매개변수 Cb는 2.00 미만, 바람직하게는 1.08 내지 2.00 이다. Cb가 이 범위에 있으면, 높은 차단 저항성 및 우수한 열-밀봉 특성이 달성된다. Cb가 2.00 이상이라면, 차단 저항성이 낮고 열-밀봉 특성이 부족하다. 또한, 저분자량 성분이 수지 표면으로 쉽게 유출되고, 이것은 위생상 문제를 일으킨다. 조성물 분포 매개변수 Cb의 측정 방법은 상기한 바와 같다.

폴리에틸렌-기재 수지 I의 예에는 에틸렌- α -올레핀 공중합체가 포함된다. α -올레핀은 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 가진 α -올레핀이다. 이것의 구체적인 예로는, 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1이 포함된다. 1종 이상의 α -올레핀이 사용될 수도 있다. 공중합체에서 α -올레핀의 함량은 통상 30 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하이다.

(2) 바람직한 폴리에틸렌-기재 수지 I

본 발명에서 사용하기 위한 폴리에틸렌-기재 수지 I의 더욱 바람직한 예에는 상기 물리적 특성 (a) 내지 (d)를 만족하고 추가로 하기 물리적 특성 (i) 및 (j)를 만족하는 것이 포함된다.

(i) Mw/Mn

본 발명에서 바람직한 폴리에틸렌-기재 수지 I는 1.5 내지 3.5, 바람직하게는 2.0 내지 3.0의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는다. Mw/Mn을 계산하는 방법에 관하여, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)이 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되고, 결정된 값으로부터 비율 Mw/Mn이 수득된다. Mw/Mn이 상기 범위보다 낮다면 성형성이 열악한 반면에, Mw/Mn이 상기 범위를 초과한다면 내충격성이 불량하다.

(j) TREF에 의한 용출 온도-용출량 곡선 상의 피크

본 발명에서 바람직한 폴리에틸렌-기재 수지 I은 연속적인 온도 상승 용출 분획화(TREF) 방법에 의한 용출 온도-용출량 곡선 위에서 다수의 피크를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 85 °C 내지 100 °C에서 적어도 하나의 피크가 존재하는 것이 바람직하다. 이러한 피크의 존재에 의해, 형성된 물품의 내열성이 증가된다.

TREF에 의한 측정은 다음과 같이 수행된다. 산화방지제가 첨가된 ODCB 중에, 135 °C에서 가열하면서 샘플을 용해시켜 0.05 질량%의 샘플 농도를 갖도록 한다. 이어서, 5 ml의 샘플 용액을 유리 비이드가 충전된 칼럼 내에 쏟아붓고, 0.1 °C/분의 냉각 속도로 25 °C로 냉각시켜 유리 비이드의 표면 위에 샘플을 침착시킨다. 이어서, 일정한 유동 속도로 칼럼을 통해 ODCB를 유동시키면서, 칼럼 온도를 50 °C/분의 일정한 속도로 상승시켜 샘플을 연속하여 용출한다. 이 때, 메틸렌의 비대칭 신축 진동에서의 파동 수인 $2,925 \text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수를 갖는 적외선 분광계에 의해, 용매 내로 용출된 샘플의 농도를 연속하여 측정한다. 측정된 수치로부터, 용액 중의 에틸렌- α -올레핀의 농도를 정량화하고, 이로부터 용출 온도와 용출 속도 사이의 관계를 수득한다. TREF 분석에서, 미량의 샘플을 사용하여 온도 변화에 대한 용출 속도의 변화를 연속하여 분석하고, 따라서 분별증류에 의해서는 검출될 수 없는 비교적 미세한 피크가 검출될 수 있다.

(3) 폴리에틸렌-기재 수지 I의 제조 방법

폴리에틸렌-기재 수지 I의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 이러한 수지는 상기 물리적 특성이 충족되는 한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있지만, 주기율표의 IV족 전이 금속 화합물을 함유하고 시클로펜타디에닐 골격을 가진 0개, 1개 또는 2개 리간드(들)를 필수 성분으로 함유하는 촉매의 존재하에서, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀과 공중합함으로써 폴리에틸렌-기재 수지 I이 바람직하게 수득된다.

하기 촉매를 사용하여 폴리에틸렌-기재 수지 I이 더욱 바람직하게 생성되지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

예를 들어, 주기율표의 IV족으로부터 선택된 전이 금속을 갖고, 0개, 1개 또는 2개 시클로펜타디에닐 유도체(들) 및 이온 착물 및(또는) 유기 알루미늄 옥시 화합물을 형성하기 위해 유기 전이 촉매와 반응할 수 있는 화합물을 함유하는 유기 전이 촉매를 포함한 촉매계가 사용될 수 있다. 이러한 촉매계에서, 필요할 경우에 유기 알루미늄 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 필요할 경우에 유기 전이 촉매를 무기 화합물, 미립자 등 위에 장착함으로써 사용할 수도 있다.

예를 들어 상기 특허 공보에 개시된 촉매를 사용하여 폴리에틸렌-기재 수지 I을 제조할 수 있지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

중기상 방법, 슬러리 방법 및 용액 방법중 어느 방법에 의해 중합을 수행할 수 있다. 또한, 중합은 단일 단계 방법 또는 다단계 방법일 수 있다.

(4) 수지 재료(B)

수지 재료(B)는 폴리에틸렌-기재 수지 I을 주로 포함하고, 바람직하게는 단지 폴리에틸렌-기재 수지 I만을 포함하지만, 폴리에틸렌-기재 수지 I 이외의 수지도 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 배합될 수 있다. 다른 수지의 예는 폴리에틸렌-기재 수지 II, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고압 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 및 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체를 포함한다. 다른 수지를 배합하는 경우에, 폴리에틸렌-기재 수지 I의 퍼센트 비율은 적절하게는 50 질량% 이상, 바람직하게는 60 질량% 이상이다. 폴리에틸렌-기

재 수지 I의 퍼센트 비율이 50 질량% 미만이라면, 강도가 불리하게 저하된다. 또한, 다른 수지들 중에서, 0.935 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 수지가 바람직하고, 0.940 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 수지가 더욱 바람직하다. 이러한 수지는 내열성을 개선시키기 때문에 바람직하다. 이러한 수지의 예에는 폴리에틸렌-기재 수지 II, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되고 0.935 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 수지가 포함된다. 특히, 0.935 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 고밀도 폴리에틸렌이 바람직하다.

필요할 경우, 보통 사용되는 공지된 첨가제, 예컨대 대전방지제, 산화방지제, 윤활제, 차단방지제, 연무방지제, 유기 또는 무기 안료, 자외선 흡수제 및 분산제를, 본 발명의 효과를 심각하게 손상시키지 않는 범위 내에서, 수지 재료(B)에 적절하게 배합할 수도 있다.

III. 외층

본 발명의 라미네이트에서의 외층은 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 수지 재료(C)를 포함한다. 수지 재료(C)는 고밀도 폴리에틸렌 만을 포함할 수도 있거나, 또는 고밀도 폴리에틸렌 및(또는) 고압 저밀도 폴리에틸렌을, 내층을 구성하고 (e) 내지 (f)의 물리적 특성을 가진 폴리에틸렌-기재 수지 II와 배합함으로써 수득된 수지 조성물을 포함할 수도 있다.

이러한 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌-기재 수지 II는, 내층을 구성하는 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌-기재 수지 II로서 사용될 수 있는 수지로서 상기한 것들로부터 선택될 수 있다.

고밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌-기재 수지 II를 포함한 수지 조성물을 외층에 사용하는 경우에, 퍼센트 배합비는 폴리에틸렌-기재 수지 II가 5 내지 95 질량%, 바람직하게는 15 내지 85 질량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 70 질량%이다. 폴리에틸렌-기재 수지 II의 퍼센트 배합비가 상기 범위보다 낮다면 강도가 불리하게 저하되는 반면, 퍼센트 배합비가 상기 범위를 초과한다면 차단이 불리하게 일어날 수도 있다.

외층이 고밀도 폴리에틸렌과 고압 저밀도 폴리에틸렌을 배합함으로써 수득된 수지 조성물을 포함할 때, 고압 저밀도 폴리에틸렌의 퍼센트 비율은 적절하게는 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 15 내지 85 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 75 중량%이다. 고압 저밀도 폴리에틸렌의 퍼센트 비율이 이러한 범위에 있다면, 성형성이 개선되고 주름과 같은 열약한 외관이 거의 발생하지 않는다. 이로써 외층은 양호한 외관을 갖는다.

외층은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정시 130 °C 이상의 용점 피크 온도를 갖는 내열성 수지 재료(D)로 구성될 수도 있다. 다수의 피크가 존재하는 경우에, 가장 높은 온도 피크는 130 °C 이상이다. 수지 재료(D)의 예에는 중밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH), 6-나일론 및 6,6-나일론과 같은 폴리아미드, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르가 포함된다.

필요할 경우, 보통 사용되는 공지된 첨가제, 예를 들어 대전방지제, 산화방지제, 윤활제, 차단방지제, 연무방지제, 유기 또는 무기 안료, 자외선 흡수제 및 분산제를, 본 발명의 효과를 심각하게 손상시키지 않는 범위 내에서, 외층을 구성하는 수지 재료(C) 및 (D)에 적절하게 배합할 수 있다.

IV. 라미네이트

(1) 층 구조

본 발명의 라미네이트에서의 층 구조는, 라미네이트가 내층, 중간층 및 외층을 이 순서대로 갖는 한(내층은 열-밀봉 층이다), 특별히 한정되지는 않는다. 층의 수에 대하여, 외층/중간층/내층으로 구성된 3층 구조가 가장 바람직하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 추가의 층이 외층/중간층/내층 구조의 중간층에 제공되어진 층 구조, 즉 외층/중간층/가장 가운데 층/중간층/내층이 사용될 수 있거나, 또는 필요한 경우, 외층과 중간층 또는 중간층과 내층 사이에 다른 층이 적절하게 제공될 수도 있다. 다른 층의 예에는 접착제 층, 기체 장벽층 및 자외선 흡수층이 포함된다. 예를 들어, 외층/기체 장벽층/중간층/접착제 층/내층과 같은 5층 구조가 사용될 수도 있다. 또한, 외층의 바깥쪽에 층이 새로 제공될 수도 있다.

접착제 층을 구성하는 접착제의 예에는 폴리우레탄-기재 접착제, 비닐 아세테이트 접착제, 고 용융 접착제, 및 말레산 무수물-개질 폴리올레핀 및 이오노머(ionomer) 수지와 같은 접착제 수지가 포함된다. 접착제 층을 층 구조 내에 혼입하는 경우에, 내층 및 중간층과 같은 필수 구성층을 이 접착제와 함께 공압출함으로써 이러한 층이 적층될 수 있다.

본 발명의 층 구조는, 내층/중간층/외층 = 고밀도 폴리에틸렌/물리적 특성 (a) 내지 (d) 및 (i) 내지 (j)를 가진 폴리에틸렌-기재 수지 I과 물리적 특성 (e) 내지 (h)를 가진 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물/고밀도 폴리에틸렌과 물리적 특성 (e) 내지 (h)를 가진 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물의 구조인 것이 가장 바람직하다.

이러한 층 구조를 사용함으로써, 놀랍게도 내열성 및 밀봉부 충격 강도가 현저히 향상된다. 이것은 특정한 층 구조가 사용될 때 특히 일어나는 효과이고, 이러한 효과는 내층을 구성하는 수지 재료로서 물리적 특성 (e) 내지 (h)를 가진 폴리에틸렌-기재 수지 II만을 단독으로 사용할 때에는 수득될 수 없다. 이러한 효과가 일어나는 원인이 반드시 분명한 것은 아니지만, 내부 층이 서로 열-밀봉될 때 내층 뿐만 아니라 중간층의 물리적 특성(강도), 경우에 따라 외층의 성질조차도 밀봉부의 강도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 특정한 수지 재료로 구성된 층들의 조합에 의해 얻어지는 이러한 효과에 대해 종래 기술에서는 기재되거나 제안된 바 없다.

(2) 각각의 층의 두께

본 발명의 라미네이트의 전체 두께는 특별히 한정되지 않으며, 최종 용도에 따라 적절하게 선택될 수 있지만, 전체 두께는 바람직하게는 0.01 내지 1 mm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5 mm이다. 상기 범위 내의 전체 두께는 높은 투명성 및 뛰어난 가요성이 달성된다는 점에서 유리하다.

각각의 층들 중에서 두께 비율은 특별히 한정되지는 않지만, 0.920 g/cm³ 이하의 밀도를 가진 수지 재료를 사용하는 저밀도 층(중간층)이 두께의 관점에서 주요 층으로 만들어지도록 라미네이트를 구성하는 것이 바람직하다. 이러한 층들 중에서 두께 비율은 내층:중간층:외층 = 1 내지 30: 40 내지 98: 1 내지 30 (두께비) (단, 모든 층들의 총 두께는 100이다)의 정도인 것이 더욱 바람직하다.

(3) 라미네이트의 제조 방법

본 발명의 라미네이트를 위한 제조 방법은 특히 한정되지는 않지만, 그의 예는 수-냉각 또는 공기-냉각 공압출 다층 팽창, 공압출 다층 T-다이 주형, 건식 적층 또는 압출 적층에 의해 라미네이트 필름 또는 시트를 형성하는 방법을 포함한다. 이들 중에서, 수-냉각 공압출 다층 팽창 방법 및 공압출 다층 T-다이 주형 방법이 바람직하다. 특히, 수-냉각 공압출 다층 팽창 방법을 사용하는 것은, 투명성 및 위생성과 같은 여러 사항에서 유리하다. 또한, 다층 취입 성형 방법에 의해 다층 취입 성형 제품이 형성될 수도 있다.

라미네이트 필름 또는 시트를 열-밀봉에 의해 주머니로 더욱 가공할 수도 있거나, 또는 다층 취입 성형 제품을 그 자체로서 사용하거나, 또는 캡 등을 고정한 후에 용기로서 사용할 수도 있다. 특히, 본 발명의 라미네이트는 내층을 열-밀봉 층으로서 사용하여 라미네이트 필름 또는 시트의 적어도 일부를 열-밀봉함으로써 주머니 형태로 만들어질 수 있다.

V. 용도

특히, 내층을 열-밀봉 층으로서 열-밀봉함으로써 본 발명의 라미네이트를 주머니 형태로 만들 때, 155 °C의 온도에서 열-밀봉부를 밀봉함으로써 열-밀봉부의 충격 강도가 700 kJ/m² 이상, 더욱이 800 kJ/m² 이상, 더 더욱이 900 kJ/m² 이상 만큼 높을 수 있다.

또한, 본 발명의 라미네이트는, 의료 또는 식품 용기를 위해 특히 필요한 열 처리, 예컨대 살균을 수행한 후에도 밀봉부의 높은 충격 강도를 유지할 수 있다. 더욱 구체적으로, 예를 들어 살균 처리를 수행할 때 (121 °C, 20분), 살균 처리 후에 밀봉부 충격 강도가 500 kJ/m² 이상, 더욱이 600 kJ/m² 이상, 더 더욱이 700 kJ/m² 이상 정도로 높다.

여기에서 사용된 밀봉부 충격 강도는, 밀봉 온도가 155 °C이고, 밀봉 시간이 5초이고, 밀봉 압력이 0.4 MPa인 열-밀봉 조건하에서 열-밀봉을 수행할 때의 값이다.

그것으로서, 본 발명의 라미네이트를 포함한 용기는 살균과 같은 열 처리 후에도 높은 밀봉부 강도를 유지할 수 있다. 따라서, 이러한 용기는 살균 처리 후에 높은 밀봉부 강도를 갖는 것이 필요한 의료 용기, 레토르트 파우치와 같은 식품 용기 등을 위해 적절하다. 특히, 이러한 용기는 의료 수혈 주머니와 같은 의료 용기, 더욱 구체적으로 혈액 주머니, 혈소판 보관

주머니, 수혈(약물액) 주머니, 다-구획 의료 용기(접착제 부분에 의해 분할된 별도의 구획에 2종 이상의 약물액이 보관되고, 사용시에 접착제 부분을 벗겨냄으로써 다수의 약물액을 밀폐된 상태로 혼합하는 용기), 인공 투석 주머니 등을 위해 적절하게 사용될 수 있다.

실시에

본 발명을 실시예를 참조로 하여 이하에서 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되지는 않는다. 실시예 및 비교예에서, 하기 방법에 의해 물리적 특성을 평가하였다.

(1) MFR: JIS-K6760에 근거하여 MFR을 측정하였다.

(2) 밀도: JIS-K6760에 근거하여 밀도를 측정하였다.

(3) ODCB-가용성 부분

20 ml의 ODCB에, 0.5 g의 샘플을 135 °C에서 2시간 동안 가열하고, 샘플이 완전히 용해된 후에 용액을 25 °C로 냉각하였다. 이 용액을 25 °C에서 밤새 정치시킨 다음, 테플론제 필터에 의해 여과하였다. 여액에서 샘플을 채취하고, 이 여액 샘플을 사용하여, 메틸렌의 비대칭 신축 진동인 파동수 $2,925\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 흡수 피크 면적을 적외선 분광계로 측정하였다. 얻어진 값을 기초로 하여, 앞서 준비한 적정 곡선으로부터 샘플 농도를 계산하였다. 이 값으로부터, 25 °C에서의 ODCB-가용성 부분을 결정하였다.

(4) Cb

135 °C에서 가열하면서 샘플을 산화방지제 (2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 0.1 중량%)가 첨가된 *o*-디클로로벤젠(ODCB) 중에 용해시켜, 0.2 질량%의 샘플 농도를 얻었다. 규조토(셀라이트 545)로 충전된 칼럼에 이 용액을 옮기고, 0.1 °C/분의 속도로 25 °C까지 냉각하고, 이에 의해 셀라이트의 표면 위에 샘플을 침착시켰다. 1 ml/분의 속도로 이 칼럼 내에 ODCB를 유동시키면서, 칼럼 온도를 5 °C의 증분으로 120 °C까지 단계적으로 상승시키고, 이에 의해 샘플을 용출하고 분획화하였다. 이어서, 메탄올을 용출액과 혼합하고, 재침전된 샘플을 여과하고 건조시켜 각각의 용출 온도에서 분획 샘플을 수득하였다. 각각의 온도에서 용출된 샘플의 질량비 및 분지화도(1000개 탄소 원자당 분지 수)를 ^{13}C -NMR에 의해 결정하였다. 이어서, 상대 농도 C_i 를 결정하기 위해 각 분획의 질량비 w_i 를 5 °C의 용출 온도 당 분지화도 b_i 의 변동($b_i - b_{i-1}$)으로 나누고, 결정된 상대 농도를 분지화도에 대해 그래프로 나타내어 조성물 분포 곡선을 얻었다. 이 조성물 분포 곡선을 일정한 폭으로 나누고, 상기 나타낸 식에 따라 조성물 분포 매개변수 C_b 를 계산하였다.

(5) Mw/Mn

겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 결정하고, 결정된 값으로부터 비율 Mw/Mn을 수득하였다. 상세한 조건은 다음과 같다.

GPC: 모델 150형, 워터스(Waters)사 제품

용출 용매: ODCB

칼럼 온도: 135 °C

칼럼: GMMHR-H(S), 도소오 코포레이션(Tosoh Corporation) 제품

(6) TREF에 의한 피크 수

135 °C에서 가열하면서 샘플을 산화방지제 (2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸, 0.1 중량%)가 첨가된 ODCB 중에 용해시켜, 0.05 질량%의 샘플 농도를 얻었다. 이어서, 5 ml의 이 샘플 용액을 유리 비이드가 채워진 칼럼 내에 쏟아붓고, 0.1 °C/분의 냉각 속도로 25 °C까지 냉각하여 유리 비이드의 표면 위에 샘플을 침착하였다. 이어서, 1 ml의 속도로 이 칼럼을 통해 ODCB를 유동시키면서, 칼럼 온도를 50 °C/시간의 일정 속도로 상승시켜 샘플을 연쇄적으로 용출하였다. 이 때, 메틸렌의

비대칭 신축 진동에서의 파동 수인 $2,925\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수를 갖는 적외선 분광계에 의하여, 용매 내로 용출된 샘플의 농도를 연속적으로 측정하였다. 또한, 적외선 분광계로서, 크로스 분별 크로마토그래피(미쓰비시 케미칼 코포레이션에 의해 시판됨)를 사용하였다. 측정된 값으로부터, 용액 중의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 농도를 정량화하고, 이로부터 용출 온도와 용출 속도 간의 관계를 수득하였다. 수득된 값으로부터, 용출 온도-용출량 곡선을 형성화하고, 피크의 수를 계산하였다.

(7) 밀봉부 충격 강도

열-밀봉 층으로서 내층을 사용하여, 압력이 0.4 MPa이고 밀봉 온도가 155 °C이고 밀봉 시간이 5초인 조건하에서 열-밀봉을 수행하였다. 얻어지는 밀봉부를 인장 및 충격 시험 방법(ASTM-D 1822)에서 사용되는 s-형 시험 형태로 끊어서, 밀봉 계면이 중앙에 오도록 하였다. 살균 처리 (121 °C, 20분) 후에, 밀봉 계면에 의해 분리된 T 형태와 같이 밀봉부를 개봉하고, 인장 및 충격 시험기에 의해 23 °C에서 측정하였다.

(8) 차단 저항성

각각 20 mm 폭의 조각으로 절단된 2개 필름 시트를 5 cm 길이만 겹쳐놓고, 그 위에 10 kg의 추를 놓았다. 이러한 시트들을 50 °C로 유지된 오븐에서 48시간 동안 정치시킨 후에, 조건을 23 °C로 조절하고 2개의 필름 시트를 서로 벗겨 분리시켰다. 벗겨진 표면을 눈으로 관찰하였다.

○: 표면이 흐려지지 않았다.

×: 표면이 흐려졌다.

(9) 내열성

20 cm 길이 및 20 cm 폭을 가진 필름을 절단하고, 3개의 모서리를 밀봉하고, 그것의 안쪽에 물을 쏟아붓고, 마지막 한쪽 모서리를 밀봉하여 모든 4개 모서리가 밀봉된 주머니를 만들었다. 121 °C에서 20분간 살균한 후에, 외관을 눈으로 평가하였다.

◎: 변형 없음, 주름 없음

○: 변형은 없지만, 약간의 주름이 있음

×: 변형 및 다수의 주름

실시에 1 내지 12 및 비교예 1 내지 3:

각각 표 1에 나타난 수지로 구성된 내층, 중간층 및 외층을 포함하는 라미네이트 필름을 수-냉각 공압출 다층 팽창에 의해 제조하였다. 내층으로부터 각각의 층의 두께를 10 μm /225 μm /15 μm 로 설정하였다. 내열성, 차단 저항성 및 밀봉부 충격 강도의 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

실시에 및 비교예에서 사용된 수지를 하기하였다.

(1) s-LL1: 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌·헥센-1 공중합체 (밀도: 0.898 g/cm³, MFR: 1.0 g/10분, Mw/Mn: 2.7).

(2) s-LL2: 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌·헥센-1 공중합체 (밀도: 0.905 g/cm³, MFR: 1.2 g/10분, Mw/Mn: 2.8).

(3) s-LL3: 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌·헥센-1 공중합체 (밀도: 0.901 g/cm³, MFR: 0.8 g/10분, Mw/Mn: 2.3).

(4) s-LL4: 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌·헥센-1 공중합체 (밀도: 0.924 g/cm³, MFR: 2.1 g/10분, Mw/Mn: 2.6).

(5) s-LL5: 단일 부위형 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌·헥센-1 공중합체 (밀도: 0.942 g/cm³, MFR: 1.2 g/10분, Mw/Mn: 2.2).

(6) HD1: 고밀도 폴리에틸렌 (밀도: 0.945 g/cm³, MFR: 2.8 g/10분).

(7) HD2: 고밀도 폴리에틸렌 (밀도: 0.952 g/cm³, MFR: 3.5 g/10분).

(8) LD1: 고압 저밀도 폴리에틸렌 (밀도: 0.927 g/cm³, MFR: 1.5 g/10분).

(9) PP1: 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 (밀도: 0.900 g/cm³, MFR: 4.0 g/10분).

(10) PP2: 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 (밀도: 0.900 g/cm³, MFR: 2.5 g/10분).

[표 1]

	MFR (g/10분)	밀도 (g/cm ³)	ODCB-가용성 부분 (질량%)	(C) ¹⁾	(g) ²⁾	Cb	Mw/Mn	TREF 피크 수
s-LL1	1.0	0.898	11.6	12.0	12.0	1.40	2.7	다수
s-LL2	1.2	0.905	3.4	8.4	8.4	1.35	2.8	다수
s-LL3	0.8	0.901	3.1	9.8	9.8	1.10	2.3	단일
s-LL4	2.1	0.924	0.8	2.7	2.7	1.20	2.4	다수
s-LL5	1.2	0.942	0.4	3.3	2.0	1.15	2.5	단일
HD1	2.8	0.945	-			-	-	-
HD2	3.5	0.952	-			-	-	-
LD1	1.5	0.927	-			-	-	-
PP1	4.0	0.900	-			-	-	-
PP2	2.5	0.900	-			-	-	-

1)은 하기 식에 의해 표시되는 X값을 나타낸다.
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$
 식에서, 밀도는 d(g/cm³)로 표시되고, MFR은 MFR (g/10분)으로 표시된다.
 2)는 하기 식에 의해 표시되는 X값을 나타낸다.
 $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ 의 경우에, $X < 2.0$
 $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ 의 경우에, $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$
 식에서, 밀도는 d(g/cm³)로 표시되고, MFR은 MFR (g/10분)으로 표시된다.

[표 2]

	내층	중간층	외층	내열성	차단 저항 성	밀봉부 충격 강도 (kJ/m ²)
실시예1	HD2	s-LL1	HD2	○	○	1200
실시예2	HD2/s-LL4 =90/10	s-LL2	HD1	○	○	1000
실시예3	HD2	s-LL2/s-LL5 =90/ 10	HD2/s-LL5 =30/70	◎	○	850

실시예4	HD2	s-LL1/s-LL5 =70/30	HD2/s-LL5 =50/50	◎	○	1100
실시예5	HD1/s-LL4 =40/60	s-LL2	HD1/s-LL5 =50/50	○	○	880
실시예6	HD1	s-LL2/s-LL4 =60/40	PP1	○	○	600
실시예7	HD1	s-LL3/s-LL5 =70/30	HD1/s-LL5 =70/30	○	○	950
실시예8	HD2	s-LL2	PP2	○	○	650
실시예9	HD2	s-LL2/HD2 =90/10	HD2	◎	○	900
실시예10	HD2/s-LL4 =90/10	s-LL2/HD2 =90/10	HD2/s-LL5 =30/70	◎	○	890
실시예11	HD2	s-LL2/HD2 =90/10	HD2/LD1 =30/70	◎	○	850
실시예12	HD2	s-LL2/HD2 =85/15	HD2/s-LL5 =30/70	◎	○	750
비교예1	LD1	s-LL2	LD1	×	○	550
비교예2	HD1	s-LL3	LD1	×	○	500
비교예3	s-LL4/HD2 =95/5	s-LL2/s-LL4 =70/30	HD2	○	○	200

필름 두께: 250 μm
 내층/중간층/외층 = 10 μm/225 μm/15 μm

산업상 이용 가능성

앞서 기재한 바와 같이, 본 발명의 라미네이트는 살균과 같은 열 처리 후에도 높은 밀봉부 강도를 유지할 수 있다. 따라서, 이것은 살균 처리 후에도 높은 밀봉부 강도를 갖는 것이 요구되는 의료 용기, 레토르트 파우치와 같은 식품 용기 등에서 사용하기에 적절하다. 특히, 이것은 의료 수혈 주머니, 더욱 구체적으로 혈액 주머니, 혈소판 보관 주머니, 수혈(약물액) 주머니, 다-구획 의료 용기(접착제 부분에 의해 분할된 별개의 구획에 2종 이상의 약물액이 보관되고, 사용시 접착제 부분을 벗겨냄으로써 밀폐된 상태에서 다수의 약물액을 혼합하는 용기), 인공 투석 주머니 등과 같은 의료 용기를 위해 적절하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 내층, 중간층 및 외층을 가지며, 상기 내층은 고밀도 폴리에틸렌을 함유하는 수지 재료(A)를 포함하고, 상기 중간층은, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α-올레핀과 공중합함으로써 수득된 에틸렌·α-올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (a) 내지 (d)

(a) 밀도가 0.920 g/cm³ 미만이고,

(b) MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고,

(c) 25 °C에서 o-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 하기 관계

$$X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0 \text{를 만족하고,}$$

(d) 조성물 분포의 매개변수 Cb가 1.08 내지 2.00인 물리적 특성을 지닌 폴리에틸렌-기재 수지 I을 주로 포함하는 수지 재료(B)를 포함하며, 상기 외층은 고밀도 폴리에틸렌을 함유한 수지 재료(C)를 포함하는 것인 라미네이트.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 내층을 구성하는 상기 수지 재료(A)가 단지 고밀도 폴리에틸렌만을 포함하는 것인 라미네이트.

청구항 3.

제1항에 있어서, 내층을 구성하는 상기 수지 재료(A)가, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀과 공중합함으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (e) 내지 (h)

(e) 밀도가 0.920 내지 0.960 g/cm³ 미만이고;

(f) MFR이 0.1 내지 50g/10분이고;

(g) 25 °C에서 *o*-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 하기 관계

i) $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ 의 경우에, $X < 2.0$,

ii) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ 의 경우에, $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 를 만족하고,

(h) 조성물 분포의 매개변수 C_b가 2.00 미만인 물리적 특성을 지닌 폴리에틸렌-기재 수지 II와 고밀도 폴리에틸렌을 배합함으로써 수득될 수 있는 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 4.

제3항에 있어서, 제3항에 기재된 상기 α -올레핀이 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 라미네이트.

청구항 5.

제3항에 있어서, 폴리에틸렌-기재 수지 II를 구성하는 상기 에틸렌- α -올레핀 공중합체에서, 상기 공중합체 내의 상기 α -올레핀의 함량이 30 몰% 이하인 라미네이트.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 내층을 구성하는 상기 수지 재료(A)가 40 내지 99 질량%의 상기 고밀도 폴리에틸렌과 60 내지 1 질량%의 상기 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 내층을 구성하는 상기 수지 재료(A)의 상기 고밀도 폴리에틸렌이 0.1 내지 20 g/10분의 MFR 및 0.940 내지 0.970 g/cm³의 밀도를 갖는 것인 라미네이트.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 중간층을 구성하는 상기 수지 재료(B)가 단지 폴리에틸렌-기재 수지 I만을 포함하는 것인 라미네이트.

청구항 9.

제1항에 있어서, 제1항에 기재된 상기 α -올레핀이 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 데센-1 및 도데센-1로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 라미네이트.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌-기재 수지 I이 상기 물리적 특성 (a) 내지 (d)를 만족하고, 동시에 하기 물리적 특성 (i) 및 (j)

(i) Mw/Mn은 1.5 내지 3.5이고,

(j) 연속적인 온도 상승 용출 분획화(TREF)에 의한 용출 시간-용출량 곡선 위에 다수의 피크가 존재하는 물리적 특성을 지니는 것인 라미네이트.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 중간층을 구성하는 상기 수지 재료(B)가 상기 폴리에틸렌-기재 수지 I을 상기 폴리에틸렌-기재 수지 II와 배합함으로써 획득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 중간층을 구성하는 상기 수지 재료(B)가 50 내지 99 질량%의 상기 폴리에틸렌-기재 수지 I과 50 내지 1 질량%의 상기 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 획득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 중간층을 구성하는 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I을 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고압 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 및 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상과 배합함으로써 획득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 중간층을 구성하는 상기 수지 재료(B)가 폴리에틸렌-기재 수지 I을 0.935 g/cm³ 이상의 밀도를 가진 수지와 배합함으로써 획득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 외층을 구성하는 상기 수지 재료(C)가 단지 고밀도 폴리에틸렌만을 포함하는 것인 라미네이트.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 외층을 구성하는 상기 수지 재료(C)가, 에틸렌을 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀과 공중합함으로써 수득된 에틸렌- α -올레핀 공중합체이면서 하기 물리적 특성 (e) 내지 (h)

(e) 밀도가 0.920 내지 0.960 g/cm³ 미만이고;

(f) MFR이 0.1 내지 50 g/10분이고;

(g) 25 °C에서 o-디클로로벤젠-가용성 부분의 양 X(질량%), 밀도 d(g/cm³) 및 MFR(g/10분)이 하기 관계

i) $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ 의 경우에, $X < 2.0$,

ii) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ 의 경우에, $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 를 만족하고,

(h) 조성물 분포의 매개변수 Cb가 2.00 미만인 물리적 특성을 지닌 폴리에틸렌-기재 수지 II와 고밀도 폴리에틸렌을 배합함으로써 수득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 17.

제1항에 있어서, 상기 외층을 구성하는 상기 수지 재료(C)가 95 내지 5 질량%의 상기 고밀도 폴리에틸렌과 5 내지 95 질량%의 상기 폴리에틸렌-기재 수지 II를 배합함으로써 수득된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 외층이, 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정시 130 °C 이상의 용점 피크 온도를 가진 내열성 수지 재료를 포함하는 수지 재료(D)를 포함하는 것인 라미네이트.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 수지 재료(D)를 구성하는 상기 내열성 수지 재료가, 중밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH), 6-나일론 및 6,6-나일론과 같은 폴리아미드, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이 배합된 수지 조성물인 라미네이트.

청구항 20.

제1항에 있어서, 전체 라미네이트의 두께가 0.01 내지 1 mm인 라미네이트.

청구항 21.

제1항에 있어서, 각각의 층들 간의 두께 비가 내층/중간층/외층 = 30 내지 1/40 내지 98/30 내지 1 (총합을 100으로 가정)인 라미네이트.

청구항 22.

수-냉각 공압출 다층 팽창 방법 또는 공압출 다층 T-다이 주형 방법에 의해 제1항에 기재된 상기 라미네이트를 수득하는 단계를 포함하는, 라미네이트의 제조 방법.

청구항 23.

제1항에 청구된 상기 라미네이트를 포함하는 용기.

청구항 24.

제23항에 있어서, 라미네이트의 상기 내층의 적어도 일부가 열-밀봉 층으로서 열-밀봉되는 것인 용기.

청구항 25.

제23항에 있어서, 내층의 4개 모서리를 열-밀봉 층으로서 열-밀봉함으로써 상기 라미네이트의 상기 내층을 주머니 형태로 만든 용기.