



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년03월19일  
 (11) 등록번호 10-1244327  
 (24) 등록일자 2013년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)  
*C08L 23/00* (2006.01) *B32B 27/14* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7006336(분할)  
 (22) 출원일자(국제) 2006년11월20일  
 심사청구일자 2012년03월09일  
 (85) 번역문제출일자 2012년03월09일  
 (65) 공개번호 10-2012-0048011  
 (43) 공개일자 2012년05월14일  
 (62) 원출원 특허 10-2008-7015842  
 원출원일자(국제) 2006년11월20일  
 심사청구일자 2009년11월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/045179  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/078454  
 국제공개일자 2007년07월12일  
 (30) 우선권주장  
 60/755,659 2005년12월29일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US6391411 B1  
 US20050101206 A1  
 US6569527 B1  
 US20040224175 A1

(73) 특허권자  
**움야 디벨로프먼트 아게**  
 스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42  
 (72) 발명자  
**로우셀 마이클 디.**  
 미국 버먼트 05701 러틀랜드 레스터 라인 111  
**카라 제임스 이.**  
 미국 텍사스 77441 펄쉬어 웨이크필드 코트 33003  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**리앤목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 46 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **탄산칼슘 장벽 필름 및 그 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리올레핀 및 탄산칼슘을 포함하며 감소된 수증기 투과율을 갖는 폴리올레핀 필름, 이 필름의 제조방법, 이 필름을 포함하는 포장 재료를 제공한다.

(72) 발명자

**가이 알렌 알.**

미국 텍사스 77486 웨스트 콜럼비아 어거스타 라인  
10

**셔 라인 쥐.**

미국 조지아 30004 알파레타 호프웰 그로브 드라이브  
155

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

장벽 필름으로서,

- a) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 캐리어 수지; 및
- b) CaCO<sub>3</sub>를 포함하고,

상기 CaCO<sub>3</sub>는 상기 장벽 필름 내에서 5중량%-35중량%의 총농도로 존재하고,

상기 장벽 필름이 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지를 포함하는 혼합물을 필름 형태로 압출함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 중간분자량 고밀도 폴리에틸렌(MMW-HDPE)인 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 6.5-8.0 dg/min의 용융 지수를 갖는 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.7-2.5 μm의 중위 입경(median particle size), 4-15 μm의 d98 탑 컷(top cut), 3.3-10.0 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.3-2.3 중량%의 처리수준으로 표면처리제로 처리된 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 표면처리제는 1종 이상의 탄소원자수 8 내지 24개를 갖는 지방산인 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 표면처리제는 1종 이상의 아라키드산(arachidic acid), 베헨산, 카프르산, 세로트산, 이소스테아르산, 라우르산, 미리스트산, 몬탄산, 팔미트산 및 스테아르산인 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 장벽 필름 내의 상기 CaCO<sub>3</sub>의 농도는 20중량%-30중량%인 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지는 40/60 내지 80/20의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 수증기 투과율(MVTR)이  $\text{CaCO}_3$ 가 부존재하는 필름에 비하여 감소된 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 수증기 투과율(MVTR)이  $\text{CaCO}_3$ 가 부존재하는 필름의 MVTR에 비하여 10-30% 감소되는 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 상기 수증기 투과율(MVTR)이 37.5 °C 및 100% 상대습도에서 0.213-0.230 g 수증기(water vapor)-mil/필름 100 in<sup>2</sup>/일(day)인 것을 특징으로 하는 장벽 필름.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 장벽 필름을 포함하는 다층 장벽 필름.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 밀봉(sealing)을 촉진하는 내부 접착층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 장벽 필름.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 내부 접착층은 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA), 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 장벽 필름.

**청구항 17**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 장벽 필름을 포함하는 포장 필름으로서, 상기 포장 필름은 수분 민감성 재료용 포장 필름인 것을 특징으로 하는 포장 필름.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 상기 포장 필름은 식품 포장 필름, 동물 사료 포장 필름 또는 의약품 포장 필름인 것을 특징으로 하는 포장 필름.

**청구항 19**

제1항의 장벽 필름 제조용의 마스터배치 조성물의 제조방법으로서,  
탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ) 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 캐리어 수지를 혼합하는 단계를 포함하며,  
상기  $\text{CaCO}_3$  및 상기 캐리어 수지는 15/85 내지 80/20의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기  $\text{CaCO}_3$  및 상기 캐리어 수지는 15/85 내지 60/40의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 중간분자량 고밀도 폴리에틸렌(MMW-HDPE)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 22**

제19항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 4-10 dg/min의 용융 지수를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 23**

제19항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 6.5-8.0 dg/min의 용융 지수를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 24**

제19항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 25**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.7-2.5 μm의 중위 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 26**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 4-15 μm의 d98 탑 컷을 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 27**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 3.3-10.0 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 28**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.3-2.3 중량%의 처리수준으로 표면처리제로 처리되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 상기 표면처리제는 1종 이상의 탄소원자수 8 내지 24개를 갖는 지방산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 30**

제28항에 있어서, 상기 표면처리제는 1종 이상의 아라키드산(arachidic acid), 베헨산, 카프르산, 세로트산, 이소스테아르산, 라우르산, 미리스트산, 몬탄산, 팔미트산 및 스테아르산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 31**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지는 40/60 내지 80/20의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 32**

제19항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>와 혼합된 상기 캐리어 수지를 펠렛으로 성형하는 단계를 더 포함하는 것으로 하는 제조방법.

**청구항 33**

제1항의 장벽 필름 제조용의 마스터배치 조성물로서,

고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 캐리어 수지 및 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)을 포함하고,

상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지는 15/85 내지 80/20의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 마스터배치 조성물.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 4-10 dg/min의 용융 지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 마스터배치 조성물.

**청구항 35**

제33항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 6.5 dg/min 용융지수 및 0.962g/cm<sup>3</sup> 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 마스터배치 조성물.

**청구항 36**

제33항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 1.4 μm 중위 입경, 8.0 μm의 d98 탑 컷 입경을 가지며 1.1중량% 스테아르산 표면처리된 것을 특징으로 하는 마스터배치 조성물.

**청구항 37**

제33항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지는 50/50의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 마스터배치 조성물.

**청구항 38**

장벽 필름의 제조방법으로서,

(a) 제33항의 마스터배치 조성물과 (b) 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 베이스 수지를 혼합하는 단계를 포함하는 제조방법.

**청구항 39**

제38항에 있어서, 상기 베이스 수지는 0.05-2.0 dg/min의 용융지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 40**

제38항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 상기 장벽 필름 내에서 5중량%-35중량%의 총농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 41**

제38항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 중간분자량 고밀도 폴리에틸렌(MMW-HDPE)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 42**

제38항에 있어서, 상기 장벽 필름 내의 상기 CaCO<sub>3</sub>의 농도는 20중량%-30중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 43**

제38항에 있어서, 상기 캐리어 수지는 6.5-8.0 dg/min의 용융 지수를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 44**

제38항에 있어서, 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지는 40/60 내지 80/20의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 45**

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 마스터배치 조성물.

**청구항 46**

제38항 내지 제44항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 장벽 필름.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 출원은 2005년 12월 29일에 출원된 미국 가출원 번호 60/755,659호의 우선권을 주장하며, 이의 내용은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.

[0002] 본 발명은 폴리올레핀 및 탄산칼슘을 포함하는 필름 구조물로서 감소된 수증기 투과율을 갖으며 또한 건조 식품, 동물 사료 및 의약품 등과 같은 수분 민감성 재료를 포장하는데 적합한 필름 구조물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 본 출원에서 다양한 문헌들이 괄호안에서 언급된다. 이러한 참고문헌들의 완전한 인용은 청구의 범위 바로 앞에 위치하는 명세서의 끝에서 발견될 수 있다. 이들 문헌의 개시내용은 본 출원이 관련된 기술분야를 더 완전히 기술하기 위하여 인용에 의하여 그 전문이 본 출원에 통합된다.

[0004] 건조 식품 및 다른 수분 민감성 재료를 포장하기 위해서는 수증기의 침입을 방지하여 내용물이 물에 젖지 않도록 유지하는 장벽 포장(barrier package)을 갖는 것이 바람직하다. 이 포장은 선반 전시 및 취급 용이성을 위하여 음식물이 판지 상자 내에 수용되도록 할 수 있어야 한다.

[0005] 필름을 통한 수증기 투과를 감소시키기보다는 증가시키는 목적으로 고분자 필름이 개발되어 왔다(예를 들면, PCT 국제공개번호 WO 02/10275 A2, 03/020513 A1 및 WO 03/031134 A1). 반면에, 감소된 수증기 투과율(water vapor transmission rate: WVTR)은 적층된 판지 기재(laminated paperboard substrate)를 이용하여 달성되었는데, 이는 음료용 용기로서 적합하다(미국 특허출원번호 2004/0105942). 감소된 WVTR은 또한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 필름의 배향에 의하여 얻어져 왔다(미국 특허번호 4,183,893, 4,870,122, 6,391,411).

[0006] 포장 필름에서 수증기 장벽을 제공하는 다양한 기술이 있지만, 건조 식품 및 다른 수분 민감성 재료 포장용으로 서 내수성 및 경제성 있는 향상된 장벽 필름에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

**발명의 내용**

[0007] 본 발명은 향상된 폴리올레핀 장벽 필름을 제공하기 위하여 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)을 사용하여 이 필요성을 만족시킨다. 상기 장벽 필름은 우수한 수증기 저항성, 히트 실링성 및 취급성을 제공한다. 상기 장벽 구조물은 탄산칼슘을 포함하는 단층 또는 다층 필름 구조의 폴리올레핀 필름으로 이루어져 있다. CaCO<sub>3</sub>를 포함하는 복수의 필름 장벽층을 갖는 구조물에서, CaCO<sub>3</sub>는 다층 장벽층의 각각에서 각각의 장벽층을 통한 감소된 수증기 투과율을 제공한다. 상기 필름은 음식 포장, 동물 사료 포장, 의약품 포장, 및 다른 수분 민감성 재료의 포장에서 특히 유용하다.

[0008] 본 발명의 추가적인 목적은 다음의 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다.

[0009] 본 발명은 폴리올레핀 및 탄산칼슘을 포함하는 필름으로서, 이 필름은 감소된 수증기 투과율(moisture vapor transmission rate : MVTR)을 갖는다.

[0010] 폴리올레핀은 올레핀 단량체로부터 제조된 일군의 고분자이다. 그 예는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌 및 폴리이소프렌을 포함한다. PE는 고밀도 PE(HDPE, 밀도  $\geq 0.95 \text{ gm/cm}^3$ ), 중밀도 PE(MDPE, 밀도 0.934 내지  $< 0.95 \text{ gm/cm}^3$ ) 및 저밀도 PE(LDPE, 밀도  $< 0.934 \text{ gm/cm}^3$ )일 수 있다. LDPE는 선형 LDPE(LLDPE)일 수 있다. HDPE가 바람직한 폴리올레핀이다. 중간분자량 HDPE(MMW-HDPE)가 바람직한 HDPE이다.

[0011] 본 명세서에서, 중간 분자량(MMW) 고분자는 다음과 같은 중량분포를 갖는다: 수평균 분자량(Mn) 6,000 내지 13,000, 중량평균 분자량(Mw) 50,000 내지 120,000 및 Z 평균분자량 (Mz) 175,000 내지 500,000. 바람직하게는, 수평균 분자량(Mn)은 8,000 내지 11,000이다. 바람직하게는, 중량 평균 분자량(Mw)은 70,000 내지 100,000이다. 바람직하게는, Z 평균 분자량(Mz)은 250,000 내지 400,000이다.

[0012] 바람직한 필름은 a) 폴리올레핀 베이스 수지 및 b) 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)과 혼합된 폴리올레핀 캐리어 수지를 포함하고, 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 캐리어 수지가 15/85 내지 80/20의 중량비로 존재한다. 바람직하게는, 베이스 수지 및 캐리어 수지는 다른 수지이다. 베이스 수지 및 캐리어 수지는 예를 들면 분자량, 밀도, 용융지수, 및/또는 다분산성 지수(polydispersity index)가 다를 수 있다. 다분산성 지수는 중량평균 분자량(Mw)을 수평균 분자량(Mn)으로 나눈 것이다. 캐리어 수지는 예를 들면 6.82의 Mw/Mn 비를 가질 수 있고, 및 베이스 수지는 예를 들면 9.35의 비를 가질 수 있다. 캐리어 수지 및 베이스 수지는 Z 평균 분자량(Mz)이 다를 수 있으며, 예를 들면 캐

리어 수지는 203,000의 Mz를 가지고 또한 베이스 수지는 332,000의 Mz를 갖는다.

- [0013] 다른 바람직한 필름은 폴리올레핀 및 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)을 포함하며, 여기서 상기 필름은 a) 0.05-2.0 dg/min의 용융지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 폴리올레핀 베이스 수지; b) 4-10 dg/min의 용융지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 CaCO<sub>3</sub>용 폴리올레핀 캐리어 수지; 및 c) CaCO<sub>3</sub>를 포함하고, CaCO<sub>3</sub>는 상기 필름내에서 5중량%-35중량%의 총농도로 존재한다.
- [0014] 추가적인 바람직한 필름은 a) 0.05-2.0 dg/min의 용융지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 베이스 수지; b) 4-10 dg/min의 용융지수 및 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)용 HDPE 캐리어 수지; 및 c) CaCO<sub>3</sub>를 포함하고, 여기서 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.7-2.5 μm의 중위 입경(median particle size), 4-15 μm의 d98 탑 컷(top cut), 3.3-10.0 m<sup>2</sup>/g의 표면적, 및 5 중량%-35 중량%의 총농도를 가지며, 또한 상기 CaCO<sub>3</sub>는 0.3-2.3 중량%의 처리수준으로 표면처리제로 처리되었으며, 또한 상기 CaCO<sub>3</sub> 및 상기 HDPE 캐리어 수지는 15/85 내지 80/20의 중량비로 존재한다. 바람직하게는, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 1.5-3 mg 표면처리제/CaCO<sub>3</sub>의 m<sup>2</sup> 처리수준으로 표면처리제로 처리된 것이다. 바람직하게는, 상기 CaCO<sub>3</sub>는 필름내에 CaCO<sub>3</sub>를 도입하기 전에 습식 분쇄 및/또는 건식 분쇄된 것이다. 습식 분쇄는 분쇄 조제의 부존재하에서 또는 예를 들면 폴리아크릴산의 염 및/또는 아크릴산의 공중합체의 염을 포함하는 분쇄 조제의 존재하에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, 탄산칼슘은 분쇄후 건조된다. CaCO<sub>3</sub>는 이 CaCO<sub>3</sub>를 분쇄하기 전 및/또는 동안 및/또는 후에 표면처리제로 처리될 수 있다.
- [0015] 다른 바람직한 필름은 a) 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE); b) 0.7-2.5 μm의 중위 입경, 4-15 μm의 d98 탑 컷, 3.3-10.0 m<sup>2</sup>/g의 표면적, 및 5-35 중량%의 필름내의 총농도를 갖는 CaCO<sub>3</sub>를 포함한다.
- [0016] CaCO<sub>3</sub> 및 캐리어 수지는 15/85 내지 80/20의 중량비, 예를 들면 40/60 내지 80/20의 중량비로 필름내에 존재한다. 바람직한 CaCO<sub>3</sub>/캐리어 수지 중량비의 범위는 15/85 내지 60/40 이하(≤), 예를 들면 40/60 내지 60/40 이하 및 45/55 내지 55/45 이다. 가장 바람직한 필름에서, CaCO<sub>3</sub> 및 캐리어 수지는 50/50의 중량비로 존재한다.
- [0017] CaCO<sub>3</sub>는 예를 들면 5 중량%-35 중량%, 바람직하게는 20 중량%-30 중량%, 더 바람직하게는 25 중량%의 총농도로 필름내에 존재할 수 있다. 이들 농도는 단일층 필름 및 다층 필름 모두에 적용되며, 다층 필름에서 몇몇 층은 CaCO<sub>3</sub>를 포함하지 않을 수 있거나 또는 다른 층은 다른 CaCO<sub>3</sub> 함량을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 베이스 수지는 예를 들면 0.05-2.0 dg/min, 바람직하게는 1 dg/min의 용융지수를 가질 수 있다. 베이스 수지는 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.962 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가질 수 있다. 바람직하게는, 베이스 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. 바람직하게는, 이 HDPE는 중간분자량 고밀도 폴리에틸렌(MMW-HDPE)이다. MMW-HDPE 수지와 같은 베이스 수지는 지글러-나타 촉매 화학을 통하여 제조될 수 있으며 일반적으로 0.85 내지 1.5 dg/min의 용융지수 및 0.9580 g/cm<sup>3</sup> 이상 내지 공단량체 없이 제조된 폴리에틸렌의 최대 한계의 밀도 범위에 있다. 바람직한 베이스 수지는 수지 A의 특성을 갖는 수지이다(아래 표 1 참조). 전통적인 응용분야에서, 필름은 순수한 형태(다른 첨가제 또는 마스터배치 없음)의 이 재료 또는 유사한 재료를 압출하여 제조될 수 있다. 본 명세서에서, 이 재료는 "베이스 수지"로서 지칭된다.
- [0019] CaCO<sub>3</sub>용 캐리어 수지는 4-10 dg/min, 바람직하게는 6.5-8.0 dg/min, 및 가장 바람직하게는 6.5 dg/min의 용융지수를 가질 수 있다. 이 캐리어 수지는 예를 들면 0.958-0.963 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.962 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가질 수 있다. 바람직하게는, 캐리어 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. 바람직하게는, 이 HDPE는 중간분자량 고밀도 폴리에틸렌(MMW-HDPE)이다.
- [0020] 필름내의 CaCO<sub>3</sub>는 0.7-2.5 μm, 바람직하게는 1.4-2.0 μm, 및 더 바람직하게는 1.4 μm의 중위 입경을 가질 수 있다. 이 CaCO<sub>3</sub>는 4-15 μm, 바람직하게는 8-10 μm, 더 바람직하게는 8 μm의 d98 탑 컷을 가질 수 있다. 탑

컷 d98은 98번째 질량 백분위수(mass percentile)에서의 탄산칼슘 입자의 평균 입경을 지칭한다. 이  $\text{CaCO}_3$ 는  $3.3\text{-}10.0\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $3.3\text{-}5.5\text{ m}^2/\text{g}$ , 및 더 바람직하게는  $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가질 수 있다.

[0021] 탄산칼슘은 예를 들면 분쇄된 대리석, 석회석 또는 백묵(chalk), 및/또는 침강 탄산칼슘(예를 들면, 아라고나이트, 워터라이트(waterite) 또는 방해석)과 같은 천연 분쇄 탄산칼슘일 수 있다. 바람직하게는, 탄산칼슘은 천연 분쇄 탄산칼슘이다. 탄산칼슘은 건식 분쇄 및/또는 습식 분쇄될 수 있다. 습식 분쇄는 액체 매질내에서 탄산칼슘을 분쇄하는 것을 지칭한다. 습식 분쇄는 분쇄 조제의 부존재하에서 또는 분쇄 조제의 존재하에서 실시될 수 있다. 예를 들면, 소듐 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산의 염, 및/또는 아크릴산의 공중합체의 염과 같은 하나 이상의 분쇄 조제가 포함될 수 있다. 예를 들면, 탄산칼슘은 대리석에서 유도될 수 있는데, 대리석은 입자가 공정 동안에 현탁되도록 하기 위한 분산조제를 이용하여 높은 고형분 수성 매질내에서 미세하게 분쇄될 수 있다. 이 재료는 이어서 탈수되고, 건조되고, 해응집하여 다시 개개의 입자들을 미세하게 쪼갬다. 건조는 임의의 적당한 건조 장치를 이용하여 이루어질 수 있으며, 예를 들면 열건조 및/또는 오븐, 스프레이 건조기(Niro 및/또는 Nara에 의하여 판매되는 스프레이 건조기와 같은 것)와 같은 장치를 이용하는 감압 건조, 및/또는 진공 챔버에서의 건조를 포함할 수 있다. 건조는 배치식 및/또는 연속식일 수 있다.

[0022] 표면처리제는 수지내에서의  $\text{CaCO}_3$ 의 분산을 촉진하기 위하여  $\text{CaCO}_3$ 에 첨가될 수 있다. 예를 들면 표면처리제는 1종 이상의 탄소 원자수 8 내지 24의 지방산일 수 있다. 이들 처리제는 예를 들면 1종 이상의 아라키드산, 베헨산, 카프르산, 세로트산, 이소스테아르산, 라우르산, 미리스트산, 몬탄산, 팔미트산 및 스테아르산을 포함한다. 바람직한 처리제는 스테아르산 및 스테아르산과 팔미트산의 혼합물을 포함한다. 상기 지방산은 식물 원천에서 유래할 수 있다. 이 지방산은 유대인 율법에 맞는(kosher) 것일 수 있다.  $\text{CaCO}_3$ 는 0.3-2.3중량%의 표면처리제 및 97.7-99.7중량%의  $\text{CaCO}_3$ 의 처리 수준에서 표면처리제로 처리될 수 있다. 바람직하게는, 처리 수준은 0.8-1.1중량% 표면처리제(89.9중량%-99.2중량%  $\text{CaCO}_3$ ), 및 더욱 바람직하게는 1.1중량% 표면처리제(89.9중량%  $\text{CaCO}_3$ )이다. 바람직하게는, 표면 처리는  $\text{CaCO}_3\text{ m}^2$  당 표면처리제 1.5-3.0 mg, 더욱 바람직하게는 2-2.4 mg 처리제/ $\text{m}^2$   $\text{CaCO}_3$ 이다. 분쇄  $\text{CaCO}_3$ 의 경우,  $\text{CaCO}_3$ 는  $\text{CaCO}_3$ 를 분쇄하기 전 및/또는 동안 및/또는 후에 표면처리제로 처리될 수 있다.

[0023] 수증기 장벽 포장 필름의 구성은 단일층 또는 다층이다. 본 발명은 또한 임의의 폴리올레핀 및 본 명세서에서 개시되는 탄산칼슘 필름을 포함하는 다층 필름에 관한 것이다. 다층 필름은 일반적으로 밀봉(sealing)을 촉진하는 내부 접착층을 이용하는 데, 내부 접착층은 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA), 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함한다. 이 접착층내의 비닐 아세테이트 함량은 일반적으로 약 18중량%이다. 공압출 공정에서의 압출기 배치(configuration)에 따라, 2 내지 7 이상의 층이 존재할 수 있다.

[0024] 바람직한 다층 필름은 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA), 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 내부층, 폴리올레핀과 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 중심층, 및 폴리올레핀과 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 외부층을 포함한다. 본 명세서에서, "내부(inner)", "중심(core)" 및 "외부(outer)"는 다층 필름 구성에서 다양한 층의 상대 위치를 기술하고 분명히 하기 위하여 사용된다. 용어 "내부"는 담겨지는 제품과 접촉하는 포장 필름의 표면을 지칭하며; 반면에, 용어 "외부"는 주위 대기와 접촉하는 포장 필름의 외면(outside)을 지칭한다. "중심"은 내부층 및 외부층의 사이에서 효과적으로 샌드위치된 층을 기술한다. 다층 필름은 예를 들면, 25-35% 외부층, 50-60% 중심층, 및 10-20% 내부층의 층에 따른 중량분포, 예를 들면 30% 외부층, 55% 중심층, 및 15% 내부층의 중량분포를 가질 수 있다.

[0025] 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA), 또는 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 필름층에서 EVA, EEA, 또는 EAA의 농도는 예를 들면 15-20중량%일 수 있다. 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)는 예를 들면  $0.95\text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가질 수 있다. 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)는 예를 들면 1.5 dg/min의 용융지수를 가질 수 있다.

[0026] 다른 다층 필름은 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA), 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 적어도 제1층 및 폴리올레핀과 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 적어도 제2층을 포함하며,  $\text{CaCO}_3$ 는 상기 다층 필름내에서 5%-35중량%, 바람직하게는 20중량%-30중량%, 및 더욱 바람직하게는 25중량%의 총농도로 존재한다.

- [0027] 본 발명은 또한 상기 필름 형성용 마스터배치 조성물의 제조방법으로서, 본 명세서에서 개시된 임의의  $\text{CaCO}_3$  및 폴리올레핀 캐리어 수지를 혼합하는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다. 홀로 탄산칼슘은 미세하게 쪼개진 분말이어서 취급, 계량 및 압출기에의 공급이 어려울 수 있다. 압출 공정에 미세하게 분쇄된 광물을 도입하는 것을 용이하게 하기 위하여, 펠렛 마스터배치가 선택된 폴리올레핀(예를 들면, 폴리에틸렌) 수지(들) 및 탄산칼슘(들)으로부터 제조될 수 있다. 펠렛 마스터배치는 탄산칼슘 및 펠렛을 결합(bind)하기 위한 "캐리어 수지"를 포함한다. 소량의 산화방지제가 통상적으로 고분자 열화를 방지하기 위하여 첨가된다.
- [0028] 바람직한 방법은  $\text{CaCO}_3$ 를 폴리올레핀 캐리어 수지와 혼합하는 단계로서, 상기  $\text{CaCO}_3$  및 상기 캐리어 수지가 15/85 내지 80/20의 중량비, 더욱 바람직하게는 15/85 내지  $\leq 60/40$ 의 중량비로 존재하는 단계를 포함한다. 다른 바람직한 방법은  $\text{CaCO}_3$ 를 HDPE 캐리어 수지와 혼합하는 단계로서, 상기  $\text{CaCO}_3$  및 상기 HDPE 캐리어 수지가 15/85 내지 80/20의 중량비, 더욱 바람직하게는 15/85 내지  $\leq 60/40$ 의 중량비로 존재하는 단계를 포함한다. 상기 방법들은 마스터배치 조성물을 펠렛으로 성형하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명은 본 명세서에서 개시된 임의의 방법에 의하여 제조된 마스터배치 조성물을 제공한다. 바람직한 마스터배치 조성물은 예를 들면  $0.962\text{g}/\text{cm}^3$  밀도 및  $6.5\text{ dg}/\text{min}$  용융지수의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 캐리어 수지 50 중량% 내에  $1.4\ \mu\text{m}$  중위 입경,  $8.0\ \mu\text{m}$ 의 d98 탭 컷 입경을 가지며 1.1중량% 스테아르산 표면처리된 탄산칼슘 50중량%을 포함한다. 1.1중량% 스테아르산 처리 수준은 1.1 중량% 스테아르산 및 98.9중량% 탄산칼슘을 의미한다.
- [0030] 본 발명은 또한 폴리올레핀 및 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 필름의 제조방법으로서, 본 명세서에서 개시된 임의의 마스터배치 조성물과 본 명세서에서 개시된 임의의 폴리올레핀 베이스 수지를 혼합하는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다. 상기 마스터배치 조성물 및 상기 베이스 수지는 각각 펠렛의 형태일 수 있으며, 이들은 바람직한 비율로 혼합(blending)될 수 있다. 혼합된 펠렛은 용융되어 중간체 필름으로 압출 또는 신장되며, 이는 이어서 신장되어 최종 필름을 형성할 수 있다.
- [0031] 캐리어 수지의 선택은 필름의 얻어지는 물리적 특성, 특히 높은  $\text{CaCO}_3$  첨가량 수준에서의 물리적 특성을 결정하는데 중요하다. 본 발명에서 개시된 바와 같이, 더 나은 제조효율 또는 마스터배치의 품질, 및/또는 얻어진 압출물의 소망되는 물리적 특성을 얻기 위하여는 베이스 수지와 다른 캐리어 수지를 이용하는 것이 유리하다. 바람직한 캐리어 수지는 더 높은 용융지수(더 낮은 분자량)의 폴리에틸렌이며, 이는 MVTR 장벽 특성을 향상시키는 데 효과적이다. 바람직한 캐리어 수지는 수지 B(아래 표 1 참조)의 특성을 갖는 것이다.
- [0032] 칼슘을 공급하기 위하여 펠렛 마스터배치 시스템을 이용하는 것에 대한 대안은 완전히 배합된 수지를 이용하는 것이다. 이 경우, 수지는 소망되는 양의 탄산칼슘과 컴파운딩되어 펠렛화될 것이다. 이 펠렛은 이어서 압출기에 직접 첨가되어 소망되는 타입의 압출물을 생성할 것이다.
- [0033] 상기 필름 제조방법들은 폴리올레핀과 탄산칼슘을 포함하는 필름층을 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA) 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 필름층과 공압출하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 1종 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 에틸 아세테이트(EEA) 및 에틸렌 아크릴산(EAA)을 포함하는 내부 필름층은 폴리올레핀 및 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 중심 필름층 및 폴리올레핀 및 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 포함하는 외부 필름층과 공압출된다.
- [0034] 고분자 재료 프로세싱 기술로서의 공압출은 여러 개의 압출기를 사용하여 여러 개의 고분자 유량 흐름을 금형 블록(die block)에 공급하고 금형(die)내에서 결합된 용융물을 성형(shaping)한다. 공압출을 이용하는 것의 장점은 다양한 특성을 갖는 여러 개의 재료로부터 잘 결합된 구조물을 일 단계로 형성할 수 있는 것이다. 본 발명에 따른 공압출에 의한 제조방법은 예를 들면 2 대 이상의 압출기에 의하여 가소화된 2 종 이상의 올레핀 수지를 공통의 금형 내로 유도하여 이들을 금형의 내부 또는 입구(opening)에서 접촉시켜서 2 층 이상의 필름을 일 단계로 형성하는 것에 의하여 실시될 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 상기 필름은 1.6:1 내지 2.2:1, 더 바람직하게는 1.6:1의 팽창비(blow up ratio: BUR)로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 필름은 2.0 - 3.0, 더욱 바람직하게는 2.0-2.5의 mil 두께 (mil gauge)로 제조될 수 있다.
- [0036] 본 발명은 본 명세서에서 개시된 임의의 방법들에 의하여 제조된 필름을 제공한다.

[0037] 본 발명의 바람직한 탄산칼슘-폴리올레핀 필름은 CaCO<sub>3</sub> 부존재의 필름에 비하여 감소된 수증기 투과율 (moisture vapor transmission rate: MVTR)을 갖는다. 본 명세서에서, 수증기 투과율(MVTR) 및 수증기 투과율 (water vapor transmission rate: WVTR)은 교환가능하게 사용된다. 바람직하게, MVTR은 CaCO<sub>3</sub> 부존재 필름의 MVTR에 비하여 10-30% 감소된다. 더욱 바람직하게는, MVTR은 CaCO<sub>3</sub> 부존재 필름의 MVTR에 비하여 20-30% 감소된다. 더더욱 바람직하게는, MVTR은 CaCO<sub>3</sub> 부존재 필름의 MVTR에 비하여 25-30% 감소된다.

[0038] 상기 필름들은 예를 들면 37.5 °C 및 100% 상대습도에서 0.213-0.230 g 수증기-mil/필름 100 in<sup>2</sup>/일(day), 더욱 바람직하게는 0.213 g 수증기-mil/필름 100 in<sup>2</sup>/일(day)의 수증기 투과율(MVTR)을 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용된 MVTR에서, 용어 "mil"은 필름의 두께로서, 1 mil = 필름 두께 1/1,000 인치를 지칭한다.

[0039] 본 발명은 본 명세서에서 개시된 임의의 필름을 포함하는 포장 필름을 제공한다. 이 필름은 식품 포장, 동물 사료 포장, 의약품 포장, 및 다른 수분 민감성 재료 포장에 특히 유용하다. 식품 제품은 시리얼 또는 크래커와 같은 건조 식품 제품일 수 있다. 본 명세서에서 개시된 필름의 감소된 MVTR은 수증기의 침입을 방지하여 식품 내용물이 젖는 것을 방지하는데 도움을 준다. 이 필름 포장은 선반 전지 및 취급 용이성을 위하여 음식물이 판지 상자 내에 수용되도록 할 수 있다. 이 필름은 연장된 제품 저장 수명을 많은 성능 요구를 만족시키는 비용효과적인 포장으로 가능하게 할 것이다. 본 명세서에서 개시된 이 필름은 판지 기재 또는 다른 강성이 있는 지지체와 같은 지지체에 적층되지 않은 자립성 필름(free standing films)으로서 기능할 수 있다.

[0040] 본 발명은 이하의 실험 상술 섹션에서 예시되는 데, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 이후에 나타나는 청구의 범위에 한정된 본 발명의 범위를 결코 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 실험 상술(Experimental Details)

[0042] 개관

[0043] 탄산칼슘 첨가제를 갖는 폴리올레핀 필름의 특성을 예시하기 위하여, 압출된 3층 MMW-HDPE 필름을 총 필름 구성에서 20-30 중량%의 탄산칼슘을 포함하는 유사한 구성의 필름과 비교하는 비교 연구가 실시되었다. 탄산칼슘은 외부층 및 중심층에만 포함되었고 내부층에는 포함되지 않았다. 탄산칼슘은 탄산칼슘 마스터배치로서 포함되었다.

[0044] 외부층 및 중심층용으로서 밀도 0.962 g/cm<sup>3</sup> 및 용융 지수 1.0 dg/min을 갖는 MMW-HDPE 베이스 수지 (표 1의 수지 A)와 내부층용으로서 밀도 0.95 g/cm<sup>3</sup>, 용융 지수 1.5 dg/min 및 비닐 아세테이트 공단량체 18 중량%를 갖는 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) (Dupont Evlax<sup>®</sup> 3169Z)를 이용하여 3층 필름을 공압출하였다. 내부 EVA층의 목적은 낮은 밀봉 개시 온도 및 봉지(bag) 제조 공정에서 더 짧은 밀봉 체류시간(seal dwell time)을 가능하게 함으로써 향상된 밀봉 성능을 제공하기 위한 것이다.

[0045] 공압출 층분포는 30중량% 외부층, 55중량% 중심층 및 15중량% 내부 EVA층으로 이루어졌다. 총 광물 함량(load)은 대부분의 필름에서 25중량% 탄산칼슘을 목표로 하였다(아래 표 4 참조); 따라서, 상기 실제 함량(effective amount)을 구성하기 위하여 29.5중량% 탄산칼슘이 외부층 및 중심층에서 필요했다. 따라서, 첨가제 공급 시스템은 외부층 및 중심층 압출기의 경우 58.8중량% 농축물 마스터배치 및 41.2중량% MMW-HDPE (표 1의 수지 A)를 목표로 설정하여, 필름에서 25중량%의 실제 함량에 도달하기 위하여 이들 각 층에 필요한 29.5중량%를 얻었다.

[0046] 얻어진 필름들에 대하여 Mocon PERMATRAN-W<sup>®</sup> Model 3/33을 사용하여 수증기 투과율(MVTR)을 포함하는 물리적 성능을 평가하였다.

[0047] 1.6 팽창비에서 압출된 3.0 mil 두께 (mil gauge)의 탄산칼슘을 포함하지 않는 표준 필름을 유사한 팽창비에서 압출된 25중량% 탄산칼슘을 사용한 작은 두께(2.5 mil)로 압출된 필름과 비교한 결과, 아래에 제시되는 바와 같이 MVTR이 향상되었다.

[0048] 외부 필름층내에 존재하는 탄산칼슘은 표면 거칠기 효과에 기여하며, 이는 이차 공정 봉지 제조 장치에서 필름을 취급하기 용이하도록 하는데 효과적이며, 또한 쉽고 향상된 인쇄성 및 인쇄 위치 맞추기(print register)를 가능하게 한다. 또한, 탄산칼슘의 첨가에 의한 이러한 표면 개질은 마찰계수를 낮추는 것으로 나타났다.

[0049] 약 25중량%의 탄산칼슘 함량을 갖는 공압출된 폴리올레핀 필름을 참조하여 바람직한 구현예가 만들어졌지만, 단일층 또는 다양한 다층 구성 형태에서 다른 상대 퍼센트(relative percentages)가 사용될 수 있는 것이 인식되어야 한다. 예로서, 탄산칼슘의 필름 구성 층 분포 또는 위치를 변경(중심층에만 탄산칼슘)하면 개시된 예시적인 구현예에 유사한 특성을 갖는 구조물을 제공할 것이다.

[0050] 실험 작업의 구체(Details of Experimental Work)

[0051] 용융지수, 밀도 및 분자량 측정:

[0052] 용융지수는 ASTM 표준 방법 D1238-04, 압출 플라스토미터에 의한 열가소성 플라스틱의 용융흐름속도의 표준 시험방법(Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer)를 사용하여 측정되었다. 이 표준은 Annual Book of ASTM Standards 2005, Section Eight - Plastics Volume 8.01에서 찾을 수 있다. 밀도는 ASTM 표준 방법 D1501-03, 밀도구배 기술에 의한 플라스틱의 밀도 표준 시험 방법(Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique)을 이용하여 측정되었다. 이 표준은 Annual Book of ASTM Standards 2005, Section Eight - Plastics Volume 8.01에서 찾을 수 있다. 분자량은 Waters 겔 침투 크로마토그래프(Waters gel permeation chromatograph)를 이용하여 측정되었다. 사용된 펌프는 1.00 mL/min의 유속에서 작동된 150C 이었고 주사 부피(injection volume)은 135°C에서 250 μL였다. 시료는 1,2,4-트리클로로벤젠 4mL에 용해된 12g의 폴리에틸렌 시료를 이용하여 준비하였다. 사용된 컬럼은 Waters Styragel HT3, HT4, HT5 및 HT6E이었다. 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량 (Mw) 및 Z 평균 분자량 (Mz)은 다음과 같이 계산되었다.

[0053] 수평균 분자량(Mn)은 시료내의 모든 고분자 분자의 총중량을 시료내의 고분자 분자의 총수로 나눈 값이다. Mn은 수학적으로 다음과 같이 표시된다:

$$Mn = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} MiNi}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni}$$

[0054]

[0055] 여기서 Ni는 어느 분자질량(molecular mass)을 갖는 특정 분자숫자(particular number of molecules)에 해당하고 Mi는 각 분자의 몰 중량(mole weight)이다.

[0056] 중량 평균 분자량 (Mw)는 수학적으로 다음과 같이 표시되는 그 다음으로 큰 분자량이다:

$$Mw = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^2}{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi}$$

[0057]

[0058] 여기서 각 분자는 각각의 질량의 제곱에 비례하여 Mw에 기여한다.

[0059] Z 평균 분자량 (Mz)은 Mw 다음으로 큰 분자량이며 수학적으로 다음과 같이 표시된다:

$$Mz = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^3}{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^2}$$

[0060]

[0061] 여기서 각 분자는 각각의 질량의 세제곱에 비례하여 Mz에 기여한다.

[0062] 수분 투과율의 측정:

[0063] 필름의 수분 투과율 (MVTR)의 평가는 Mocon Permatxan-W Model 3/33에서 이루어졌다. 시료는 ASTM 표준에 따라 시험되었다: 37.8°C 및 100% 상대습도에서 실시되는 변조된 적외선 센서를 이용하는 플라스틱 필름 및 시트를 통한 수증기 투과율 F1249-05 표준 시험방법(F1249-05 Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor). 이 표준은 Annual Book of ASTM Standards 2005, Volume 15.09에서 찾을 수 있다.

[0064] 입경 분포의 측정(Measurement of Particle Size Distribution):

[0065] 입경 분포(PSD)의 평가는 ISO 표준 13317-1 일반 원리와 가이드라인, 및 13317-3 X-선 중력기술(ISO standards 13317-1 General Principles and Guidelines, and 13317-3 X-Ray Gravitational techniques)에 따라 Sedigraph 5100를 사용하는 x-선 침강 기술로 실시되었다. Sedigraph를 이용하는 측정은 긴 굴곡수명 타이곤 튜빙(long flex life Tygon tubing)을 이용하는 고속 분석 콘트롤 모드에서 실시하였다. 시료를 0.2중량% 소듐 헥사메타포스페이트 분산체내에서 준비하였다. 내부 고정위치 X 선 소스/탐지기를 이용하여 5.0 그램 시료를 35°C 에서 평가하였다. 시료 시작/종료점 직경은 각각 50 - 0.5 μm이었다.

[0066] 장치:

[0067] 압출기: Battenfeld Gloucester 공압출, 2" 내부 압출기, 3.5" 중심(중앙) 압출기, 및 2" 외부 압출기.

[0068] 층비: A (내부)-30%, B (중심)-55%, and C (외부)-15%

[0069] 스크린 팩: 20/80/20 메쉬. 3대 모두의 압출기에서 동일한 팩 배치(pack configuration)가 사용됨.

[0070] 금형(Die): 8" Battenfeld Gloucester w/ 80 mil die gap

[0071] 공기링(Air Ring): Egan Davis-Standard dual-lip.

[0072] 수지:

[0073] [표 1] 수지

수지	밀도	MI	Mn	Mw	Mz
수지 A	0.962	1.0	8799	82314	331501
수지 B	0.962	6.5			
수지 C	0.962	8.0	9132	62247	203165
수지 D	0.962	8.0			

[0074]

[0075] 밀도 g/cm<sup>3</sup>, MI = 용융 지수 (dg/min), Mn = 수평균 분자량, Mw = 중량평균 분자량, Mz = z 평균 분자량.

[0076] 수지 D는 플루오로일래스토머 고분자 가공조제(흐름 촉진제)를 포함하며 MVTR과 관련하여 불량한 응답을 나타냈다.

[0077] 탄산칼슘 광물:

[0078] [표 2] 탄산칼슘 광물

탄산칼슘 (CC) 타입	설명	중위입경 (μm)	탭 컷-d98 (μm)	표면적 (m2/g)	처리수준
CCA	소듐 폴리아크릴레이트 분산체의 존재하에서 70% 고품분으로 습식 분쇄되고 건조 및 표면처리된 미세하게 쪼개진 대리석	1.4	8	5.5	1.1중량% 2mg/m2
CCB	분산제 부존재하에서 20% 고품분으로 습식 분쇄되고 건조 및 표면처리된 미세하게 쪼개진 대리석	2.0	10	3.3	0.8중량% 2.4mg/m2

[0079]

[0080] 탭 컷 d98은 98번째 질량 백분위수(mass percentile)에서의 탄산칼슘 입자의 평균 입경을 지칭한다. 처리수준은 스테아르산/팔미트산 혼합물로 CaCO<sub>3</sub> 표면처리한 것을 지칭한다.

- [0081] 공정:
- [0082] 공기링: 3.5 인치 압력(psig)에서 냉각 온도 52-54°F.
- [0083] 서리 라인(Frost Line): 높이 범위 - 18 내지 19 인치
- [0084] 출력 속도(Output Rate): 250#/hr로 일정.
- [0085] 조건: 팽창비 (BUR) 및 두께(gauge) (mil 단위로 측정된 두께)
- [0086] [표 3] 공정 조건

조건	BUR	LAYFLAT	두께(gauge)
1	1.60		2.00
2			2.50
3	2.20		2.00
4			2.50
5	1.60		3.00
6	2.2		3.00

- [0087]
- [0088] BUR = 팽창비
- [0089] 시료:
- [0090] [표 4] 시료

시료	필름내의 목표 CaCO3 중량%	CaCO3 마스터배치 CaCO3/수지	마스터배치비 광물/수지
대조	0	-	-
시료 A	20	CCA/수지 B	50/50
시료 B	25	CCA/수지 B	50/50
시료 C	30	CCA/수지 B	50/50
시료 D	25	CCB/수지 C	50/50
시료 E	25	CCA/수지 C	50/50
시료 F	25	CCA/수지 D	60/40
시료 G	25	CCA/수지 B	50/50
시료 H	25	CCA/수지 B	75/25

- [0091]
- [0092] 마스터배치에서의 수지 타입 및 탄산칼슘(CC) 타입의 설명은 각각 표 1 및 2에서 발견된다.

[0093] 시험 특징(Trial Notes): 대조(control) 및 5개의 다른 탄산칼슘 마스터배치를 포함하는 9개의 시료를 Gloucester Battenfeld 공압출 팽창 필름 라인 (coextrusion blown film line)으로 압출하였다. 시료 A 및 C를 제외하고, 이들 각 시료를 4개의 다른 조건(2.0 및 2.5 두께(gauge), 및 1.6 및 2.2 팽창비)에서 압출하였다. 시료 A 및 C는 각각 2.5 mil 두께에서만 1.6 및 2.2 팽창비로 가공하였다. 조건 5 및 6(표 3)은 대조에만 이용되었다.

[0094] 결과 및 토의

[0095] 평가 목적은 어떠한 압출 및 탄산칼슘 농축물 재료 조합이 가장 큰 수증기 투과율에 대한 저항을 제공하는가를 결정하는 것이었다. 수지 B 또는 C (표 1)와 탄산칼슘 (CC) 타입 A (표 2)의 50/50 마스터배치를 통하여 첨가된 25중량%의 탄산칼슘과 수지 A로부터 구성된 필름이 1.6 팽창비 및 2.5 mil 두께에서 가공되었을 때 MVTR에 대하여 가장 좋은 향상을 나타냈다. 표 5a-c는 수증기 투과율(MVTR) 응답을 포함하는 필름 성능을 요약한다. 표 5a-c에서의 시료 및 공정 조건들에 대한 코드는 표 3 및 4에서 발견된다.

[0096] 본 명세서에서 설명된 필름은, 금속화된 필름을 사용하는 예와 비교할 때, 건조 식품과 같은 수분 민감성 제품을 포장하는 데 사용될 수 있는 감소된 MVTR를 필름에 제공하는 비용 효율적인 수단을 제공한다.

[0097]

[표 5a] 필름 성능 결과(도 5b 및 5c에 계속됨)

시료 및 공정 조건	CaCO <sub>3</sub> MB 함량	MB용 수지 베이스	CaCO <sub>3</sub> (CC) 타입	필름내의 CaCO <sub>3</sub>	Ash에 의한 필름내의 CaCO <sub>3</sub>	BUR	필름 두께 (Film Gauge)		
							목표값	측정값	기준중량 (Basis Wt)
	중량 %			중량 %			mils	mils	mils
대 조 1				0	0.19	1.6	2	2.01	1.46
대 조 2				0	0.16	1.6	2.5	2.63	2.15
대 조 3				0	0.15	2.2	2	1.97	1.6
대 조 4				0	0.15	2.2	2.5	2.47	2.11
대 조 5				0	0.03	1.6	3	3.11	2.31
대 조 6				0	0.12	2.2	3	3.06	2.54
A 2	50	B	CCA	20	20.20	1.6	2.5	2.57	2.67
A 4	50	B	CCA	20	19.45	2.2	2.5	2.46	2.51
B 1	50	B	CCA	25	24.19	1.6	2	1.96	2.11
B 2	50	B	CCA	25	23.70	1.6	2.5	2.43	2.77
B 3	50	B	CCA	25	25.70	2.2	2	2.03	2.26
B 4	50	B	CCA	25	24.43	2.2	2.5	2.45	2.79
C 2	50	B	CCA	30	28.52	1.6	2.5	2.58	2.87
C 4	50	B	CCA	30	28.62	2.2	2.5	2.57	2.78
D 1	50	C	CCB	25	26.58	1.6	2	2.02	2.18
D 2	50	C	CCB	25	25.20	1.6	2.5	2.56	2.7
D 3	50	C	CCB	25	24.71	2.2	2	2.03	2.17
D 4	50	C	CCB	25	25.64	2.2	2.5	2.53	2.75
E 1	50	C	CCA	25	23.90	1.6	2	2.04	2.19
E 2	50	C	CCA	25	24.23	1.6	2.5	2.57	2.72
E 3	50	C	CCA	25	23.83	2.2	2	2.04	2.21
E 4	50	C	CCA	25	24.28	2.2	2.5	2.51	2.6
F 1	60	D	CCA	25	21.60	1.6	2	1.99	2.23
F 2	60	D	CCA	25	21.78	1.6	2.5	2.54	2.8
F 3	60	D	CCA	25	26.27	2.2	2	1.97	2.2
F 4	60	D	CCA	25	23.98	2.2	2.5	2.46	2.63
G 1	50	B	CCA	25	25.62	1.6	2	1.91	2.23
G 2	50	B	CCA	25	27.20	1.6	2.5	2.4	2.85
G 3	50	B	CCA	25	24.70	2.2	2	1.93	2.24
G 4	50	B	CCA	25	26.02	2.2	2.5	2.55	2.86
H 1	75	B	CCA	25	22.82	1.6	2	1.97	1.91
H 2	75	B	CCA	25	26.70	1.6	2.5	2.52	2.83
H 3	75	B	CCA	25	25.24	2.2	2	2.07	2.19
H 4	75	B	CCA	25	30.25	2.2	2.5	2.54	2.83

[0098]

[0099] [표 5b] 필름 성능 결과(도 5a의 계속)

시료 및 공정 조건		MVTR	nMVTR	nMVTR (2)	CaCO <sub>3</sub> 효과	BUR 효과
			측정값	목표값	nMVTR	nMVTR
		g/100 in <sup>2</sup> /d	g-mil/100 in <sup>2</sup> /d	g-mil/100 in <sup>2</sup> /d	% 향상	% 향상
대 조	1	0.177	0.356	0.354		
대 조	2	0.108	0.284	0.270		
대 조	3	0.132	0.260	0.264		26.91
대 조	4	0.097	0.240	0.243		8.45
대 조	5	0.094	0.292	0.282		
대 조	6	0.075	0.230	0.225		
A	2	0.1	0.257	0.250	9.52	
A	4	0.092	0.226	0.230	12.97	11.94
B	1	0.135	0.265	0.270	25.63	
B	2	0.091	0.221	0.228	22.15	
B	3	0.107	0.217	0.214	16.47	17.91
B	4	0.087	0.213	0.218	18.03	3.61
C	2	0.095	0.245	0.238	13.71	
C	4	0.097	0.249	0.243	4.13	-1.71
D	1	0.123	0.248	0.246	30.16	
D	2	0.095	0.243	0.238	14.38	
D	3	0.115	0.233	0.230	10.23	6.04
D	4	0.092	0.233	0.230	10.49	4.29
E	1	0.139	0.284	0.278	20.30	
E	2	0.096	0.247	0.240	13.14	
E	3	0.118	0.241	0.236	7.43	15.11
E	4	0.097	0.243	0.243	6.37	1.32
F	1	0.161	0.320	0.322	9.94	
F	2	0.115	0.292	0.288	-2.84	
F	3	0.134	0.264	0.268	-1.52	17.61
F	4	0.104	0.256	0.260	1.62	12.41
G	1	0.135	0.258	0.270	27.52	
G	2	0.095	0.228	0.238	19.73	
G	3	0.115	0.222	0.230	14.65	13.92
G	4	0.089	0.227	0.223	12.72	0.46
H	1	0.195	0.384	0.390	-7.98	
H	2	0.121	0.305	0.303	-7.35	
H	3	0.129	0.267	0.258	-2.69	30.49
H	4	0.091	0.231	0.228	11.11	24.20

[0100]

[0101] [표 5c] 필름 성능 결과(도 5a 및 5b의 계속)

시료 및 공정 조건	2.5 mil CaCO <sub>3</sub> 포함하는 HDPE 필름 vs. 3.0 HDPE 필름	평균 nMVTR 향상	평균 nMVTR 향상
	nMVTR		
	% 향상	% 향상	% 향상
대 조	1		
대 조	2		
대 조	3		
대 조	4		
대 조	5		
대 조	6		
A	2		11.24
A	4		
B	1	23.89	
B	2	24.36	20.57
B	3	17.25	
B	4	7.12	
C	2	16.16	
C	4	-8.62	8.92
D	1		22.27
D	2	16.81	
D	3		10.36
D	4	-1.42	
E	1		16.72
E	2	15.61	
E	3		6.90
E	4	-6.09	
F	1		3.55
F	2	0.08	
F	3		0.05
F	4	-11.48	1.80
G	1		23.63
G	2	22.01	
G	3		13.69
G	4	1.11	
H	1		-7.66
H	2	-4.30	
H	3		4.21
H	4	-0.71	-1.73

[0102]

[0103]

표 5b에 대한 주석: "MVTR"은 원(raw) MVTR이다. "nMVTR"은 측정된 두께를 이용하여 보정된 MVTR이다. "nMVTR(2)"는 목표 두께를 이용하여 보정된 MVTR이다. "CaCO<sub>3</sub> 효과"는 동일한 두께 및 필름 배향(BUR)에서의 대조 필름에 대비한 MVTR (측정된 두께로 보정됨)의 향상을 나타낸다. "BUR 효과"는 동등한 CaCO<sub>3</sub> 함량 및 두께에서 BUR로부터 얻어지는 MVTR 향상을 나타낸다. 양의 숫자는 향상(즉, 감소된 MVTR)을 나타내고; 음의 숫자는 부족을 나타낸다.

[0104]

표 5c에 대한 주석: 컬럼 3에서의 비교는 동등한 BUR에서 CaCO<sub>3</sub>를 포함하는 2.5 mil 필름 대 순수한 3.0 mil HDPE 사이의 비교이다. 컬럼 4의 "평균 nMVTR 향상"은 주어진 BUR에서 대조에 대비한 CaCO<sub>3</sub>를 포함하는 시료의 MVTR의 평균 향상을 나타낸다. 컬럼 5의 "평균 nMVTR 향상"은 사용된 두께 및 BUR 모두에 걸쳐서 대조에 대비한 CaCO<sub>3</sub>를 포함하는 시료의 nMVTR의 평균 향상을 나타낸다. 양의 숫자는 향상(즉, 감소된 MVTR)을 나타내고; 음의 숫자는 부족을 나타낸다.

[0105]

참고문헌

[0106]

PCT 국제 공개 번호 WO 02/10275 A2, 2002.2.7일 공개, Eastman Chemical Company.

[0107]

PCT 국제 공개 번호 WO 03/020513 A1, 2003.3.13일 공개, Kimberly-Clark Worldwide, Inc.

[0108]

PCT 국제 공개 번호 WO 03/031134 A1, 2003.4.17일 공개, Imerys Minerals Limited.

[0109]

미국 특허출원 공개번호 2004/0105942 A1, 2004.6.3일 공개.

[0110]

미국 특허번호 4,183,893, 1980.1.15일 공고.

- [0111] 미국 특허번호 4,870,122, 1989.9.26일 공고.
- [0112] 미국 특허번호 6,391,411 B1, 2002.5.21 공고.