



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월25일
 (11) 등록번호 10-1789950
 (24) 등록일자 2017년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/06 (2006.01) *A61J 1/10* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08L 23/06 (2013.01)
A61J 1/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7009343
 (22) 출원일자(국제) 2014년10월08일
 심사청구일자 2016년04월08일
 (85) 번역문제출일자 2016년04월08일
 (65) 공개번호 10-2016-0054572
 (43) 공개일자 2016년05월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/076984
 (87) 국제공개번호 WO 2015/053334
 국제공개일자 2015년04월16일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-213046 2013년10월10일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2012126862 A*
 US05714547 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도소 가부시카이가이사
 일본 746-0006 야마구치켄 슈난시 가이세이쵸
 4560반지
 (72) 발명자
츠루타 아케하루
 일본 미에켄 옷카이치시 가스미 1쵸메 8반치 도소
 가부시카이가이사 옷카이치지교쇼 나이
하마 신페이
 일본 미에켄 옷카이치시 가스미 1쵸메 8반치 도소
 가부시카이가이사 옷카이치지교쇼 나이
모로 요시유키
 일본 미에켄 옷카이치시 가스미 1쵸메 8반치 도소
 가부시카이가이사 옷카이치지교쇼 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 적층체 및 이 적층체를 사용한 의료 용기**

(57) 요약

유연성, 배리어성, 클린성(저미립자성)이 우수하고, 121 ℃에서의 멸균 처리 후에도 변형되지 않고, 높은 투명성이 유지되는 폴리에틸렌계 적층체 및 이것을 사용한 의료 용기를 제공한다. 특정한 물성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌(A) 20 ~ 80 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌(B1) 0 ~ 50 중량%, 에틸렌계 중합체(C) 5 ~ 40 중량%로 이루어지는 외층 및 내층과 고밀도 폴리에틸렌(A) 10 ~ 40 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌(B1) 60 ~ 90 중량%로 이루어지는 중간층을 적층하여 의료 용기로 한다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2013.01)

B32B 27/32 (2013.01)

C08F 10/02 (2013.01)

B32B 2307/412 (2013.01)

B32B 2439/80 (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

C08F 2500/18 (2013.01)

C08L 2207/062 (2013.01)

C08L 2207/064 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 20 ~ 80 중량%, 하기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 0 ~ 50 중량% 및 하기 특성 (e) ~ (h) 를 만족하는 에틸렌계 중합체 (C) 5 ~ 40 중량% ((A), (B1) 및 (C) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

(a) 밀도가 945 ~ 970 kg/m³ 이다.

(b) JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 ℃, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR(멜트 플로우 레이트) 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

(c) 밀도가 890 ~ 915 kg/m³ 이다.

(d) JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 ℃, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR(멜트 플로우 레이트) 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

(e) 밀도가 930 ~ 960 kg/m³ 이다.

(f) JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 ℃, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR(멜트 플로우 레이트) 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

(g) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의한 분자량 측정에 있어서 2 개의 피크를 나타내고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 2.0 ~ 7.0 의 범위이다.

(h) 분자량 분별했을 때의 Mn 이 10 만 이상인 프랙션 중에 장사슬 분기를 주사슬 1000 탄소수 당 0.15 개 이상 갖는다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌 (A) 가, 상기 특성 (a) ~ (b) 에 더하여 하기 특성 (i) ~ (j) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

(i) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하이다.

(j) 일본 약국방에 규정된 강열 잔분 시험법에 의한 잔분이 0.02 중량% 이하이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이, 상기 특성 (c) ~ (d) 에 더하여 하기 특성 (k) ~ (l) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

(k) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하이다.

(l) 50 ℃ 에 있어서의 n-헵탄 추출량이 1.5 중량% 이하이다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

에틸렌계 중합체 (C) 의 Mw/Mn 이 3.0 ~ 6.0 의 범위이고, Mn 이 15,000 이상인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

에틸렌계 중합체 (C) 의 분자량 분별했을 때의 Mn 이 10 만 이상인 성분의 비율이 에틸렌계 중합체 (C) 전체의 40 % 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌 (A) 20 ~ 70 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 10 ~ 50 중량% 및 에틸렌계 중합체 (C) 5 ~ 40 중량% 인 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

청구항 7

외층과 내층과 그들 사이에 배치된 중간층을 갖는 적층체로서, 외층 및 내층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물로 이루어지고, 중간층이 적어도 상기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 10 ~ 40 중량%, 상기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 60 ~ 90 중량% ((A) 및 (B1) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

중간층에 사용하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가, 상기 특성 (a), (b), (i) 및 (j) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

중간층에 사용하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이, 상기 특성 (c), (d), (k) 및 (l) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

중간층이, 상기 고밀도 폴리에틸렌 (A) 와 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 의 합계량 100 중량부에 대하여, 하기 특성 (m) ~ (n) 을 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 5 ~ 30 중량부를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.

(m) 밀도가 920 ~ 945 kg/m³ 이다.

(n) JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 ℃, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR(멜트 플로우 레이트) 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

청구항 11

약액을 수용하는 수용부를 구비한 의료 용기로서, 적어도 상기 수용부는, 제 7 항에 기재된 적층체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 의료 용기.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

약액을 수용하는 수용부가, 필름상으로 성형한 적층체를 열판 성형에 의해 주머니 모양에 성형한 것임을 특징으로 하는 의료 용기.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

약액을 수용하는 수용부가, 블로우 성형에 의해, 적층체를 보틀상으로 성형한 것임을 특징으로 하는 의료 용기.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

121 ℃ 에서의 멸균 처리 후에도 용기의 변형이 없고, 또한 순수 중, 파장 450 nm 로 측정된 광선 투과율이 70 % 이상이 되는 것을 특징으로 하는 의료 용기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리에틸렌 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 적층체 및 이 적층체를 사용한 의료 용기에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 멸균 처리에 의한 용기 변형이나 투명성의 저하가 적고, 수증기나 산소 등의 투과에 대한 배리어성이 우수하고, 또한, 약액 중으로의 미립자의 용출이 적기 때문에, 수액 백이나 플라스틱 앰플과 같은 약액, 혈액 등을 충전하는 의료 용기에 바람직한 폴리에틸렌 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 적층체 및 이 적층체를 사용한 의료 용기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 약액, 혈액 등을 충전하는 의료 용기에는, 이물질의 혼입이나 약제 배합에 의한 변화를 확인하기 위한 투명성, 멸균 처리 등에 견딜 수 있는 내열성, 약액의 배출을 용이하게 하기 위한 유연성, 용기 내로의 수증기나 산소의 삼입에 의한 약액 등의 변질이나 품질의 저하를 억제하기 위한 가스 배리어성, 또한 용기로부터의 미립자 용출의 저감 (저미립자성) 등이 요구된다.

[0003] 종래, 이와 같은 성능을 만족하는 의료 용기로서 유리제 용기가 사용되고 있었지만, 충격이나 낙하에 의한 용기의 파손, 약액 투여시의 용기 내로의 외기의 침입에 의한 오염 등의 문제가 있기 때문에, 내충격성이 우수하고, 유연하고 내용액의 배출이 용이한 플라스틱제 용기가 사용되게 되었다. 플라스틱제 용기로는, 연질 염화비닐 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 폴리프로필렌 수지 및 고압법 저밀도 폴리에틸렌, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌계 수지가 이용되고 있다. 그러나, 연질 염화비닐 수지는 가소제가 약액 중에 용출되는 등 위생면에서 문제가 있고, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지는 내열성이 뒤떨어지고, 폴리프로필렌 수지는 유연성이나 클린성 (저미립자성) 이 과제가 되고 있다. 또한, 폴리에틸렌계 수지에 있어서도, 투명성이나 유연성을 만족하기 위해서 밀도를 낮게 하면 내열성, 가스 배리어성 등이 저하하고, 또한 클린성도 악화되는 등의 문제가 있다.

[0004] 최근, 투명성이 우수한 싱글 사이트계 촉매로 제조된 직사슬형 폴리에틸렌이 개발되어, 그것들을 원료로 한 필름을 적층시킴으로써 상기 문제를 해결하는 방법 (특허문헌 1 ~ 3 참조) 이 제안되어 있다. 그러나, 이들 적층체에 있어서도 투명성이 아직 불충분하고, 성형한 용기의 히트 시일부 등의 충격 강도도 충분하다고는 할 수 없기 때문에, 개량이 요망되고 있었다.

[0005] 또한, 특정한 물성을 갖는 폴리에틸렌계 수지를 포함하는 재료에 의해 구성된 내층과 중간층 및 외층을 적층시킴으로써, 121 ℃ 멸균 처리 후에도 변형, 주름이 발생하지 않고, 시일부의 강도가 우수한 용기를 얻는 방법 (특허문헌 4 참조) 이 제안되어 있다. 이 방법에 의하면, 확실히 멸균 처리 후에도 높은 시일 강도를 유지시키는 것은 가능하지만, 멸균 처리 후에 용기의 투명성이 저하하는 문제는 해결되지 않아, 개량이 요망되고 있었다.

[0006] 또한, 외층과 내층 사이에 배치된 중간층에 특정량의 결정핵체를 배합함으로써, 124 ℃ 에서 멸균 가능한 내열성을 갖는 수액 백용 적층체를 얻는 방법 (특허문헌 5 참조) 이 제안되어 있다. 그러나, 이 방법에 있어서도, 멸균 처리에 의해 투명성이 저하하는 문제는 여전히 해결되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평8-309939호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평7-125738호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평8-244791호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 제3964210호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2012-85742호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 종래의 플라스틱제 용기의 결점인 내열성, 유연성, 배리어성 및 클린성 (저미립자성) 이 우수하고, 또한 121 °C 에서의 멸균 처리 후에도 변형되지 않고, 높은 투명성이 유지되는 폴리에틸렌 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 적층체 및 이 적층체를 사용한 의료 용기를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 예의 검토를 실시한 결과, 특정한 물성을 갖는 폴리에틸렌계 수지를 특정량 배합한 폴리에틸렌 수지 조성물로 이루어지는 외층, 내층 및 중간층을 적층시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하의 [1] 내지 [14] 에 의한다.

[0011] [1] 하기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 20 ~ 80 중량%, 하기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 0 ~ 50 중량% 및 하기 특성 (e) ~ (h) 를 만족하는 에틸렌계 중합체 (C) 5 ~ 40 중량% ((A), (B1) 및 (C) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 조성물.

[0012] (a) 밀도가 945 ~ 970 kg/m³ 이다.

[0013] (b) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

[0014] (c) 밀도가 890 ~ 915 kg/m³ 이다.

[0015] (d) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

[0016] (e) 밀도가 930 ~ 960 kg/m³ 이다.

[0017] (f) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.

[0018] (g) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의한 분자량 측정에 있어서 2 개의 피크를 나타내고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 2.0 ~ 7.0 의 범위이다.

[0019] (h) 분자량 분별했을 때의 Mn 이 10 만 이상인 프랙션 중에 장사슬 분기를 주사슬 1000 탄소수 당 0.15 개 이상 갖는다.

[0020] [2] 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가, 상기 특성 (a) ~ (b) 에 더하여 하기 특성 (i) ~ (j) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물.

[0021] (i) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하이다.

[0022] (j) 일본 약국방에 규정된 강열 잔분 시험법에 의한 잔분이 0.02 중량% 이하이다.

[0023] [3] 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이, 상기 특성 (c) ~ (d) 에 더하여 하기 특성 (k) ~ (l) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물.

[0024] (k) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하이다.

[0025] (l) 50 °C 에 있어서의 n-헵탄 추출량이 1.5 중량% 이하이다.

- [0026] [4] 에틸렌계 중합체 (C) 의 Mw/Mn 이 3.0 ~ 6.0 의 범위이고, Mn 이 15, 000 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [0027] [5] 에틸렌계 중합체 (C) 의 분자량 분별했을 때의 Mn 이 10 만 이상인 성분의 비율이 에틸렌계 중합체 (C) 전체의 40 % 미만인 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [0028] [6] 고밀도 폴리에틸렌 (A) 20 ~ 70 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 10 ~ 50 중량% 및 에틸렌계 중합체 (C) 5 ~ 40 중량% 인 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물.
- [0029] [7] 외층과 내층과 그들 사이에 배치된 중간층을 갖는 적층체로서, 외층 및 내층이 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 폴리에틸렌 수지 조성물로 이루어지고, 중간층이 적어도 상기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 10 ~ 40 중량%, 상기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 60 ~ 90 중량% ((A) 및 (B1) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0030] [8] 중간층에 사용하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가, 상기 특성 (a), (b), (i) 및 (j) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 [7] 에 기재된 적층체.
- [0031] [9] 중간층에 사용하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이, 상기 특성 (c), (d), (k) 및 (l) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 [7] 에 기재된 적층체.
- [0032] [10] 중간층이, 상기 고밀도 폴리에틸렌 (A) 와 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 의 합계량 100 중량부에 대하여, 하기 특성 (m) ~ (n) 을 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 5 ~ 30 중량부를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 [7] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0033] (m) 밀도가 920 ~ 945 kg/m³ 이다.
- [0034] (n) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.
- [0035] [11] 약액을 수용하는 수용부를 구비한 의료 용기로서, 적어도 상기 수용부는, 상기 [7] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 적층체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 의료 용기.
- [0036] [12] 약액을 수용하는 수용부가, 필름상으로 성형한 적층체를 열판 성형에 의해 주머니 모양으로 성형한 것임을 특징으로 하는 상기 [11] 에 기재된 의료 용기.
- [0037] [13] 약액을 수용하는 수용부가, 블로우 성형에 의해, 적층체를 보틀상으로 성형한 것임을 특징으로 하는 상기 [11] 에 기재된 의료 용기.
- [0038] [14] 121 °C 에서의 멸균 처리 후에도 용기의 변형이 없고, 또한 순수 중, 파장 450 nm 로 측정된 광선 투과율이 70 % 이상이 되는 것을 특징으로 하는 상기 [11] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 의료 용기.
- [0039] 고밀도 폴리에틸렌 (A), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 및 에틸렌계 중합체 (C) 의 배합 비율은, 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 20 ~ 80 중량%, 바람직하게는 25 ~ 75 중량%, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이 0 ~ 50 중량%, 바람직하게는 5 ~ 45 중량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 40 중량%, 에틸렌계 중합체 (C) 가 5 ~ 40 중량%, 바람직하게는 10 ~ 30 중량% 이다. 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 20 중량% 미만이면 내열성이 부족하고, 80 중량% 를 초과하는 경우에는 투명성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다. 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이 50 중량% 를 초과하는 경우에는 내열성이 부족하기 때문에 바람직하지 않다. 에틸렌계 중합체 (C) 가 5 중량% 미만이면 용융 장력이 부족하여 성형 안정성이 저하하고, 40 중량% 를 초과하는 경우에는 내열성이 부족함과 함께, 얻어진 적층체 표면의 평활성이 악화되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0040] 그 고밀도 폴리에틸렌 (A), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 및 에틸렌계 중합체 (C) 의 배합 비율은, 상기 범위 내이면, 외층과 내층에서 동일해도 되고 상이해도 상관없다.
- [0041] 본 발명에 관련되는 적층체의 내층 및 외층에, 에틸렌계 중합체 (C) 를 상기 범위 내로 배합한 경우에는, 에틸렌계 중합체 (C) 를 배합하지 않은 경우에 비하여, 멸균 처리 후에도 높은 레벨의 투명성을 유지하는 것이 가능해진다. 이와 같은 효과가 발현하는 이유는, 반드시 명확하지는 않지만, 그 에틸렌계 중합체 (C) 를 배합함으로써 냉각 결정화시에 형성되는 구정 (球晶) 의 크기가 현저하게 작아지는 것이 확인되어 있고, 그 에틸렌계

중합체 (C) 가 성형 과정 및 멸균 처리 과정의 구정 성장을 저해하는 효과를 갖는 것으로 생각된다.

- [0042] 중간층에 사용하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 와 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 의 배합 비율은, 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 10 ~ 40 중량%, 바람직하게는 15 ~ 35 중량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 30 중량%, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이 60 ~ 90 중량%, 바람직하게는 65 ~ 85 중량%, 보다 바람직하게는 70 ~ 80 중량% 이다.
- [0043] 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 10 중량% 미만인 경우 (즉, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이 90 중량% 를 초과하는 경우) 에는, 내열성이 저하하고, 121 °C 에서의 멸균 처리 후에 용기의 변형이나 투명성의 저하가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 40 중량% 를 초과하는 경우 (즉, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 이 60 중량% 미만인 경우) 에는, 얻어진 적층체의 유연성, 투명성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0044] 또한, 중간층에 사용하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 와 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 의 합계량 100 중량부에 대하여, 하기 특성 (m) ~ (n) 을 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 를 5 ~ 30 중량부의 범위로 배합한 경우에는, 내열성을 유지한 채로, 투명성을 더욱 높이는 것이 가능해지기 때문에 보다 바람직하다.
- [0045] (m) 밀도가 920 ~ 945 kg/m³ 이다.
- [0046] (n) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.
- [0047] 이하에, 본 발명에 관련되는 폴리에틸렌 수지, 수지 조성물, 그것으로 이루어지는 적층체 및 이 적층체를 사용한 의료 용기에 대하여 설명한다.
- [0048] [1] 고밀도 폴리에틸렌 (A)
- [0049] 본 발명에 사용하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는, 에틸렌 단독 중합체, 또는 에틸렌과 α-올레핀의 공중합체이다.
- [0050] 본 발명에 관련되는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는, JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 °C, 하중 2.16 kg 으로 측정된 멜트 플로우 레이트 (이하, MFR 이라고 한다) 가 0.1 ~ 15.0 g/10 분, 바람직하게는 0.5 ~ 10.0 g/10 분, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 g/10 분이다. MFR 이 0.1 g/10 분 미만이면, 성형 가공시에 압출기의 부하가 커짐과 함께, 성형시에 표면 거칠기가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, MFR 이 15.0 g/10 분을 초과하는 경우, 용융 장력이 작아져, 성형 안정성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0051] 본 발명에 관련되는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는, JIS K 6922-1 에 준거한 밀도가 945 ~ 970 kg/m³, 바람직하게는 950 ~ 965 kg/m³ 이다. 밀도가 945 kg/m³ 미만이면 121 °C 멸균 처리에 의해 용기의 변형이 발생하는 등 내열성이 부족하고, 970 kg/m³ 을 초과하는 경우, 투명성, 유연성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0052] 본 발명에 관련되는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는, 예를 들어 슬러리법, 용액법, 기상법 등의 제조법에 의해 제조하는 것이 가능하다. 그 고밀도 폴리에틸렌 (A) 를 제조할 때에는, 일반적으로 마그네슘과 티탄을 함유하는 고체 촉매 성분 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 치글러 촉매, 시클로펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 천이 금속 화합물과, 이것과 반응하여 이온성의 착물을 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매, 바나듐계 촉매 등을 사용할 수 있고, 그 촉매에 의해 에틸렌을 단독 중합 또는 에틸렌과 α-올레핀을 공중합함으로써 제조 가능하다.
- [0053] 상기 특성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는, 후술하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 및 에틸렌계 중합체 (C) 와 배합함으로써, 얻어진 의료 용기의 투명성 향상 효과 및 멸균 처리 후의 투명성 유지 효과가 발현하는데, 고밀도 폴리에틸렌 (A) 가 하기 (i) ~ (j) 의 특성을 갖는 경우에는, 본 발명의 의료 용기의 클린성 (저미립자성) 및 멸균 처리 후의 투명성이 더욱 향상되기 때문에 특히 바람직하다. 이와 같은 (i) ~ (j) 의 특성을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는 상기 메탈로센 촉매를 사용함으로써 제조할 수 있다.
- [0054] (i) 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하.
- [0055] (j) 일본 약국법에 규정된 강열 잔분 시험법에 의한 잔분이 0.02 중량% 이하.
- [0056] 본 발명에 관련되는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 로는, 시판품으로서 입수한 것이어도 되고, 예를 들어, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르하드 5700, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르하드 8500, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르하드 8022 등을 들 수 있다.

- [0057] 또한, 본 발명에 관련되는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 는 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2009-275059호, 일본 공개특허공보 2013-81494호 등에 기재된 방법에 의해, 슬러리법, 용액법, 기상법 등의 제조법을 사용하여, 시클로펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 천이 금속 화합물과, 이것과 반응하여 이온성의 착물을 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매에 의해 에틸렌을 단독 중합 또는 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0058] α -올레핀으로는, 일반적으로 α -올레핀이라고 칭해지고 있는 것이면 되고, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 3 ~ 12 의 α -올레핀인 것이 바람직하다. 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌·헥센-1 공중합체, 에틸렌·부텐-1 공중합체, 에틸렌·옥텐-1 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0059] [2] 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1)
- [0060] 본 발명에 사용하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은, 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체이다.
- [0061] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은, JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 °C, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분, 바람직하게는 0.5 ~ 10.0 g/10 분, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 g/10 분이다. MFR 이 0.1 g/10 분 미만이면, 성형 가공시의 압출 부하가 커짐과 함께, 성형시에 표면 거칠기가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, MFR 이 15.0 g/10 분을 초과하는 경우, 용융 장력이 작아져, 성형 안정성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0062] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은, JIS K 6922-1 에 준거한 밀도가 890 ~ 915 kg/m³, 바람직하게는 895 ~ 910 kg/m³ 이다. 밀도가 890 kg/m³ 미만이면 내열성이 부족하고, 915 kg/m³ 을 초과하는 경우에는, 투명성, 유연성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0063] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은, 예를 들어 고압법, 용액법, 기상법 등의 제조법에 의해 제조하는 것이 가능하다. 그 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 을 제조할 때에는, 일반적으로 마그네슘과 티탄을 함유하는 고체 촉매 성분 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 치글러 촉매, 시클로펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 천이 금속 화합물과, 이것과 반응하여 이온성의 착물을 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매, 하나둘째 촉매 등을 사용할 수 있고, 그 촉매에 의해 에틸렌과 α -올레핀을 공중합함으로써 제조 가능하다.
- [0064] 상기 특성을 갖는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은, 전술한 고밀도 폴리에틸렌 (A) 및 후술하는 에틸렌계 중합체 (C) 와 배합함으로써, 얻어진 의료 용기의 투명성 향상 효과 및 멸균 처리 후의 투명성 유지 효과가 발현하는데, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B) 가 하기 (k) ~ (1) 의 특성을 갖는 경우에는, 본 발명의 의료 용기의 클린성 (저미립자성) 및 멸균 처리 후의 투명성이 더욱 향상되기 때문에 특히 바람직하다. 이와 같은 (k) ~ (1) 의 특성을 갖는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은 상기 메탈로센 촉매를 사용함으로써 제조할 수 있다.
- [0065] (k) 겔·퍼미에이션·크로마토그래피에 의해 구해지는 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 3.0 이하.
- [0066] (1) 50 °C 에 있어서의 n-헵탄 추출량이 1.5 wt% 이하.
- [0067] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 로는, 시판품으로서 입수한 것이어도 되고, 예를 들어, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르-Z HF212R, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르-Z HF210K, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포르-Z ZF220 등을 들 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 은 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2009-275059호, 일본 공개특허공보 2013-81494호 등에 기재된 방법에 의해, 고압법, 용액법, 기상법 등의 제조법을 사용하여, 시클로펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 천이 금속 화합물과, 이것과 반응하여 이온성의 착물을 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매에 의해 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0069] α -올레핀으로는, 일반적으로 α -올레핀이라고 칭해지고 있는 것이면 되고, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 3 ~ 12 의 α -올레핀인 것이 바람직하다. 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌·헥센-1 공중합체, 에틸렌·부텐-1 공중합체, 에틸렌·옥텐-1 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0070] [3] 에틸렌계 중합체 (C)

- [0071] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 °C, 하중 2.16 kg 으로 측정할 MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분, 바람직하게는 0.5 ~ 10.0 g/10 분, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 g/10 분이다. MFR 이 0.1 g/10 분 미만이면, 성형 가공시의 압출 부하가 커짐과 함께, 성형시에 표면 거칠기가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, MFR 이 15.0 g/10 분을 초과하는 경우, 용융 장력이 작아져, 성형시의 가공 안정성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0072] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, JIS K 6922-1 에 준거한 밀도가 930 ~ 960 kg/m³ 의 범위이고, 바람직하게는 935 ~ 955 kg/m³, 특히 바람직하게는 940 ~ 950 kg/m³ 의 범위이다. 밀도가 930 kg/m³ 미만이면 내열성이 부족하고, 960 kg/m³ 를 초과하는 경우에는 투명성, 유연성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0073] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피 (이하, GPC 라고 한다) 에 의한 분자량 측정에 있어서 2 개의 피크를 나타낸다. 피크 탑 분자량 (Mp) 은 GPC 측정에 의해 얻어진 분자량 분포 곡선을 후술하는 방법으로 2 개의 피크로 분할하고, 고분자량측의 피크와 저분자량측의 피크의 탑 분자량을 평가하고, 그 차가 100,000 이상인 경우를 2 개의 Mp 를 갖는 것으로 하였다. 100,000 미만인 경우에는, 실측된 분자량 분포 곡선의 탑 분자량을 1 개의 Mp 로 하였다.
- [0074] 분자량 분포 곡선의 분할 방법은 이하와 같이 실시하였다. GPC 측정에 의해 얻어진, 분자량의 대수인 LogM 에 대하여 중량 비율이 플롯된 분자량 분포 곡선의 LogM 에 대하여, 표준 편차가 0.30 이고, 임의의 평균치 (피크 탑 위치의 분자량) 를 갖는 2 개의 대수 분포 곡선을 임의의 비율로 서로 더하는 것에 의해, 합성 곡선을 작성한다. 또한, 실측된 분자량 분포 곡선과 합성 곡선의 동일 분자량 (M) 치에 대한 중량 비율의 편차 평방합이 최소치가 되도록, 평균치와 비율을 구한다. 편차 평방합의 최소치는, 각 피크의 비율이 모두 0 인 경우의 편차 평방합에 대하여 0.5 % 이하로 하였다. 편차 평방합의 최소치를 부여하는 평균치와 비율이 얻어졌을 때에, 2 개의 대수 정규 분포 곡선으로 분할하여 얻어지는 각각의 대수 분포 곡선의 피크 탑의 분자량을 Mp 라고 하였다.
- [0075] GPC 에 의한 분자량 측정에 있어서 피크가 1 개인 에틸렌계 중합체는, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물을 얻기 위한 1 성분으로 사용해도, 2 개의 피크를 갖는 에틸렌계 중합체 (C) 를 배합한 경우와 같이 투명성이 높고, 또한 멸균 처리 후에도 투명성을 유지한 의료 용기가 얻어지지 않는다.
- [0076] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 2.0 ~ 7.0, 바람직하게는 2.5 ~ 6.5, 더욱 바람직하게는 3.0 ~ 6.0 이다. Mw/Mn 이 2.0 미만인 경우에는, 성형 가공시의 압출 부하가 클 뿐만 아니라, 얻어진 의료 용기의 외관 (표면 피부) 이 악화되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0077] Mw/Mn 이 7.0 을 초과하면 얻어진 의료 용기의 강도가 저하할 뿐만 아니라, 의료 용기로서 사용했을 때에, 충전한 약액 중의 미립자가 증가할 우려가 있다.
- [0078] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, GPC 에 의해 측정할 수평균 분자량 (Mn) 이 15,000 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15,000 ~ 100,000, 특히 15,000 ~ 50,000 이 바람직하다. Mn 이 15,000 이상인 경우, 얻어진 의료 용기의 강도가 높아진다.
- [0079] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, 분자량 분별로 얻어진 Mn 이 10 만 이상인 프랙션의 장사슬 분기수가 주사슬 1000 탄소수 당 0.15 개 이상이다. Mn 이 10 만 이상인 프랙션의 장사슬 분기수가 주사슬 1000 탄소수 당 0.15 개 미만인 경우, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물을 얻기 위한 1 성분으로 사용해도, 현저한 투명성 개량 효과나, 멸균 처리 후의 투명성 유지 효과는 얻어지지 않는다.
- [0080] 또한, 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, 분자량 분별로 얻어진 Mn 이 10 만 이상인 프랙션의 비율이, 에틸렌계 중합체 (C) 전체의 40 % 미만인 것이 바람직하다. 분자량 분별로 얻어진 Mn 이 10 만 이상인 프랙션의 비율이, 에틸렌계 중합체 (C) 전체의 40 % 미만인 경우, 성형 가공시의 압출 부하가 작고, 얻어진 의료 용기의 외관 (표면 피부) 이 양호하다.
- [0081] 이상, 본 발명에 관련되는 폴리에틸렌계 적층체의 내외층에, 에틸렌계 중합체 (C) 를 상기 범위 내로 배합한 경우에는, 적층체를 제조할 때의 성형 안정성이 향상됨과 함께, 얻어진 의료 용기는, 가스 배리어성, 클린성 (저미립자성) 이 우수하고, 121 °C 에서의 멸균 처리 후에도 높은 레벨의 투명성을 유지하는 것이 평면되었다.
- [0082] 본 발명에 관련되는 에틸렌계 중합체 (C) 는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2012-126862호, 일본 공개특허공보 2012-126863호, 일본 공개특허공보 2012-158654호, 일본 공개특허공보 2012-158656호, 일본 공개특허공보

2013-28703호 등에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 시판품으로서, (상품명) TOSOH-HMS CK37, CK47 (이상, 토소 (주) 제조) 등을 사용할 수 있다.

- [0083] [4] 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2)
- [0084] 본 발명에 사용하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 는, 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체이다.
- [0085] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 는, JIS K 6922-1 에 준거하여, 190 °C, 하중 2.16 kg 으로 측정된 MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분, 바람직하게는 0.5 ~ 10.0 g/10 분, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 g/10 분이다.
- [0086] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 는, JIS K 6922-1 에 준거한 밀도가 920 ~ 945 kg/m³, 바람직하게는 925 ~ 940 kg/m³ 이다.
- [0087] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 는, 고압법, 용액법, 기상법 등의 제조법에 의해 제조하는 것이 가능하고, 예를 들어, 마그네슘과 티탄을 함유하는 고체 촉매 성분 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 지글러 촉매, 시클로펜타디에닐 유도체를 함유하는 유기 천이 금속 화합물과, 이것과 반응하여 이온성의 착물을 형성하는 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지는 메탈로센 촉매, 마나뎀계 촉매 등에 의해 에틸렌과 α -올레핀을 공중합함으로써 제조 가능하다.
- [0088] α -올레핀으로는, 일반적으로 α -올레핀이라고 칭해지고 있는 것이면 되고, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 3 ~ 12 의 α -올레핀인 것이 바람직하다. 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌·헥센-1 공중합체, 에틸렌·부텐-1 공중합체, 에틸렌·옥텐-1 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명에 관련되는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 는, 시판품으로서 입수한 것이어도 되고, 예를 들어, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포론-Z ZF220, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포론-Z ZF230, 토소 (주) 제조 (상품명) 니포론-L F14 등을 들 수 있다.
- [0090] 또한, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2013-81494 공보 등에 기재된 중합 촉매의 존재하에, 에틸렌과 탄소수 3 ~ 8 의 α -올레핀을 공중합하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0091] [5] 폴리에틸렌 수지 조성물
- [0092] 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물은, 전술한 고밀도 폴리에틸렌 (A), 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1), (B2) 및 에틸렌계 중합체 (C) 를, 종래 공지된 방법, 예를 들어 헨셀 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 혹은 이와 같은 방법으로 얻어진 혼합물을 추가로 1 축 압출기, 2 축 압출기, 니더, 밴버리 믹서 등으로 용융 혼련한 후, 조립 (造粒) 함으로써 얻을 수 있다.
- [0093] 본 발명의 적층체를 구성하는 외층 및 내층의 제조에 사용하는 수지 조성물은, MFR 이 1.0 ~ 5.0, 밀도가 925 ~ 950 kg/m³ 의 범위에 있는 경우에는, 성형 안정성이 양호하고, 121 °C 에서의 열간 처리 후의 유연성과 필름 외관의 밸런스가 특히 우수하기 때문에, 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 적층체를 구성하는 중간층의 제조에 사용하는 수지 조성물은, MFR 이 1.0 ~ 5.0, 밀도가 910 ~ 925 kg/m³ 의 범위에 있는 경우에는, 성형 안정성이 양호하고, 열간 처리 후의 유연성과 투명성의 밸런스가 특히 우수하기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0094] 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에 있어서, 통상적으로 사용되는 공지된 첨가제, 예를 들어 산화 방지제, 중화제, 대전 방지제, 활제, 안티 블로킹제, 방담제, 유기계 혹은 무기계의 안료, 자외선 흡수제, 분산제 등을 적절히 필요에 따라 배합할 수 있다. 본 발명에 관련되는 수지 조성물에 상기의 첨가제를 배합하는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 중합 후의 펠릿 조립 공정에서 직접 첨가하는 방법, 또한, 미리 고농도의 마스터 배치를 제작하고, 이것을 성형시에 드라이 블렌드하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0095] 또한, 본 발명의 폴리에틸렌 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않을 정도의 범위 내에서, 고압법 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 폴리-1-부텐 등의 다른 열가소성 수지를 배합하여 사용할 수도 있다.
- [0096] [6] 적층체
- [0097] 본 발명의 적층체는, 외층과 내층과 그들 사이에 배치된 중간층을 갖고, 외층 및 내층이 하기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 20 ~ 80 중량%, 하기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2) 20 ~ 80 중량%, 하기 특성 (e) ~ (f) 를 만족하는 에틸렌계 중합체 (C) 20 ~ 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체이다.

에틸렌 (B1) 0 ~ 50 중량% 및 하기 특성 (e) ~ (h) 를 만족하는 에틸렌계 중합체 (C) 5 ~ 40 중량% ((A), (B1) 및 (C) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 수지 조성물로 이루어지고, 중간층이 적어도 하기 특성 (a) ~ (b) 를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌 (A) 10 ~ 40 중량%, 하기 특성 (c) ~ (d) 를 만족하는 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B1) 60 ~ 90 중량% ((A) 및 (B1) 의 합계는 100 중량%) 를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 것이다.

- [0098] (a) 밀도가 945 ~ 970 kg/m³ 이다.
- [0099] (b) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.
- [0100] (c) 밀도가 890 ~ 915 kg/m³ 이다.
- [0101] (d) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.
- [0102] (e) 밀도가 930 ~ 960 kg/m³ 이다.
- [0103] (f) MFR 이 0.1 ~ 15.0 g/10 분이다.
- [0104] (g) 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피에 의한 분자량 측정에 있어서 2 개의 피크를 나타내고, 중량 평균 분자량 (Mw) 과 수평균 분자량 (Mn) 의 비 (Mw/Mn) 가 2.0 ~ 7.0 의 범위이다.
- [0105] (h) 분자량 분별했을 때의 Mn 이 10 만 이상인 프랙션 중에 장사슬 분기를 주사슬 1000 탄소수 당 0.15 개 이상 갖는다.
- [0106] 본 발명의 적층체는, 외층과 중간층과 내층 (내층이 히트 시일층) 을 이 순서로 갖는 것이면, 그 밖의 층 구성에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 층의 수에 대해서는, 상기 외층/중간층/내층으로 이루어지는 3 층이 가장 바람직하지만, 거기에 한정되지 않고, 외층/중간층/내층에 있어서의 중간층 중에 추가로 층을 구성시킨 외층/중간층/중심층/중간층/내층이라고 하는 층 구성이나, 외층과 중간층, 또는 중간층과 내층 사이에, 필요에 따라 적절히 다른 층을 형성할 수 있다. 그와 같은 다른 층으로는, 접착층, 가스 배리어층, 자외선 흡수층 등을 들 수 있다. 예를 들어, 외층/접착층/가스 배리어층/접착층/중간층/내층과 같은 6 층 구조를 취할 수도 있다. 또한, 외층의 더욱 외측에 새로운 층을 형성할 수도 있다.
- [0107] 또한, 접착층을 구성하는 접착제로는, 폴리우레탄계 접착제, 아세트산비닐 접착제, 핫 멜트 접착제, 혹은 무수 말레산 변성 폴리올레핀, 아이오노머 수지 등의 접착성 수지를 들 수 있다. 층 구성에 접착층을 포함하는 경우에는, 외층, 중간층, 내층 등의 필수 구성층을, 이들 접착제와 함께 공압출함으로써 적층할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 있어서의 적층체의 전체 두께는 특별히 한정되지 않고, 필요에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 바람직하게는 0.01 ~ 1 mm, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 mm 이다.
- [0109] 각 층의 두께비는 특별히 한정되지 않지만, 멸균 처리 등에 의한 변형이나 용착을 방지하기 위해서 밀도를 높은 외층이나 내층은 두께를 얇게 하고, 투명성을 높이기 위해서 밀도를 낮게 한 중간층의 두께는 두껍게 하는 것이, 투명성과 내열성의 밸런스가 양호해지기 때문에 바람직하다. 각 층의 두께비로는, 외층 : 중간층 : 내층 = 1 ~ 30 : 40 ~ 98 : 1 ~ 30 정도 (단, 전체의 합계를 100 으로 한다) 가 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 적층체는, 목적에 따라, 외층, 중간층 및 내층 중, 1 층 또는 2 층을, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 폴리프로필렌계 수지 등의 다른 수지로 치환하여 사용하는 것도 가능하다. 특히, 폴리프로필렌계 수지는, 본 발명의 목적의 하나인 121 °C 에서의 멸균 내열성을 갖기 때문에, 멸균 처리가 필요한 의료 용기로서 사용하는 것이 가능하다. 의료 용기용 재료에 일반적으로 사용되는 폴리프로필렌계 수지로는, 폴리프로필렌의 호모폴리머, 프로필렌- α -올레핀 랜덤 공중합체, 프로필렌- α -올레핀 블록 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리프로필렌과 다른 열가소성 엘라스토머의 혼합물이어도 된다. 열가소성 엘라스토머로는, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐 1 공중합체 등의 에틸렌- α -올레핀 공중합체계 엘라스토머, 혹은 SEBS, SBS, SEPS 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0111] 본 발명의 적층체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 수냉식 또는 공냉식 공압출 다층 인플레이션법, 공압출 다층 T 다이법, 드라이 라미네이션법, 압출 라미네이션법 등에 의해 다층 필름 또는 시트로 하는 방법을 들 수 있다. 이들 중에서, 수냉식 공압출 다층 인플레이션법 또는 공압출 다층 T 다이법을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 수냉식 공압출 다층 인플레이션법을 사용한 경우, 투명성, 위생성 등의 점에서 많은 이점을 갖는다. 또한, 다층 블로우 성형법에 의해 적층체를 보틀상으로 성형해도 된다.

[0112] [7] 의료 용기

[0113] 본 발명의 의료 용기는, 약액을 수용하는 수용부를 구비한 의료 용기로서, 적어도 수용부가 상기 적층체로 이루어지는 것이다. 상기 적층체를, 수냉식 또는 공냉식 공압출 다층 인플레이션법, 공압출 다층 T 다이법, 드라이 라미네이션법, 압출 라미네이션법 등에 의해 필름상으로 성형한 경우에는, 얻어진 필름을 2 장 중첩하여, 주변부를 히트 시일함으로써, 주머니 모양의 수용부를 성형할 수 있다. 또한, 얻어진 필름을 진공 성형, 압공 성형 등의 열판 성형에 의해, 수용부가 되는 오목부를 성형한 후, 오목부끼리 대향하도록 중첩하여, 주변부를 히트 시일함으로써 수용부를 성형할 수도 있다. 이 때, 약액의 주출입구가 되는 포트부는, 상기 수용부의 성형시에 동시에 히트 시일하여 형성시켜도 되고, 수용부의 형성과 포트부의 형성을 별도의 공정으로 실시하는 것도 가능하다. 상기 적층체를, 다층 블로우 성형법 등에 의해 보틀상으로 성형하여, 수용부를 형성시키는 것도 가능하다. 다층 블로우 성형에서는, 적층체로 이루어지는 패리슨을 압출하고, 금형으로 패리슨을 끼워넣은 후, 패리슨 중에 청정 에어를 불어넣음으로써 수용부를 형성시킬 수 있다. 또한, 포트부의 형성은, 수용부와와의 일체 성형용 금형을 사용하는 방법, 포트부를 수용부에 히트 시일하는 방법, 인서트 블로우 성형에 의해 수용부의 성형과 동시에 일체화하는 방법 등을 들 수 있다.

[0114] 본 발명의 폴리에틸렌계 의료 용기의 용도로는, 의료 관계 전반에 사용할 수 있고, 예를 들어 혈액 백, 혈소판 보존 백, 수액 (약액) 백, 의료용 복실 용기, 인공 투석용 백, 집안 용기, 주사액 앰플 등을 들 수 있다.

발명의 효과

[0115] 본 발명의 적층체는, 투명성, 유연성, 배리어성 및 클린성 (저미립자성) 이 우수하고, 또한 121 ℃ 에서의 멸균 처리 후에도 투명성을 유지할 수 있기 때문에, 높은 투명성이 요구되는 의료용의 수액 백이나 플라스틱 앰플과 같은 의료 용기에 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] 실시예

[0117] 이하에, 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0118] A. 수지

[0119] 실시예, 비교예에 사용한 수지의 여러 성질은 하기의 방법에 의해 평가하였다.

[0120] <분자량, 분자량 분포>

[0121] 중량 평균 분자량 (Mw), 수평균 분자량 (Mn), 중량 평균 분자량과 수평균 분자량의 비 (Mw/Mn) 및 피크 탑 분자량 (Mp) 은, GPC 에 의해 측정하였다. GPC 장치 (토소 (주) 제조 (상품명) HLC-8121GPC/HT) 및 칼럼 (토소 (주) 제조 (상품명) TSKgel GMHhr-H(20)HT) 을 이용하여, 칼럼 온도를 140 ℃ 로 설정하고, 용리액으로서 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용하여 측정하였다. 측정 시료는 1.0 mg/ml 의 농도로 조제하고, 0.3 ml 주입하여 측정하였다. 분자량의 검량선은, 분자량이 이미 알려진 폴리스티렌 시료를 사용하여 교정하였다. 또한, Mw 및 Mn 은 직사슬형 폴리에틸렌 환산의 값으로서 구하였다.

[0122] <분자량 분별>

[0123] 분자량 분별은, 칼럼으로서 유리 비즈 충전 칼럼 (직경 : 21 mm, 길이 : 60 cm) 을 이용하여, 칼럼 온도를 130 ℃ 로 설정하고, 샘플 1 g 을 자일렌 30 ml 에 용해시킨 것을 주입한다. 다음으로, 자일렌/2-에톡시에탄올의 비율이 5/5 인 것을 전개 용매로서 이용하여, 유출물을 제거한다. 그 후, 자일렌을 전개 용매로서 이용하여, 칼럼 중에 남은 성분을 유출시켜, 폴리머 용액을 얻는다. 얻어진 폴리머 용액에 5 배량의 메탄올을 첨가하여 폴리머분을 침전시키고, 여과 및 건조시킴으로써, Mn 이 10 만 이상인 성분을 회수하였다.

[0124] <장사슬 분기>

[0125] 장사슬 분기수는, 니혼 전자 (주) 제조 JNM-GSX400 형 핵자기 공명 장치를 사용하여, 13C-NMR 에 의해 핵실기 이상의 분기수를 측정하였다. 용매는 벤젠-d6/오르트 디클로로벤젠 (체적 비 30/70) 이다. 주사슬 메틸렌탄소 (화학 시프트 : 30 ppm) 1,000 개 당의 개수로서, α-탄소 (34.6 ppm) 및 β-탄소 (27.3 ppm) 의 피크의 평균치로부터 구하였다.

- [0126] <강열 잔분>
- [0127] 일본 약국방에 규정된 강열 잔분 시험법에 준거하여, 시료 50 g 을 정밀 칭량한 후, 백금 접시에 넣어 가스 버너에 의해 연소시키고, 추가로 전기로로 650 ℃, 1 시간의 조건으로 완전 재화시켰을 때의 잔류물의 중량을 칭량하고, 초기 중량에 대한 백분율을 구하는 것에 의해 산출하였다.
- [0128] <n-헵탄 추출량>
- [0129] 200 메시 패스의 분쇄 시료 약 10 g 을 정밀 칭량하고, 400 ml 의 n-헵탄을 첨가하여 50 ℃ 에서 2 시간 추출을 실시하고, 추출액으로부터 용매를 증발시켜, 건조 고화시켜 얻은 추출물의 중량의 초기 중량에 대한 백분율을 구하는 것에 의해 산출하였다.
- [0130] <밀도>
- [0131] 밀도는, JIS K 6922-1 에 준거하여 밀도 구배관법으로 측정하였다.
- [0132] <MFR>
- [0133] MFR (멜트 플로우 레이트) 는, JIS K 6922-1 에 준거하여 측정을 실시하였다.
- [0134] <용융 장력>
- [0135] 용융 장력의 측정용 시료는, 샘플에 내열 안정제 (치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조, 이르가녹스 1010TM ; 1,500 ppm, 이르가포스 168TM ; 1,500 ppm) 를 첨가한 것을, 인터널 믹서 (도요 정기 제작소 제조, 상품명 라보 플라스틱밀) 를 사용하여, 질소 기류하, 190 ℃, 회전수 30 rpm 으로 30 분간 혼련한 것을 사용하였다.
- [0136] 용융 장력의 측정은, 배럴 직경 9.55 mm 의 모관 점도계 (도요 정기 제작소, 상품명 캐필로그래프) 에, 길이가 8 mm, 직경이 2.095 mm 인 다이스를 유입각이 90° 가 되도록 장착하여 측정하였다. 온도를 160 ℃ 로 설정하고, 피스톤 강하 속도를 10 mm/분, 연신비를 47 로 설정하고, 인취에 필요한 하중 (mN) 을 용융 장력으로 하였다. 최대 연신비가 47 미만인 경우, 파단하지 않는 최고의 연신비에서의 인취에 필요한 하중 (mN) 을 용융 장력으로 하였다.
- [0137] 실시예, 비교예에서는, 하기의 방법에 의해 제조한 수지 및 시판품을 사용하였다.
- [0138] (1) 고밀도 폴리에틸렌
- [0139] (A)-1
- [0140] [변성 점토의 조제]
- [0141] 탈이온수 4.8 ℓ, 에탄올 3.2 ℓ 의 혼합 용매에, 디메틸베헤닐아민 ; (C₂₂H₄₅)(CH₃)₂N 354 g 과 37 % 염산 83.3 ml 를 첨가하여, 디메틸베헤닐아민 염산염 용액을 조제하였다. 이 용액에 합성 헥트라이트 1,000 g 을 첨가하여 하룻밤 교반하고, 얻어진 반응액을 여과한 후, 고체분을 물로 충분히 세정하였다. 고체분을 건조시킨 결과, 1,180 g 의 유기 변성 점토 화합물을 얻었다. 적외선 수분계로 측정된 함액량은 0.8 % 였다. 다음으로, 이 유기 변성 점토 화합물을 분쇄하여, 평균 입경을 6.0 μm 로 조제하였다.
- [0142] [중합 촉매의 조제]
- [0143] 5 ℓ 의 플라스크에, [변성 점토 화합물의 조제] 의 항에서 얻은 유기 변성 점토 화합물 450 g, 헥산 1.4 kg 을 첨가하고, 그 후 트리아소부틸알루미늄의 헥산 20 중량% 용액 1.78 kg (1.8 몰), 비스(n-부틸-시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 7.32 g (18 밀리 몰) 을 첨가하고, 60 ℃ 로 가열하여 1 시간 교반하였다. 반응 용액을 45 ℃ 로 냉각시키고, 2 시간 정지 (靜置) 한 후에 경사법으로 상청액을 제거하였다. 다음으로, 트리아소부틸알루미늄의 헥산 1 중량% 용액 1.78 kg (0.09 몰) 을 첨가하고, 45 ℃ 에서 30 분간 반응시켰다. 반응 용액을 45 ℃ 에서 2 시간 정지한 후에 경사법으로 상청액을 제거하고, 트리아소부틸알루미늄의 헥산 20 중량% 용액 0.45 kg (0.45 몰) 을 첨가하고, 헥산으로 재희석하여 전체량을 4.5 ℓ 로 하여 중합 촉매를 조제하였다.
- [0144] [(A)-1 의 제조]
- [0145] 내용량 300 ℓ 의 중합기에, 헥산을 135 kg/시, 에틸렌을 20.0 kg/시, 부텐-1 을 0.3 kg/시, 수소 5 NL/시 및 [중합 촉매의 조제] 의 항에서 얻어진 중합 촉매를 연속적으로 공급하였다. 또한, 보조 촉매로서 액 중의

트리아소부틸알루미늄의 농도를 0.93 밀리 몰/kg 헥산이 되도록, 각각 연속적으로 공급하였다. 중합 온도는 85 °C 로 제어하였다. 얻어진 고밀도 폴리에틸렌 ((A)-1) 은 MFR = 1.0 g/10 분, 밀도 952 kg/m³ 이었다.

(A)-1 의 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0146] (A)-2

[0147] [변성 점토의 조제]

[0148] (A)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.

[0149] [중합 촉매의 조제]

[0150] (A)-1 과 동일한 방법에 의해 중합 촉매를 조제하였다.

[0151] [(A)-2 의 제조]

[0152] 내용량 300 ℓ 의 중합기에, 헥산을 135 kg/시, 에틸렌을 20.0 kg/시, 부텐-1 을 0.4 kg/시, 수소 8 NL/시 및 [중합 촉매의 조제] 의 항에서 얻어진 중합 촉매를 연속적으로 공급하였다. 또한, 보조 촉매로서 액 중의

트리아소부틸알루미늄의 농도를 0.93 밀리 몰/kg 헥산이 되도록, 각각 연속적으로 공급하였다. 중합 온도는 85 °C 로 제어하였다. 얻어진 고밀도 폴리에틸렌 ((A)-2) 는 MFR = 3.0 g/10 분, 밀도 945 kg/m³ 이었다.

(A)-2 의 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0153] (A)-3 : 하기 시판품을 사용하였다.

[0154] 토소 (주) 제조, (상품명) 니포론하드 5700 (MFR = 1.0 g/10 분, 밀도 = 954 kg/m³) (A)-3 의 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

고밀도 폴리에틸렌	단위	(A)-1	(A)-2	(A)-3
MFR	g/10분	1.0	3.0	1.0
밀도	kg/m ³	952	945	954
Mw/Mn	—	2.8	2.6	5.4
강열 성분	wt%	0.008	0.011	0.025

[0155]

[0156] (2) 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌

[0157] (B1)-1

[0158] [변성 점토의 조제]

[0159] 물 1,500 ml 에 37 % 염산 30 ml 및 N,N-디메틸-베헤닐아민을 106 g 첨가하여, N,N-디메틸-베헤닐암모늄 염산 염 수용액을 조제하였다. 평균 입경 7.8 μm 의 몬토릴로나이트 300 g (쿠니미네 공업 제조, 상품명 쿠니피 아 F 를 제트 분쇄기로 분쇄함으로써 조제하였다) 을 상기 염산염 수용액에 첨가하여, 6 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 여과하고, 얻어진 케이크를 6 시간 감압 건조시켜, 변성 점토 화합물 370 g 을 얻었다.

[0160] [중합 촉매의 조제]

[0161] 질소 분위기하의 20 ℓ 스테인리스 용기에 헵탄 3.3 ℓ, 트리에틸알루미늄의 헵탄 용액 (20 중량% 희석품) 을 알루미늄 원자 당 1.13 mol (0.9 ℓ) 및 상기에서 얻어진 변성 점토 화합물 50 g 을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 거기에 디페닐메틸렌(4-페닐-인덴yl)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드를 지르코늄 원자 당 1.25 mmol 첨가하여 12 시간 교반하였다. 얻어진 현탁계에 지방족계 포화 탄화수소 용매 (이

데미즈 석유 화학 제조, 상품명 IP 솔벤트 2835) 5.8 ℓ 를 첨가함으로써, 촉매를 조제하였다. (지르코늄 농도 0.125 mmol/ℓ)

[0162] [(B1)-1 의 제조]

[0163] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하여, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 18 mol%, 수소 농도를 7 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500

rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B1)-1) 은 MFR = 3.5 g/10 분, 밀도 910 kg/m³ 이었다. (B1)-1 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

- [0164] (B1)-2
- [0165] [변성 점토의 조제]
- [0166] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.
- [0167] [중합 촉매의 조제]
- [0168] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 중합 촉매를 조제하였다.
- [0169] [(B1)-2 의 제조]
- [0170] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하고, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 18 mol%, 수소 농도를 5 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500 rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B1)-2) 는 MFR = 2.0 g/10 분, 밀도 907 kg/m³ 이었다. (B1)-2 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0171] (B1)-3
- [0172] [변성 점토의 조제]
- [0173] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.
- [0174] [중합 촉매의 조제]
- [0175] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 중합 촉매를 조제하였다.
- [0176] [(B1)-3 의 제조]
- [0177] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하고, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 20 mol%, 수소 농도를 15 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500 rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B1)-3) 은 MFR = 12.0 g/10 분, 밀도 907 kg/m³ 이었다. (B1)-3 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0178] (B1)-4
- [0179] [변성 점토의 조제]
- [0180] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.
- [0181] [중합 촉매의 조제]
- [0182] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 중합 촉매를 조제하였다.
- [0183] [(B1)-4 의 제조]
- [0184] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하고, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 23 mol%, 수소 농도를 1 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500 rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B1)-4) 는 MFR = 0.8 g/10 분, 밀도 900 kg/m³ 이었다. (B1)-4 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0185] (B1)-5 : 하기 시판품을 사용하였다. 토소 (주) 제조, (상품명) 니포론-Z ZF220 (MFR = 2.0 g/10 분, 밀도 = 913 kg/m³) (B1)-5 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0186] (B2)-1
- [0187] [변성 점토의 조제]

- [0188] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.
- [0189] [중합 촉매의 조제]
- [0190] 질소 분위기하의 20 ℓ 스테인리스 용기에 헵탄 2.5 ℓ, 트리에틸알루미늄의 헵탄 용액 (20 중량% 희석품) 을 알루미늄 원자 당 4.5 mol (3.6 ℓ) 및 상기에서 얻어진 변성 점토 화합물 300 g 을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 거기에 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드를 지르코늄 원자 당 10 mmol 첨가하여 12 시간 교반하였다. 얻어진 현탁계에 지방족계 포화 탄화수소 용매 (이데미츠 석유 화학 제조, 상품명 IP 솔벤트 2835) 8.7 ℓ 를 첨가함으로써, 촉매를 조제하였다.(지르코늄 농도 0.67 mmol/ℓ).
- [0191] [(B2)-1 의 제조]
- [0192] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하고, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 20 mol%, 수소 농도를 4 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500 rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 °C 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B2)-1) 은 MFR = 2.5 g/10 분, 밀도 921 kg/m³ 이었다. (B2)-1 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0193] (B2)-2
- [0194] [변성 점토의 조제]
- [0195] (B1)-1 과 동일한 방법에 의해 변성 점토 화합물을 조제하였다.
- [0196] [중합 촉매의 조제]
- [0197] (B2)-1 과 동일한 방법에 의해 중합 촉매를 조제하였다.
- [0198] [(B2)-2 의 제조]
- [0199] 고온 고압 중합용에 장비된 조형 반응기를 이용하여, 에틸렌 및 1-헥센을 연속적으로 반응기에 압입하고, 전체 압을 90 MPa, 1-헥센 농도를 10 mol%, 수소 농도를 5 mol% 가 되도록 설정하였다. 그리고 반응기를 1,500 rpm 으로 교반하고, 상기에 의해 얻어진 중합 촉매를 반응기의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 평균 온도를 200 °C 로 유지하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 ((B2)-2) 는 MFR = 3.6 g/10 분, 밀도 931 kg/m³ 이었다. (B2)-2 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0200] (B2)-3
- [0201] 상기 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 (B2)-1 과 (B2)-2 를 50/50 (중량부/중량부) 으로 배합한 블렌드물을 (B2)-3 으로 하였다. 또한, (B2)-3 을 인터널 믹서 (도요 정기 제작소 제조, 상품명 라보 플라스틱밀) 를 사용하여, 질소 기류하, 170 °C, 회전수 30 rpm 으로 15 분간 혼련한 용융 혼련물은 MFR = 3.1 g/10 분, 밀도 926 kg/m³ 이었다. 이 용융 혼련물의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0202] (B2)-4 : 하기 시판품을 사용하였다.
- [0203] 토소 (주) 제조, (상품명) 니포론-Z ZF230 (MFR = 2.0 g/10 분, 밀도 = 920 kg/m³) (B2)-4 의 기본 특성 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

지시사항	단위	(B1)-1	(B1)-2	(B1)-3	(B1)-4	(B1)-5	(B2)-1	(B2)-2	(B2)-3	(B2)-4
MFR	g/10분	3.5	2.0	12.0	0.8	2.0	2.5	3.6	2.1	2.0
밀도	kg/m ³	910	907	907	900	913	921	931	926	920
Mw/Mn	-	2.4	2.2	2.1	2.4	2.5	2.0	2.2	2.3	2.6
1-헵탄 추출량	wt%	0.8	1.0	1.1	1.2	1.5	0.4	0.2	0.3	1.8

[0204]

[0205] (3) 에틸렌계 중합체

[0206] (C)-1

[0207] [변성 점토의 조제]

[0208] 1 l 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 17.5 g 및 디메틸베헤닐아민 (라이온 주식회사 제조 (상품명) 아민 DM22D) 49.4 g (140 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥트라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 132 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 15 μm 로 하였다.

[0209] [중합 촉매의 조제]

[0210] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 [변성 점토의 조제] 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 과 헥산을 108 ml 넣고, 이어서 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,4,7-트리메틸인테닐)지르코늄디 클로라이드를 0.4406 g, 및 20 % 트리이소부틸알루미늄 142 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 45 °C 까지 냉각시킨 후에 상청액을 빼내어, 200 ml 의 헥산으로 5 회 세정 후, 헥산을 200 ml 첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 12.4 중량%).

[0211] [(C)-1 의 제조]

[0212] 2 l 의 오토클레이브에 헥산을 1.2 l, 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어 진 촉매 현탁액을 52 mg (고형분 6.4 mg 상당) 첨가하고, 70 °C 로 승온 후, 1-부텐을 17.6 g 첨가하고, 분압이 0.80 MPa 가 되도록 에틸렌/수소 혼합 가스를 연속적으로 공급하였다 (에틸렌/수소 혼합 가스 중의 수소의 농도

: 590 ppm). 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 61.8 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 1.6 g/10 분, 밀도는 930 kg/m³ 이었다. 또한, 수평균 분자량은 17,600, 중량 평균 분자량은 86,700 이고, 분자량 30,500 및 155,300 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.27 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 20.1 중량% 였다. 또한, 용융 장력은 75 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0213] (C)-2

[0214] [변성 점토의 조제]

[0215] 1 l 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 18.8 g 및 디메틸헥사코실아민 (Me₂N(C₂₆H₅₃), 통상적인 방법에 의해 합성) 49.1 g (120 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥토라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 140 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 14 μm 로 하였다.

[0216] [중합 촉매의 조제]

[0217] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 [변성 점토의 조제] 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 과 헥산을 108 ml 넣고, 이어서 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,4,7-트리메틸-1-인테닐)지르코늄디클로라이드를 0.4406 g, 및 20 % 트리이소부틸알루미늄 142 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 45 °C 까지 냉각시킨 후에 상청액을 빼내어, 200 ml 의 헥산으로 5 회 세정 후, 헥산을 200 ml 첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 12.0 중량%)

[0218] [(C)-2 의 제조]

[0219] 2 l 의 오토클레이브에 헥산을 1.2 l , 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어진 촉매 현탁액을 75 mg (고형분 9.0 mg 상당) 첨가하고, 80 °C 로 승온 후, 1-부텐을 8.3 g 첨가하고, 분압이 0.85 MPa 가 되도록 에틸렌/수소 혼합 가스를 연속적으로 공급하였다 (에틸렌/수소 혼합 가스 중의 수소의 농도 : 850 ppm). 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 58.5 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 4.0 g/10 분, 밀도는 941 kg/m³ 이었다. 또한, 수평균 분자량은 21,200, 중량 평균 분자량은 74,000 이고, 분자량 41,500 및 217,100 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.18 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 14.8 중량% 였다. 또한, 용융 장력은 49 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0220] (C)-3

[0221] [변성 점토의 조제]

[0222] 1 l 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 15.0 g 및 디메틸베헤닐아민 (라이온 주식회사 제조 (상품명) 아민 DM22D) 42.4 g (120 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥토라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 122 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 15 μm 로 하였다.

[0223] [중합 촉매의 조제]

[0224] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 [변성 점토의 조제] 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 과 헥산을 108 ml 넣고, 이어서 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,4,7-트리메틸-1-인테닐)지르코늄디클로라이드를 0.4406 g, 및 20 % 트리이소부틸알루미늄 142 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 45 °C 까지 냉각시킨 후에 상청액을 빼내어, 200 ml 의 헥산으로 5 회 세정 후, 헥산을 200 ml 첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 11.5 중량%).

[0225] [(C)-3 의 제조]

- [0226] 2 ℓ 의 오토클레이브에 hexan을 1.2 ℓ, 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어진 촉매 현탁액을 70 mg (고형분 8.4 mg 상당) 첨가하고, 80 °C 로 승온 후, 1-부텐을 2.4 g 첨가하고, 분압이 0.90 MPa 가 되도록 에틸렌/수소 혼합 가스를 연속적으로 공급하였다 (에틸렌/수소 혼합 가스 중의 수소의 농도 : 720 ppm). 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 63.0 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 11.5 g/10 분, 밀도는 954 kg/m³ 이었다. 또한, 수평균 분자량은 16,200, 중량 평균 분자량은 58,400 이고, 분자량 28,200 및 181,000 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.16 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 6.8 중량% 였다. 또한, 용융 장력은 38 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0227] (C)-4
- [0228] [변성 점토의 조제]
- [0229] 1 ℓ 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 20.0 g 및 디메틸베헤닐아민 (라이온 주식회사 제조 (상품명) 아민 DM22D) 56.5 g (160 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥토라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 145 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 15 μm 로 하였다.
- [0230] [중합 촉매의 조제]
- [0231] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 (1) 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 과 hexan을 108 ml 넣고, 이어서 디메틸실릴렌 (시클로펜타디에닐)(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 0.4406 g, 및 20 % 트리이소부틸알루미늄 142 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 45 °C 까지 냉각시킨 후에 상청액을 빼내어, 200 ml 의 hexan으로 5 회 세정 후, hexan을 200 ml 첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 11.2 중량%).
- [0232] [(C)-4 의 제조]
- [0233] 2 ℓ 의 오토클레이브에 hexan을 1.2 ℓ, 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어진 촉매 현탁액을 74 mg (고형분 8.3 mg 상당) 첨가하여, 65 °C 로 승온 후, 1-부텐을 17.5 g 첨가하고, 분압이 0.75 MPa 가 되도록 에틸렌/수소 혼합 가스를 연속적으로 공급하였다 (에틸렌/수소 혼합 가스 중의 수소의 농도 : 570 ppm). 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 51.5 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 0.8 g/10 분, 밀도는 928 kg/m³ 이었다. 또한, 수평균 분자량은 17,900, 중량 평균 분자량은 99,300 이고, 분자량 28,100 및 229,100 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.26 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 25.4 중량% 였다. 또한, 용융 장력은 90 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0234] (C)-5
- [0235] [변성 점토의 조제]
- [0236] 1 ℓ 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 15.0 g 및 디메틸베헤닐아민 (라이온 주식회사 제조 (상품명) 아민 DM22D) 42.4 g (120 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥토라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 122 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 15 μm 로 하였다.
- [0237] [중합 촉매의 조제]
- [0238] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 [변성 점토의 조제] 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 과 hexan을 108 ml 넣고, 이어서 디메틸실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 0.4406 g, 및 20 % 트리이소부틸알루미늄 142 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 45 °C 까지 냉각시킨 후에 상청액을 빼내어, 200 ml 의 hexan으로 5 회 세정 후, hexan을 200 ml

첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 11.5 중량%).

[0239] [(C)-5 의 제조]

[0240] 2 ℓ 의 오토클레이브에 헥산을 1.2 ℓ, 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어진 촉매 현탁액을 90 mg (고형분 10.4 mg 상당) 첨가하고, 65 °C 로 승온 후, 1-부텐을 17.5 g 첨가하고, 분압이 0.75 MPa 가 되도록 에틸렌/수소 혼합 가스를 연속적으로 공급하였다 (에틸렌/수소 혼합 가스 중의 수소의 농도 : 550 ppm). 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 61.4 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 0.08 g/10 분, 밀도는 926 kg/m³ 이었다. 또한, 수평균 분자량은 21,900, 중량 평균 분자량은 127,000 이고, 분자량 31,300 및 247,800 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.32 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 36.9 중량% 였다. 또한, 용융 장력은 140 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0241] (C)-6

[0242] [변성 점토의 조제]

[0243] 1 ℓ 의 플라스크에 공업용 알코올 (닛폰 알코올 판매사 제조 (상품명) 에키넨 F-3) 300 ml 및 증류수 300 ml 를 넣고, 농염산 15.0 g 및 디메틸베헤닐아민 (라이온 주식회사 제조 (상품명) 아민 DM22D) 42.4 g (120 mmol) 을 첨가하고, 45 °C 로 가열하여 합성 헥트라이트 (Rockwood Additives 사 제조 (상품명) 라포나이트 RDS) 를 100 g 분산시킨 후, 60 °C 로 승온시켜 그 온도를 유지한 채로 1 시간 교반하였다. 이 슬러리를 여과 분리 후, 60 °C 의 물 600 ml 로 2 회 세정하고, 85 °C 의 건조기 내에서 12 시간 건조시킴으로써 122 g 의 유기 변성 점토를 얻었다. 이 유기 변성 점토는 제트 밀 분쇄하여, 메디안 직경을 15 μm 로 하였다.

[0244] [중합 촉매의 조제]

[0245] 온도계와 환류관이 장착된 300 ml 의 플라스크를 질소 치환한 후에 [변성 점토의 조제] 에서 얻어진 유기 변성 점토 25.0 g 을 헥산 165 ml 에 현탁시키고, 디메틸실란디일비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 0.3485 g 및 트리에틸알루미늄의 헥산 용액 (1.18 M) 85 ml 를 첨가하여 60 °C 에서 3 시간 교반하였다. 정치하여 실온까지 냉각 후에 상청액을 빼내어, 1 % 트리이소부틸알루미늄의 헥산 용액 200 ml 로 2 회 세정하였다. 세정 후의 상청액을 빼내어, 5 % 트리이소부틸알루미늄의 헥산 용액으로 전체를 250 ml 로 하였다. 이어서, 별도의 디페닐메틸렌(1-시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.1165 g 의 헥산 10 ml 현탁액에 20 % 트리이소부틸알루미늄의 헥산 용액 (0.71 M) 5 ml 를 첨가하는 것에 의해 조제한 용액을 첨가하여, 실온에서 6 시간 교반하였다. 정치하여 상청액을 제거, 헥산 200 ml 로 2 회 세정 후, 헥산을 200 ml 첨가하여 촉매 현탁액을 얻었다 (고형 중량분 : 12.0 중량%).

[0246] [(C)-6 의 제조]

[0247] 2 ℓ 의 오토클레이브에 헥산을 1.2 ℓ, 20 % 트리이소부틸알루미늄을 1.0 ml, [중합 촉매의 조제] 에서 얻어진 촉매 현탁액을 125 mg (고형분 15.0 mg 상당) 첨가하고, 85 °C 로 승온 후, 1-부텐을 2.4 g 첨가하고, 분압이 0.90 MPa 가 되도록 에틸렌을 연속적으로 공급하였다. 90 분 경과 후에 탈압하고, 슬러리를 여과 분리 후, 건조시킴으로써 45.0 g 의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 MFR 은 4.4 g/10 분이고, 밀도는 951 kg/m³ 이었다. 수평균 분자량은 9,100, 중량 평균 분자량은 77,100 이고, 분자량 10,400 및 168,400 의 위치에 피크가 관측되었다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션 중에 포함되는 장사슬 분기수는, 주사슬 1000 탄소수 당 0.24 개였다. 또한, 분자량 분별했을 때의 Mn 10 만 이상의 프랙션의 비율은, 전체 폴리머의 15.7 중량% 였다. 또한, 용융 장력 210 mN 였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0248] (S)-1 : 하기 시판품을 사용하였다.

[0249] 토소 (주) 제조, (상품명) 페트로센 219 (MFR = 3.0 g/10 분, 밀도 = 934 kg/m³) (S)-1 의 기본 특성 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0250] (S)-2 : 하기 시판품을 사용하였다.

[0251] 니혼 폴리올레핀 (주) 제조, (상품명) RS1000 (MFR = 0.1 g/10 분, 밀도 = 953 kg/m³) (S)-2 의 기본 특성 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

에틸렌계 중합체	단위	(C)-1	(C)-2	(C)-3	(C)-4	(C)-5	(C)-6	(S)-1	(S)-2
MFR	g/10분	1.6	4.0	11.5	0.8	0.08	4.4	3.0	0.1
밀도	kg/m ³	530	941	954	928	926	951	934	953
Mn	-	17,400	21,200	16,200	17,900	21,900	5,100	18,300	21,500
Mw	-	86,700	74,000	53,400	99,300	127,000	77,100	66,500	128,300
Mw/Mn	-	4.9	3.5	3.6	5.6	5.8	8.5	3.6	6.0
분자량 피크	-	30,500	41,500	28,200	28,100	31,300	10,400	39,300	45,700
Mn 미만 이상 분종의 장거슬 분기수	개/1000 분자	0.27	0.18	0.16	0.26	0.32	0.24	5.30	0.010만
Mn 미만 이상 분종의 비율	wt%	20.1	14.8	6.8	25.4	35.9	15.7	17.8	31.8
MS	ppm	75	49	38	90	140	210	90	290

[0252]

[0253]

B. 적층체 및 밀봉 용기

[0254]

실시에, 비교예에 사용한 적층체 및 의료 용기는 하기의 방법에 의해 제조하고, 멸균 처리를 실시하였다.

[0255]

<적층체 및 의료 용기의 제조>

[0256]

3 층 수냉 인플레이션 성형기 (플라코사 제조) 를 사용하여, 실린더 온도 180 °C, 수조 온도 15 °C, 인취 속도 4 m/분으로 필름 폭 135 mm, 필름 두께 250 μm 의 3 층 필름을 성형하였다. 또한, 각 층의 두께는 외층/중간층/내층 = 20 μm/210 μm/20 μm 로 하였다. 이어서, 상기 3 층 필름으로부터 길이 195 mm 의 샘플을 잘라, 일방의 끝을 히트 시일하여 주머니 모양으로 한 후, 초순수를 300 ml 충전하고, 헤드 스페이스를 50 ml 형성하여 히트 시일하여 의료 용기를 제작하였다.

[0257]

<멸균 처리>

[0258]

상기 의료 용기를, 증기 멸균 장치 ((주) 히사카 제작소 제조) 를 사용하여, 온도 121 °C 에서 20 분간 멸균 처리를 실시하였다.

[0259]

실시에, 비교예에 사용한 적층체 및 의료 용기의 여러 성질은 하기의 방법에 의해 평가하였다.

[0260]

<성형 안정성>

[0261]

3 층 수냉 인플레이션 성형기에 의한, 성막시의 필름 (버블) 의 안정성을 육안으로 관찰, 평가하였다.

[0262]

○ : 버블 안정성 양호

[0263]

× : 버블 변동 큼

[0264]

<필름의 표면 평활성>

- [0265] 상기 성형 필름의 표면 상태를 육안으로 관찰, 평가하였다.
- [0266] ○ : 표면 평활성 양호
- [0267] × : 표면 거칠기 큼
- [0268] <필름 외관>
- [0269] 멸균 처리 후의 필름 표면의 주름, 변형 및 내층 사이의 용착 등을 육안으로 평가하고, 주름, 변형을 볼 수 없는 경우를 4 점, 약간의 주름, 변형을 볼 수 있는 경우를 3 점, 현저한 주름, 변형을 볼 수 있는 경우를 2 점, 내층끼리가 용착된 경우를 1 점으로 하였다.
- [0270] <투명성>
- [0271] 상기 3 층 필름 및 멸균 처리 후의 의료 용기로부터, 폭 10 mm × 길이 50 mm 의 시험편을 잘라, 자외 가시 분광 광도계 (닛폰 분광 주식회사 제조 형식 V-530) 를 사용하여, 순수 중에서 파장 450 nm 에 있어서의 광선 투과율을 측정하였다. 멸균 처리 후에 70 % 이상의 광선 투과율이 유지되는 경우를 투명성이 양호한 의료 용기의 기준으로 하였다.
- [0272] <필름의 유연성>
- [0273] JIS K 7161 에 준거하여, 상기 멸균 처리 후의 의료 용기로부터 시험편을 타발하고, 인장 시험기 (형식 오토 그랩프 DCS-500, 시마즈 제작소 제조) 를 사용하여 5 % 탄성률을 측정하였다. 탄성률의 값이 200 MPa 이하인 경우를 유연성 양호, 200 MPa 를 초과하는 경우를 유연성 불량으로 하였다.
- [0274] ○ : 유연성 양호
- [0275] × : 유연성 불량
- [0276] <투습도>
- [0277] JIS K 7129 A 법 (감습 센서법) 에 준거하여, 수증기 투과도계 (형식 L80-5000, Lyssy 사 제조) 에 의해 상기 멸균 처리 후의 의료 용기로부터 자른 시험편의 투습도를 측정하였다. 투습도가 1.0 g/(m² · 24 h) 이하인 경우를 배리어성이 양호한 의료 용기의 기준으로 하였다.
- [0278] <클린성 (미립자수)>
- [0279] 1 μm 이상의 미립자수가 0 개/10 ml 인 것이 확인된 초순수를, 상기 「의료 용기의 제조」 의 항에 기재한 방법으로 제조한 의료 용기에 충전 밀봉한 후, 121 °C 에서 20 분간의 열수 멸균 처리를 실시하고, 1 일 방치 후, HIAC/ROYCO 사 제조 미립자 카운터 「M-3000 · 4100 · HR-60HA」 를 사용하여 1 μm 이상의 미립자수를 측정하였다. 또한, 이들 조작용, 모두 클래스 1000 의 클린 룸 중에서 실시하였다. 미립자수가 10 개/ml 이하인 경우를 클린성이 양호한 의료 용기의 기준으로 하였다.
- [0280] 실시예 1
- [0281] 표 4 및 표 5 에 나타내는 수지 조성물을 사용하여, 수냉 인플레이션 성형기에 의해 3 층 필름을 성형하고, 성형 안정성 및 필름의 표면 평활성, 투명성을 평가하였다. 이어서, 얻어진 필름을 히트 시일하고, 초순수를 충전한 의료 용기를 제작하여, 121 °C 에서 고압 증기 멸균을 실시하고, 멸균 후의 필름 외관, 투명성, 유연성, 투습도 및 클린성을 평가하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0282] 실시예 2 ~ 10, 비교예 1 ~ 10
- [0283] 각 층에 사용하는 수지 조성물을 표 4 및 표 5 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 3 층 필름 및 의료 용기를 제작하여, 평가를 실시하였다. 결과를 표 6 및 표 7 에 나타낸다.

표 4

내외용 수시 조성물		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14
고밀도 폴리에틸렌(A)	수지No.	(A)-1	(A)-2	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-1	(A)-2	(A)-1	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-2	(A)-1	(A)-2
	밀도	952	945	952	945	945	952	945	952	952	945	954	945	952	945
	MFR	1.0	3.0	1.0	3.0	3.0	1.0	3.0	1.0	1.0	3.0	1.0	3.0	1.0	3.0
직사슬형 저밀도 폴리에틸렌(B)	수지No.	(B)-1	(B)-2	--	(B)-4	(B)-1	(B)-4	(B)-2	(B)-1	(B)-1	(B)-2	(B)-4	(B)-2	(B)-4	(B)-1
	밀도	910	907	--	900	921	900	907	910	910	900	907	913	910	910
	MFR	3.5	2.0	--	0.8	2.5	0.8	2.0	3.5	3.5	0.8	2.0	2.0	3.5	3.5
에틸렌계 중합체(C)	수지No.	(C)-1	(C)-2	(C)-1	(C)-3	(C)-1	(C)-2	(C)-1	(C)-4	(C)-5	(C)-6	(C)-1	(C)-2	(C)-1	(C)-2
	밀도	930	941	930	954	930	941	930	928	955	951	930	941	931	933
	MFR	1.6	4.0	1.6	11.5	1.5	4.0	1.6	0.80	0.08	4.40	1.5	4.0	3.00	0.10
조성(A)/(B)/(C)	46/50/15		30/30/40	75/0/25	62/30/10	30/40/30	35/30/35	30/30/40	30/30/40	30/30/40	60/30/10	30/30/40	30/30/40	30/30/40	30/40/30

[0284]

표 5

중간용 수시 조성물		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9
고밀도 폴리에틸렌(A)	수지No.	(A)-1	(A)-2	(A)-1	(A)-1	(A)-2	(A)-1	(A)-2	(A)-1	(A)-2
	밀도	952	945	952	952	945	952	945	952	945
	MFR	1.0	3.0	1.0	1.0	3.0	1.0	3.0	1.0	3.0
직사슬형 저밀도 폴리에틸렌(B)	수지No.	(B)-1	(B)-4	(B)-1	(B)-4	(B)-2	(B)-1	(B)-2	(B)-2	(B)-1
	밀도	907	900	910	900	907	907	907	907	921
	MFR	2.0	0.8	3.5	0.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5
(A)/(B)	20/80		40/60	15/85	30/70	25/75	20/80	20/80	50/50	20/80
직사슬형 저밀도 폴리에틸렌(B)	수지No.	--	--	--	(B)-2	(B)-1	(B)-3	(B)-4	--	--
	밀도	--	--	--	931	911	926	920	--	--
	MFR	--	--	--	3.6	2.5	3.0	2.0	--	--
[(A)+(B)]/(B)	100/0		100/0	100/0	100/20	100/10	100/25	100/10	100/0	100/0

[0285]

표 6

	단위	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	
수지 조성물	외층	X-1	X-2	X-3	X-4	X-2	X-1	X-3	X-4	X-11	X-12	
	중간층	Y-1	Y-2	Y-3	Y-2	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-1	Y-1	
	내층	X-1	X-1	X-1	X-2	X-2	X-1	X-4	X-3	X-1	X-1	
필름 특성	강도 인장성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	표면 평활성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	평균 후 외관		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		평균 전	88	86	83	85	86	87	85	83	87	85
	투명성		82	78	80	81	80	78	76	79	74	
	유연성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		투습도	$g/(m^2 \cdot 24h)$	0.9	0.7	0.9	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	1.0
	클리어성	개/㎡	7	8	7	8	8	8	9	10	7	8

[0286]

표 7

	단위	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10
수지 조성물	외층	X-5	X-6	X-2	X-8	X-9	X-1	X-13	X-14	X-1	X-1
	중간층	Y-1	Y-8	Y-9							
필름 조성물	내용	X-5	X-1	X-7	X-1	X-1	X-10	X-13	X-14	X-1	X-1
	성형 안정성	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	표면 평활성	○	×	○	○	×	○	×	×	○	○
	평균 후외간	4	3	4	3	2	4	4	4	4	4
	투명성	80	84	83	87	85	86	86	84	84	75
	유연성	72	73	76	75	69	79	75	72	72	53
투습도	0.9	0.8	0.6	1.1	0.8	0.9	1.2	1.0	0.5	0.6	
클린성	개/㎡	7	7	5	8	7	12	13	11	8	

[0287]

[0288] 본 발명을 상세하게, 또한 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 본질과 범위를 일탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 추가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 분명하다.

[0289] 또한, 2013년 10월 10일에 출원된 일본 특허 출원 2013-213046호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.