

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
B29D 9/00

(11) 공개번호 특2001-0015797  
(43) 공개일자 2001년02월26일

|               |  |             |               |
|---------------|--|-------------|---------------|
| (21) 출원번호     | 10-2000-7004951  |             |               |
| (22) 출원일자     | 2000년05월06일  |             |               |
| 번역문제출일자       | 2000년05월06일  |             |               |
| (86) 국제출원번호   | PCT/US1998/23581   | (87) 국제공개번호 | WO 1999/24242 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1998년11월05일  | (87) 국제공개일자 | 1999년05월20일   |
| (81) 지정국      | AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨   |             |               |
|               | EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄   |             |               |
|               | EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스  |             |               |
|               | OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소  |             |               |
|               | 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 유고슬라비아 짐바브웨 가나 인도네시아 시에라리온 감비아 |             |               |
| (30) 우선권주장    | 60/064,482   | 1997년11월06일 | 미국(US)        |
|               | 09/161,369   | 1998년09월28일 | 미국(US)        |
| (71) 출원인      | 알라이드시그날 인코포레이티드 크리스 로저 에이치   |             |               |
|               | 미국 뉴저지주 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜럼비아 로우드 101   |             |               |
| (72) 발명자      | 짜이, 밍리양로렌스   |             |               |
|               | 미국07733뉴저지홈델바바라드라이브7   |             |               |
| (74) 대리인      | 손원, 전준향  |             |               |

**심사청구 : 없음**

**(54) 개선된 접착성을 갖는 다성분 구조**

**요약**

본 발명은 최소 하나의 할로중합체층과 최소 하나의 다른 접착체층을 포함하는 할로중합체-함유 다성분 구조를 제공하는 것이다. 접착체층은 불포화산 및 그 무수물, 아민 및 에폭시화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 작용부를 갖는 염기성 중합체를 포함하며, D 스케일에서 약 25미만의 그리고 A 스케일에서 약 75미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖는다. 이들 접착제로 제조된 필름, 튜빙(tubing), 시이트, 사출성형 및 취입성형물품은 우수한 접착성뿐만 아니라 전형적으로 할로중합체-함유 다성분 구조와 관련된 차단성(barrier property)을 나타낸다. 할로중합체의 접착개선 방법이 또한 개시된다.

**색인어**

개질된 연성 중합체, 할로중합체, 다성분 구조, 다층필름, 접착성

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 다성분 구조에 관한 것이며, 보다 상세하게는 개선된 접착성을 갖는 다성분 구조에 관한 것이다.

### 배경기술

구조물에서 여러가지 성분에 의해 나타나는 서로 다른 특성의 잇점을 이용하기 위해 다성분 구조를 제조하는 것으로 이 기술분야에 알려져 있다. 전형적인 다성분 구조는 다른 층이 특정한 특성을 갖는 다층 필름이다.

예를들어, 포장(packaging)적용에서 대부분의 화학물질에 대한 불활성(interness) 및 고온에 대한 저항성 뿐만아니라 낮은 마찰계수로 인하여 플루오로중합체를 사용하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다. 폴리글로로트리플루오로에틸렌('PCTFE') 단일중합체와 공중합체 및 에틸렌-글로로트리플루오로에틸렌('ECTFE') 교대(alternating) 공중합체는 이들의 우수한 차단성(barrier property)으로 인하여 특히 이로인한 것이다. 그러나, 이와 같은 플루오로중합체의 사용은 비교적 고가인 것으로 특정한 패키징적용에 한정된다.

고가의 중합체로 제조된 포장물질의 가격을 낮추는 적절한 수단은 중합체층을 보다 저렴한 다른 중합체층과 동시압출(coextrude)하거나 라미네이트 하여 다층 구조로 형성하는 것이다. 이와 같은 시도는 플루오로중합체 박막층이 가격을 최소화하면서 플루오로중합체의 바람직한 특성을 이용하는 것을 필요로함으로 플루오로중합체 포장적용에 특히 바람직하다. 그러나, 플루오로중합체는 대부분의 다른 중합체에 강하게 접착하지 않으며, 사실 대부분의 플루오로중합체는 비-점성특성인 것으로 알려져 있다.

다성분 구조에서 접착제층으로 작용화된 폴리올레핀을 사용하는 것으로 예를들어 미국 특허 제 4,677,017 및 5,139,878에 개시되어 있다. 많은 경우에 이들 다층 구조가 우수한 내습성 및 차단성을 나타내지만, 이들은 어떠한 중요한 사용에는 충분한 접착강도를 나타내지 못한다. 그 결과, 지금까지 어떠한 상업적으로 이용가능한 동시압출된 할로중합체 필름이 없다. 따라서, 광범위한 적용처에 적절한 보다 우수한 다성분 구조를 제공하기 위해 개선된 접착성을 갖는 수지의 제공이 요구된다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명에 의하면,

최소 하나의 할로중합체층과 최소 하나의 접착제층을 포함하며, 접착제층은 불포화산 및 그 무수물, 아민 및 에폭시 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 작용부를 갖는 염기성 중합체를 포함하는 연성(soft) 개질된 중합체이며, D 스케일에서 약 25미만의 그리고 A스케일에서 약 75 미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖는 다성분 구조가 제공된다.

바람직하게는, 쇼어경도수는 D스케일에서 약 20미만 그리고 A스케일에서 약 72미만이다. 접착제층이 작용부로 많이 개질된(modified) 것이 또한 바람직하다. 말레산 무수물로 개질된 접착제가 본 발명의 실시예 특히 이롭다. 바람직한 실시에서, 다층구조는 3층 구조이며, 가장 바람직하게는 3층 필름이다.

고도로 개질된 연성(soft) 중합체가 할로중합체-함유 다성분구조에 접착제층으로 사용되는 경우, 할로중합체와 연성, 개질된 중합체사이가 고도로 접착됨을 놀랍게도 발견하였다.

본 발명의 접착제층은 작용부를 갖는 염기성 중합체로 형성되고 D스케일에서 약 25미만 그리고 A스케일에서 약 75미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖으며, 중합체는 중합체의 총중량을 기준으로 약 0.1~20중량% 양의 불포화산, 무수물, 아민 혹은 에폭시부로 개질된 것이다. 바람직한 실시에 있어서, 쇼어경도수는 D스케일에서 약 20미만 그리고 A스케일에서 약 72미만이다. 쇼어경도수는 이 기술분야에 잘 알려져 있는 미국표준시험법(American Standard Test Method; ASTM) D-2240으로 측정된다. 본 명세서에서 사용된, 쇼어경도수는 쇼어경도 시험에서 측정되며 특정한 조건하에서 특정한 물질내로 힘이 가해질때 특정한 형태의 압자(indentor)의 관통을 을 기준으로 한 것이다. 쇼어경도수는 물질의 탄성 모듈러스와 점탄성에 의존하는 압자 연장의 역함수이다. 따라서, 보다 연성인 물질일수록 보다 작은 쇼어경도수를 갖는다. 쇼어경도 시험에 여러가지 다른 타입의 다른 점도계(durometer)가 사용되며, 일반적으로 그중 타입 A와 타입 D로 고된다. 이들 두가지 타입의 다른점은 압자의 형태와 적용되는 힘에 기초한다. 예를들어, 타입 D 점도계의 압자는 타입 A 점도계(즉, 0.79±0.03mm R)보다 날카로운 포인트(즉, 0.100±0.012mm R)를 갖는다.

접착제층의 작용부는 중합체의 총중량을 기준으로 약 0.2~15%, 바람직하게는 약 0.5~10% 그리고 가장 바람직하게는 약 1~5중량%를 포함한다. 어떠한 불포화산 혹은 무수물은 본 발명에서 작용부로서 사용될 수 있다. 적절한 산은 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산 및 이타콘산과 같은 불포화 카르복시산을 포함한다. 적절한 무수물은 상기한 어떠한 무수물을 포함한다. 이들중 가장 바람직한 것은 말레산무수물이다. 적절한 아민은 지방족 혹은 방향족, 1차, 2차 및 3차 아민이다. 특정한 예로는 2,4,6-트리브로모아닐린, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 디메틸아민-N-메틸아닐린, 에틸메틸아민, 2-(N-메틸아민)헥탄, sec-부틸디메틸아민, N-에틸-N-메틸아닐린, 트리메틸아민 및 N,N-디메틸아닐린을 포함한다. 적절한 에폭시 화합물은 약 2~20개의 탄소원자를 갖는 것이다. 특히 바람직한 실시에서, 접착제층은 약 1~5%의 말레산무수물을 포함한다.

접착제층 제조에 유용한 염기성 중합체는 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물 및 스티렌 블록 공중합체를 포함하는 열가소성 탄성중합체, 올레핀 탄성중합체, 탄성중합 합금, 열가소성 폴리우레탄, 탄성중합 폴리에스테르 및 탄성중합 폴리아미드를 포함하는 열가소성 탄성중합체를 포함한다.

폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체는 약 2~10, 바람직하게는 약 2~6개의 탄소원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀으로부터 제조될 수 있으며, 폴리에틸렌(초저밀도, 저밀도, 선형 저밀도, 중밀도, 고 및 초고밀도 포함), 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-3-메틸부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1 및 폴리헥센을 포함

한다. 상기  $\alpha$ -올레핀중 하나 또는 그 이상 혹은  $\alpha$ -올레핀과  $\alpha, \beta$ -에틸렌계 불포화 카르복시산의 알킬 에스테르와 같은 다른 단량체의 공중합체가 본 발명의 실시예에 유용하다. 예를들어 미국특허 제 5,139,878 참조.

스티렌 블록공중합체는 선형 혹은 분지형일 수 있으며, 스티렌과 및 부타디엔(SBS), 스티렌과 이소프렌, 스티렌과 에틸렌-부틸렌(SEBS) 및 스티렌과 에틸렌-프로필렌을 포함한다.

적절한 올레핀 열가소성 탄성중합체는 에틸렌 프로필렌 디엔(EPDM) 및 에틸렌 프로필렌 고무를 포함한다.

적절한 탄성중합 합금은 용융 공정가능한 고무, 에틸렌 프로필렌 고무 혹은 니크릴 고무 및 가황고무가 폴리올레핀 매트릭스에 고르게 분산되어 있는 폴리올레핀과 같은 열가소성 가황제(vulcanizate) 및 폴리 에틸렌이 교차결합된 폴리프로필렌 혹은 폴리에틸렌과 합금된 폴리에틸렌과 같은 에틸렌 혼성중합체를 포함한다.

적절한 탄성중합 폴리에스테르는 폴리에스테르와 폴리에테르의 공중합체를 포함한다.

적절한 폴리에스테르로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT) 및 PET/PBT 코폴리에스테르를 포함한다. 적절한 폴리에스테르는 약 2~20개의 탄소원자를 갖는 것이다.

적절한 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르-기초 혹은 폴리에테르-기초 폴리우레탄을 포함한다. 특정한 예로는 B. F. Goodrich에서 이용가능한 Estane 58113(폴리에스테르-기초), Estane 58013(폴리에테르-기초) 및 Estane 58880(폴리에테르-기초) 및 Dow Chemical Company에서 이용가능한 Pellethane 2103-70A(폴리에테르-기초)를 포함한다.

적절한 탄성중합 폴리아미드로는 폴리아미드와 폴리에테르의 공중합체를 포함한다.

적절한 폴리아미드로는 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 6,6, 나일론 4,6, 나일론 6,9, 나일론 6,10, 나일론 6, 12 및 나일론 6,6T를 포함한다. 적절한 에스테르는 약 2~20개의 탄소원자를 갖는 것이다.

바람직한 염기성 중합체는 올레핀 열가소성 탄성중합체 및 폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

이들 염기성 중합체는 어떠한 다음 화합물과 어떠한 위치에서 치환될 수 있다: 할로겐(염소, 플루오르 및 브롬을 포함), 산소 및 질소.

특히 효과적인 조성은 총 조성에서 에틸렌 성분 약 80% 그리고 프로필렌 성분 20%를 포함하는 말레산 무수물 약 2-4%로 개질된 에틸렌-프로필렌 탄성중합체(EP고무)이다. 에틸렌-프로필렌 탄성중합체는 다른 수준의 E/P 조성 및/또는 E/P 결합서열을 갖는 공중합체 혹은 혼합물일 수 있으며, 혼합물에서 최소 하나의 성분은 불포화된 카르복실산 및 무수물로 개질된다. 일례는 2-성분 혼합물이며, 여기서 일성분은 개질되지 않은 본질적으로 EP 랜덤 공중합체 혹은 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체이며 다른 성분은 고수준의 말레산 무수물로 개질된 EP 블록 공중합체 혹은 결정성 폴리에틸렌이다. 후자의 성분은 또한 에틸렌, 프로필렌 및 말레산 무수물로 구성되는 삼중합체일 수 있다.

본 발명의 연성, 개질된 중합체는 이로서 한정하는 것은 아니지만, 공중합 및 그래프트 공정을 포함하는 이 기술분야에 잘 알려져있는 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 예를들어 미국특허 제 3,481,910; 3,480,580; 4,612,155 및 4,751,270참조.

연성, 개질된 공중합체를 갖는 할로중합체는 이 기술분야에 알려져 있으며 모두 상업적으로 이용가능한 것이다. 이로는 이로서 한정하는 것은 아니지만, 2~20개의 탄소원자를 갖는 플루오로중합체, 클로로중합체 및 플루오로클로로중합체를 포함하며, 중합체중 최소 하나의 탄소는 최소 하나의 할로겐 원자로 치환된다.

적절한 할로중합체의 특정한 예로는 PCTFE 단일중합체 및 공중합체, ECTFE 공중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 퍼플루오로알콕시 중합체(PFA), 폴리(비닐리덴 플로라이드), 폴리(비닐 플로라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐 클로라이드), 테트라플루오로에틸렌의 공중합체 혹은 혼합물, 비닐리덴 플로라이드의 공중합체 혹은 혼합물 및 둘 또는 그 이상의 상기한 물질들의 혼합물을 포함한다.

바람직한 할로중합체로는 PCTFE 단일중합체 및 공중합체, ECTFE 공중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌의 공중합체 혹은 혼합물 및 비닐리덴 플로라이드의 공중합체 혹은 혼합물을 포함한다.

상기 연성 개질된 공중합체는 필름 및 튜빙(tubing), 필름 및 시이트와 같은 라미네이트 및 사출 및 취입(blow) 성형된 물품과 같은 동시압출된 물품을 포함하는 다성분 구조를 제조하기 위해 할로중합체와 함께 사용될 수 있다.

본 발명에서와 같이 제조된 연성 개질된 중합체는 다성분 구조, 특히 다층필름의 제조에 적절한 것이다. 다층필름은 이 기술분야에 잘 알려져 있는 방법(예를들어, 미국특허 제 4,677,017참조)으로 제조될 수 있으며, 일 또는 두 방향 모두로 배향(orient) 혹은 비배향될 수 있다.(미국특허 제 4,362,585참조). 다층 필름은 최소 하나의 할로중합체층 및 할로중합체층에 인접한 최소 하나의 접착제층을 포함한다. 적절한 필름구조는 이로서 한정하는 것은 아니지만, A/B/C, A/B/C/B/A 및 C/B/A/B/C를 포함하며, 여기서 A는 할로중합체, B는 접착제층이고 C는 열가소성 중합체이다. 보다 바람직한 실시에서, 상기 필름구조는 최소 3층을 갖는다; 하나의 할로중합체층, 할로중합체에 인접한 하나의 접착제층 및 연성, 개질된 중합체에 인접한 하나의 열가소성 중합체층.

PCTFE는 이들 3층 필름에 바람직한 할로중합체이다. 이와 같은 필름은 특히 약제 및 발포(blister) 포장에 요구되는 물질과 같은 다른 물질의 포장에 특히 유용하다.

할로중합체/타이(tie)층 구조에 첨가될 수 있는 열가소성 중합체로는 결정성 및 무정형 나일론, 예를 들어 나일론 6 및 MXD6(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.)와 같은 폴리아미드; 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 1,4-시클로헥산디메탄올 개질된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-시클로헥산디메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 나프탈레이트)와 같은 폴리에스테르; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐과 같은 폴리올레핀 및 상기 열가소성 중합체에 대하여 언급한 다른 폴리올레핀; 폴리아크릴로니크릴, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리우레탄 및 이들의 공중합체 혹은 혼합물을 포함한다.

당연히, 다성분 구조에 일반적으로 포함되는 다른 첨가제가 본 발명의 구조에 포함될 수 있다. 이로는 UV흡수제 및 안정화제, 충전제(filler), 슬립(slip) 첨가제, 산화방지제 및 열안정화제를 포함한다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 물질은 필름이 아닌 다성분 구조의 제조에 사용될 수 있다. 이들 구조는 동시압출, 라미네이션, 사출성형 및 취입성형으로 제조될 수 있다. 이들 공정모두는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 예를 들어 미국특허 제 5,139,878; 4,677,017 및 4,510,301. 예를 들어 본 발명의 다성분구조는 최소 하나의 할로중합체층 및 할로중합체층에 인접한 최소 하나의 접착제층을 포함하는 대칭의 혹은 비대칭의 다성분 튜빙(tubing)제조에 사용될 수 있다. 바람직한 실시에서, 상기 튜빙은 최소 하나의 할로중합체층, 할로중합체층에 인접한 최소 하나의 접착제층 및 접착제층에 인접한 최소 하나의 열가소성 중합체층을 포함한다. 튜빙에 적절한 구조는 이로써 한정하는 것은 아니지만; A/B/C, A/B/C/B/A 및 C/B/A/B/C를 포함하며, 여기서 A는 할로중합체, B는 접착제층이고 C는 열가소성 중합체 층이다.

다른 예에서, 본 발명은 연성, 개질된 중합체를 접착제층으로 할로중합체와 다른 중합체사이에 이용함을 포함하는 다성분구조에서 다른 중합체에 대한 할로중합체의 접착을 개선하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 다성분 구조는 종래의 접착수지를 이용한 다성분구조보다 우수한 내부층(interlayer) 접착을 나타냄을 놀랍게도 발견하였다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

실시예의 특정한, 방법, 조건, 물질의 비율 및 결과는 본 발명을 예시하는 것으로 본 발명의 범위를 이로써 한정하는 것은 아니다.

## 실시예

### 실시예 1

3-층 필름을 폴리(클로로트리플루오로 에틸렌)(PCTFE) 단일중합체(밀도:2.11gm/cc, 융점: 211°C, Aclar HP, AlliedSignal Inc.), 선형 저밀도 폴리에틸렌('LLDPE')(밀도:0.920gm/cc, 용융지수:ASTM D-1238로 측정하여 190°C에서 1.0 gm/10min. Dow Chemical Company) 및 접착제층으로 동시압출되었다. 상기 접착제층은 (1) 비교예로서 작용화된 폴리올레핀(밀도 0.89gm/cc, 용융지수:190°C에서 1.0 gm/10min. 21의 D 스케일 쇼어경도 및 76의 A 스케일 쇼어경도, 에틸렌 68중량%, 프로필렌 25중량%, 비닐 아세테이트 7중량% 및 1중량%미만의 말레산 무수물, Mitsui Chemicals America, Inc.)(Admer SF 700A); (2)비교예로서 작용화된 폴리올레핀(1) 75%, 다른 보다 낮은 용융지수의 작용화된 폴리올레핀 15%(Admer AT 1276)(밀도: 0.888gm/cc, 용융지수: 0.4 gm/10min. 25의 D 스케일 쇼어경도, (1)과 같은 조성, Mitsui Chemicals America, Inc.) 15% 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 선형 블록 공중합체 (밀도: 0.92gm/cc, 65의 A 스케일 쇼어경도, Shell Chemical Company)(Kraton G 1657) 10%의 혼합물(혼합물의 쇼어경도는 하기 표 1에 나타내었다.); 혹은 고도로 작용화된 폴리올레핀 탄성중합체(밀도 0.884gm/cc, 용융지수: 0.4gm/10min. 20의 D 스케일 쇼어경도 및 72의 A 스케일 쇼어경도, 에틸렌 78%, 프로필렌 19% 및 말레산 무수물 약 2-4%, Mitsui Chemicals America, Inc.)(Admer AT 1293)로 구성되었다.

할로중합체 층은 121°C에서 4시간동안 PCTFE를 건조하고 세개의 가열지역 및 두개의 어댑터가 장착된 3.2cm(1.26inch)직경의 Killion 단일 스크루우 압출기(L/D = 24/1)을 통하여 압출하여 제조되었다. 상기 압출기 온도 프로파일은 지역 1-3에서 각각 277°C, 282°C 및 288°C로 설정하였다. 어댑터는 288°C로 유지되었다. 용융온도는 286°C였다.

밀도가 0.920이고 190°C에서의 용융지수(ASTM D-1238)가 1.0gm/10min인 에틸렌과 옥텐-1의 공중합체를 포함하는 LLDPE층은 폴리에틸렌을 세개의 가열지역 및 두개의 어댑터가 장착된 3.8cm(1 1/2 inch)직경의 Killion 단일 스크루우 압출기(L/D = 24/1)을 통하여 압출시켜 제조되었다. 가열지역 1-3은 각각 238°C, 249°C 및 260°C로 유지되었다. 어댑터는 260°C로 유지되었다. 용융온도는 256°C였다.

타이(tie) 수지는 네개의 가열지역 및 두개의 어댑터가 장착된 3.2cm(1.26inch) Killion 단일 스크루우 압출기를 통하여 압출되었다. 가열지역 1-4는 각각 238°C, 249°C, 260°C 및 266°C로 유지되었다. 어댑터는 266°C로 유지되었다. 결과물의 용융온도는 263°C였다.

다층구조는 LLDPE/접착제층/할로중합체 구조로 동시압출되었으며, 62°F(17°C)로 유지되는 캐스팅 롤상에서 주조한 후 약 80°F(27°C)로 유지되는 냉연롤을 통과시켰다.

얻어진 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

| 접착제 | D스케일에서<br>쇼어경도수 | A스케일에서<br>쇼어경도수 | 말레산 무수물 개질% | 접착강도 gm/in(gm/cm) |         |
|-----|-----------------|-----------------|-------------|-------------------|---------|
|     |                 |                 |             | PCTFE면만의 테일       | 양면상의 테일 |
|     |                 |                 |             |                   |         |

|       |    |    |      |          |          |
|-------|----|----|------|----------|----------|
| 비교예 1 | 21 | 76 | <1%  | 81(32)   | 238(94)  |
| 비교예 2 | 21 | 75 | <1%  | 182(72)  | 486(191) |
| 3     | 20 | 72 | 2-4% | 321(126) | 561(221) |

상기 결과는 내부층 접착이 접착제층의 '연성'(D스케일 및 A 스케일 모두에서의 쇼어경도수) 및 말레산 무수물 개질 수준에 관련됨을 나타낸다. 연성물질에서, 쇼어경도수는 A 스케일에서 보다 우수한 차등으로 인하여 D 스케일보다 A 스케일로 나타낸다. 이 경우에, 75미만의 A 스케일 쇼어경도(25미만의 D 스케일 쇼어경도)를 갖는 접착제층으로 제조된 필름은 낮은 정도(에를들어 <1%)로 무수물 개질된 '경성' 접착제로 제조된 필름에 비하여 내부층 접착이 현저하게 개선됨을 나타낸다.

#### 실시예 2

실시예 1의 다성분 필름은 할로중합체로서 ECTFE(교대공중합체, 즉, 에틸렌 50%와 클로로트리플루오로 에틸렌 50%, 밀도: 1.68gm/cc, 융점: 240°C, Ausimont USA, Inc.)와 접착제층으로 실시예 1에 기술된 비교 접착제(2) 및 접착제(3)으로 제조되었다.

얻어진 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

| 접착제   | D 스케일<br>쇼어경도수 | A 스케일<br>쇼어경도수 | 말레산 무수물<br>개질 % | 접착강도 gm/in(gm/cm) |            |
|-------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|------------|
|       |                |                |                 | ECTFE면에서의 테잎      | 양면에서의 테잎   |
| 비교예 2 | 21             | 75             | <1%             | 350(138)          | 550(217)   |
| 3     | 20             | 72             | 2-4%            | 400(157)          | >650(>256) |

상기 결과는 할로중합체의 내부층 접착이 연성, 개질된 중합체 접착제의 '연성'(D스케일 및 A 스케일 모두에서의 쇼어경도수) 및 말레산 무수물 개질 수준에 관련됨을 나타낸다. 즉, 연성 개질된 접착제는 다성분 구조에 사용된 할로중합체와 무관하게 우수한 접착성을 나타낸다. 따라서, 내부층 접착은 할로중합체에 의존하는 것이 아니라 접착제 타입과 연관된다.

#### 실시예 3

접착강도와 연성(softness)의 관계를 설명하기 위해, 실시예 1의 다성분 필름을 D 스케일에서 25미만의 쇼어경도수를 갖는 다양한 비교 접착제를 사용하여 제조하였다. D 스케일에서 40의 쇼어경도수를 갖는 접착제층(Union Carbide에서 이용가능한 Flexomer DEFA 1373, 밀도: 0.903, 비캣(vicat) 연화온도: 53°C (ASTM D-1525), 0.3-0.6% 말레산 무수물 개질)으로 초저밀도 폴리(에틸렌)으로 제조된 필름은 양측면의 테잎에서 190gm/in(75gm/cm)의 접착강도를 그리고 PCTFE면만의 테잎에서는 75gm/in(30gm/cm)의 접착강도를 나타내었다. D 스케일에서 46의 쇼어경도수를 갖는 접착제층(Mitsui Chemicals America, Inc.에서 이용가능한 Admer NF500A, 밀도: 0.92gm/in, 비캣(vicat) 연화온도: 86°C (ASTM D-1525), 1%미만의 말레산 무수물 개질)으로 선형 저밀도 폴리(에틸렌)('LLDPE')로 제조된 필름은 양면 모두의 테잎에서 150gm/in(59gm/cm) 그리고 PCTFE만의 테잎에서 50gm/in(20gm/cm)의 접착강도를 나타내었다. D 스케일에서 67의 쇼어경도수를 갖는 접착제층(Mitsui Chemicals America, Inc.에서 이용가능한 Admer QF500A, 밀도: 0.90gm/in, 비캣(vicat) 연화온도: 143°C (ASTM D-1525), 1%미만의 말레산 무수물 개질)으로 폴리(프로필렌)('PP')으로 제조된 필름은 양면 모두의 테잎에서 100gm/in(39gm/cm) 그리고 PCTFE만의 테잎에서 45gm/in(18gm/cm)의 접착강도를 나타내었다.

미국특허 제 5,139,878에 기술되어 있는 혼합수지('Blend')로 구성되며 실시예 1의 비교 타이수지 1 60% 및 에틸 메틸 아크릴레이트 공중합체(Chevron Chemical Company에서 이용가능한 EMAC 2202, 밀도: 0.943, 메틸 아크릴레이트 함량:21중량%, 비캣 연화온도 60°C (ASTM D-1525), 말레산 개질없음, D 스케일에서의 쇼어경도 38) 40%를 포함하는 접착제층을 갖는 필름은 양면 모두의 테잎에서 220gm/in(87gm/cm) 그리고 PCTFE만의 테잎에서 75gm/in(30gm/cm)의 접착강도를 나타내었다. 쇼어경도수가 A 스케일에서 90이고 D 스케일에서 약 33인 에틸렌 비닐 아세테이트(미국특허 제 4,677,017에 기술된 말레산 무수물 개질된 비닐 아세테이트)('EVA')(E.I. du Pont de Nemours and Company에서 이용가능한 Byne1 3101, 약 18% 비닐 아세테이트 함량, 밀도:0.943gm/cc, 비캣 연화온도: 650°C (ASTM D-1525), 1%미만의 말레산 무수물 개질)를 포함하는 접착제층을 갖는 필름은 필름 양면의 테잎에서 190gm/in(75gm/cm)을 그리고 PCTFE 면만의 테잎에서 70gm/in(28gm/cm)의 접착강도를 나타냈다. 표 3에 이들 결과를 요약하였다.

[표 3]

| 접착제층 | A 혹은 D스케일에서의<br>쇼어경도수 | 비캣 연화온도<br>(ASTM D-1525) | 말레산 무수물<br>개질 % | 접착강도 gm/in(gm/cm) |            |
|------|-----------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|------------|
|      |                       |                          |                 | PCTFE면만의<br>테잎    | 양면상의<br>테잎 |
|      |                       |                          |                 |                   |            |

|       |            |     |     |        |         |
|-------|------------|-----|-----|--------|---------|
| ULDPE | D 스케일에서 40 | 53  | <1% | 75(30) | 190(75) |
| LLDPE | D 스케일에서 46 | 86  | <1% | 50(20) | 150(59) |
| PP    | D 스케일에서 67 | 143 | <1% | 45(18) | 100(39) |
| Blend | D 스케일에서 28 | --  | <1% | 75(30) | 220(87) |
| EVA   | A 스케일에서 90 | 65  | <1% | 70(28) | 190(75) |
|       | D 스케일에서 33 |     |     |        |         |

실시에 1 및 2에서, 이들 결과는 내부층 접착이 개질된 접착제층의 '연성'(쇼어경도) 및 무수물개질정도와 연관됨을 나타내는 것이다. 보다 상세하게, D스케일에서 25이상의 쇼어경도수 및 저 말레산 무수물 개질(즉, <1%)을 갖는 개질된 접착제는 실제 적용시 종종 불충분한 양면 테잎에서 220gm/in(87gm/cm)미만의 저접착강도를 나타내었다. 이와 달리, D스케일에서 25미만 그리고 A 스케일에서 75미만의 쇼어경도수 및 1%이상의 보다 큰 말레산 무수물 개질을 갖는 실시예 1 및 2의 접착제층(3)은 우수한 접착강도를 나타냈다.

따라서, 연성 개질된 접착제는 '보다 강성(harder)'인 대응되는 접착제보다 현저하게 뛰어난 내부접착을 나타낸다.

특정한 이론으로 한정하려는 의도는 아니지만, 할로중합체 표면에서 음전기인 할라이드와 가수분해된 무수물의 산성간의 산-염기 교반반응이 이들 연성(soft), 개질된 중합체를 우수한 결합제가 되도록 하는 것으로 여겨진다.

### 산업상이용가능성

고도로 개질된 연성(soft) 중합체가 할로중합체-함유 다성분구조에 접착제층으로 사용함으로써 할로중합체와 연성, 개질된 중합체사이가 고도로 접착된다.

본 발명의 다성분 구조는 종래의 접착수지를 이용한 다성분구조보다 우수한 내부층(interlayer) 접착을 나타내는 것으로, 이들 접착제로 제조된 필름, 튜빙(tubing), 시이트, 사출성형 및 취입성형물품은 우수한 접착성뿐만 아니라 전형적으로 할로중합체-함유 다성분 구조와 관련된 차단성(barrier property)를 나타낸다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

- a) 최소 하나의 할로중합체 층; 및
- b) 최소 하나의 접착제층;을 포함하며,

접착제층은 불포화산 혹은 그 무수물, 아민 및 에폭시화합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 작용부를 포함하는 염기성 중합체를 포함하고, D 스케일에서 약 25미만의 그리고 A 스케일에서 약 75미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖는, 다성분 구조.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 다성분구조는 3층 구조임을 특징으로 하는 다성분구조

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 다성분구조는 3층 필름임을 특징으로 하는 다성분구조.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 접착제층의 총중량을 기준으로 약 0.1~20중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 접착제층의 총중량을 기준으로 약 0.2~15중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 접착제층의 총중량을 기준으로 약 0.5~10중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 접착제층의 총중량을 기준으로 약 1~5중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 불포화 카르복시산임을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 불포화 카르복시산의 무수물임을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 말레산 무수물임을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 지방족 1차, 2차 및 3차 아민 및 방향족 1차, 2차 및 3차 아민으로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 작용부는 약 2~20개의 탄소원자를 갖는 에폭시임을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 접착제층의 염기성 중합체는 폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체, 이들의 공중합체 및 혼합물 및 열가소성 탄성중합체로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 약 2~10개의 탄소원자를 갖는 폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

### 청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 약 2~6개의 탄소원자를 갖는 폴리( $\alpha$ -올레핀)단일중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 16**

제 13항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 스티렌 블록 공중합체, 올레핀 탄성중합체, 탄성중합 합금, 열가소성 폴리우레탄, 탄성중합 폴리에스테르 및 탄성중합 폴리아미드로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 열가소성 탄성중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 17**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 선형 및 분지된 공중합체로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 스티렌 블록 공중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 18**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 에틸렌 프로필렌 디엔과 에틸렌 프로필렌 고무로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 올레핀 열가소성 탄성중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 19**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 용융 공정가능한 고무, 열가소성 가황물질 및 에틸렌 혼성중합체로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 탄성중합 합금임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 20**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 폴리에스테르-기초 폴리우레탄 및 폴리에테르-기초 폴리우레탄으로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 열가소성 우레탄임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 21**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 폴리에스테르와 폴리에테르의 공중합체인 탄성중합 폴리에스테르임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 22**

제 16항에 있어서, 상기 염기성 중합체는 폴리아미드와 폴리에테르의 공중합체인 탄성중합 폴리아미드임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 23**

제 1항에 있어서, 상기 할로중합체는 플루오로중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 24**

제 23항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 PCTFE 단일중합체 및 공중합체, ECTFE공중합체, 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체, 플루오르화된 에틸렌-프로필렌 공중합체, 퍼플루오로알콕시 중합체, 폴리(비닐리덴 플로라이드), 폴리(비닐 플로라이드), 테트라플루오로에틸렌의 공중합체 혹은 혼합물, 비닐리덴 플로라이드의 공중합체 혹은 혼합물 및 이들의 둘 또는 그이상의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 다성분 구조.

**청구항 25**

제 23항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 PCTFE 단일중합체 또는 공중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 26**

제 23항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 PCTFE 단일중합체임을 특징으로 하는 다성분 구조.

**청구항 27**

제 1항에 있어서, 나아가 최소 하나의 열가소성층을 포함함을 특징으로 하는 다성분 구조.

#### 청구항 28

제 27항에 있어서, 상기 열가소성층은 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리우레탄 및 이들의 둘 또는 그 이상의 공중합체 혹은 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 다성분 구조.

#### 청구항 29

제 27항에 있어서, 상기 열가소성층은 폴리올레핀임을 특징으로 다성분 구조.

#### 청구항 30

제 1항에 있어서, 상기 접착제층은 D 스케일에서 약 20미만 그리고 A 스케일에서 약 72미만의 쇼어경도수를 갖음을 특징으로 하는 다성분 구조.

#### 청구항 31

청구항 1항의 다성분 구조를 포함하는 다층 필름.

#### 청구항 32

제 31항에 있어서, 상기 다층 필름은 배향(oriented)됨을 특징으로 하는 다층필름.

#### 청구항 33

- a) 최소 하나의 PCTFE 단일중합체 혹은 공중합체 층;
  - b) 불포화산 혹은 그 무수물, 아민 및 에폭시화합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 작용 부를 갖는 염기성 중합체를 포함하고, D 스케일에서 약 25미만의 그리고 A 스케일에서 약 75미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖는, 최소 하나의 접착제층; 및
  - c) 최소 하나의 폴리올레핀 열가소성 층;
- 을 포함하는 다성분 구조.

#### 청구항 34

청구항 33항의 다성분 구조를 포함하는 다층 필름.

#### 청구항 35

할로중합체와 다른 중합체사이에 접착제층을 사용하며, 접착제층은 불포화산 혹은 그 무수물, 아민 및 에폭시화합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 작용부를 갖는 염기성 중합체를 포함하고, D 스케일에서 약 25미만의 그리고 A 스케일에서 약 75미만의 ASTM D-2240 쇼어경도수를 갖음, 을 포함하는 다성분 구조에서 다른 중합체에 대한 할로중합체의 접착을 개선하는 방법.