



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0097228
 (43) 공개일자 2013년09월02일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>B32B 27/18</i> (2006.01) <i>B32B 27/28</i> (2006.01)
<i>C23F 11/00</i> (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7017054
(22) 출원일자(국제) 2010년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/003259
(87) 국제공개번호 WO 2012/074500
국제공개일자 2012년06월07일
(30) 우선권주장
12/927,986 2010년12월01일 미국(US) | (71) 출원인
노든 테크놀로지스 인터내셔널 코포레이션
미국 오하이오 44122 비치우드 머캔틸 로드 23205
(72) 발명자
쿠빅, 도날드
미국 58601 노쓰 다코타 디킨슨 웨스트 27 스트리트 626
니가드, 바르바라
미국 55014 미네소타 셔클 파인스 98 레인 3892
(74) 대리인
특허법인 남앤드남 |
|--|---|

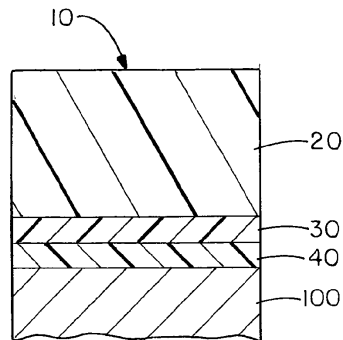
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **부식성 기체로부터 금속을 보호하기 위한 라미네이트**

(57) 요약

부식성 기체 저항 라미네이트는, 바람직하게는 휘발성 부식 억제제를 함유하는 중합체 외층, 친수성 중합체일 수 있는 부식 기체 저항 배리어 층, 및 상기 외층과 상기 배리어 층 사이에 위치되는 타이 층을 포함한다. 다양한 라미네이트는 산소, 황화수소와 같은 부식성 기체, 및 염소와 같은 할로젠 기체에 대한 투과 저항을 개선하였다. 라미네이트는 저장 및 수송 중에 금속을 보호하는데 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

부식성 기체 저항 라미네이트로서,
 선택적으로 VCI를 포함하는 하나 이상의 열가소성 중합체 외층,
 하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층, 및
 상기 외층 및 상기 배리어 층과 상용성인 하나 이상의 선택적인 타이 층을 포함하고,
 상기 라미네이트는 부식으로부터 금속을 보호할 수 있는,
 부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 외층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 함유 중합체; 이종사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,
 상기 선택적인 타이 층은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리 아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 (polyanhydride) 또는 무수 폴리말레인산(polymaleic anhydride); 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리 말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하고,
 상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 폴리비닐 알코올 또는 알킬렌-비닐 알코올 공중합체 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 상기 폴리비닐 알코올 중합체 또는 상기 폴리알킬렌-비닐 알코올 공중합체와 혼합된 일산화탄소-함유 에틸렌 중합체; 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 폴리비닐아세테이트 중합체 또는 폴리비닐아세테이트 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 또는 폴리염화비닐리덴 또는 그의 공중합체를 포함하는,
 부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 외층의 중합체는, 다양한 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체, 상기 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 상기 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-스티렌의 공중합체, 폴리부틸디엔, 폴리클로로프렌, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이티드 에틸렌 폴리프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌의 블렌드, 멜라민 포름알데히드의 공중합체, 상기 폴리우레탄, 상기 폴리아미드 또는 상기 폴리에스테르, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,
 상기 VCI는, 트리아졸 또는 그의 유도물; 벤조산의 염 또는 벤조산염; 탄산염; 인산염; 알칼리 금속 몰리브덴산 염, 디몰리브덴산염, 아민 몰리브덴산염, 또는 이들의 염; 알칼리 이염기산 염; 유기 아질산염 또는 알칼리 금속 아질산염; 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₀의 지방족 모노카르복실산, 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₀의 지방족 디카르복실산 또는 하나 이상의 지방족 일차 아미드; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고, 상기 VCI의 양은 상기 외층의

매 100 중량부(parts by weight)에 대해 약 0.25 내지 약 10 중량부이며,

상기 타이 층은, 폴리올레핀과 혼합된 상기 메타크릴레이트 또는 상기 아크릴레이트; 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물; 또는 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물과 올레핀 또는 에틸-비닐 아세테이트 중 어느 하나의 공중합체; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 중합체는, 상기 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐알코올의 공중합체, 상기 폴리아미드, 상기 폴리비닐 알코올 또는 상기 폴리비닐 알코올 공중합체와 혼합된 상기 일산화탄소 함유 에틸렌 중합체; 상기 폴리염화비닐리덴 또는 상기 폴리비닐리덴 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합인,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 VCI는 벤조트리아졸, 툴리트리아졸, 벤조산염 암모니아, 사이클로헥실암모늄 벤조산염, 상기 벤조산의 염, 상기 알칼리 금속 몰리브덴산염, 상기 디몰리브덴산염, 약 3 내지 약 30의 총 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 아민 염 몰리브덴산염, 또는 알칼리 금속 아질산염, 또는 이들의 임의의 조합이며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 중합체는 페놀 첨가물을 함유하고,

상기 타이 층은 상기 열가소성 중합체 외층과 상기 부식성 기체 저항 배리어 층 사이에 위치되며,

상기 라미네이트는 약 1.0 cc/100 in²/day 미만의 산소 투과율을 갖는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 외층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 VCI는 알칼리 금속 아질산염이고, 상기 아질산염의 양은 상기 외층 및/또는 내층의 100 중량부 당 약 0.4 내지 약 3.0 중량부이며,

상기 타이 층은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 무수 폴리말레인산의 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합체이며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 공중합체 내 에틸렌의 양이 약 30 내지 약 45 몰%인 상기 에틸렌-비닐 알코올의 공중합체; 또는 폴리염화비닐리덴, 또는 폴리염화비닐리덴과 염화비닐, 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴의 공중합체이고,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 페놀 첨가물은, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-디하이드록시벤조페논, 옥틸 3-(3',5'-디-t-부틸-4-하이드록시)페닐 프로피오네이트, 2(2'-하이드록시-3',5' 디-테르트-아밀)페닐-벤조트리아졸, 삼차 부틸 살리실산염, t-부틸하이드로퀴논, 또는 이들의 임의의 조합이고, 상기 페놀의 양은 상기 배리어 층의 총 100 중량부 당 약 0.7 내지 약 5 중량부이며,

상기 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께(100%)에 기초하여, 상기 적어도 하나 이상의 중합체 외층의 총 두께는 약 65 내지 약 93%이고, 상기 적어도 하나 이상의 타이 층의 총 두께는 약 3 내지 약 20%이며, 상기 하나 이상의 부식성 배리어 층의 총 두께는 약 2 내지 약 15%인,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 라미네이트는 약 $0.1 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{day}$ 미만의 산소 투과율을 갖는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 7

부식성 기체 저항 라미네이트로서,

하나 이상의 열가소성 중합체 외층,

하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층,

상기 부식성 기체 저항 외층 및 상기 배리어 층과 상용적이고, 상기 중합체 외층과 상기 부식성 기체 저항 배리어 층 사이에 배치되는 하나 이상의 제 1 타이 층,

하나 이상의 열가소성 중합체 내층, 및

상기 배리어 층 및 상기 내층과 상용적이고, 상기 배리어 층과 상기 내층 사이에 배치되는 하나 이상의 제 2 타이 층을 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 외층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 함유 중합체; 이종사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 제 1 타이 층은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 또는 무수 폴리말레인산; 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 상기 폴리비닐 알코올 또는 알킬렌-비닐 알코올 공중합체 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 상기 폴리비닐 알코올 중합체 또는 상기 폴리알킬렌-비닐 알코올 공중합체와 혼합된 일산화탄소-함유 에틸렌 중합체; 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 폴리비닐아세테이트 중합체 또는 폴리비닐아세테이트 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 또는 폴리염화비닐리덴 또는 그의 공중합체를 포함하고,

상기 제 2 타이 층은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 또는 무수 폴리말레인산; 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하며,

상기 내층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 중합체; 이종사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 외층의 중합체는, 다양한 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체, 상기 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 상기 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-스티렌의 공중합체, 폴리부틸디엔, 폴리클로로프렌, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이티드 에틸렌 폴리프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌의 블렌드, 멜라민 포름알데히드의 공중합체, 상기 폴리우레탄, 상기 폴리아미드 또는 상기 폴리에스테르, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 제 1 타이 층은, 폴리올레핀과 혼합된 상기 메타크릴레이트 또는 상기 아크릴레이트; 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물; 또는 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물과 올레핀 또는 에틸-비닐 아세테이트 중 어느 하나의 공중합체; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 중합체는, 상기 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐알코올의 공중합체, 상기 폴리아미드, 상기 폴리비닐 알코올 또는 상기 폴리비닐 알코올 공중합체와 혼합된 상기 일산화탄소 함유 에틸렌 중합체; 상기 폴리염화비닐리덴 또는 상기 폴리비닐리덴 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 제 2 타이 층은, 폴리올레핀과 혼합된 상기 메타크릴레이트 또는 상기 아크릴레이트; 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물; 또는 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물과 올레핀 또는 에틸-비닐 아세테이트 중 어느 하나의 공중합체; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 내층은, 다양한 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체, 상기 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 상기 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-스티렌의 공중합체, 폴리부틸디엔, 폴리클로로프렌, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이티드 에틸렌 폴리프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌의 블렌드, 멜라민 포름알데히드의 공중합체, 상기 폴리우레탄, 상기 폴리아미드 또는 상기 폴리에스테르, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 라미네이트는 약 0.1 cc/100 in²/day 미만의 산소 투과율을 갖는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 외층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 제 1 타이 층은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 프로필렌 무수 말레인산의 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합체이며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 라미네이트는, 상기 공중합체 내 에틸렌의 양이 약 30 내지 약 45 몰%인 상기 에틸렌-비닐 알코올의 공중합체이고,

상기 제 2 타이 층은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 프로필렌 무수 말레인산의 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합체이며,

상기 내층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께(100%)에 기초하여, 상기 하나 이상의 중합체 외층 및/또는 상기 하나 이상의 중합체 내층의 총 두께는 약 65 내지 약 93%이고, 상기 하나 이상의 타이 층의 총 두께는 약 3 내지 약 20%이며, 상기 하나 이상의 부식성 배리어 층의 총 두께는 약 2 내지 약 15%이며,

상기 라미네이트는 약 $0.5 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{day}$ 미만의 산소 투과율을 갖는,
부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 11

제 7 항에 있어서,
상기 외층 내, 또는 상기 내층 내, 또는 이들 양자에 하나 이상의 VCI 화합물을 포함하는,
부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 12

제 8 항에 있어서,
상기 외층 내, 또는 상기 내층 내, 또는 이들 양자에 하나 이상의 VCI 화합물을 포함하고,
상기 VCI는, 트리아졸 또는 이의 유도물; 벤조산의 염 또는 벤조산염; 탄산염; 인산염; 알칼리 금속 몰리브덴산 염, 디몰리브덴산염, 아민 몰리브덴산염, 또는 이들의 염; 알칼리 이염기산 염; 유기 아질산염 또는 알칼리 금속 아질산염; 하나 이상의 C_6 내지 C_{12} 의 지방족 모노카르복실산, 하나 이상의 C_6 내지 C_{12} 의 지방족 디카르복실산 또는 하나 이상의 지방족 일차 아미드; 또는 이들의 임의의 조합이고, 상기 VCI의 양은 상기 외층의 매 100 중량부에 대해 약 0.25 내지 약 10 중량부인,
부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 13

제 10 항에 있어서,
상기 외층 내, 또는 상기 내층 내, 또는 이들 양자에 하나 이상의 VCI 화합물을 포함하며, 상기 VCI는 알칼리 금속 아질산염이고, 상기 아질산염의 양은 상기 외층 및/또는 내층의 100 중량부 당 약 0.4 내지 약 3.0 중량부인,
부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 14

부식성 기체 저항 라미네이트로서,
하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층; 및
하나 이상의 타이 층 화합물이 혼합된 하나 이상의 외층을 포함하며,
상기 타이 층은 상기 외층의 재료 및 상기 배리어 층과 상용성인,
부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 외층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 함유 중합체; 이종사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조

합을 포함하고,

상기 외층의 타이 화합물은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 또는 무수 폴리말레인산; 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 상기 폴리비닐 알코올 또는 알킬렌-비닐 알코올 공중합체 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 상기 폴리비닐 알코올 중합체 또는 상기 폴리알킬렌-비닐 알코올 공중합체와 혼합된 일산화탄소-함유 에틸렌 중합체; 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 폴리비닐아세테이트 중합체 또는 폴리비닐아세테이트 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 또는 폴리염화비닐리덴 또는 그의 공중합체를 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 외층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 외층의 타이 화합물은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 프로필렌 무수 말레인산의 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합체이며,

상기 부식성 기체 저항 배리어 라미네이트는, 상기 공중합체 내 에틸렌의 양이 약 30 내지 약 45 몰%인 상기 에틸렌-비닐 알코올의 공중합체이고,

상기 라미네이트는 약 $0.5 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{day}$ 미만의 산소 투과율을 갖는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

하나 이상의 타이 층 화합물이 혼합된 하나 이상의 내층을 포함하고, 상기 타이 층은 상기 내층의 재료 및 상기 배리어 층의 재료와 상용성이며,

상기 내층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 중합체; 이중사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 내층의 타이 화합물은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 또는 무수 폴리말레인산; 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 내층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고,

상기 내층의 타이 화합물은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 프로필렌 무수 말레인

산의 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합체이며,

상기 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께(100%)에 기초하여, 임의의 타이 층 화합물을 포함하는 상기 하나 이상의 중합체 외층 및/또는 상기 하나 이상의 중합체 내층의 총 두께는 약 75 내지 약 98%이고, 상기 하나 이상의 부식성 배리어 층의 총 두께는 약 2 내지 약 25%이고,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 중합체는, 상기 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐알코올의 공중합체, 상기 폴리아미드, 상기 폴리비닐 알코올 또는 상기 폴리비닐 알코올 공중합체와 혼합된 상기 일산화탄소 함유 에틸렌 중합체; 상기 폴리염화비닐리덴 또는 상기 폴리비닐리덴 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합인,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 외층 내, 또는 상기 내층 내, 또는 이들 양자에 하나 이상의 VCI 화합물을 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 외층 내, 또는 상기 내층 내, 또는 이들 양자에 하나 이상의 VCI 화합물을 포함하고,

상기 VCI는, 트리아졸 또는 이의 유도물; 벤조산의 염 또는 벤조산염; 탄산염; 인산염; 알칼리 금속 몰리브덴산 염, 디몰리브덴산염, 아민 몰리브덴산염, 또는 이들의 염; 알칼리 이염기산 염; 유기 아질산염 또는 알칼리 금속 아질산염; 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂의 지방족 모노카르복실산, 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂의 지방족 디카르복실산 또는 하나 이상의 방향족 일차 아미드; 또는 이들의 임의의 조합이고, 상기 VCI의 양은 상기 외층의 매 100 중량부에 대해 약 0.25 내지 약 10 중량부인,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 21

부식으로부터 금속을 보호하기 위한 부식성 기체 저항 라미네이트로서,

배리어 층인 하나 이상의 외층,

선택적으로 VCI를 포함하는 적어도 내층, 및

상기 배리어 외층 및 상기 내층과 상용성인 하나 이상의 선택적인 타이 층을 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 폴리비닐 알코올 또는 알킬렌-비닐 알코올 공중합체 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 상기 폴리비닐 알코올 중합체 또는 상기 폴리알킬렌-비닐 알코올 공중합체와 혼합된 일산화탄소-함유 에틸렌 중합체; 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 폴리비닐아세테이트 중합체 또는 폴리비닐아세테이트 공중합체, 또는 이들 중 어느 하나와 다른 중합체의 블렌드; 또는 폴리염화비닐리덴 또는 그의 공중합체를 포함하고,

상기 내층은, 폴리올레핀 또는 그의 공중합체; 에틸렌-에틸아크릴레이트 또는 에틸렌-메틸아크릴레이트의 공중합체; 디엔에서 유도된 중합체, 또는 디엔에서 유도된 공중합체; 폴리스티렌; 할로카본 함유 중합체; 이중사슬 열가소성 수지; 폴리설파이드; 폴리프탈아미드; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리에스테르; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 선택적인 타이 층은, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리 아크릴레이트, 또는 상기 폴리메타크릴레이트 또는 상기 폴리아크릴레이트와 폴리올레핀의 블렌드; 폴리무수물 또는 무수 폴리말레인산; 또는 상기 폴리무수물 또는 상기 무수 폴리말레인산과 올레핀, 에틸 비닐 아세테이트, 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체를 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층의 중합체는, 상기 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐알코올의 공중합체, 상기 폴리아미드, 상기 폴리비닐 알코올 또는 상기 폴리비닐 알코올 공중합체와 혼합된 상기 일산화탄소 함유 에틸렌 중합체; 상기 폴리염화비닐리덴 또는 상기 폴리비닐리덴 공중합체, 또는 이들의 임의의 조합이고,

상기 중합체 내층은, 다양한 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 공중합체, 상기 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 상기 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-스티렌의 공중합체, 폴리부틸디엔, 폴리클로로프렌, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이티드 에틸렌 폴리프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌의 블렌드, 벨라민 포름알데히드의 공중합체, 상기 폴리우레탄, 상기 폴리아미드 또는 상기 폴리에스테르, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 VCI는, 트리아졸 또는 그의 유도물; 벤조산의 염 또는 벤조산염; 탄산염; 인산염; 알칼리 금속 몰리브덴산 염, 디몰리브덴산염, 아민 몰리브덴산염, 또는 이들의 염; 알칼리 이염기산 염; 유기 아질산염 또는 알칼리 금속 아질산염; 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₀의 지방족 모노카르복실산, 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₀의 지방족 디카르복실산 또는 하나 이상의 방향족 일차 아미드; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고, 상기 VCI의 양은 상기 외층의 매 100 중량부에 대해 약 0.25 내지 약 10 중량부이고,

상기 타이 층은, 폴리올레핀과 혼합된 상기 메타크릴레이트 또는 상기 아크릴레이트; 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물; 또는 상기 무수 폴리말레인산 또는 중합체성 무수물과 올레핀 또는 에틸-비닐 아세테이트 중 어느 하나의 공중합체; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 부식성 기체 저항 배리어 층은, 상기 공중합체 내 에틸렌의 양이 약 30 내지 약 45 몰%인 상기 에틸렌-비닐 알코올의 공중합체; 또는 폴리염화비닐리덴, 또는 폴리염화비닐리덴과 염화비닐, 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴의 공중합체이고,

상기 내층은, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리아미드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며,

상기 내층의 VCI는, 벤조트리아졸, 툴리조트리아졸, 안식향산 암모니아, 사이클로헥실암모늄 벤조산염, 상기 벤조산의 염, 상기 알칼리 금속 몰리브덴산염, 상기 디몰리브덴산염, 약 3 내지 약 30의 총 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 아민 염 몰리브덴산염, 또는 알칼리 금속 아질산염, 또는 이들의 임의의 조합이고,

상기 타이 층은 상기 부식성 기체 저항 배리어 외층과 상기 중합체 내층 사이에 위치되고, 상기 타이 층은, 상기 중합체성 무수물, 에틸렌-무수 말레인산 공중합체 또는 프로필렌 무수 말레인산의 공중합체, 또는 이들의 임

의의 조합체이며,

상기 라미네이트는 약 $1.0 \text{ cc}/100 \text{ in}^2/\text{day}$ 미만의 산소 투과율을 갖는,

부식성 기체 저항 라미네이트.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께(100%)에 기초하여, 상기 하나 이상의 프로세스 기체 저항 배리어 층의 총 두께는 약 2 내지 15%이고, 상기 하나 이상의 중합체 내층의 총 두께는 약 65 내지 약 93%이며, 상기 하나 이상의 타이 층의 총 두께는 약 3 내지 약 20%인,

부식성 기체 저항 라미네이트.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 산소, 할로젠 기체, 황화수소, 이산화황, HCl, Cl₂ 등과 같은 부식성 기체의 침투에 대항하는 부식성 기체 저항 배리어 라미네이트에 관한 것이다. 라미네이트는, 바람직하게는 하나 이상의 휘발성 부식 억제제를 함유하는 하나 이상의 외층, 친수성 중합체일 수 있는 하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층, 및 선택적으로 외층과 상기 부식성 기체 저항 배리어 층 사이에 배치되는 하나의 타이 층과 같은 많은 상이한 실시형태들을 포함한다. 그 위의 층으로서, 또는 백(bag)과 같은 랩(wrap)으로서 금속에 적용되는 경우, 라미네이트는 전술한 부식성 기체에 대한 상승적 보호효과를 제공한다.

배경기술

- [0002] 지금까지, 다양한 중합체 또는 중합체나 별도의 중합체 층 내에 휘발성 부식 억제제 및 선택적인 산화 방지제를 함유하는 중합체가 산소, 이산화황, 및 황화수소에 대한 기체 배리어 필름으로서 사용되어 왔다. 선행 기술은 또한, 식품용 랩으로서의 역할을 하고 내부에 에틸렌-비닐알코올 층을 함유하는 다양한 라미네이트에 관한 것이다. 이하의 문헌들은 이러한 선행 기술의 샘플링을 나타낸다.
- [0003] 다양한 공개공보 및 특허가 금속, 도관 등과 같은 다양한 기관을 부식으로부터 보호하는 방식재(anti-corrosive material)와 관련된다. 이러한 문서에는 국제 공개공보 제97/49870호, 미국 특허 제5,281,471호, 제5,855,975호, 제6,224,957호, 제6,316,520호, 제6,787,065호, 제7,261,839호, 제7,270,775호, 및 미국 특허공개 제 2009/0151598호가 포함된다.
- [0004] BluGuard-VCI™는 일반적으로, 투명한 PET인 외층과 VCI 함침 필름인 밀봉 내층 사이에 포일 배리어 층이 개재되어 있는 3개 층 구조물의 형태인 VpCI® 기술(기체상 부식 억제 기술)에 의한 방식 배리어 적층물에 관한 것이다.
- [0005] 미쯔비시 가스 케미컬 컴퍼니(Mitsubishi Gas Chemical Company)는 미쯔비시 가스 케미컬의 기술에 의해, 아디프산과 메타 크실렌 디아민(MXDA)의 중축합을 통해 생산되는 결정질 폴리아미드 수지인 폴리아미드 MXD6을 생산한다. 이 폴리아미드 수지는 단독으로 또는 나일론, 폴리에스테르 등과 결합하여 기체 배리어 필름으로서 사용될 수 있다.

- [0006] 일반적으로 생분해성(biodegradable) 방식 라미네이트에 관한 선행 기술은 미국 특허 제6,028,160호, 제 6,156,929호, 및 제6,617,415호에 개시된다. 일반적으로, 포장재 또는 식품용 랩으로서의 역할을 하는 라미네이트가 미국 특허 제4,289,830호, 제7,087,277호, 및 제7,588,820호에 개시된다.
- [0007] 다양한 전자 부품 또는 제품을 보호하는 역할을 하는 라미네이트가 미국 특허 제7,112,169호 및 미국 특허공개 제 2009/00151598호에 개시된다.
- [0008] 유해 화합물의 흡수에 관한 라미네이트가 일반적으로 미국 특허공개 제 2004/0170780호 및 제 2009/0041963호에 개시된다.

발명의 내용

- [0009] 금속을 보호하기 위한 부식성 기체 저항 라미네이트는 일반적으로, 선택적이지만 바람직하게는 내부에 휘발성 부식 억제제(VCI)를 함유할 수 있는 하나 이상의 외층, 금속 부식성 기체의 관통 이동에 대한 부식성 기체 저항 배리어 층, 및 선택적이지만 바람직하게는 외층을 배리어 층에 결속시키는 타이 층을 포함한다. 5개 층의 라미네이트는, 독립적으로 초기의 외층 및 타이 층과 동일하거나 상이한 성분(예를 들어, 중합체)을 가질 수 있는 내층 및 추가적인 타이 층을 포함한다. 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트는 또한, 층의 총 개수가 현저하게 변경될 수 있도록, 다수의 외층, 다수의 타이 층, 또는 다수의 부식성 기체 배리어 층을 다양한 조합으로 포함할 수 있다. 본 발명의 다른 실시형태는 외층과 내층, 그리고 외층과 내층 사이에 부식성 기체 저항 배리어 층이 존재하지만 별도의 타이 층은 존재하지 않는 구성의 사용에 관한 것이다. 본 발명의 다양한 라미네이트는 부식성 기체로부터 금속을 보호하는 것과 관련한 상승적인 결과를 도출해낸다고 알려졌다.
- [0010] 본 발명은 선택적으로 내부에 VCI를 포함하는 하나 이상의 열가소성 중합체 외층; 하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층; 상기 외층 및 상기 배리어 층과 상용성인 하나 이상의 선택적인 타이 층을 포함하며, 부식으로부터 금속을 보호할 수 있는 부식성 기체 저항 라미네이트에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명은 또한, 하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층; 및 하나 이상의 외층을 포함하며, 상기 외층은 상기 외층 재료 및 상기 배리어 층과 상용성을 띠는 외층 내에 혼합된 하나 이상의 타이 층 화합물을 갖는, 부식성 기체 저항 라미네이트에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트의 단면도.
 도 2는 5개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트의 단면도.
 도 3은 외층 및 중간층, 4개의 타이 층, 2개의 부식성 기체 저항 배리어 층, 및 하나의 내층을 포함하는 9개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트의 단면도.
 도 4는 내층, 외층, 및 이들 사이의 부식성 기체 저항 배리어 층을 포함하는, 본 발명의 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트의 단면도.
 도 5는 부식성 기체 저항 배리어 층이 외층인, 본 발명의 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 금속 물품 또는 기관(100)을 부식으로부터 보호하기 위해 사용되는 부식성 기체 저항 라미네이트(10)가 타이 층(30)에 의해 부식성 기체 저항 배리어 층(40)에 접합되는 외층(20)을 포함하는 본 발명의 일 실시형태가 도 1에

도시된다. 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 부식성 기체 저항 배리어 라미네이트(10A)는 도 2에 도시된 바와 같이 5개의 층을 포함한다. 층(120)은 타이 층(130)에 의해 부식성 기체 저항 배리어 층(140)에 접합되는 상단 외층이다. 내층(160)도 제 2 타이 층(150)에 의해 배리어 층(140)에 접합된다. 외층(120) 및 내층(160)이 각각 타이 층(130 및 150)에 의해 상단 부식성 기체 배리어 층(140A) 및 하단 부식성 기체 배리어 층(140B)에 접속되는 다른 실시형태는 도 3에 도시된 바와 같은 9개의 층 라미네이트(10B)에 관한 것이다. 제3의 이른바 중간 외층(145)은 각각 타이 층(130A)에 의해 배리어 층(140A)에, 그리고 나머지 측면 상에서 타이 층(130B)에 의해 배리어 층(140B)에 접속된다. 3개-층 라미네이트(10c)가, 부식성 기체 저항 배리어 층(140)의 양 측면에 별도로 접합되는 외층(120) 및 내층(160)을 포함하는 다른 실시형태가 도 4에 도시된다. 선택적으로, 타이 층은 외층 및/또는 내층에 혼합된다. 본 발명의 범위 내의 이들 및 다른 실시형태가 이하 설명된다.

[0014] 본 발명의 라미네이트가 주 층으로서 3개의 층, 5개의 층, 또는 임의의 다른 개수의 층을 가지며, 각각의 주 층이 독립적으로 2개 또는 그 초과인 서브 층, 예를 들어 최대 3개, 4개, 5개, 6개 또는 8개의 층 서브 층을 포함할 수 있고, 각각의 서브 층이 독립적으로 동일하거나 상이한 성분을 가질 수 있는지의 여부는, 본 발명의 일태양에 해당한다. 따라서, 외층, 타이 층 또는 부식성 기체 저항 배리어 층과 같은 개별적인 전체 층의 형성과 관련하여, 다수의 서브 층의 조합이 존재한다.

[0015] 다층 필름의 외층 및 내층은 폴리에스테르, 나일론 등과 같이 이하에 개시되는 것과 같은 많은 상이한 유형의 중합체로 제조될 수 있으며, 폴리에테렌은 저렴한 가격, 및 우수한 내수성과 내투습성(water vapor resistance)으로 인해, 그리고 이들 폴리에테렌이 라미네이트 총 중량의 최대 약 90 중량%를 차지하기 때문에 바람직하다. 본 발명의 다른 태양은, 이용 가능한 처리 장비의 유형에 따라서는 다양한 외층 및/또는 내층이 다양한 라미네이트의 구성 비용을 감소시키기 위해, 특정 제조업자에 의해 맞춤 제작될 수 있다는 것이다. 예를 들어, 압출 장비가 사용되거나, 다층 캐스트 라인이 사용될 수 있으며, 또는 블로운 다층 라인이 사용되어 부식성 기체 저항 라미네이트를 제조할 수 있다. 따라서, 1) 블로운 또는 캐스트 다층 필름을 생산할 수 있는 적합하고 안정된 열가소성 수지(석유 또는 바이오 기반)인; 그리고 2) 요구되는 물리적 특성, 즉 강도, 내천공성(puncture resistance), 내자외선성(UV resistance), 인열 저항, 비용, 온도 저항성 및 다른 요구되는 배리어 특성을 갖는 내층 및/또는 외층 중합체가 사용된다.

[0016] 내층 및/또는 외층의 특성은 바람직하게는 다양한 부식성 기체에 의해 영향을 받지 않으며, 바람직한 실시형태에서는 휘발성 부식 억제제(VCI)를 함유한다. VCI에 부수적으로 또는 대안적인 실시형태에서, 외층 및/또는 내층은 다양한 살생물제, 다양한 정전기 방지제, 다양한 내연제, 다양한 착색제, 및 다양한 스캐빈저, 또는 이들의 임의의 조합과 같은 다양한 다른 기능적 첨가물을 함유할 수 있다. 이들 첨가물은 이하 개시되는 것과 같은 다양한 환경 또는 상황에 맞도록 맞춤 제작될 수 있는 부식성 기체 저항 라미네이트의 준비를 허용한다. 외층 또는 내층이 효과적으로 배리어 층에 직접 접합되지 않는다면, 전술한 바와 같이 타이 층을 사용하는 것이 바람직하다. 타이 층은 접착성을 가지며, 유기 화합물, 예를 들어 수지, 또는 무기 화합물과 같은 광범위한 재료일 수 있으나, 바람직하게는 하나 이상의 상이한 중합체와 같은 합성 화합물이다.

[0017] 하나 이상의 외층 및/또는 내층은, 폴리에테렌, 예를 들어 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고분자량 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌의 공중합체와 같은 종종 소수성을 갖는 하나 또는 그 초과인 열가소성 중합체; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)의 공중합체, 폴리클로로프렌 또는 폴리부타디엔의 공중합체, 및 스티렌과 부타디엔의 공중합체와 같은 디엔에서 유도된 하나 또는 그 초과인 중합체; 폴리스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 스티렌; 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오리네이트드 에틸렌 폴리프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 폴리에틸렌과 폴리테트라플루오로에틸렌의 블렌드와 같은 공중합체 또는 중합체를 함유하는 하나 또는 그 초과인 할로카본; 멜라민포름알데히드의 폴리아릴에테르케톤 공중합체와 같은 이종사슬 열가소성 수지; 다양한 폴리실라이드; 다양한 폴리프탈아미드; 열가소성 폴리우레탄; 나일론 6-6 또는 6-10과 같은 다양한 폴리아미드; 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 다양한 폴리에스테르; 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포

함한다. 바람직한 외층 및/또는 내층 중합체는 폴리올레핀 및 그의 공중합체와 유도물, 및 바이오-소스 또는 석유 기반의 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함한다. 매우 바람직하게는, 외층 중합체는 폴리에틸렌 및 이의 다양한 저밀도 또는 고밀도 변형물인데, 이는 이들이 강하고, 경제적이며, 우수한 방식성, 및 우수한 내천공성을 갖기 때문이다. 다양한 폴리에틸렌은 또한, 이들이 비교적 낮은 수증기 투과 속도(WVTR)를 갖기 때문에, 습한 환경에서와 같이 우수한 내수성 및/또는 내투습성이 요구되는 상황에서 바람직하다. 다른 바람직한 저 WVTR 중합체는 소수성-유형의 중합체, 다른 폴리올레핀 및 다양한 고무를 포함하며, 이로써 폴리에스테르와 같은 임의의 혼합된 친수성 중합체의 양이 낮게 유지되거나 회피된다. 즉, 디엔으로부터 유도된 중합체 또는 폴리올레핀과 혼합된 임의의 이러한 친수성 중합체 유형의 양은 일반적으로 외층 및/또는 내층 중합체의 매 100 중량부(part by weight) 당 약 10 중량부 미만, 좋게는 약 5 중량부 미만, 바람직하게는 약 2 중량부 미만, 및 매우 바람직하게는 영(nil) 중량부, 즉 친수성 화합물을 전혀 함유하고 있지 않다.

[0018] 모든 내층 및 외층의 총 두께는 일반적으로, 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께의 약 65% 내지 약 93%이다. 따라서, 개별 외층 또는 개별 내층의 두께는 라미네이트 내의 외층 및 내층의 총 개수에 따라 변경될 것이다. 5개 층의 라미네이트의 경우에, 도 2에 개시된 바와 같이, 내층의 두께뿐만 아니라, 외층의 두께는 독립적으로, 약 0.8 내지 약 2.2 밀, 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.9 밀일 것이다. 물론, 원하는 최종 용도에 따라서는, 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께는 본 명세서의 층의 개수에 상관없이, 현저하게 변경될 수 있다. 대안적으로, 내층 및/또는 외층의 총 중량은 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 중량의 약 65 중량% 내지 약 93 중량%, 그리고 바람직하게는 약 70 중량% 내지 약 90 중량%에 이를 수 있다.

[0019] 라미네이트의 특정 특성을 개선하기 위해, 살생물제, 정전기 방지제, 내연제, 스캐빈저 및 착색제와 같은 전술한 외층 및/또는 내층 첨가물이 사용된다. 이러한 첨가물의 양은 원하는 최종 결과뿐만 아니라 첨가물의 효과에 따라 변경될 것이며, 이러한 양은 일반적으로 당해 기술 및 여러 문헌에 공지되어 있거나, 용이하게 결정될 수 있다.

[0020] 살생물제는 일반적으로, 세균, 곰팡이, 균류 등과 같은 다양한 미생물의 성장을 억제하거나 이들을 죽이는 임의의 화합물일 수 있다. 적합한 살생물제에는 다양한 염소화 탄화수소, 유기 금속 화합물, 할로젠-이형 화합물, 금속염, 유기 유황 화합물, 제4 암모늄 화합물, 페놀수지류, 아연 피리치온 등이 포함된다. 이러한 살생물제는 농축물로 혼합될 수 있으며, 내층 및/또는 외층에 첨가될 수 있다. 무기 항균성 화합물의 일 예에는 비교적 높은 열 안정성 및 낮은 휘발성을 갖는 RTP 컴퍼니의 MCX122009, 은 분말 함유 마스터배치가 있다. 이는 미생물 적응의 기회를 감소시키고, 지속적인 효과를 제공한다. Ag 로딩(loading)은 0.10% 내지 1.0%로 다양할 수 있다. 곰팡이 및 세균 양자를 예방하는데 효과적인 살생물제에는 OBPA, 즉 옥시비스페녹사린(oxybisphenoxarsine)을 함유하는, 미국 뉴저지주 뉴 브런스윅 소재의 액크로서 케미컬스 어메리카(Akros Chemicals America)에 의해 제조된 ABF®이 있다. 살균제의 예에는 아연 피리치온을 함유하는 인터사이드(Intercide)® ZnP가 있다. 살진균제의 예에는 3-요오드-2-프로피닐 부틸 카르바미산염에 기초한 인터사이드 IPBC가 있다. 이들 2가지 인터사이드 화합물은 액크로스 케미컬스 어메리카에 의해 제조된다.

[0021] 다양한 정전기 방지제 첨가물이 사용될 수 있고, 플라스틱 또는 중합체의 표면으로 이동하고 그의 전기적 특성을 변경하는 화합물, 예를 들어 GMS(글리세롤 모노스테아레이트), 에톡실레이트 지방산 아민, 및 디메타놀아민 등과 같은 다양한 패티(fatty) 제4 암모늄 화합물, 패티 아민 등과 같은 전기 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 다른 정전기 방지제 첨가물에는 폴리에틸렌 글리콜 등과 같은 흡습성 화합물이 포함된다. 정전기 방지제 첨가물은 또한 일반적으로 비이온 화합물로 분류될 수 있다. 내부 정전기 방지제는 첨가물 자체가 전도성을 띠기 때문에, 주위 환경의 습도와는 상관없이, 소정의 최소 수준의 정전기 소멸을 제공하는 이점을 갖는다. 통상적으로 이용 가능한 다른 정전기 방지제에는 전도성 카본, 금속성 섬유 및 전도성 카본 섬유가 포함된다.

[0022] 내연제는 여러 문헌 및 당해 기술 분야에 공지되어 있으며, 일반적으로 암모늄 술폰산, 아연 붕산염, 산업화 안티몬 등과 같은 무기 염류를 포함한다. 이러한 첨가물의 양은 일반적으로 최종 용도에 따라 변경되며, 이에 따라 중합체의 내층 또는 외층의 매 100 중량부에 대해 약 1 또는 2 중량부 내지 약 3 또는 약 10 중량부에 이

를 수 있다.

- [0023] 스캐빈저의 예에는 다양한 알칼리 금속 실리케이트, 산화 아연, 및 이들의 조합에 포함된다. 스캐빈저는 바람직하게는 무수성인데, 이는 외층 또는 내층의 중합체 조성이 피보호 대상물이 부식성 기체 저항 라미네이트 내에 저장된 상태하에서, 5 중량%를 초과하여서 가수 분해되지 않는다는 것을 의미한다. 사용 시 무수 스캐빈저의 양은 부식성 기체 저항 외층 또는 내층의 총 중량에 기초하여, 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%이다.
- [0024] 다양한 착색제 또는 가공 조제 첨가물이 본 발명의 라미네이트에 사용될 수 있다. 임의의 층 또는 라미네이트 전체에 원하는 색을 부여하기 위해, 염료 및/또는 안료가 사용된다. 당해 기술분야 및 여러 문헌에 공지된, 이산화티탄, 카본 블랙, 벵가라(red iron oxide) 등과 같은 적합한 염료가 사용될 수 있다. 가공 조제 예는 당해 기술분야 및 여러 문헌에 잘 공지되어 있고 또한 유용한, 다양한 윤활유, 이형제, 및 충전제 슬립 첨가물 등이 포함된다.
- [0025] 바람직하게는 외층 및/또는 내층에 사용되는 본 발명의 휘발성 부식 억제제(VCI)는 당해 기술분야 및 여러 문헌에 공지되어 있고, 일반적으로 벤조트리아졸 및 툴리트리아졸과 같은 다양한 트리아졸 또는 이의 유도물; 벤조산염 암모니아 및 사이클로헥실 암모늄 벤조산염과 같은 다양한 벤조산염; 벤조산의 다양한 염; 다양한 탄산염, 다양한 카르바산염; 다양한 인산염; 나트륨 폴리브덴산염과 같은 다양한 알칼리 금속 폴리브덴산염, 암모늄 디폴리브덴산염과 같은 다양한 디폴리브덴산염, 약 3 내지 약 30의 총 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 아민과 같은 다양한 아민 폴리브덴산염, 또는 이들의 염; 및 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는, 미국 특허 제4,973,448호; 제5,139,700호; 제5,715,945호; 제6,028,160호; 제6,156,929호; 제6,617,415호; 및 제6,787,065호에 개시된 것과 같은 다양한 알칼리 이염기산 염을 포함한다. 본 발명의 유용한 VCI는 바람직하게는 다이사이클로헥실암모늄 아질산염 및 트리에탄올암모늄 아질산염과 같은 다양한 유기 아질산염, 또는 아질산 나트륨이 바람직한 아질산칼륨과 같은 알칼리 금속 아질산염을 포함한다. VCI는 이를 용융 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌과 혼합하는 것과 같은 다양한 종래의 방법에 의해 내층 및/또는 외층에 첨가될 수 있다. 이들 층 내의 VCI의 양은 중합체 내층 및/또는 외층의 총 100 중량부 당 일반적으로 약 0.25 내지 약 10 중량부, 총계는 약 0.3 내지 약 6.0 중량부, 및 바람직하게는 약 0.4 내지 약 3.0 중량부이다.
- [0026] 앞서 개시된 다양한 VCI 성분과 관련하여, 특정한 기간에 걸쳐 외층 및/또는 내층 중합체에 의해 이행되는 VCI의 양을 제한하고, 부식으로부터 보호될 금속 상에 코팅을 형성하기 위해, 이러한 VCI 성분은, 약 40 내지 약 100°C 및 바람직하게는 약 50 내지 약 90°C의 용융점 범위를 갖는 하나 이상의 고체 또는 페스티(pasty) 물질, 또는 광물성 충전제와의 혼합 시, 고체 또는 페스티 조합체를 형성할 수 있는 액체 물질을 포함하는 다양한 구조적 화합물과 블렌딩될 수 있다. 적합한 구조적 화합물, 액체 물질 및 광물성 충전제의 예가 전체적으로 본 발명에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,787,065호에 개시되어 있으며, 카르나우바 왁스, 밀랍, 파라핀 왁스, 미정질 왁스, 광유, 폴리에틸렌 왁스, 산화 미정질 왁스, 및 폴리에틸렌 글리콜 4000, 및 이들의 조합을 포함한다. 모든 VCI 화합물 및 모든 구조화 화합물의 총 중량에 기초하여, 하나 또는 그 초과 VCI 성분의 양은 일반적으로 약 1 내지 90 중량%, 그리고 바람직하게는 약 20 내지 약 60 중량%이며, 하나 이상의 구조화제의 양은 약 10 내지 약 99 중량%, 그리고 바람직하게는 약 40 내지 약 80 중량%이다.
- [0027] 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 주석, 크롬, 아연, 마그네슘, 및 이들의 합금과 같은 금속의 광범위한 범위를 보호하는데 사용될 수 있는 본 발명의 기상 부식 억제제의 다른 그룹이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 공개 제 2009/01515598호에 개시되며, 일반적으로 (1) 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂의 지방족 모노카르복실산, (2) 하나 이상의 C₆ 내지 C₁₂의 지방족 디카르복실산, 및 (3) 하나 이상의 방향족 일차 아미드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 조성은 또한, (4) 4-히드록시벤조산과 같은 히드록시벤조산의 하나 이상의 지방족 에스테르, 및/또는 (5) 하나 이상의 벤지미다졸, 특히 벤젠 고리 상에 치환된 벤지미다졸을 포함한다. 성분 (1)의 양은 약 1 내지 약 60 중량%이고, 성분 (2)의 양은 약 1 내지 약 40 중량%이며, 성분 (3)의 양은 약 0.5 내지 약 20 중량%이고, 성분 (4)의 양은 약 0.5 내지 약 20 중량%이며, 성분 (5)의 양은 약 5 내지 약 20 중량%

이다. 사용 시, 이러한 소수성 성분은 피보호 금속 기관 또는 물품 상에 얇은 보호층 또는 필름을 도포할 것이다. 외층 및/또는 내층에 사용될 수 있는 미국 특허 공개 제 2009/0151598호에 개시된 이들 억제 물질의 양은 하나 또는 그 초과외층 및/또는 내층 중합체의 매 100 중량부에 대해 일반적으로 약 0.25 내지 약 5.0 또는 약 10 중량부이고, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2.0 중량부이다.

[0028] 본 발명의 부식성 기체 저항 배리어 층은 친수성일 수 있고, 미츠비시 가스 케미컬 컴퍼니 인크로부터의 다양한 MXD6 나일론과 같은 결정질 폴리아미드가 바람직한 다양한 폴리아미드 및 폴리아미드 공중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 듀퐁(DuPont)에 의해 제조되는 비결정질 폴리아미드 역시 사용될 수 있다. 나일론 610 및 612와 같은 폴리아미드의 공중합체 역시 사용될 수 있다. 바람직한 폴리아미드 공중합체는 아디프산과 메타 크실렌 디아민(MXDA)의 증축합인 나일론 MXD6이다. 이 나일론 공중합체는 예를 들어, 산소 및 이산화탄소에 대해 우수한 기체 배리어 특성, 낮은 물 흡수율, 높은 유리 전이 온도, 높은 인장 강도(strength)와 휨 강도 및 높은 인장 탄성률(modulus)과 휨 탄성률 뿐만 아니라 탁월한 기체 배리어 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 폴리아미드 공중합체 및 폴리아미드의 블렌드는 폴리비닐 알코올 또는 폴리에틸렌-비닐 알코올과 같은 다른 중합체와 함께 사용될 수 있다. 폴리에틸렌-비닐 알코올 수지와 비결정질 나일론의 블렌드는 듀퐁에 의해 제조되는 셀라(Selar)®PA 2072이며, 비결정질 나일론의 양은 비결정질 나일론 및 폴리에틸렌-비닐 알코올의 총 중량에 기초하여, 일반적으로 약 10.0% 내지 약 60%, 그리고 바람직하게는 약 20.0% 내지 약 40%에 이를 수 있다.

[0029] 다른 부식성 기체 저항 배리어 층은 폴리비닐 아세테이트 및 그의 공중합체 또는 이와 다른 중합체와의 블렌드를 포함한다.

[0030] 바람직한 배리어 층 중합체는 또한, 올레핀이 2 내지 6 탄소 원자를 갖는 폴리올레핀-비닐 알코올과 같은 폴리비닐 알코올의 공중합체 또는 폴리비닐 알코올을 포함하고, 또한 이와 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 다른 중합체와의 블렌드가 사용될 수도 있다. 폴리비닐 알코올 중합체의 예에는 일본의 쿠라레이(Kuraray)에 의해 제조되는 Eval E®, 역시 일본의 쿠라레이에 의해 제조되는 Eval F®, 및 일본의 니폰 고오세이(Nippon Gohsei)에 의해 판매되는 Soarnol D®가 포함된다. 에틸렌과 폴리비닐 알코올의 공중합체가 매우 바람직하다. 상기 공중합체 내의 에틸렌의 양은 일반적으로 약 30 내지 약 45 몰%, 총계는 약 34 내지 약 42 몰%이고, 바람직하게는 약 36 내지 약 40 몰%이며, 비닐 알코올의 몰 함량은 그 나머지, 즉 약 55 몰% 내지 약 70 몰%, 총계는 약 58 내지 약 66 몰%이고, 바람직하게는 약 60 내지 약 64 몰%이다. 적합한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체에는 38 몰%의 에틸렌과 62 몰%의 비닐 알코올을 함유하는 소어너스 엘엘씨(Soarnus LLC)에 의해 제조되는 소어널(soarnol) ET3808이 있다.

[0031] 다른 바람직한 부식성 기체 저항 배리어 층은 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 같은 올레핀-비닐 알코올 공중합체 또는 비닐 알코올 단독중합체 중 어느 하나와의 일산화탄소의 공중합체 또는 혼성중합체로 제조된다. 이러한 중합체는 에틸렌-일산화탄소 공중합체 및 폴리비닐 알코올 공중합체 등의 비율 및 중량을 포함한 모든 태양과 관련하여, 본 명세서에 전체가 참고로 포함되는 국제 공개 WO 01/11470호에 개시되어 있다.

[0032] 본 발명의 다른 바람직한 배리어 층 재료에는 폴리염화비닐리덴 및 이와 염화비닐의 공중합체, 아크릴로니트릴, 또는 아크릴레이트, 예를 들어 다우(Dow)로부터의 XU 32019.L과 같은 메틸 아크릴레이트와 염화비닐리덴의 공중합체가 있다.

[0033] 전술한 배리어 재료는 산소, 수증기 및 냄새의 침투를 최소화한다. 이들 배리어 층 재료는 다층 블로운 필름의 설계에 사용되거나, 대안적으로 압출될 수 있다.

[0034] 바람직하게는 하나의 층 대신 부식성 기체 배리어 층은 다양한 서브-층으로 이루어질 수 있으며, 각각의 서브-층은 독립적으로 앞서 개시된 것과 동일하거나 상이한 중합체일 수 있다. 도 2에 개시된 것과 같은 라미네이트

의 바람직한 단일 부식성 기체 배리어 층의 총 두께는 전체 라미네이트의 두께에 따라 변경되겠지만, 약 4 밀의 총 두께를 갖는 부식성 기체 저항 배리어 라미네이트에 대해, 일반적으로 약 0.1 내지 약 0.6 밀, 그리고 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.4 밀이다. 대안적으로, 부식성 기체 저항 배리어 층의 총 중량은 라미네이트의 총 중량에 기초하여, 약 2 또는 3 중량% 내지 약 8 또는 10 중량%에 이를 수 있다.

[0035] 본 발명의 부식성 기체 저항 배리어 층은 선택적이지만 바람직하게는, 소량의 페놀 첨가물, 바람직하게는 일반적으로 약 200°C 미만의 용융점을 갖는 오르소(ortho) 치환 페놀을 함유할 수 있다. 비록, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제4,289,830호에는 많은 페놀 화합물이 개시되어 있지만, 이하의 화합물, 즉 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-디하이드록시벤조페논, 옥틸 3-(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시) 페닐 프로피오네이트, 2(2'-하이드록시-3',5' 디-테르트-아밀)페닐-벤조트리아졸, 삼차부틸 살리실산염, t-부틸하이드로퀴논, 및 이들의 임의의 조합이 바람직하다. 비닐 알코올 공중합체 및 에틸렌의 공중합체와 같은 부식성 기체 배리어 층 내의 페놀 화합물의 양은 친수성 또는 부식성 기체 저항 배리어 층의 총 100 중량부에 기초하여, 일반적으로 약 0.5 내지 약 10, 총계는 약 0.7 내지 약 5, 그리고 바람직하게는 약 0.8 내지 약 2 또는 3 중량부에 이른다.

[0036] 부식성 기체 배리어 층을 외층 및/또는 내층에 접합하는데 타이 층이 사용될 수 있다. 따라서, 타이 층은 배리어 층뿐만 아니라 외층 및/또는 내층과 상용성인 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "상용성"이란 미립자 층이 인접한 층에 부착 또는 접합되어 이들로부터 쉽게 떨어지지 않는 것을 의미한다. 따라서, 인접한 외층 또는 내층뿐만 아니라, 인접한 배리어 층에 쉽게 부착되는 타이 층의 재료 또는 중합체가 사용된다. 외층 및/또는 내층이 폴리에틸렌 또는 고무와 같은 소수성 층인 경우, 친수성 중합체는 이들과 비상용성을 띠기 때문에 타이 층으로는 회피된다. 타이 층은 바람직하게는 단일 층이거나 2개 초과인 서브-층일 수 있다. 본 발명의 타이 층은 바람직하게는 중합체이며, 그의 에스테르 부분이 1 내지 약 12 탄소 원자를 함유할 수 있는 다양한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체를 포함한다. 폴리올레핀과 다양한 아크릴레이트의 블렌드가 사용될 수도 있다. 타이 층은 또한, 선택적으로, 알킬이 1 내지 약 5 탄소 원자를 갖는 치환 알킬기(예를 들어, C₁-C₁₀) 또는 치환 아릴기 또는 치환 방향족 알킬기를 갖는 무수 말레인산의 중합체와 같은 중합체성 무수물을 포함할 수 있다. 개질된 중합체, 예를 들어 무수물 또는 무수 말레인산과, 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 올레핀, 에틸렌 비닐 아세테이트 또는 에틸렌 아크릴레이트의 공중합체가 사용될 수도 있다.

[0037] 타이 층의 특정 예에는 Admer NF 908A(미쯔이 케미컬(Mitsui Chemical))와 같은 화학적으로 개질된 무수 폴리에틸렌, Byne11 4208(듀퐁)과 같은 화학적으로 개질된 무수 저밀도 폴리에틸렌, 또는 에퀴스타(Equistar)에 의해 제조된 Plexar® PX3236과 같은 화학적으로 개질된 무수 선형 저밀도 폴리에틸렌이 포함된다. 이들 공중합체는 일반적으로 약 30 내지 약 40 몰% 올레핀을 함유한다. 물론, 일반적으로 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등과 같은 무수 말레인산에 의해 개질되는 임의의 유형의 폴리올레핀이 사용될 수 있다.

[0038] 도 2에 개시된 것과 같은 2개의 단일 타이 층 각각의 총 두께는 독립적으로, 총 두께가 약 4 밀인 부식성 기체 라미네이트를 기초로, 약 0.1 내지 약 0.6 밀, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.4 밀이다. 대안적으로, 하나 또는 그 초과인 타이 층의 총 중량은 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 중량에 기초하여, 약 5 내지 약 20 중량%, 그리고 바람직하게는 약 7 중량% 내지 약 18 중량%일 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 비록 타이 층은 일반적으로 도 1, 도 2 및 도 3의 실시형태에 도시된 바와 같이 별도의 층일 수 있지만, 도 1, 도 2, 및 도 3의 내층 및/또는 외층(20, 40, 120, 145 또는 160)과 캘린더링(calendering) 또는 압출에 의해서와 같이 혼합될 수 있다. 즉, 프로세싱 동작의 수를 줄이기 위해, 내층/외층 및 타이 층의 성분이 일반적으로 하나의 균일하거나 동종인 외층-타이 층을 형성하도록 용융 혼합될 있다. 이러한 상황에서, 도 1의 실시형태는 2개의 층인, 혼합된 외층(20) 및 배리어 층(40)만을 가질 것이며, 이에 반해 도 2의 실시형태에서는 3개의 층, 즉 중간 부식성 기체 저항 배리어 층(140)에 의해 분리된 외층(120) 및 내층(160)만을 가질 것이다. 타이 층이 외층 및 내층과 혼합되는 도 2의 실시형태가 도 4에 도시된다. 대안적

으로, 도 4의 실시형태는 내층 및 외층이 배리어 층(140)과 상용성인 한 이들 내층 및 외층에 혼합되는 임의의 타이 층을 포함할 필요는 없지만, 이러한 것은 일반적으로 바람직하지 않다.

[0040] 요구되고 바람직하게는, 외층 및/또는 내층은 각각, 라미네이트의 외측면, 또는 라미네이트의 내측 혹은 금속 대향 측면에 위치되지만, 부식성 기체 저항 배리어 층이 라미네이트의 외측에 위치되고, 내층이 부식성 기체로부터 보호되어야 할 금속 물체 또는 물품에 인접하거나, 접촉하거나, 또는 이격되어 있는 라미네이트의 측면 상에 위치될 수 있다. 이러한 실시형태가 도 5에 도시된다. 따라서, 도 5는 부식성 기체 저항 배리어의 하나 또는 그 초과층들이 라미네이트의 외측에 위치되고, 하나 또는 그 초과층의 중합체 내층이 라미네이트의 내측에 위치되는 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트를 나타낸다. 전술한 실시형태들의 경우에서와 마찬가지로, 타이 층의 사용은 선택적이지만, 일반적으로 바람직하다. 타이 층은 도 5에 도시된 바와 같이 하나 또는 그 초과층의 별도의 층(130)일 수 있거나, 타이 층은 내층(160)과 혼합될 수 있다. 중합체성 내수층이 라미네이트의 외측에 위치되고, 배리어 층이 바람직하게는 도 1에서 보호되어야 할 금속 부분에 인접하거나 접촉하여 위치되는 것이 바람직하기 때문에, 도 5의 실시형태는 일반적으로 바람직하지 않다. 도 5의 실시형태의 다양한 층들의 두께와 관련하여, 이러한 두께가 이하 개시된다. 즉, 부식성 기체 저항 라미네이트의 총 두께에 기초하여, 하나 또는 그 초과층의 내층의 총 두께는 단연 라미네이트의 가장 두꺼운 양을 차지하고, 하나 또는 그 초과층의 부식성 기체 저항 배리어 외층의 총 두께는 하나 또는 그 초과층의 타이 층이 존재할 때에 비해 매우 얇다.

[0041] 본 발명의 대안적인 태양에서는, 도 1의 3개의 층 실시형태 또는 도 2의 5개의 층 실시형태에 더해, 하나 또는 그 초과층의 추가적인 내층 및/또는 외층, 또는 하나 또는 그 초과층의 추가적인 부식성 기체 저항 배리어 층, 및/또는 바람직하게는 추가적인 내층 및/또는 외층과 추가적인 부식성 기체 배리어 층 사이에 위치되는 하나 또는 그 초과층의 추가적인 타이 층을 포함하는 많은 다른 실시형태가 존재한다. 이러한 실시형태에서, 이른바 외층은 라미네이트 내에, 예를 들어 중간층에 자리잡을 수 있지만, 라미네이트의 외부 표면 상에 위치될 수는 없다; 도 3 참조. 또한, 도 1 및 도 2의 실시형태는 독립적으로, 인접한 배리어 층에 대해 타이 층에 의해 경계지어지는 하나 이상의 추가적인 내층 및/또는 외층을 포함하거나, 대안적으로 인접한 외층 또는 내층에 대해 바람직하게는 타이 층에 의해 경계지어지는 하나 이상의 친수성 또는 배리어 층을 포함할 수 있다. 따라서, 이른바 라미네이트 실현예 또는 실시형태의 수는 대단히 많다. 예를 들어, 라미네이트 층의 총 수는 최대 약 8, 최대 약 10, 또는 최대 약 15 동일 수 있다. 이러한 실시형태의 모두에 있어서, 추가적인 하나 이상의 외층 및/또는 내층, 하나 이상의 타이 층, 및/또는 하나 이상의 부식성 기체 저항 배리어 층은 독립적으로, 임의의 다른 외층 및/또는 내층, 타이 층, 또는 부식성 기체 배리어 층과 각각 동일하거나 상이한 유형의 화합물 또는 중합체일 수 있다.

[0042] 본 발명의 라미네이트 실시형태의 특정 예로서, 도 2를 참조한다. 외층(120)은 폴리에틸렌으로 제조되고, 5개 층의 라미네이트의 총 중량의 대략 40 중량%를 차지한다. 타이 층(130)은 에틸렌-무수물 공중합체, 또는 에틸렌-화학적으로 개질된 무수물 공중합체이며, 라미네이트 총 중량의 대략 6 중량%이다. 중앙 또는 배리어 층(140)은 내부에 약 30 내지 약 40 중량%의 에틸렌 반복 단위(unit)가 함유된 폴리에틸렌-비닐 알코올 공중합체이다. 배리어 층은 라미네이트의 총 중량의 대략 6 중량%이다. 타이 층(150)은 타이 층(130)의 동일한 유형의 중합체이고, 또한 라미네이트의 총 중량의 대략 6 중량%이며, 내층(160)은 폴리에틸렌 층이고, 라미네이트의 총 중량의 대략 40 중량%이다. 외층(120)과 관련하여, 바람직하게는 외층은 예를 들어 아질산나트륨인 VCI의 약 2 중량%를 함유한다.

[0043] 첨가물과 관련하여, 디카브로모디페닐 에테르와 같은 내연제가 내층 및/또는 외층(160 및 120)에 사용될 수 있다. 외층(120)은 글리세롤 모노스테아레이트와 같은 정전기 방지제 뿐만 아니라 착색제를 함유할 수 있다. 암파셋(Ampacet) 101140과 같은 정전기 방지제로서 기능하는 선택적인 전도성 충전재도 외층(120)에 함유될 수 있다. 부수적으로, 은을 함유하고, 미국 미네소타주 위노나 소재의 RTP 컴퍼니(RTP Company)로부터 입수 가능한 MCX122009와 같은 항균제 또는 살생물제가 사용될 수 있다.

- [0044] 내층(160) 또한, 전술한 바와 같은 VCI, 내연제, 착색제, 및 스캐빈저를 함유할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다양한 부식성 기체 저항 라미네이트의 전체 두께는 주로, 라미네이트가 예를 들어, 덮거나, 둘러싸거나, 담아야 하는 (기타 등등) 기관 또는 물품에 따라 변경될 수 있지만, 일반적으로 약 0.6 밀 내지 약 10.0 밀, 종게는 약 0.8 밀 내지 약 6.0 밀, 그리고 바람직하게는 약 1.0 밀 내지 약 5.0 밀에 이를 수 있다. 100%의 라미네이트 총 두께에 기초하여, 하나 또는 그 초과외 외층 및/또는 내층의 총 두께는 약 65% 내지 약 92%, 종게는 약 70% 내지 약 90%, 그리고 바람직하게는 약 80% 내지 약 85%로 단연 가장 두껍다. 하나 또는 그 초과외 타이 층의 총 두께는 약 3% 또는 5% 내지 약 20%, 종게는 약 7% 내지 약 18%, 그리고 바람직하게는 약 9% 내지 약 15%이다. 하나 또는 그 초과외 배리어 층의 총 두께는 약 2% 내지 약 15%, 종게는 약 3% 내지 약 10%, 그리고 바람직하게는 약 4% 내지 약 8%이다. 타이 층 화합물이 하나 또는 그 초과외 내층 및/또는 외층과 혼합되는 경우, 혼합된 외층 및/또는 내층의 총 두께는 라미네이트의 총 두께에 기초하여, 약 75% 내지 약 98%, 종게는 약 80% 내지 약 97%, 그리고 바람직하게는 약 90% 내지 약 96%이며, 하나 또는 그 초과외 배리어 층의 총 두께에 차이가 있다.
- [0046] 도 1, 도 2, 도 3 및 도 4에 개시된 것과 같은 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트는 그를 통한 부식성 기체의 침투에 맞서는 하나 또는 그 초과외 중합체를 포함한다. 부식성 기체는 산소, 염소 및 브롬과 같은 할로젠 기체, 황화 수소, 이산화황, HCl 증기 등을 포함한다. 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트에 의해 보호될 수 있는 금속은 철, 강, 알루미늄, 구리, 니켈, 주석, 아연, 크롬, 마그네슘, 은 등 및 이들의 합금을 포함한다. 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트는 뜻밖에도, 그를 통한 부식성 기체의 침투에 대한 저항과 관련하여, 상당한 개선을 보인다. 예를 들어, 라미네이트는 일반적으로 단위, 시간 및 면적당 침투와 관련하여, 동일한 두께의 무첨가(plain) 폴리에틸렌에 비해 다양한 부식성 기체에 대해 약 10% 이하, 종게는 약 5% 이하, 그리고 바람직하게는 약 1% 또는 약 0.1% 이하의 침투를 나타낸다. 달리 말해, 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트는 산소 투과율과 관련하여, 약 1.0 cc/100 in²/day 미만, 종게는 약 0.5 cc/100 in²/day 미만, 그리고 바람직하게는 약 0.1 cc/100 in²/day 미만 또는 약 0.05 cc/100 in²/day 미만의 뜻밖의 상승적인 감소를 이룬다. H₂S 침투 투과율과 관련하여, 그 값은 약 200 cc/100 in²/day 미만, 종게는 약 100 cc/100 in²/day 미만, 그리고 바람직하게는 약 50 cc/100 in²/day 미만이었다.
- [0047] 본 발명의 중요한 태양은 내층 및/또는 외층, 타이 층, 및 부식성 기체 배리어 층 중 어느 하나에 사용되는 다양한 중합체는 분해되지 않고, 수분 및/또는 부식성 기체가 금속을 공격하는 것을 허용하지 않는다는 점이다. 따라서, 본 발명의 라미네이트는 일반적으로 당해 기술분야 및 여러 문헌에 공지된 다양한 폴리에스테르, 예를 들어 폴리락테이트와 같은 생분해성 중합체가 존재하지 않는다. 즉, 라미네이트가 생분해성 중합체를 함유하지 않는 경우, 이들 생분해성 중합체는 라미네이트 총 중량인 총 100 중량부에 기초하여, 내부에 약 5 중량부 미만, 종게는 약 2 중량부 미만, 그리고 바람직하게는 영, 즉 개별 층들에 생분해성 중합체가 존재하지 않거나 생분해성 중합체를 전혀 함유하지 않는 것과 같이 소량으로 사용된다.
- [0048] 일반적으로 특히 라미네이트의 신장을 감소시키는 충전제는 바람직하지 않은데, 이는 이러한 충전제가, 부식성 기체의 침투에 대한 저항성을 감소시키는 크랙, 인열부, 절개부 등을 형성시킬 수 있고, 부식성 기체가 쉽게 다양한 금속을 공격할 수 있도록 할 수 있기 때문이다. 따라서, 점토, 분필, 탄산염, 활석, 나노점토, 실리카 등과 같은 광물성 충전제는 회피된다. 즉, 라미네이트의 다양한 개별 층들은, 임의의 이러한 충전제를, 라미네이트 내 총 중합체의 100 중량부 당 일반적으로 약 5 중량부 미만, 종게는 약 2 중량부 미만을 함유하고, 바람직하게는 이러한 충전제가 존재하지 않는, 즉 이러한 충전제를 전혀 함유하지 않는다.
- [0049] 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트의 준비는 일반적으로 상업적인 방법, 예를 들어 공압출, 캘린더링을 사용할 수 있으며, 상업적인 블로운 다층 장비 또는 캐스트 다층 장비 등을 사용할 수 있다. 이들 2가지 방법이

다음과 같이 개시된다.

- [0050] 선택적인 타이 층 성분을 내재하는 외층 및/또는 내층의 중합체 또는 수지가 중량측정식 첨가물 피더에 추가된다. 전술한 바와 같은 이러한 중합체는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌 등을 포함한다. 이들 중합체는 기존의 재료 스트림에 공급되거나 중량 스루풋 모니터 호퍼와 결합될 수 있다. 이 공정은 고층 층 두께를 보장한다. 칭량 호퍼의 중량 감소를 통해 나사 속도가 제어된다.
- [0051] VCI, 블로킹방지제, 정전기 방지제, 소수성, 착색제, 가공 조제와 같은 추가적인 선택적 첨가물이 체적측정식 기술 또는 중량 손실 공급 중량측정식 기술을 사용하여 결합된다. 혼합 챔버에 공급되는 재료의 양을 모니터링 하는데 마이크로프로세서가 사용된다.
- [0052] 첨가물 및 수지를 사전-혼합시키는데 중앙 블렌딩 스테이션을 사용하였다. 이들 수지 및 첨가물은 정밀하게 칭량되고, 첨가물 및 중합체를 균일하게 분배하기 위해 혼합 블레이드로 스피닝 실린더에 추가된다.
- [0053] 공압출 공정과 관련하여, 선택적인 타이 접착층 화합물뿐만 아니라 다양한 외층 및/또는 내층이 사전-블렌딩될 수 있고, 내층 및 외층을 생산하는 압출기를 공급하는 중량측정식 피더에 추가될 수 있다. 배리어 수지 또는 중합체가 코어 또는 중간 압출기에 추가된다. 압출기는 상이한 점성 액체의 일정한 체적측정식 스루풋을 단일 압출 다이에 전달하였다. 이러한 공정은 다양한 층들의 이격된 상태를 유지시켜 이들 층들을 함께 용접한다. 층의 두께는 속도 및 재료를 전달하는 개별 압출기에 의해 제어된다.
- [0054] 일반적인 블로운 필름 압출 공정과 관련하여, 측정된 외층 및/또는 내층 중합체 또는 수지는 압출기로 도입된다. 용융된 (액체) 재료가 지속적인 압력하에서 원형 다이를 통해 가압되어(펌핑되어), 얇은 벽이 있는 튜브를 형성한다. 튜브를 블로잉하기 위해 다이의 중간에 공기가 도입된다. 필름은 다이의 상단에 장착된 공기 링을 사용하여 냉각된다. 블로운 필름 튜브는 닢 롤러를 통해 평탄하게 되고, 롤러를 통과하는 레이 플랫 튜브를 형성한다. 다양한 튜빙 또는 시팅 형태가 필름의 폭을 가로질러 열 접착함으로써 백으로 변환될 수 있다. 변환된 백은 롤 상에서 천공되거나 개별적으로 절단될 수 있다.
- [0055] 본 발명은 본 발명을 예시하고자 할 뿐, 제한하지는 않는 이하의 예들을 참고하여 보다 잘 이해될 것이다.
- [0056] 본 발명에 따른 2개의 예를 비롯해 2개의 컨트롤을 준비하였다. 컨트롤 1은 그저 4 밀의 총 두께를 갖는 100% 저밀도 폴리에틸렌 필름과 관련된다. 컨트롤 2는 역시 4 밀의 총 두께를 갖는 상품, 즉 미국 미네소타주 서클 파인즈 소재의 NTIC에 의해 제조된 제러스트(Zerust)®를 사용하였다. 컨트롤 2는 100% 저밀도 폴리에틸렌 층이었지만, 또한 대략 0.5 중량%의 휘발성 부식 억제제, 즉 아질산나트륨 및 대략 0.5 중량%의 부틸레이트히드록시톨루엔(BHT)을 함유하였다. 예 1은 타이 층으로서 에틸렌-무수 말레인산의 공중합체를, 그리고 부식성 기체 배리어 층으로서 에틸렌-비닐 알코올의 공중합체를 함유하는 도 2에 도시된 것과 유사한 본 발명의 5개 층의 라미네이트였다. 예 1의 총 두께는 4 밀이었고, 휘발성 부식 억제제를 전혀 함유하지 않았다. 예 2는 소수성 외층 중 하나 또는 양자가 각각 대략 0.5 중량%의 아질산나트륨 VCI를 함유한 것을 제외하고는 예 1의 것과 본질적으로 동일한 본 발명의 라미네이트였다. 2개의 컨트롤 및 2개의 예의 층들의 명세가 표 1에 개시된다.

표 1

컨트롤 1	층의 유형	성분	두께
	소수성 층	100% 저밀도 폴리에틸렌	4 밀

컨트롤 2	소수성 층	100% 저밀도 폴리에틸렌 0.5 중량%의 아질산나트륨 0.5 중량%의 BHT (2,6-T-부틸-4-메틸 페놀)(산화 방지제)	4 밀
예 1	외층	100% 저밀도 폴리에틸렌	41.0%
	타이 층	에틸렌-무수물 공중합체 Plexar®PX3236	6.0%
	부식성 기체 저항 배리어 층	에틸렌-비닐 알코올 공중합체 (38 몰%) (62 몰%)	6.0%
	타이 층	에틸렌-무수물 공중합체 Plexar®PX3236	6.0%
	내층	100% 저밀도 폴리에틸렌	41.0%
예 2	소수성 층	100% 저밀도 폴리에틸렌 0.5 중량%의 아질산나트륨	41.0%
	타이 층	에틸렌-무수물 공중합체 Plexar®PX3236	6.0%
	부식성 기체 저항 배리어 층	에틸렌-비닐 알코올 공중합체 (38 몰%) (62 몰%)	6.0%
	타이 층	에틸렌-무수물 공중합체 Plexar®PX3236	6.0%
	소수성 층	100% 저밀도 폴리에틸렌	41.0%

[0058] 예 1 및 예 2의 총 두께는 4 밀 이었다.

[0059] 다음과 같은 부식성 기체로서의 산소에 대해, 컨트롤 1 및 컨트롤 2, 그리고 예 1 및 예 2의 상기 라미네이트를 시험하였다.

표 2

시험 조건:

시험 기체	산소	시험 온도	23.0(°C) 73.4(°F)
시험 기체 농도	100% O ₂	캐리어 기체	98% N ₂ , 2% H ₂
시험 기체 습도	90% RH	캐리어 기체 습도	0% RH
시험 기체 압력	760 mmHg		

시험 결과:

샘플 확인	산소 투과율 cc/(100 in ² /day)
100% LDPE (컨트롤) 예 1	122
산소 배리어 예 1	0.0239
산소 배리어 예 2	0.0199

[0060]

[0061] 상기 라미네이트는 MOCON Oxtran 2/21 기구 상에서 분석하였다. 사용된 시험 표준은 ASTM D-3985, ASTM F-1927; DIN 53380, JIS K-7126 및 ISO CD 15105-2를 포함한다.

[0062] 표 2로부터 명백한 바와 같이, 컨트롤 1, 저밀도 폴리에틸렌과 관련하여 산소의 투과율은 122로 매우 높았다. 이와 대조적으로, 예 1은 0.0239의 산소 투과율을 갖는 매우 효율적인 부식성 기체 저항 라미네이트였으며, 예 2는 0.0199의 산소 투과율을 가졌다. 따라서, 본 발명의 라미네이트는 5,000개 이상의 라미네이트를 통해, 산소 투과율에 있어 뜻밖의 상승적인 감소를 가져왔다.

[0063] 표 1에 개시된 바와 같은 4개의 상기 라미네이트를, 다음과 같은 부식성 기체로서의 황화수소에 대해서도 시험하였다.

[0064] 시험 절차

[0065] 필름을 60 cc 테플론 병 위에서 연신하였다. 필름이 외부 환경에 노출되도록, 병 캡의 중심부를 제거하였다. 60 cc 테플론 병은 측면에 부착되는 입구 및 출구 튜브를 갖는다. 10 cc/분의 기체 흐름이 연속적인 기부 상에서 병 안팎으로 이동할 수 있도록 부식성 기체, H₂S를 튜브에 연결하였다. 테플론 병을 외부 용기 내측에 배치하고 밀봉하였다. 기체가 라미네이트를 침투할 때, 이들 기체는 내부에 배치되어 있는 프로브를 갖는 외부 챔버에 포착되었다. 프로브 내에 위치한 SPME(금속 산화물 도포형 실리카 섬유)를 10분 동안 헤드스페이스에 노출한 후, 공지된 농도 표준에 대한 에어리어 카운트 비교를 위해 GC 입구로 주입하였다. 황화수소 침투값을 위해, 2개의 커넥터를 외부 용기의 상부에 추가하였다. 커넥터 하나를 아리조나 인스트루먼트 제롬(Arizona Instrument Jerome) 631-X H₂S 분석기에 부착하였다. 제롬이, 분석을 위해 헤드스페이스 체적으로부터 샘플을 당겼을 때, 카본 베드를 통해 여과된 깨끗한 공기가 용기 내로 다시 인입될 수 있도록 함으로써 이 체적이 대체되었다. 균일한 샘플을 보장하기 위해, 샘플링에 앞서 헤드스페이스를 교반하였다.

[0066] 시험 결과

[0067] 이황화수소 침투와 관련하여, 공지된 4개의 상이한 라미네이트를 다양한 기간에 걸쳐 시험하였으며, 그 결과가 표 3 내지 표 7에 개시된다.

표 3

[0068]

기체 농도: 100 ppm H ₂ S		
컨트롤 1		
	노출 시간	침투 농도 ppm H ₂ S
개시	0분	BDL
	16시간	0.16
	24시간 10분	1.10
	40시간 40분	0.70
	51시간 55분	0.89
	195시간 50분	0.92
	205시간 5분	0.98
	226시간 20분	1.50
	245시간 55분	1.80
	249시간 55분	1.50
	269시간 45분	1.30
	273시간 30분	1.70

표 4

[0069]

기체 농도: 100 ppm H ₂ S		
컨트롤 2		
	노출 시간	침투 농도 ppm H ₂ S
개시	0분	BDL
	16시간	0.09
	24시간 15분	0.11
	40시간 35분	0.21
	52시간	0.53
	195시간 55분	0.67
	205시간	0.69
	226시간 10분	0.98
	246시간	1.10
	250시간 10분	1.20
	269시간 55분	1.15
	273시간 50분	1.15

표 5

[0070]

기체 농도: 100 ppm H ₂ S		
예 1		
	노출 시간	침투 농도 ppm H ₂ S
개시	0분	BDL
	16시간	0.004
	24시간	0.004
	40시간 50분	0.000
	51시간 45분	0.006
	195시간 45분	0.004
	205시간 15분	0.020
	226시간 15분	0.017
	245시간 15분	0.018
	249시간 45분	0.015
	269시간 30분	0.019
	272시간 30분	0.017

표 6

[0071]

기체 농도: 100 ppm H ₂ S		
예 2		
	노출 시간	침투 농도 ppm H ₂ S
개시	0분	BDL
	16시간	BDL
	24시간 5분	BDL
	40시간 45분	BDL
	51시간 50분	BDL
	196시간	BDL
	205시간 10분	0.001

	226시간 30분	0.001
	245시간 50분	BDL
	250시간	BDL
	269시간 50분	BDL
	273시간 35분	BDL

[0072] (BDL은 검출 한계 미만을 의미함)

표 7

[0073]	필름 개수	H ₂ S 값	침투율
	컨트롤 1	1.7 ppm	5,712 cc/m ² /day
	컨트롤 2	1.15	3,864 cc/m ² /day
	예 1	0.017	57 cc/m ² /day
	예 2	BDL	BDL

[0074] 위의 표로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 라미네이트, 즉 예 1 및 예 2는 컨트롤에 비해 라미네이트를 통한 침투율의 감소뿐만 아니라, 황화수소 기체 침투의 감소와 관련한 뜻밖의 상승적인 개선을 가져왔다.

[0075] 표 1에 개시된 동일한 2개의 컨트롤 및 동일한 2개의 예를 염소 기체에 의한 질소 내의 침투에 대해 시험하였다. 산소 침투 시험에 대해 전술한 것과 같은 방식으로 시험 시, 표 8에 개시된 바와 같은 결과를 얻었다. 간략하게, 시험 방법은 60 cc 테플론 병 위에서 연신되는 필름과 관련되었다. 필름이 외부 환경에 노출 되도록, 병 캡의 중심부를 제거하였다. 60 cc 테플론 병은 측면에 부착되는 입구 및 출구 튜브를 갖는다. 15 cc/분의 기체 흐름이 연속적인 기부 상에서 병 안밖으로 이동할 수 있도록 시험 기체, 염소를 튜브에 연결하였다.

[0076] 테플론 병을 외부 용기 내측에 배치하고 밀봉하였다. 시험용 화합물이 막을 통해 침투할 때, 이들 화합물은 외부 챔버에 포착되었다.

[0077] 침투값을 결정하기 위해, 드라거(Drager) 튜브, p/n 6728411을 외부 용기의 헤드스페이스 영역 내로 삽입하였다. 드라거 튜브는 특별히 0-5 ppm의 농도로써 염소 기체를 검출하도록 제조되었다. 샘플 펌프가 외부 용기 밖으로 공기를 빨아 낼 때, 카본 베드를 통해 여과된 깨끗한 공기가 용기 내로 다시 인입될 수 있도록 함으로써 이 체적이 대체되었다.

[0078] 균일한 샘플을 보장하기 위해, 샘플링에 앞서 헤드스페이스를 교반하였다.

표 8

[0079]		브레이크스루 시간	평형 시간	ppm Vol.	회석	총 실행 시간	C1 ppmV/m ² /day
	컨트롤 1	816시간	864시간	0.25ppm Vol.	1120cc	1032시간	0.025
	컨트롤 2	180시간	227시간	0.3ppm Vol.	1120cc	984시간	0.12
	예 1	BDL	BDL	BDL	1120cc	984시간	BDL
	예 2	BDL	BDL	BDL	970cc	720시간	BDL

[0080] 이하의 8개의 샘플을 제조하여 산소 침투에 대해 시험하였다. 예 3, 예 7 및 예 9는 예를 들어, 외층 또는 내

층에 VCI 첨가물을 전혀 함유하지 않았지만, 나머지 예들, 즉 예 4 내지 예 6 및 예 8 및 예 10은 외층에 VCI로서 아질산나트륨을 함유하였다. 예 3 내지 예 10에 대한 산소 침투 시험의 결과는 매우 낮은 산소 투과율을 보였으며, VCI를 함유하는 예 4 내지 예 6 및 예 8과 예 10의 투과율은 VCI를 전혀 함유하지 않은 예 3, 예 7, 및 예 9보다 약간 낮은 산소 투과율을 가졌다. 실제 산소 투과율은 예 1 및 예 2에 관해 표 2에 개시된 것과 매우 유사하였다. 따라서, 다시 한 번, 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트에 대해 현저하게 감소된 상승적인 결과를 얻었다.

- [0081] 예 3
- [0082] VCI 첨가물을 전혀 함유하지 않은 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 4).
- [0083] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 3개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0084] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar PX3236이 혼합된 저 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손(Exxon) 1001 시리즈의 외층,
- [0085] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(Soarnol)(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0086] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 즉 에퀴스타 Plexar PX3236이 혼합된 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층
- [0087] 으로 구성된다.

- [0088] 예 4
- [0089] VCI 첨가물(들)이 내층에 첨가된 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 4).
- [0090] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 3개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0091] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236이 혼합된 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0092] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0093] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 즉 에퀴스타 Plexar PX3236 및 아질산나트륨이 혼합된 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층
- [0094] 이 포함된다.

- [0095] 예 5
- [0096] VCI 첨가물(들)이 외층 및 내층에 첨가된 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 4).
- [0097] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 3개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0098] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236이 혼합되고 아질산나트륨을 함유하는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0099] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0100] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 즉 에퀴스타 Plexar PX3236이 혼합되고 아질산나트륨을 함유하는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층
- [0101] 이 포함된다.

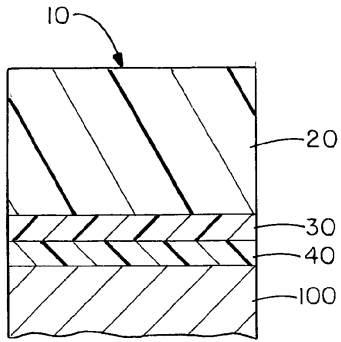
- [0102] 예 6
- [0103] VCI 첨가물(들)이 외층 및 내층에 첨가된 3개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 4).

- [0104] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 3개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0105] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236이 혼합되고 아질산나트륨을 함유하는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0106] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0107] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 즉 에퀴스타 Plexar PX3236이 혼합되고 아질산나트륨을 함유하는 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층
- [0108] 이 포함된다.
- [0109] 예 7
- [0110] VCI 첨가물(들)을 갖지 않는 5개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 2).
- [0111] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 5개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0112] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0113] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236,
- [0114] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0115] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar PX3236,
- [0116] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층
- [0117] 이 포함된다.
- [0118] 예 8
- [0119] VCI 첨가물(들)이 내층에 첨가된 5개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 2).
- [0120] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 5개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0121] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0122] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236,
- [0123] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0124] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar PX3236,
- [0125] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈 및 아질산나트륨의 내층
- [0126] 이 포함된다.
- [0127] 예 9
- [0128] VCI 첨가물(들)을 갖지 않는 5개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 2).
- [0129] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 5개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜빙은,
- [0130] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 외층,
- [0131] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236,
- [0132] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0133] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar PX3236,
- [0134] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈의 내층

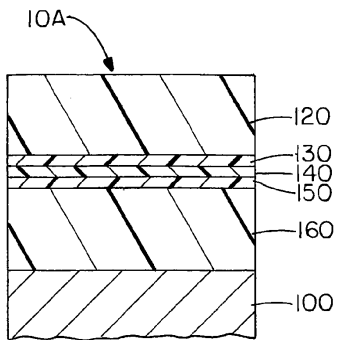
- [0135] 이 포함된다.
- [0136] 예 10
- [0137] VCI 첨가물(들)이 내층 및 외층에 첨가된 5개 층의 부식성 기체 저항 라미네이트(도 2).
- [0138] 4 밀의 필름을 형성하기 위해, 5개 층의 튜브를 공압출하였다. 튜브는,
- [0139] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈 및 아질산나트륨의 외층,
- [0140] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar 3236,
- [0141] 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 예를 들어 ET3803 소어놀(38%의 몰% 함량)의 배리어 층,
- [0142] 압출 가능한 타이 층 수지 무수물 개질 LLDPE 수지, 예를 들어 에퀴스타 Plexar PX3236,
- [0143] 선형 저밀도 폴리에틸렌 수지, 예를 들어 엑손 1001 시리즈 및 아질산나트륨의 내층
- [0144] 이 포함된다.
- [0145] 전술한 바와 같이, 예 3 내지 예 10의 각각은 표 2의 예 1 및 예 2에 개시된 값들과 유사하게, 놀랍고도 상승적인 저 산소 침투율 값을 제공하였다.
- [0146] 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트는 금속이 부식성 기체로부터 보호되고자 하는 경우에는 어떤 경우이든 사용될 수 있다. 따라서, 라미네이트는 다양한 금속 및 합금에 대한 랩, 보호 커버, 인클로저 등으로 사용될 수 있다. 최종 용도에는, 수많은 상이한 유형의 전자 장치, 예를 들어 인쇄 배선회로, 회로 기관, 비장착 (unpopulated) 기관, 은 도금 메모리 디스크와 같은 메모리 디스크 등뿐만 아니라, 다양한 자동차 부품 및 구성요소, 다양한 기계, 자동차 부품 및 구성요소, 다양한 선박 부품 및 구성요소의 보호가 포함된다. 잉곳, 바아, 칩, 분말 등과 같은 형태의 다양한 금속 그 자체도 본 발명의 라미네이트에 의해 보호될 수 있다. 다른 용도는 다양한 마그네슘 합금 부품, 코일 등과 같은 다양한 군용 및 항공우주 산업용 합금 및 구성요소의 보호에 관한 것이다. 다른 군용 및 항공우주 산업용 최종 용도에는 착륙 장치와 같은 다양한 항공기 구성요소, 엔진 구성요소, 본체 및 동체 구성요소, 다양한 날개 구성요소, 및 대포와 소총 구성요소, 제어 모듈 등과 같은 다른 군용 물품의 보호가 포함된다.
- [0147] 전술한 바와 같이, 본 발명의 부식성 기체 저항 라미네이트의 목적은 다양한 기관, 즉 금속을 부식으로부터 보호하는 것이며, 다양한 층, 특히 외층이 휘발성 부식 억제제, 살생물제, 내연제 등과 같은 다양한 기능성 첨가물을 함유하는 것이기 때문에, 본 발명의 라미네이트는 곡물, 야채, 과일, 유제품, 육류 및 생선과 같은 다양한 음식을 보호하는데 사용하여서는 안 된다. 이러한 용도는 이러한 음식을 섭취하는 사람에게 특히 유해할 수 있다. 따라서, 상기 라미네이트는 음식용 랩, 포장, 자루보관, 또는 음식과 의약품과 관련한 임의의 다른 유사한 기능으로 사용되지 않는다.
- [0148] 특허법에 따라, 최상의 모드 및 바람직한 실시형태가 개시되었지만, 본 발명의 범주는 이에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위의 범주에 의해서만 한정될 것이다.

도면

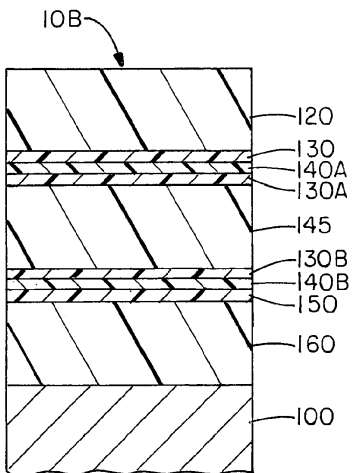
도면1



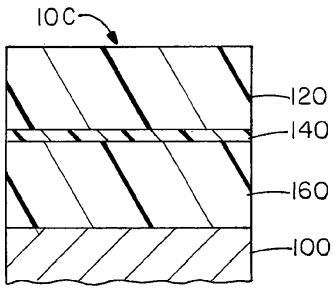
도면2



도면3



도면4



도면5

