

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl. ⁶ B32B 27/34 | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2005년07월12일 10-0443637 2004년07월29일 |
|--|-------------------------------------|--|

| | | | |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| (21) 출원번호 (22) 출원일자 | 10-1996-0067225 1996년12월18일 | (65) 공개번호 (43) 공개일자 | 10-1998-0008558 1998년04월30일 |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|

| | | | |
|------------|------------------------|----------------------------|------------------|
| (30) 우선권주장 | 96-192309 95-340671 | 1996년07월22일 1995년12월27일 | 일본(JP) 일본(JP) |
|------------|------------------------|----------------------------|------------------|

(73) 특허권자 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자 가시바 다카시
일본국 도쿄도 가쓰시카구 니이주쿠 6초메 1-1 미쓰비시 가스 가가쿠
가부시키키가이샤 도쿄공장 내

오타키 료지
일본국 가나가와켄 히라쓰카시 히가시야와타 5초메 6-2 미쓰비시 가스
가가쿠 가부시키키가이샤 히라쓰카연구소 내

이토 요시키
일본국 도쿄도 가쓰시카구 니이주쿠 6초메 1-1 미쓰비시 가스 가가쿠
가부시키키가이샤 도쿄공장 내

(74) 대리인 이후동

심사관 : 이수형

(54) 탈산소성다층체및이것을사용한포장용기

요약

고온 다습 조건에 접하여도 산소 불투과성이 저하하지 않고, 내열성에 우수하며 가스 불투과성을 가질 뿐 아니라 성형성 및 용기 성형성 등의 수지 가공성이 우수한 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체 및 이것으로 이루어진 포장용기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

가스 불투과성 수지층을 갖춘 외층/탈산소제 조성물을 배합한 탈산소 수지층/열가소성 수지층으로 이루어진 내층으로 구성된 탈산소성 다층체에서 외층의 가스 불투과성 수지층으로, 폴리메타크실렌아디파미드, 바람직하게는 폴리메타크실렌아디파미드에 비결정성 폴리아미드를 혼합한 수지를 사용한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 탈산소성 다층체의 단면도;
- 도 2는 탈산소성 다층체를 사용하여 성형해서 된 포장용기의 단면도;

(도면 중의 주요 부분에 대한 부호의 설명)

10 내층; 산소투과층 20 중간층; 산소흡수층

30 외층; 가스 불투과층 31 접착층

32 접착층 33 보호층

1 본 발명에 따른 시이트상 탈산소성 다층체를 사용하여 성형한 용기

2 가스 불투과성 필름

3 식품

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고온 다습 조건에 접하여도 산소 불투과성의 저하가 없고, 또한 성형가공성이 우수한 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체 및 이것을 사용하여 성형한 포장용기(본 발명에서 말하는 포장 용기의 개념에는 피포장물이 충전되는 부분 이외에 용기 뚜껑, 상부 밀폐 뚜껑, 용기 부속물도 포함된다)에 관한 것이다.

더욱 상세하게는 탈산소제 조성물을 배합한 산소흡수성 수지조성물로 구성된 산소흡수층을 중간층으로 하고, 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층의 외층과 산소 투과성 수지로 구성된 산소 투과층의 내층을 구비하는 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체에 있어서, 외층의 가스 불투과성 수지가 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성하는 아미드 구조단위를 90mol% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 포함하고, 또한 상기 가스 불투과성 수지는 상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체에 비결정성 폴리아미드를 첨가하여 얻어지는 혼합 수지인 것으로 된 탈산소성 다층체, 및 상기 다층체를 가방, 컵, 트레이, 병 등으로 가공한 탈산소성능을 갖춘 포장용기에 관한 것이다.

최근, 탈산소 포장기술의 하나로써, 탈산소제 조성물을 배합한 탈산소성 수지층을 갖는 다층 재료로 용기를 구성하고, 용기의 가스 불투과성의 향상을 도모함과 동시에 용기 자체에 탈산소기능을 부여한 포장용기의 개발이 행해지고 있다. 탈산소기능을 갖춘 포장용기는 보통, 탈산소제 조성물을 배합한 탈산소성 수지층을 중간층으로 하고, 외층에 가스 불투과성의 외층과 내층에 산소 투과성의 내층을 갖춘 탈산소성 다층체로 구성되지만, 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체가 가방, 컵, 트레이, 병 등의 용기로 성형공이 용이한 다층 수지 적층구조체로서 개발되고 있다.

탈산소성 다층체로서는 예를 들면, 일본 특개소 57-146651호 공보, 특개평 2-72851호 공보, 특개평 4-90848호 공보 등에 개시된, 탈산소 조성물을 수지 중에 분산시킨 층을 포함하는 다층필름이나 시이트를 이용할 수 있다. 또한 일본 특공평 4-60826호 공보에는 다층재료에 배합하는 가스 불투과성의 열가소성 수지층에 탈산소제를 배합하고, 가스 불투과성 수지층의 탈산소제가 가열 살균처리시에 수분을 얻어 촉발되고, 탈산소성능을 발휘함으로써, 탈산소성 다층 용기의 가스 불투과성을 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 또한, 특개평 7-309323호 공보에는 특정의 용접, 연화점을 갖는 프로필렌계 수지와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 이용하여 용기 성형시 에틸렌-비닐알코올 공중합체층에 기인하는 내층의 두께 불균일성을 해소한 탈산소 다층 성형용기가 개시되어 있다. 또한 특개평 8-729421호 공보에는 탈산소성 다층 용기의 탈산소성능의 향상을 도모하는 기술이 제안되어 있다.

탈산소성 다층 용기의 외층의 가스 불투과성 수지층에는 일반적으로 산소 불투과성이 우수한 에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH 라 약칭함)가 사용되어 왔다. 그렇지만, 탈산소성 다층 용기가 예를 들면 식품 포장용기로서 사용될 수 있는 경우에는 식품의 충전 밀봉후의 증기가열 살균처리나 다수분식품의 충전 밀봉후의 레토르트 처리 등에 의해 고온 다습 조건에 접하는 경우가 많다. 그런데 EVOH는 고온 다습 조건에 접하면 산소 불투과성의 저하가 현저하고 이 때문에 EVOH를 가스 불투과층으로 하는 탈산소성 다층 용기는 알단 다습 가열처리를 받으면 산소 불투과성이 저하하며, 용기벽을 투과하여 침입하는 산소를 충분히 제거할 수 없다고 하는 문제가 야기된다. 이것을 해결하기 위하여 각종 시도가 행해졌으나 성형가공 기술이나 비용 등의 해결해야할 문제가 많이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 종래 기술의 탈산소성 다층체의 상술한 문제점을 해결하여, 고온 다습 조건에 접하여도 산소 불투과성이 저하하는 일이 없고, 내열성이 우수하고, 가스 불투과성 뿐만 아니라 성형가공성에 우수한 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체 및 이것을 사용하여 성형해서 된 포장용기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 탈산소제 조성물을 배합한 산소흡수성 수지조성물로 구성된 산소흡수층을 중간층으로 하고, 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층인 외층과, 산소 투과성 수지로 구성된 산소 투과층의 내층을 포함하는 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체에 있어서, 상기 가스 불투과성 수지가 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성하는 아미드 구조단위를 90mol% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴

리아미드 공중합체 (이하, 폴리메타크실렌 아디파미드 등으로 부를 때도 있음)로 구성된 탈산소성 다층체를 이용함으로써 용이하게 해결할 수 있음을 밝혀내었다. 보다 바람직하게는, 상기 가스 불투과성 수지의 폴리메타크실렌 아디파미드 등에 비결정성 폴리아미드를 혼합함으로써 성형가공성이 우수한 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체가 얻어지는 것을 밝혀내었다.

즉, 본 발명의 탈산소성 다층체는 탈산소제 조성물을 배합해서 된 산소 흡수성 수지조성물을 중간층으로 하고, 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과성 외층과, 또한 산소 투과성 수지로 구성된 내층을 구비해서 된 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체로서, 상기 가스 불투과성 수지가 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성하는 아미드 구조단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 포함하고, 또한 상기 가스 불투과성 수지가 상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체에 비결정성 폴리아미드가 첨가되어 이루어진 혼합 수지의 형태로 상기 다층체에 포함되는 것을 특징으로 하는 것이다.

또한 본 발명의 탈산소성 다층체는 상기 폴리메타크실렌 아디파미드 등과 비결정성 폴리아미드와의 혼합비율(중량%)이 80:20 ~ 30:70 인 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명의 탈산소성 다층체는 상기 가스 불투과성 수지 중의 비결정성 폴리아미드가, 테레프탈산과 트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체; 2,2-비스(p-아미노시클로헥실)프로판, 아디핀산 및 아젤라인산과의 공중축합체; 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 이소프탈산 및 ω-아미노도데칸산과의 공중축합체; 디페닐메탄디이소시아네이트와 아디핀산, 아젤라인산 및 이소프탈산의 혼합물과의 공중축합체; 및 테레프탈산, 이소프탈산 및 헥사메틸렌디아민과의 공중축합체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명의 탈산소성 다층체는 상기 가스 불투과성 수지 중의 비결정성 폴리아미드의 멜트 플로우레이트(melt flow rate)가 ASTM D1238에 준거하여, 온도 230℃, 하중 2.16 kgf 의 조건에서 측정시 8g/10분 이하인 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 탈산소성 다층체는 상기 가스 불투과성 수지 중의 비결정성 폴리아미드의 유리 전이점이 80 내지 150℃의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 탈산소성 다층체는 상기 가스 불투과층의 외면에 가스 불투과성 보호 수지로 구성된 보호층이 형성되어 이루어진 것을 특징으로 한다.

다시, 본 발명의 포장용기는 폴리메타크실렌 아디파미드 등에 비결정성 폴리아미드를 배합하여 된 상기 가스 불투과성 수지를 포함하는 본 발명의 탈산소성 다층체가 용기 벽면의 적어도 일부로서 성형되고 또한 상기 탈산소성 다층체의 내층이 용기 내측을 향하도록 배치되어 사용되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 탈산소성 다층체는 외층의 가스 불투과성 수지에, 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응에 의해 생성된 아미드 구조단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 포함함으로써, 특히 고온 다습 조건에 접한다고 해도 산소 불투과성이 저하하지 않고 내열성이 우수한 가스 불투과성능을 갖게 된다.

또한, 가스 불투과성 수지의 상기 폴리메타크실렌 아디파미드 등에 비결정성 폴리아미드가 혼합됨으로써, 시이트 성형성에 우수하고 또한 성형온도의 허용 온도범위가 충분히 광범위 할 뿐만 아니라 비교적 낮은 온도역에서의 용기의 성형가공이 가능한 탈산소성 다층체로 된다.

또한, 본 발명의 포장용기는 상기 탈산소성 다층체가 사용되고, 상기 다층체의 내층을 용기 내측에 배치하여 형성된 것이며 또한 용기 밖으로부터의 산소의 침입을 방지함과 동시에, 용기내의 산소를 제거하는 고기능성 용기이다.

본 발명의 탈산소성 다층체 (이하, 간단히 다층체 라고 약칭함) 및 다층 용기는 열가소성 수지에 탈산소제 조성물을 배합한 산소 흡수성 수지 조성물로 이루어진 산소흡수층을 중간층으로 하고, 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합 반응으로 생성된 아미드 구조단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 포함하는 한편 이것에 비결정성 폴리아미드가 첨가되어 이루어진 혼합 수지의 형태의 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층을 외층에 배치하고, 산소 투과성 수지로 구성된 산소 투과층을 내층에 배치한 필름상 또는 시이트상의 탈산소성 다층체와, 또한 이 다층체가 가방, 컵, 트레이, 병 등의 포장 용기로서 그 내층을 용기 내층으로 하여 성형가공되고 또는 포장용기의 부재로서 사용된 다층의 포장용기이며, 탈산소성능을 갖춘 다층체 및 용기로서 기능한다.

본 발명의 탈산소성 다층체의 층 구성의 구체예로서, 예를 들면 도 1에 나타난 바와 같이, 내층(10)(산소 투과층)/중간층(20)(산소 흡수층)/외층(30)(가스 불투과층)/접착층(32)/보호층(33) 으로 이루어진 층구성으로 나타낸다. 이 다층체는 주된 층인 내층, 중간층 및 외층으로만 구성되는 것에 한정되지 않고 각 층의 어떠한 것도 필요에 따라 다시 다른 층을 부가할 수 있으며, 상기 구체에는 외층(30)(가스 불투과층)의 양측에 하나 내지 복수개의 다른 층을 부가한 경우를 나타내는 것이다.

상기 다층체를 사용해서 성형한 본 발명의 포장용기의 주된 층인 외층, 중간층 및 내층의 각 층별의 기능에 대해서 설명하면, 외층(30)은 가스 불투과층으로서 외부에서의 산소의 침입을 저지하는 역할을 하고, 중간층(20)은 산소 흡수층으로서 외층에서는 완전히 저지할 수 없어 침입하는 산소는 물론, 용기내의 산소를 내층을 거쳐 흡수하는 역할을 하고, 또한 내층(10)은 산소 투과층으로서 중간층의 산소 흡수층과 용기 내의 수납물과의 직접적인 접촉을 방지하는 격리층으로서의 역할 뿐만 아니라 산소 흡수층이 그 산소 흡수기능을 충분히 발휘할 수 있도록 용기 내의 산소를 신속하게 또한 효율적으로 투과시키는 역할도 하고 있다.

이하, 도 1과 관련하여 본 발명의 탈산소성 다층체에 대하여 설명한다.

외층의 가스 불투과성 수지에는 메타크릴렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성하는 아미드 구조단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 사용할 수 있다.

상기 폴리아미드는 메타크릴렌디아민과 아디핀산의 중축합체이며, 나일론MXD6 이라고도 불려진다. 또한, 본 발명에 있어서는 상기 아미드 구조단위 즉, -CONH- 를 생성하는 중축합반응의 원료로서 메타크릴렌디아민 및 아디핀산을 들었으나, 이들 원료 화합물은 -CONH- 를 생성하기 위한 대표예로서 든 것에 불과하고, -CONH- 를 생성하는 것이면 어떠한 전구체라도 좋다. 따라서, 본 발명에 있어서는 메타크릴렌디아민의 개념에는 예를 들면, 염산염, 각종 유도체도 포함되고, 아디핀산의 개념에는 예를 들면, 산할라이드, 에스테르 등의 각종 유도체도 포함되며, 이들 원료의 종류 자체는 본 발명의 기술적 범위를 좌우하는 것이 아니다.

또한, 상기 폴리아미드 공중합체는 상기 폴리아미드의 원료인 메타크릴렌디아민 및 아디핀산 이외의 디아민 또는 디카르복실산 (이 경우, 유리의 디아민 및 유리의 디카르복실산에 한정되지 않는 것은 본 발명에 관한 상기 폴리아미드용 원료로서의 메타크릴렌디아민 및 아디핀산의 경우와 동일하다), 또한 아미노기 및 카르복실기를 함께 갖는 아미노산 (락탐을 포함한다)를 코모노머로서 포함하는 공중합체로서의 폴리아미드를 의미한다.

본 발명에 있어서는 폴리아미드 공중합체에 있어서는, 메타크릴렌디아민 및 아디핀산 이외의 디아민 또는 디카르복실산에 기초하여 아미드 구조단위 함량이 지나치게 많으면 소기의 목적을 달성할 수 없고, 메타크릴렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성하는 구조단위를 90몰% 이상 함유할 필요가 있다.

또한, 상기 가스 불투과성 수지에는 본 발명의 목적을 해치지 않는 한, 상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체 이외에 결정성 폴리아미드를 함유해도 좋으나 상기 결정성 폴리아미드의 함량은 30중량% 이하가 바람직하다.

또한, 탈산소성 다층체의 성형가공성을 향상시키기 위하여, 상기 가스 불투과성 수지는 상기 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체에 비결정성 폴리아미드를 첨가하여 얻은 혼합 수지인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 비결정성 폴리아미드는 비결정성 나일론 또는 투명 나일론 이라고도 불려지는 것으로서, 나일론 6, 나일론 66 과 같은 직쇄 지방족 나일론과는 달리 폴리에틸렌의 결정화가 거의 일어나지 않거나 또는 결정화 속도가 상당히 작은 특수 나일론이며, 테레프탈산과 트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체; 2,2-비스(p-아미노시클로헥실)프로판, 아디핀산 및 아젤라인산과의 공중축합체; 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 이소프탈산 및 ω-아미노도데칸산과의 공중축합체; 디페닐메탄디이소시아네이트와 아디핀산, 아젤라인산 및 이소프탈산의 혼합물과의 공중축합체; 및 테레프탈산, 이소프탈산 및 헥사메틸렌디아민과의 공중축합체 등의 비결정성 폴리아미드를 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 상기 비결정성 폴리아미드로서는 ASTM D1238 에 준거하는 시험조건; 온도 230℃, 하중 2.16kgf 에 있어서는 멜트 플로우레이트(MFR: melt flow rate)가 8g/10분 이하인 것이 바람직하고, 특히 6g/10분 이하인 것이 바람직하다. MFR이 8g/10분을 초과하는 비결정성 폴리아미드를 사용하면, 탈산소성 다층체의 시이트 성형시에 가스 불투과성 수지의 점도가 지나치게 낮아지기 때문에 안정한 두께의 다층 시이트를 얻을 수 없게 된다.

또한, 탈산소성 다층체의 열 성형가공성을 양호하게 하기 위해서 사용되는 상기 비결정성 폴리아미드는 유리 전이점이 유리 전이점이 80~150℃ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 상기 유리 전이점의 비결정성 폴리아미드를 상기 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체에 첨가함으로써, 다층체의 용기로의 성형시 수지의 결정화에 의한 연신 불균일이나 두께 불균일의 발생이 방지되고, 광범위한 가열 성형조건에서 양호한 용기의 성형이 가능하게 된다. 예를 들면, 열성형에 있어서는 시이트 표면온도가 높은 경우나 낮은 경우, 또는 가열 시간이 긴 경우나 짧은 경우에서도 연신 불균일이나 두께 불균일이 일어나지 않게 된다.

가스 불투과성 수지의 폴리메타크릴렌 아디파미드 등과, 그것에 혼합되는 비결정성 폴리아미드와의 혼합 비율은 80:20~30:70 중량% 가 바람직하고, 80:20~40:60 중량% 가 보다 바람직하다. 비결정성 폴리아미드의 비율이 20중량% 미만인 경우는 시이트 또는 필름에서 용기로의 성형가공성에 있어서 충분한 개량 효과를 얻을 수 없고, 또한 70중량% 를 초과하여 지나치게 많으면 역으로 시이트 또는 필름 자체의 성형성에 문제가 생기게 되고, 또한 폴리메타크릴렌 아디파미드 등의 특성을 해치기 때문에 바람직하지 않다. 비결정성 폴리아미드를 상기 범위의 비율로 적절히 혼합함으로써, 폴리메타크릴렌 아디파미드 등의 가스 불투과성 특히 고온 다습 조건 하에 접한 경우에도 산소 불투과성이 저하하지 않는다는 특성을 유지하면서도 열 성형가공성이 양호한 탈산소성 다층체를 얻을 수 있다.

가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층의 두께는 반드시 한정되는 것은 아니지만, 다층체를 다시 성형가공하여 연신하는 경우, 그 두께가 연신에 의해 얇게 될 것을 고려하여, 성형 가공전의 가스 불투과성 수지의 층두께는 연신 가공에 의해 가스 불투과성을 해치지 않는 정도의 두께를 적절히 선택할 필요가 있다.

외층은 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층이지만, 필요에 따라 그 가스 불투과층의 내외면에 다른 기능을 갖는 수지 또는 수지 이외의 재료를 적층해서 다층화하여, 가스 불투과층의 기능을 한층 효과적인 것으로 할 수 있다. 예를 들면, 상기 가스 불투과성 수지층을 보호하기 위하여, 가스 불투과층의 외측에 다른 수지로 구성된 보호층이 형성될 수 있다. 여기에서 말하는 다른 수지층에는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀류, 이들의 혼합물 혹은 변성 수지; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 등을 사용할 수 있고, 이 보호층에는 필요에 따라 안료 등의 착색제, 충전제, 대전방지제, 안정제 등의 첨가제를 적절히 배합해도 좋다. 또한 외층의 가스 불투과층과, 상기 다른 수지로 구성된 보호층 또는 중간층과의 접착성 향상을 위해서 각각 접착제층을 형성할 수도 있다.

중간층의 산소 흡수성 수지 조성물은 수지에 탈산소제 조성물을 혼련, 분산한 수지 조성물이다. 여기에서의 탈산소제 조성물은 특별히 한정되지 않고, 공지의 탈산소제 조성물을 사용할 수 있으며 예를 들면, 철분말 등의 금속분말, 철화합물 등의 환원성 무기물질, 다가 페놀류, 다가 알코올류, 아스코르빈산 또는 그 염 등의 환원성 유기물질 또는 금속착체 등을 산소 흡수반응의 주체로 하는 탈산소제 조성물을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 탈산소성 다층체의 탈산소성능이 우수하도록 하기 위해서는 철분말을 주체로 하는 탈산소제 조성물이 바람직하고, 특히 철분말과 할로겐화 금속으로 구성된 탈산소제 조성물이 우수하다. 보통 할로겐화 금속으로 표면을 피복한 철분말이 유용하게 사용된다.

탈산소제 조성물에 사용되는 철분말로서는 열가소성 수지 중에 분산가능하고 탈산소반응을 일으킬 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 보통 탈산소제로서 사용되는 철분말이 사용가능하다. 철분말은 평균 입자직경으로 5~200 μm 이하가 바람직하고, 50 μm 이하가 특히 바람직하다. 평활한 산소 흡수층을 형성하기 위해서는 철분말 입자의 크기는 산소 흡수성 수지 조성물의 층두께를 초과하지 않는 쪽이 바람직하다.

할로겐화 금속으로서의 예를 들면, 알칼리금속 또는 알칼리토류금속의 염화물, 브롬화물, 요오드화물이 사용되고, 리튬, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨 등의 염화물이 바람직하게 사용된다. 할로겐화 금속의 배합량은 금속 100 중량부당 바람직하게는 0.1~20 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~5 중량부이다. 특히 할로겐화 금속을 철분말에 부착시킴으로써 할로겐화 금속의 배합량을 적게 할 수 있다.

탈산소제 조성물은 수분함량을 적게하는 것이 바람직하고, 0.2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하이다. 그 탈산소제 조성물은 그러나, 본 발명의 다층체를 포장재료로서 사용할 때 수분을 얻어 산소 흡수성능을 발휘한다. 또한, 철분말 주제의 탈산소제 조성물은 입자의 형태로 사용되고, 그 크기는 평균 입자직경으로 5~200 μm 가 바람직하고, 5~50 μm 가 보다 바람직하다.

탈산소제 조성물을 배합하는 수지는 비카트(Vicat) 연화점이 110 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$ 인 열가소성 수지가 바람직하다. 연화점이 상기 범위인 열가소성 수지를 사용함으로써, 다층체의 열 성형가공시에 수지 중의 철분말 주변의 국부적인 과열을 방지할 수 있고, 외관이 양호한 용기로 성형하는 것이 가능하게 된다. 열가소성 수지로서 구체적으로는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리메틸펜텐 등의 폴리올레핀류, 엘라스토머 및 이들의 변성물 또는 이들의 혼합수지가 사용된다. 특히 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합물, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 또는 이들의 혼합수지가 바람직하게 사용된다.

산소 흡수성 수지조성물에 있어서의 탈산소제 조성물의 배합물은 2~93중량%가 바람직하고, 10~70중량% 가 보다 바람직하다. 상기 배합률이 2중량% 미만에서는 탈산소성능이 현저하게 저하하고, 또한 93중량% 를 초과하면 탈산소성 다층체의 포장용기로의 성형가공성이 악화되므로 바람직하지 않다. 또한 탈산소제 조성물을 배합한 산소 흡수성 수지조성물에는 필요에 따라 유기계 또는 무기계 염료나 안료 등의 착색제, 실란계, 티타나이트계 등의 분산제, 폴리아크릴산계의 흡수제, 실리카, 클레이 등의 충전제, 제올라이트, 활성탄 등의 가스흡착제 등을 첨가할 수 있다. 산소 흡수성 수지조성물로 구성된 산소흡수층의 층두께는 1000 μm 이하가 바람직하고, 500 μm 이하가 보다 바람직하다.

내층의 산소 투과성 수지로서는 열가소성 수지가 바람직하게 사용되고, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 폴리메틸펜텐 등의 폴리올레핀류 및 이들의 변성물 또는 실리콘 수지와 그 그래프트 중합물; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르; 나일론 6, 나일론 66 등의 폴리아미드; 아이오노머; 엘라스토머 등을 사용할 수 있다.

또한, 내층의 산소 투과성 수지는 중간층의 산소 흡수성 수지와 상용성이 있는 것이 바람직하고, 서로 상용성이 있는 수지를 선택함으로써, 내층 및 중간층의 각 수지를 공압출하여 적층 집착하는 것이 가능하게 된다. 또한 내층의 수지층은 포장용기의 최내층으로서 시일란트(sealant)층의 역할을 하는 경우가 많고, 열밀봉(heat seal) 가능한 수지를 선택하는 것이 바람직하지만, 내면측에 다시 열밀봉성 층을 형성해도 좋다. 또한, 그 내층 또는 열밀봉성 층의 수지에는 필요에 따라 안료 등의 착색제, 충전제, 대전방지제, 안정제 등의 첨가제를 배합할 수 있다.

상기 내층은 전술한 바와 같이, 용기내 수납물과 산소 흡수층과의 격리층의 역할을 함과 동시에, 산소를 신속하고 또한 효율적으로 투과하는 기능이 필요하고, 상기 열밀봉성 층 등, 다른 층의 존재 유무나 내층 자체의 층두께에 관계없이, 내층의 산소투과도는 적어도 100 cc/m²·일·기압 (23 $^{\circ}\text{C}$, 100%RH) 이상일 필요가 있다. 그러므로, 내층의 막두께는 강도, 가공성, 비용 등이 허용되는 범위 내에서 가능한 얇게 하고 산소 투과성을 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 내층은 상기의 역할에서 분명한 바와 같이, 항상 무공의 수지층은 아니고, 상기 열가소성 수지로 구성된 미세다공성 막이나 부직포 라도 좋다.

상기 각 층은 각 층 재료의 성상, 가공 목적, 가공 공정 등에 따라 공압출법, 각종 라미네이트법, 각종 코팅법 등의 공지 방법을 적절히 조합하여 적층할 수 있다. 예를 들면, 탈산소성 다층체가 수지 적층체인 경우에는 각 층에 따라 대응하는 압출기로 수지를 용융혼련한 후, T-다이, 환상 다이 등의 다층 다중 다이스를 통해 동시에 용융 압출함으로써 다층 필름 또는 시이트를 제조할 수 있다. 또한 사출기를 사용하여, 용융 수지를 다층 다중 다이스를 통해 사출금형 중에 공사출 또는 순차대로 사출함으로써 소정 형상의 다층 포장용기로 일거에 성형할 수 있다.

또한, 본 발명에 관한 탈산소성 다층체는 상기 각종 방법으로 얻어진 편평한 모양 또는 관 형상의 필름이나 시이트(튜브, 패리슨(parison) 등을 포함한다)이지만, 이들의 재료를 사용하고, 진공성형, 압공성형, 플러그 어시스트 성형 등의 성형방법에 의해 소정 형상의 용기로 성형할 수 있다. 이 경우, 성형 온도는 수지의 용점, 연화점에 따라 다르나 가스 불투과성 수지층을 상기 폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체와 비결정성 폴리아미드와의 혼합수지로 함으로써, 160 $^{\circ}\text{C}$ ~175 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 선택할 수 있고, 비교적 낮은 온도역에서의 성형가공이 가능하게 된다. 용기 성형을 위한 온도는 접촉 가열, 비접촉 가열에 의해 행할 수 있지만, 접촉 가열쪽이 탈산소성 다층체 내에 발생하는 온도 구배를 가급적 작게 할 수 있고, 각 층의 연신 불균일 등 용기 외관 불량을 적게 할 수 있다.

본 발명에 의하면, 상기 탈산소성 다층체를 밀봉용 포장용기의 일부 또는 전부에 사용함으로써 용기 밖에서 근접하게 침입하는 산소 뿐만 아니라 용기내의 산소를 흡수하여, 산소에 의한 용기내 수납물의 변질 등을 방지할 수 있다. 즉, 필름이나 시이트상의 탈산소성 다층체를 가방, 컵, 트레이, 병 등의 용기로 가공하여 사용함으로써, 또한 용기의 뚜껑, 상부 밀폐 필름 등의 부재로서 사용함으로써 포장용기에 탈산소성능이 부여된다.

실시예

본 발명을 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 내용은 하기의 실시예에 의해 한정되지 않는다.

참고예 1

철분말 (평균 입자직경 35 μm, 최대 입자직경 80μm) 을 가열 재킷이 부착된 진공 혼합 건조기 중에 넣고, 130℃, 10mmHg 의 감압하에서 가열 건조하면서, 철분말 100 중량부에 대하여, 염화칼슘:물 = 1:1 의 비율로 혼합한 혼합 수용액을 3중량부 분무하고, 염화칼슘을 철분말 표면에 부착시킨 입자상의 탈산소제 조성물을 조제했다.

다음에, 45mmφ 의 동방향 회전 2축 압출기로 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 (스미토모 가가꾸(사)제, 스미토모 노블렌·S131, MFR: 1.2g/10분 (230℃·2.16kgf, ASTM D1238), 비카트 연화점; 119℃ (JIS K6758))와 상기 탈산소제 조성물을 혼합비 3:2 (중량비)로 혼련, 압출하여 송풍기 탑재의 넷 벨트(net belt) 로 냉각후 펠리타이저를 거쳐 산소 흡수성 수지 조성물로 구성된 펠릿을 얻었다.

계속해서, 제1~제4 압출기, 피이드블럭, T-다이, 냉각롤 및 시이트 와인더로 구성된 4중 6층 다층 시이트 성형장치를 사용하고, 각 압출기로부터 제1 압출기; 산화티탄 14중량% 함유 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 (치소(사)제, 치소 폴리프로·XF 1936, MFR: 0.4g/10분 (230℃·2.16kgf, ASTM D1238), 제 2 압출기; 상기 산소 흡수성 수지조성물, 제3 압출기; 폴리메타크실렌 아디파미드 (미쓰비시가스 가가꾸(사)제, 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성된 아미드 구조단위를 100몰% 함유하는 폴리아미드, 상품명; MX 나일론 6007), 및 제4 압출기; 무수말레인산 변성 폴리프로필렌을 각각 압출하고, 표 1에 나타낸 다층 구조의 시이트를 얻었다. 다층 시이트의 층구조는 산소 투과층(내층)/산소 흡수층(중간층)/접착층/가스 불투과층(외층)/접착층/보호층(최외층) 으로 구성되며, 산소 투과층 및 보호층에는 산소 흡수층을 은폐하기 위해 백색 안료의 산화티탄을 첨가한 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체를 이용했다.

표 1

| 주 층 | 층 구성 | 층두께 |
|-----|--|---------|
| 내 층 | 산소 투과층; 산화티탄 14wt% 함유 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 | 100(μm) |
| 중간층 | 산소 흡수층; (Fe/CaCl ₂)/프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 | 100 |
| | 접착층; 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 | 15 |
| 외 층 | 가스 불투과층; 나일론 MXD6 | 15 |
| | 접착층; 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 | 15 |
| | 보호층; 산화티탄 14wt% 함유 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 | 250 |

다음에 진공 성형기를 사용하고, 상기 다층 시이트를 약 160℃ 에서 플러그어시스트 성형하여 트레이상 용기를 얻었다. 얻어진 트레이상 용기에 파스타를 넣고, 도 2에 나타내는 바와 같이 용기 개구부에 PET 필름(20μm)/알루미늄박(10μm)/무연산 폴리프로필렌 필름(50μm, 열밀봉층)의 가스 불투과성 필름을 열밀봉하여 트레이상 용기를 밀봉했다. 파스타를 밀봉한 용기를 그대로 121℃·30분간 레토르트 처리를 행한 후, 23℃ 에서 30일간 보존했다. 그 동안 밀봉 용기 내의 산소 농도를 가스 크로마토그래피를 사용하여 거의 매일 측정함과 동시에, 보존 30일째에는 용기를 개봉하여 파스타의 보존 상황을 조사했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

실시예 1

참고예 1의 다층 시이트에 있어서의 가스 불투과성 수지를 참고예 1과 동일한 폴리메타크실렌 아디파미드 (미쓰비시가스 가가꾸(사)제, 상품명; MX 나일론6007) 70중량%와 나일론 66 (우베고산(사)제, 상품명; 나일론 2026B) 30중량% 로 이루어진 혼합수지로 한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 해서 다층 시이트를 얻고 계속해서 트레이상 용기를 제작했다. 얻어진 트레이상 용기를 사용하고, 참고예 1과 동일한 방법으로 파스타의 보존 시험을 행했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 1

참고예 1의 다층 시이트에 있어서의 가스 불투과성 수지를 에틸렌 비닐알코올 공중합체 ((주)쿠라레제, EVA·EPT101)로 한 것 이외에는, 참고예 1 과 동일한 방법으로 해서 다층 시이트를 얻고, 계속해서 트레이상 용기를 제작했다. 얻어진 트레이상 용기를 사용하고 참고예 1 과 같은 방법으로 파스타의 보존 시험을 행했다. 그 결과를 표 2에서 나타낸다.

표 2

| | 용기내 산소농도 (용적%) | | | 파스타의 색상 |
|-------|----------------|---------|---------|---------|
| | 레토르트 직후 | 7일째 | 30일째 | |
| 참고예 1 | 9.6% | 0.1% 이하 | 0.1% 이하 | 품미보존 양호 |
| 실시예 1 | 9.5% | 0.1% 이하 | 0.1% 이하 | 품미보존 양호 |
| 비교예 1 | 10.1% | 5.3% | 3.3% | 감색으로 퇴색 |

표 2에서 명백한 바와 같이, 비교예 1의 경우 밀봉 용기 내의 산소농도는 레토르트 처리 직후는 참고예 1 및 실시예 1의 경우와 거의 다르지 않았지만, 7일째에서는 약 5%, 30일째에서도 약 3% 산소가 잔존하고, 용기 내의 산소는 충분히 흡수되지 않으며, 이 때문에 30일간 보존한 파스타는 퇴색하여 품미도 현저하게 손상되고 있다. 이것은 레토르트 처리에 의해서 고온 다습 조건에 접하게 되고, 가스 불투과성 수지의 산소 가스 불투과성이 열화했기 때문에, 용기 외부에서 침입하는 산소를 완전하게 차단할 수 없고 또한, 용기내의 산소가 충분히 흡수되지 않은 것을 보여주는 것이다.

이에 대하여, 참고예 1 및 실시예 1의 경우에는 파스타를 밀봉한 용기 내의 산소 농도는 7일째 이후 0.1% 이하로 유지되고, 파스타도 퇴색하지 않으며 풍미도 양호하게 유지되고 있다. 이들의 차이는 본 발명의 가스 불투과성 수지층이 높은 다습 조건에 대한 내성이 우수함을 나타내는 것이다.

실시예 2, 비교예 2

스크류(50mm 직경) 2개를 내장하는 2축 압출기/스트랜드 다이/송풍 냉각기/절단기로 구성되는 펠리타이저를 사용하고, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 (스미토모 가가꾸(사)제, 스미토모 노블렌·S131)와 철분말 (평균 입자직경 30 μ m)에 염화칼슘 1중량%를 코팅한 탈산소제 조성물을 60:40 (중량비)의 비율로 혼련하고, 산소 흡수성 수지조성물을 펠릿화 했다.

다음, 5중 6층 공압출 다층 시이트 제조장치를 사용하고, 상기 산소 흡수성 수지조성물의 펠릿(중간층용), 참고예 1과 동일한 폴리메타크실렌 아디파미드 (미쓰비시가스 가가꾸(사)제, 상품명: MX 나일론 6007)와 비결정성 폴리아미드 (테레프탈산 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 공중축합체: 미쓰이 듀폰 폴리케미칼(사)제, 실러 PA3426, MFR: 3.5 (g/10분·230 $^{\circ}$ C·2.16kgf, ASTM D1238)와의 혼합수지 (외층용), 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 (치소(사)제, 치소폴리프로·XF1936)에 산화티탄 5중량% (보호층용) 및 14중량% (내층용) 함유의 수지, 및 무수말레인산 변성 폴리프로필렌(접착층용)의 5중 수지를 압출하여 도 1과 동일한 구성의 5중 6층의 다층 시이트를 제조했다. 다층 시이트의 층 구성을 표 3에 나타낸다.

표 3

| 주 층 | 층 구성 | 층 두께 |
|-----|--|--------------|
| 내 층 | 산소 투과층; 산화티탄 14wt% 함유 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 | 80(μ m) |
| 중간층 | 산소 흡수층; (Fe/CaCl ₂)/프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 | 110 |
| | 접착층; 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 | 20 |
| 외 층 | 가스 불투과층; 나일론 MXD6-비결정성 폴리아미드 | 30 |
| | 접착층; 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 | 20 |
| | 보호층; 산화티탄 5wt% 함유 프로필렌-에틸렌 블럭 공중합체 | 240 |

다층 시이트의 제조에 있어서는 사용하는 가스 불투과성 수지의 폴리메타크실렌 아디파미드와 비결정성 폴리아미드와의 혼합수지에 대한 비결정성 폴리아미드의 비율을 0, 20 및 50%로 변경하여 3종류의 상기 다층 시이트를 제조하고, 또한 비교를 위해 가스 불투과성 수지로서 에틸렌-비닐알코올 공중합체 ((주)쿠라레제, Evarl·EPT101)를 사용하여 마찬가지로 다층시이트를 제조했다.

이 결과, 비결정성 폴리아미드의 비율이 0, 20 및 50중량% 인 경우도, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 (EVOH)의 경우도 공압출에 의한 다층 시이트의 제조에 특별한 문제는 없었다.

다음, 비결정성 폴리아미드 비율이 0, 20 및 50중량%, 및 EVOH 사용의 총 4종의 상기 표면상태가 양호한 각 다층 시이트에 대해서, 각각 트레이 형상의 용기(내용적 350cc, 표면적 200cm²) 1, 2, 3 및 4로 열 성형가공했다.

또한, 각 용기 모두 성형시의 가열온도를 160 $^{\circ}$ C, 165 $^{\circ}$ C 및 175 $^{\circ}$ C로 변경하여 플러그 어시스트 성형을 행하고, 얻어진 각 용기에 대해서, 외관, 특히 가스 불투과성 수지의 층두께 불균일의 발생 상황으로부터 성형 가공성을 평가했다. 평가기준은 A; 우수, B; 양호, C; 불가의 3단계로 하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

| 실시예 | 비교예 | 성형 용기 | 가스 불투과성 수지층의 조성 | | 성형용기 외관 | | |
|-----|-----|-------|-----------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | 폴리메타크실렌 아디파미드 | 비결정성 폴리아미드 | 가열온도 160 $^{\circ}$ C | 가열온도 165 $^{\circ}$ C | 가열온도 175 $^{\circ}$ C |
| 2 | | 1 | 100wt% | 0wt% | A | B | C |
| | | 2 | 80wt% | 20wt% | A | A | A |
| | | 3 | 50wt% | 50wt% | A | A | A |
| | 2 | 4 | - | - | C | B | A |

표 4에서 명백한 바와 같이, 가스 불투과성 수지의 폴리메타크실렌 아디파미드 및 비결정성 폴리아미드에 대한 비결정성 폴리아미드 비율이 20 및 50중량% 인 다층 시이트를 성형 가공한 성형용기 2 및 성형용기 3의 경우, 연신성, 딥드로잉 (deep drawing)성이 양호하고, 또한 수지의 결정화에 의한 연신 불균일이 억제되기 때문에, 각 성형온도에 있어서도 외관이 양호한 성형품을 얻을 수 있고, 시이트의 용기 가공성형성은 매우 양호했다. 이에 반하여, 비결정성 폴리아미드 비율이 0중량% 인 성형용기 1의 경우에는 성형온도 160 $^{\circ}$ C 부근에서는 비교적 양호했으나, 가열온도가 약간 상승해도 연신 불균일 두께 불균일이 관찰되었고 외관이 양호한 용기는 얻을 수 없었으며, 허용되는 성형온도 범위의 폭이 좁았다. 또한, 비교를 위해 제조한 EVOH 사용시의 성형용기 4의 경우에는 가열온도가 낮으면 가열 불충분에 의한 연신 불균일, 두께 불균일이 관찰되고 외관이 양호한 용기를 얻을 수 없었으나, 성형온도 175 $^{\circ}$ C에서는 허용가능한 외관을 갖는 용기를 얻을 수 있었다.

실시예 3

실시에 2의 성형온도 165℃ 에서 얻어진 트레이 형상의 성형용기 3 (비결정성 폴리아미드 비율 50중량%)에 데친 파스타 300g 을 핫팩(hot pack)하고, 가스 불투과성 필름 (폴리염화비닐리덴 피복 폴리프로필렌 연신필름(15μm)/무연신 폴리프로필렌 필름(60μm, 열밀봉층)의 라미네이트 필름)을 상부 필름으로 사용하여 밀봉하고 실온에서 30일간 보존했다. 그 동안, 용기 내부의 산소 농도의 변화를 매일 조사했다. 보존 30일 후, 파스타를 밀봉한 성형용기 3의 상부 필름에 구멍을 내어, 그대로 전자레인지 (미쓰비시덴끼(사)제, 기종명: PR-50, 500W)로 3분간 가열한 후 용기를 개봉하여 용기의 내외표면의 상태 및 파스타의 풍미를 조사했다.

그 결과를 표 5에 나타내는 바와 같이, 용기의 탈산소 성능도 양호하고, 파스타의 보존상태도 양호하며 또한 마이크로파로 가열해도 용기에는 변형이나 표면 상태의 변화가 전혀 인식되지 않았다.

표 5

| 용기내 산소 농도 (용적%) | | | 용기의 상태 | 파스타 | |
|-----------------|--------|--------|------------------|-----|----|
| 5일째 | 15일째 | 30일째 | | 외관 | 풍미 |
| 0.5% | < 0.1% | < 0.1% | 전자레인지 가열 후 이상 없음 | 양호 | 양호 |

실시에 4

실시에 2의 성형온도 165℃ 에서 얻어진 트레이 형상의 성형용기 2 (비결정성 폴리아미드 비율 20중량%) 및 트레이 형상 용기 3(비결정성 폴리아미드 비율 50 중량%)에 각각 탱글롤(Tangle rolls) 200g 과 탱글스톡(tangle stock)을 충전하고(용기내 충전물의 수분활성; 1.0), 알루미늄박 적층필름 (PET 필름(15μm)/알루미늄박(20μm)/무연신 폴리프로필렌 필름(50μm, 열밀봉층)의 라미네이트 필름)을 상부 시일(seal)로 사용하여 밀봉했다. 탱글롤을 밀봉포장한 이 용기를 에어스팀 식 고온 고압 살균장치로 120℃·30분간 가열처리를 행한 후, 냉각하여 실온에서 30일간 보존했다. 그 동안, 용기 내부의 산소 농도의 변화를 매일 조사함과 동시에 30일째에 용기를 개봉하여 탱글롤의 외관, 풍미를 조사하고 품질 유지의 상황을 평가했다.

그 결과를 표 6에 나타낸다.

비교예 3

비교예 2에 있어서, 성형온도 175℃ 에서 얻어진 트레이 형상 성형용기 4 (EVOH 사용)를 사용하고, 실시에 4 와 마찬가지로 해서 탱글롤의 보존시험을 행했다. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

| | | 용기내 산소농도 (용적%) | | | 탱글롤 | |
|-------|------|----------------|--------|--------|-----|----|
| | | 5일째 | 15일째 | 30일째 | 외관 | 풍미 |
| 실시에 4 | 용기 2 | 0.5% | < 0.1% | < 0.1% | 3 | 3 |
| | 용기 3 | 0.5% | < 0.1% | < 0.1% | 3 | 3 |
| 비교예 3 | 용기 4 | 0.9% | 0.7% | 0.5% | 1 | 1 |

주) 탱글롤의 품질 평가
 외관: 3; 양호 2; 약간 변색 있음 1; 변색 큼
 풍미: 3; 양호 2; 약간 신냄새 있음 1; 신냄새 큼

표 6의 결과에서 분명한 바와 같이, 본 발명의 다층 시이트의 성형용기를 사용한 실시에 4 에서는 스톱을 함유한 탱글롤을 밀봉한 용기를 레토르트 처리해도 효율적으로 산소가 흡수되고, 이에 의해 산화 열화가 방지되며, 탱글롤은 외관, 풍미 등 품질이 양호하게 유지되고 있다. 한편, 가스 불투과층에 EVOH 사용시의 다층 성형용기를 사용한 비교예 3에서는 용기의 탈산소성능이 저하하여 충분히 산소를 흡수 제거할 수 없고, 탱글롤은 풍미, 외관을 유지할 수 없었다.

비교예 2 및 비교예 3에서 분명한 바와 같이, 가스 불투과성 수지에 EVOH 를 사용한 경우에는 시이트에서 용기로 성형 가공시에 상대적으로 성형온도가 높게 되고, 또한 얻어진 용기는 레토르트 처리와 같은 고온 다습 조건하에 접함으로써 가스 불투과성이 저하하고, 용기의 탈산소성능이 저하하는 문제가 있다.

발명의 효과

본 발명의 탈산소성 다층체는 외층의 가스 불투과성 수지에 메타크실렌디아민과 아디핀산과의 중축합반응으로 생성된 아미드 구조단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체를 사용함으로써 특히 고온 다습 조건에 접해도 산소 불투과성이 저하하지 않고 우수한 내열성 및 가스 불투과성을 갖게 된다. 또한 상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체에 비결정성 폴리아미드를 혼합함으로써, 시이트 성형성이 우수하고 또한 성형온도의 허용 온도범위가 충분히 넓을 뿐만 아니라 비교적 낮은 온도역에서도 용기의 성형가공이 가능한 탈산소성 다층체로 된다.

본 발명의 탈산소성 다층체는 탈산소성능이 우수하고, 또한 가스 불투과성 특히 고온 다습 조건에 접하여도 산소 불투과성이 저하하지 않는 점에 우수할 뿐만 아니라, 시이트 성형 및 용기로의 성형가공 등의 수지가공성이 우수한 다층 구조체이다.

따라서, 본 발명의 탈산소성 다층체로 구성된 포장용기는 가열 살균처리를 행해도 산소 불투과성이 저하하는 일이 없고, 용기 내의 산소를 효율적으로 흡수할 수 있으며, 품질 유지효과를 발휘할 수 있고, 특히, 탕살균, 보일링(Boiling) 살균, 레토르트 살균 등의 가열 살균처리가 가능한 내열성 탈산소성 용기로서 유용하다. 이 때문에, 본 발명에 따른 포장용기는 다수 분식품을 위시한 식품, 주입액(infusions) 등의 의약품 등과 같은 가열 살균처리를 요하는 물품의 포장용기로서 광범위하게 사용할 수 있다. 또한, 산소 흡수층이 마이크로파 내성도 우수하고, 전자레인지에서 그대로 가열하여 조리하는 식품의 포장용기로서도 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탈산소제 조성물을 배합한 산소흡수성 수지조성물로 구성된 산소흡수층을 중간층으로 하고, 가스 불투과성 수지로 구성된 가스 불투과층인 외층과, 산소 투과성 수지로 구성된 산소투과층인 내층을 포함하여 이루어진 시이트상 또는 필름상의 탈산소성 다층체에 있어서, 상기 가스 불투과성 수지가 메타크릴렌디아민과 아디핀산과의 중축합 반응으로 생성하는 아미드 구조 단위를 90몰% 이상 함유하는 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체로 포함하고; 또한

상기 가스 불투과성 수지는 상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체에 비결정성 폴리아미드를 첨가하여 얻어지는 혼합 수지인 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아미드 혹은 폴리아미드 공중합체와 비결정성 폴리아미드와의 혼합 비율(중량%)이 80:20 ~ 30:70 인 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 비결정성 폴리아미드는 테레프탈산과 트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체; 2,2-비스(p-아미노시클로헥실)프로판, 아디핀산 및 아젤라인산과의 공중축합체; 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 이소프탈산 및 ω-아미노도데칸산과의 공중축합체; 디페닐메탄디이소시아네이트와 아디핀산, 아젤라인산 및 이소프탈산의 혼합물과의 공중축합체; 및 테레프탈산, 이소프탈산 및 헥사메틸렌디아민과의 공중축합체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 비결정성 폴리아미드의 멜트 플로우레이트(melt flow rate)가 ASTM D1238 에 준거하여, 온도 230℃, 하중 2.16kgf 의 조건에서 측정시 8g/10분 이하인 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 비결정성 폴리아미드의 유리 전이점이 80 내지 150℃ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

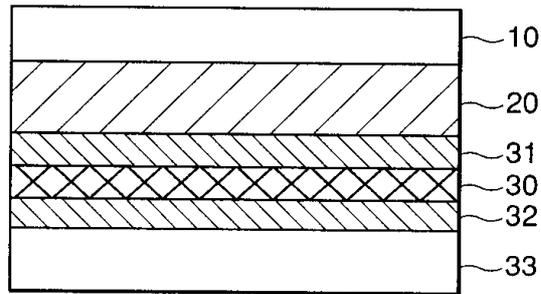
상기 가스 불투과층의 외면에 가스 불투과성능 보호 수지로 구성된 보호층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탈산소성 다층체.

청구항 7.

제 1 항에 기재된 탈산소성 다층체가 용기 벽면의 적어도 일부로서 성형되고 또한 상기 탈산소성 다층체의 내층이 용기 내측을 향하도록 배치되어 사용되는 것을 특징으로 하는 포장용기.

도면

도면1



도면2

