

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C08J 7/04
B29C 55/10

(45) 공고일자 2005년04월06일
(11) 등록번호 10-0451809
(24) 등록일자 2004년09월24일

(21) 출원번호 10-1997-0013905
(22) 출원일자 1997년04월16일

(65) 공개번호 10-1998-0032081
(43) 공개일자 1998년07월25일

(30) 우선권주장 96-94332 1996년04월16일 일본(JP)
96-176906 1996년07월05일 일본(JP)
96-264940 1996년10월04일 일본(JP)

(73) 특허권자 토요 보세키 가부시기가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타구 도지마하마 2쵸메 2반 8고

(72) 발명자 요코야마 세이이치로
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

고메다 시게루
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

이세키 기요시
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

야마다 요조
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

모리시게 지카오
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

미타무라 히데유키
일본 아이치켄 이누야마시 오야자기즈 아자 마에하타 344, 도요보세키
가부시기가이샤 이누야마 공장내

오사메 사토시
일본 후쿠이켄 츠루가시 도요쵸 10-24, 츠루가 필름 가부시기가이샤 츠
루가 공장내

후지타 신지
일본 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1, 도요보세키 가부시기가이샤 연
구소내

(74) 대리인 나영환
이상섭
김성기

심사관 : 하승규

(54) 가스차단성수지필름

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신선한 식품, 가공된 식품, 제약제품, 의료장비, 전기부품 등을 포장하는데 적합한 가스 차단성 수지 필름에 관한 것이다(본 명세서 전체에서 "필름"이라는 용어는 시트(sheet)를 포함한다. 이하에서 모두 같다). 더 특이적으로, 본 발명은 가열처리 또는 레토르트(retort) 처리후 조차도 상기에서 언급한 용도에 있어서 중요한 성질인 산소차단성 및 방습성을 유지할 수 있는 가스 차단성 수지 필름에 관한 것이다.

최근 변화하는 식품 유통 시스템 및 식습관에 따라서, 식품 포장 스타일과 추세가 두드러지게 변화하여 고품질의 포장필름에 대한 수요가 증가하고 있다. 식품의 품질하락은 식품의 유통과 판매동안 온도, 습도, 산소, 자외선, 세균과 곰팡이 같은 미생물에 의해 야기되는 데, 이것은 판매감소 및 불충분한 식품위생의 심각한 문제를 일으킨다. 그러한 품질하락은 통상적으로 산화방지제, 방부제 등을 식품에 직접 첨가함으로써 제거되어 왔다. 그러나, 소비자 보호를 위한 식품첨가물에 부과되는 엄격한 법규 수준이 높아짐에 따라 허용되는 첨가량이 불가피하게 감소하고 있다.

이러한 상황에서 동결, 가열처리, 레토르트 처리 등에 의해 식품가치를 감소시키지 않고, 보다 더 적은 수증기 또는 습기 투과성을 갖는 포장 필름에 대한 수요가 증가하고 있다.

특히, 어류 고기, 육류 고기, 갑각류 등을 포장할 때, 단백질, 지방, 유지 등의 산화 및 부패를 억제할 필요가 있지만 맛과 신선도는 유지되어야 한다. 이러한 요구조건은 탁월한 가스차단성을 갖는 포장재료의 사용에 의해 공기 투과를 차단함으로써 충족된다. 부가적으로 식품포장에 사용되는 가스 차단성 필름은 내용물의 풍미의 보유 및 습기 투과의 억제에도 도움이 된다. 그 결과로서 포장시에 신선했던 건조식품이 습기의 흡수에 의해 부패되지 않고, 수분함유 식품이 습기의 증발에 의해 상하거나 고형화되지 않는다. 따라서 풍미를 연장된 기간동안 유지할 수 있게 한다.

상술한 이유 때문에, 예컨대, 끓인 어류 소시지 같은 끓인 어류 페이스트, 버터 및 치즈 등의 유제품, 발효된 콩 페이스트, 차, 커피, 햄, 소시지, 인스턴트 식품, 카스텔라, 및 비스킷 등의 과자 등에 사용되는 포장필름은 산소 차단성, 방습성 및 풍미-보유성을 갖는 것이 극히 중요하게 여겨진다. 이러한 성질은 식품 포장용 필름에 의해서만 충족되어서는 안되며, 멸균 상태에서의 조작용을 요구하는 의약품 및 녹슬지 않는 성질을 요구하는 전기 부품을 포장하는 데 사용되는 필름에서도 매우 중요하다.

우수한 산소 차단성, 방습성, 풍미-보유성을 갖는 필름으로서, 가령 플라스틱 필름상에 알루미늄같은 금속이 적층된 필름, 염화비닐리덴 또는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체가 코팅된 필름이 알려져 있었다.

상기의 알루미늄 적층체는 경제적인 면, 산소 차단성, 방습성, 풍미-보유성에 있어서 우수하지만, 그것의 불투명함이 포장 후 내용물을 가리게 되고, 필름이 마이크로파를 통과시키지 않기 때문에 전자오븐에 넣을 수 없는 문제가 있었다.

또한, 염화비닐리덴 또는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체로 코팅된 필름은 수증기, 산소 등에 대해서 단지 불충분한 가스 차단성을 갖고, 고온처리에 의해서 성질의 현저한 감소를 나타낸다. 염화 비닐리덴으로 코팅된 필름은 소각시 염소가스를 발생시켜서 환경에 일으키는 악역향이 중요 관심사가 되었다.

플라스틱 필름상에 산화규소 또는 산화알루미늄의 무기물 박층이 형성된 가스차단성 필름이 알려졌다. 예컨대, 일본특허공고공보 제76-48511호는 내용물을 투명하게 볼 수 있게 하고 전자오븐에서 사용할 수 있는 가스차단 필름으로서 합성 수지 필름상에 침착된 Si_xO_y (가령 SiO_2) 층으로 이루어진 가스차단 필름을 개시하고 있다. 그러나, 우수한 가스 차단성을 갖는 SiO_x ($x=1.3-1.8$)은 다소 갈색이며, 불충분한 투명도를 갖는다.

일본 특허공개공보 제87-101428호는 투명한 가스차단 필름으로서 대개는 플라스틱 필름상에 형성된 산화알루미늄으로 만들어진 층으로 된 필름을 개시하고 있다. 그러나, 이 필름은 불충분한 가스차단성과 불충분한 가요성을 갖는다(특히 겔보(gelbo) 처리에 대한 내구성이 나쁘다).

실리카, 알루미늄나 등의 무기물 침착층을 갖는 종래의 적층 필름이 반드시 충분한 필름 강도를 갖지는 않으며, 가열처리, 레토르트 처리 등의 처리후 산소 차단성과 방습성이 저하되는 문제를 일으킨다. 실리카, 알루미늄나 등의 무기물 침착층이 폴리에스테르 필름(PET)상에 흔히 형성된다. 예를 들면, 필름이 가령 PET/침착층/접착제층/배향 나일론(ONY)/접착제층/당겨진 폴리프로필렌(CPP)의 구성을 갖는 경우, 가열처리, 레토르트 처리 등의 처리후 나일론의 수축은 산소차단성 및 방습성의 저하를 일으킨다. 이 문제점을 해결하기위해 PET/침착층/접착제층/PET/접착제층/당겨진 폴리프로필렌(CPP)의 구성이 흔히 이용된다. 그럼에도 불구하고, 이러한 구성은 떨어뜨리는 것 등에 의해 생기는 충격을 견디기에는 단지 불충분한 강도를 갖는다. 상술한 것처럼, 무기물 침착층을 갖는 적층필름은 가열, 레토르트 처리 등의 처리후 필름 강도, 산소 차단성, 방습성을 달성하는데 어려움을 갖는다.

더욱이, 침착에 이용되는 기질로서 배향 나일론(일본특허공고공보 제95-12649호), 또는 적층체로서 나일론(일본특허공고공보 제95-276571호)을 포함하는 필름이 제안되었는데, 이 두 나일론은 제안된 필름에 강도를 부여한다. 그러나, 그것 중의 어느 것도 제조 및 운송중의 보관이 복잡하기 때문에 실제 이용에는 적합하지 않다. 일본특허공고공보 제95-12649호는 고온처리 동안 더 적은 수축률을 갖는 나일론을 개시하고 있는데, 여기서 120°C에서 5분동안의 열처리에 의해 야기되는 기계방향 및 횡방향으로의 크기 변화의 추가 절대치인 수축율이 2% 이하이다. 그러나, 고온에서 뜨거운 물을 이용한 가열처리 및 레토르트 처리는 나일론의 수축률의 증가를 일으켜서 양호한 산소 차단성 및 방습성을 유지하지 못한다.

일본특허공개공보 제95-276571호는 뜨거운 물에서 더 적은 수축률을 갖는 배향 나일론으로 된 필름을 제안하였는데, 이 나일론은 무기물 침착층과 기관층으로 이루어진 필름의 무기물 침착층에 적층된다. 그러나, 낮은 수축을 나타내는 나일론 층은 밀봉재층 밑에 적층될 필요가 있고, 이 공정은 복잡하여 제조비용을 증가시키게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에 따르면, 우수한 산소 차단성 및 방습성을 갖고 가열처리 및 레토르트 처리후에 우수한 산소 차단성과 방습성을 유지할 수 있는 가스 차단성 필름이 제공된다.

본 발명은 하기의 것들을 제공한다.

- (1) 적어도 폴리아미드 필름 및 그 위에 적층된 무기물 침착층으로 이루어지고, 30분간 95℃에서의 가열처리후 최대수축률(maximum shrinkage percentage)이 3.5%이하인 가스 차단성 필름.
- (2) 폴리아미드 필름이 900 gf/mm² 이하의 170℃에서의 최대수축율을 갖는 상기 (1)의 필름.
- (3) 폴리아미드 필름이 170℃에서 10분간의 가열처리후 3.5%이하의 최대 수축률을 갖는 상기 (1)의 필름.
- (4) 먼저 배향되지 않은 폴리아미드 필름을 (Tg+ 10)℃이상과 (Tc+ 20)℃ 이하의 온도에서 기계방향으로 2.5-4.0배, (Tc+ 20)℃이상과 (Tc+ 70)℃이하에서 횡방향으로 1.1-2.9배, 그 다음 (Tc+ 70)℃이상과 (Tm-30)℃이하에서 횡방향으로 끌어당겨서, 전체 횡견인비(transverse draw ratio)가 3.0-4.5가 되도록 하고, 그 다음에 (Tm-30)℃이상과 (Tm-10)℃이하에서 장포기(tenter)를 이용하여 횡방향으로 0-10% 이완 가열처리를 함으로써 폴리아미드 필름이 얻어지는 것을 특징으로 하는 상기(3)의 필름.
- (5) 공기중에서 측정했을 때, 95℃에서 30분간 가열처리후 폴리아미드 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도가 100g/15mm 이상인 상기 (1)의 필름.
- (6) 수중에서 측정했을 때, 95℃에서 30분간 가열처리후 폴리아미드 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도가 50g/15mm 이상인 상기 (1)의 필름.
- (7) 추가로 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이에 고정 피복층(anchor coat layer)을 함유하는 상기 (1)의 필름.
- (8) 고정 피복층의 압축률(compression modulus)이 40℃에서 3.0kgf/mm² 이상인 상기 (7)의 필름.
- (9) 고정 피복층이 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르와 아크릴 중합체의 그라프트 공중합체로 이루어진 상기(7)의 필름.
- (10) 추가로 무기물 침착층 위에 밀봉재층(sealant layer)이 적층된 상기 (1)의 필름.
- (11) 밀봉재층이 95℃에서 8kgf/mm²이상의 압축률 및 145℃이하의 비캣(Vicat) 연화점을 갖는 폴리올레핀 수지 필름이고, 95℃에서 30분간의 가열처리후 폴리아미드 필름의 최대수축률에 대한 95℃에서 30분간의 가열처리후 가스차단성 수지필름의 최대수축률이 70%이하인 것을 특징으로 하는 상기 (10)의 필름.
- (12) 추가로 무기물 침착층과 밀봉재층 사이에 접착제층을 함유하는 상기 (10)의 필름.
- (13) 접착제층이 40℃에서 8.8kgf/mm²이상의 압축률을 갖는 상기(12)의 필름.
- (14) 95℃에서 30분간 가열처리후 산소 투과성이 15cc/m² · atm · day이하인 상기(1)의 필름.
- (15) 95℃에서 30분간 가열처리후 수증기 전도율이 10g/m² · day이하인 상기 (1)의 필름.
- (16) 160℃이하의 온도에서 1초동안 2kgf/cm²에서 상기 필름 두 장을 열 밀봉한 후 90° 탈피 테스트(peel test)에 의해 측정했을 때, 500g/15mm 이상의 탈피 강도(peeling strength)를 갖는 상기 (1)의 필름.
- (17) ASTM-D 1893-67에 따라 측정시, 10g/20mm이하의 차단성(blocking property)을 갖는 상기 (1)의 필름.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 가스 차단성 수지필름은 적어도 폴리아미드 필름(기관)과 무기물 침착층의 적층체를 포함한다. 이 폴리아미드 필름은 강하며, 떨어뜨렸을 때의 충격에 대해 특히 고강도를 갖는다.

(폴리아미드 필름)

본 발명의 가스차단성 수지필름에 요구되는 성질, 즉 95°C에서 30분간 가열처리후 3.5%이하의 최대수축률이 만족되기 위해서는, 본 발명에서 사용되는 폴리아미드 필름이 바람직하게는 일정한 수축 압력(shrinkage stress) 및/또는 수축율을 갖게 된다. 특히, 170°C에서의 최대수축압력은 바람직하게는 900gf/mm²이하이고, 더 바람직하게는 400 gf/mm²이하이고, 특히 바람직하게는 200gf/mm²이하이고, 170°C에서 10분간의 열처리후 최대수축률은 바람직하게는 3.5%이하이고, 더 바람직하게는 1.5%이하, 특히 바람직하게는 0.7%이하이다. 본 발명에서 최대 수축압력 및 최대수축률은 각기 기계방향, 횡방향, 및 원형 샘플의 이러한 방향과 30°, 45° 또는 60°의 각도를 형성하는 방향으로 측정된 수축압력 및 수축률의 최대값을 의미한다. 본 명세서에서 기계방향은 필름 형성 방향을 의미하고, 횡방향은 상기 기계방향과 직각을 형성하는 방향을 의미한다. 폴리아미드 필름의 최대 수축압력 또는 최대수축율이 상기 범위를 벗어나면, 폴리아미드 필름은 95°C에서 30분간의 가열처리에 의해 수축되어 무기물 침착층이 깨지고 탈피되어 때때로 가스차단성을 감소시킨다.

본 발명에서 사용되는 폴리아미드 필름은 상술한 수축성을 만족하기만 하면, 재료에 있어서 특별히 제한되지는 않고, 호모 폴리아미드, 코폴리아미드 또는 그것의 혼합물, 또는 그것의 가교된 중합체가 이용될 수 있다. 예컨대 하기의 화학식 1 또는 화학식 2의 아미드 반복단위를 갖는 호모폴리아미드, 코폴리아미드, 그것의 혼합물 및 그것의 가교된 중합체가 이용될 수 있다:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서 R₁, R₂, 및 R₃는 동일하거나 다르며, 각각은 선형알킬렌, 방향족 고리 또는 지방족 알킬이다.

바람직한 호모폴리아미드의 실례는 폴리카프로아미드(나일론6) 폴리- ω -아미노헵타노산(나일론7), 폴리-9-아미노노나노산(나일론9), 폴리운데칸아미드(나일론11), 폴리아우로락탐(나일론12), 폴리에틸렌디아민아디프아미드(나일론2, 6), 폴리테트라메틸렌아디프아미드(나일론4, 6), 폴리헥사메틸렌아디프아미드(나일론6, 6), 폴리헥사메틸렌세바크아미드(나일론6, 10), 폴리헥사메틸렌도데카아미드(나일론6, 12), 폴리옥타메틸렌아디프아미드(나일론8, 6), 폴리테카메틸렌아디프아미드(나일론10, 6), 폴리데카메틸렌세바크아미드(나일론10, 10), 폴리도데카메틸렌도데카아미드(나일론12, 12), 메타크실렌디아미드-6 나일론(MXD 6) 등이다.

바람직한 코폴리아미드의 실례는 카프로락탐-라우로락탐 공중합체, 카프로락탐-헥사메틸렌디아모늄 아디프산염 공중합체, 라우로락탐-헥사메틸렌디아모늄아디프산염 공중합체, 헥사메틸렌디아모늄 아디프산염-헥사메틸렌디아모늄 세바스산염 공중합체, 에틸렌디아모늄 아디프산염-헥사메틸렌디아모늄 아디프산염 공중합체, 카프로락탐-헥사메틸렌디아모늄 아디프산염-헥사메틸렌디아모늄 세바스산염 삼중합체 등이다.

폴리아미드 필름에 가요성을 부여하기 위해서, 낮은 탄성율을 갖는 방향족 술폰아미드, p-히드록시벤조산 및 그것의 에스테르, 엘라스토머 성분, 락탐 등과 같은 가소제를 폴리아미드 수지에 첨가할 수 있다. 엘라스토머 성분의 실례는 이오노머 수지, 개질된 폴리올레핀 수지, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에테르 블록아미드, 폴리에스테르 블록아미드, 폴리에테르 에스테르 아미드 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 개질된 스티렌 열가소성 엘라스토머, 개질된 아크릴 엘라스토머, 개질된 에틸렌-프로필렌 엘라스토머 등이다.

가령 적당한 온도 및 적당한 견인 비율에서 실질적으로 배향되지 않은 폴리아미드 수지필름을 두 축으로 잡아당겨서, 폴리아미드 필름이 가져야 하는 상기의 수축성, 즉 170°C에서 10분간의 열처리후 3.5%이하의 최대수축률 및 170°C에서 900gf/mm²이하의 최대수축압력을 필름에 부여할 수 있다.

구체적으로, [Tg(유리 전이 온도)+10] °C 이상, 그리고 [Tc(결정화 온도)+20] °C 이하의 온도에서 기계방향으로 필름을 2.5-4.0배 만큼 견인시키고, 그다음 연속적으로 다른 온도에서 2-단계 횡방향 견인시킨다. 2-단계 횡방향 견인에서는, 먼저 (Tc+20)°C 이상 그리고 (Tc+70)°C 이하에서 횡방향으로 1.1-2.9배 만큼 필름을 견인시키고, 그 다음 (Tc+70)°C 이상 그리고 [Tm(용해온도)-30] °C 이하에서 횡방향으로 견인시켜서, 전체 횡방향 견인비율이 3.0-4.5가 되게 한다. 그런 후에 (Tm-30)°C 이상 그리고 (Tm-10)°C 이하에서 장포기를 이용하여 횡방향으로 0-10% 이완열처리를 적용시킨다. 이 방법에 의해 170°C에서 10분간의 열처리후 최대수축률이 3.5%이하로 억제될 수 있다. 쌍축 배향 후에 필름을 복수의 롤을 사용하여 기계방향으로 이완시키고 및/또는 170°C에서의 최대수축압력이 900gf/mm²이하가 되도록 60-100°C에서 습윤 가스를 이용하여 열처리시킨다.

상기의 폴리아미드 필름은 필요하다면 가소제, 열 안정화제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 착색제, 충전제, 정전기 방지제, 향균제, 윤활제, 블로킹, 방지제(blocking resistants), 다른 수지 등의 다른 첨가제를 적당량 포함할 수 있다. 상기의 폴리아미드 필름은 필요하다면 코팅 또는 공압출(coextrusion)에 의해 가령 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 염화비닐리덴 등으로 이루어진 유기 차단층을 포함할 수 있다. 더욱이, 필요하다면 공압출에 의해 다른 수지를 적층시켜서 다른 기능을 부여할 수 있다.

폴리아미드 필름의 두께는 바람직하게는 1-300 μ m, 더 바람직하게는 10-100 μ m이다. 폴리아미드 필름이 너무 얇으면 필름 강도가 떨어져서 떨어뜨렸을때 쉽게 백(bag)이 파손되고, 너무 두꺼우면 가공성이 바람직하지 않게 나빠진다.

(무기물 침착층)

무기물 침착층은 상기의 폴리아미드 필름위에 적층된다. 이 무기물 침착층은 얻어지는 가스 차단성 수지필름에 큰 가스차단성을 부여한다. 그러한 작용을 갖는 무기물 침착층의 재료는 Al, Si, Ti, Zn, Zr, Mg, Sn, Cu, Fe 등과 같은 금속, 이 금속들의 산화물, 질화물, 플루오르화물, 황산염 등을 포함하는 데, 이것들은 특히 SiO_x ($x=1.0-2.0$), 알루미늄, 마그네시아, 황산아연, 티타니아, 지르코니아, 산화세륨, 및 그것의 혼합물이다. 무기물 침착층은 단일의 층 또는 2 또는 그 이상의 층의 적층체일 수 있다.

상기의 무기물 침착층의 두께는 바람직하게는 10-5000Å, 더 바람직하게는 50-2000Å이다. 두께가 10Å보다 작으면 충분한 가스차단성을 얻을 수 없다. 반대로, 5000Å을 초과하면 효과가 두께와 대응하지 않지만, 더 낮은 가요성과 더 높은 제조비용을 야기한다.

상기의 무기물 침착층은 물리적 침착(가령 진공침착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등), 화학적 침착(가령 PECVD)과 같은 공지된 방법에 의해 형성될 수 있다.

진공 침착에서, 침착되는 재료에는 예컨대 알루미늄, 실리카, 티타늄, 마그네슘, 지르코늄, 세륨, 아연 등의 금속, SiO_x ($x=1.0-2.0$), 알루미늄, 마그네시아, 황산아연, 티타니아, 지르코니아 등의 화합물, 및 이것들의 혼합물이 포함된다. 가열 방법은 가령 저항 가열, 유도 가열, 전자빔 가열 등을 포함한다. 반응가스로서는 산소, 질소, 수소, 아르곤, 이산화탄소, 수증기 등을 예시할 수 있다. 부가적으로, 오존 첨가에 의한 반응성 침착, 이온보조법 등을 이용할 수 있다. 더욱이, 폴리아미드 필름에 바이어스가 첨가될 수 있고, 또는 폴리아미드 필름이 가열 또는 냉각될 수 있다. 상기의 침착 재료, 반응가스, 바이어스 로딩, 가열, 냉각은 스퍼터링법 및 CVD법에도 적용될 수 있다.

(고정 피복층)

본 발명의 가스 차단성 수지필름에 요구되는 성질, 즉 95°C에서 30분간의 가열처리후 3.5%이하의 최대수축률이 만족되기 위해서는, 공기중에서 측정시 무기물침착층과 폴리아미드 필름사이의 접착강도가 95°C에서 30분간 가열처리후 바람직하게는 100g/15mm이상, 특히 바람직하게는 150g/15mm이상이고, 수중에서 측정시 무기물 침착층과 폴리아미드 필름사이의 접착강도가 95°C에서 30분간 가열처리 후 바람직하게는 50g/15mm이상, 특히 바람직하게는 90g/15mm이상이다. 그러한 접착강도는 폴리아미드 필름에의 침착 이전 또는 도중에, 폴리아미드 필름의 표면을 코로나 처리, 불꽃 처리, 저온 플라즈마 처리, 글로 방전(glow discharge)처리, 역스퍼터링(reverse sputtering) 처리, 표면 조악화(surface roughening) 처리 등의 처리를 하거나, 또는 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이에 고정 피복층을 형성함으로써 부여될 수 있다.

고정 피복층이 형성되면, 본 발명의 가스차단성 수지필름에 요구되는 성질, 즉 95°C에서 30분간의 가열처리후 3.5%이하의 최대수축률이 만족되기 위해서, 고정 피복층은 바람직하게는 일정한 압축률을 갖는 데, 바람직하게는 40°C에서 3.0kgf/mm²이상, 더 바람직하게는 5.0 kgf/mm²이상, 특히 바람직하게는 9.8kgf/mm²이상이다. 특정된 범위내의 압축률은 가열처리에 기인하는 폴리아미드 필름의 열수축을 억제하고 전체 가스차단성 수지필름의 열수축을 감소시킨다.

고정 피복층에 사용되는 재료는 상기의 성질을 만족하기만 하면 특별히 제한되지는 않는다. 그것의 실례는 폴리에스테르 수지, 오일 개질된 알키드 수지, 우레탄 알키드 수지, 펄라민 알키드 수지, 에폭시 경화된 아크릴 수지, 에폭시 수지(아민, 카르복실 말단 폴리에스테르, 페놀 또는 이소시아네이트에 의해 경화됨), 이소시아네이트 수지(아민, 우레아, 또는 카르복실산에 의해 경화됨), 우레탄-폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 반응성 아크릴수지, 염화비닐 수지 등을 포함한다. 부가적으로, 수용성 또는 수분산성을 갖도록 개질된 수지도 이용될 수 있다.

상기의 재료 중에서 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르와 아크릴 중합체의 그라프트 공중합체가 폴리아미드 필름과 무기물 침착층사이의 접착력 유지 및 가열처리후 가스차단성의 관점에서 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 그라프트 공중합체에서 골격(backbone)중합체가 폴리에스테르이고 분지(branch)중합체가 아크릴 중합체일 수 있고, 또는 골격 중합체가 아크릴 중합체이고 분지중합체가 폴리에스테르일 수 있다. 그라프트 공중합체에서 골격중합체와 분지중합체의 중량비는 5:95-95:5, 바람직하게는 80:20-20:80이다.

상기의 그라프트 공중합체의 골격중합체의 분자량은 폴리에스테르의 경우에 5000-200000, 바람직하게는 5000-50000이고, 아크릴중합체의 경우에는 5000-200000, 바람직하게는 5000-100000이다. 분지중합체의 분자량은 폴리에스테르의 경우에는 500-50000, 바람직하게는 5000-30000이고, 아크릴중합체의 경우에는 500-50000, 바람직하게는 4000-50000이다.

이 그라프트 공중합체의 유리 전이 온도는 바람직하게는 30°C이하, 특히 바람직하게는 10°C이하이다. 유리 전이 온도가 30°C를 넘으면, 폴리아미드 필름에서 고정 피복층이 탈피될 수 있다.

그러한 그라프트 공중합체는 하기의 방법 (1)-(4)에 의해 제조될 수 있지만 이것에 제한되지는 않는다.

(1) 라디칼, 양이온 또는 음이온 중합의 반응 개시점이 폴리에스테르 분자상에 생성되는 방법으로서, 이것을 이용하면 적어도 아크릴 단량체를 포함하는 단량체가 그라프트 중합된다. 이 방법에 의해 폴리에스테르가 골격중합체이고 아크릴 중합체가 분지중합체인 그라프트 공중합체가 만들어질 수 있다.

그라프트 공중합 방법은 빛, 열, 또는 방사선에 의해 폴리에스테르 분자상에 라디칼이 생성되어 적어도 아크릴 단량체를 포함한 단량체가 그라프트 중합되는 라디칼 공중합; $AlCl_3$ 또는 $TiCl_4$ 촉매를 이용하여 폴리에스테르 분자상에 양이온이 생성되어 적어도 아크릴 단량체를 포함한 단량체가 그라프트 중합되는 양이온 중합; 또는 나트륨금속, 리튬금속 등을 이용하여 폴리에스테르 분자상에 음이온이 생성되어 적어도 아크릴 단량체를 포함한 단량체가 그라프트 중합되는 음이온 중합이 가능하다.

(2) 주쇄, 주쇄말단, 또는 측쇄에 불포화 중합가능 결합을 갖는 폴리에스테르가 생성되어 그것과 적어도 아크릴 단량체를 포함한 단량체가 그래프트 중합되는 방법. 이 방법에 따르면, 폴리에스테르가 골격중합체이고 아크릴중합체가 분지중합체인 그래프트 공중합체가 만들어질 수 있다.

주쇄에 중합가능 불포화결합을 갖는 폴리에스테르를 제조하는 방법은 폴리에스테르 생성동안 불포화 중합가능 결합을 갖는 디카르복실산을 공중합시키는 것을 포함할 수 있다. 주쇄말단에 불포화 중합가능 결합을 갖는 폴리에스테르의 제조방법은 예컨대 폴리에스테르의 히드록시 말단이 카르복실, 산 무수물, 산염화물, 에폭시, 이소시아네이트 등과 같은 히드록실기와 반응성이 있는 작용기와 불포화 중합가능 결합을 갖는 중합가능 단량체와 반응하는 것; 또는 폴리에스테르의 카르복시 말단이 히드록시, 아미노, 이소시아네이트 등과 같은 카르복실과 반응성이 있는 작용기와 불포화 중합가능 결합을 갖는 중합가능 단량체와 반응하는 것일 수 있다. 측쇄에 불포화 중합가능 결합을 갖는 폴리에스테르의 제조방법은 폴리에스테르 측쇄에 존재하는 카르복실 또는 히드록시를 이들 기와 반응성이 있는 작용기 및 불포화 중합가능 결합을 갖는 중합가능 단량체와 반응시키는 것을 포함할 수 있다.

(3) 측쇄에 작용기를 갖는 폴리에스테르와 중합체 사슬 말단에 이 작용기와 반응하는 기를 갖는 아크릴중합체가 직접 반응하거나, 또는 측쇄에 작용기를 갖는 아크릴중합체와 중합체 사슬 말단에 이 작용기와 반응하는 기를 갖는 폴리에스테르가 직접 반응하는 방법. 전자의 방법은 폴리에스테르가 골격중합체이고 아크릴중합체가 분지중합체인 그래프트 공중합체를 생성하고, 후자의 방법은 아크릴중합체가 골격중합체이고 폴리에스테르가 분지중합체인 그래프트 공중합체를 생성한다.

폴리에스테르 측쇄에 있는 작용기는 히드록시, 카르복실 등에 의해 예시된다. 아크릴 중합체 사슬말단에 존재하고 이 작용기와 반응성이 있는 기는 카르복실, 산 무수물, 산 염화물, 에폭시, 이소시아네이트 등에 의해 예시되고, 카르복실과 반응성이 있는 기는 아미노, 이소시아네이트 등에 의해 예시된다. 아크릴중합체 측쇄의 작용기는 히드록시, 카르복실, 산무수물, 산염화물, 에폭시, 아미노, 이소시아네이트 등을 포함한다.

(4) 측쇄에 작용기를 갖는 폴리에스테르와 말단에 작용기를 갖는 아크릴중합체가 이 작용기들과 반응하는 이관능성 커플링화제(coupling agent)를 이용하여 결합되거나, 또는 측쇄에 작용기를 갖는 아크릴중합체와 말단에 작용기를 갖는 폴리에스테르가 이 작용기들과 반응하는 이관능성 커플링화제를 이용하여 결합되는 방법 전자의 방법은 폴리에스테르가 골격중합체이고 아크릴중합체가 분지 중합체인 그래프트 공중합체를 생성하고, 후자의 방법은 아크릴중합체가 골격중합체이고 폴리에스테르가 분지중합체인 그래프트 공중합체를 생성한다. 폴리에스테르와 아크릴중합체의 작용기의 실례는 상기의 (3)에서 기술한 것들을 포함한다.

상기의 제조방법 (1)-(4)에서, 폴리에스테르가 골격중합체일 때, 디카르복실산 성분으로서 방향족 디카르복실산은 바람직하게는 30-99.9mol%, 특히 바람직하게는 40-99.5mol%의 비율로 사용되고, 지방족 및/또는 지환족 디카르복실산은 바람직하게는 0-70mol%, 특히 바람직하게는 0-60mol%의 비율로 사용된다. 상기의 제조방법 (2)에서와 같이, 중합가능 불포화 이중결합을 갖는 디카르복실산을 필요할 때 사용할 수 있다. 이 디카르복실산은 바람직하게는 전체 카르복실산 성분의 0.5-10 mol%, 특히 2-7 mol%의 비율로 포함된다.

디올 성분은 2 내지 10 탄소원자를 갖는 지방족 글리콜, 6 내지 12 탄소원자를 갖는 지환족 글리콜, 및 에테르결합을 갖는 글리콜 중에서 적어도 하나를 포함한다. 필요하면, 3 이상의 작용기를 갖는 폴리카르복실산/폴리올이 0-5mol%, 바람직하게는 0-3mol%의 비율로 첨가될 수 있다.

상기의 제조방법 (3) 및 (4)에서, 아크릴중합체가 골격중합체일 때, 아크릴 중합체는 단일 중합체, 또는 히드록시 및 카르복실 같은 분지중합체 폴리에스테르 사슬 말단의 작용기와 반응성이 있는 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 단위를 갖는 공중합체이며, 이것의 사용에 의해 히드록시 또는 카르복시와 반응하는 작용기가 골격중합체 사슬속에 도입되어 골격중합체의 그래프트 개시점이 된다.

폴리에스테르 사슬 말단에 있는 히드록시와 반응하는 작용기를 갖는 단량체의 실례는 아크릴산, 메타크릴산, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 염화아크릴, 염화메타크릴, 비닐 이소시아네이트, 알릴 이소시아네이트, 메타크릴로일 이소시아네이트, 비닐 트리알콕시실란 등을 포함한다.

폴리에스테르 사슬 말단의 카르복실과 반응하는 작용기를 갖는 단량체의 실례에는 비닐 이소시아네이트, 알릴 이소시아네이트, 메타크릴로일 이소시아네이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시 프로필 아크릴레이트, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시 프로필 메타크릴레이트 등의 히드록시를 갖는 (메타)아크릴산 유도체가 포함된다.

다른 아크릴 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬에스테르로서 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 페닐에틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 등, 및 아크릴레이트 대신에 메타크릴레이트의 것들; 아미드를 갖는 아크릴산 및 메타크릴산 유도체로서 아크릴아미드, N-메틸 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N, N-디메틸올 아크릴아미드, N-메톡시메틸 아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드 등 및 아크릴아미드 대신에 메타크릴아미드의 것들, 아미노를 갖는 아크릴산 및 메타크릴산 유도체로서 N, N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트 및 N, N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트 등에 의해 예시된다. 이것들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다. 경우에 따라서는 상기의 것이 아닌 다른 단량체가 공중합될 수 있다.

다른 단량체는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 니트릴; 아세트산비닐, 프로피온산 비닐 및 벤조산 비닐 등의 비닐 에스테르; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 이소부틸 에테르 등의 비닐 에테르; 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤 및 메틸 이소프로페닐 케톤 등의 비닐 케톤; N-비닐 피롤, N-비닐 카르바졸, N-비닐 인돌, 및 N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물; 염화비닐, 염화비닐리덴, 브롬화비닐, 및 플루오르화비닐 등의 비닐 할로겐화물; 스티렌, α-메틸스티렌, t-부틸스티렌, 비닐톨루엔 및 비닐 나프탈렌 등의 방향족 비닐화합물에 의해 예시된다. 이 단량체들은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

상기의 제조방법 (1) 또는 (2)을 사용하면, 반응개시점이 골격중합체 폴리에스테르에서 생성될 수 있거나, 또는 폴리에스테르가 분자내에 불포화 중합가능 이중 결합을 가질 때 적어도 상기의 아크릴 단량체를 포함하는 단량체를 직접 그래프트 중합시켜서 분지중합체를 생성한다. 상기의 제조방법 (3) 또는 (4)를 사용하면, 반응개시점이 골격중합체 폴리에스테르에서 생성될 수 없거나, 또는 폴리에스테르가 분자내에 불포화 중합가능 이중 결합을 갖지 않을 때 중합체 사슬 말단에 히드록시 또는 카르복실과 반응하는 작용기를 갖는 아크릴 중합체가 골격중합체 폴리에스테르의 분자내의 히드록시 또는 카르복실과 반응하여 분지중합체를 생성한다.

유기용매에서 가용성이거나 분산성이 있는 그래프트 공중합체를 만들 때 그리고 아크릴중합체가 골격중합체일 때 폴리에스테르는 지방친화성 때문에 유기용매에서 쉽게 분산될 수 있다. 한편, 아크릴중합체가 분지중합체일 때, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 라우릴, 스테아릴 등과 같은 긴 알킬 사슬을 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 지환족 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트가 아크릴 중합체와 함께 공중합 성분으로서 사용되는 데, 이것에 의해 공중합체가 유기용매에서 분산될 수 있다.

그래프트 공중합체가 물에 수용성 또는 분산성을 갖도록 제조될 때 그리고 아크릴중합체가 골격중합체일 때에는, 폴리에틸렌글리콜 같은 친수성 중합체가 공중합성분으로서 폴리에스테르 속에 도입되어 폴리에스테르를 친수성으로 만들게 된다; 아크릴중합체가 분지중합체일 때에는, 친수성기 또는 후에 친수성기로 전환될 수 있는 기를 갖는 중합가능 단량체가 전체 단량체 성분의 5-95 중량%, 바람직하게는 10-90중량%, 가장 바람직하게는 40-80중량%의 비율로 공중합되어 분지중합체를 생성하게 되며, 이로써 그래프트 공중합체가 수성 용매에서 분산될 수 있다.

친수성기 또는 후에 친수성기로 전환될 수 있는 기를 갖는 중합가능 단량체는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 같은 히드록시를 갖는 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트르아콘산, 모노말레산 알킬, 모노푸마르산 알킬, 모노이타콘산 알킬, 모노시트르아콘산 알킬 및 그것의 염(가령, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염) 등의 카르복실을 갖는 단량체 또는 그것의 염; 스티렌술폰산, 비닐술폰산 및 그것의 염(가령, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염) 등의 술폰산을 갖는 단량체; 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물 같은 산 무수물 단량체; 2-(메타크릴로일옥시)-에틸포스폰산 및 그것의 염(가령, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염) 등의 인산을 갖는 단량체 또는 그것의 염; [2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸 암모늄 클로라이드 같은 제4암모늄을 갖는 단량체 등을 예시할 수 있다.

당업자에게 알려진 유기 퍼옥시드 및 유기 아조 화합물의 중합 개시제가 그래프트중합에 사용될 수 있다. 유기 퍼옥시드로서는 벤조일 퍼옥시드 및 t-부틸퍼옥시피발레이트를 예시할 수 있고, 유기 아조화합물로서는 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴 및 2, 2'-아조비스(2, 4-디메틸발레로니트릴) 등을 예시할 수 있다. 중합개시제의 양은 중합가능 단량체의 적어도 0.2중량% 이상, 바람직하게는 0.5중량% 이상이다.

필요하면, 옥틸메르캡탄, 메르캡토에탄올, 3-t-부틸-4-히드록시아니솔 등과 같은 분지 중합체의 사슬길이를 조절하기 위한 사슬 전이제(chain transfer agent)를 이용할 수 있는 데, 바람직하게는 중합가능 단량체의 0-5중량%의 비율로 첨가된다.

상기의 그래프트 공중합체는 그대로 고정 피복층을 형성할 수도 있고, 또는 가교제를 첨가하고 경화시켜서 높은 방수성을 갖는 고정 피복층을 형성할 수도 있다. 가교제의 실례는 알킬화 페놀 또는 크레솔과 포름알데히드의 축합생성물인 페놀 포름알데히드 수지; 우레아, 멜라민, 벤조구아나민 등의 포름알데히드와의 첨가생성물을 에테르화시켜서 얻어지는 아미노수지, 여기서 에테르화된 부분의 알킬부는 1 내지 6 탄소원자를 갖는다; 다관능성 에폭시 화합물; 다관능성 이소시아네이트 화합물; 블록 이소시아네이트 화합물; 다관능성 아지리딘 화합물; 옥사졸린 화합물 등을 포함한다.

고정 피복층은 폴리아미드 수지필름의 제조동안 코팅하는 것을 포함하는 직렬식(in-line) 방법, 또는 필름 제조와는 다른 별도의 단계에서 코팅하는 것을 포함하는 오프-라인(off-line) 방법에 의해 형성될 수 있다. 코팅은 공기 방법에 의해 수행된다. 예컨대, 롤 코팅법, 역코팅법(reverse coating method), 롤 브러시 법, 스프레이 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 그라비아 코팅법, 주입법, 커튼 코팅법 등이 이용될 수 있다.

고정 피복층은 쌍축으로 배향된 폴리아미드 필름에 그래프트 공중합체를 함유하는 용액을 코팅시키고 건조시킴으로써, 또는 배향되지 않은 또는 단일축으로 배향된 폴리아미드 필름에 그래프트 공중합체-함유 용액을 코팅시키고 건조시키고 필름을 열경화시킴으로써 형성될 수 있다. 그래프트 공중합체-함유 용액이 쌍축 배향된 폴리아미드 필름에 코팅 및 건조될 때 건조온도는 바람직하게는 150°C 이상, 특히 바람직하게는 200°C 이상이다. 따라서, 고정 피복층과 폴리아미드 필름 사이의 접착력이 개선될 수 있다.

고정 피복층의 두께는 바람직하게는 0.01-1 μm, 더 바람직하게는 0.02-0.5 μm이다. 고정 피복층이 너무 얇으면 고정 피복층과 폴리아미드 필름 사이의 접착력이 불충분하고, 너무 두꺼우면 블로킹이 일어날 수 있다.

(밀봉재층)

본 발명의 가스차단성 수지필름은 바람직하게는 무기물 침착층 위에 적층된 밀봉재층을 포함한다. 밀봉재층은 다른 밀봉재층과 열밀봉되어 포장에 사용될 수 있는 봉지 유형의 가스차단성 수지필름을 생성할 수 있다.

본 발명의 가스차단성 수지필름에 요구되는 성질, 즉 95°C에서 30분간의 가열처리후 3.5%이하의 최대수축률을 만족시키기 위해서는, 본 발명에 사용되는 밀봉재층은 바람직하게는 일정한 압축률을 갖는다.

밀봉재층에 사용되는 재료는 특별히 제한되지는 않지만, 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체, 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리프로필렌 및 프로필렌 공중합체 등의 올레핀수지; 염화폴리비닐 및 염화비닐 공중합체 등의 염화비

닐 수지;염화비닐리덴-염화비닐 공중합체 등의 염화 비닐리덴 수지;폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르수지; 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 플루오로수지 등을 이용할 수 있다. 밀봉재층은 필름의 형태로 무기물 침착층위에 적층되거나, 또는 코팅이나 압출에 의해 적층된다.

상기의 재료중에서 밀봉재층은 바람직하게는 특히 적합한 압축률과 양호한 열밀봉성을 갖는 폴리올레핀 수지필름이며, 바람직하게는 하기의 (a)-(c)을 만족시킨다.

(a) 95℃에서 압축률(compression modulus)은 바람직하게는 8kgf/mm²이상, 더 바람직하게는 15 kgf/mm²이상, 특히 바람직하게는 20kgf/mm²이상이다. 압축률이 8 kgf/mm² 이하이면, 가스 차단성 수지필름의 전체 형태에 대한, 가열후 폴리아미드수지 필름의 수축의 영향을 방지하지 못하기 때문에 더 큰 수축률을 가질수 있다. 밀봉재 필름이 적층체 구조를 가질 때, 압축률은 각 적층체의 압축률(JIS-K 7208에 따라 측정됨)에 밀봉재 필름의 전체 두께에 대한 각 층의 필름 두께 비율을 곱하고 얻어진 값들을 더함으로써 계산된다.

(b) 비켓 연화점(Vicat softening point)은 바람직하게는 145℃이하, 더 바람직하게는 125℃이하이다. 변화하는 비켓 연화점은 폴리올레핀 수지의 내열성을 나타내는 지표가 된다. 높은 비켓 연화점은 가열하는 동안 우수한 내열성 및 더 큰 압축률을 의미한다. 내열성이 너무 높으면 열밀봉성이 나빠진다. 비켓 연화점이 145℃를 넘을 때, 열 밀봉온도는 증가될 필요가 있고, 또는 결합시간이 연장될 필요가 있는데, 이것은 제조공정에 바람직하지 않다. 부가적으로, 열밀봉에 결합이 있는 것은 가능하게는 포장 내용물에 악영향을 일으킬 수 있다. 비켓 연화점의 바람직한 최하 한계는 100℃이다. 100℃보다 더 낮은 압축률이 상기의 범위 내를 벗어나고, 이것은 가스 차단성에의 악영향, 더 낮은 블로킹 저항성 및 제조공정에 있어 필름회수의 어려움을 일으킨다. 밀봉재 필름이 적층구조를 가질 때에는, 비켓 연화점은 각 적층의 비켓 연화점(ASTM-D 1525에 따라 측정됨)에 밀봉재필름의 전체 두께에 대한 각 층의 필름 두께의 비율 곱하고 얻어진 값을 더함으로써 계산된다.

(c) 95℃에서 30분간의 가열처리후 폴리아미드필름의 최대수축률에 대한 95℃에서 30분간의 가열처리후 가스차단성 수지필름의 최대수축률은 바람직하게는 70%이하, 더 바람직하게는 60%이하, 특히 바람직하게는 50%이하이다. 이 비율이 70%보다 작지않으면, 가스차단성 수지필름은 또한 폴리아미드 필름의 수축과 함께 가열처리에 의해 수축해서 본 발명의 목적과는 반대로 주목할 만큼 가스차단성을 떨어뜨리게 된다. 본 발명에서, 최대수축률은 기계방향, 횡방향, 및 원형 샘플의 이러한 방향들과 30°, 45°, 또는 60°의 각도를 형성하는 방향으로 측정된 수축률의 최대값을 의미한다.

본 발명에서 사용되는 폴리올레핀 수지는 상기의 필요조건을 만족하기만 하면 특별히 제한되지는 않는다. 이것의 특별한 실례는 폴리에틸렌(가령, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 고압 가공된 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 등), 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1 등과 같은 호모폴리머, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐-1 공중합체, 에틸렌/4-메틸-펜텐-1 공중합체, 에틸렌/데센-1 공중합체, 프로필렌/4-메틸-펜텐-1 공중합체, 프로필렌/부텐-1 공중합체, 데센/4-메틸-펜텐-1 공중합체, 에틸렌/프로필렌/부텐-1 공중합체 등의 공중합체를 포함한다.

선형 저밀도 폴리에틸렌으로서, 액상 또는 기상으로 공중합된 에틸렌과 3 내지 10 탄소원자를 갖는 α-올레핀의 적어도 한 종류의 공중합체를, 바람직하게는 0.2-20 mol%, 더 바람직하게는 1-10mol%의 비율로 사용할 수 있다. α-올레핀의 실례는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 4-메틸펜텐-1, 4-메틸헥센-1, 4,4-디메틸펜텐-1등을 포함한다. 선형 저밀도 폴리에틸렌 중에서 0.900-0.960 g/cm²의 밀도를 갖는 것이 바람직하게 사용되고, 더 바람직한 밀도는 0.910-0.950 g/cm²이다.

상기의 폴리올레핀 수지는 기상방법 또는 액상방법 등 어느 방법에 의해서도 생성될 수 있다. 촉매는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매, 바나듐 옥시트리클로라이드, 바나듐 테트라클로라이드, 유기 알루미늄, 메탈로센 촉매 또는 이것의 혼합물일 수 있다. 폴리올레핀 수지는 1-15 g/10분(230℃에서 JIS K7210에 따름)의 범위내인 MI(melt index)를 갖는다. 폴리올레핀 수지는 바람직하게는 예컨대 진공처리에 의한 탈취 처리를 겪는다.

상술한 폴리올레핀 수지는 필요한 경우 가소제, 열안정화제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 착색제, 충전제, 정전기 방지제, 향균제, 윤활제, 블로킹 방지제 등과 같은 일반적으로 폴리올레핀 조성물에 첨가되는 다양한 첨가제를 열밀봉성 및 표면 보호효과가 영향을 받지않는 정도로 적당량 만큼 함유할 수 있다. 블로킹 방지제는 바람직하게는 구형 미세 입자이다. 구형 미세 입자는 필름의 블로킹 저항성, 투명도, 미끌어짐 성질의 양호한 균형에 공헌한다.

밀봉재 필름은 바람직하게는 열밀봉성, 미끌어짐 성질, 블로킹 저항성, 적층성, 가스차단성, 충격 저항성, 표면보호, 기계적인 성질 등에 있어서 우수하다. 필름이 단일의 층 구조를 가질 수 있지만, 상기의 성질 모두를 단일층으로 이루는 것은 어렵기 때문에 필름은 바람직하게는 각 층이 일부 기능을 갖도록 둘 이상, 더 바람직하게는 셋 이상의 층을 갖는다.

필름이 적층구조를 가질 때, 각 층을 구성하는 중합체는 공중합체, 개질된 중합체, 또는 이질적인 중합체의 혼합물, 또는 이질적인 중합체의 적층체일 수 있다. 각 층의 비켓 연화점은 바람직하게는 90℃이상이다. 그것이 90℃보다 더 작으면, 우수한 가스차단성을 얻기가 어렵다. 열등한 내열성 때문에 밀봉되지 않는 필름의 부분은 주머니를 형성하는 동안 또는 내용물을 채우는 동안 용융결합될 수 있다. 각층의 비켓 연화점은 바람직하게는 다르다. 가장 낮은 비켓 연화점을 갖는 층은 열밀봉을 위한 가장 바깥의 층으로 사용되고, 가장 높은 비켓 연화점을 갖는 층은 적층을 위한 무기물 침착층 면으로 사용되는 데, 그것은 압축률 및 내열성 같은 기계적인 성질이 요구되기 때문이다.

적층 필름의 비켓 연화점은 바람직하게는 90℃이상, 더 바람직하게는 120℃ 이상이다. 적층되는 수지는 전체 밀봉재층의 비켓 연화점이 145℃를 넘지않도록 주의깊게 결정되어야 한다. 필름 형태의 밀봉재층이 무기물 침착층에 적층될 때, 상기의 적층체 유형의 밀봉재 필름의 제조에는 바람직하게 원형 다이를 이용한 팽창 성형 및 T 다이를 이용한 성형 등의 공압출 성형이 이용된다. T 다이를 이용하여 성형할 때 견인 비율은 바람직하게는 1-10으로 설정되고 수지 온도는 바람직하게는 190-300℃으로 설정된다.

밀봉재층이 코팅에 의해 형성될 때, 염화비닐리덴-염화비닐 공중합체같은 염화비닐리덴 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트같은 폴리에스테르 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌같은 플루오로수지 등의 용액 또는 에멀션이 사용되는 데, 염화비닐리덴 수지 라텍스 및 테트라히드로푸란 등의 용매중의 염화비닐리덴 수지의 용액이 바람직하다.

염화비닐리덴 수지가 코팅될 때 이소시아네이트, 폴리에틸렌이민 및 유기 티타늄 등의 접착 촉진제 및 폴리우레탄 또는 폴리에스테르 접착제가 수지와 기판 사이에 적용될 수 있다.

밀봉재층의 두께는 가스차단성 및 가스차단 수지필름의 전체 두께에 따라 적절하게 결정된다. 그것은 일반적으로 5-150 μm , 전형적으로는 15-80 μm 이다.

(접착제층)

그러한 밀봉재층이 무기물 침착층 위에 적용될 때 층사이의 접착력을 강화시키기 위해 바람직하게는 접착제층이 형성된다. 본 발명의 가스차단성 수지필름에 요구되는 성질, 즉 95°C에서 30분간의 가열처리후 3.5%이하의 최대수축률을 만족시키기 위해서, 본 발명에서 사용되는 접착제층은 바람직하게는 일정한 압축률을 갖는다. 특히 40°C에서의 압축률은 바람직하게는 8.8kgf/mm²이상이고, 더 바람직하게는 17.6kgf/mm²이상이다. 압축률의 이러한 범위는 가열처리에 의해 야기되는 폴리아미드 필름의 열수축을 억제하고 결국 가스차단성 수지필름 전체의 열수축을 감소시키는 데 공헌한다.

접착제층에 사용되는 재료는 상기의 요구조건을 만족하기만 하면 제한되지는 않는다. 이것의 실례는 폴리우레탄수지, 아크릴수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시수지, 염화비닐수지, 아세트산비닐 수지, 폴리에틸렌수지, 폴리프로필렌 수지, 펠라민 수지 등의 각종 공지된 접착제를 포함한다.

개선된 접착을 위해서는 상기의 접착제 수지중 하나 이상의 종류를 용융에 의해 혼합하여 사용할 수 있고, 또는 가령 작용기로서 카르복실 또는 산무수물을 갖는 화합물, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트 골격을 갖는 화합물, 글리시딜 또는 글리시딜 에테르를 갖는 에폭시화합물, 또는 옥사졸릴, 이소시아나토, 아미노, 히드록시 등을 갖는 화합물을 동시에 사용할 수 있다. 접착제층은 건조 적층, 에멀션을 이용한 습식 적층, 용융압출 적층, 공압출 적층 등에 의해 형성될 수 있다. 또한 그것은 코팅에 의해 형성될 수 있다. 접착제층의 코팅 중량은 고체로서 일반적으로 0.1-10g/m²이고, 전형적으로는 1-5g/m²이다.

본 발명의 가스차단성 수지필름의 두께는 사용 목적에 따라, 그리고 강도, 가요성, 경제적인 면 등의 관점에서 10-1000 μm , 특히 30-300 μm 의 범위내에서 결정될 수 있다. 본 발명의 가스차단성 수지필름은 종이, 알루미늄박, 나무, 옷감, 부직포 등과 적층될 수 있다. 또한 인쇄된 층이 형성될 수도 있고 또는 그위에 인쇄된 필름이 적층될 수 있다.

본 발명의 가스 차단성 수지필름은 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률이 3.5%이하, 바람직하게는 1.5%이하, 더 바람직하게는 0.7%이하, 가장 바람직하게는 0.4%이하인 것이 요구된다. 부가적으로 95°C에서 30분간의 가열처리후 폴리아미드필름의 최대수축률에 대한 95°C에서 30분간의 가열처리후 가스차단성 수지필름의 최대수축률은 바람직하게는 70%이하, 더 바람직하게는 60%이하, 특히 바람직하게는 50%이하이다. 그러한 성질은 가열처리 또는 레토르트 처리후 가스 차단성의 유지를 가능하게 한다. 특히 95°C에서 30분간의 가열처리후 산소 투과성은 바람직하게는 15 cc/m² · atm · day 이하이고, 더 바람직하게는 10cc/m² · atm · day이하이고, 95°C에서 30분간의 가열처리후 수증기 전도율은 바람직하게는 10 g/m² · day 이하이고 더 바람직하게는 6g/m² · day이하이다.

95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률이 3.5%를 넘으면 필름은 가열처리 또는 레토르트 처리에 의해 수축하여 무기물 침착층에서 갈라짐 및 벗겨짐을 야기하고 결국 가스 차단성을 떨어뜨린다.

상기의 성질을 갖는 가스차단성 수지필름은 하기의 ① 내지 ⑥에서 하나이상의 성질을 만족시킴으로써 얻어질 수 있다.

- ① 적당한 범위내의 폴리아미드 필름의 수축압력(특히 170°C에서 최대수축 압력은 바람직하게는 900gf/mm²이하이고, 더 바람직하게는 400gf/mm²이하이고, 특히 바람직하게는 200gf/mm²이하이다).
- ② 적당한 범위내의 폴리아미드 필름의 수축률(특히 170°C에서 10분간의 열처리후 최대수축률은 바람직하게는 3.5%이하이고, 더 바람직하게는 1.5%이하이고, 특히 바람직하게는 0.7%이하이다).
- ③ 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이의 적당한 범위내의 접착강도(특히 공기중에서 측정된 95°C에서 30분간의 가열처리후 접착강도는 바람직하게는 100g/15mm이상이고, 더 바람직하게는 150g/15mm이상이고, 수중에서 측정시 95°C에서 30분간의 가열처리후 접착강도는 바람직하게는 50g/15mm이상이고, 더 바람직하게는 90g/15mm이상이다).
- ④ 적당한 범위내의 고정 피복층의 압축률(특히 40°C에서 고정 피복층의 압축률은 바람직하게는 3.0kgf/mm²이상이고, 더 바람직하게는 5.0kgf/mm²이상이고, 특히 바람직하게는 9.8kgf/mm²이상이다).
- ⑤ 적당한 범위내의 밀봉재층의 압축률(특히 밀봉재층은 95°C에서의 압축률이 바람직하게는 8kgf/mm²이상이고, 더 바람직하게는 15kgf/mm²이상이고, 특히 바람직하게는 20kgf/mm²이상인 폴리올레핀 수지 필름이다).
- ⑥ 적당한 범위내의 접착제층의 압축률(특히 40°C에서 접착제층의 압축률은 바람직하게는 8.8kgf/mm²이상이고, 더 바람직하게는 17.6kgf/mm²이상이다).

본 발명에 따르면, 폴리아미드 필름의 감소된 수축률과 감소된 수축압력은 가열처리후 가스차단성 수지필름의 가스 차단성을 개선시킨다. 밀봉재층의 압축률을 증가시킴으로써, 폴리아미드 필름의 수축률과 수축압력이 다소 더 높더라도 가열처리후 가스차단성 수지필름의 가스차단성은 개선될 수 있다. 또한, 고정 피복층과 접착제층의 압축률을 증가시킴으로써 가열처리후 가스차단성 수지필름의 가스 차단성이 개선될 수 있다. 이러한 식으로 각 층의 수축성 또는 탄성이 결합되어 궁극적으로 가스 차단성이 개선된다.

가스 차단성 수지필름을 2 kgf/cm²에서 1초 동안 열밀봉시키고 90° 탈피테스트시키고 탈피 강도가 500g/15mm이상이 되는 온도를 열밀봉 개시온도로서 간주할 때, 본 발명의 가스차단성 수지필름은 바람직하게는 160℃이하, 더 바람직하게는 135℃이하, 특히 바람직하게는 120℃이하의 열밀봉 개시온도를 나타낸다.

본 발명의 가스차단성 수지필름은 더욱이 ASTM-D 1893-67에 따라 측정시, 바람직하게는 10 g/20mm 이하, 더 바람직하게는 7g/20mm이하의 블로킹 저항성을 갖는다.

본 발명의 가스 차단성 수지필름은 가열처리 및 레토르트 처리후에도 우수한 가스 차단성을 유지한다. 따라서, 그것은 가령 포장공정 동안 그러한 처리를 겪는 식품, 발효된 콩 페이스트 피클, 부숙요리, 유아 식품, 달인 간장에서 끓인 갑각류, 고니야쿠(konnyaku), 끓인 어류 페이스트의 관상 롤, 끓인 어류 소시지, 가공된 해양식품, 가공된 육류식품(가령, 미트볼, 햄 버거 스테이크, 몽고식 양고기 바베큐, 햄, 소시지 등), 녹차, 커피, 검은 홍차, 건조된 가다랭이, 다시마 플레이크, 기름과자(가령, 포테이토칩 및 버터 땅콩), 쌀 크래커, 비스킷, 쿠키, 케이크, 찐 롤빵, 카스텔라, 치즈, 버터, 잘린 라이스 케이크, 수프, 소스, 국수, 와사비(wasabi) 등의 포장재료, 뿐만아니라 치약, 애완동물 식품, 농업용 화학약품, 비료, 융합 팩, 반도체, 정밀 재료 등의 의약, 전기, 화학, 및 기계 제품을 위한 산업 포장재료로서 이용될 수 있다. 포장 재료로서 필름을 주머니, 뚜껑, 컵, 관, 고정 백 등으로 성형할 수 있다.

본 발명은 실시예에 의해서 더 상세하게 설명된다. 본 발명은 이 실시예에 제한되지 않으며, 본 발명의 범위로부터 벗어나지만 않으면 변형될 수 있다.

<측정방법>

1. 가스 차단성

필름의 산소 투과성은 산소 투과성 측정장치(Modern Controls에 의해 제조된 OX-TRAN 10/50A)를 이용하여 결정하였다. 2일동안 산소 분위기하에서 25℃, 습도 0%에서 유지한 후에 필름을 측정하였다. 필름의 수증기 전도율은 수증기 전도를 측정장치(Modern Controls에 의해 제조된 PERMATRAN)를 이용하여 측정하였다. 2일동안 수증기 분위기하에서 40℃, 습도 90%에서 유지한 후에 필름을 측정하였다.

2. 가스차단성 수지필름의 수축률

가스차단성 수지필름을 200mm의 직경을 갖는 원으로 절단하고 습도 0%, 25℃에서 기계방향, 횡방향, 이 방향과 30°, 45°, 60°의 각을 형성하는 방향으로 크기를 측정하였다. 그 다음 필름을 95°에서 30분간 가열처리시키고, 상기 부위의 크기를 실온(약 25℃)에서 다시 측정하였다. 얻어진 값으로부터 수축률을 계산하고 최대값을 최대수축률로서 간주하였다.

3. 폴리아미드 필름의 수축률

폴리아미드 필름을 200mm의 직경을 갖는 원으로 절단하고 습도 0%, 25℃에서 기계방향, 횡방향, 이 방향과 30°, 45°, 60°의 각을 형성하는 방향으로 크기를 측정하였다. 그 다음 필름을 170℃에서 10분간 열처리 또는 95°에서 30분간 가열처리시키고, 상기 부위의 크기를 실온(약 25℃)에서 다시 측정하였다. 얻어진 값으로부터 수축률을 계산하고 최대값을 최대수축률로서 간주하였다.

4. 폴리아미드 필름의 수축압력

수축압력은 로드(load)-응력변형 곡선으로부터 폴리아미드필름의 기계방향, 횡방향, 이 방향과 30°, 45°, 60°의 각을 형성하는 방향에 대해서 계산하였다.

5. 밀봉재층, 고정 피복층 및 접착제층의 압축률

각 층의 압축률은 JIS-K 7208에 따라 S-S TMA 측정장치를 이용하여 공기중에서 40℃ 또는 95℃에서 측정하였다. 고정 피복층 및 접착제층에 대한 측정은 방출 필름상에의 코팅, 건조 및 그것으로부터의 탈피에 의해 얻어진 층을 이용하여 행해졌다.

6. 접착 강도

가스차단 수지필름을 95℃에서 30분간 가열하였다. 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이의 s-s곡선은 ORIENTEC에 의해 제조된 TENSILON UTM2를 이용하여, JIS-K 6854에 따라 공기중에서(약 25℃) 또는 수중에서(약 25℃) 90°의 탈피각도로 폴리아미드필름과 무기물 침착층을 서로 탈피시키는 것에 대해서 결정되었다. 수중에서 s-s곡선의 간단한 결정을 위해서 탈피 표면에 물을 떨어뜨려서 유사한 측정을 할 수 있다. 탈피 표면은 RIGAKUKO GYO CO., LTD.에 의해 제조된 형광 X선 장치 및 전자 현미경을 이용하여 확인되었다.

7. 밀봉재 필름의 비켓 연화점

밀봉재 필름의 비켓 연화점은 ASTM-D 1525에 따라 실온(약 25℃)에서 측정하였다.

8. 열밀봉 개시온도

가스차단성 수지필름을 2kgf/cm²에서 1초동안 다양한 온도에서 열밀봉시키고 90° 탈피 테스트하였다. 탈피 강도가 500g/15mm 이상이 되는 온도를 열밀봉 개시온도로서 간주하였다.

9. 블로킹 저항성

가스차단성 수지필름의 블로킹 저항성은 ASTM-D 1893-67에 따라 실온(약 25℃)에서 측정하였다.

실시에 1

폴리아미드 필름으로서 나일론 필름(6-나일론, 두께 15 μm, 170℃에서 최대수축압력:900gf/mm², 170℃에서 10분간의 열처리후 최대수축률: 3.5%)을 사용하였고, 무기물 침착층은 하기의 단계에 의해 형성되었다.

6-나일론 필름을 진공 증발기로 이송하였다. 1x10⁻⁵Torr의 압력으로 유지된 챔버에서, 62중량%의 SiO₂ 및 38중량%의 Al₂O₃의 혼합 산화물을 15kw 전자 빔으로 가열에 의해 증발시켜서 나일론 필름상에 무색이고 투명한 무기 산화물층(두께:270Å)이 침착되게 하였다. 그다음, 접착제(TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD. 에 의해 제조된 A310/A10, 코팅 중량 2g/m²)를 이용하여 밀봉재층으로서 무기물 침착층에 비배향된 폴리에틸렌필름(두께:55 μm)을 건조 적층시키고, 45℃에서 4일간 숙성시켜서 가스차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리 후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

실시에 2

170℃에서 최대수축압력:600gf/mm², 170℃에서 10분간의 열처리후 최대 수축률3.5% 을 갖는 6-나일론 필름이 폴리아미드 필름으로서 사용되고 일산화규소(SiO)가 무기물 침착층의 재료로서 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였고, 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착 강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

실시에 3

170℃에서 최대수축압력:400gf/mm², 170℃에서 10분간의 열처리후 최대 수축률 1.5%을 갖는 6-나일론 필름이 폴리아미드 필름으로서 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였고, 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

실시에 4

170℃에서 최대수축압력:200gf/mm², 170℃에서 10분간의 열처리후 최대 수축률 0.7%을 갖는 6-나일론 필름이 폴리아미드 필름으로서 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였고, 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

실시에 5

40℃에서 압축률 12 kgf/mm²을 갖는 폴리에스테르수지(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA에 의해 제조된 Vylon)의 0.5 μm 두께 층이 6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이에 고정 피복층으로서 형성되는 것을 제외하고는 실시예 4의 과정을 반복하였고, 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지 필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

비교 실시예 1

170℃에서 최대수축압력 1200gf/mm², 170℃에서 10분간의 열처리후 최대 수축률 4.2%을 갖는 6-나일론 필름이 폴리아미드 필름으로서 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였고, 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타냈다.

[표 1a]

	폴리아미드필름의 성질		가열처리후 수축(%)	공기중에서 접착강도(g/15mm)	
	최대수축압력 (gf/mm ²)	최대수축률 (%)		가열전	가열후
실시예 1	900	3.5	2.5	510	255
실시예 2	600	3.5	1.5	305	100
실시예 3	400	1.5	0.7	530	253
실시예 4	200	0.7	0.4	520	251
실시예 5	200	0.7	0.4	680	650
비교 실시예 1	1200	4.2	3.9	505	66

[표 1b]

	가열후 수증기에서 접착강도(g/15mm)	산소투과성 (cc/m ² · day · atm)		수증기 전도성 (g/m ² · atm)	
		가열전	가열후	가열전	가열후
실시예 1	34	1.4	3.0	2.0	3.9
실시예 2	32	2.7	4.2	3.3	5.5
실시예 3	41	0.6	1.0	1.3	1.7
실시예 4	38	0.2	0.4	0.7	0.8
실시예 5	110	0.5	0.2	2.2	3.6
비교 실시예 1	25	1.7	58	2.2	10

표1로부터, 실시예 1내지 5에서 얻어진 가스차단성 수지필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후에도 매우 낮은 산소 투과성과 수증기 전도성을 유지한다는 것이 명백하다. 반대로, 비교 실시예 1에서 얻어진 가스차단성 수지필름은 95℃에서 30분간의 가열처리후 현저히 증가된 산소 투과성 및 수증기 전도성을 나타내서 현저히 저하된 가스 차단성을 나타냈다.

실시예 6

폴리아미드필름으로서, 주재료로서 ε-카프로락탐에서 얻어진 6-나일론이 사용되었다. 필름형성 과정동안 필름 표면에 코로나 처리를 적용시켰다. 얻어진 필름은 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률(B%)이 1.5%(횡방향:1.5%, 기계 방향:1.0%) 그리고 단면적 당 수축압력이 1.2kgf/mm²이었다.

얻어진 코로나-처리된 6-나일론 필름을 증발기상에서 풀려진 물에 세팅하였다. 이산화규소와 산화알루미늄을 전자빔 가열 유형 진공 증발기에서 가열에 의해 증발시키고, 침착물 공급원 위에 6-나일론 필름을 지나게 하여 무기물 침착층을 형성하였다. 무기물 침착층의 두께는 200Å 이고 산화알루미늄 함량은 40중량%였다.

2-액체 폴리우레탄 접착제(TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD. 에 의해 제조된 A310/A10, Tg:-12℃)를 5g/m²의 코팅 중량으로 침착층 위에 코팅하였고, 표2에서 보여지는 폴리올레핀 수지필름의 밀봉재층(3층:55 μm)을 그 위에 건조 적층시켜서 가스차단성 필름을 얻었다.

실시예 7-10

표2에서 보여지는 폴리올레핀 수지필름을 밀봉재층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6의 과정을 반복하여 가스 차단성 수지필름을 얻었다.

실시예 11

6-나일론 필름과 무기물 침착층 사이의 고정 피복층으로서 폴리에스테르 수지(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA에 의해 제조된 Vylon)의 0.5 μm 두께의 층(40°C에서의 압축률, 12kgf/mm²)이 형성되는 것을 제외하고는 실시예 10의 과정을 반복하여 가스차단성 수지필름을 얻었다.

실시예 12

폴리에스테르수지(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA에 의해 제조된 Vylon) 및 이소시아네이트 경화제(Nihon Polyurethan Kabushiki Kaisha에 의해 제조된 CORONATE L)가 2-액체 폴리우레탄 접착제로서 코팅되는 것을 제외하고는 실시예 11의 과정이 반복되었고 가스차단성 수지필름이 얻어졌다. 얻어진 접착제층은 40°C에서 10kgf/mm² 압축률과 5 μm의 두께를 가졌다.

실시예 6-12에서 사용된 폴리올레핀 수지필름의 95°C에서의 압축률과 비켓 연화점은 표3에서 보여진다. 실시예 6-12에서 얻어진 가스차단성 수지필름을 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률(A%), 폴리아미드 필름의 것에 대한 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률의 비율(A/B), 밀봉 개시온도, 블로킹 저항성, 산소 투과성, 수증기 전도성, 폴리아미드 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중)에 대해서 평가하였다. 그결과는 표4에서 보여진다.

[표 2]

가스차단성 수지필름의 구성

	폴리아미드 필름	무기물 침착층	폴리올레핀 수지필름
실시예 6	6-나일론	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	HDPE/L-LDPE/L-LDPE 3 층: 55 μm
실시예 7	6-나일론	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	HDPE/L-LDPE 2 층: 60 μm
실시예 8	6-나일론	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	HDPE/L-LDPE 2 층: 80 μm
실시예 9	6-나일론	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Et-Pr(R)/L-LDPE/L-LDPE 3 층:55 μm
실시예 10	6-나일론	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Et-Pr(R)80+Et-Pr(B)20/ Et-Pr(R)90+Et-Pr-Bu10/ Et-Pr(R)98+Et-Pr-Bu2 3층:40 μm
실시예 11	6-나일론(폴리에스테르 수지 피복 0.5 μm)	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Et-Pr(R)80+Et-Pr(B)20/ Et-Pr(R)90+Et-Pr-Bu10/ Et-Pr(R)98+Et-Pr-Bu2 3층:40 μm
실시예 12	6-나일론(폴리에스테르 수지 피복 0.5 μm)	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Et-Pr(R)80+Et-Pr(B)20/ Et-Pr(R)90+Et-Pr-Bu10/ Et-Pr(R)98+Et-Pr-Bu2 3층:40 μm

[표 3]

폴리올레핀 수지 필름의 성질

	95℃에서의 압축률 (kgf/mm ²)	비켓 연화점(℃)		
		전체	최대 [~]	최소 ^{^^}
실시예 6	10	115	120	110
실시예 7	10	115	125	100
실시예 8	12	120	120	110
실시예 9	15	125	145	110
실시예 10	20	135	140	130
실시예 11	20	135	140	130
실시예 12	20	135	140	130

* : 폴리올레핀필름중에서 가장 높은 비켓 연화점을 갖는 층의 값
 ** : 폴리올레핀필름중에서 가장 낮은 비켓 연화점을 갖는 층의 값

[표 4]

실시예	가스 차단성 필름 최대수축(A%)	A/B*	밀봉개시 온도(℃)	블로킹 저항성	산소투과성 (cc/m ² · atm · day)		수증기전도성 (cc/m ² · day)		접착강도 (g/15mm)	
					가열전	가열후	가열전	가열후	가열후 (공기중)	가열후 (수중)
6	1.00	0.67	115	8	0.8	9.8	6.1	6.3	200	33
7	0.90	0.60	116	7	0.8	9.0	6.1	6.2	210	35
8	0.90	0.60	116	7	0.8	8.6	6.1	6.2	235	41
9	0.80	0.53	118	6	0.8	8.2	6.1	6.3	230	42
10	0.60	0.40	133	5	0.7	5.4	6.0	6.2	275	45
11	0.27	0.40	133	5	0.5	2.0	2.2	3.0	620	120
12	0.27	0.40	133	5	0.5	1.8	2.2	3.0	610	115

* : A/B = [가스차단성 수지필름의 최대수축(%) (95℃에서 30분 가열처리후)] ÷ [폴리아미드필름의 최대수축(%) (95℃에서 30분 가열처리후)].

표2에서 보여지는 재료 및 기호는 다음과 같다.

(1) 폴리아미드 필름

폴리카프로아미드: 6-나일론

(2) 무기물 침착층

이산화규소+ 산화알루미늄 $SiO_2 + Al_2O_3$

(3) 폴리올레핀 필름

고밀도 폴리에틸렌:HDPE

고압가공된 저밀도 폴리에틸렌:LDPE

선형 저밀도 폴리에틸렌:L-LDPE

에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체:Et-Pr(R)

에틸렌-프로필렌 블록 공중합체:Et-Pr(B)

에틸렌-프로필렌-부텐 랜덤 삼중합체:Et-Pr-Bu

쌍축 배향된 폴리프로필렌:OPP

실시에 13

폴리아미드 필름으로서 나일론 필름(6-나일론, 두께:15 μm , 170°C에서 최대수축압력:470gf/mm²)을 이용하여 무기물 침착층을 하기의 방법으로 형성하였다. 6-나일론 필름을 진공 증발기에 공급하였다. 1×10^{-5} Torr의 압력으로 유지된 챔버에서, 유리(80중량%의 SiO_2 및 20중량%의 Al_2O_3)를 15kw 전자빔으로 가열에 의해 증발시켜서 무색이고 투명한 무기 산화물층(두께:200Å)이 형성되게 하였다. 그 다음, 접착제(TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.에 의해 제조된 A310/A10, 코팅 중량:2g/m²)를 이용하여 밀봉재층으로서 비배향된 폴리에틸렌 필름(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA에 의해 제조된 L6100, 두께:55 μm)을 건조 적층시키고, 45°C에서 4일간 숙성시켜서 가스차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타냈다.

실시에 14

6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 고정 피복층으로서 폴리에스테르 수지(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA에 의해 제조된 Vylon)의 0.5 μm 두께의 층(40°C에서 압축률, 12 kgf/mm²)이 형성되는 것을 제외하고는 실시에 13의 과정을 반복하여 가스차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타냈다.

실시에 15

침착 재료로서 유리(80중량%의 SiO_2 및 20중량%의 Al_2O_3) 대신에 산화규소(SiO , 순도 99%)를 이용하여 무기물 침착층이 적층되는 것을 제외하고는 실시에 13의 과정을 반복하여 가스차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타냈다.

비교 실시예 2

나일론 필름(6-나일론 필름, 두께 15 μm , 170°C에서 최대수축압력, 980gf/mm²)을 사용하여 실시에 13의 과정을 반복하여 가스 차단성 수지필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지필름을 95°C에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타냈다.

비교 실시예 3

고정 피복층으로서 2 μm 두께의 폴리비닐 알코올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14의 과정을 반복하여 가스차단성 수지 필름을 얻었다. 얻어진 가스 차단성 수지 필름을 95℃에서 30분간의 가열처리후 최대수축률, 6-나일론 필름과 무기물 침착층사이의 접착강도(공기중 및 수중), 산소 투과성, 수증기 전도성에 대해서 평가하였다. 그 결과를 표5에 나타냈다.

[표 5]

	최대수축 (%)	접착강도 (공기중) (g/15mm)	접착강도 (수중) (g/15mm)	산소투과성 [cc/m ² · atm · day]	수증기전도성 [g/m ² · day]
실시예 13	2.5	250	43	2.2	6.2
실시예 14	1.5	500	110	1.2	4.1
실시예 15	3.5	100	70	3.3	6.8
비교 실시예 2	4.7	250	40	36	55
비교 실시예 3	4.6	65	31	48	61

표5로부터 실시예 13 내지 15에서 얻어진 가스차단성 수지 필름은 95℃에서 30분간의 가열처리후에도 매우 낮은 산소 투과성과 수증기 전도성을 유지한다는 것이 명백하다. 반대로, 비교 실시예 2 및 3에서 얻어진 가스차단성 수지 필름은 95℃에서 30분간의 가열처리후 현저히 증가된 산소 투과성 및 수증기 전도성을 나타내서 현저히 저하된 가스 차단성을 나타냈다.

발명의 효과

상기의 설명으로부터 명백한 것처럼, 본 발명은 가열처리 또는 레토르트 처리후에도 우수한 가스 차단성과 방수성을 갖는 가스차단성 필름을 제공한다. 본 발명의 필름은 식품, 의약 제품, 산업재료 등과 같은 높은 가스차단성을 요구하는 다양한 범위의 물체를 위한 포장재료로서 양호하게 제공될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 폴리아미드 필름과 상기 필름에 적층된 무기물 침착층을 포함하고, 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이에 추가로 두께 0.01~1.0 μm의 고정 피복층을 함유하며, 또 95℃에서 30분간 가열처리 후 최대수축률이 3.5%이하인 가스차단성 필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리아미드 필름이 170℃에서 900 gf/mm²이하의 최대수축압력을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 3.

제1항에 있어서, 폴리아미드 필름이 170℃에서 10분간의 열처리 후 최대수축률이 3.5%이하인 필름.

청구항 4.

제3항에 있어서, 먼저 배향 되지 않은 폴리아미드 필름을 (Tg+ 10)℃ 이상과 (Tc+ 20)℃ 이하의 온도에서 기계방향으로 2.5-4.0배, (Tc+ 20)℃ 이상과 (Tc+ 70)℃ 이하에서 횡방향으로 1.1-2.9배, 그 다음 (Tc+ 70)℃ 이상과 (Tm-30)℃ 이하에서 횡방향으로 견인시켜서 전체 횡견인비(transverse draw ratio)가 3.0-4.5가 되도록 하고, 그 다음에 (Tm-30)℃ 이상과 (Tm-10)℃ 이하에서 장포기(tenter)를 이용하여 횡방향으로 0-10% 이완 열처리를 함으로써 폴리아미드 필름이 얻어지는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 5.

제1항에 있어서, 공기 중에서 측정했을 때 95℃에서 30분간 가열처리 후 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도가 100g/15mm 이상인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 6.

제1항에 있어서, 수증에서 측정했을 때 95℃에서 30분간 가열처리 후 폴리아미드 필름과 무기물 침착층 사이의 접착강도가 50g/15mm 이상인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 7.

제1항에 있어서, 고정 피복층의 압축률이 40℃에서 3.0kgf/mm² 이상인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 8.

제1항에 있어서, 고정 피복층이 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르와 아크릴 중합체의 크라프트 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 9.

제1항에 있어서, 추가로 무기물 침착층 위에 적층된 밀봉재 층을 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 10.

제9항에 있어서, 밀봉재 층이 95℃에서 8kgf/mm² 이상의 압축률 및 145℃ 이하의 비캣(Vicat) 연화점을 갖는 폴리올레핀 수지 필름이고, 95℃에서 30분간의 가열처리 후 폴리아미드 필름의 최대수축률에 대한 95℃에서 30분간의 가열처리 후 가스차단성 수지필름의 최대수축률이 70%이하인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 11.

제1항에 있어서, 추가로 무기물 침착층과 밀봉재 층 사이에 접착제 층을 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 12.

제11항에 있어서, 접착제 층이 40℃에서 8.8kgf/mm² 이상의 압축률을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13.

제1항에 있어서, 95℃에서 30분간 가열처리 후 산소 투과성이 15cc/m² · atm · day 이하인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 14.

제1항에 있어서, 95℃에서 30분간 가열처리 후 수증기 전도율이 10g/m² · day 이하인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 15.

제1항에 있어서, 160℃ 이하의 온도에서 1초 동안 2kgf/cm²에서 상기 필름 두 장을 열 밀봉한 후 90° 탈피 테스트(peel test)에 의해 측정했을 때 500g/15mm 이상의 탈피 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 16.

제1항에 있어서, ASTM-D 1893-67에 따라 측정 시, 10g/20mm 이하의 차단성을 갖는 것을 특징으로 하는 필름.