

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08K 3/36	(45) 공고일자 2004년03월22일
	(11) 등록번호 10-0408145
	(24) 등록일자 2003년11월21일
(21) 출원번호 10-1998-0706968	(65) 공개번호 10-1999-0087533
(22) 출원일자 1998년09월04일	(43) 공개일자 1999년12월27일
번역문제출일자 1998년09월04일	
(86) 국제출원번호 PCT/US1997/003526	(87) 국제공개번호 WO 1997/32924
(86) 국제출원일자 1997년03월07일	(87) 국제공개일자 1997년09월12일
(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국	
(30) 우선권주장 08/612,360 1996년03월07일 미국(US) 812,637 1997년03월07일 미국(US)	
(73) 특허권자 크라이오백 인코포레이티드	
(72) 발명자 미국 사우스 캐롤라이나주 29334-0464 던칸 피오 박스 464 블링카 토마스 에이 미국 메릴랜드주 21044 콜롬비아 웨이브 랩 웨이 11604 에드워드 프랭크 비 미국 사우스 캐롤라이나주 29681 심슨빌 밥 컷 트레일 2 미란다 나타나엘 알 미국 노스 캐롤라이나주 28054 가스토니아 로빈우드로드 1876-씨 스피어 드류 브이 미국 메릴랜드주 21044 콜롬비아 슬렌더 스카이6229 토마스 제프리 에이 미국 사우스 캐롤라이나주 29615 무어 메간 드라이브 109	
(74) 대리인 김창세, 장성구	

심사관 : 정진성

(54) 포장필름중의제올라이트

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 일반적으로 산소 제거반응의 부산물을 제거하기 위한 조성물, 제품 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 산소 민감성 제품의 산소로의 노출 제한이, 제품의 품질 및 "보존기간"을 유지 및 향상시키는 것은 잘 알려져 있다. 식품 포장 산업에서, 산소 노출을 조절하기 위한 몇가지 수단이 이미 개발되어 있다.

<3> 이들 수단은 포장재의 내부 환경을 개선시키기 위한 개질 대기 포장(MAP), 기체 플러싱(flushing); 진공 포장; 산소 차단 포장재를 겸비한 진공 포장 등을 포함한다. 산소 차단 필름 및 라미네이트는 외부 환경으로부터 포장재 내부로의 산소 유입을 감소시키거나 지연시킨다.

<4> 자주 사용되는 기타 방법은 "활성 포장"에 의한 것이다. 포장재의 동공 또는 내부에 산소 제거제를 함유하는 것이 활성 포장의 한 형태이다. 전형적으로, 이러한 산소 제거제는 화학반응으로 산소를 제거시키는 조성물을 함유하고 있는 주머니의 형태이다. 주머니의 한 형태는 산화제인 철 조성물을 함유하는 것이다. 주머니의 다른 형태는 개별적인 흡착제에 불포화 지방산 염을 함유하는 것이다. 주머니의 또 다른 형태는 금속/폴리아미드 착화합물을 함유하는 것이다.

<5> 주머니의 한가지 단점은 주머니를 각각의 포장재에 가하기 위해 부가적인 포장 작업이 필요하다는 것이다. 몇가지 주머니의 사용에 의해 야기되는 또다른 단점은, 적절한 비율로 제거가 일어날 수 있다

록, 포장재내의 특정 대기조건(예, 높은 습도, 낮은 CO₂ 함량)이 요구된다는 것이다.

- <6> 산소 노출을 제한하기 위한 다른 수단은 산소 제거제를 포장 구조물 자체에 혼입하는 것을 포함한다. 이는 포장재에 걸쳐 보다 균일한 제거효과를 달성할 수 있다. 이는, 포장재 내부에 공기 순환이 제한되는 경우 특히 중요할 수 있다. 더우기, 이러한 혼입은 산소가 포장재의 벽(이후로는 "활성 산소 차단벽"이라 지칭함)을 통과함에 따라 산소의 차단 및 제거수단을 제공함으로써 포장동안 가능한 최저의 산소량을 유지할 수 있다.
- <7> 산소 제거벽을 제조하기 위한 하나의 시도는 무기 분말 및/또는 염을 혼입하는 것을 포함한다. 그러나, 이들 분말 및/또는 염의 혼입은 벽의 투명성 및 기계적 특성(예, 인열 강도)의 퇴화를 초래한다. 더우기, 이들 화합물은 특히 필름 구조체내의 박막 또는 박층의 제작에서 공정의 곤란성을 초래할 수 있다. 또한, 더우기, 이들 화합물을 함유하는 벽에 대한 제거율은 몇가지 시판중인 산소 제거 용도(예, 주머니가 사용되는 것)에 있어서는 부적합하다.
- <8> 금속 촉매 폴리아미드 산소 제거 시스템을 포장 벽에 혼입하는 것에 노력이 집중되었다. 그러나, 이 시스템은 상업적으로 가능한 산소 제거율을 나타내지는 못한다.
- <9> 본 발명의 필름에 대한 시판용으로 적합한 산소 제거제는 미국 특허 제 5,350,622 호에 개시되어 있고, 산소 제거의 개시방법은 일반적으로 미국 특허 제 5,211,875 호에 개시되어 있다. 상기 2개의 특허 전체는 본원에 참고로 인용되어 있다. 미국 특허 제 5,350,622 호에 따라, 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매로 산소 제거제를 제조한다. 바람직한 에틸렌성 불포화 탄화수소는 치환되거나 비치환될 수 있다. 본원에 정의된 바와 같이, 비치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소는 하나 이상의 지방족 C=C 결합을 갖고, 탄소 및 수소를 100중량% 포함하는 임의의 화합물이다. 본원에 정의된 바와 같이, 치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소는 하나 이상의 지방족 C=C 결합을 갖고, 탄소 및 수소를 약 50 내지 99중량% 포함하는 에틸렌성 불포화 탄화수소이다. 분자당 둘 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 치환되거나 비치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소가 바람직하다. 3개 이상의 에틸렌성 불포화 그룹 및 1,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체 화합물이 보다 바람직하다.
- <10> 비치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소의 바람직한 실례는 폴리이소프렌(예, 트랜스-폴리이소프렌)과 같은 디엔 중합체 및 이들의 공중합체, 시스 및 트랜스 1,4-폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔(50% 이상의 1,2-미세구조를 갖는 폴리부타디엔으로 정의됨) 및 이들의 공중합체(예, 스티렌-부타디엔 공중합체)를 포함하지만 이로써 한정되는 것은 아니다. 이러한 탄화수소는 또한, 중합체 화합물(예, 폴리펜테네이머, 폴리옥테네이머 및 시클릭 올레핀 치환에 의해 제조된 기타 중합체); 디엔 올리고머(예, 스쿠알렌); 및 디시클로펜타디엔, 노보르나디엔, 5-에틸리덴-2-노보르넨, 5-비닐-2-노보르넨, 4-비닐시클로헥센 또는 하나 이상의 C-C 결합(공액 또는 비공액됨)을 함유하는 기타 단량체로부터 유도된 불포화를 갖는 중합체 또는 공중합체를 포함한다.
- <11> 바람직한 치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소는 산소 함유 잔기(예, 에스테르, 카복실산, 알데히드, 에테르, 케톤, 알콜, 과산화물 및/또는 과산화수소)를 갖는 것을 포함하지만, 이로써 한정되는 것은 아니다. 이러한 탄화수소의 특정 실례는 C=C 결합 및 불포화 지방산(예, 올레산, 리시놀레산, 탈수 리시놀레산 및 리놀레산) 및 이들의 유도체(예, 에스테르)를 함유하는 단량체로부터 유도된 폴리에스테르와 같은 축합 중합체를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 탄화수소는 또한 (메트)알릴(메트)아크릴레이트로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 적합한 산소 제거 중합체는 트랜스-에스테르화에 의해 제조될 수 있다. 이러한 중합체는 전체가 본원에 참고로 인용되고 있는 WO 제 95/02616 호에 개시되어 있다. 상기 사용된 조성물은 또한 전술된 둘 이상의 치환되거나 비치환된 에틸렌성 불포화 탄화수소의 혼합물을 포함할 수 있다. 1,000 이상의 중량 평균 분자량이 바람직하지만, 필름 형성 중합체 또는 중합체의 블렌드와 혼합되는 경우에 저분자량을 갖는 에틸렌성 불포화 탄화수소를 사용할 수 있다.
- <12> 또한, 정의되는 바와 같이, 실온에서 고형물 투명층을 형성하기에 적합한 에틸렌성 불포화 탄화수소는 전술된 포장 제품에서 산소를 제거하기에 바람직하다. 투명성이 필요한 대다수의 용도에서, 50% 이상의 가시광선 투과를 허용하는 층이, 바람직하다.
- <13> 본 발명에 따르는 투명한 산소-제거층을 제조할 때 1,2-폴리부타디엔이 실온에서 사용하기에 특히 바람직하다. 예를 들면, 1,2-폴리부타디엔은 폴리에틸렌과 유사한 투명성, 기계적 특성 및 공정 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 중합체의 산소량을 거의 또는 전부 소비한 후 및 희석제 수지가 거의 또는 전혀 존재하지 않을 때라도 상기 중합체는 투명성 및 기계적 강도를 함유하는 것으로 밝혀지고 있다. 또한, 더우기 1,2-폴리부타디엔은 비교적 높은 산소량을 나타내고, 제거되기 시작할 때는 비교적 높은 제거율을 나타낸다.
- <14> 저온에서 산소 제거가 바람직할 때, 1,4-폴리부타디엔, 부타디엔과 스티렌의 공중합체 및 이소프렌과 스티렌의 공중합체가 특히 바람직하다. 이러한 조성물은 1994년 5월 10일자로 스피어(Speer) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,310,497 호에 개시되어 있고, 그의 전체가 본원에 참고로 인용되어 있다. 다수의 경우에, 중합체 또는 에틸렌의 공중합체와 상기 언급된 중합체를 블렌드시키는 것이 바람직할 수 있다.
- <15> 본 발명과 함께 사용될 수 있는 기타 산소 제거제는 전체가 본원에 참고로 인용되고 있는 미국 특허 제 5,075,362 호(헤펠트(Hofeldt) 등), 제 5,106,886 호(헤펠트 등), 제 5,204,389 호(헤펠트 등) 및 제 5,227,411 호(헤펠트 등)에 개시되어 있다. 이들 산소 제거제는 아스코르베이트, 이소아스코르베이트 또는 이들의 혼합물, 또는 아황산염, 종종 아황산나트륨과의 혼합물을 포함한다.
- <16> 본 발명과 함께 사용될 수 있는 또다른 산소 제거제는 전체가 본원에 참고로 인용되고 있는 PCT WO 제 91/17044 호(자파타 인더스트리즈(Zapata Industries)) 및 WO 제 94/09084 호(아쿠아노틱스 코퍼레이션(Aquanautics Corporation))에 개시되어 있다. 이들 산소 제거제는 전이 금속 촉매를 갖는 아스코르베이트를 포함하고, 이때, 상기 촉매는 간단한 금속 또는 염, 전이 금속의 화합물, 착화합물 또는 킬레이트; 또는 선택적으로 아스코르베이트와 같은 환원제를 갖는 전이 금속 착화합물, 또는 폴리카복실산, 살리실산 또는 폴리아민의 킬레이트(이때, 전이 금속 착화합물 또는 킬레이트는 주로 산소 제거 조성물로

작용한다)를 포함한다.

- <17> 본 발명과 함께 사용될 수 있는 또다른 산소 제거제는 전체가 본원에 참고로 인용되고 있는 PCT WO 제 94/12590 호(카먼웰스 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation))에 개시되어 있다. 이들 산소 제거제는 소정의 조건 하에서 환원되는 하나 이상의 환원성 유기 화합물을 포함하고, 화합물의 환원 형태는 산소 분자에 의해 산화될 수 있고, 이때 유기 화합물의 환원 및/또는 후속적인 산화는 전이 금속 촉매와는 무관하게 발생한다. 환원성 유기 화합물은 바람직하게 귀는, 광환원성 염료 또는 UV 스펙트럼의 흡광성을 갖는 카보닐 화합물이다.
- <18> 아황산염, 아황산의 알칼리 금속 염 및 탄닌은 또한 산소 제거 화합물로 간주된다.
- <19> 전술한 바와 같이, 에틸렌성 불포화 탄화수소는 전이 금속 촉매와 결합된다. 임의의 특정 이론에 한정되는 것은 아니지만, 본 발명자들은 적합한 금속 촉매를 두개 이상의 산화 상태사이에서 쉽게 전환시킬 수 있다는 것을 인식한다. 셸 돈(Sheldon R.A.); 코치(Kochi, H.K.)의 문헌["Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" Academic Press, New York 1981]를 참조한다.
- <20> 바람직하게, 촉매는 주기율표의 제 1, 제 2 또는 제 3 전이 계열로부터 선택되는 금속을 갖는 전이 금속 염의 형태이다. 적합한 금속은 망간 (II) 또는 (III), 철 (II) 또는 (III), 코발트 (II) 또는 (III), 니켈 (II) 또는 (III), 구리 (I) 또는 (II), 로듐 (II), (III) 또는 (IV) 및 루테튬 (II) 또는 (III)을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 도입시 금속의 산화 상태가 활성 형태일 필요는 없다. 금속은 바람직하게 철, 니켈 또는 구리, 보다 바람직하게 망간 및 가장 바람직하게 코발트이다. 금속에 대한 적합한 짝이온은 클로라이드, 아세테이트, 스테아레이트, 팔미테이트, 카프릴레이트, 리놀레이트, 탈레이트, 2-에틸헥사노에이트, 네오데카노에이트, 올리에이트 또는 나프테네이트를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 염은 코발트(II) 2-에틸헥사노에이트 및 코발트(II)네오데카노에이트를 포함한다. 금속염은 또한 이오노머일 수 있고, 이 경우에 중합체성 짝이온이 사용된다. 이러한 이오노머는 당해 분야에 잘 공지되어 있다.
- <21> 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매는 추가로 플라스틱 포장 제품에서 전형적으로 필름 층으로 사용되는, 열가소성 중합체와 같은 하나 이상의 중합체 희석제와 혼합될 수 있다. 특정 포장 제품의 제작에서, 또한 잘 공지된 열경화물을 중합체 희석제로 사용할 수 있다.
- <22> 희석제로서 사용될 수 있는 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌, 저밀도 또는 극저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌 및 에틸렌 공중합체(예, 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-알킬(메트)아크릴레이트, 에틸렌-(메트)아크릴산 및 에틸렌-(메트)아크릴산 이오노머)를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상이한 희석제 블렌드를 사용할 수 있다. 그러나, 상기 정의한 바와 같이, 중합체 희석제의 선택은 제작 제품 및 최종 용도에 크게 의존한다. 이러한 선택 인자는 당해 분야에 잘 공지되어 있다.
- <23> 제조된 특정 제작 제품에 대해 바람직한 특성을 부여하기 위해 첨가제를 조성물에 추가로 포함시킬 수 있다. 이러한 첨가제는 충전제, 안료, 염료, 산화방지제, 안정화제, 처리 보조제, 가소제, 난연제, 흐름 방지제 등을 포함하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- <24> 바람직하게 50 내지 300°C에서 용융 블렌드시켜 전술된 성분을 혼합시킨다. 그러나, 용매를 사용한 다음 증발시키는 방법을 또한 사용할 수 있다. 블렌딩은 최종 제품의 제조 직전에 수행되거나, 최종 포장 제품의 생산시 나중에 사용하기 위해서 공급재료 또는 마스터배치를 형성하기 전에 미리 혼합할 수 있다.
- <25> 이들 기술은 포장 용도에서 크게 잠재력을 갖지만, 산소 제거 구조체는 가끔 포장물의 맛 및 냄새(즉, 관능 특성)에 영향을 줄 수 있는 반응 부산물을 발생시키거나 식품 저장 문제를 야기할 수 있음이 발견되었다. 이들 부산물은 산, 알데히드 및 케톤을 포함할 수 있다.
- <26> 본 발명자들은 냄새 발생 반응 부산물을 흡수하는 제올라이트(예, 천연기성 제올라이트)를 사용하여 상기 문제점을 최소화시킬 수 있다는 것을 알게되었다. 제올라이트는, 산소 제거층을 포함하는 다층 필름 또는 용기의 하나 이상의 층에 혼합될 수 있다. 그러나, 당해분야의 숙련자들은 본 발명이 산, 알데히드 및 케톤과 같은 부산물을 생성하는 임의의 산 제거 시스템에 적용가능하다는 것을 쉽게 이해할 것이다.

<27> 용어의 정의

- <28> 본원에서 "필름(F)"이란 제품을 포장하기 위해 사용할 수 있는 필름, 라미네이트, 시이트, 웹 및 피복물 등을 의미한다.
- <29> 본원에서 "제올라이트"란 거대 이온 및/또는 물 분자에 의해 차지되는 공동을 포함하는 골격 구조로 알루미늄포스페이트 및 알루미늄실리케이트(이들 둘다는 이온 교환 및 가역성 탈수를 허용하는 상당한 자유운동을 갖는다)를 포함하는 분자체를 지칭한다. 골격은 또한 Mn, Ti, Co 및 Fe와 같은 기타 양이온을 함유할 수 있다. 이러한 물질의 실례는 티타노실리케이트 및 티타노알루미늄실리케이트 분자체를 들 수 있는 이들 결정성 구조체는 무정형 물질과 달리 개별적인 크기의 공극을 함유한다. 천연적으로 생성되는 전형적인 제올라이트는 하기 화학식을 갖는 무기 포우저사이트이다:

<30> [화학식 1]



- <32> 암모늄 및 알킬암모늄 양이온은 합성 제올라이트(예, NH_4 , CH_3NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ 및 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)중에 혼합될 수 있다. 몇가지 제올라이트는 소다라이트 구조의 결합된 절단형 8면체(베타-케이

지)의 골격을 갖는다. 다수의 합성 제올라이트가 이용가능하다.

- <33> 본원에서 "산소 제거제(OS)" 등이란 주어진 환경으로부터 산소를 소비하거나, 산소를 감소하거나 산소와 반응하는 조성물 및 제품 등을 의미한다.
- <34> 본원에서 "화학선 조사" 등이란 미국 특허 제 5,211,875 호(스피어 등)에 개시되어 있는 자외선 조사 또는 전자 빔 조사와 같은 임의의 조사 형태를 의미한다.
- <35> 본원에서 "중합체" 등이란 단독중합체 뿐만 아니라 그의 공중합체(예, 비스폴리머, 테르폴리머 등)를 의미한다.
- <36> 본원에서 "에틸렌 알파-올레핀 공중합체" 등이란 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 선형 중밀도 폴리에틸렌(LMDPE) 및 극저 및 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE 및 ULDPE); 및 엑손(Exxon)에 의해 공급되는 EXACT(TM) 물질 및 미츠이 페트로케미칼 코퍼레이션(Mitsui Petrochemical Corporation)에 의해 공급되는 TAFMER(TM)과 같은 균질 중합체(예, 메탈로센 촉매 중합체)를 의미한다. 이들 물질은 일반적으로 C₄ 내지 C₁₀ 알파-올레핀(예, 부텐-1(즉, 1-부텐), 헥센-1, 옥텐-1 등)으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체와 에틸렌의 공중합체를 포함하고, 이때 상기 공중합체의 분자는 비교적 적은 측쇄 분지 또는 가교결합된 구조와 장쇄를 포함한다. 이 분자 구조는 각각의 대응물 보다 더욱 고도로 분지된 통상적인 저밀도 또는 중밀도 폴리에틸렌으로 대비된다. AFFINITY(TM) 수치로서 알려져 있는 다우 케미칼 캄파니로부터 시판가능한 기타 에틸렌/알파-올레핀 공중합체(예, 장쇄 분지된 균질 에틸렌/알파-올레핀 공중합체)는 또한 본 발명에 유용한 기타 형태의 에틸렌 알파-올레핀 공중합체로서 포함된다.
- <37> 본원에 사용된 바와 같이, "폴리아미드"란 용어는 분자쇄를 따라 아마이드 결합을 갖는 중합체를 지칭하고, 바람직하게는 나일론과 같은 합성 폴리아미드를 지칭한다. 더우기, 상기 용어는 폴리아미드를 형성하기 위해 중합되는 카프로락탐과 같은 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 뿐만 아니라 나일론 삼중합체를 포함하는 둘이상의 아마이드 단량체의 공중합체(또한 본원에서는 일반적으로 "코폴리아미드"라 지칭함)를 포함한다.
- <38> 본원에서 "LLDPE"란 선형 저밀도 폴리에틸렌, 즉 에틸렌 알파 올레핀 공중합체를 의미한다.
- <39> 본원에서 "EVOH"란 에틸렌 비닐 알콜 공중합체를 의미한다.
- <40> 본원에서 "EVA"란 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체를 의미한다.
- <41> **발명의 요약**
- <42> 본 발명의 한 양태에서, 제품은 산소 제거제 및 제올라이트를 포함한다.
- <43> 본 발명의 두번째 양태에서, 포장재는 산소 민감성 제품이 배치될 제품 및 용기(용기는 산소 제거제 및 제올라이트를 포함하는 성분을 갖는다)를 포함한다.
- <44> 본 발명의 세번째 양태에서, 산소 제거 반응의 부산물의 이동이 감소된 제품의 제조방법은, 산소 제거제 및 제올라이트를 포함하는 제품을 제공하고, 제품을 화학선에 노출시키는 것을 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <45> 본 발명은 다양한 제품, 화합물, 물질의 조성물 및 피복물 등을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 2가지의 바람직한 형태는 식품 및 비식품 제품의 포장에 유용한 밀봉성 화합물 및 가요성 필름이다.
- <46> 단단한 용기 시장을 위한 개스킷의 제조에서 밀봉성 화합물을 사용하는 것이 알려져 있다. 크고, 넓은 직경의 개스킷은 전형적으로 액체 플라스틱을 사용하여 제조된다. 이 플라스틱은 가스제 중합체 입자의 고도로 점성인 액체 현탁액이다. 금속 또는 플라스틱 캡, 뚜껑 등의 제조에서, 이 액체 플라스틱은 단지와 같은 용기의 고리에 가해지고, 가해진 플라스틱을 갖는 용기는 오븐중에서 "융해"되어 플라스틱을 개스킷으로 고형화시킨다. 용기의 고리 둘레에 개스킷이 형성된다.
- <47> 작은 개스킷은 전형적으로 맥주병의 최고부에서 사용하기 위해서 제조된다. 중합체 용융물은 최고부의 전체 내면을 냉각 성형시켜 도포된다. PVC 및 기타 중합체를 이 용도에 사용한다.
- <48> 플라스틱 캡용 디스크는 전형적으로 개스킷 물질의 조각을 취하고, 디스크를 제조하고 플라스틱 캡 내로 삽입함으로써 제조한다.
- <49> 이들 모든 응용물에서, 산소 제거제 및 제올라이트의 용도는 용기의 내부 환경으로부터 산소를 유리하게 제거시키고, 동시에 산소 제거반응의 바람직하지 않은 부산물을 억제한다.
- <50> 따라서, 개스킷은 중합체 조성물, 산소 제거제 및 제올라이트를 포함한다. 개스킷은 금속 또는 플라스틱 뚜껑을 부착시키거나 고체 또는 반-고체 용기를 밀폐함으로써 뚜껑을 밀봉시키거나 용기를 밀폐시킨다.
- <51> 도 1은 층(12) 및 층(14)을 갖는 다층필름(10)을 도시한다.
- <52> 도 2는 층(12), (14) 및 (16)을 갖는 다층필름을 도시한다. 층(12), (14) 및 (16)은 바람직하게 중합체이다.
- <53> 층(12)은 제올라이트를 포함한다. 바람직한 물질은 전체가 본원에 참고로 인용되고 있는 미국 특허 제 4,795,482 호(지오프레(Gioffre) 등)에 개시된 분자체 형태이다. 또한, 본 발명에 유용한 것은 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니 콘(W.R.Grace & Co.-Conn)의 다비슨 지부에 의해 공급되는 제올라이트이다. 본 발명에 사용되는 바람직한 제올라이트 입경은 0.1 내지 10 μ m, 보다 바람직하게 0.5 내지 3 μ m이다.
- <54> 층(14)은 산소 제거제, 바람직하게 중합체 산소 제거제, 보다 바람직하게 전술된 물질중의 하나

를 포함한다.

- <55> 층(16)은 산소 차단물(예, 에틸렌 비닐 알콜 공중합체(EVOH), 사란(비닐리덴 클로라이드 공중합체), 폴리에스테르, 폴리아미드, 금속 및 실리카 피복물 등)을 포함한다.
- <56> 도 3은 3개 층 필름이 제 2 필름에 부착되는 라미네이트 필름을 도시한다. 층(32), (34) 및 (36)은 도 2의 각각의 (12), (14) 및 (16)에 기능적으로 및 조성적으로 상응하고, 층(38)은 임의의 중합체 물질(예, 폴리올레핀), 보다 바람직하게 에틸렌성 중합체(예, 에틸렌/알파-올레핀 및 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체, 보다 바람직하게 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체)를 포함할 수 있는 중간층이다. 층(31)은 폴리우레탄 접착제와 같은 통상적인 접착제이다. 표 6의 비교 실시예 2는 도 3의 라미네이트 필름을 예시한다.
- <57> 도 4는 4개 층 필름이 제 2 필름에 부착되는 라미네이트 필름을 도시한다. 층(42), (44), (46) 및 (48)은 도 3의 각각의 층(32), (34), (36) 및 (38)에 기능적으로 및 조성적으로 상응한다. 층(49)은 폴리올레핀과 같은 임의의 중합체 물질, 보다 바람직하게 에틸렌/알파-올레핀과 같은 에틸렌성 중합체 및 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체(예, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체)를 포함할 수 있는 최상부 용융성 층이다. 층(46)은 필름 구조체에 산소 차단벽을 제공하고, 통상적인 접착제(41)에 의해 층(48)에 부착한다. 이 접착제는 도 3의 층(31)에 해당하고, 굵은 선으로서 간단히 도시한다. 표 6의 실시예 2 및 3은 도 4의 라미네이트 필름을 예시한다.
- <58> 도 5는 9개 층 필름을 도시한다. 표 2의 실시예 1 및 비교 실시예 1은 도 5의 필름을 예시한다.
- <59> 층(57)은 포장 용도에 사용시 필름의 최외곽층으로서 유용한 남용 억제층이다.
- <60> 층(54) 및 (56)은 도 2 및 도 3의 각각의 층(14) 및 (16) 뿐만 아니라 도 4의 각각의 층(44) 및 (46)에 기능적으로 및 조성적으로 상응한다.
- <61> 층(52), (53), (58) 및 (59)는 접착제를 포함한다. 접착제는 바람직하게 중합체, 보다 바람직하게 산 또는 산 이수물-그래프트 폴리올레핀이다. 더우기, 이들 층은 제올라이트를 포함할 수 있다.
- <62> 층(55)은 내열성 물질을 포함한다. 이는 임의의 적합한 중합체 물질, 바람직하게 아미드 중합체(예, 나일론 6) 또는 폴리에스테르(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)일 수 있다.
- <63> 층(51)은 용융물을 포함한다. 이는 임의의 적합한 중합체 물질, 바람직하게 올레핀 중합체(예, 에틸렌 중합체), 보다 바람직하게 에틸렌 알파 올레핀 공중합체일 수 있다. 더우기, 층(51)은 추가로 제올라이트를 포함할 수 있다.
- <64> 본 발명은 하기에 나타난 실시예를 참고로 하여 잘 이해될 수 있다. 표 1은 실례에 사용된 물질을 나타낸다. 나머지 표는 이들 물질로 제조된 필름 및 이들 몇가지 필름을 시험하여 결과된 관능 또는 이동 데이터를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- <65> 도 1 내지 도 5는 본 발명의 다양한 필름 양태의 개략적인 단면도이다.

실시예

[표 1a]

물질	상표명	공급원	설명
PE ₁	다우렉스(Dowlex)3010	다우(Dow)	LLDPE, 0.921gm/cc의 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥텐 공중합체
PE ₂	다우렉스 2244A	다우	LLDPE, 0.916gm/cc의 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥텐 공중합체
PE ₃	폴리-에스(Poly-eth)1017	케브론(Chevron)	저밀도 폴리에틸렌
PE ₄	AC-9A	알라이드(Allied)	폴리에틸렌 분말
AB ₁	10,075ACP 실로이드(Syloid) 블록방지 농축물	테크노 칼라(Tecknor Color)	89.8%의 저밀도 폴리에틸렌(엑손 LD 203.48)+10%의 합성 무정형 실리카(다비슨 케미칼로부터 상표명 실로이드 74X6500)+0.2%의 스테아르산칼슘
PP ₁	에스코렌(Escorene)PP292 .E1	엑손(Exxon)	폴리프로필렌
Z ₁	10414-12 제올라이트 농축물	칼라테크(Colortech)	80%의 LLDPE 및 20%의 UOP Abscents 3000 제올라이트의 마스터배치
Z ₂	10417-12 제올라이트 농축물	칼라테크	80%의 LLDPE 및 20%의 UOP Abscents 2000 제올라이트의 마스터배치
Z ₃	USY 제올라이트	그레이스 다비슨(Grace Davison)	제올라이트
Z ₄	ZSM-5 제올라이트	그레이스 다비슨	제올라이트
Z ₅	ZN-1	그레이스 다비슨	제올라이트
Z ₆	X5297H	잉겔하드(Engelhard)	티타늄 실리케이트 제올라이트
AD ₁	플렉사르(Plexar)107	퀀텀(Quantum)	무수물-그래프트 EVA
AD ₂	아드코테(Adcote) 530 및 코리액턴트(Coreactant) 9L23	모튼 인터내셔널(Morton International)	실란, 이소시아네이트, 글리콜 및 알킬 아세테이트의 혼합물
PA ₁	울트라미드(Ultramid)KR 4407-F	바스프(BASF)	나일론 6(폴리카프로락탐)
OB ₁	LC-H101BD	에발카(Evalca)	38몰%의 에틸렌을 갖는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체

[표 1b]

물질	상표명	공급원	설명
OS ₁	RB-830	제이에스알(JSR)	1,2-폴리부타디엔
OS ₂	비스탈론(VISTALON)3708	엑손	에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체
OS ₃	벡터(VECTOR)8508D	텍스코(Dexco)	30중량%의 스티렌 공단량체 및 70중량%의 부타디엔 공단량체를 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체
EV ₁	MU-763	환템	에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체
EV ₂	PE 1375	렉센(Rexene)	3.6중량%의 비닐 아세테이트 공단량체를 갖는 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체
EV ₃	LD-318.92	엑손	9중량%의 비닐 아세테이트 공단량체를 갖는 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체
EB ₁	로트릴(Lotryl)30BA02	아토캠(Atochem)	30중량%의 부틸 아크릴레이트 공중합체를 갖는 에틸렌/부틸 아크릴레이트 공중합체
PI ₁	벤조페논	사르토머(Sartomer)	광개시제
PI ₂	벤조일비페닐	--	광개시제
TC ₁	텐섬(TENCEM)170	OMG	코발트 네오데카노에이트, 전이 금속 촉매
TC ₂	코발트 올리에이트	셰퍼드(Shepherd)	전이 금속 촉매
F ₁	50N-44마일라(Mylar)	듀퐁(Dupont)	사란-피복된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름

<68> 몇가지 필름 구조체에 대한 임의의 물질을 함께 블렌드하였고, 이들 블렌드를 하기와 같이 나타낸다:

<69> $PEB_1 = 90\% PE_1 + 10\% AB_1$

<70> $PEB_2 = 90\% PE_1 + 10\% PEB_3$

<71> $PEB_3 = 80\% PE_3 + 20\% PE_4$

<72> $PPB_1 = 60\% PP_1 + 40\% EB_1$

<73> $PPB_2 = 40\% PP_1 + 60\% EB_1$

<74> $OSB_1 = 76.5\% OS_1 + 13.5\% OS_2 + 9.2\% EV_1 + 0.5\% PI_1 + 0.3\% TC_1$

<75> $OSB_2 = 50\% OS_3 + 40\% PE_3 + 8.54\% EV_1 + 0.90\% TC_1 + 0.50\% PI_1 + 0.05\% \text{산화칼슘} + 0.01\% \text{산화방지제(이가녹스(Irganox) 1076)}$

<76> $OSB_3 = 60\% OS_3 + 38.83\% EV_3 + 1.06\% TC_2 + 0.10\% PI_2 + 0.01\% \text{산화방지제(이가녹스 1076)}$

<77> $OSB_4 = 40\% OS_3 + 58.83\% EV_3 + 1.06\% TC_2 + 0.10\% PI_2 + 0.01\% \text{산화방지제(이가녹스 1076)}$

<78> $ZB_1 = 87\% PE_1 + 10\% AB_1 + 3\% Z_1$

<79> $ZB_2 = 90\% PE_2 + 10\% Z_1$

<80> $ZB_3 = 90\% PE_2 + 10\% Z_2$

<81> $ZB_4 = 90\% PE_2 + 6\% PE_3 + 2\% PE_4 + 1\% Z_3 + 1\% Z_4$

<82> $ZB_5 = 80\% PE_2 + 20\% Z_2$

<83> $ZB_6 = 80\% PE_3 + 20\% Z_2$

<84> 표 2는 본 발명에 따르는 9층 필름 구조체 및 비교용 필름을 나타낸다. 이들은 각각의 층을 공압 출시켜 제조하였다.

[표 2]

실시예	구조체
1	PEB ₁ /AD ₄ /OB ₁ /AD ₄ /OSB ₁ /AD ₄ /PA ₁ /AD ₄ /ZB ₂
비교 실시예 1	PEB ₁ /AD ₄ /OB ₁ /AD ₄ /OSB ₁ /AD ₄ /PA ₁ /AD ₄ /PEB ₁

<86> 각각의 9층 필름 층의 목표(및 대략 실제적)치(mm)를 하기에 나타낸다. 9번째 층은 바람직하게 전형적인 포장 용도에서 식품 또는 제품 접촉층을 형성할 것이다.

제1층	제2층	제3층	제4층	제5층	제6층	제7층	제8층	제9층
1.35	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	1.00	0.20	1.35

<88> 실시예 1 및 비교 실시예 1의 필름을 식품법 이동 시험법에 적용하여, 제올라이트가 추출물 농도를 감소시킬 수 있는지 여부를 평가하였다. 미국 특허 제 5,211,875호에 개시된 절차에 따라 필름을 자외선으로 처리하였다. 필름을 280cm² 파우치로 전환시키고, 파우치를 식품 모조품으로 채웠다. 충전된 파우치를 100℃에서 30분동안 레토르팅시키고, 50℃에서 10일동안 저장하였다. 식품 모조품을 파우치로부터 따르고 분석하였다. 표 3은 유력한 추출물의 목록을 나타낸다. 표 4는 식품 모조품으로서 8%의 에탄올 용액으로 필름을 추출한 동일한 추출물의 농도이다. 표 5는 식품 모조품으로서 필름을 물로 추출한 동일한 추출물의 농도를 나타낸다. 표 4 및 표 5에서, 각각의 추출물의 농도는 나노그램/밀리미터의 단위이다. 제올라이트는 조절 문제를 초래할 수 있는 특정 추출물의 농도를 감소시킬 수 있다.

[표 3]

약어	설명
E ₁	벤조페논
E ₂	트리페닐 포스핀 옥시드
E ₃	퍼마낙스(Permanax) WSP(산화방지제)*
E ₄	디라우릴 티오디프로피오네이트
E ₅	메틸 포르메이트
E ₆	에틸 포르메이트
E ₇	메탄올
E ₈	포름알데히드
E ₉	아세트알데히드
E ₁₀	아세톤
E ₁₁	아크롤린(2-프로펜알)
E ₁₂	프로판알
E ₃ = 2,2'-메틸렌 비스(4-에틸-6-(1-메틸시클로헥실)페놀)	

[표 4]

실시예	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
1	21	21	<10	<5	<600	<300	3,310	1,400	6,700	100
비교 실시예 1	<20	40	<10	<5	<600	<300	2,960	1,600	7,800	80

[표 5]

실시예	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
1	22	13	< 10	< 5	< 600	< 300	< 600	320	780	50
비교 실시예 1	21	16	< 10	< 5	< 600	< 300	< 600	310	730	50

<92> 표 6은 본 발명에 따르는 5층 라미네이트 구조체 2개 및 비교용의 4층 라미네이트 구조체를 나타낸다. 각각 통상적인 접착제를 사용하여 공압출된 4층 필름을 제 2 필름(= 층(5))으로 공압출시킴으로써, 5층의 구조체를 제조하였다. 비교용 구조체는, 통상적인 접착제를 사용하여 공압출된 3층 필름을 제 2 필름(= 층(4))으로 라미네이트시켜 제조하였다.

[표 6]

실시예	구조체
2	PE ₂ /ZB ₂ /OSB ₂ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
3	PE ₂ /ZB ₃ /OSB ₂ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
비교 실시예 2	PE ₂ /OSB ₂ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

<94> 본 발명의 라미네이트 구조체의 각각의 층의 목표(및 대략 실제)치(mm)는 하기와 같다:

제1층	제2층	제3층	제4층	접착제	제5층
0.20	0.20	0.50	1.00	최소량	0.50

<96> 비교 라미네이트 구조체의 각각의 층의 목표(및 대략 실제)치(mm)는 하기와 같다:

제1층	제2층	제3층	접착제	제4층
0.40	0.51	1.04	최소량	0.50

<98> 실시예 2 및 3의 필름을 식품법 이동 시험으로 제올라이트가 산화 부산물을 제거할 수 있는지를 평가하였다. 그들의 효율성을 비교 실시예 2와 비교하였다. 추출물의 목록은 표 3에서 알 수 있다. 미글리올(Miglyol) 812(홀스 아메리카로부터 시판가능함), 지방 식품 모조품으로부터의 시험 결과는 표 7에 요약한다. 제올라이트는 조절 문제를 초래할 수 있는 특정 추출물의 농도를 감소시킬 수 있다.

[표 7]

이동형(ppb)	비교 실시예 2	실시예 2	실시예 3
E ₉	<Q.L	<Q.L	<Q.L
E ₁₀	<Q.L	<Q.L	<Q.L
E ₁₁	<D.L	<D.L	<D.L
E ₁	980	1000+/-5	875+/-23
E ₈	<D.L	<D.L	<D.L
E ₁₂	<D.L	<D.L	<D.L
D.L = 감지 한계 = 50ppb(식품 당량)			
Q.L = 정량 한계 = 150ppb(식품 당량)			

<100> 표 8에서, 본 발명에 따르는 5층 라미네이트 구조체 3개 및 비교용의 5층 라미네이트 구조체를

나타낸다. 5층의 구조체는, 각각 통상적인 접착제를 사용하여 공압출된 4층 필름을 제 2 필름(= 층(5))으로 라미네이트시켜 제조하였다.

[표 8]

실시예	구조체
4	PE ₂ /ZB ₂ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
5	PE ₂ /ZB ₃ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
6	PE ₂ /ZB ₄ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
비교 실시예 3	PE ₂ /PEB ₂ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

<102> 본 발명의 라미네이트 구조체의 각각의 층의 목표(및 대략 실제)치(mm) 및 비교치는 하기와 같다:

제1층	제2층	제3층	제4층	접착제	제5층
0.15	0.15	0.50	1.00	최소량	0.50

<104> 얇게 자른 칠면조 가슴살을 실시예 4, 5, 6 및 비교 실시예 3의 필름으로부터 제조된 포장재에 저장하였다. 감각적인 심사자가 칠면조 조각을 시식하여 제올라이트가 산소 제거 반응의 부산물에 의해 발생하는 풍미-손실을 감소시킬 수 있는지 여부를 평가하였다.

<105> 미국 특허 제 5,211,875 호에 개시된 절차에 따라서 필름에 자외선을 처리하였다. 멀티바크(Multivac) R7000 포장기상에서 필름을 포장재로 전환시켰다. 크라이오백(Cryovac) T6070B 필름을 포장재의 기부 웹으로 사용하였다. 각각의 포장재는 칠면조 조각을 포함하였다. 각각의 포장을 99%의 N₂ 및 1%의 O₂로 이루어지는 기체 혼합물로 세척하였다. 포장재를 7일동안 40°F의 암실에서 저장하였다.

<106> 감각적인 심사자는 칠면조 조각의 맛을 평가하였다. 1 내지 6의 범위의 규모에서, 1은 극도의 풍미-손실을 나타내고, 6은 풍미 손실이 전혀 없음을 나타낸다. 평균 점수는 표 9에 요약한다. 몇가지 경우에, 제올라이트는 산소 제거반응의 부산물에 의해 초래되는 풍미-손실을 감소시킬 수 있다.

[표 9]

막	평균 점수
4	2.3
5	3.9
6	2.5
비교 실시예 3	2.6

<108> 표 10은 본 발명에 따른 5층 라미네이트 구조체 2개 및 2개의 비교용의 5층 라미네이트 구조체를 나타낸다. 5층 구조체는, 각각 통상적인 접착제를 사용하여 공압출된 4개 층필름을 제 2 필름(= 층(5))으로 라미네이트시켜 제조하였다.

[표 10]

실시예	구조체
7	ZB ₅ /PPB ₁ /OSB ₄ /ZB ₆ //AD ₂ //F ₁
비교 실시예 4	PE ₂ /PPB ₁ /OSB ₄ /PE ₂ //AD ₂ //F ₁
8	ZB ₅ /PPB ₂ /OSB ₄ /ZB ₆ //AD ₂ //F ₁
비교 실시예 5	PE ₂ /PPB ₂ /OSB ₄ /PE ₂ //AD ₂ //F ₁

<110> 본 발명의 라미네이트 구조체의 각각의 층의 목표(및 대략 실제)치(mm) 및 비교치는 하기와 같다:

제1층	제2층	제3층	제4층	접착제	제5층
0.15	0.15	0.50	1.00	최소량	0.50

<112> 얇게 자른 칠면조 가슴살을 실시예 7 및 8 및 비교 실시예 4 및 5의 필름으로부터 제조된 포장재에 저장하였다. 감각적인 심사자가 칠면조 조각을 시식하여 제올라이트가 산소 제거반응의 부산물에 의해 초래되는 풍미-손실을 감소시킬 수 있는지 여부를 평가하였다.

<113> 미국 특허 제 5,211,875 호에 개시된 절차에 따라서 필름에 자외선을 처리하였다. 멀티바크(Multivac) R7000 포장기상에서 필름을 포장재로 전환시켰다. 크라이오백(Cryovac) T6070B 필름을 포장의 기부 웹으로 사용하였다. 각각의 포장재는 칠면조 조각을 포함하였다. 각각의 포장재를 99%의 N₂ 및 1%의 O₂로 이루어지는 기체 혼합물로 세척하였다. 포장재를 7일동안 40°F의 암실에서 저장하였다.

<114> 감각적인 심사자는 칠면조 조각의 맛을 평가하였다. 1 내지 6의 범위의 규모에서, 1은 극도의 풍미-손실을 나타내고, 6은 풍미-손실이 전무함을 나타낸다. 표 11은 포장된 칠면조 조각에서 풍미-손실을 느끼지 못한(즉, 6의 범위) 패널리스

<115> 트의 비율을 요약한다. 몇가지 경우에, 제올라이트는 산소 제거 반응의 부산물에 의해 초래되는 풍미-손실을 상당히 감소시킬 수 있다.

[표 11]

막	포장된 칠면조에서 풍미-손실을 느끼지 못한 심사자의 비율
7	39%
비교 실시예 4	17%
8	17%
비교 실시예 5	13%

<117> 주공간 기체 크로마토그래피(GC) 방법을 사용하여 물질의 알데히드 흡수능을 측정한다. 상기 물질(분말 6 내지 7mg 또는 4%의 흡착제를 함유하는 LLDPE 필름 25mm 디스크)를 주공간 GC 유리병(22ml)에 넣고, 메탄올에 지정된 알데히드 약 0.1%를 함유하는 알데히드 혼합물 2 μ l을, 각각의 유리병에 주입하였다. 유리병을 80°C에서 1시간동안 보관하여 GC로 주입하였다. 표 12의 데이터는 적절한 대조용(흡착제가 없는 유리병 또는 LLDPE 디스크)에 대한 각각의 물질의 알데히드 농도의 비율 변화를 나타낸다.

[표 12]

지원자 흡수제에 의해 흡수된 알데히드의 비율

시료	알데히드 대조용에 대한 비율 변화				
	프로펜알	펜탄알	hex산알	헵탄알	옥탄알
Z ₅	-77	4	-18	-21	-28
Z ₆	-57	-93	-99	-100	-100
	LLDPE 대조용에 대한 비율 변화				
Z ₄	-95	n/t	-100	-85	n/t
Z ₃	-92	n/t	-77	-100	n/t
n/t는 이 시험에 포함되지 않는 것을 의미한다.					

<119> 표 12의 데이터는 다양한 제올라이트가 알데히드의 이동을 감소시킬 수 있는 것을 나타낸다. 더 우기, 다양한 물질의 특성 때문에, 물질의 브랜드가 유리할 수 있는 것을 알 수 있다.

<120> 본 발명의 필름은 공압출, 라미네이트, 압출 피복 또는 코로나 결함을 포함하는 임의의 통상적인 수단에 의해 제조된 다음 선택적으로 조사 및/또는 배향될 수 있다. 이들은 기계방향 및 횡방향 중의 하나 또는 둘다에서 1:2 내지 1:9의 배향비로, 바람직하다면 배향 또는 텐터프레밍(tenterframing)을 통해 열 수축될 수 있다. 수축을 사용하여, 이들은 90°C에서 한 방향 또는 양 방향으로 10% 이상, 보다 바람직

하게 20% 이상, 가장 바람직하게 30% 이상의 자유 수축을 갖고 제조될 수 있다.

<121> 본 발명의 개스킷 조성물은 열 가소성 조성물에 대한 압출 배합법 및 플라스틱 조성물에 대한 통상적인 혼합 장치를 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 그다음, 본 발명의 개스킷 조성물은 냉각 성형 방법, 삽입 디스크, 및 가압 노즐을 통한 액체 플라스틱의 적용후의 오븐에서의 고형화 등을 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해, 뚜껑상의 개스킷으로 성형될 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<122> 하기 정의된 본 발명의 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 변화 및 변형이 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상이한 제올라이트의 블렌드는 동일한 제품(예, 필름 또는 밀봉성 화합물)중에 사용될 수 있다. 필름중에서, 제올라이트가 산소 제거제보다 식품 또는 임의의 산소 민감성 제품일 수 있는 포장재의 내용물에 근접하게 배치되도록 필름 또는 포장물질로 사용되는 것이 바람직하지만, 산소 제거제 함유층이 제올라이트 함유층보다 필름으로 제조된 포장재의 내용물에 더 근접하게 배치되도록 하여 제올라이트가 산소 제거제의 "외부"에 배치되는 용도가 있을 수 있다. 한편으로, 제올라이트는 산소 제거제의 양면상에 배치될 수 있다. 또한, 동일한 필름내에서, 제 1 제올라이트는 제 1 층에 사용될 수 있고, 제 1 제올라이트와 다른 제 2 제올라이트가 필름의 다른 층에 사용될 수 있다.

<123> 한편으로, 제올라이트는 전술된 배열 외에 또는 상기 배열 대신에 산소 제거 물질로서 동일한 층 또는 층내에 배치될 수 있다. 따라서, 실시예에 의해, 실시예 및 도면의 임의의 층(14), (34), (44) 및 (54)는 제올라이트층의 임의의 적합한 중량%를 포함할 수 있다. 이러한 블렌드 층중의 바람직한 산소 제거제 및 제올라이트의 블렌드는 95% 내지 99.5%의 산소 제거제 및 0.5% 내지 5%의 제올라이트이다. 임의의 적합한 중합체 물질은 제올라이트를 함유하는 필름중에 사용될 수 있고, 본원에 기술된 것에 한정되지는 않는다.

<124> 본 발명의 필름중에 사용되는 제올라이트의 양은 바람직하게는 제올라이트가 있는 층의 0.1 내지 5%이다. 이러한 비율은 제올라이트 물질(예, 제올라이트) 자체를 기준으로 하는 것이고, 제올라이트 물질이 다른 물질(예, 폴리에틸렌)과 마스터배치로서 사용되는 경우에는 적합하게 조절된다. 상기 층의 5% 이상에서, 상기 필름은 여전히 많은 용도로 사용될 수 있지만 필름의 광학 특성은 어느정도 손상될 수 있다. 용기를 위한 불투명 필름 또는 개스킷과 같은 광학 특성이 포장재의 중요한 특성이 아닌 최종 용도 응용물에서, 과량의 제올라이트를 유리하게 사용할 수 있다.

산업상이용가능성

<125> 본원에 개시된 제올라이트는 필름 또는 피복물로 사용될 수 있고, 또는 층 또는 다른 대상의 피복물, 병 뚜껑 또는 병 라이너, 접착제 또는 비접착제 삽입물, 밀폐물, 개스킷, 섬유상 매트 또는 기타 삽입물, 고체, 반고체 또는 가요성 용기의 비혼합 성분과 같은 다양한 제거용 기타 지지체 또는 기타 용도로 흡수될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산소 제거제 및 제올라이트를 포함하는 층을 하나 이상 가지되,

상기 산소 제거제가

i) 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매를 제외한 산화성 화합물,

ii) 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매,

iii) 아스코르베이트,

iv) 이소아스코르베이트,

v) 간단한 금속 또는 염, 또는 전이 금속의 화합물, 착화합물 또는 킬레이트를 포함하는 전이 금속 촉매를 갖는 아스코르베이트,

vi) 폴리카복실산, 살리실산 또는 폴리아미드의 전이 금속 착화합물 또는 킬레이트,

vii) 환원형태의 퀴논, 광환원성 염료 또는 UV 스펙트럼의 흡광성을 갖는 카보닐 화합물, 및

viii) 탄닌

중에서 선택되는 물질을 포함하는 필름.

청구항 2

a) 산소 제거제를 포함하는 층; 및 b) 제올라이트를 포함하는 층을 포함하되,

상기 산소 제거제가

i) 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매를 제외한 산화성 화합물,

ii) 에틸렌성 불포화 탄화수소 및 전이 금속 촉매,

iii) 아스코르베이트,

iv) 이소아스코르베이트,

v) 간단한 금속 또는 염, 또는 전이 금속의 화합물, 착화합물 또는 킬레이트를 포함하는 전이 금

속 촉매를 갖는 아스코르베이트,

vi) 폴리카복실산, 살리실산 또는 폴리아미드의 전이 금속 착화합물 또는 킬레이트,

vii) 환원형태의 퀴논, 광환원성 염료 또는 UV 스펙트럼의 흡광성을 갖는 카보닐 화합물, 및

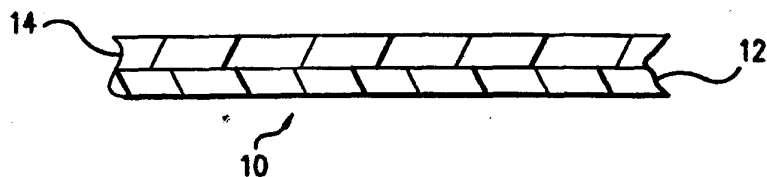
viii) 탄닌

중에서 선택되는 물질을 포함하는 다층 필름.

요약

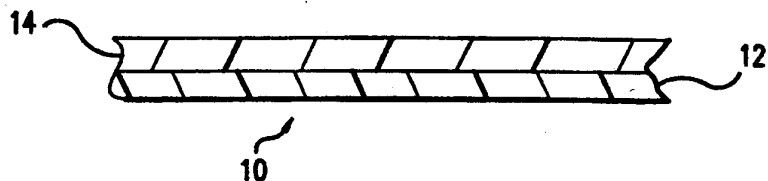
본 발명의 제품은 산소 제거제 및 제올라이트를 포함한다. 상기 제품은 예컨대, 필름 또는 밀봉 화합물의 형태일 수 있다. 식품과 같은 산소 민감성 제품을 함유하기 위해 포장재를 상기 제품으로 제조할 수 있다. 제올라이트는 산소 제거공정의 부산물에 의해 초래되는 풍미 이동을 감소시킨다. 산소 제거 반응의 부산물의 이동이 감소된 제품의 제조방법은 산소 제거제 및 제올라이트를 포함하는 제품을 제공하고, 제품을 화학선에 노출시키는 것을 포함한다.

대표도

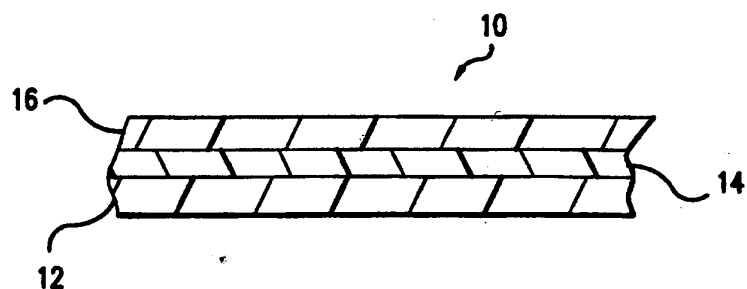


도면

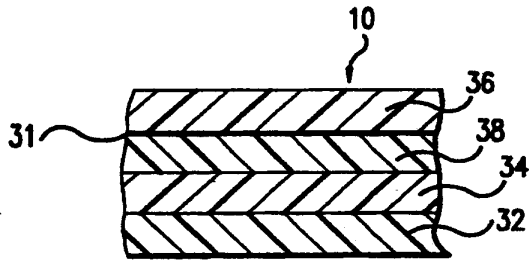
도면1



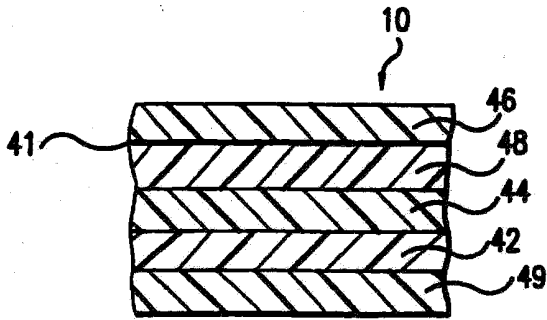
도면2



도면3



도면4



도면5

