



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0112112
 (43) 공개일자 2007년11월22일

(51) Int. Cl.
B05D 3/02 (2006.01) *C08L 83/00* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7015513
 (22) 출원일자 2007년07월06일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년07월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/044284
 국제출원일자 2005년12월07일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/073662
 국제공개일자 2006년07월13일
 (30) 우선권주장
 60/634,495 2004년12월08일 미국(US)

(71) 출원인
하이브리드 플라스틱 인코포레이티드
 미국 미시시피 39401 하티스버그 더블유. 엘. 런
 넬스 인터스트리얼 드라이브 55
 (72) 발명자
리히텐한, 요셉, 디.
 미국 미시시피 39465 페탈 체스트넛 포인트 2
곤잘레스, 르네, 아이.
 미국령 푸에르토리코 00926 산 후안 파세오 델 파
 쿠 델 파쿠에비뉴 28
곤잘레스, 호세, 아이.
 미국령 푸에르토리코 00968 파이나보 빌라 카파라
 스트리트 에이#14
 (74) 대리인
특허법인화우

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 포장용 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 및 다면체 올리고머실리케이트 장벽 물질

(57) 요약

본 발명은 규소 함유제를 사용하여 중합체 표면 상에 나노스코픽(nanoscopic) 유리 층들을 원 위치에서 형성시키는 장벽 특성 강화 방법에 관한 것이다.

다면체 올리고머 실세스퀴옥산(POSS)과 같은 나노구조화된 화학물질(nanostructured chemical)이 중합체에 첨가된 후 원위치에서의 표면 산화를 통해 유리 층이 형성된다.

특허청구의 범위

청구항 1

중합체 표면 상의 유리 층의 원위치(in situ) 형성 방법에 있어서,

(a) 나노적으로 분산된 규소 함유제를 중합체 내에 혼입하는 단계; 및

(b) 유리 층을 형성하기 위해 상기 중합체의 표면을 산화시키는 단계를 포함하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기한 규소 함유제들의 믹스(mix)를 상기 중합체 내에 혼입하는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 및 접착제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 중합체 코일, 중합체 도메인, 중합체사슬, 중합체 세그먼트, 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 규소 함유제는 상기 중합체를 분자 수준에서 강화하는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 혼입은 비반응성인 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 혼입은 반응성인 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 중합체의 물리적 특성이 상기 규소 함유제를 상기 중합체 내에 혼입한 결과로 개선되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 중합체의 물리적 특성이 상기 유리층의 원위치 형성의 결과로 개선되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 물리적 특성은 부착, 발수성(water repellency), 밀도, 유리 전이, 점성, 용융 전이(melt transition), 저장 모듈러스, 이완, 응력 전달(stress transfer), 내마모성, 기체 투과성, 수분 투과성, 흡착, 생물학적 적합성, 화학 내성, 다공성, 방사선 흡수, 및 광학 품질로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 물리적 특성은 부착, 발수성, 밀도, 유리 전이, 점성, 용융 전이, 저장 모듈러스, 이완, 응력 전달, 내마모성, 기체 투과성, 수분 투과성, 흡착, 생물학적 적합성, 화학 내성, 다공성, 방사선 흡수, 및 광학 품질로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 혼입 단계는 하나 이상의 다른 충전제 또는 첨가제와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 혼입 단계는 하나 이상의 다른 충전제 또는 첨가제와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 중합체 표면 상의 유리 층의 원위치 형성 방법.

청구항 14

다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법에 있어서,

(a) 나노적으로 분산된 규소 함유제를 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리아미드로 구성된 그룹으로부터 선택된 중합체 내에 혼입하는 단계; 및

(b) 유리 층을 형성하기 위해 상기 중합체의 표면을 산화시키는 단계를 포함하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기한 규소 함유제들의 믹스를 상기 중합체 내에 혼입하는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 중합체는 중합체 코일, 중합체 도메인, 중합체 사슬, 중합체 세그먼트, 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 규소 함유제는 상기 중합체를 분자 수준에서 강화하는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 혼입은 비반응성인 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 혼입은 반응성인 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 중합체의 물리적 특성이 상기 규소 함유제를 상기 중합체 내에 혼입한 결과로 개선되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 21

제 14 항에 있어서,

상기 중합체의 물리적 특성이 상기 유리층의 원위치 형성의 결과로 개선되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 물리적 특성은 부착, 발수성, 밀도, 유리 전이, 점성, 용융 전이, 저장 모듈러스, 이완, 응력 전달, 내마모성, 기체 투과성, 수분 투과성, 흡착, 생물학적 적합성, 화학 내성, 다공성, 방사선 흡수 및 광학 품질로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 물리적 특성은 부착, 발수성, 밀도, 유리 전이, 점성, 용융 전이, 저장 모듈러스, 이완, 응력 전달, 내마모성, 기체 투과성, 수분 투과성, 흡착, 생물학적 적합성, 화학 내성, 다공성, 방사선 흡수, 및 광학 품질로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 24

제 20 항에 있어서,

상기 혼입 단계는 하나 이상의 다른 충전제 또는 첨가제와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

상기 혼입 단계는 하나 이상의 다른 충전제 또는 첨가제와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 26

제 14 항에 있어서,

상기 규소 함유제는 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 다적층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

청구항 27

제 28 항에 있어서,

상기 금속은 상기 중합체 또는 상기 포장의 내용물의 분해를 늦추는 것을 특징으로 하는 다층층 포장의 장벽 특성의 개선 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 출원은 2004년 12월 8일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 60/634,495호의 이익을 주장한다.
- <2> 본 발명은 일반적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르 테레프탈레이트, 및 셀룰로오스 및 폴리락트산 중합체와 같은 천연 중합체의 장벽(barrier) 특성을 강화시키는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 식품, 음료, 약제(pharmaceutical) 및 의약(medicine) 용 다층화된 중합체 적층 포장(laminate packaging) 또는 병에서 기체 및 수분 장벽 조절을 위하여 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(POSS) 및 다면체 올리고머 실리케이트(POS)와 같은 나노구조화된 화학물질(nanostructured chemical)을 혼입하는 것이 관한 것이다.
- <3> 이러한 물질의 적용예에는 금속화된 중합체 포장을 대체하고, 금속 캔을 대체하고, 조심스러운(discreet) 접착층 및 조심스러운 실리카 층을 포함하는 포장을 대체하는 것이 포함된다.

배경기술

- <4> 본 발명은 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), 폴리에스테르테레프탈레이트(PET)에서 합금가능한 작용제(alloyable agent)로서의 다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실리케이트, 실리케이트, 실리콘(silicone) 또는 금속화된-다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실리케이트, 실리케이트, 실리콘의 용도에 관한 것이다. 다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실리케이트, 실리케이트, 실리콘 또는 금속화된-다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실리케이트, 실리케이트, 실리콘은 이후에 규소 함유제(Silicon Containing Agents)로 지칭된다는 것을 유념한다.
- <5> 규소 함유제는 이전에 미국 특허 제 6,441,210 호(Abbenhuis et al.)에 보고된 바와 같이 금속 원자(들)를 착물화(complex)하기 위해 사용되었다. 미국 특허 제 6,716,919호 및 WO 01/72885 PCT/US01/09668호에서 논의된 바와 같이, 이러한 규소 함유제는, 규소 및 금속 원자들을 중합체 사슬들과 나노 수준(nanosopic level)에서 균일하게 분산 및 합금하기에 유용하다. 규소 함유제는 원자성 산소(atomic oxygen)의 존재 하에서 유리 유사 실리카 층을 형성하도록 전환될 수 있다. 산화 보호 유리층들을 형성하기 위해 이러한 규소 함유제를 사용하는 것은 미국 특허 제 6,767,930호에 논의되었다. 방화 표면 차르 코팅(fire protective surface char coating)을 형성하기 위해 이러한 규소 함유제를 사용하는 것이 미국 특허 제 6,362,279호에 기재되었다. 규소 함유제는 미국 특허 제 6,425,936호에 논의된 바와 같은 투과성 다공질 막(permeable porous membrane)을 형성하기에 유용한 것으로 기재되기도 하였다.
- <6> 상기된 견지에서 놀랍게도 이러한 규소 함유제가 다층화된 박막 포장 제품에서 기체 및 액체 장벽을 형성하기에 유용하기도 하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 능력으로, 규소 함유제는 중합체 내에 합금될 때 그자체로 효과적이지만, 산소 플라즈마, 오존, 산화 불꽃(oxidizing flame), 또는 공기와 같은 고온 산화 기체에 노출시 나노적으로(nanoscopically) 얇은 유리 장벽을 원위치에서 형성하기에 특히 효과적이다.
- <7> 규소 함유제를 사용하는 장점에는 중합체 내에 자유 부피(free volume)를 감소시키거나 막아서(plug), 투과성을 감소시키는 규소 함유제의 능력이 포함되며, 또는 나노적으로 얇은 유리층으로 전환되는 경우, 상기 유리층의 불투과성으로 인해 투과성이 감소된다. 다른 장점에는: 인간의 육안으로의 나노스코픽 장벽(nanosopic barrier)의 비검출성, 인성(toughness) 및 가요성(flexibility)과 이로 인한 롤 및 박막 포장 상의 저장 적합성, 방사선 흡수, 수분 및 기체에 대한 불투과성, 직접 인쇄적성(direct printability), 내염성(stain resistance), 환경 분해 내성(environmental degradation resistance), 화학 분해 내성(chemical degradation resistance), 굽힘 내성, 낮은 비용 및 유리보다 가벼운 무게, 신중한 조성 결합선(discreet compositional bondlines)의 제거로 인한 중합체 및 유리 사이의 우수한 부착, 및 이들의 조성적으로 등급화된(compositionally graded) 물질 계면으로의 대체, 개선된 기계적 특성(열변형(heat distortion), 크리프(creep), 영구압축률(compression set), 수축, 모듈러스, 경도 및 내마모성(abrasion resistance) 등), 및 개선된 물리적 특성(전기 전도도, 열 전도도 및 내화성 등)가 포함된다. 나노스코픽 규소제(silicon agent)가 치

과 접착제에 사용됨에 따라, 보다 우수한 접착제 품질도 실현가능한 장점이다. 마지막으로, 금속을 함유하는 규소체는 흡수되지 않으면 중합체를 손상시켜 중합체의 분해를 가속시킬 수 있는 광자(photon) 및 입자 방사선을 흡수함으로써 중합체에 안정성을 제공할 수 있다. 이러한 인자들은 모두 종래 기술의 방법을 사용하여 얻어진 것보다 우수한 장벽 및 투명성 특성으로 포장 물질에 기여한다.

<8> 기체 및 수분에 대한 낮은 장벽 특성을 갖는 포장을 제조하기 위한 다수의 종래 기술의 방법이 알려져 있다. 이러한 방법들에는 미국 특허 제 6,720,097호에 기재된 것과 같은 중합체 상에 금속 및 얇은 유리 코팅을 증착시키는 것이 포함된다. 이러한 접근법은 효과적인 반면에 광범위한 고속 몰딩(molding) 및 압출(extrusion) 처리가 쉽지 않다. 또한, 이러한 방법은 유리 또는 금속 및 중합체 층 간의 계면 결합이 나쁘다. 인기있는 종래 기술 접근법은 클레이(clay), 마이카(mica), 탈크, 유리 플레이크(flake), 탄소 메조상(mesophase) 및 튜브와 같은 이차원 소판(platelet) 물질의 혼입을 포함하기도 하였다(미국 특허 제 6,376,591호 및 제 6,387,996호). 이러한 종래 기술은 광학 투명성을 유지하면서도 고도 장벽을 제공하기 위해 첨가제를 충분히 높은 균일성으로 혼입하는 능력이 부족하다. 따라서, 투명성 및 장식적 외형을 수용하기 위하여 장벽 수준의 절충이 허용된다. 후자의 접근법의 또다른 한계는 이차원 소판 물질을 중합체 층과 적합하도록 만들기 위해 수지(tallow)와 같은 천연 유래 지방 계면활성제(naturally derived fatty surfactant)를 사용하는 것이었다. 이러한 접근법은 비용 효과적인 반면, 포장 물질을 식품 및 멸균 의학 제품에 부적합하게 만들 수 있는 생물학적 활성 오염물에 대한 포장 물질 내로의 가능성을 도입한다.

<9> 이러한 작업에 가장 유용한 규소 함유제는 실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 및 다면체 올리고머 실리케이트와 같은 저렴한 규소 화합물에 근거한 것들에 의해 가장 잘 예시된다. 도 1은 실록산, 실세스퀴옥산 및 실리케이트 예를 포함하는 규소 화합물의 몇가지 대표적인 예를 설명한다. 이러한 구조 내 R기는 H 로부터 에테르류, 산류, 아민류, 티올류, 포스페이트류, 및 할로겐화된 R기를 포함하는 알칸, 알켄, 알킨, 방향족성, 및 치환된 유기체에까지 이를 수 있다. 또한, 구조 및 조성은 고도로부터 저도의 Z에 이르는 금속이 구조 내에 혼입될 수 있는 금속화 유도체를 포함하도록 의도된다.

<10> 규소 함유제는 모두 내부 골격이 무기 규소-산소 결합으로 주로 구성되는 공통적인 혼성(hybrid)(즉, 유기-무기) 조성을 공유한다. 이러한 작용제(agent)를 혼입하면 비정질 영역의 차단을 통해 수분 및 산소에 대한 장벽이 제공되고, 자유 부피가 중합체의 고체 상태 구조 내에 포함된다. 나노적으로 얇은 실리카 유리 내에 나노스콕프 규소 실체를 약하게(mild) 원 위치 산화시킴으로써 장벽 특성이 더 개선될 수 있다. 유리화 처리는 필링 처리 동안이나 처리 후에 실시될 수 있다. 나노구조의 외부는 반응성 및 비반응성 유기 작용기들(R) 모두로 덮이고, 이는 나노구조의 유기 중합체와의 적합성(compatibility) 및 맞춤가능성(tailorability)을 보장한다. 나노구조화된 화학물질의 이들 및 다른 특성들은 미국 특허 제 5,412,053호 및 미국 특허 제 5,484,867호에 상세히 논의되어 있으며, 이들은 모두 본 명세서에 전체적으로 인용 참조되어 있다. 이들 나노구조화된 화학물질은 저밀도이며, 0.5 nm 내지 5.0 nm의 직경 범위일 수 있다.

발명의 상세한 설명

<11> 본 발명은 신규한 일련의 중합체 첨가제 및, 중합체 내에서와 중합체 표면 상에서 기체 및 수분 장벽의 형성 시에 이들의 유용성을 설명한다. 얻어지는 나노-합금화된(nano-alloyed) 중합체는 단독으로, 다른 중합체와 조합하거나, 섬유, 클레이, 유리, 금속, 미네랄, 및 다른 미립자 충전제와 같은 거시적 강화제, 잉크 및 안료(pigment)와 조합하여 진적으로 유용하다. 나노-합금화된 중합체는 개선된 산소 및 수분 장벽 특성, 인쇄적성, 내염성, 내산성, 및 내염기성을 갖는 다층화된 포장을 제조하기에 특히 유용하다. 본 명세서에서 제시되는 바람직한 조성물에는 두가지 주 물질 조합: (1) 나노구조화된 화학물질, 나노구조화된 올리고머, 또는 실리콘, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산, 폴리실세스퀴옥산, 다면체 올리고머 실리케이트, 폴리실리케이트, 폴리옥소메탈레이트, 카르보란, 보란의 화학물질 부류로부터의 나노구조화된 중합체를 포함하는 규소 함유제; 및 (2) 폴리프로필렌, 폴리아미드 및 폴리에스테르와 같은 인공 열가소성 중합체가 포함된다.

<12> 열가소성물질(thermoplastics) 내에 나노구조화된 화학물질을 혼입하는 바람직한 방법은 중합체 내에 규소 함유제를 용융 믹싱(melt mixing)함으로써 수행된다. 용융 블렌딩(melt blending), 건식 블렌딩(dry blending), 용액 블렌딩, 반응성 및 비반응성 블렌딩을 포함하는 블렌딩의 모든 형태 및 기술도 효과적이다.

<13> 또한, 규소 함유제의 특정 중합체 내로의 선택적 혼입 및 최대 로딩 수준은 합금될 중합체 내 영역의 화학 포텐셜에 적합한(compatible) 화학 포텐셜(혼화성)을 갖는 규소 함유제를 사용하여 달성될 수 있다. 이들의 화학적 성질 때문에, 규소 함유제는 중합체 사슬 및 코일(coil) 내에서 선택된 서열(sequence) 및 세그먼트(segment)와 적합성 또는 비적합성을 나타내도록 맞춰질(tailor) 수 있다. 이들의 맞춤가능한(tailorable) 적합성과 조합하

여 이들의 물리적 크기로 인해, 나노구조화된 화학물질에 기초한 규소 함유제는 중합체 내에 선택적으로 혼입되고 코일, 블록, 도메인 및 세그먼트의 역학을 조절하고 이어서 다수의 물리적 특성에 유리하게 작용할 수 있다.

<14> 장벽 물질로서 나노스코픽 규소 함유제를 혼입하는 특정한 이점은 중합체 내의 접근가능한 자유 부피를 막기 (plug) 위해 이들을 소량(low loading) 사용하는 것이다. 투과율(permeation: P)은 식 $P = DS$ (단, D는 확산 계수이고, S는 물질 내 구성요소의 용해도이다)에 의해 조절된다. 장벽 적용예에서, 나노스코픽 규소제는 중합체 내의 기체 분자를 대체할 수 있으며, 이에 따라 중합체 내의 기체의 용해도를 감소시킬 수 있다. 또한, 나노스코픽 규소제는 기체의 확산에 이용가능한 접근가능한 부피를 점유(occupy)할 수도 있으며, 이에 따라 전체 투과성(permeability)을 감소시킬 수 있다.

<15> 규소 함유제와 합금된 중합체로부터 몰딩된 물품 상의 원위치에서의 유리 글레이징(glazing)의 형성 처리는 산소 플라즈마, 오존, 또는 다른 고도로 산화하는 매질에 물품을 노출시킴으로써 수행된다. 이들 화학적 산화 방법은 이것이 현재의 산업적인 처리이며 이를 통해 중합체 표면이 가열되는 것은 아니므로 바람직하다. 몰딩된 물품 상에는 위상 제약(topological constraint), 또는 장식 규제(decorative restriction)가 없다. 처리 후, 일부분은 나노미터 두께의 표면 유리 층을 포함한다. 가장 효과적이고, 따라서 바람직한 산화 방법은 산소 플라즈마이다. 그러나, 규소 함유제 상의 R이 H, 메틸 또는 비닐인 합금의 경우, 합금은 오존, 퍼옥사이드 또는 심지어 고온 증기에 노출시에 유리로 전환될 수 있다. 상기 방법에 대한 신뢰성있는 대안은 산화 불꽃을 사용하는 것이다. 방법은 화학물질, 중합체 합금 계, 규소 함유 화학물질의 로딩(loading) 수준, 작용제의 표면 분리(segregation), 원하는 실리카 표면의 두께, 및 제조 고려사항에 따라 선택된다. 중합체 내의 규소 함유제의 나노스코픽 수준 분산이 도 2에 도시된다.

<16> 산화원(oxidation source)에 표면 노출시, 사용된 산화 상태에 따라 1-500 nm의 나노적으로 얇은 유리 층이 얻어질 것이며, 바람직하게는 1-100 nm의 나노적으로 얇은 유리 층이 얻어질 것이다. 형성된 층의 두께는 유리층의 요구되는 특성(예를 들어, 불투과성, 굽힘 내성, 투명성, 방사선 감쇠(radiation attenuation) 등)에 따라 달라질 수 있다. 규소 함유제가 금속을 포함하였다면, 금속은 또한 유리 층 내에 혼입될 것이다. 나노성 유리 표면층의 형성에서 유래하는 장점에는 기체 및 액체에 대한 장벽 특성, 개선된 화학적 특성, 개선된 산화적 특성, 가연성, 개선된 전기적 특성, 개선된 인쇄적성, 개선된 내염성 및 개선된 굽힘 내성이 포함된다. 또한, 나노적으로 얇은 실리카 층은 벌크 순수 중합체(bulk virgin polymer)와 이음매없이(seamlessly) 통합되고, 전성이고(ductile) 롤 상에서 저장되고 다층 포장으로 적층될 수 있다.

<17> **나노구조의 식 표시의 정의**

<18> 본 발명의 화학 조성을 이해시킬 목적으로, 규소 함유제 및 특히 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(POSS) 및 다면체 올리고머 실리케이트(POS) 나노구조의 식 표시에 대해 다음과 같이 정의한다.

<19> 폴리실세스퀴옥산은 화학식 $[\text{RSiO}_{1.5}]_{\infty}$ 로 나타내는 물질이며, ∞ 는 몰 중합도(molar degree of polymerization)이고, R은 유기 치환체(부가적으로 알킬류, 에스테르류, 아민류, 케톤류, 올레핀류, 에테르류와 같은 반응성 작용기를 포함할 수 있거나 할로젠을 포함할 수 있는, H, 실록시(siloxyl), 환형, 또는 선형 지방족성, 또는 방향족성기)이다. 폴리실세스퀴옥산은 호모렙틱(homoleptic) 또는 헤테로렙틱(heteroleptic)이 될 수 있다. 호모렙틱계는 단 한 종의 R기를 포함하는 반면, 헤테로렙틱계는 한 종 이상의 R기를 포함한다.

<20> POSS 및 POS 나노구조 조성물은 다음 식으로 나타내어진다:

<21> 호모렙틱 조성물 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n]_{\Sigma\#}$

<22> 헤테로렙틱 조성물 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{R}'\text{SiO}_{1.5})_m]_{\Sigma\#}$ (단, $R \neq R'$)

<23> 헤테로기능화된(heterofunctionalized) 헤테로렙틱 조성물

<24> $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RSiO}_{1.0})_m(\text{M})_j]_{\Sigma\#}$

<25> 기능화된 헤테로렙틱 조성물 $[(\text{RSiO}_{1.5})_n(\text{RXSiO}_{1.0})_m]_{\Sigma\#}$ (단, R기는 동등하거나 동등하지 않을 수 있다)

<26> 상기 R 모두는 상기 정의된 바와 동일하고, X는 OH, Cl, Br, I, 알콕사이드(OR), 아세테이트(OOCR), 퍼옥사이드(OOR), 아민(NR₂) 이소시아네이트(NCO), 및 R을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 기호 M은 고도 및 저도 Z 금속 및, 특히 Al, B, Ce, Ni, Ag, Ti를 포함하는 조성물 내의 금속 원소들을 나타낸다. 기호 m, n, 및 j는 조성물의 화학량론을 나타낸다. 기호 Σ 는 조성물이 나노구조를 형성한다는 것을 나타내고, 기호 #은 나노구조 내에

포함된 규소 원자의 수를 나타낸다. #의 값은 일반적으로 m+n의 합이고, n은 일반적으로 1 내지 24이고, m은 일반적으로 1 내지 12이다. #m은 단순히 계(계이지 크기로도 알려짐)의 전체적인 나노구조 특성을 나타내므로, 화학량론(stoichiometry)을 결정하기 위한 승수(multiplier)로 혼동되지 않아야 함을 유념해야 한다.

<27> **발명의 상세한 설명**

<28> 본 발명은 산소 및 물에 대한 장벽 특성을 갖는 중합체 및 중합체 적층 포장을 설계 및 제조를 위한 합금제로서의 규소 함유제의 용도를 교시한다. 나노스코픽 규소 함유제의 원위치 산화를 통해 중합체 물질 상에 유리층을 원위치 형성함으로써 부가적인 장벽이 얻어질 수 있는 것으로 인식된다.

<29> 나노구조화된 화학물질과 같은 규소 함유제를 이의 능력 면에서 기능화시킬 수 있는 요소(key)에는: (1) 중합체 사슬 치수(dimension)와 관련하여 규소 함유제들의 독특한 크기, (2) 중합체 사슬에 의한 나노강화제의 배제 및 비적합성을 촉진하는 반발력을 극복하기 위해, 중합체 계에 적합화되고 나노스코픽 수준에서 균일하게 분산되는 규소 함유제들의 능력, (3) 혼성 조성 및 선택적 산화제에 노출시 유리화되는 규소 함유제의 능력, 및 (4) 규소 함유제 내에 및 이로부터 만들어진 대응 유리 내에 금속을 화학적으로 혼입하는 능력이 포함된다. 따라서, 투과성 조절 및 유리화를 위해 규소 함유제를 선택하는 요건에는 나노구조화된 화학물질의 나노크기, 나노크기의 분포, 및 나노구조화된 화학물질 및 중합체 계 간의 적합성 및 부적합성(disparities), 실리카제의 로딩 수준, 원하는 실리카층의 두께, 및 중합체의 광학적 및 물리적 특성이 포함된다.

<30> 도 1에 도시된 다면체 올리고머 실세스퀴옥산과 같은 실리카제는 고체 및 오일로서 그리고 금속이 있거나 없이 이용가능하다. 두 형태 모두, 용융된 중합체 또는 용매 중에 용해되거나, 중합체로 바로 반응될 수 있거나 그 자체로 결합체 물질로서 사용될 수 있다. POSS에 대해서는, 분산이 믹싱 식(mixing equation)($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)의 자유에너지에 의해 열역학적으로 지배되는 것으로 보인다. R기의 성질 및 POSS 케이지 상의 반응기의 중합체와 반응하거나 상호작용하는 능력은 유리한 엔탈피(ΔH) 항(term)에 크게 기여하며, 모노스코픽(monoscopic) 케이지 크기 및 1.0의 분포(distribution) 때문에 엔트로피 항(ΔS)은 매우 유리하다.

<31> 또한, 분산을 유도하는(driving) 상기 열역학적 힘에는 고도 전단 믹싱, 용매 블렌딩 또는 합금화(alloying) 동안 발생하는 것과 같은 동역학적 믹싱 힘이 기여한다. 또한, 동역학적 분산에는 또한 대부분의 중합체의 가공 온도에서나 이 부근에서 용융시키는 일부 실리카제의 능력이 도움이 된다.

<32> 따라서, 화학물질 및 가공 파라미터를 조절함으로써, 도 2에 도시된 바와 같이, 실질적으로 임의의 중합체 계에 대하여 1.5 nm 수준으로 중합체가 나노강화되고 합금될 수 있다. 또한, 실리카 함유제는 물리적 특성, 장벽, 방염성, 내산성, 내염기성, 및 방사선 흡수의 증진에 대한 바람직한 이익과 유사하도록, 거시적 충전제와 조합하여 사용될 수 있다. 따라서, 니켈, 티탄, 세륨, 또는 붕소와 같은 금속화된 실리카 함유제를 통해 손상시키는 방사선의 흡수가 가능하다(도 3). 이러한 금속화된 계는 환경 분해 및 비타민, 향미제, 착색제, 및 다른 영양소와 같은 내용물 분해에 대해 중합체를 안정화시키기 위해 매우 유용하다.

<33> 본 발명은 규소 함유제, 바람직하게는 나노구조화된 화학물질을 중합체 내에 직접적으로 직접 블렌딩함으로써 장벽 특성 증진을 구현할 있음을 보여준다. 이는 종래 기술의 처리를 크게 단순화시킨다.

<34> 또한, 나노구조화된 화학물질과 같은 규소 함유제는, 분자 구와 같은 구형 형태를 가지므로(단결정 X-선 회절 연구를 통한), 그리고 용해되므로, 중합체 계의 점도를 감소시키기에 효과적이다. 이는 이러한 나노-합금된 중합체를 사용한 물품의 가공, 몰딩, 또는 코팅에 이익이 되며, 화학물질의 나노 성질로 인해 개별 중합체 사슬이 강화되는 이익이 추가된다. 이어서 나노-합금된 중합체를 산화제에 노출시키면 상기 노출된 표면 상에 나노성 유리가 원위치에서 형성된다. 도 4는 실세스퀴옥산과 같은 실리콘의 유리로의 산화를 도시한다. 나노-합금된 중합체가 산화원에 노출되면 실리콘-R 결합이 깨지고 R 기가 휘발성 반응 부산물로서 손실되는 반면, 케이지의 용합을 통해 함께 산소 원자의 브리징에 의해 규소에 대한 원자가는 유지되고 용합된 유리의 등가물이 만들어진다. 따라서, 나노구조화된 규소 함유제를 사용함으로써 이러한 유리 표면 층이 원위치에서 쉽게 형성된다. 종래 기술은, 표면 상에 마이크론 두께의 유리 층을 형성시키는 이차적 코팅 또는 증착법을 사용하도록 요구한다.

<35> 중합체 내 및 중합체 전반에 걸친 실리카 함유제의 나노적으로 분산된 성질은 몰딩된 물품의 중합체 표면에 유리층을 직접 원위치 형성시키는 능력과 결합되어, 시간 및 물질 감소 및 포장 단순화로 인한 처리 비용 감소에 큰 장점을 제공한다(도 5). 광범위한 다적층 중합체 포장 구조(multilaminate polymer packaging architecture)가 존재한다. 따라서, 도 4 및 도 5a 내지 5f는 본 발명의 현 포장 설계 내로의 혼입을 비제한적 방식으로 보여주기 위한 것이다. 규소 함유제의 로딩 수준은 0.1 중량% 내지 99 중량% 가 될 수 있으며, 바람직한 범위는 1 중량% 내지 30 중량%이다.

실시예

<41> **모든 처리에 적용가능한 일반적인 처리 변수**

<42> 화학 처리에서 일반적인 바와 같이, 임의의 처리의 온도, 선택성, 속도 및 메커니즘을 조절하기 위하여 사용될 수 있는 다수의 변수가 존재한다. 규소 함유제의 플라스틱 내로의 혼입을 위한 처리에 영향을 주는 변수에는 나노 작용제의 크기 및 다분산성(polydispersity) 및 조성이 포함된다. 유사하게, 규소 함유제 및 중합체 사이에서, 중합체 계의 분자량, 다분산성 및 조성이 또한 조화되어야 한다. 마지막으로, 화합 또는 혼합 처리동안 사용된 동역학, 열역학, 처리 보조제(aids), 및 충전제도 혼입으로 인한 로딩 수준 및 증진도(degree of enhancement)에 영향을 줄 수 있는 수단(tools of the trade)이 된다. 용융 블렌딩, 건식 블렌딩 및 용액 믹싱 블렌딩과 같은 블렌딩 처리는 나노스코픽 실리카제를 플라스틱 내에 믹싱 및 합금하기에 모두 효과적이다.

<43> **대체 방법: 용매 보조 조성물(solvent assisted formulation).** 규소 함유제는 원하는 중합체, 전중합체(prepolymer) 또는 단량체를 포함하는 용기에 첨가되고, 하나의 균질한 상을 형성하기 위해 충분한 양의 유기 용매(예를 들어 헥산, 톨루엔, 디클로로메탄 등) 또는 플루오르화된 용매 중에 용해될 수 있다. 이어서, 혼합물은, 30분동안 적당한 혼합이 보장되도록 고도의 전단 하에 충분한 온도에서 교반된 후, 진공 하 또는 증류를 포함하는 유사한 형태의 처리를 통해 휘발성 용매가 제거 및 회수된다. CO₂와 같은 초임계 유체가 가연성 탄화수소 용매의 대체물로서 사용될 수도 있다는 것을 유념한다. 이어서 얻어지는 조성물은 직접 또는 연이은 처리를 위해 사용될 수 있다.

<44> **실시예 1. 투과성(permeability) 장벽**

<45> 이하에 제공되는 실시예는 특정 물질 조합 또는 조건을 제한하기 위한 것이 아니다.

<46> 일반적인 산소 플라즈마 처리는 100% 동력(power)에서 1초 내지 5분 처리한다. 일반적인 오존분해(ozonolysis) 처리는, 오존을 CH₂Cl₂ 용액을 통해 비닐기 당 0.03 당량의 O₃ 로 투여하면서 1초 내지 5분 처리한다. 일반적인 증기 처리는 1초 내지 5분 처리한다. 일반적인 산화 불꽃(flame) 처리는 1초 내지 5분 처리이다.

중합체	POSS	% POSS 로딩	산화 방법	*P W/O POSS	*P W POSS	*산화후 투과성
나일론 6	MS0825	1	플라즈마	4-25 (O ₂) 130 (H ₂ O)	0.06 (O ₂) 1.56 (H ₂ O)	
나일론 6	MS0830	1	플라즈마	4-25 (O ₂) 130 (H ₂ O)	0.14 (O ₂) 1.52 (H ₂ O)	
셀룰로오스	SO1455		플라즈마	55 (O ₂)	60 (O ₂)	
Prop						
PP	MS0830					
접착제						
PET	SO1455					

* P (투과성): cc m⁻² day⁻¹ atm⁻¹ (H₂O에 대해 gm m⁻² 일⁻¹)

<47>

<48> **실시예 2. 포장된 식품 개선**

<49> 이하에서는 본 발명의 식품 포장 내로의 혼입을 통해 관찰되는 장점들을 설명한다.

	개선된 저장 수명	비용 감소	고온 세기 (hot strength)	냄새 조절	비타민 보존	향미 스킨핑 (flavor scalping)	개선된 인쇄적성	화학 내성
주스	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
야채	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
고기	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
스탠드-업 (stand-up) 파우치	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

<50>

<51> 실시예 3. 설계에 기초한 포장 성능

<52> 일련의 규소 함유 첨가제가 실리콘 및 에폭시 열경화성수지, 폴리올레핀 및 폴리카르보네이트 열가소성수지 내에 혼입되었고, UV-Vis, 중성자, 감마 및 저에너지 광자들의 입사 선량(incident dosage)에 대해 이들의 흡수 특성이 측정되었다. 저도 Z-함금된 중합체의 주된 장점은 저에너지 광자의 경우에 관찰되었다(<1000 ev). 입사 방사선의 손상 작용에 대해 차폐를 제공하는 물질 내에 전자 밀도가 증가함으로 인해 개선이 일어난다. 고도 Z 함금된 중합체의 주된 장점은 고에너지 UV 방사선이 규소 및 폴리카르보네이트를 손상 및 탈색시키는 것을 막는 것이었다. 유리층의 UV 흡수 특성이 90 내지 390 nm 범위까지 연장됨으로 인해 개선이 일어난다.

산업상 이용 가능성

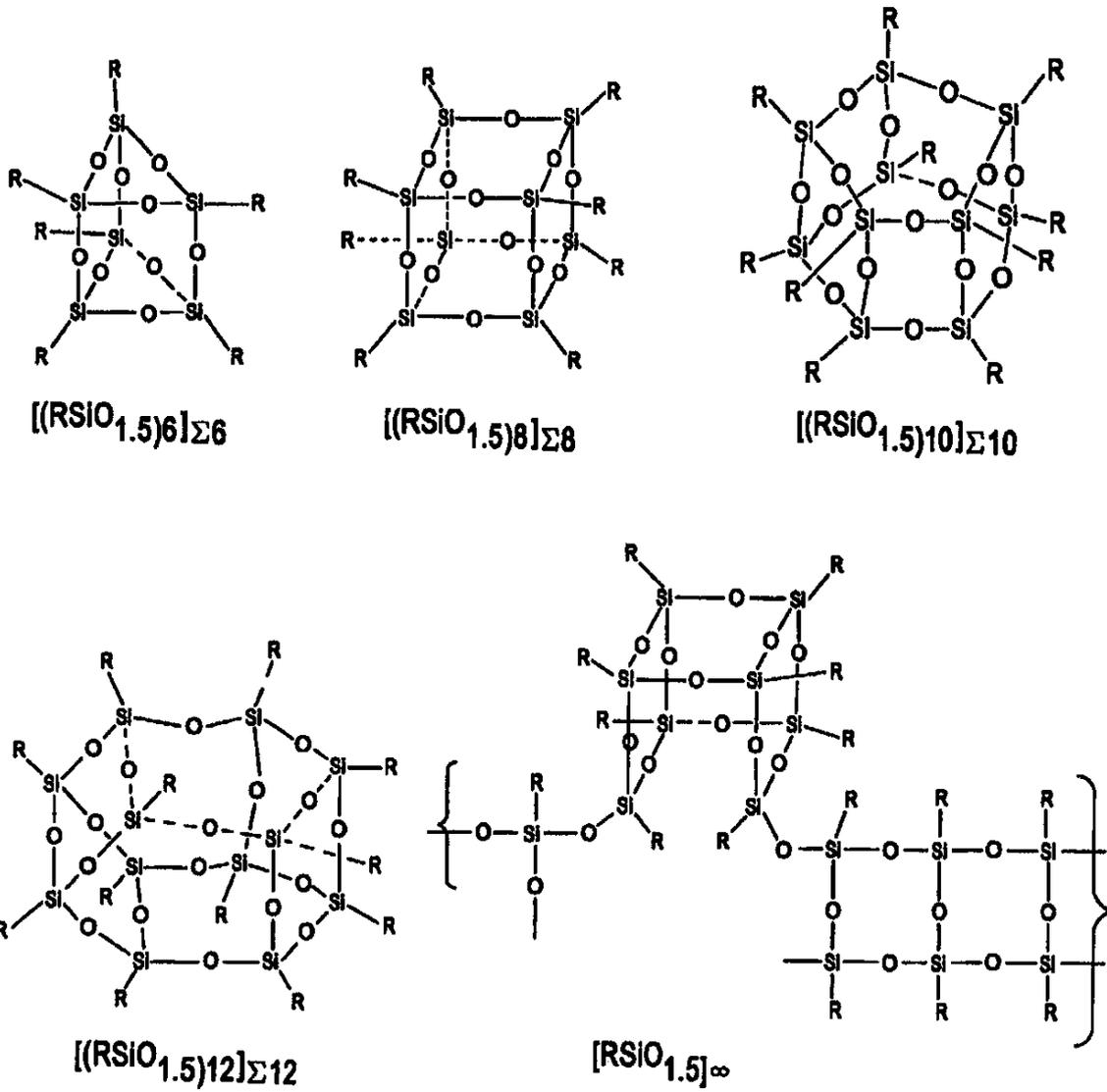
<53> 본 발명을 설명할 목적으로 특정한 대표적인 실시형태 및 상세한 설명이 제시되었으나, 특허청구범위에 정의된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 본 명세서에 개시된 방법 및 장치에 다양한 변화가 가능하다는 것은 당업자에게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

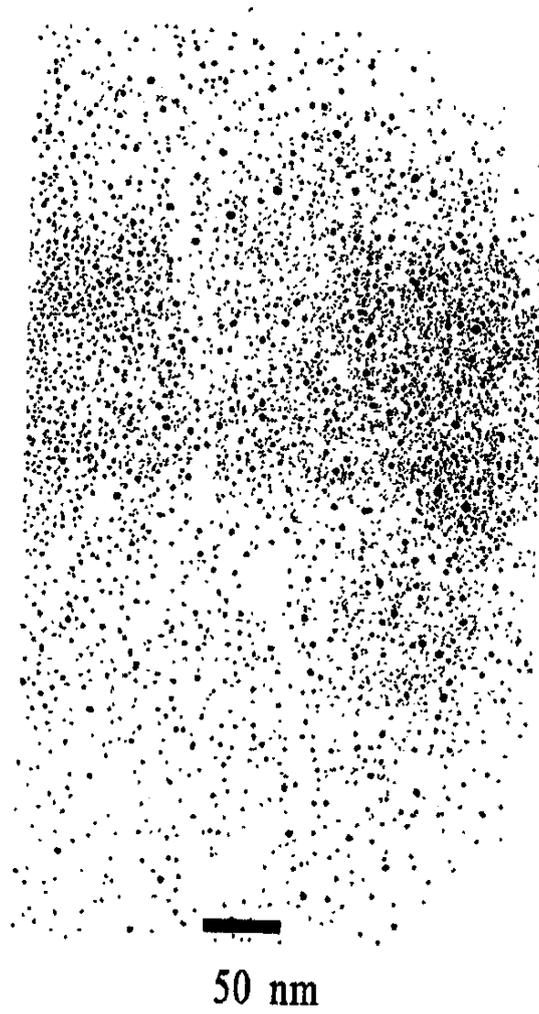
- <36> 도 1은 비금속화된 규소 함유제의 대표적인 구조예를 도시한다.
- <37> 도 2는 나노구조화된 규소제를 중합체의 표면 및 두께에서 1-3 nm 수준으로 균일하게 분산시키는 능력을 나타낸다.
- <38> 도 3는 손상 방사선(damaging radiation)을 선택적으로 흡수하는 금속화된 규소제의 능력을 나타낸다.
- <39> 도 4는 규소 함유제가 용합된(fused) 나노적으로 얇은 유리층으로 산화 전환되는 화학 처리를 나타낸다.
- <40> 도 5a 내지 5f는 나노구조화된 규소 함유제를 플라스틱 다적층(multilaminate) 포장 내에 혼입하는 바람직한 방법을 나타낸다.

도면

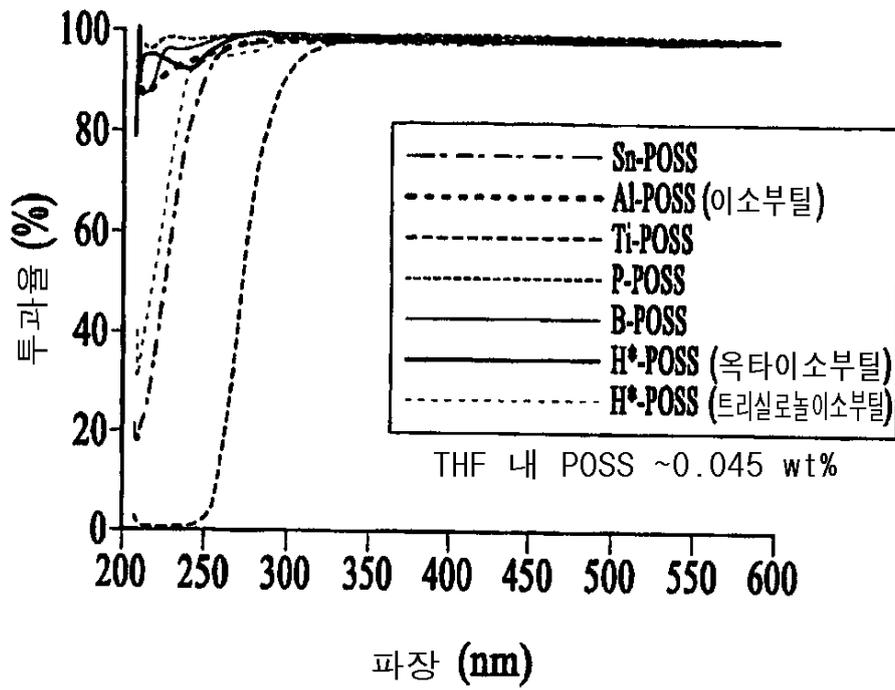
도면1



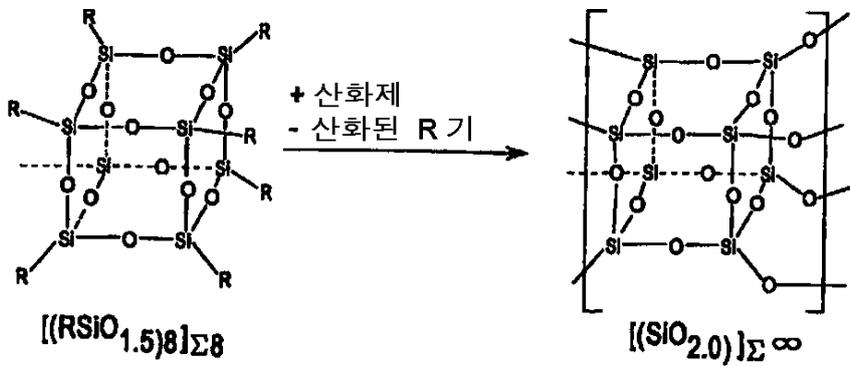
도면2



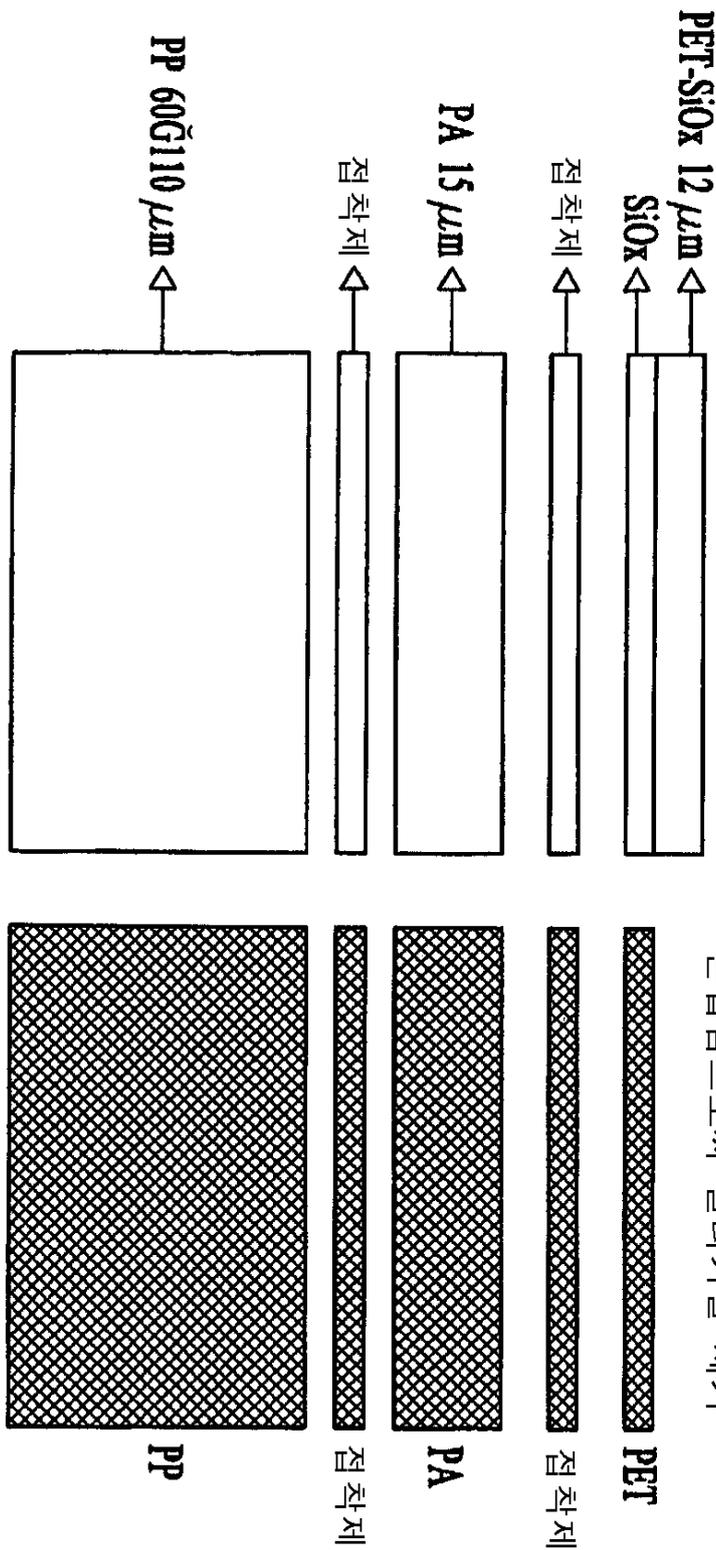
도면3



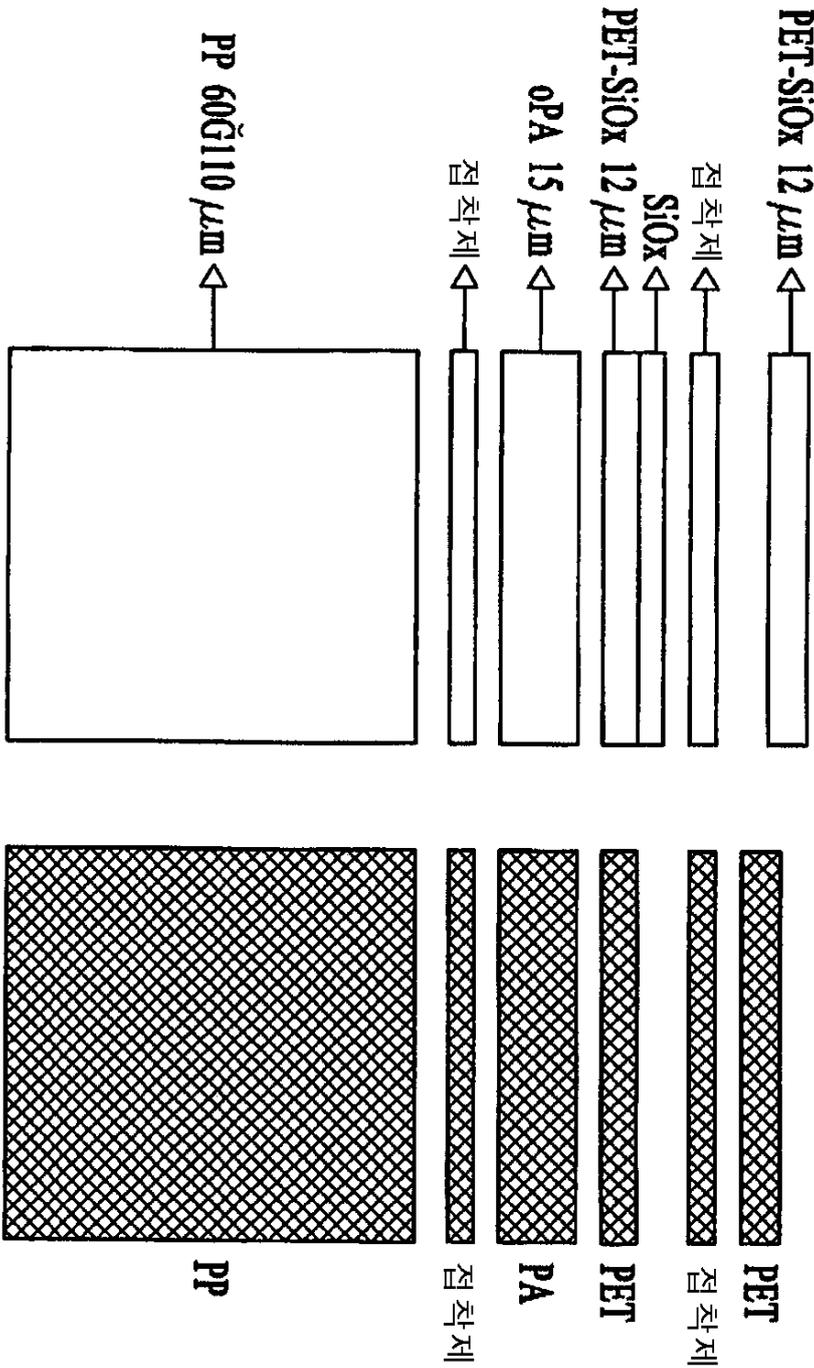
도면4



도면5a



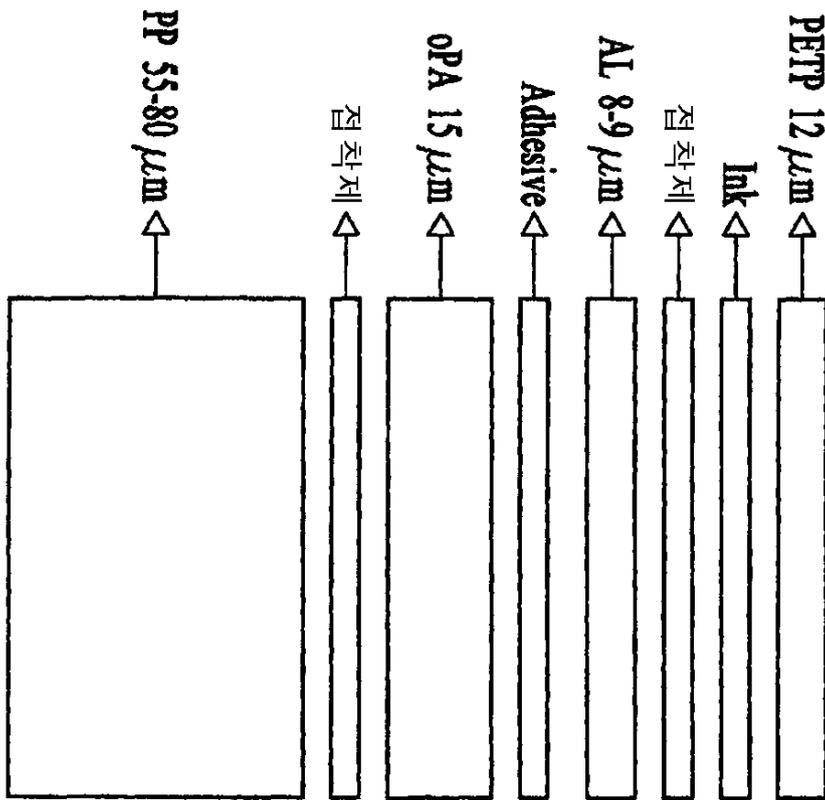
도면5b



통상적인 대형 파우치 -대- 나노강화된 대형 파우치

PET 또는 접착제 또는 PA 또는
 PP층 또는 이의 조합물 내에 나노를
 혼합함으로써 실리카를 제거

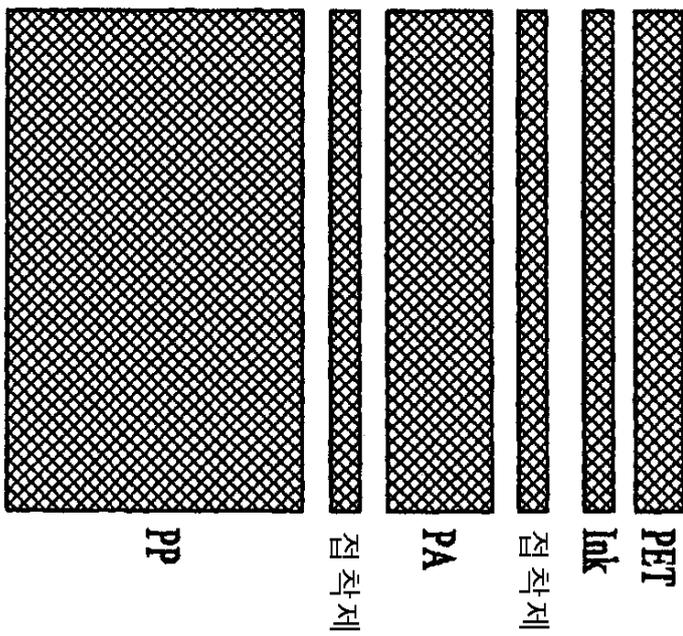
도면5c



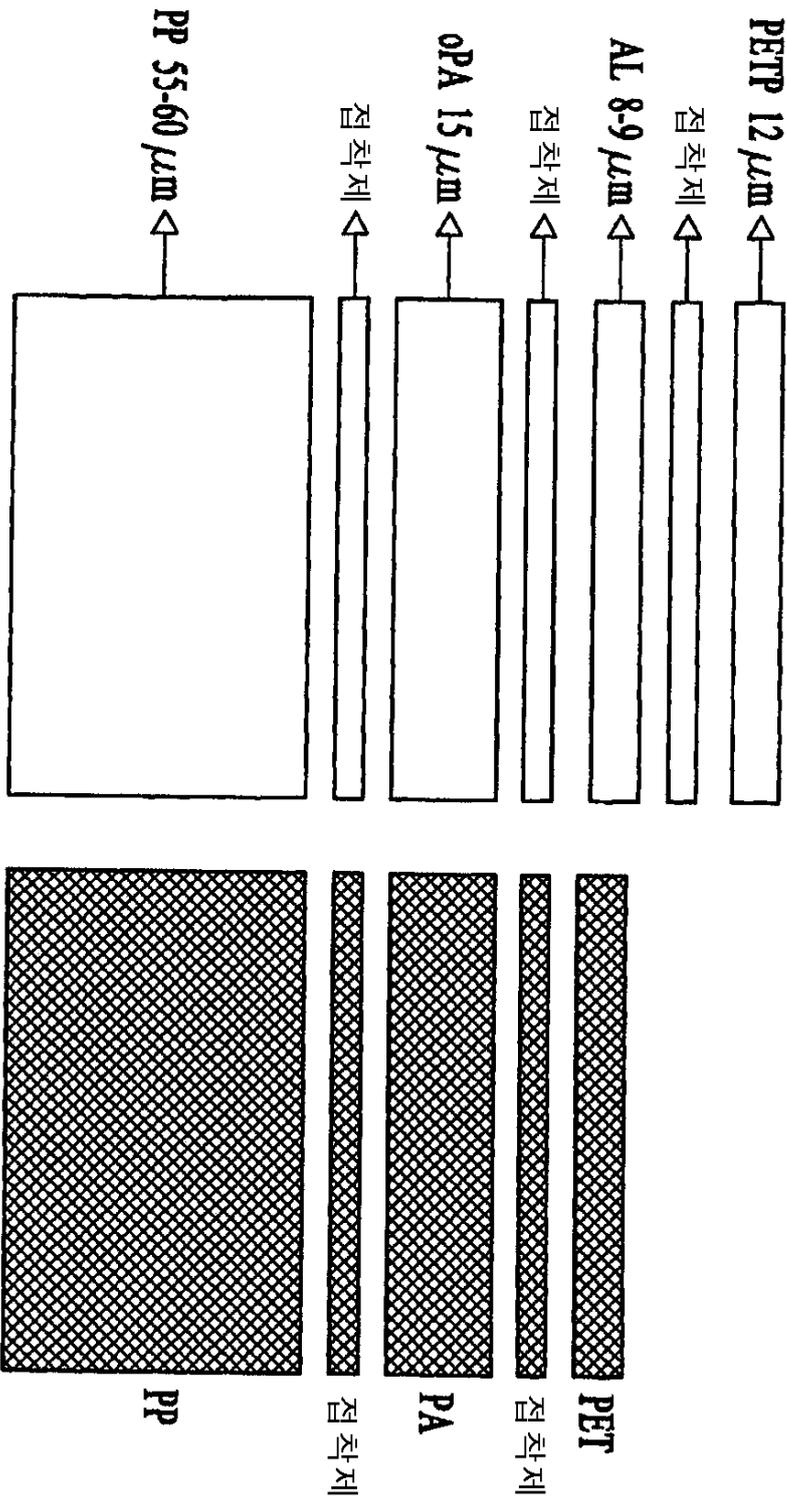
일반적인 호일 적층 구조물 -대- 나노강화된 적층물

포린트된 - 적층체

PET 또는 접착제 또는 PA 또는 PP층 또는 이의 조합물 내에 나노를 혼합함으로써 실리카를 제거



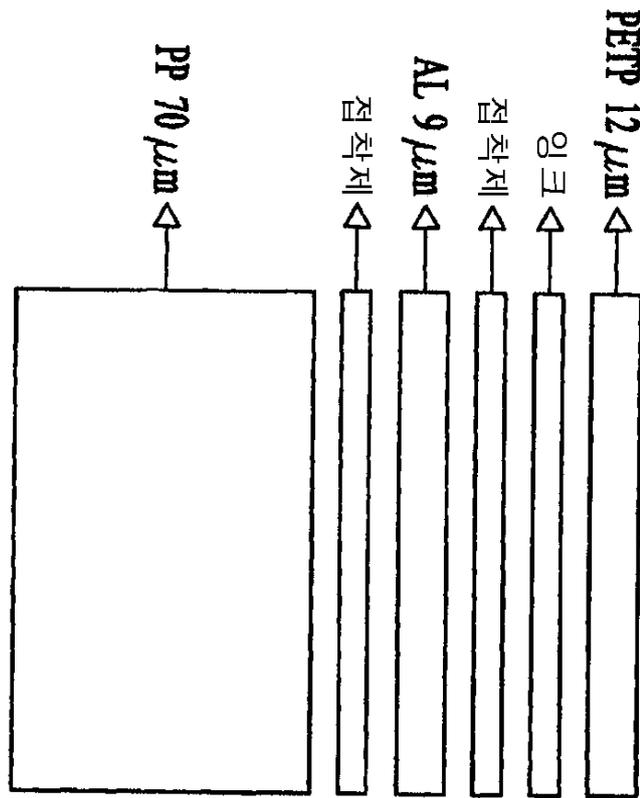
도면5d



프린트되지 않은 거시 적층물 -대- 프린트되지 않은 거시 적층물

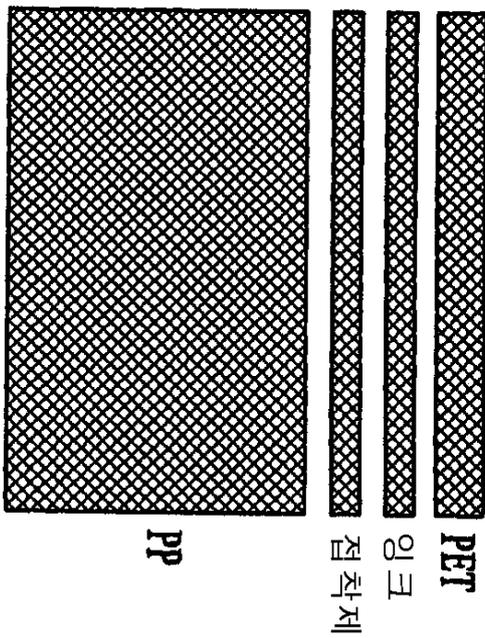
PET 또는 접착제 또는 PA 또는 PP층 또는 이의 조합물 내에 나노를 혼합함으로써 금속층을 제거

도면5e



프린트된-적층체

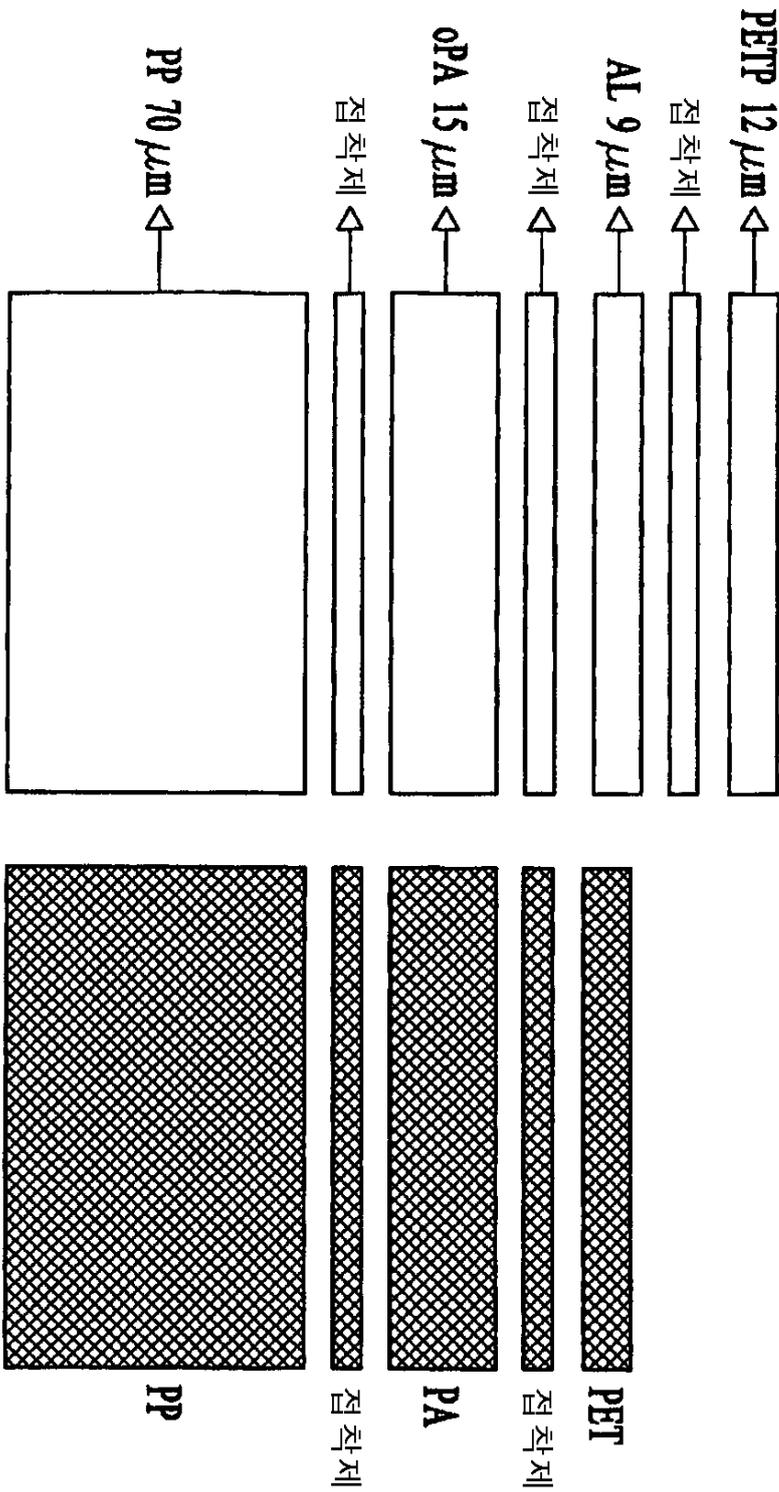
일반적인 호일 적층물 -대- 나노강화된 적층물



프린트된-적층체

PET 또는 접착제 또는 PA 또는 PP 총 또는 이의 조합물 내에 나노를 혼합함으로써 금속층을 제거

도면5f



프린트되지 않은 거시 적층물 -대- 프린트되지 않는 나노강화된 적층물

PET 또는 접착제 또는 PA 또는
 PP층 또는 이의 조합물 내에 나노를
 혼합함으로써 금속층을 제거