

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷

C08K 3/04

C08K 3/22

A47J 36/04

(11) 공개번호 10-2005-0030638

(43) 공개일자 2005년03월30일

(21) 출원번호 10-2005-7001348

(22) 출원일자 2005년01월25일

번역문 제출일자 2005년01월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/023536

국제출원출원일자 2003년07월25일

(87) 국제공개번호 WO 2004/011540

국제공개일자 2004년02월05일

| | | | |
|------------|------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | 60/398,898 | 2002년07월26일 | 미국(US) |
| | 60/424,166 | 2002년11월06일 | 미국(US) |

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자 문스,로거
벨기에 베-2570 두펠 회벨란 8

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 개선된 열가소성 중합체 오븐용기

명세서

기술분야

비교적 높은 열전도율을 갖는 열가소성 중합체 조성물로부터 제조된 오븐용기는 음식을 요리할 때 유리하다. 이러한 조성물은 열가소성 중합체를 비교적 높은 열전도율을 갖는 물질과 혼합함으로써 제조할 수 있다.

배경기술

음식을 요리하는 것은 오늘날 여전히 실시되는 가장 오래된 인간의 활동중 하나이다. 요리는 단순히 불 위에서 가열하는 것으로부터 전기 또는 기체에 의해 가열되는 대류 오븐에서 다양한 유형의 용기(요리 포트(pot), 프라이팬, 제빵용 주걱그릇, 크락 포트(crock pot), 이중 냄비(double boiler) 등)를 사용하는 것으로 발달하였다. 고온 저항성을 갖는 다수의 상이한 유형의 물질이 이러한 용기에 사용되었는데, 현재 가장 일반적인 것은 금속이다. 사람들은 사용되는 요리 방법 및 만들어진 음식의 맛과 조직을 위하여 금속 용기에서 요리하게 되었다.

최근 20여년 동안, 더 우수한 고온 저항성을 갖는 열가소성 중합체(TP)가 개발됨에 따라, 이러한 중합체의 오븐용기용 용도가 제안되었다(예를 들어, 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,626,557호, 제4,503,168호, 제4,585,823호, 제5,308,913호 및 제5,141,985호, 및 유럽 특허출원 제846,419호 참조). 이러한 중합체 요리 용기는 화력 오븐에 사용될 수 있고, 종종 이들 오븐에서 보통 사용되는 최고 온도, 예를 들어 약 290°C(~550°F) 이상을 견딜 수 있다. 이들 용기는 실제적으로 임의의 모양으로 성형된다는 이점이 있고, 내용물을 냉장 또는 냉동할 수 있도록 쉽게 밀폐되는 용기일 수 있고, 중량이 비교적 낮다. 그러나, 이들 용기에서 음식을 요리할 때, 요리 방법(예를 들어, 시간 및(또는) 온도)은 금속 용기에 사용되는 방법과 달라야 하고(하거나), 또는 음식은 동일한 맛 및(또는) 조직을 가지지 않을 수 있다. 예를 들어, 플라스틱 용기내에서 구워진 빵 또는 카세롤(casserole)은 금속 용기내에서 구워진 것과는 달리, 요리 용기 표면과 접촉하는 바깥쪽 표면이 갈변되지 않을 수 있다. 이는 주로, 중합체가 특히 금속과 비교할 때 일반적으로 매우 낮은 열전도율을 갖는 경향이 있다는 점 때문이다. 따라서, 더 금속 용기와 같이 행동하는 TP 요리 용기가 바람직할 것이다.

발명의 요약

본 발명은 면을 통한 열전도율이 1.0와트/m²K 이상인 열가소성 중합체 조성물을 포함하는 오븐용기 품목에 관한 것이다.

본 발명은 또한 음식을 요리하는 방법에 관한 것으로, 요리하는 동안 음식을 수용하거나 지지하는 용기는 면을 통한 열전도율이 $1.0 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상인 열가소성 중합체 조성물을 포함한다.

발명의 상세한 설명

본원에서 조성물은 TP를 함유한다. 이러한 중합체는 열가소성 물질을 용융시킨 다음 그의 용점 및(또는) 유리전이 온도 미만으로 냉각시킴으로써 재성형될 수 있다. 이러한 중합체는 가교결합되지 않는다. 일반적으로 TP는 시차 주사 열량계에 의해 측정되었을 때, 용점 및(또는) 유리전이온도가 약 30°C 보다 높으며, 용점은 용융 흡열반응의 최고 점으로서 생각되고, 유리전이온도는 전이의 중간으로서 생각된다. 이러한 측정은 ASTM 방법 D3418에 따라 수행될 수 있다.

본 발명에서 유용한 TP는 바람직하게는 요리 오븐에서 통상적으로 존재하는 온도에서 사용될 수 있도록 충분한 내열성을 가져야 한다. 상기 TP의 정의에도 불구하고, 바람직하게는 이들은 용점 및(또는) 유리전이온도가 200°C 이상, 더 바람직하게는 약 250°C 이상, 특히 바람직하게는 약 300°C 이상이어야 한다.

유용한 열가소성 물질로는 폴리에틸렌; 폴리에스테르(예: 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(1,3-프로필렌 테레프탈레이트)); 폴리아미드(예: 나일론-6 및 나일론-6,6); 폴리에테르(예: 폴리(페닐렌 옥사이드); 폴리카르보네이트; 폴리(에테르-술폰); 폴리(에테르-이미드); 폴리술폰(예: 폴리(p-페닐렌 술폰)); 액정 중합체(LCP)(예: 방향족 폴리에스테르, 폴리(에스테르-이미드), 및 폴리(에스테르-아미드)); 폴리(에테르-에테르-케톤); 폴리(에테르-케톤); 플루오로중합체(예: 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체); 및 이들의 혼합물 및 블렌드가 있다.

TP의 바람직한 유형은 LCP이다. "액정 중합체"란, 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,118,372호에 기술된 바와 같이, TOT 시험 또는 그의 임의의 적당한 변형을 사용하여 시험하였을 때 이방성인 중합체를 뜻한다. 유용한 LCP로는 폴리에스테르, 폴리(에스테르-아미드) 및 폴리(에스테르-이미드)가 있다. 중합체의 하나의 바람직한 형태는 "모두 방향족"이지만(즉, 에스테르 기와 같은 연결기는 제외하고 중합체 주쇄내 모든 기가 방향족임), 방향족이 아닌 측기가 존재할 수 있다.

상기 기재된 유형을 포함한, 대부분의 TP의 열전도율은 일반적으로 $<< 1 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이다. 이러한 열전도율은 TP를, 자체가 비교적 높은 열전도율을 갖는 입상 물질(충전제)과 혼합함으로써 상승시킬 수 있다. 유용한 충전제로는(대략의 열전도율을 괄호안에 나타냄) 흑연(카본 블랙 포함)(50 내지 200, 광범위하게 변함), MgO (60), BeO (200), 알루미늄(45-150), 산화 아연(28), $\text{MgO} \cdot 3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (125), CaF_2 (700) 및 SiC (~100-500)가 있다. 바람직한 지지체는 흑연(카본 블랙 포함), MgO , 알루미늄, 및 $\text{MgO} \cdot 3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 이고, 카본 블랙 및 흑연이 특히 바람직하다. 이들 열전도율은 약 273°K 에서의 열전도율이고, 톈올로우키안(Y. S. Touloukian) 등의 문헌[*Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 2, IFI/Plenum, New York, 1970]으로부터 얻었다. 하나보다 많은 이러한 충전제가 사용될 수 있다. 바람직하게는 이러한 충전제는 고유(전체 아님) 열전도율이 약 $50 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상이다.

바람직하게는 충전제(들)은 비교적 작은 입자이어야 하고, 전형적으로 입상 물질의 최대 치수는 약 $500 \mu\text{m}$ 미만(수 평균)이고, 섬유상인 경우에는 길이가 1 mm 미만(수 평균)이고, 이들은 TP에 적당히 균일하게 분산되어 있다. 이들은 표준의 용융 혼합 기법 및 장치(예: 1축 또는 2축 압출기)를 사용하여 TP내로 혼합될 수 있다. 이러한 수 평균 입도는 충전제의 1차 입도이고(응집된 크기가 아님), 적당한 형태의 현미경(예를 들어, 광학 현미경 또는 전자 현미경) 및 입도를 계산하기 위한 적당한 영상화 소프트웨어를 사용하여 측정할 수 있다.

조성물의 열전도율은 $1 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상, 바람직하게는 약 $2 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상, 더 바람직하게는 약 $3 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상, 특히 바람직하게는 약 $5 \text{ 와트}/\text{m}^2\text{K}$ 이상이어야 한다. TP(들)은 바람직하게는 조성물내에 연속 상으로서 존재한다. 전형적으로, 높은 열전도율의 충전제는 조성물의 약 5 내지 약 65중량%이다. 조성물의 열전도율은 ASTM 방법 5930을 사용하여, 오븐용기의 시험 단편 또는 부분의 면(가장 얇은 횡단면)을 통하여 측정된다.

오븐용기에 대하여 이전에 기술된 중합체 조성물의 열전도율은 전형적으로 매우 낮다. 예를 들어, 하기 실시예 1 내지 4에 사용된 동일한 LCP를 사용하여, LCP 51.6%, LCP내 청색 안료 농축물 13%, 활석 35% 및 울트라녹스(Ultrinox, 등록상표) 산화방지제 0.56%(모든 비율은 전체 조성물의 중량을 기준으로 함)를 함유하는 조성물을 제조하였고, 원반으로 성형하였다. 100°C 에서, 원반의 면을 통한 열전도율은 $0.40 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ 이었다.

조성물은 열가소성 물질에 전형적으로 첨가되는 기타 성분, 예를 들어 충전제, 보강제, 가소화제, 난연제, 안료, 산화방지제, 오존방지제 및 윤활제를, 이러한 조성물에 보통 사용되는 양으로 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 열전도율에 영향을 줄 수 있으며, 열전도율 제한은 여전히 충족되어야 한다.

조성물은 팬(pan), 다양한 크기 및 모양(예: 정사각형, 원형, 직사각형, 경사면 또는 수직면을 갖는 8각형)의 포트(pot), 편평한 팬(피자 팬, 카세롤형 접시, 제빵 팬, 케이크 팬, 및 머핀(muffin) 팬)과 같은 오븐용기(음식을 요리하기 위한)로 성형될 수 있다. 이들 용기의 덮개는 동일한 물질로부터 성형될 수 있거나 또는 열전도율을 필요로 하지 않고(얇거나) 오븐에 위치시킬 필요가 없으면 다른 물질일 수 있다. 이 오븐용기는, 예를 들어 주거용 부엌에서 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 예를 들어 빵 또는 케이크를 굽기 위한 공장에서 다수개 사용될 수 있다. 이 조성물로부터의 오븐용기는 용융 사출성형, 용융 압축성형, 열성형, 취입성형 및 회전성형과 같은, TP에 사용되는 전형적인 성형 기법에 의해 형성될 수 있다. 사출성형이 바람직한 용융 성형 방법이다. 전형적으로 사출성형, 압축성형 및 회전성형으로 형성된 부품은 원피스형(일체형) 부품이지만, 열성형 또는 취입성형에 의해 형성된 부품은 층상 또는 일체형일 수 있다. 바람직하게는 오븐웨어 부분은 원피스형(일체형) 부품이다. 또한 본 발명의 조성물로부터 만들어진 오븐용기 부품에서 바람직하게는, 식품은 가열(요리)되는 동안 TP-함유 조성물과 직접 접촉한다.

이들 오븐용기 부분은 표면중 하나, 일부 또는 전부가 퍼플루오로중합체, 특히 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)의 공중합체, 또는 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체와 같은 이형 코팅제로 코팅될 수 있다.

본원에 기술된 오븐용기 부품은 또한 식품이 아닌 물품, 예를 들어 물, 요리용 기름, 양초 왁스 및 밀랍을 가열하기 위하여 대류 오븐에 사용될 수 있다.

실시예 1 내지 4에서, 사용된 LCP는 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제5,110,896호의 LCP-4와 동일한 조성이었다. 사용된 탄소 섬유(CF)는 파넥스(Panex, 등록상표) 33CF 탄소 섬유(졸텍 코퍼레이션(Zoltek Corp.)사로부터 입수가능함)이었고, 사용된 유리 섬유(GF)는 오웬스 코닝(Owens Corning) 408급(미국 오하이오주 톨레도 소재의 오웬스 코닝 화이버글래스(Owens Corning Fiberglass)사)이었고, 사용된 다른 탄소 섬유 CF300은 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 코노코 인코퍼레이티드(Conoco, Inc.)사로부터 입수가능한 피치(pitch) 탄소 섬유이다.

인장 강도 및 신도는 ASTM 방법 D638에 의해 측정되었고, 굴곡 탄성률 및 강도는 ASTM 방법 D790에 의해 측정되었고, 열전도율(시험 단편의 면을 통한)은 ASTM 방법 D5930에 의해 측정되었다.

실시예

LCP 샘플은 하기 표 1에 나타난 성분들(제시된 양은 전체 조성물의 중량%임)을 30mm 베르너 앤 플라이더러(Werner & Pfleiderer) 2축 압출기에서 용융 혼합하여 제조하였고, 배럴(barrel)은 340 내지 350°C로 설정하였다. 압출된 스트랜드(strand)를 냉각하여 펠렛으로 잘랐다. 펠렛을 플라크(plaque) 및 시험 단편으로 사출성형하였고, 시험 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 열전도율은 플라크의 두께를 통하여 측정하였다.

표 1.

| 실시예 | LCP % | CF300 % | 유리 % | CF % | 열전도율 W/m ² K | 인장강도 (MPa) | 인장신도 % | 굴곡 탄성률 (GPa) | 굴곡 강도 (MPa) |
|----------------|----------|------------|---------|---------|----------------------------|---------------|-----------|-----------------|----------------|
| 1 | 40 | 60 | 0 | 0 | 2.65 | 45.7 | 0.76 | 9.31 | 11.5 |
| 2 | 35 | 55 | 0 | 10 | 3.17 | 47.8 | 0.47 | 14.5 | 12.2 |
| 3 | 35 | 55 | 10 | 0 | 3.27 | 56.8 | 0.67 | 13.8 | 13.4 |
| 4 ^a | 31 | 51 | 9 | 0 | 3.60 | 53.6 | 0.51 | 14.6 | 12.6 |

^a 미세 분말로 분쇄된 9중량%의 CF300을 또한 함유함

(57) 청구의 범위

청구항 1.

면을 통한 열전도율이 1.0와트/m²K 이상인 열가소성 중합체 조성물을 포함하는 오븐용기 품목.

청구항 2.

제1항에 있어서, 열전도율이 약 2와트/m²K 이상인 오븐용기 품목.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물내 열가소성 물질의 융점 및 유리전이온도 중 하나 또는 둘다가 약 250°C 이상인 오븐용기 품목.

청구항 4.

제3항에 있어서, 열가소성 물질이 액정 중합체인 오븐용기 품목.

청구항 5.

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물이 약 50와트/m²K 이상의 열전도율을 갖는 충전제를 포함하는 오븐용기 품목.

청구항 6.

제5항에 있어서, 충전제가 흑연을 포함하는 오븐용기 품목.

청구항 7.

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물이 흑연, MgO, BeO, 알루미늄, 산화 아연, $\text{MgO} \cdot 3.5\text{Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , 또는 SiC를 포함하는 오븐용기 품목.

청구항 8.

요리하는 동안 음식을 수용하거나 지지하는 용기가 열가소성 중합체 조성물을 포함하고, 열가소성 중합체 조성물이 면을 통한 열전도율이 $1.0\text{와트}/\text{m}^\circ\text{K}$ 이상인, 음식의 요리 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 열전도율이 약 $2\text{와트}/\text{m}^\circ\text{K}$ 이상인 방법.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물내 열가소성 물질의 용점 및 유리전이온도 중 하나 또는 둘다가 약 250°C 이상인 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 열가소성 물질이 액정 중합체인 방법.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물이 약 $50\text{와트}/\text{m}^\circ\text{K}$ 이상의 열전도율을 갖는 충전제를 포함하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 충전제가 흑연을 포함하는 방법.

청구항 14.

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물이 흑연, MgO, BeO, 알루미늄, 산화 아연, $\text{MgO} \cdot 3.5\text{Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 , 또는 SiC를 포함하는 방법.

요약

비교적 높은 열전도율을 갖는 열가소성 중합체 조성물로부터 만들어진 오븐용기가 음식을 요리할 때 유리하다. 이러한 조성물은 열가소성 중합체를 비교적 높은 열전도율을 갖는 입상 물질과 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이 조성물은 보통 음식을 더 빨리 가열시키고(가열시키거나) 오븐용기 표면과 접촉하는 음식의 갈변을 개선시킨다.

색인어

오븐용기, 열가소성, 열전도율