



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B32B 37/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월30일 10-0652995 2006년11월24일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7011815	(65) 공개번호	10-2001-0108356
(22) 출원일자	2001년09월17일	(43) 공개일자	2001년12월07일
심사청구일자	2004년03월18일		
번역문 제출일자	2001년09월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/001379	(87) 국제공개번호	WO 2000/56542
국제출원일자	1999년03월19일	국제공개일자	2000년09월28일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 스페인, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아, 인도, 그라나다, 오스트리아, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 핀란드, 슬로바키아, 미국,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨, 시에라리온,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(73) 특허권자

니혼 테트라 팩 가부시기가이샤
일본국 102-0094 도쿄 치오다-쿠 교쵸 6-12

(72) 발명자

이케노야타다카추
일본국102-0094도쿄치오다-쿠교쵸6-12니혼테트라팩가부시기가이샤
내

(74) 대리인

최재철
서장찬
박병석
권동용

심사관 : 김성식

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 포장 라미네이트를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 호일을 함유하는 포장용 라미네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 디라미네이션 없이 우수한 포장용 라미네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

이를 위해, 접착 수지를 폴리에틸렌으로 된 최내층 필름 표면에 코팅한 후, 알루미늄 호일을 접착제로 건식 적층시키고, 웹 형상의 라미네이트를 감아서 릴 형상으로 하고, 성숙시킨 후, 릴로부터 풀어낸 후, 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리한 후, 섬유성 커리어 층을 용융된 폴리에틸렌으로 압출성형 적층시킴으로써, 라미네이트의 조성층 사이에 접착 강도를 향상시키는 것을 목적으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기의 단계에 따라, 적층될 표면에 폴리에틸렌 층을 적어도 가지는 최내층 필름, 알루미늄 호일, 폴리에틸렌 적층 및 섬유성 커리어 층으로 이루어진 웹 형상의 포장용 라미네이트를 제조하는 라미네이트의 제조 방법에 있어서,

- (a) 최내층 필름의 적층될 표면을, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체 및 이오노머로부터 선택된 적어도 하나의 접착제 수지로 도포하는 단계;
- (b) 접착제 수지로 도포된 최내층 필름의 표면에 건식 적층용 접착제 또는 앵커 코트제를 가하여, 알루미늄 호일을 적층시키는 단계;
- (c) 알루미늄 호일 적층으로 수득한 웹 형상의 라미네이트를 릴 형상으로 감은 후, 릴을 성숙 및 유지시키는 단계;
- (d) 상기 유지된 릴로부터 라미네이트를 풀어내고, 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리하는 단계; 및
- (e) 코로나 방전 처리한 알루미늄 호일 표면에 용융-적층 수지를 압출성형 적층시켜, 섬유성 커리어 층을 적층시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌-최내층 필름이 오염물질을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌-최내층 필름이 좁은 분자량 분포를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌을 적어도 함유하며, 평균 밀도 0.900 내지 0.915, 최대 용융점 88 내지 103°C, 용융류 지수 5 내지 20, 팽창비 (SR) 1.4 내지 1.6, 및 층 두께 20 내지 50 μ m의 특성 파라미터를 가지는 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 건식 적층용 접착제가 가열할 음식물용 품질 보존제를 함유하고, 상기 가열할 음식물용 품질 보존제는 아스코르브산 또는 아스코르베이트 또는 비타민 E인 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

건식 적층용 접착제층에 실질적으로 균일하게 분포되어 있는 미세 필로실리케이트, 및 아스코르브산 또는 아스코르베이트 또는 비타민 E인 가열할 음식물용 품질 보존제를 함유하는 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

15 내지 30℃의 정상 온도에서 48 내지 72시간 동안 성숙시킴으로써, 상기 털 형상의 라미네이트를 유지시키는 것을 특징으로 하는 라미네이트의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 포장용 라미네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 자동판매기 등에서 판매되는 뜨거운 액체 음식물을 충전 및 포장하는 데에 사용되는 용기 (또는 판지)용 라미네이트, 및 산소 (가스) 차단층을 가지고 있으며 가열될 음식물에 사용되는 품질 보존제를 함유하는 라미네이트-포장 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

가요성이 큰 포장 라미네이트 재료는, 액체 음식물을 포장하는 데에 오랜동안 사용되어 왔다. 우유, 주스, 셰이크, 백색 증류주(white distilled liquor), 광천수 및 기타의 음료수용 포장 용기는, 예를 들면, 섬유성 기질 (예를 들면, 종이 등)/플라스틱 라미네이트 상에 접힘선(crease line)을 가지고 있는 웹-형상의 포장 재료의 연장 방향에 대해 길이 방향으로 밀폐시켜 튜브 형상을 형성시킨 후; 튜브 형상으로 형성된 포장 재료에 내용물을 충전시키고 나서; 튜브 형상의 포장 재료의 횡단 방향으로 횡단 밀폐시킨 후; 쿠션 (cushion) 또는 필로우 (pillow)와 유사한 형상의 1차 형상(primary shape)을 형성시키고 나서; 웹-형상의 포장 재료의 경우, 고정된 간격으로 개개의 용기를 절단시킨 후; 접힘선을 따라 접힌 최종 형상을 형성 시킴으로써 제조된다. 이 최종 형상에는, 6개의 평행의 직사각형 평면을 갖는 벽돌 형상, 다각 기둥 형상 (6각 기둥, 8각 기둥 형상 등), 4개의 삼각 평면을 갖는 사면체 형상 등이 포함된다. 섬유 기질 재료는, 대개 두꺼운 종이이다.

또한, 최상부가 박공 형상 (gable top shape) (루프 형)인 종이 포장 용기에서는, 종이 포장 재료를 용기의 길이 방향으로 소정의 형상으로 절단하여 밀폐된 블랭크 (blank)를 만든 후, 충전 기계로 블랭크의 바닥을 밀폐시킨 후, 우유, 주스 또는 기타의 음료수를 최상부의 개구(top opening)로부터 포장하고 나서, 상부를 밀폐시켜, 용기 제품을 얻게 된다. 이러한 포장 재료에 있어서, 포장 용기 제품의 외관 디자인을 그 표면에 프린트한다.

기존의 종이 포장 용기 제품에 사용되는 라미네이트-포장 재료는 다음과 같은 층을 가진다: 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)/프린트 잉크층/종이 기질층 (섬유 커리어 층)/LDPE/알루미늄 호일 (알루미늄층, 가스 차단층)/LDPE/LDPE, LDPE/프린트 잉크 층/종이 기질층/LDPE/LDPE, 프린트 잉크층/LDPE/종이 기질층/LDPE/LDPE, LDPE/프린트 잉크층/종이 기질층/LDPE/알루미늄/폴리에스테르(PET) 등. 또한, 상기 재료가 현재에도 실제로 널리 사용되고 있다.

상기한 포장용 라미네이트의 경우, 일반적으로, 종이 기질층의 비가공-종이 롤 (raw paper roll)을 프린트 기계로 보낸 후, 비가공-종이 측면을 프린트한다. 이렇게 프린트된 종이를 다시 한번 감아서 롤 형상을 만들고 나서, 종이를 압출성형 라미네이터 (extrusion laminator)로 보낸다. 용융된 폴리올레핀 (예를 들면, LDPE 등)을 압출성형기로부터 비가공-종이 측면으로 압출성형시키고, 가스 차단층 (알루미늄 호일 등)이 있는 경우, 용융된 폴리올레핀은 가스 차단층과 비가공 종이 사이에 라미네이트-코팅시켜 상기 라미네이트를 제조한다. 상기 가스 차단층을 적층하거나 기타의 다른 기능층을 부가하는 경우, 어떠한 층도 한번에 적층되지는 않으며, 부분적인 예비 라미네이트를 각각 별도로 제조하고 나서 일시적으로 감아서 롤 형상으로 만든 후에 이러한 부분 라미네이트를 라미네팅하여 최종 라미네이트를 얻는다.

그러나, 상기 사용되는 LDPE는 고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌이다. 고압 방법-저밀도 폴리에틸렌에 함유되어 있는 저분자량의 성분은, 일시적인 롤 형상에 의해 적층될 반대편 표면 (라미네이팅 표면)으로 흘러가게 된다. 다른 층이 적층 표면에 적층된다 하더라도, 접착성이 양호하지 못하다. 또한, 용기를 만들고 내용물을 충전시킨 후 오랜 기간동안 보관하는 경우, 저분자량 성분이 종이 용기내의 내용물로 흘러들어가게 되어, 내용물의 맛이 달라지게 된다.

다른 한편으로, 포장용 라미네이트의 최내층(innermost layer)에 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)을 사용하는 종이 용기용 라미네이트가 제안되어 있다 {참조: JP 62-78059A, JP 60-99647A 등}. 상기 LLDPE는 충격 강도, 인장 강도, 저온 내취성(cold brittleness-proof), 가열 밀폐 경도, 고온 태그 성능 등에 있어서 매우 우수하다. 하지만, 상기한 LDPE의 문제점을 해결해주는 방법은 없다.

다른 한편으로, 메탈로센 촉매에 의해 중합된 에틸렌 알파 올레핀 공중합체 (소위 메탈로센 PE, mLLDPE)를 포장용 라미네이트의 최내층으로 사용하는 종이 용기가 제안되어 있다 {참조: JP 7-148895A, JP 8-337237A, JP 9-29868A, JP 9-52299A, JP 9-76435A, JP 9-142455A, JP 9-86537A, No.76375 [nine to] 공식 보고서 등}. 상기한 메탈로센 PE는 낮은 온도에서의 밀폐성, 필름 작동 능력 및 좁은 범위의 분자량 분포에 의한 보건상 우수한 성능을 가지고 있으며, 이를 용기에 적용한 경우가 공지되어 있다 {참조: WO 93/08221; magazine "plastics" Vol.44 No.1, P60; magazine "Chemistry Economy" Vol.39 No.9, P48; magazine "plastics" Vol.44 No.10, P83}. 하지만, 메탈로센 PE가 낮은 농도의 저 분자량 성분을 가지고 있다고 하더라도, 포장용 라미네이트의 실제 제조 공정에 있어서 모든 다양한 공정 조건에 있어서, 포장용 라미네이트의 조성층 사이에 접착 강도가 실제로 향상될 수 없다.

액체 음식물이 감귤류 등의 과일 주스인 경우, 향, 맛 등에 대한 비-스칼핑능력(non-scalping ability)을 감소시키지 않을 것과 산소 차단층이 필요하다. 액체 음식물내에서는, 산소가 판지의 벽을 통과하고, 이로 인해, 액체 음식물의 영양 가치가 상실되게 된다. 산소가 판지를 통과하는 것을 줄이고 비타민 C와 같은 영양소의 붕괴를 최소화하기 위해, 대개 알루미늄 호일층을 라미네이트 재료에 첨가한다.

알루미늄 호일이 차단 재료로서 효과적이라 하더라도, 이의 사용은 환경적인 문제를 일으킬 수 있다는 우려로 인해, 알루미늄 호일의 실용적인 대체물을 찾으려는 다양한 시도가 있어왔다. 이러한 대체물은, 우수한 산소 (가스) 및 향 차단성을 가지며, 사용후 용이하게 폐기할 수 있는 물질이어야 한다.

알루미늄 호일의 대체물로서 종이 용기용 포장 재료에 무기 산화물로 된 증착층(vapor deposition layer)을 사용하는 것이 이미 제안되어 있다 {참조: JP 5-28190Y, JP 8-500068A, JP 6-93120A}. 이러한 가스 (산소) 차단을 가지는 포장 재료에 의해, 비-스칼핑 능력 또는 품질 보존 능력을 가지는 종이 용기를 얻을 수 있다. 하지만, 무기 산화물로 된 증착층의 표면과 적층용 접착성 수지 사이의 결합(접착) 성능이 우수하지 못하다.

또한, 실제 포장용 라미네이트의 제조 단계에서의 모든 다양한 공정 조건에 있어서, 포장용 라미네이트의 조성층 사이에 실용적인 접착 강도가 제공되지 않는다. 게다가, 포장물 내의 산소에 의한 내용 음식물의 산화 분해나 미생물 증식 또는 통상적으로 산소가 외부로부터 전달되는 것을 방지하기 위해, 포장 내의 산소를 제거하는 수단을 제공한다. 예를 들면, L-아스코르브산 및 철 이온 화합물을 섞은 합성 수지를 이용한 포장 재료의 산소 제거 기술 {참조: JP 4-39241 Y}; 제조시 산소 스캐빈저 (scavenger)의 가열 분해를 방지하고, 반응 가속기의 전이 금속 화합물 및 아스코르브산 (유도체)을 혼합한 접착층을 가짐으로써 산소 스캐빈저의 누출을 방지하는 포장 재료의 산소 제거 기술 {참조: JP 6-190960 A}; 제조시 산소 스캐빈저의 가열 손상을 방지하고, 기질 시이트상의 접착층에서 산소 제거제 및/또는 습기 흡수제를 분산 및 접착시키고 나서 보호층을 도포함으로써 산소 스캐빈저의 누출을 방지하는 포장 재료로의 산소 제거 기술 {참조: JP 60-10768 U}이 있다.

하지만, 내용물의 품질을 보존하기에 적합한 포장 재료는, 기존에는 커피 음료, 우롱차 등의 따뜻한 (가열된) 액체 음식물에 대해서는 제안되어 있지 않다. 종래, 상술된 바와 같은 산소 스캐빈저로서 다양한 제제(agents)가 예시되어 있다. 그러

나, 수주 또는 수개월 동안 따뜻한/가열된 조건하에서 자동 판매기 또는 고온실 내에 보관/판매 전시되는 경우에 적합한 포장 재료, 특히 종이 (섬유성)로 만들어진 포장 재료는 아직 제안되어 있지 않다. 층 사이가 벗겨짐 (디라미네이션 (delamination))이 없는 우수한 포장 라미네이트를 제조하는 방법이 기존에는 알려져 있지 않다.

본 발명의 목적은, 상기 배경기술에 근거한 층 사이가 벗겨짐(디라미네이션)이 없는 우수한 포장 라미네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은, 특히 수주 내지 수개월 동안 자동 판매기 또는 고온실 내에 보관 및 판매되는 가열된 액체 음식물 (예를 들면, 커피 음료, 우롱차 등)의 품질을 보존하기에 우수한 층 접착 강도를 가진 포장 라미네이트 재료를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 적층된 포장 재료의 제조시에 효과적 및 효율적으로 용이하게 전환가능한 포장용 라미네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

상기한 내용들은, 본 발명에 따른 적층된 포장 재료의 제조 방법에 의해 해결된다. 즉, 본 발명의 라미네이트 제조 방법은, 하기의 단계에 따라, 적어도 적층될 표면에 폴리올레핀 층을 가지는 최내층 필름, 알루미늄 호일, 폴리올레핀 적층 및 섬유성 커리어 층을 포함하는 웹 형상의 포장용 라미네이트를 제조하는 것을 특징으로 한다:

- (a) 최내층 필름의 적층 표면을, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체 및 이오노머 (ionomer)로부터 선택된 적어도 하나로 이루어진 접착제 수지로 도포하는 단계;
- (b) 접착제 수지로 도포된 최내층 필름의 표면에 건식 적층용 접착제 또는 앵커 코트제 (anchor coat agent)를 도포함으로써, 알루미늄 호일을 적층하는 단계;
- (c) 알루미늄 호일의 적층에 의해 수득한 웹 형상의 라미네이트를 릴 (reel) 형상으로 감은 후, 상기 라미네이트를 성숙 (age)시키기 위해 라미네이트를 유지하는 단계;
- (d) 상기 유지된 릴로부터 라미네이트를 풀어낸 후, 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리하는 단계; 및
- (e) 코로나 방전 처리한 알루미늄 호일 표면에 용융-적층 수지를 압출성형 적층함으로써, 섬유성 커리어 층을 적층하는 단계.

본 발명의 라미네이트 제조 방법의 바람직한 양태에서, 폴리올레핀-최내층 필름은, 저분자량 성분 및 첨가제와 같은 오염 물질이 전혀 없거나 거의 없다는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 폴리올레핀-최내층 필름은, 좁은 분자량 분포를 지닌 선형 저밀도 폴리에틸렌을 적어도 함유하며, 평균 밀도 0.900 내지 0.915, 최대 용융점 88 내지 103°C, 용융류 지수 5 내지 20, 팽창비 (SR) 1.4 내지 1.6, 및 층 두께 20 내지 50 μ m의 특성 파라미터를 가지는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 건식 적층용 접착제는, 가열될 음식물용 품질 보존제를 함유하는 것을 특징으로 한다. 가열될 음식물용 품질 보존제에는, 아스코르브산 또는 아스코르베이트 및/또는 비타민 E가 포함된다.

본 발명의 라미네이트 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 가열될 음식물을 위한 품질 보존제가, 건식 적층용 접착제층에 실질적으로 균일하게 분산되어 있는 층을 이룬 미세 실리케이트, 아스코르브산 또는 아스코르베이트 및/또는 비타민 E인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 라미네이트 제조 방법의 바람직한 양태에서는, 15 내지 30°C에서 48 내지 72시간 동안 성숙 (aging)시킴으로써, 릴 형상의 라미네이트를 유지시키는 것을 특징으로 한다.

실시예

본 발명에서의 포장용 라미네이트는, 적층될 표면에서 적어도 폴리올레핀 층을 가지는 최내층 필름, 건식 적층용 접착제층, 알루미늄 호일, 폴리올레핀 적층 및 섬유성 커리어 층 (fibrous carrier layer)으로 이루어진, 웹 형상의 라미네이트이다.

본 발명에 있어서, 상기한 폴리올레핀 층을 가지는 최내측 필름은 단일 필름의 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 층을 함유하는 라미네이팅된 필름이다. 상기 폴리올레핀에는, 폴리에틸렌 (저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 소위 메탈로센 PE 등), 폴리프로필렌 (호모 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 공중합체 등), 폴리부텐-1 및 폴리헥산-1이 포함된다. 상기 폴리올레핀은, 바람직하게는 폴리에틸렌이고, 보다 바람직하게는 저밀도 폴리에틸렌 및 메탈로센 PE이고, 가장 바람직하게는 메탈로센 PE이다.

통상적으로, 본 발명에 사용될 수 있는 섬유성 커리어 층 (종이 기질)은, 크래프트 펄프 (kraft pulp)로 만든 재료이고, 우수한 강도 및 저조(low water) 흡수성을 필요로 한다. 이러한 것으로는, 표백된 종이 (FBL), 표백되지 않은 종이 (UBL), FBL 및 UBL로 된 종이 (DUPLEX), 클레이 코트 종이, 다층 듀플렉스 종이 (MB) 등이 있으며, 이들 모두가 본 발명에서 사용가능하다.

본 발명의 적층된 포장 재료를 라미네이트하기 위해 사용되는 폴리올레핀 적층은, 저밀도 폴리에틸렌, 좁은 분자량 분포를 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 적어도 함유하고 소정의 특성 파라미터를 갖는 LLDPE, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA) 또는 이오노머 중에서 선택된다. LLDPE는, 종이 기질층 (섬유성 커리어 층)과 차단층 사이의 접착제 열가소성 플라스틱 재료층으로서 작용한다. LLDPE는, 좁은 분자량 분포를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌을 적어도 함유하며, 평균 밀도 0.890 내지 0.925, 최대 용융점 88 내지 103°C, 용융류 지수 10 내지 20, 팽창비 (SR) 1.4 내지 1.6, 및 층 두께 10 내지 25 μ m의 특성 파라미터를 가진다. 포장재 제조시 압출성형 적층 특성 및 변환 특성이 우수하기 때문에, LLDPE를 사용하면 포장재 적층 제조가 매우 우수하게 수행될 수 있다.

본 발명에서의 알루미늄 호일은 가스 차단층이며, 예를 들면 두께가 5 내지 10 마이크론이다. 필요한 경우, 알루미늄 호일이 아닌 가스 차단층이 포함될 수 있다.

가스 차단층과 기타의 적층 조성 층의 접착성을 향상시키기 위해, 금속 이온에 의해 에틸렌 비닐-메타크릴레이트 공중합체 분자 사이에 교차 결합된 이오노머 (IO) 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA)의 합성 수지를 사용하여, 하나의 층을 접착제층으로서 적층할 수도 있다. 이러한 접착제층의 적합한 두께는 대략 10 내지 50 마이크로이다. 바람직하게는, 접착제층은 층 두께가 10 내지 18 마이크로인 EVA 또는 IO이다.

본 발명에 의한 종이 용기에 사용되는 포장용 적층 재료는, 최외측 수지층을 라미네이트하지 않은 반재료 (semi material)의 외부 표면에 프린팅 방법으로 제공되어 있는 잉크층, 또는 밀폐가능한 외부 수지층의 외부 표면에 형성되어 있는 잉크층을 적어도 포함할 수 있다. 이러한 잉크로는, 플렉소 프린팅 (flexo printing)용 수성 또는 유성 잉크, 그라비아 (gravure)용 유성 잉크, 오프셋 프린팅용 경화성 잉크 등이 포함된다. 본 발명의 종이 용기용 포장 재료의 바람직한 양태에서는, 잉크층은 부분 통상적인 성분 (예를 들면, 이민 성분 등)을 포함하는 데, 이 성분은 잉크층에 부착된 앵커 코트제 층에 포함되어 있다.

본 발명에서, 포장재 외부 표면상에 라미네이트 되어 있는 열가소성 플라스틱 재료로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지가 포함된다. 이러한 열가소성 플라스틱 재료로는, 통상적으로 사용되는 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 내용물에 대한 내성 (내유성, 내산성, 내침투성 등)이 우수한 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 중밀도 폴리에틸렌, 폴리에틸렌을 함유하는 공압출성형 (coextrusion) 필름 등이 포함된다.

본 발명에서의 포장용 라미네이트의 제조 방법은 하기의 단계들로 이루어져 있다:

- (a) 최내측 필름의 적층될 표면을, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체 및 이오노머로부터 선택된 적어도 하나의 접착제 수지로 도포하는 단계;
- (b) 접착제 수지로 도포된 최내측 필름의 표면에 건식 적층용 접착제 또는 앵커 코트제를 사용하여, 알루미늄 호일을 적층하는 단계;
- (c) 알루미늄 호일 적층으로 수득한 웹 형상의 라미네이트를 릴 (reel) 형상으로 감고 (rolling up) 성숙 (age)시켜 릴을 유지시키는 단계;
- (d) 상기 유지된 릴로부터 풀어낸 라미네이트의 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리하는 단계; 및

(e) 코로나 방전 처리한 알루미늄 호일 표면에 용융된 적층용 수지를 압출성형 적층시켜, 섬유성 커리어 층을 적층하는 단계.

본 발명의 제조 방법 중 단계 (a)에서, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 에틸렌 메타크릴산 공중합체 및 이오노머로부터 선택된 하나 이상의 접착제 수지가 최내층 필름의 적층될 표면 상에 도포된다. 에틸렌 아크릴산 공중합체의 아크릴산의 함유량 및 에틸렌 메타크릴산 공중합체의 메타크릴산의 함유량은, 바람직하게는 5 내지 15 중량%이다. 용융류 속도 (MFR)는 바람직하게는 5 내지 10g/10분 (load 2.16/Kgf/cm³, 온도 190℃)이다.

본 발명에 있어서, 폴리올레핀 표면의 접착제 수지의 코팅 방법으로는, 습식 적층법, 건식 적층법, 비-용매형 건식 적층법, 압출성형 적층법, T die 공압출성형 법, 공압출성형 적층법, 인플레이션 방법, 용융된 접착제 수지를 폴리올레핀 필름 표면에 도포하는 방법, 용융된 폴리올레핀의 접착제 수지 필름 표면을 도포하는 방법 등이 있다. 접착제 수지의 코팅 두께를 라미네이트 등을 사용하여 적절하게 변경시킬 수 있지만, 이 두께는 2 내지 20 (micro), 바람직하게는 5 내지 15 (micro)이다.

본 발명의 제조 방법 중 단계 (b)에 있어서, 건식 적층용 접착제를 사용하거나 앵커 코트제를 사용하여, 최내층 필름의 접착제 수지-코팅된 표면 상에 알루미늄 호일을 적층시킨다.

건식 적층법을 사용하는 경우, 접착제층을 형성하는 접착제로는, 건식 적층 등에 사용되는 응고된 2가지 액체 경화형 우레탄 접착제, 폴리에스테르 우레탄 접착제, 폴리에스테르 우레탄 접착제, 아크릴 접착제, 폴리에스테르 접착제, 폴리아미드 접착제, 폴리비닐 아세테이트 접착제, 에폭시 접착제, 고무 접착제 등이 포함된다. 상기한 건식 적층용 접착제를 사용하여, 최내층 필름의 접착제 수지 코팅 표면 상에 알루미늄 호일을 적층시킨다.

게다가, 앵커 코트제를 사용하는 경우, 이소시아네이트 (우레탄) 앵커 코트제, 폴리에틸렌 이민 앵커 코트제, 폴리 부타디엔 앵커 코트제, 유기성 티타늄 앵커 코트제, 폴리우레탄 앵커 코트제, 폴리 아크릴 앵커 코트제, 폴리에스테르 앵커 코트제, 에폭시 앵커 코트제, 폴리비닐 아세테이트 앵커 코트제, 셀룰로즈 앵커 코트제, 적층용 접착제의 앵커 코트제 등이 사용된다. 앵커 코트제를 알루미늄 호일 표면에 도포하는 경우, 최내층 필름의 접착제 수지-코팅된 표면 상에 알루미늄 호일을 적층시킨다.

본 발명의 제조 방법 중 단계 (c)에 있어서, 알루미늄 호일을 적층하여 얻은 웹 형상의 라미네이트를 릴 (reel) 형상으로 감은 후에 성숙 조건하에 상기 라미네이트를 유지한다. 라미네이트를 감아서 릴 상태로 만든 결과, 보관 공간이 향상될 수 있다. 보존 단계에서, 공정 및 작동 효율성을 증가시킬 수 있다. 그러나, 알루미늄 호일 표면은 최내층 필름의 최내층 표면과 직접 접촉할 수 있고, 오염물질 (예를 들면, 저분자량 성분, 잔류 촉매 등)은 최내층 필름으로부터 알루미늄 호일 표면쪽으로 이동/누출될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에서는, 릴 형상의 라미네이트를 15 내지 30℃의 정상 온도에서 48 내지 72시간 동안 성숙하에 유지시킨다. 이 양태에서, 상기한 오염물질의 알루미늄 호일 표면으로의 이동 속도는 비교적 낮은 온도에서 보관함으로써 조절할 수 있다. 이러한 접촉 및 오염은 보관 시간을 짧게 함으로써 최소화시킬 수 있다. 본 발명에 있어서 상기한 바와 같이 정상 온도 및 짧은 보관 기간을 고려한다 하더라도, 고온하에서 장기간 성숙 및 보관 또한 가능하다. 본 발명에 있어서, 제조 단계의 조건은 광범위하게 변경될 수 있다.

본 발명의 제조 방법 중 단계 (d)에 있어서, 상기 라미네이트를 보존된 릴로부터 빼낸 후, 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리한다. 본 발명에 있어서, 적층시킬 때, 알루미늄 호일 표면에 코로나 처리를 다시 한번 더 한다. 필요한 경우, 오존화 처리 등의 추가적인 처리를 수행할 수 있다.

본 발명의 제조 방법 중 단계 (e)에 있어서, 용융된 적층 수지를 코로나 방전 처리된 알루미늄 호일 표면에 압출성형 적층시켜, 섬유성 커리어 층을 적층시킨다.

본 발명에 사용될 수 있는 적층용 수지로는 아래 화합물이 포함된다: 예를 들면, 폴리에틸렌 (예를 들면, 메탈로센 PE를 포함) 및 에틸렌-알파 올레핀 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에틸렌 및 불포화 카복실산의 공중합체 (예를 들면, 에틸렌 메타크릴산 공중합체 또는 에틸렌 아크릴산 공중합체), 또는 산-개질된 폴리올레핀 수지, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체, 이오노머 수지, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 등.

이 단계에서는, 적층된 조성 층(예를 들면, 잉크층), 금속 증착층, 금속 증착 지지 필름 및 최외측 열가소성 플라스틱 재료 층이 이 커리어 층이외에도 섬유성 커리어 층에 추가로 포함될 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태의 라미네이트 제조 방법에서는, 건식 적층용 접착제 또는 앵커 코트제가 가열될 음식물-품질 보존제(즉, 가열될 음식물의 품질 보존제)를 함유한다. 이러한 가열될 음식물-품질 보존제는 아스코르브산 또는 아스코르베이트 및/또는 비타민 E이다.

상기 양태의 라미네이트는 가열될 음식물-품질 보존제를 함유하는 접착제층을 가진다. 바람직하게는, 예를 들면, 가열될 음식물-품질 보존제가 수용성인 경우, 수성 용매로 희석될 수 있는 접착제를 접착제로 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 폴리에스테르 건식 적층용 접착제, 폴리우레탄 접착제, 폴리이민 건식 적층용 접착제, 폴리에스테르 폴리우레탄 건식 적층용 접착제, 우레탄 앵커 코트제, 폴리우레탄 앵커 코트제, 폴리이민 앵커 코트제, 폴리에스테르 폴리우레탄 앵커 코트제, 실리콘 앵커 코트제, 신축 경화형 우레탄 앵커 코트제, 에폭시 아민 앵커 코트제 등이 사용될 수 있다.

앵커 코트제를 함유하는 접착제는 가열될 음식물-품질 보존제를 함유한다. 이러한 품질 보존제는, 가온 상태(warming state)에서 가스 차단층을 통과해 적층된 포장 재료의 내부층으로 들어가는 품질 저해물질 및 공기를 차단한다. 품질 보존제는 액체 음식물내로 용해된 공기를 흡수한다. 철/효소로 된 산소 흡수제, 포르피린환을 가진 킬레이트 화합물과 유기 화합물 및 반응 촉진제로 이루어진 산소 흡수제는 가열될 음식물-품질 보존제로서 바람직하지 않다. 특히, 아스코르브산, 이의 유도체 또는 지방산으로 이루어진 유기 화합물; 전이 금속 화합물로 이루어진 반응 촉진제; 및 폴리카복실산 또는 살리실산 킬레이트와 환원제로서 아스코르브산으로 이루어진 반응 촉진제의 전이 금속 복합체로 이루어진 유기 화합물은 바람직하지 않다. 반면에, 본 발명의 바람직한 양태에서는, 아스코르브산 또는 아스코르베이트 및/또는 비타민 E가 가열될 음식물-품질 보존제로서 바람직하다.

가열될 음식물-품질 보존제가 완전히 분산되는 경우, 가열될 음식물-품질 보존제를 상기한 접착제로 분산시키는 방법을 임의적인 선택 방법으로 사용가능하다. 특히, 상기 분말상의 용액화된 가열될 음식물-품질 보존제 및 수지로 된 기타의 커리어 물을 흡수한 후 또는 가열될 음식물-품질 보존제로 된 가스 이동 재료에 의해 미소캡슐화한 후, 접착제 또는 이의 용액에서 반죽/분포 방법이 보여질 수 있다. 또한, 접착제가 2가지 종류의 액체로 이루어져 있는 경우, 가열될 음식물-품질 보존제와 주요 제제 또는 경화제를 혼합한 후, 나머지를 추가하는 방법을 사용할 수도 있다. 주요 제제 및 경화제를 함유한 후, 가열될 음식물-품질 보존제를 첨가하는 방법이 바람직한 데, 이 방법은 접착제의 접착력을 손상시키지 않기 때문이다.

상기 접착제 및 앵커 코트제에 대한 가열될 음식물-품질 보존제의 함량은 본 발명의 목적에 부합하는 흡수성에 따라 변경된다. 접착제에 대한 가열될 음식물-품질 보존제의 바람직한 함량은 1 내지 50중량%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%이다. 상기 함량 미만인 경우, 가스 흡수 성능이 급격하게 떨어진다. 반면에, 상기 함량 보다 큰 경우, 접착제의 접착력에 문제가 생긴다.

가열될 음식물-품질 보존제를 앵커 코트제에 혼합 및 반죽(kneading)하는 경우, 고온 조건은 40°C를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 혼합 온도 조건은 정상 온도, 예를 들면 15 내지 30°C, 바람직하게는 10 내지 35°C이다.

본 발명의 바람직한 양태에서는, 접착제층은 실질적으로 균일하게 분산된 미세 시이트 실리케이트(minute sheet silicate)를 함유한다.

평균 입자 크기가 1 내지 80 마이크로미터이고 접착제층에 입자 크기가 300 마이크로미터 이상을 포함하지 않는 필로실리케이트의 함량은 0.1 내지 10중량%이다. 포장재에 있어서, 상기 필로실리케이트는 층간에 50Å 이상의 간격을 두고 실질적으로 균일하게 분산되어 있다. 이 경우, 실리케이트의 미세층의 형상은, 한쪽면이 0.002 내지 1μm이고, 두께가 6 내지 20Å인 물질의 1 단위를 의미한다. 필로실리케이트로 된 층 사이의 간격은, 필로실리케이트 플레이트의 무게중심 사이의 간격을 의미한다. 필로실리케이트의 균일한 분산은, 상기 실리케이트의 50% 이상이 럼프(lump) 형성없이 각 시이트로 분리되고, 서로 평행하게 및/또는 무작위적으로 층 사이의 간격을 100Å 이상으로 유지하며, 필로실리케이트의 분산의 경우 분자 수준에서 분산되는 상태를 의미한다. 보다 바람직하게는, 70% 이상의 필로실리케이트가 상기한 상태에 있다.

이러한 시이트 실리케이트 원재료에 있어서, 마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트의 층으로 이루어진 필로실리케이트 미네랄(필로실리케이트)이 보일수 있다. 바람직한 양태에서는, 층 사이에 금속 이온(예를 들면, Ag, Zn, Co, Cd 및 Cu로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 이온) 또는 이의 금속 화합물을 가지는 필로실리케이트(클레이 미네랄)를 사용할

수 있다. 필로실리케이트 자체는 다양한 종류의 미생물 (예를 들면, 슈도모나스 아에루기노사, 콜리포름 바실러스 및 스타 필로코커스 아우레우스)에 대한 우수한 항균성을 가지고 있다. 따라서, 필로실리케이트를 함유하는 적층 포장 재료는 이러한 항균성을 가지게 된다.

상기한 항균성 필로실리케이트의 제조방법에 있어서, 금속 이온을 함유하는 항균성 필로실리케이트는, 유기용매 용액 (예를 들면, 메탄올 및 아세톤) 및 금속 (Ag, Zn, Co, Cd 및 Cu로 이루어진 그룹 중에서 선택; Na, K, Li 및 칼슘은 제외)의 수용성염을 가진 물로 수팽창 클레이 미네랄을 분산시켜 얻은 침전물을 분리, 세척 및 건조하여 수득할 수 있다. 또 다른 방법을 사용하여, 상기 알칼리 용액을 상기 분산 용액에 적가함으로써, 금속 수산화물을 가지는 항균성 필로실리케이트가 침전물로부터 수득될 수 있다.

접착제에 대한 필로실리케이트의 바람직한 혼합량은 0.1 내지 10중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 15 중량%이다. 산소 차단, 스트레스에 대한 내인성 및 비-스칼핑/품질 보존성과 같은 잇점이 작기 때문에, 필로실리케이트의 혼합량이 0.05 중량% 미만인 것은 바람직하지 않다.

본 발명의 바람직한 양태의 라미네이트의 제조 방법에서는, 최내측 필름의 폴리올레핀은 하기의 특성 파라미터를 가진다. 상기한 폴리올레핀은, 좁은 분자량 분포를 가진 선형 저밀도 폴리에틸렌을 함유하며, 평균 밀도 0.900 내지 0.915 (바람직하게는, 0.905 내지 0.910), 최대 용융점 88 내지 103°C (바람직하게는, 93 내지 103°C), 용융류 지수 5 내지 20, 팽창비 (SR) 1.4 내지 1.6, 및 층 두께 20 내지 50 μ m (바람직하게는, 20 내지 30 μ m)의 특성 파라미터를 가지는 것을 특징으로 한다.

이러한 선형 저밀도 폴리에틸렌은, 예를 들면 메탈로센 촉매를 사용한 중합 반응에 의해 수득된 분자량 분배가 좁은 선형 저밀도 폴리에틸렌 (mLLDPE)을 적어도 함유하는 블렌드 중합체이다. 메탈로센 촉매를 사용한 중합 반응에 의해 이러한 mLLDPE로서 수득된 에틸렌-알파 올레핀 공중합체가 사용될 수 있다. 현재의 촉매의 활성 부위는 균일하지 않고 다중부위 촉매이기 때문에, 메탈로센 촉매의 활성 부위는 균일하여 단일 부위 촉매라고도 불린다.

특히, mLLDPE 수지는, 예를 들면 상표명 "AFFINITY" 및 "ENGAGE" (DOW CHEMICAL), 상표명 "EXACT" (EXXON CHEMICAL), 상표명 "KERNEL" (Mitsubishi Chemical), 상표명 "EVOLUE" (Mitsui Petrochemical)와 같은, 메탈로센 촉매를 이용하여 중합시킨 에틸렌-알파 올레핀 공중합체를 포함한다.

본 발명에 있어서, 상기한 특성 파라미터가 유지되는 한, 상기한 mLLDPE 이외의 수지도 사용할 수 있다. mLLDPE 단독으로는 상기한 특성 파라미터를 얻기가 힘든 경우, 기타의 중합체 성분을 혼합할 수 있다. 상기한 기타의 중합체는 열가소성 수지(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지 및 폴리스에스테르 수지)이다.

상기 중합체는, 내용물에 대해 저항성 (내유성, 내산성, 내침투성 등)이 우수한 기존의 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 중밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌의 공압출성형 중합체를 포함한다.

상기한 바와 같이 혼합된 저밀도 폴리에틸렌의 밀도는 0.91 내지 0.93g/cm³ 이다. 분자량은 1 \times 10² 내지 1 \times 10⁸이고, 용융류 속도 (MFR)는 0.1 내지 20g/10분이다. 또한, 상기 수지는 기본적으로는 첨가제가 없는 것이지만, 사용에 따라서, 다양한 첨가제 (예를 들면, 항산화제, 자외선 흡수제, 정전기 방지제, 윤활제, 블로킹 방지제, 화재 방지제, 무기 및 유기 벌크제, 코팅 재료, 및 염료)가 적합하게 첨가될 수 있다.

실시예 1

저밀도 폴리에틸렌 (상표명 "SUMIKASENL718H", Sumitomo Chemicals) 및 에틸렌 아크릴산 공중합체 (상표명 "POLYETHY A221M", Mitsubishi Chemicals)를 인플레이션 방법의 공압출성형 방법을 사용하여, 웹 형상의 필름 라미네이트 (30 마이크로미터의 폴리에틸렌 층, 10마이크로미터의 에틸렌 아크릴산 공중합체)를 수득한다. 이후 즉시, 두께가 9 마이크로미터인 알루미늄 호일을, 폴리우레탄 접착제 (상표명 "LX-747 A/KX-75", Dainippon Ink & Chemicals)를 사용하여 상기 필름 라미네이트의 에틸렌 아크릴산 공중합체 표면에 적층시킨다. 그 후, 라미네이트는 감겨져 릴 형상으로 된다. 릴 형상의 라미네이트를 성숙시키고, 4일간 40°C에서 유지시켜 접착제 수지를 경화시킨다. 가열할 음식물-품질 보존제 (즉, 아스코르브산)을 상기한 폴리우레탄 접착제에 의해 첨가한다.

그리고 나서, 라미네이트를 상기 유지된 릴로부터 풀어낸 후, 알루미늄 호일 표면을 코로나 방전 처리 (PILLA의 코로나 방전 처리 기계, 출력 15W/m²)한다.

상기 코로나 방전 처리 단계 이후에 제공되는 라미네이터에서, 용융된 저밀도 폴리에틸렌의 고온 T 다이 (die)로부터 웹 형상의 라미네이트의 코로나 방전 처리-알루미늄 호일 표면으로 압출성형 적층됨으로써, 상기 롤에서 풀려나오는 미가공 프린팅 종이 (printing raw paper)의 프린트되지 않은 표면이 적층된다. 이와 동시에, 상기 라미네이터에서, 용융된 저밀도 폴리에틸렌은 상기 미가공된 종이의 프린팅 표면으로 압출성형되고, 방수성 최외측 열가소성 플라스틱 수지층이 형성된다.

수득된 포장용 적층 재료에 관해, 알루미늄 호일 표면과 웹 형상의 필름 라미네이트 (폴리에틸렌 필름) 사이의 접착 강도는 JIS K6854 (신장 속도: 50mm/분)에 따라 측정된다. 이 결과, 접착 강도는 1.0 Kgf/25mm이다. 이러한 접착 강도는, 실제적으로 충분한 정도의 접착 강도이다. 반면, 알루미늄 호일 표면에 대해 코로나 방전 처리를 수행하지 않고 상기한 포장용 적층 재료를 제조하는 때의 접착 강도는 0.2 Kgf/25mm로서, 실질적으로 부적합한 수준이다.

본 실시예에서 수득한 포장용 적층 재료에 접합선을 형성시킨 후, 이러한 포장 재료를 세로축 방향으로 밀폐시켜 튜브 형상을 형성하고 액체 음식을 튜브-유사 포장 재료에 충전한 후, 튜브-유사 포장 재료의 횡단 방향으로 밀폐시키고, 쿠션 (cushion)을 형성하여 1차 형상을 형성한 후, 소정의 간격을 두고 절단한 후, 접합선을 따라 접어서 최종 형상을 형성함으로써, 벽돌 형상의 용기를 수득한다.

액체 음식물이 녹차인 경우, 60 내지 75℃ 및 60% RH의 조건하에서 3주 및 2개월간 보관한 후에 녹차내의 산소 농도가 증가하지 않았음을 알 수 있다. 또한, 곰팡이와 같은 이물질이 생성되지도 않으며, 향과 맛의 변질이 없고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않는다. 이와 유사하게, 액체 음식물이 커피 음료인 경우에도, 위와 마찬가지로 평가 결과는 양호하다. 곰팡이와 같은 이물질이 생성되지도 않으며, 향과 맛의 변질이 없고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않는다.

실시예 2

폴리에스테르 접착제가 폴리우레탄 접착제의 대용으로 사용된다. 접착제 [폴리에스테르 접착제 (상표명 "TAKERAK A-515/A-50", Takeda Chemical)] 고형부 100중량부에 대해 10중량부의 가열할 음식물-품질 보존제의 L-나트륨 아스코르베이트를 함유하는 접착제를 갖는 가열될 음식물-품질 보존제를 사용한다. 120 (line/인치)의 포토그라비아 프린팅 (photogravure printing) (깊이 80 μ m)으로 상기 접착제를 도포(도포량 :건조시 약 3.0g/m²)하여 적층 재료 및 이로 인한 적층을 수득하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 본 발명의 포장용 적층 재료를 수득 및 평가하여, 상기과 동일한 결과를 얻는다.

실시예 3

아스코르브산 대신에 비타민 E를 사용하고, 접착제 수지로 에틸렌 아크릴산 공중합체 대신에 이오노머를 사용하는 것을 제외하고는 (Mitsui Du Pont Polychemical, 상표명 "HIMIRANE AM7207"), 실시예 1에서와 같이 본 발명의 포장용 적층 재료를 수득 및 평가하여, 상기과 동일한 결과를 얻는다.

실시예 4

에틸렌 아크릴산 공중합체 (상표명 "POLYETHY A221M", Mitsubishi Chemical)를 저밀도 폴리에틸렌 필름 (상표명 "SUMIKACEN L718H", Sumitomo Chemical)으로 압출성형 코팅함으로써, 웹 형상의 필름 라미네이트 (30 마이크로 폴리에틸렌층/10 마이크로의 에틸렌 아크릴산 공중합체)를 수득한다.

25℃의 정상 온도에서, 앵커 코트제 고형부 100중량부에 대해 10중량부의 양으로 가열될 음식물-품질 보존제의 나트륨 L-아스코르베이트를 실리콘 앵커 코트제에 혼합시킨다.

앵커 코트제를 함유하는 가열할 음식물-품질 보존제를 알루미늄 호일 전체 표면에 적용하고 (두께 9 μ m), 알루미늄 호일을 웹 형상의 필름 라미네이트의 접착제 수지 표면으로 적층하고 나서, 상기 라미네이트를 감아서 릴로 만든다. 이렇게 수득한 릴 형상의 라미네이트를 30℃에서 3일간 성숙 및 보존하여, 접착제 수지를 경화시킨다.

그리고 나서, 상기 라미네이트를 릴로부터 풀어낸 후, 알루미늄 호일 표면에 대해 코로나 방전 처리 (PILLAR에서 제조한 코로나 방전 처리 기계, 출력 15W/m²)를 수행한다.

코로나 방전 처리 단계 이후에 압출성형 적층기로 프린팅 포장 종이를 보내고, 압출성형 기계로부터 저밀도 폴리에틸렌 재료를 고온 T 다이로부터 상기 종이 표면과 알루미늄 호일의 외부 표면 사이로 압출성형시킨다. 최종적으로, 본 라미네이트의 외부 표면에 저밀도 폴리에틸렌 재료를 적층시킨 본 발명에 따른 한 실시예의 포장용 적층 재료를 수득한다.

이렇게 수득한 포장용 적층 재료에 관해, 알루미늄 호일 표면과 필름 라미네이트 (폴리에틸렌 필름)의 접착 강도를 JIS K6854 (신장 강도: 50mm/분)에 근거하여 측정한다. 이 결과, 접착 강도는 1.4 Kgf/25mm이다. 이러한 접착 강도는, 실제로 충분한 정도의 접착 강도이다. 게다가, 성숙 및 보관 기간을 30일간 연장한 경우에도 강도가 저하되지 않는다. 반면, 알루미늄 호일 표면에 대해 코로나 방전 처리를 수행함에도 불구하고, 접착제 수지를 코팅하지 않고 상기한 포장용 적층 재료를 제조하는 경우, 최내측 필름 및 알루미늄 호일의 접착 강도는 0.4 Kgf/25mm로서, 실질적으로 부적합한 수준이다.

이렇게 수득한 포장 재료의 산소 투과성은, 5cc/m² 24시간-atm (23°C, 50% RH) 미만이다. 상기 포장 재료에 접합선을 형성시킨 후, 이러한 포장 재료를 세로축 방향으로 밀폐시켜 튜브 형상을 형성하고, 액체 음식을 튜브-유사 포장 재료에 충전한 후, 튜브-유사 포장 재료의 횡단 방향으로 밀폐시키고, 필로우 (pillow)와 같은 주요 형상을 형성한 후, 각각 절단한 후, 접합선을 따라 접어서 최종 형상을 형성함으로써, 벽돌 형상의 용기를 수득한다.

액체 음식물이 녹차인 경우, 60 내지 75°C 및 60% RH의 조건하에서 3주 및 2개월간 보관한 후에 녹차내의 산소 농도가 증가하지 않았음을 확인하였다. 또한, 곰팡이와 같은 이물질이 생성되지도 않았으며, 향과 맛의 변질이 없었고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않았다. 이와 유사하게, 액체 음식물이 커피 음료인 경우에도 상기한 측정 결과는 우수하다. 곰팡이와 같은 이물질은 생성되지 않으며, 향과 맛의 변질이 없고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않는다.

실시예 5

아스코르브산 대신에 비타민 E를 사용하고, 접착제 수지로 에틸렌 아크릴산 공중합체 대신에 이오노머를 사용하는 것을 제외하고는 (Mitsui Du Pont Polychemical, 상표명 "HIMIRANE AM7207"), 실시예 4에서와 같이 본 발명의 포장용 적층 재료를 수득 및 평가하여, 상기와 동일한 결과를 얻는다.

실시예 6

실리콘 앵커 코트제 대신에 신속 경화형 우레탄 앵커 코트제를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 4에서와 같이 본 발명의 포장용 적층 재료를 수득 및 평가하여, 상기와 동일한 결과를 얻는다.

비교 실시예 1

본 비교 실시예의 포장 재료는, 실시예 4의 가열될 음식물-품질 보존제 대신에 아스코르브산 및 전이 금속 화합물을 사용하고, 알루미늄 호일 표면에 코로나 방전 처리를 수행하지 않고, 접착제 수지의 코팅없이 포장용 적층 재료를 제조한다는 것을 제외하고는, 실시예 4와 유사하게 수득 및 평가한다. 최내측 필름 및 알루미늄 호일의 접착 강도는 0.2Kgf/25mm로서 적합하지 않고, 가열될 음식물의 품질은 장기간 동안 유지될 수 없다는 결과를 얻는다.

비교 실시예 2

실시예 4의 최내측 필름에 접착제 수지를 도포하지 않고, 대신에 코로나 방전 처리를 수행하고, 3일 및 30일간 성숙 및 저장하는 것을 제외하고는, 실시예 4와 유사하게 본 비교 실시예의 포장용 적층 재료를 수득 및 평가한다. 최내측 필름 및 알루미늄 호일의 접착 강도는 3일 이내에서는 1.2Kgf/25mm이고, 30일 이내에서는 0.4Kgf/25mm이다. 접착 강도가 크게 떨어져서 적합하지 않고, 가열될 음식물의 품질은 장기간 동안 유지될 수 없다는 결과를 얻는다.

실시예 7

메탈로센 촉매로 중합된 분자량 분배가 좁은 선형 저밀도 폴리에틸렌 (mLLDPE) 및 고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌과 혼합하여, 평균 밀도 0.910, 최대 용융점 97°C, 용융류 지수 15, 팽창비 (SR) 1.5, 및 층 두께 25 μ m의 최내측 필름을 수득한다. 에틸렌 메타크릴산 공중합체 (Mitsui du Pont Chemical에서 제조, 상표명 "NEWCLEL AN2012C")를 상기 필름

에 코팅함으로써, 웹 형상의 라미네이트를 수득한다. 두께 9 μ m의 알루미늄 호일의 전체 표면 상에 실시예 2의 건식 적층용 접착제를 상기 라미네이트에 추가 적층시키고, 웹 형상의 적층 필름을 제조한 후, 이렇게 적층된 필름을 둥글게 감아서 릴(reel)로 만든다.

이러한 릴 형상의 라미네이트를 3일간 25 $^{\circ}$ C에서 성숙 및 보존하여 접착제 수지를 경화시킨다. 그리고 나서, 상기 보존된 릴로부터 라미네이트를 풀어내고, 알루미늄 호일 표면에 코로나 방전 처리 (PILLAR에서 제조한 코로나 방전 처리기, 출력 15W/m²)를 수행한다.

반면, 고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌 (밀도=0.920g/cm³, MI=5.1)을 두께 20 μ m로 종이 기질 (중량=320g/m²) 상에 330 $^{\circ}$ C의 압출성형 온도에서 압출성형 코팅시키고, 최외측 열가소성 플라스틱 재료층을 적층시킨다. 코로나 방전 처리 단계 이후에 제공되는 적층기에서, 메탈로센 촉매로 중합된 분자량 분배가 좁은 선형 저밀도 폴리에틸렌 (mLLDPE)의 혼합 접착제 열가소성 플라스틱 재료층, 선형 저밀도 폴리에틸렌/종이 기질 사이에서 고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌, 알루미늄 호일 라미네이트의 알루미늄 호일 측면을 융합 압출성형시켜 웹 형상의 적층 포장재료를 수득한다. 상기 혼합 접착제 열가소성 플라스틱 재료는, 평균 밀도 0.920, 최대 용융점 99 $^{\circ}$ C, 용융류 지수 17, 팽창비 (SR) 1.5 및 층 두께 12 μ m 이다.

이렇게 수득한 포장 적층 재료에 관하여, 알루미늄 호일 표면과 필름 라미네이트 (폴리에틸렌 필름) 사이의 접착 강도는 JIS K6854 (신장 강도: 50mm/분)에 근거하여 측정된다. 측정된 접착 강도는 1.6Kgf/25mm이다. 이러한 신장 강도는, 실제적으로 충분한 접착 강도이다. 반면, 알루미늄 호일 표면에 대해 코로나 방전에 따른 처리를 하지 않고 접착제 수지를 코팅하지 않은 채로 포장 적층 재료를 제조한 경우, 최내측 필름과 알루미늄 호일 사이의 접착 강도는 0.8Kgf/25mm로서, 접착 강도가 반으로 감소한다.

이렇게 수득한 포장 재료의 산소 투과성은, 5cc/m² 24시간-atm (23 $^{\circ}$ C, 50% RH) 미만이다. 액체 음식물이 녹차인 경우, 60 내지 75 $^{\circ}$ C 및 60% RH의 조건하에서 3주 및 2개월간 보관한 후에 녹차내의 산소 농도가 증가하지 않았음을 알 수 있다. 또한, 곰팡이와 같은 이물질이 생성되지도 않으며, 향과 맛의 변질이 없고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않는다. 이와 유사하게, 액체 음식물이 커피 음료인 경우에도, 양호한 결과를 얻었다 - 곰팡이와 같은 이물질이 생성되지도 않으며, 향과 맛의 변질이 없고 기타의 다른 비정상적인 현상도 관찰되지 않는다.

실시예 8

고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌으로 된 실시예 7의 최외측 열가소성 플라스틱 재료층을 대신하여, 메탈로센 촉매로 중합된 분자량 분배가 좁은 선형 저밀도 폴리에틸렌 (mLLDPE) 및 고압 방법에 의한 저밀도 폴리에틸렌의 혼합 열가소성 플라스틱 재료를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 7과 유사하게 포장용 적층 재료 및 벽돌형 종이 카톤 (carton)을 제조한다. 상기한 혼합 열가소성 플라스틱 재료는, 평균 밀도 0.915, 최대 용융점 95 $^{\circ}$ C, 용융류 지수 17, 팽창비 (SR) 1.5 및 층 두께 18 μ m 이다. 또한, 상기한 라미네이트 및 종이 카톤은 실시예 7과 유사하게 측정된다. 종이층의 외부 표면에 의해 프린트된 패턴 디자인 색상은, 투명한 최외측 열가소성 플라스틱층을 통해 광택을 가진 외부로부터 뚜렷하게 관찰할 수 있다.

상기 실시예에 기재된 내용으로부터, 본 발명의 포장용 라미네이트의 제조 방법에 따라, 라미네이트층 사이가 벗겨지지 않는 포장하기에 좋은 라미네이트를 수득할 수 있다. 특히, 수주 내지 수개월 동안 고온 상태에서 자동 판매기 또는 뜨거운 챔버안에서 보관 및 판매되는 액체 음식물 (예를 들면, 커피 음료, 우롱차 등)의 품질을 보존하기 위한 포장 적층 재료를 제공할 수 있으며, 층 접착 강도가 양호한 포장 적층 재료를 제공할 수 있다. 게다가, 포장용 적층 포장 재료의 제조시, 릴 형상의 라미네이트를 접착 가능성을 보존하면서 장기간 보관할 수 있다. 전환(converting)이 효과적 및 효율적으로 용이하게 수행될 수 있다.

또한, 가열될 음식물-품질 보존제가 첨가되는 경우, 용융 적층을 위한 고온이 불필요하기 때문에, 품질 보존제의 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 품질 보존제는 적층 재료내에 함유되기 때문에, 품질 보존제는 내용 음식물과는 직접 접촉하지 않는다. 따라서, 품질 보존제가 누출될 염려가 없고, 이러한 라미네이트는 액체 음식물의 포장에 안전하여 사용가능하다.

또한, 최내측 필름을 위해 메탈로센 폴리에틸렌을 사용하는 경우, 분자량 분배가 좁고 분자량이 작은 성분이 거의 없기 때문에, 릴 상태에서의 성숙 보관시에 알루미늄 호일 표면의 오염이 감소된다. 상기 몸체의 적층된 내부의 층 접착 강도는 본 발명의 방법에 의해 더욱 커진다. 또한, 최내측 필름의 메탈로센 폴리에틸렌을 사용함으로써 밀폐 강도가 더 커질 수 있으며, 충전 내용물의 온도에 영향을 받지 않고, 양호하게 밀폐시킬 수 있다.

미세한 필로실리케이트가 실질적으로 균일하게 분산되는 경우, 분산층이 가스 차단층을 가지고 알루미늄 호일과 스칼핑이 없는 (예를 들면, 향 및 맛이 양호한) 포장 라미네이트를 획득할 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의해 획득된 라미네이트는 액체 음식물 (예를 들면, 우유, 락트산 세균 음료, 액체 스프, 과일 주스 음료, 보리차, 녹차, 우롱차, 알콜 음료, 조미료, 의료용품, 화장품, 코팅 재료, 접착제, 잉크, 현상제, 에칭액 등)의 충전 포장에 사용가능하다. 바람직하게는, 상기한 액체 음식물 종이 용기 (예를 들면, 원피스형, 투피스형, 쓰리피스형 용기), 복합캔, 삽입-형성 용기, 이중 용기 등에 상기 라미네이트를 형성시킬 수 있다.