



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년04월02일  
 (11) 등록번호 10-1964621  
 (24) 등록일자 2019년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 77/00* (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)  
*B65D 65/02* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7021010  
 (22) 출원일자(국제) 2013년02월22일  
 심사청구일자 2017년11월06일  
 (85) 번역문제출일자 2014년07월25일  
 (65) 공개번호 10-2014-0127232  
 (43) 공개일자 2014년11월03일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/054442  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/125665  
 국제공개일자 2013년08월29일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2012-038837 2012년02월24일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP00408390 A1\*  
 W02010084846 A1\*  
 JP2004107536A  
 JP3057753B2  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**유니띠까 가부시킴가이샤**  
 일본 효고현 아마가사키시 히가시 혼마찌 1쵸메 50반찌  
 (72) 발명자  
**마에하라 아츠시**  
 일본 교토후 우지시 우지히노지리 31-3 유니띠까 가부시킴가이샤 나이  
**니시무라 히로시**  
 일본 시즈오카현 후지시 사메지마 2-1 아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시킴가이샤 나이  
**아라하라 아츠시**  
 일본 시즈오카현 후지시 사메지마 2-1 아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시킴가이샤 나이  
 (74) 대리인  
**하영욱**

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **은폐성 필름, 적층체, 및 포장 재료**

**(57) 요약**

결정성 폴리아미드 수지 10~94질량%, 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 및 산화티탄 5~50질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**대표도** - 도1



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

결정성 폴리아미드 수지 10~94질량%, 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 및 산화티탄 5~50질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%인 은폐성 필름으로서,

상기 은폐성 필름은 연신 필름이고, 두께가 10~30 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 2**

비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 산화티탄 10~60질량%, 및 결정성 폴리아미드 수지 0~89질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%인 A층의 적어도 편면에 폴리아미드 수지로 구성되고 산화티탄을 함유하지 않는 B층이 적층되어 있는 은폐성 필름으로서,

상기 은폐성 필름은 연신 필름이고, 두께가 10~30 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

은폐도가 0.3 이상인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

결정성 폴리아미드 수지의 주성분은 나일론6인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 5**

제 2 항에 있어서,

B층을 구성하는 폴리아미드 수지의 주성분은 나일론6인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

힌다드 아민계 광안정제를 더 함유하고, 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지와 산화티탄의 합계 100질량부에 대하여 힌다드 아민계 광안정제가 0.01~2질량부인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 7**

제 2 항에 있어서,

120 $^{\circ}$ C, 30분간의 레토르트 처리한 후의 A층과 B층의 라미네이트 강력은 3.0N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

동시 2축 연신된 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 은폐성 필름의 한쪽 면에 수증기 배리어성 필름이 적층되고, 다른쪽 면에 실란트 필름이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

수증기 배리어성 필름의 수증기 투과도는  $70\text{g/m}^2 \cdot \text{day}(40^\circ\text{C}, 90\% \text{RH})$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 11**

제 9 항에 기재된 적층체로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 포장 재료.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

물과 기름을 포함하는 내용물을 충전하기 위한 것을 특징으로 하는 포장 재료.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

레토르트 처리 용도에 제공되는 것을 특징으로 하는 포장 재료.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 은폐성 필름 및 이것을 사용한 적층체, 포장 재료에 관한 것으로서, 예를 들면 각종 식품 포장 재료, 특히 포장 봉지의 내층으로서 사용 가능한 은폐성 필름 및 이것을 사용한 적층체, 포장 재료에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 은폐성이 부여된 필름으로서 무기 입자나 유기 입자 등의 안료를 다량으로 포함하는 수지층을 열가소성 필름의 표면에 적층한 것이나, 안료를 열가소성 수지에 직접 첨가해서 필름화한 것이 알려져 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는 안료로서의 산화티탄과, 열가소성 수지로서의 폴리아미드 수지를 함유하는 은폐성 필름이 기재되고, 이 은폐성 필름에 배리어 수지층과 실란트층을 적층해서 이루어지는 은폐성 적층체(배리어 수지층/은폐성 필름/실란트층)로 구성된 포장 재료가 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제 2010/084846호

**발명의 내용**

[0005] 상기 포장 재료는 은폐성 필름이 산화티탄을 함유하기 때문에 백색이다. 그러나, 상기 포장 재료에 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전하고, 레토르트 처리를 행하면 포장 재료의 기름이 접촉한 부분과, 물이 접촉한 부분에서 흰 정도가 상위한 경우가 있었다. 이 흰 정도의 상위는 농담 편차인 것처럼 관찰되므로 포장 재료의 외관이 현저하게 손상된다는 문제가 발생하는 경우가 있었다.

[0006] 본 발명은 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전하여 레토르트 처리를 행해도 외관을 손상시키지 않고, 또한 은폐성·차광성이 우수한 포장 재료, 및 그것을 구성하기 위한 적층체나 은폐성 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0007] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 산화티탄을 함유하는 은폐성 필름에 비결정성 폴리아미드 수지를 특정량 함유 시킴으로써 상기 과제가 해결되는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

- [0008] 즉, 본 발명은 이하의 (1)~(13)을 요지로 하는 것이다.
- [0009] (1) 결정성 폴리아미드 수지 10~94질량%, 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 및 산화티탄 5~50질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%인 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.
- [0010] (2) 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 산화티탄 10~60질량%, 및 결정성 폴리아미드 수지 0~89질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%인 A층의 적어도 편면에 폴리아미드 수지로 구성되고 산화티탄을 함유하지 않는 B층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 은폐성 필름.
- [0011] (3) 은폐도가 0.3 이상인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 은폐성 필름.
- [0012] (4) 결정성 폴리아미드 수지의 주성분이 나일론6인 것을 특징으로 하는 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름.
- [0013] (5) B층을 구성하는 폴리아미드 수지의 주성분이 나일론6인 것을 특징으로 하는 (2)~(4) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름.
- [0014] (6) 힌다드 아민계 광안정제를 더 함유하고, 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지와 산화티탄의 합계 100질량부에 대하여 힌다드 아민계 광안정제가 0.01~2질량부인 것을 특징으로 하는 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름.
- [0015] (7) 120℃, 30분간의 레토르트 처리한 후의 A층과 B층의 라미네이트 강력이 3.0N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 (2)~(6) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름.
- [0016] (8) 동시 2축 연신된 것을 특징으로 하는 (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름.
- [0017] (9) 상기 (1)~(8) 중 어느 하나에 기재된 은폐성 필름의 한쪽 면에 수증기 배리어성 필름이 적층되고, 다른쪽 면에 실란트 필름이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0018] (10) 수증기 배리어성 필름의 수증기 투과도가 70g/m<sup>2</sup>·day(40℃, 90% RH) 이하인 것을 특징으로 하는 (9)에 기재된 적층체.
- [0019] (11) 상기 (9) 또는 (10)에 기재된 적층체로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 포장 재료.
- [0020] (12) 물과 기름을 포함하는 내용물을 충전하기 위한 (11)에 기재된 포장 재료.
- [0021] (13) 레토르트 처리 용도에 제공되는 것인 (12)에 기재된 포장 재료.

[0022] (발명의 효과)

[0023] 본 발명의 은폐성 필름에 의하면, 산화티탄과 함께 비결정성 폴리아미드 수지를 특정량 함유함으로써 이 필름을 사용한 포장 재료에 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전해서 레토르트 처리를 행한 경우라도 포장 재료에 흰 농담 편차가 관찰되지 않아, 그 외관을 손상시키지 않는다. 본 발명의 은폐성 필름은 포장 재료를 구성하기 위한 소재로서 적합하게 사용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 도 1은 실시예 24의 은폐성 필름을 사용한 포장 봉투의 레토르트 처리 후의 외관 화상이다.
- 도 2는 비교예 6의 은폐성 필름을 사용한 포장 봉투의 레토르트 처리 후의 외관 화상이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명의 은폐성 필름은 산화티탄을 함유하는 폴리아미드 수지층으로 이루어지는 단층 구조의 필름, 또는 산화티탄을 함유하는 폴리아미드 수지층(A층)과 산화티탄을 함유하지 않는 폴리아미드 수지층(B층)으로 이루어지는 복층 구조의 필름이고, 어느 구조의 필름도 산화티탄을 함유하는 폴리아미드 수지층은 비결정성 폴리아미드 수지를 특정량 함유하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 은폐성 필름이 단층 구조일 경우, 은폐성 필름은 결정성 폴리아미드 수지 10~94질량%, 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 및 산화티탄 5~50질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%일 필요가 있다.

- [0028] 또한 본 발명의 은폐성 필름이 복층 구조일 경우, 산화티탄을 함유하는 폴리아미드 수지층(A층)은 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 산화티탄 10~60질량%, 및 결정성 폴리아미드 수지 0~89질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%일 필요가 있다.
- [0029] 상기와 같이, 본 발명의 단층 구조의 은폐성 필름은 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지를 함유한다. 본 발명에 있어서는, 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지는 다음과 같이 구별한다. 즉, 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여, 질소 분위기 하에서 16℃/분의 승온 속도에 의해 측정된 용해 열량의 값이 1cal/g보다 큰 폴리아미드 수지를 결정성 폴리아미드 수지로 하고, 1cal/g 이하의 폴리아미드 수지를 비결정성 폴리아미드 수지로 한다.
- [0030] [단층 구조의 은폐성 필름]
- [0031] 본 발명의 은폐성 필름에 있어서 사용할 수 있는 결정성 폴리아미드 수지로서는 나일론6, 나일론66, 나일론46, 나일론69, 나일론610, 나일론612, 나일론11, 나일론12, 폴리메타크실릴렌아디파미드(나일론 MXD6), 및 그것들의 혼합물이나 공중합체나 복합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 비용 퍼포먼스가 우수한 나일론6을 주성분으로 하는 것이 생산성이나 성능의 면에서 바람직하고, 결정성 폴리아미드 수지에 있어서의 나일론6의 함유량은 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 100질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0032] 결정성 폴리아미드 수지는 용융시의 모노머 생성을 억제하거나 할 목적으로 말단 봉쇄되어 있어도 된다. 말단 봉쇄제로서는 유기 글리시디에스테르, 무수 디카르복실산, 벤조산 등의 모노카르복실산, 디아민 등이 사용된다.
- [0033] 결정성 폴리아미드 수지의 상대점도는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 용매로서 96% 황산을 사용하고, 온도 25℃, 농도 1g/dl의 조건으로 측정된 상대점도가 1.5~5.0인 것이 바람직하고, 2.5~4.5인 것이 더욱 바람직하며, 3.0~4.0인 것이 한층더 바람직하다. 결정성 폴리아미드 수지의 상대점도가 1.5 미만이면 얻어지는 필름의 역학적 특성이 현저하게 저하되기 쉬워지고, 상대점도가 5.0을 초과하면 필름의 제막성에 지장을 초래하기 쉬워진다.
- [0034] 본 발명의 단층 구조의 은폐성 필름에 있어서, 결정성 폴리아미드 수지의 함유량은 10~94질량%일 필요가 있고, 50~85질량%인 것이 바람직하다. 결정성 폴리아미드 수지의 함유량이 10질량% 미만이면 기계 물성의 저하에 더하여 연신할 때에 과단 빈도가 높아져 생산성이 저하하기 쉬워진다. 한편, 결정성 폴리아미드 수지의 함유량이 94질량%를 초과하면 산화티탄을 필요량 함유시킬 수 없어 필름의 은폐도가 0.3 미만이 되는 경우가 있고, 충분한 차광성을 얻을 수 없다.
- [0035] 본 발명의 단층 구조의 은폐성 필름은 상기 결정성 폴리아미드 수지와 함께 비결정성 폴리아미드 수지를 1~40질량% 함유할 필요가 있고, 5~20질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0036] 비결정성 폴리아미드 수지의 함유량이 1질량% 미만이면 수증기 배리어성 필름/은폐성 필름/실란트 필름의 3층으로 이루어지는 적층체로 구성된 포장 재료에 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전하여 레토르트 처리를 행했을 경우, 기름과 접촉하고 있는 부분과 물과 접촉하고 있는 부분의 백색도의 차이가 현저해지고, 포장 재료 전체가 농담 편차로 된다. 그 농담 편차에 의해 포장 재료의 외관이 현저하게 손상되어, 의장성이 요구되는 용도에서는 상품 가치가 저하한다. 그러나, 은폐성 필름에 비결정성 폴리아미드 수지를 1질량% 이상 함유시키면, 포장 재료에 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전하여 레토르트 처리를 행해도 기름과 접촉하고 있는 부분과 물과 접촉하고 있는 부분의 백색도의 차이가 거의 없어져, 의장성을 손상시키는 농담 편차의 발생을 억제할 수 있다.
- [0037] 한편, 비결정성 폴리아미드 수지의 함유량이 40질량%를 초과하면 은폐성 필름의 기계 물성이 현저하게 저하한다.
- [0038] 본 발명에서 사용되는 비결정성 폴리아미드 수지는 상술한 바와 같이 용해 열량의 값이 1cal/g 이하인 폴리아미드 수지이다. 비결정성 폴리아미드 수지를 구성하는 디카르복실산 성분으로서의 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이 바람직하고, 디아민 성분으로서의 지환식 디아민 및/또는 지방족 디아민이 바람직하다. 디아민 성분의 구체 예로서는, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노-디시클로헥실렌메탄, 이소포론디아민 등을 들 수 있다. 또한 비결정성 폴리아미드 수지는 상기 성분에 락탐 성분이나, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 성분을 더 공중합시킨 것이라도 좋다.
- [0039] 시판의 비결정성 폴리아미드 수지로서는 EMS-CHEMIE사제의 「그리보리 XE 3038」, 「그리보리 XE 3653」, 「Grilamid」, 미즈이듀퐁폴리케미칼사제의 「실러 PA3426」, 미쓰비시엔지니어링플라스틱사제의 「노바미드 X21」 등을 들 수 있다. 이들 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다.

- [0040] 본 발명의 은폐성 필름은 산화티탄을 함유하는 것이고, 단층 구조의 은폐성 필름에 있어서는 함유량이 5~50질량%일 필요가 있고, 10~30질량%인 것이 바람직하다. 산화티탄의 함유량이 5질량% 미만이면 필름의 은폐도가 0.3 미만이 되는 경우가 있어 충분한 차광성을 얻을 수 없다. 한편, 산화티탄의 함유량이 50질량%를 초과하면 은폐성 필름은 기계 물성의 저하에 더하여, 연신할 때에 파단 빈도가 높아져 생산성이 저하되기 쉬워진다.
- [0041] 산화티탄의 결정 구조로서는 아나타제형, 루틸형, 부르카이트형 등을 들 수 있고, 은폐성 향상의 점에서 루틸형이 바람직하다.
- [0042] 산화티탄은 광활성 작용을 갖는 것이 알려져 있다. 즉, 자외선을 조사하면 산화티탄 입자의 표면에 프리라디칼이 발생한다. 이 프리라디칼이 폴리머 매트릭스 중에 받아들여지면 폴리머쇄의 분해가 일어나고, 필름 황변의 요인이 된다. 따라서, 산화티탄 입자에 표면 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 표면 처리로서는 무기 처리와 유기 처리가 있다.
- [0043] 무기 처리로서는 알루미늄 처리, 실리카 처리, 티타니아 처리, 지르코니아 처리, 산화주석 처리, 산화안티몬 처리, 산화아연 처리 등을 들 수 있고, 그 중에서도 알루미늄 처리가 바람직하다.
- [0044] 유기 처리로서는 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판 등의 폴리올계의 처리제나, 트리에탄올아민, 트리메틸올아민 등의 아민계의 처리제나, 실리콘 수지, 알킬클로로실란 등의 실리콘계의 처리제를 사용한 처리를 들 수 있다.
- [0045] 산화티탄의 입경은 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경이 0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.2~0.4 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 평균 입경이 0.1 $\mu\text{m}$  미만이면 폴리아미드 수지 중에서의 분산성이 낮고, 산화티탄의 조대 응집물이 필름 내에 산재하여 필름 내에 핀홀을 생성해서 그 가치를 저하시키는 경우가 있다. 한편, 평균 입경이 0.5 $\mu\text{m}$ 를 초과하면 제막시에 필름이 파단되는 빈도가 높아져 생산성이 저하되는 경향이 있다.
- [0046] 산화티탄을 폴리아미드 수지에 배합하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 제조 공정의 임의의 시점에서 이것을 배합할 수 있다. 예를 들면, 폴리아미드 수지의 중합시에 산화티탄을 첨가하는 방법, 폴리아미드 수지 중에 산화티탄을 고농도로 반죽해 넣어 배합한 마스터 배치를 제조하고, 이것을 폴리아미드 수지에 첨가해서 희석하는 방법(마스터 배치법), 폴리아미드 수지와 산화티탄을 압출기에서 용융 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서는, 마스터 배치법을 이용하여 필름화 전에 원하는 산화티탄 농도로 조정하는 방법이 바람직하게 채용된다.
- [0048] 본 발명의 은폐성 필름은 상기와 같이 결정성 폴리아미드 수지와, 비결정성 폴리아미드 수지와, 산화티탄을 함유하는 단층 구조로 함으로써 제막이 용이한 필름으로서 양호하게 사용할 수 있다.
- [0049] [복층 구조의 은폐성 필름]
- [0050] 한편, 은폐성 필름을 산화티탄을 함유하는 폴리아미드 수지층(A층)의 적어도 편면에 산화티탄을 함유하지 않는 폴리아미드 수지층(B층)이 적층된 복층 구조로 함으로써 단층 구조인 것에 비하여 기계 물성을 향상시킬 수 있다. 복층 구조의 은폐성 필름에 있어서의 A층과 B층은 각각 복수 존재하고 있어도 된다.
- [0051] 복층 구조의 은폐성 필름의 A층은 비결정성 폴리아미드 수지 1~40질량%, 산화티탄 10~60질량%, 및 결정성 폴리아미드 수지 0~89질량%를 함유하고, 이것들의 합계가 100질량%일 필요가 있다. A층을 구성하는 이들 성분으로서 상기 단층 구조의 은폐성 필름을 구성하는 성분과 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0052] 복층 구조의 은폐성 필름의 A층에 있어서의 비결정성 폴리아미드 수지의 함유량은 단층 구조의 은폐성 필름의 경우와 마찬가지로 이유로 1~40질량%일 필요가 있고, 5~20질량%인 것이 바람직하다.
- [0053] 또한 복층 구조의 은폐성 필름의 A층은 비결정성 폴리아미드 수지를 함유함으로써 레토르트 처리 후에도 B층과 뛰어난 라미네이트 강력을 가질 수 있다. 산화티탄은 레토르트 처리 조건 하에서 응집되는 경우가 있고, 산화티탄을 함유하는 필름층은 레토르트 처리 후에 인접하는 필름층과의 라미네이트 강력이 저하되는 경우가 있다. 그러나, 산화티탄을 함유하는 필름층이 비결정성 폴리아미드 수지를 함유함으로써 산화티탄의 응집을 억제할 수 있고, 레토르트 처리 후에도 B층과 뛰어난 라미네이트 강력을 가질 수 있다.
- [0054] 복층 구조의 은폐성 필름은 산화티탄을 함유하지 않는 폴리아미드 수지층(B층)을 갖기 때문에 A층에 있어서의 산화티탄의 함유량은 단층 구조의 은폐성 필름의 경우보다 많은 10~60질량%일 필요가 있고, 10~50질량%인 것이 보다 바람직하다. 산화티탄 함유량이 10질량% 미만이면 충분한 은폐도가 얻어지지 않는다. 한편, 60질량%를 초

과하면 복층 구조의 필름을 연신할 때에 파단 빈도가 높아져서 생산성이 저하하기 쉬워진다.

- [0055] 산화티탄을 폴리아미드 수지에 배합하는 방법으로서 상기 단층 구조의 은폐 필름의 경우와 같은 방법을 채용할 수 있다.
- [0056] 복층 구조의 은폐성 필름의 A층은 상기와 같이 비결정성 폴리아미드 수지와 산화티탄을 함유할 필요가 있고, 결정성 폴리아미드 수지를 함유하지 않아도 좋다. 그러나, 은폐성 필름의 기계 물성을 향상시키기 위해서 A층은 결정성 폴리아미드 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 따라서, 은폐성 필름의 A층에 있어서의 결정성 폴리아미드 수지의 함유량은 0~89질량%이고, 10~89질량%인 것이 바람직하며, 30~85질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 또한, 복층 구조의 은폐성 필름의 B층은 폴리아미드 수지로 구성되는 것이고, 산화티탄은 함유하지 않는다. B층을 구성하는 폴리아미드 수지로서는 상술한 결정성 폴리아미드 수지나 비결정성 폴리아미드 수지를 들 수 있고, 그 중에서도 특히 비용 퍼포먼스가 우수한 나일론6을 주성분으로 하는 것이 생산성이나 성능의 면에서 바람직하고, B층을 구성하는 폴리아미드 수지에 있어서의 나일론6의 함유량은 80질량% 이상인 것이 바람직하며, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 100질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 복층 구조의 은폐성 필름에 있어서의 A층의 두께(A층이 복수 있는 경우는 그것들의 합계)와, B층의 두께(B층이 복수 있는 경우는 그것들의 합계)의 비율(A/B)은 1/4~6/1인 것이 바람직하다. A층과 B층의 두께 비율이 이 범위이면 은폐성 등의 물성을 조정하기 쉽고, 또한 충분한 기계 물성을 갖게 하는 것이 가능하다.
- [0059] 복층 구조의 은폐성 필름에 있어서의 층 구성으로서 (A)/(B)의 2중 2층이나, (B)/(A)/(B), (A)/(B)/(A) 등의 2중 3층이나, (B)/(A)/(B)/(A)/(B) 등의 2중 5층 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 두께 제어가 간단하고, 또한 기계 물성 등의 밸런스가 뛰어난 점에서 외층에 B층을 배치한 (B)/(A)/(B)의 2중 3층이 바람직하다.
- [0060] 또한 산화티탄을 함유하지 않는 B층을 외층으로 함으로써 필름 표면에 산화티탄이 번져 나오는 것을 방지할 수 있고, 또한 표면 평활성을 갖게 하는 것이 가능하다. 그것에 의해, 폴리아미드 수지가 본래 가지고 있는 인쇄 적성·하프톤 특성을 상실하지 않는 은폐성 필름을 얻을 수 있다.
- [0061] [첨가제]
- [0062] 본 발명의 은폐성 필름은 산화티탄을 함유하는 것이고, 산화티탄은 상기와 같이 광활성 작용을 갖고, 필름 황변의 요인이 되는 것이다. 따라서, 이 작용을 억제하기 위해서 은폐성 필름은 산화티탄과 함께 힌다드 아민계 광안정제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0063] 힌다드 아민계 광안정제의 함유량은 단층 구조의 은폐성 필름에 있어서도, 또한 복층 구조의 은폐성 필름의 A층에 있어서도 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지와 산화티탄의 합계 100질량부에 대하여 0.01~2질량부인 것이 바람직하고, 0.1~1질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 힌다드 아민계 광안정제의 함유량이 0.01질량부 미만이면 산화티탄에의 자외선 조사에 의해 발생하는 라디칼(알킬 라디칼, 퍼옥시 라디칼 등)이 일으키는 광산화 반응을 보다 효과적으로 억제할 수 없어 내후성이 불충분해지고, 산화 열화에 의한 인장 강도나 인장 신도의 저하가 발생하는 경우가 있다. 한편, 함유량이 2질량부를 초과하면 블리드아웃 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0065] 본 발명에 있어서 사용되는 힌다드 아민계 광안정제는 자외선의 조사에 의해 발생하는 라디칼을 트랩함으로써 광산화 반응을 억제하는 광안정제이면 되고, 예를 들면 힌다드 피페리딘 골격을 갖는 화합물 등이 예시된다. 구체적으로는, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸부틸말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 폴리[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노} 등을 들 수 있다.
- [0066] 본 발명의 은폐성 필름은 필요에 따라서 필름의 성능에 악영향을 주지 않는 범위에서 산화티탄 이외의 안료, 힌다드 아민계 광안정제 이외의 광안정제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 방부제, 대전방지제, 블록킹 방지제, 무기 미립자 등의 각종 첨가제를 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다.
- [0067] 또한, 은폐성 필름은 필름의 슬립성을 향상시키는 등의 목적으로 활제를 함유하고 있어도 된다. 활제로서는 무기계 활제, 유기계 활제 모두 사용할 수 있다. 활제의 구체예로서는 클레이, 탈크, 탄산칼슘, 탄산아연, 윌라스토나이트, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 규산 칼슘, 알루미늄 산 나트륨, 알루미늄 산 칼슘, 알루미늄 규산 마그네슘, 유리 벌룬, 카본블랙, 산화아연, 3산화안티몬, 제올라이트, 하이드로탈사이트, 층상 규산염, 에틸렌비스

스테아르산 아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 실리카가 바람직하다. 활제의 함유량은 폴리아미드 수지의 0.01~0.3질량%인 것이 바람직하다.

- [0068] [물성]
- [0069] 본 발명의 은폐성 필름의 은폐도는 0.3 이상인 것이 바람직하고, 0.4 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.5 이상인 것이 더욱 바람직하다. 은폐도가 0.3 미만에서는 은폐성 및 차광성이 불충분해지기 때문에 내용물이 들여다 보이는 경우가 있고, 또한 기름 등을 포함하는 내용물은 산화 열화하기 쉬워져 바람직하지 않다. 은폐성 필름의 은폐도를 0.3 이상으로 하기 위해서는 산화티탄 함유량을 본 발명에서 규정하는 범위로 조정함과 아울러, 은폐성 필름의 두께를 조정하면 좋다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 은폐도란 광학 농도계에 의해 측정되는 광학 농도(O.D.)를 의미한다. 이 값이 클수록 은폐성이 높다.
- [0071] 본 발명의 복층 구조의 은폐성 필름에 있어서, 120℃, 30분간의 레토르트 처리한 후의 A층과 B층의 라미네이트 강력은 3.0N/cm 이상인 것이 바람직하다. 라미네이트 강력이 3.0N/cm 미만이면 열수 처리 후, 특히 레토르트 처리 후의 포장 재료에 있어서 디라미네이션(delamination)이 발생할 가능성이 높아진다.
- [0072] 상술한 바와 같이, 산화티탄은 레토르트 처리 조건 하에서 응집하는 경우가 있고, 산화티탄을 함유하는 필름층은 레토르트 처리 후에 인접하는 필름층과의 라미네이트 강력이 저하하는 경우가 있다. 그러나, 산화티탄을 함유하는 A층이 비결정성 폴리아미드 수지를 함유함으로써 산화티탄의 응집을 억제할 수 있어, 레토르트 처리 후에도 B층과 뛰어난 라미네이트 강력을 가질 수 있다.
- [0073] 본 발명의 은폐성 필름의 인장 강도는 180MPa 이상인 것이 바람직하고, 190~220MPa인 것이 보다 바람직하다. 인장 강도가 180MPa 미만이면 충분한 기계 강도가 얻어지지 않는다.
- [0074] 또한 본 발명의 은폐성 필름의 인장 신도는 인장 강도와 마찬가지로의 관점에서 80% 이상인 것이 바람직하고, 90~120%인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 은폐성 필름의 두께는 필요한 은폐도나, 목적으로 하는 기계 강도나, 목적으로 하는 백색도 등에 따라 적당하게 선택할 수 있다. 본 발명의 은폐성 필름을 포장 재료에 제공할 경우에는 그 두께는 기계적 강도나 핸들링의 용이함의 관점에서 10~30 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 15~30 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다. 두께가 10 $\mu$ m 미만이면 충분한 기계 강도가 얻어지지 않는다.
- [0076] [제조 방법]
- [0077] 본 발명의 은폐성 필름은 이하의 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0078] 단층 구조의 은폐성 필름은 예를 들면 결정성 폴리아미드 수지, 비결정성 폴리아미드 수지 및 산화티탄을 압출기에서 가열 용융해서 T다이로부터 필름 형상으로 압출하고, 에어 나이프 캐스트법, 정전인가 캐스트법 등 공지의 캐스팅법에 의해 회전하는 냉각 드럼 상에서 냉각 고화해서 미연신 필름을 제작하고, 이 미연신 필름에 연신 처리를 실시함으로써 제조할 수 있다.
- [0079] 복층 구조의 은폐 필름은 예를 들면 제 1 압출기로부터 A층을 구성하는 성분을 압출하고, 제 2 압출기로부터 B층을 구성하는 성분을 압출하고, 이들 성분을 다이스 중에서 원하는 층 구성으로 되도록 중합하여 복층 구조의 미연신 필름을 제작한 뒤, 상기와 마찬가지로의 처리를 실시함으로써 제조할 수 있다.
- [0080] 충분한 기계 물성을 유지하기 위해서 본 발명의 은폐성 필름은 연신 필름인 것이 바람직하다. 연신 전의 필름이 배향하고 있으면 후공정에서 연신성이 저하하는 경우가 있기 때문에 연신 전의 필름은 실질적으로 무정형, 무배향의 상태인 것이 바람직하다.
- [0081] 연신 필름의 연신 배율은 1축 연신인 경우에는 1.5배 이상이 바람직하다. 종횡 2축 연신인 경우에는 종횡으로 각각 1.5배 이상이 바람직하고, 면적 배율로 통상 3배 이상, 바람직하게는 면적 배율로 해서 6~20배, 보다 바람직하게는 6.5~13배이다. 이 범위로 함으로써 뛰어난 기계 물성의 필름을 얻는 것이 가능하다.
- [0082] 필름의 연신 방법은 특별히 한정되지 않지만, 동시 2축 연신 방법이 바람직하다.
- [0083] 동시 2축 연신 방법을 적용하면 일반적으로 기계적 특성, 광학 특성, 열치수 안정성, 내핀홀성 등의 실용 특성을 필름에 겸비시킬 수 있다.
- [0084] 동시 2축 연신 방법이 바람직한 다른 이유로서, 종연신 후에 횡연신을 행하는 축차 2축 연신 방법에서는 종연신

시에 필름의 배향 결정화가 진행되어 횡연신시의 폴리아미드 수지의 연신성이 저하함으로써 산화티탄 농도가 높은 경우에 필름의 파단 빈도가 높아지는 경향이 있는 점을 들 수 있다.

- [0085] 2축 배향 폴리아미드계 수지 필름은 2축 배향 폴리에스테르계 수지 필름과 비교해서 치수 안정성이 낮다. 이 때문에, 일반적으로는 포장 봉투로서 사용할 때에 켈 현상이 발생하여 자동 충전 장치가 봉투를 정확하게 쥐고서 봉투 입구를 개구시킬 수 없어, 식품 등의 내용물이 누설되어버리는 문제가 있다. 이러한 현상은 축차 2축 연신 법에서는 현저하게 나타난다. 그리고, 필름의 폭방향을 따른 단부일수록 그러한 현상이 커지기 때문에 필름 단부와 중심부에 가까운 곳을 반으로 잘라 맞추는 포장 봉투에서는 수축률차가 일어나고, 봉투의 표면측의 치수와 이면측의 치수가 다르기 때문에 켈 현상이 발생한다. 이 켈 현상을 억제하기 위해서 폭방향으로 균일한 물성을 갖는 필름인, 소위 보잉이 억제된 필름을 제조할 수 있는 동시 2축 연신 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0086] 연신 처리 공정을 거친 필름은 연신 처리가 행하여진 텐터 내에 있어서 150~220℃의 온도에서 열고정되고, 필요에 따라서 0~10%, 바람직하게는 2~6%의 범위에서 중방향 및/또는 횡방향의 이완 처리가 실시된다.
- [0087] 얻어지는 은폐성 필름의 열수축율을 저감하기 위해서는 열고정 시간의 온도 및 시간을 최적화할 뿐만 아니라, 열이완 처리를 열고정 처리의 최고 온도보다 낮은 온도에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0088] 이렇게 해서 얻어진 단층 또는 복층 구조의 차폐성 필름에는 필요에 따라서 코로나 방전 처리 등의 표면 처리를 실시해도 좋다.
- [0089] [적층체]
- [0090] 본 발명의 적층체는 은폐성 필름의 한쪽 면에 수증기 배리어성 필름이 적층되고, 다른쪽 면에 실란트 필름이 적층된 것이다.
- [0091] 은폐성 필름에 실란트 필름을 적층해서 가열 밀봉성을 부여함으로써 적층체는 포장 봉투를 구성하거나, 트레이 포장의 덮개재 등으로서 사용할 수 있다.
- [0092] 실란트 필름을 구성하는 수지로서는 종래부터 알려진 수지를 사용할 수 있고, 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이나 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 등의 폴리에틸렌, 산변성 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 산변성 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체, 아이오노머 등의 폴리올레핀 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리에틸렌 수지, 산변성 폴리에틸렌 수지가 바람직하고, 특히 산변성 폴리에틸렌 수지가 포장 재료에 있어서 저온 가열 밀봉성이 얻어지는 점에서 가장 바람직하다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 다른 수지나 성분과 공중합이나 용융 혼합해서 사용해도 되며, 또한 변성 등을 행하여 사용해도 된다.
- [0093] 실란트 필름은 이들 수지 성분을 포함하는 것이고, 단층이어도 되고 다층이어도 된다. 실란트 필름의 두께는 용도에 따라 결정되지만, 일반적으로는 15~200 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0094] 또한, 은폐성 필름에 수증기 배리어성 필름을 적층함으로써 적층체는 수증기 배리어성을 가질 수 있다.
- [0095] 수증기 배리어성 필름으로서의 실리카 증착, 알루미늄 증착, 실리카알루미늄 2원 증착 등을 사용한 증착 필름이나, 염화비닐리덴계 수지, 변성 폴리비닐알코올, 에틸렌비닐알코올 공중합체, MXD 나일론 등으로 이루어지는 유기 배리어 필름을 들 수 있다. 졸겔법에 의해 얻어지는 실리카계(무기-유기의 하이브리드)의 배리어 필름이라도 좋다.
- [0096] 배리어성의 점으로부터 실리카 증착이나 알루미늄 증착 등을 사용한 증착 필름이 바람직하고, 그 두께는 특별히 한정되지 않지만 경제적인 면으로부터 3~50 $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하다.
- [0097] 수증기 배리어성 필름은 수증기 투과도가 70g/m<sup>2</sup>·day(40℃, 90% RH) 이하인 것이 바람직하고, 20g/m<sup>2</sup>·day 이하인 것이 보다 바람직하며, 10g/m<sup>2</sup>·day 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수증기 투과도가 70g/m<sup>2</sup>·day(40℃, 90% RH)를 초과할 경우에는 실용상 레토르트 용도 등에 사용하는 것이 어렵다.
- [0098] 시판의 증착 필름으로서의 다이니폰인사즈사제의 「IB 시리즈」, 톳판인사즈사제의 「GL, GX 시리즈」, 도레이 필름카코우사제의 「배리아록스」, 미쓰비시쥬시사제의 「테크배리어」, 오이케코교사제의 「MOS」, 토요보사제의 「에코시알」 등을 들 수 있다. 또한 시판의 유기 배리어 필름으로서의 쿠라레스사제의 「쿠라리스터」, 쿠레하카가쿠교사제의 「베세라」, 미쓰비시쥬시사제의 「슈퍼닐」, 코진사제의 「코배리어」, 다이셀사제의 「세네시」 등을 들 수 있다.

- [0099] 은폐성 필름에 실란트 필름이나 수증기 배리어성 필름을 적층하는 방법으로서 드라이 라미네이션법, 웨트 라미네이션법, 무용제 드라이 라미네이션법, 압출 라미네이션법 등의 라미네이션법이나, 2개 이상의 수지층을 동시에 압출해 적층하는 공압출법, 코터 등으로 막을 생성하는 코팅법 등을 들 수 있지만 밀착성, 내열성, 내수성 등을 감안하면 드라이 라미네이션법이 바람직하다.
- [0100] 은폐성 필름에 실란트 필름이나 수증기 배리어성 필름을 적층할 때에 사용되는 접착제로서는 이소시아네이트계, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계, 폴리에틸렌이민계, 폴리부타디엔계, 폴리올레핀계, 알킬티타네이트계 등의 접착제를 들 수 있다. 이것들 중에서 밀착성, 내열성, 내수성 등의 효과를 감안하면 이소시아네이트계, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계의 접착제가 바람직하고, 이소시아네이트 화합물, 폴리우레탄 및 우레탄 프리폴리머의 1종 또는 2종 이상의 혼합물 및 반응 생성물; 폴리에스테르, 폴리올 및 폴리에테르의 1종 또는 2종 이상과 이소시아네이트의 혼합물 및 반응 생성물; 또는 이것들의 용액 또는 분산액인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 포장재료의 사용 형태에 따라서 보일 처리 가능한 접착제나 레토르트 처리 가능한 접착제 등을 사용할 수 있다.
- [0101] 접착제를 은폐성 필름에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 그라비아 롤 코팅, 리버스롤 코팅, 와이어바 코팅, 에어 나이프 코팅 등의 통상의 방법을 사용할 수 있다.
- [0102] 접착제의 고형분 농도는 도장 장치나 건조·가열 장치의 사양에 따라 적당하게 변경될 수 있는 것이지만, 너무 희박한 용액에서는 라미네이트 강력이 낮아지는 경우가 있다. 한편, 고형분 농도가 지나치게 높으면 균일한 접착제가 얻어지기 어려워 도장성에 문제가 발생하기 쉽다. 이러한 관점에서 접착제의 고형분 농도는 5~50질량%인 것이 바람직하다.
- [0103] 접착제층의 두께는 밀착성을 충분히 높이기 위해서 0.05~5.0 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 특히 드라이 라미네이션법에 의해 접착제가 도포되는 경우에는 1.0~5.0 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0104] [포장 재료]
- [0105] 본 발명의 포장 재료는 수증기 배리어성 필름/은폐성 필름/실란트 필름의 3층을 갖는 적층체에 의해 구성된 것이다.
- [0106] 포장 재료의 형태로서는 포장 봉투, 시트, 트레이, 케이스, 진공팩 포장, 덮개재, 카튼 포장, 라벨, 창재, 컨테이너, 애플 포장 등을 들 수 있고, 포장 봉투의 형태로서는 삼방향 밀봉 봉투, 사방향 밀봉 봉투, 필로우 봉투, 스탠딩 파우치, 로켓 포장 봉투 등을 들 수 있다.
- [0107] 본 발명의 포장 재료는 포장 봉투로 한 경우에 특히 현저한 효과를 발휘한다. 즉, 이 포장 봉투에 기름과 물을 포함하는 내용물을 충전해 레토르트 처리를 행했을 때에 기름과 접촉하고 있는 부분과 물과 접촉하고 있는 부분의 백색도의 차이가 매우 작아지므로, 외관이 손상되는 농담차가 발생하지 않는다. 구체적으로는, 기름과 접촉하고 있는 부분과 물과 접촉하고 있는 부분의 후술하는 백색도의 차를 1 미만으로 할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 포장 재료는, 예를 들면 과일, 주스, 음료수, 술, 조리 식품, 수산 가공 제품, 냉동 식품, 고기 제품, 조림, 떡, 스프, 조미료 등의 각종 음식물; 액체 세제; 화장품; 화성품과 같은 내용물을 충전 포장할 수 있다. 특히, 산화 열화의 영향을 받기 쉬운 기름을 포함한 제품의 포장에 알맞고, 가게 앞에서의 상품진열시에 태양광이나 형광등광에 노출되는 조건하에서 효과를 발휘할 수 있다.
- [0109] 실시예
- [0110] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 1. 측정 방법
- [0112] (1) 두께
- [0113] 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 은폐성 필름의 단면 관찰을 행하고, 그 총 두께나 각 층의 두께를 측정했다.
- [0114] (2) 은폐도
- [0115] 맥베스사제 광학 농도계 TR932를 사용하고, 직경 3mm의 투과 노즐을 사용해서 측정되는 은폐성 필름의 광학농도(O.D.)를 은폐도로 했다.
- [0116] (3) 인장 강도 및 인장 신도
- [0117] 시마즈세이사쿠쇼사제 DSS-500형 오토그래프를 사용하고, ASTM D882에 준하여 은폐성 필름의 인장 강도, 인장

신도를 필름의 MD, TD의 2방향에 대해서 측정하고, 평균값으로 평가했다. 측정은 23℃, 50% RH의 환경하에 2시간 이상 방치한 시료에 대해서 23℃, 50% RH의 조건하에서 실시했다.

- [0118] (4) 연신성
- [0119] 은폐성 필름을 연신해서 1000m 제막하는 동안에 과단이 발생하는 횟수가 2회 미만인 경우에는 연신성이 ○이라고 평가하고, 2회 이상인 경우에는 연신성이 ×라고 평가했다.
- [0120] (5) 내후성
- [0121] 은폐성 필름에 ATLAS사제 Ci4000을 사용하고, ISO 4892-2에 준하여 광원: 크세논 램프, 방사 조도: 340nm, 0.55W/m<sup>2</sup>, 온도: 60℃, 상대습도: 65%, 조사 시간: 300시간의 조건으로 자외선 조사를 행했다.
- [0122] 자외선 조사 후의 은폐성 필름의 인장 강도 및 인장 신도를 상기 (3)에 기재한 방법으로 측정하고, 자외선 조사되어 있지 않은 은폐성 필름 그것들도 사용하여 다음 식과 같이 해서 유지율을 산출했다.
- [0123] 인장 강도 유지율(%)=(자외선 조사 후의 은폐성 필름의 인장 강도/자외선 조사되어 있지 않은 은폐성 필름의 인장 강도)×100
- [0124] 인장 신도 유지율(%)=(자외선 조사 후의 은폐성 필름의 인장 신도/자외선 조사되어 있지 않은 은폐성 필름의 인장 신도)×100
- [0125] 은폐성 필름의 내후성을 이하의 기준으로 평가했다.
- [0126] ○: 인장 강도·인장 신도 유지율이 80% 이상
- [0127] ×: 인장 강도·인장 신도 유지율이 80% 미만
- [0128] (6) 레토르트 처리 후의 외관 평가(농담 편차)
- [0129] 제작한 삼방향 봉투에 식물성 기름(닛신오일리오사제, 샐러드유) 50g과, 물 50g을 충전해 밀봉하고, 고온 고압 조리 살균 장치(히사카세이사쿠쇼사제 RCS-60SPXTG)를 사용하여 온도 120℃, 압력 1.8kgf/cm<sup>2</sup>의 조건 하, 열수 샤워식으로 30분간 레토르트 처리를 실시했다.
- [0130] 기름과 접촉하고 있는 부분의 백색도(L)(oil)와, 물과 접촉하고 있는 부분의 백색도(L)(water)를 니혼덴쇼쿠교사제의 분광식 색차계 SE-6000을 사용하고, 반사법에 의해 JISZ8729의 시험 방법으로 측정했다.
- [0131] L(oil)-L(water)의 절대값이 1 미만인 경우에는 농담 편차로서 확인할 수 없기 때문에 외관이 ○이라고 평가하고, 절대값이 1 이상인 경우에는 농담 편차로서 육안으로 확인되기 때문에 외관이 ×라고 평가했다.
- [0132] 농담 편차를 확인할 수 없는, 외관 평가가 ○인 포장 봉투의 외관 화상의 예를 도 1에 나타냈다. 또한, 명료한 농담 편차를 육안으로 확인할 수 있어 외관 평가가 ×인 포장 봉투의 외관 화상의 예를 도 2에 나타냈다.
- [0133] (7) 레토르트 처리 후의 라미네이트 성능
- [0134] 제작한 삼방향 봉투에 순수 100ml를 충전해 밀봉하고, 고온 고압 조리 살균 장치(히사카세이사쿠쇼사제 RCS-60SPXTG)를 사용하여 온도 120℃, 압력 1.8kgf/cm<sup>2</sup>의 조건 하, 열수 샤워식으로 30분간 레토르트 처리를 실시했다.
- [0135] 레토르트 처리된 삼방향 봉투를 구성하는 적층체를 MD 100mm×TD 15mm의 직사각형으로 재단하고, 은폐성 필름과 실란트 필름 사이를 핀셋으로 MD로 30mm 박리하여 라미네이트 강력 측정용 시험편을 제작했다.
- [0136] 시험편을 23℃, 50% RH의 환경 하에 2시간 이상 방치한 후, 50N 측정용 로드셀과 샘플 척을 장착한 시마즈세이사쿠쇼사제 AS-1S형 오토그래프를 사용하여 박리한 각각의 필름의 단부를 고정한 후, 시험편이 「T형」으로 유지되도록 하면서 인장 속도 300mm/min으로 MD로 30mm 박리했다. 20점의 시험편에 대해서 박리시의 강력을 측정하고, 그것들의 평균값을 라미네이트 강력으로 했다. 라미네이트 강력이 3.0N/cm 이상이었던 경우에는 ○(양호)로 평가하고, 3.0N/cm 미만인 경우에는 ×(불량)로 평가했다.
- [0137] 또한, 라미네이트 강력 측정에 의해 나타난 박리 계면의 특정을 행하고, 산화티탄 함유층 내에서 박리된 시험편의 수가 1점 이하인 경우에는 ○, 2점 이상인 경우에는 ×로 평가했다.
- [0138] (8) 수증기 투과도
- [0139] 적층체를 구성하는 수증기 배리어성 필름의 수증기 투과도는 JIS K-7129B법에 기재된 방법에 준하고, 모콘사제

PERMATRAN-W 3/33을 사용하여 온도 40℃, 습도 90% RH의 조건 하에서 측정했다. 단위는 g/(m<sup>2</sup>·day)이다.

- [0140] 2. 원료
- [0141] 하기의 실시예·비교예에 있어서 사용한 원료는 이하와 같다.
- [0142] (1) 나일론6 수지
- [0143] ·유니티카사제 A1030BRF, 상대점도 3.0
- [0144] (2) MX 나일론 수지(MXD-6)
- [0145] ·미쓰비시가스카카쿠사제 MX 나일론-S S6011, 상대점도 2.7
- [0146] (3) 비결정성 폴리아미드 수지
- [0147] ·EMS-CHEMIE사제 XE-3038(디아민: 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸-디시클로헥실렌메탄, 디카르복실산: 테레프탈산, 이소프탈산)
- [0148] ·EMS-CHEMIE사제 그리보리 G21(디아민: 헥사메틸렌디아민, 디카르복실산: 테레프탈산, 이소프탈산)(유리전이온도: 125℃)
- [0149] (4) 폴리아미드 엘라스토머 수지(PA엘라스토머)
- [0150] ·아사히카세이사제 터프텍 M1913[M-SEBS, 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머(변성 타입)](분해 개시 온도: 245℃)
- [0151] (5) 산화티탄
- [0152] ·듀폰사제 Ti-Pure(루틸형, 평균 입경 0.35 $\mu$ m)
- [0153] (6) 산화티탄 마스터 배치
- [0154] 나일론6 수지 40질량부와 산화티탄 60질량부를 드라이블렌드하여 얻어진 브랜드물을 실린더 설정 온도 250℃에서 30mm 지름의 2축 압출기로 용융 혼련하고, 스트랜드 형상으로 압출하고, 냉각, 고화 후에 절단했다. 얻어진 펠렛을 산화티탄 마스터 배치로서 사용했다.
- [0155] (7) 힌다드 아민계 광안정제(HALS)
- [0156] ·치바스페셜티케미컬즈사제 CHIMASSORB 2020 FDL
- [0157] (8) 수증기 배리어성 필름
- [0158] ·배리어 PET 필름: 도레이필름카코우사제 VM-PET 1011HG-CR(증착층: 알루미늄, 수증기 투과도: 1.5g/m<sup>2</sup>·day(40℃, 90% RH))
- [0159] ·배리어 나일론 필름: 토요보사제 에코시알 VN400(증착층: 실리카/알루미늄, 수증기 투과도: 2g/m<sup>2</sup>·day(40℃, 90% RH))
- [0160] (9) 실란트 필름
- [0161] ·CPP 필름: 토셀로사제 무연신 폴리프로필렌 필름 RXC-21(두께 50 $\mu$ m)
- [0162] 실시예 1
- [0163] 나일론6 수지 89질량부와, 비결정성 폴리아미드 수지(XE-3038) 1질량부와, 산화티탄 10질량부와, 힌다드 아민계 광안정제 0.5질량부를 블렌드하고, 실린더 온도 260℃로 설정한 단축 압출기에 공급해서 용융하고, T다이로부터 압출하여, 설정 온도 20℃의 냉각 물에 접촉시켜서 두께 180 $\mu$ m의 미연신 시트를 얻었다.
- [0164] 얻어진 미연신 시트를 50℃로 조정된 온수조에 2분간 침지하고, 이어서 동시 2축 연신기에서 연신 온도 180℃에서 중 3배, 횡 3.3배로 연신하고, 200℃에서 5초간의 열처리를 행하고, 또한 횡방향으로 5%의 이완 처리를 행하고, 냉각하여 두께 18 $\mu$ m의 단층 구조의 은폐성 필름을 얻었다.
- [0165] 얻어진 은폐성 필름의 편면에 코로나 방전 처리를 실시하고, 그 코로나 처리면에 접착제(미츠이카가쿠폴리우레탄사제 타케락 A-525/타케네이트 A-52 2액형)를 도포하고, 도포한 필름을 80℃의 열풍 건조기에서 10초간 건조시켜서 접착제 도포량이 4g/m<sup>2</sup>가 되도록 했다. 그 접착제 도포면에 대하여 수증기 배리어성 필름으로서 배리어

PET 필름을 닙 롤로 접합하여(닙 조건: 80℃) 은폐성 필름과 배리어 PET 필름의 라미네이트 필름을 얻었다.

- [0166] 또한 그 라미네이트 필름의 은폐성 필름면에 코로나 방전 처리를 실시하고, 그 코로나 처리면에 상기와 마찬가지로의 접착제를 도포하고, 건조시켰다. 그 접착제도포면에 대하여 실란트 필름을 그 코로나 처리면이 겹치도록 해서 닙 롤에 의해 접합하고(닙 조건: 80℃), 40℃의 분위기에서 72시간 에이징했다. 이것에 의해, 배리어 PET 필름/은폐성 필름/실란트 필름의 3층으로 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0167] 얻어진 배리어 PET 필름/은폐성 필름/실란트 필름의 3층으로 이루어지는 적층체를 바깥치수 MD 300mm, TD 200mm의 크기로 잘라내고, 후지임펄스사제 임펄스실러 를 이용하여 포장 재료로서 바깥치수 MD 150mm, TD 200mm, 밀봉폭 10mm의 삼방향 봉투를 제작했다.
- [0168] 실시예 2~3, 5~13, 15~16, 비교예 1~5
- [0169] 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드 수지의 종류나 배합 비율, 산화티탄과 힌다드 아민계 광안정제의 배합 비율, 필름의 두께 등을 표 1 기재와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조작에 의해 단층 구조의 은폐성 필름, 적층체 및 포장 재료를 제작했다. 또한, 비교예 5는 비결정성 폴리아미드 수지 대신에 폴리아미드 엘라스토머 수지를 사용했다.
- [0170] 실시예 4
- [0171] 수증기 배리어성 필름을 배리어 PET 필름에서 배리어 나일론 필름으로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로의 조작에 의해 적층체 및 포장 재료를 얻었다.
- [0172] 실시예 14
- [0173] 미연신 시트의 연신시에 종방향으로 연신 온도 60℃, 연신 배율 2.8배로 연신하고, 이어서 횡방향으로 3.5배로 축차 연신한 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로의 조작에 의해 은폐성 필름, 적층체 및 포장 재료를 얻었다.
- [0174] 실시예 17
- [0175] 산화티탄 대신에 산화티탄 마스터 배치를 사용하고, 또한 결정성 폴리아미드 수지의 배합량을 변경한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로의 조작에 의해 단층 구조의 은폐성 필름, 적층체 및 포장 재료를 제작했다.
- [0176] 실시예 18
- [0177] 제 1 압출기에 나일론6 수지 89질량부와, 비결정성 폴리아미드 수지(XE-3038) 1질량부와, 산화티탄 10질량부와, 힌다드 아민계 광안정제 0.5질량부를 블렌드하고나서 투입하고, 260℃에서 용융 압출했다. 한편, 제 2 압출기에 나일론6 수지를 투입하고, 260℃에서 용융 압출했다. 제 1 및 제 2 압출기에서 각각 용융한 2종의 수지를 다이스 중에서 중합하고, 제 1 압출기 유래의 산화티탄을 함유하는 A층과, 제 2 압출기 유래의 산화티탄을 함유하지 않는 B층으로 이루어지는 B/A/B의 3층 구성의 시트를 T다이로부터 압출했다. 이것을 표면 온도 20℃의 냉각 롤에 밀착시켜 각 층의 두께(B/A/B)가 40/100/40(μm)이며, 총 두께가 180μm인 미연신 시트를 얻었다.
- [0178] 얻어진 미연신 시트를 50℃로 조정된 온수조에 2분간 침지하고, 그 후에 동시 2축 연신기에서 연신 온도 180℃에서 종 3배, 횡 3.3배로 연신하고, 200℃에서 5초간의 열처리를 행하고, 또한 횡방향으로 5%의 이완 처리를 행하고, 냉각하여 2축 연신된 두께 18μm의 복층 구조의 은폐성 필름을 얻었다. 이 은폐성 필름의 각 층의 두께(B/A/B)는 4/10/4(μm)이었다.
- [0179] 얻어진 은폐성 필름을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 배리어 PET 필름/은폐성 필름/실란트 필름의 3층으로 이루어지는 적층체를 얻고, 얻어진 적층체를 이용하여 포장 재료를 제작했다.
- [0180] 실시예 19~24, 26~32, 비교예 6~10
- [0181] A층에 사용하는 결정성 폴리아미드 수지와 비결정성 폴리아미드의 종류와 배합 비율, 산화티탄과 힌다드 아민계 광안정제의 배합 비율, A층과 B층의 층 구성 등을 표 2 기재와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로의 조작에 의해 복층 구조의 은폐 필름, 적층체 및 포장 재료를 제작했다. 또한, 실시예 23에서는 A층에 결정성 폴리아미드 수지를 배합하지 않았다. 또한, 비교예 10에서는 비결정성 폴리아미드 수지 대신에 폴리아미드 엘라스토머 수지를 사용했다.
- [0182] 실시예 25
- [0183] 수증기 배리어성 필름을 배리어 PET 필름으로부터 배리어 나일론 필름으로 변경한 것 이외에는 실시예 24와 마

찬가지의 조작에 의해 적층체 및 포장 재료를 제작했다.

[0184] 실시예 33

[0185] 산화티탄 대신에 산화티탄 마스터 배치를 사용하고, 또한 A층의 결정성 폴리아미드 수지의 배합량을 변경한 것 이외에는 실시예 19와 마찬가지로의 조작에 의해 복층 구조의 은폐 필름, 적층체 및 포장 재료를 제작했다.

[0186] 실시예 1~17, 비교예 1~5에서 얻어진 단층 구조의 은폐성 필름, 적층체, 포장 재료에 대해서 조성이나 특성 등을 표 1에 나타낸다.

[0187] 또한 실시예 18~33, 비교예 6~10에서 얻어진 복층 구조의 은폐성 필름, 적층체, 포장 재료에 대해서 조성이나 특성 등을 표 2에 나타낸다.

표 1

		단층 구조의 은폐성 필름										적층체 구성	포장 재료 특성		
		조성					두께 μm	2축 연신 율	특성					수증기 배리어성 필름 종류	
결정성 폴리아미드 수지 종류	질량부	비결정성 폴리아미드 수지 종류	질량부	산화 티탄 질량부	HALS 질량부	은폐도			인장 강도 MPa	인장 신도 %	연신성	내투성 (유지율)			케톤류의 치환 외관 평가 (농도 편차)
							인장 강도	인장 신도							
1	나일론6	89	XE-3038	1	10	0.5	0.38	220	100	○	○	○	○	○	○
2	나일론6	70	XE-3038	20	10	0.5	0.38	195	109	○	○	○	○	○	○
3	나일론6	50	XE-3038	40	10	0.5	0.38	190	115	○	○	○	○	○	○
4	나일론6	50	XE-3038	40	10	0.5	0.38	190	115	○	○	○	○	○	○
5	나일론6	85	XE-3038	10	5	0.05	0.30	240	110	○	○	○	○	○	○
6	나일론6	60	XE-3038	10	30	0.5	0.70	210	100	○	○	○	○	○	○
7	나일론6	40	XE-3038	10	50	0.5	1.20	189	92	○	○	○	○	○	○
8	나일론6	10	XE-3038	40	50	0.5	1.20	183	88	○	○	○	○	○	○
9	나일론6	94	XE-3038	1	5	0.5	0.34	245	121	○	○	○	○	○	○
10	나일론6	80	XE-3038	10	10	0.5	0.32	200	108	○	○	○	○	○	○
11	나일론6	80	XE-3038	10	10	1	0.38	221	108	○	○	○	○	○	○
12	나일론6	80	XE-3038	10	10	2	0.45	230	125	○	○	○	○	○	○
13	나일론6	80	G21	10	10	0.5	0.38	212	109	○	○	○	○	○	○
14	나일론6	80	G21	10	10	0.5	0.42	235	95	○	○	○	○	○	○
15	MXD-6	50	XE-3038	40	10	0.5	0.40	192	108	○	○	○	○	○	○
16	나일론6	80	G21	10	10	—	0.38	213	111	○	○	○	○	○	○
17	나일론6	70	XE-3038	20	10*	0.5	0.39	197	110	○	○	○	○	○	○
1	나일론6	90	—	—	10	0.5	0.38	220	102	○	○	○	○	○	○
2	나일론6	40	XE-3038	50	10	0.5	0.38	150	60	○	○	○	○	○	○
3	나일론6	87	XE-3038	10	3	0.5	0.24	246	106	○	○	○	○	○	○
4	나일론6	35	XE-3038	10	55	0.5	—	160	70	○	○	○	○	○	○
5	나일론6	80	PA엘라스도머	10	10	0.5	0.38	223	112	○	○	○	○	○	○

\*:산화티탄 마스터 배치를 사용

[0188]



봉투의 레토르트 처리 후의 외관 화상(도 2)이 나타내는 바와 같이 포장 봉투 내부에 있어서 식용 기름이 접촉한 부분과 물이 접촉한 부분에서는 포장체의 외관에 색조의 차가 생기고, 그 차는 명료한 농담 편차로서 시각적으로 확인되었다. 또한, 비교예 6의 복층 구조의 은폐성 필름에서는 산화티탄 함유층에 비결정성 폴리아미드 수지를 함유하지 않기 때문에 레토르트 처리 후에 산화티탄이 응집하고, 라미네이트 강력이 낮은 것이 되었다.

[0192] 비교예 2, 7의 은폐 필름은 농담 편차는 발생하지 않았지만, 비결정성 폴리아미드 수지의 함유량이 규정량보다 많기 때문에 기계 물성이 현저하게 낮아 180MPa 이상의 인장 강도, 80% 이상의 인장 신도를 얻을 수 없었다.

[0193] 비교예 3, 8의 은폐성 필름은 농담 편차는 발생하지 않았지만, 산화티탄의 함유량이 규정량보다 적기 때문에 은폐도가 0.3 미만이 되어 충분한 은폐성이 얻어지지 않았다.

[0194] 비교예 4, 9의 은폐성 필름은 농담 편차는 발생하지 않았지만, 산화티탄의 함유량이 규정량보다 많기 때문에 기계 물성이 낮을 뿐만 아니라, 연신 공정에 있어서의 필름 절단 빈도가 높고, 조업성이 현저하게 낮은 것이어서 실용에 제공할 수 없는 것이었다.

**도면**

**도면1**



도면2

