

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
B01D 53/28

(45) 공고일자 1994년07월20일
(11) 공고번호 94-006399

(21) 출원번호	특1991-0019245	(65) 공개번호	특1993-0003954
(22) 출원일자	1991년10월31일	(43) 공개일자	1993년03월22일
(30) 우선권 주장	91-222442 1991년08월08일 일본(JP)		
(71) 출원인	사사끼가가야구형 가부시끼가이샤 사사끼 기요시 일본국 교토시 야마시나구 간슈지 니시키타데쵸 10반쵸노 1도미따세이아 구 가부시끼가야사 도미따 스미히로 일본국 도쿠시마켄 나루토시 세토쵸 아끼노가미 아자마루야마 85반쵸노 1		
(72) 발명자	시게따 가즈미 일본국 시가켄 오오쯔시 히에이다이라 2쵸메 21-16 이소지마 에이치 일본국 시가켄 고오가궁 고오세이쵸 키타야마다이 4쵸메 4노 16 하야시 히로노부 일본국 도쿠시마켄 이따노궁 아이즈미쵸 쇼즈이 아자세이쵸 59-3		
(74) 대리인	손경한, 이권희, 서종완		

심사관 : 홍정표 (책자공보 제3685호)

(54) 조습성 조성물 및 조습성 성형품

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

조습성 조성물 및 조습성 성형품

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예 1에서 얻어진 시트시료(試料)와 비교용 프레이트시료와의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제2도는 본 발명의 실시예 2에서 얻어진 시트시료의 조습기능을 나타내는 곡선도.

제3도는 본 발명의 실시예 2에서 얻어진 다른 시트시료의 조습기능을 나타내는 곡선도.

제4도는 본 발명 실시예에서 얻어진 3층 인플레이션필름의 층구성을 나타내는 설명도.

제5도는 본 발명의 실시예 3에서 얻어진 A1 코트라미네이트필름의 층구성을 나타내는 설명도.

제6도는 본 발명의 실시예 3에서 얻어진 KOP 코트라미네이트필름의 층구성을 나타내는 설명도.

제7도는 제 4 도에서 나타내는 필름으로 만든 본 발명품의 자루와 비교용 시판품의 자루와의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제8도는 제 5 도에 나타내는 필름에서 만든 본 발명의 자루와 비교용 시판품의 자루와의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제9도는 제 6 도에 나타내는 필름에서 만든 본 발명품의 자루와 비교용 시판품의 자루와의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제10도는 본 발명의 실시예 4에서 얻어진 광구(廣口) 용기의 속뚜껑 이 시료와 비교용 일반품과의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제11도는 본 발명의 실시예 5에서 얻어진 시트시료와 시판의 황산마그네슘을 사용하여 만든 비교용

시트시료와의 조습기능을 비교하여 나타내는 곡선도.

제12도는 본 발명의 실시예 5에서 얻어진 시료에 대하여 흡습(吸濕)후의 표면의 결정(結晶)구조를 나타내는 현미경사진도.

제13도는 본 발명의 실시예 5에 나타내는 비교용 시트시료에 대하여 흡습후의 표면의 결정구조를 나타내는 현미경사진도.

제14도는 본 발명의 실시예 6에서 얻어진 발포(發泡) 이충품시료에 대한 흡습시험결과를 나타내는 곡선도.

제15도는 본 발명의 실시예 7에서 얻어진 무수(無水) 황산마그네슘함유 폴리에틸렌 시트시료와, 비교용 황산마그네슘 5수화물(水和物) 함유 폴리에틸렌 시트와의 흡습속도를 비교하여 나타내는 곡선도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 습도를 일정습도로 유지할 수 있는 조습기능이 있는 조습성 조성물 및 이 조성물에서 얻을 수 있는 조습성 성형품에 관한 것이다.

종래에는 식품, 의약품, 전자부품, 정밀기계 등의 모든 분야에 있어서 흡습에 기인하는 산화 등에 의한 상품 등의 품질열화(劣化)를 방지하는 목적으로, 실리카겔, 염화칼슘, 생석회(生石灰), 제오라이트 등의 건조제가 사용되었다. 이들의 건조제는, 입상(粒狀) 혹은 입상의 상태로 종이, 부직포에 의해 포장되거나, 혹은, 용기 등에 봉입(封入)된 상태로 상품과 함께 포재(包材)에 투입되어 사용되었다.

종래부터 건조제로서 사용되고 있는 실리카겔, 제오라이트, 염화칼슘, 생석회 등의 건조제는 그 물리적, 화학적 성질에 의하여 건조력이나 흡습력이 강하여, 밀봉된 용기 및 자루 등에 넣으면 단기간에 그 내부의 수분을 흡수하여, 습도 0%로 될때까지 한없이 내부의 수분을 계속 흡수한다. 이것은, 각각의 건조제가 가지는 화학적, 물리적 작용이며, 외부에 대하여 상품을 밀봉하기 위하여 사용되는 포재 등에 넣어서 사용하는 경우, 습도를 일정하게 보존하고 내용물에 적당한 정도의 습도를 유지시킬 수가 없었다. 즉, 종래의 건조제는 습도 조절기능은 없었다.

본 발명은, 종래의 건조제에서는 가능하지 못하였던 조습기능을 가지고, 습도 60~10%의 범위에서 임의의 일정습도로 유지할 수 있는 조습기능이 있는 조습성 조성물 및 이 조성물에서 얻어지는 조습성 성형품을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

본 발명은, 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명자들이 면밀한 연구를 거듭한 결과 완성한 것으로서, 열가소성(熱可塑性)수지에, 특정의 조습제를 특정량을 배합함으로써, 조습성을 가지고, 더우기 흡습력, 비산성(飛散性), 지속력, 조해성(潮解性)에 있어서 우수한 조습성 조성물을 제공하는데 성공한 것이다.

즉, 본 발명의 조습성 조성물은, 열가소성수지 100중량부에 대하여, 식 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (단 $0 \leq n \leq 3$)로 표시되고, 또한 평균입자지름이 $30 \mu m$ 이하인 황산마그네슘을 5~400중량부 배합하여 이루어지는 것이다.

이와같이 규정되는 황산마그네슘은, 습기를 흡수하면, 처음에는 6수염(水鹽)을 생성하고, 흡습량의 증가에 따라 6수염만이 증가하고, 그동안 1~5수염이 생성하지 않고, 무수염이 극소로 될 때, 즉 흡수율이 43~48%로 된 시점에서 7수염으로 변화하는 조습제이다.

본 발명에 사용되는 열가소성수지로서는, 특히 한정되지 않고 공지의 것을 사용할 수 있지만, 예를 들면 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리카보네이트, 폴리아미드(PA), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌-메타아크릴레이트 공중합체(EMA), 에틸렌-메타아크릴레이트 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, 폴리에스테르, 폴리염화비닐리덴(PVDC) 등을 들 수 있고, 이들 중 한종 또는 두종이상을 사용할 수가 있다.

또, 본 발명에 있어서, 열가소성수지와 함께 사용되는 조습제로서는, 식 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (단 $0 \leq n \leq 3$)로 표시되는 황산마그네슘, 특히 전기(前記)한 수지에 대하여 탁월한 분산성을 가지는 황산마그네슘이 바람직하다. 3수화물을 넘는 황산마그네슘 수화물은 수지와 함께 섞을때, 섞을때의 가운데 의하여 자기가 가지는 수화수(水和水)를 방출하여, 제조중의 장애가 발생하고, 유효한 기능을 발휘할 수 있는 조습성 조성물을 얻을 수가 없으며, 또 이 조성물로부터 필름, 시트, 용기 등의 성형품을 만들려고 하여도, 상품가치가 있는 조습성 성형품을 얻을 수가 없다. 또 상기의 조습제는 평균입자 지름이 $30 \mu m$ 이하의 것이다. 이와같이 평균입자 지름이 작은 황산마그네슘은, 비표면적(比表面積)의 변동범위가 최대로 $4.0 \sim 1.5 m^2/g$ 로서 그 변동이 작다. 그리고 필요에 따라, 황산마그네슘은 입자지름이 다른 것을 섞어서 사용하여도 좋다.

여기에서 황산마그네슘의 평균입자 지름이 $30 \mu m$ 를 넘을 경우는, 흡습성 조성물의 흡습속도가 느리게 된다. 또 황산마그네슘의 비표면적의 변동이 크게되어, 조습성 조성물로부터 성형품을 만들었을 경우, 흡습에 수반하여 성형품의 팽창, 수축, 균열 등이 발생하여 길이 안정성을 유지할 수가 없고, 실용적인 성형품을 얻을 수가 없게 된다.

본 발명에 있어서 배합하는 원료의 비율은, 열가소성수지 100중량부에 대하여, 조습제 5~400중량부이며, 이 범위내에 있어서 용도에 따라 적절히 선택된다. 조습제의 비율이 상기 범위의 경우에는, 조습제의 수지중에서의 분산성이 좋고, 높은 조습성, 흡습성, 보수성, 지속성을 가지고, 더우기 성형적성에 우수한 것으로 되고, 본 발명의 목적으로 하는 조습성 조성물을 얻을 수가 있다.

본 발명의 조습성 조성물에 있어서는, 상기 열가소성수지 및 조습제 외에, 발포제를 원료로서 첨가할 수도 있다. 발포제로서는, 특히 한정되지 않고 공지의 것을 넓게 사용할 수가 있고, 예를들면 아

조이소부티로니트릴, 아조디카본아미드, 4,4'-옥시벤젠술폰닐히드라지드 등을 들 수가 있다. 발포제의 사용량은, 열가소성수지 100중량부에 대해, 0.2~10중량부가 바람직하다. 이 발포제가 첨가된 발포성조습성 조성물로부터 얻어질 수 있는 발포조습성 성형체는, 경량으로 발포체내부에까지 흡습효과가 미치기 때문에 더욱 높은 흡습력을 가져오게 하는 것이다.

이외에, 첨가제로서 공지의 가소제, 안정제, 활제(滑劑), 착색제 등을 필요에 따라, 본 발명의 목적을 저해하지 않은 정도로 적절히 가해도 좋다.

또 본 발명에서는 본 발명의 조습성 조성물을 형성함으로서 얻어질 수 있는 조습성 성형품도 포함하는 것이다.

본 발명의 조습성 조성물 및 그 성형품의 제조방법으로서는, 특히 제한은 없고, 통상 다음과 같은 방법으로 제조할 수가 있다. 즉, 전기의 열가소성수지, 조습제 및 필요에 의하여 기타의 첨가제를, 믹싱그릴 등의 혼합기, 혼합성형기 등을 사용하여 약 100~350℃의 온도로 약 5~40분간 혼합하면 조습성 조성물이 얻어지고, 다시 이 조성물을 성형함으로서 조습성 성형품이 얻어질 수 있다.

다시 본 발명의 조습성 성형품에는, 조습성 조성물에서 얻어지는 조습성 적층재의 적어도 한층을 적층한 적층조습성 성형품도 포함하는 것이다. 이 조습성 적층재와 적층되는 다른 적층재로서는, 본 발명의 조성물의 원료인 전기의 열가소성수지 등의 수지류, 종이류, 섬유류, 금속류, 각종도료, 각종접착제 등을 사용할 수가 있다. 그리고, 본 발명의 조습성 조성물에서 얻어지는 조습성 적층재의 적어도 한층이란, 조성물 달리한 본 발명의 조습성 조성물로부터 얻어지는 두종이상의 적층재를 사용할 수 있는 것을 의미한다. 적층재의 종류, 양(두께) 및 적층수는, 본 발명의 목적을 달성하는 한 한정되지 않고 광범하게 사용할 수가 있고, 용도(요구)에 따라 적절히 선택된다.

상기 적층화의 가장 일반적인 예는, 상기 조습성 적층재로 라미네이트된 필름, 시트 또는 플레이트이다. 이 적층구성의 경우의 수지구성에 대한 구체예를 다음에 열거하지만, 본 발명은 이것에 한정되지는 않는다.

저밀도 폴리에틸렌(LDPE)/중밀도 폴리에틸렌(MDPE)

고밀도 폴리에틸렌(HDPE)/LDPE/HDPE

HDPE/LDPE/LDPE

HDPE/EMA/LDPE

HDPE/이오노마

PA/이오노마

PP/EVA/PP

PP/EVA/LDPE

PA/접착성 PE/이오노마

PA/접착성 PE/EVA

PA/접착성 PE/HDPE

PA/접착성 PE/직쇄상(直鎖狀) 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)

PA/접착성 LLDPE/LLDPE

PA/접착성 PP/EVA

LDPE/PA/EVA

EVA/PVDC/EVA

EVA/PVDC/이오노마

LDPE/접착성 PE/PA

그리고 상기 적층예에 있어서 「접착성」이란 접착제에 의한 적층을 의미한다. 또 조습제는 상기의 수지층의 어느 것에 함유되어도 좋지만, 적층화의 주된 목적이 흡습성포재의 제조에 있으므로 외층(外層)에 함유시킬 필요는 없다. 그리고 알루미늄박지 등을 붙여서 외부로부터의 수분, 광 등을 거의 완전히 차단할 수도 있다. 적층은 압출(押出) 라미네이션법, 공압출(共押出) 라미네이션법, 다층사출(多層射出)선형법, 접착법등에 의하여 용이하게 행할 수가 있고, 결과로서 얻어지는 적층체는, 다시 자루형 또는 용기형으로 용이하게 가공할 수가 있다. 이와같이 포재로서, 필요하다면 외층에 방수성의 재질을, 내층에 수분침투성의 보호재를 적층한 본 발명의 적층 조습성 성형품은, 조습 및 흡습효과, 그 수명, 내구성, 차광성, 대전(帶電)방지성, 안전성, 안정성이 향상하고, 품질열화방지의 효과에 의하여 한층 우수하며, 더우기 모든 사용환경에 대응할 수 있는 보다 기능적인 것이다.

본 발명의 조습성 조성물은, 압출성형, 공압출성형, 사출성형, 중공(中空) 성형, 압출코팅성형, 가교(假橋)발포성형 등의 방법에 의하여, 필름상(狀), 시트상, 플레이트상, 자루상, 팻렛상, 용기상, 적층체상 등의 형상으로 가공성형되어서 조습성 성형품으로 된다. 그리고 여기에서 용기상이란, 용기 그 자체뿐만아니라, 용기의 뚜껑 및 용기와 그 뚜껑과의 짝맞추는 것도 의미한다.

본 발명에서 사용하는 황산마그네슘은, 황온 조건으로 흡습을 출발해가면, 수화단계가 진행함에 따라 증기압이 상승하고, 이에 수반하여 환경의 수증기의 분압(分壓)과의 차가 작게 되고, 따라서 흡습속도는 저하하여 가고, 그 결과 일정한 습도를 보존하고 조습기능을 가지는 조성물도 할 수가 있

다.

또 본 발명에서 사용하는 황산마그네슘은, 습기를 흡수하면 처음에는 6수염을 생성하고, 흡습량의 증가에 따라 6수염만이 증가하고, 그동안 1~5수염이 생성하지 않고, 무수의 황산마그네슘이 극소로 될 때, 즉 흡수율이 43~48%로 된 시점에서 7수염으로 변화한다. 이 사실에 의하여, 다른 수화물형성 성 염을 이용한 건조제와는 달리, 고흡습시에 있어서도 무수물이 존재하고, 흡습력을 일정하게 유지하여 조습기능이 있는 조성물로 된다.

그리고 본 발명에서 사용하는 황산마그네슘은, 그 자체가 가지는 일정의 증기압을 나타내고, 외계의 수증기의 분압과 자기의 증기압이 평형으로 되는 곳까지 흡습을 행할 수가 있다. 상기의 황산마그네슘을 수지에 이겨서 넣을 경우, 수지와 황산마그네슘의 복합체가 일정의 증기압을 나타나게 한다. 이때의 증기압은, 황산마그네슘 단량체와는 달리, 이겨서 넣어진 수지의 투습도(透濕度)에 의해 영향을 받고, 수지에 의하여 다른 값으로 된다. 이렇게 되면 당연 평형에 이루는 점도 달라지게 되고, 흡습할 수 없게 되는 평형습도도 달라지게 되고, 따라서, 유지해야 할 일정습도를 수지에 의하여 적절히 조정할 수가 있다.

[실시예 1]

에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체(EMA, 밀도 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$) 100중량부, 무수황산마그네슘(평균입자지름 $4.59\mu\text{m}$, 비표면적 $4.0\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$) 100중량부를 혼련압출성형기(混練押出成刑機)(이개가이철공주식회사제 PCM 45 이축압출기(二軸押出機))로 혼련한후, 열간절단으로 하여금 펠렛을 만들고, 다시 T다이법에 의하여 두께 0.5mm 의 시트를 만들었다. 비교를 위해서, 저밀도 폴리에틸렌(밀도 $0.921\text{g}/\text{cm}^3$) 100중량부와 제오라이트(평균입자지름 $8\mu\text{m}$) 50중량부를 동일하게 섞고, 사출성형기에 의하여 두께 2mm 의 프레이트를 만들었다. 마찬가지로 비교를 위해서, 저밀도 폴리에틸렌과 실리카겔(입도 200~300매쉬)를 제오라이트의 경우와 마찬가지로 혼합하여 사출성형기에 의하여 두께 2mm 의 프레이트를 만들었다.

이것들의 시트 및 프레이트를 시료로 하고, 별개의 유리용기(용량 0.9L)에 집어 넣어 실온에서 유리용기내에 있어서의 흡습율과 시간과의 관계를 측정하고, 그 결과를 제 1 도에 나타냈다.

제 1 도의 결과에서 명백한 것과 같이, 제오라이트 및 실리카겔을 사용한 시료일때는, 유리용기내의 습도는 0%로 되어 버리고, 습도를 일정하게 보존할 수가 없어, 조습기능이 없음을 알 수 있다. 이에 대하여 무수황산마그네슘을 사용한 본 발명의 시료의 경우에는, 습도를 19%를 보존할 수가 있었고, 조습기능을 가지고 있음을 알 수 있다.

[실시예 2]

폴리아미드 100중량부와 무수황산마그네슘(평균입자지름 $4.59\mu\text{m}$, 비표면적 $4.0\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$) 50중량부를 실시예 1에 있어서 사용한 혼련압출성형기로 혼련한후, 열간절단으로 하여금 펠렛을 만들고, 다시 T다이법에 의하여 두께 0.5mm 의 시트를 만들었다. 같은 방법에 의하여 폴리프로필렌과 무수황산마그네슘에서 두께 0.5mm 의 시트를 만들었다. 전자 및 후자의 시트시료를 별개의 유리용기(용량 0.9L)에 집어 넣어서, 유리용기내의 전자 및 후자의 시료의 조습력과 회복력 및 지속력을 조사하기 위하여, 25°C 에서 일정시간(48시간)동안 유리용기내의 밀폐공간에서 흡습의 회복한도를 연속측정하여, 전자 및 후자의 시료에 대해서 각각 제 2 도 및 제 3 도에 나타내었다.

제 2 도 및 제 3 도에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 시료는 어느 것이나 조습력이 있고, 회복력도 있으며, 지속력이 있음을 알 수가 있다. 또, 열가소성수지의 종류를 바꿈으로서 본 발명내에 있어서는 임의의 습도를 조습할 수 있음이 명백하다.

[실시예 3]

(A) 저밀도 폴리에틸렌(밀도 $0.921\text{g}/\text{cm}^3$) 100중량부와 실시예 1에 있어서 사용한 무수황산 마그네슘 50중량부를 실시예 1에 있어서 사용한 혼련 압출성형기로 혼련한 후 열간절단으로 하여금 펠렛을 만들었다. 그리고 인프레이션법에 의하여 무수황산 마그네슘 33%를 함유하고 저밀도 폴리에틸렌 필름을 포함하는 삼층필름을 만들었다. 이 삼층의 내용은 제 4 도에 나타난 바와 같이 외층의 $50\mu\text{m}$ 두께의 고밀도 폴리에틸렌층 1과, 중간층의 황산 마그네슘 33%함유한 $50\mu\text{m}$ 두께의 저밀도 폴리에틸렌층 2와, 내층의 $10\mu\text{m}$ 두께의 저밀도 폴리에틸렌층 3으로 이루는, 두께 $110\mu\text{m}$ 의 삼층 인프레이션 필름 4로서, 다시 이 필름 4에서 자루($300\times 200\times 0.11\text{mm}$)를 만들었다.

(B) 상기의 무수황산 마그네슘을 실시예 1로 사용한 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체에 33% 함유시켜서 얻어진, $50\mu\text{m}$ 두께의 황산마그네슘 함유 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체층 5를 중간층으로서 사용한 것이외는, 상기의 (A)의 경우와 동일하게 삼층 인프레이션 필름을 만들고, 그 외층에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)층(두께 $12\mu\text{m}$) 6/A1층(두께 $9\mu\text{m}$) 7/LDPE층(두께 $15\mu\text{m}$) 8로 이루어지는 A1 코트필름층을 라미네이트하여, 두께 $146\mu\text{m}$ 의 A1코트 라미네이트 필름 9(제 5 도)를 만들어, 다시 이 필름 9에서 자루($300\times 200\times 0.146\text{mm}$)를 만들었다.

(C) 외층의 HDPE층 1 및 중간층의 황산 마그네슘함유 LDPE층 2의 두께를 각각 $20\mu\text{m}$ 및 $30\mu\text{m}$ 로 한 것 외에는, (A)와 동일하게 하여 삼층 인프레이션 필름을 만들고, 이 외층에 이축연신폴리프로필렌 필름에 폴리염화비닐리덴을 코팅한 다이셀 화학공업주식회사제의 세넵 KOP #20필름층(두께 $20\mu\text{m}$) 1을 라미네이트하여 두께 $80\mu\text{m}$ 의 KOP 코트라미네이트 필름 11(제 6 도)를 만들고, 다시 이 필름 11에서 자루($300\times 200\times 0.08\text{mm}$)를 만들었다.

상기 (A), (B) 및 (C)의 자루내에서의 흡습반복테스트를 25°C 로 하고, 각각의 조습기능에 대한 결과를 제 7 도, 제 8 도 및 제 9 도에 각각 표시하였다. 그리고 비교를 위해서 비교용 시판품, 즉, (A)의 자루에 대하여는 시판의 0.06mm 두께의 폴리자루, (B)의 자루에 대하여는 시판의 알루미늄코트

자루 및 (C)의 자루에 대하여는 시판의 0.06mm두께의 폴리자루에 대하여도 동일한 테스트를 하고, 그 결과도 각각 제 7 도, 제 8 도 및 제 9 도에 표시했다.

제 7 도, 제 8 도 및 제 9 도에 나타내는 결과에서 명백한 바와 같이, 흡습반복테스트에 있어서, 상기의 (A), (B) 및 (C)의 어떤 경우에도, 본 발명품은 일정한 온도를 보존하고 조습기능을 표시하였지만, 비교용 시판품은 조습기능을 나타내지 않았다.

그리고 전기한 바와 같이 이겨 넣은 수지를 변화시킴으로서 평형습도를 바꾸어 조습기능을 제어할 수 있음을 알 수 있다. 또 상기의 (A), (B), (C)의 경우와 같이, 황산마그네슘을 집어넣은 층의 양이나 외층을 변화시킴으로서도 조습기능을 다소간 제어할 수 있다.

다시 황산마그네슘을, 상기의 (A)와 같이 저밀도 폴리에틸렌에 집어 넣은 것은, 상기의 (B)와 같이 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체에 집어 넣은 것에 비하여, 수지의 투습도가 낮기 때문에, (A)의 것은 (B)의 것보다 평형습도가 높게 되어 있다. (B)의 것은, 집어 넣은 수지가 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체라고 하는 투습도가 높은 것이어서, 상기와 같이 (A)의 것에 비하여 평형습도는 낮아지지만, (C)의 것과 같이, (A)와 같은 수지에 집어 넣은 것으로서 층구성의 변화에 의하여 다소 다른 평형습도로 된다.

이와같이, 황산마그네슘과 수지의 조합을 바꿈으로서, 평형습도가 다른 여러가지의 조습기능을 가진 조습성필름을 얻을 수가 있다.

[실시예 4]

실시예 3의 저밀도 폴리에틸렌 100중량부와 실시예 1의 무수황산마그네슘 50중량부를, 실시예 1의 혼련압출성형기로 혼련한 후, 열간절단하여 펠렛을 만들고, 또 실시예 1의 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체 100중량부와 실시예 1의 무수유산마그네슘 100중량부로 동일하게 펠렛을 만들었다. 이 두 종류의 펠렛에서 사출성형기(닛세이수지공업주식회사제 PS-20E2VES)를 사용하여 500ml용량의 광구용기의 속뚜껑(직경 9.1mm, 두께 1mm)의 시료 두종류를 만들고, 이 양자의 시료에 대해 각각의 조습기능을 조사하기 위하여, 25℃, 광구용기내의 밀폐공간에서의 흡습반복테스트를 하고, 그 결과를 제10도에 각각 표시하였다. 그리고 비교를 위해서, 비교용 일반품에 대하여도 동일하게 테스트를 하고 그 결과도 제10도에 표시했다.

제10도에서 명백한 것과 같이 본 발명의 시료는 조습력이 있지만, 비교를 위한 일반품시료는 전혀 조습력이 없음을 알 수 없다.

[실시예 5]

스미도모화학공업주식회사제 저밀도 폴리에틸렌(상품명 : 스미가생 F411-1, 밀도 0.92g/cm^3) 100중량부와 시판의 광동화학주식회사제 황산마그네슘(평균 입자지름 $60\mu\text{m}$, 비표면적 $0.3\sim 3.3\text{m}^2/\text{g}$) 50중량부를 실시예 1의 사용한 혼련압출성형기로 혼련한 후, 열간절단으로 하여금 펠렛을 만들고, 다시 T다이법에 의하여 두께 0.5mm의 시트($50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.5\text{mm}$)를 만들었다. 특별히 본 발명에서 사용하는 무수황산마그네슘(평균입자지름 $4\mu\text{m}$, 비표면적 $3.1\sim 1.6\text{m}^2/\text{g}$)을 사용한 것 이외는 상기와 같이 두께 0.5mm의 시트를 만들고, 상기의 시트와 함께 온도 25℃, 상대습도 75%하에 흡습시험을 행하였다. 그 결과를 제11도에 표시하였다.

제11도의 결과에서 명백한 바와 같이, 평균 입자지름의 크기는 $30\mu\text{m}$ 를 넘는 전자의 시판 황산마그네슘을 사용하여 만든 시트의 경우, 후자의 평균입자지름이 작게는 $30\mu\text{m}$ 이하의 본 발명에서 사용하는 황산마그네슘을 사용하여 만든 시트에 비하여 흡습속도가 늦다. 그리고 흡습후, 각 시트표면에 대하여 현미경사진(배율 100배)을 촬영하고, 후자의 본 발명품 시트에 대한 사진을 제12도로서, 또 전자의 시판품 시트에 대한 사진을 제13도로서 표시하였다.

제12도의 본 발명품 시트의 경우에는 흡습전에 비해 표면이 변화하고 있지 않다. 이것에 대하여, 입자지름이 큰 시판황산마그네슘은 비표면적의 변동이 크고, 이것을 사용한 제13도의 비교용 시트의 경우에는 흡습후, 황산마그네슘이 용출하여 결정화를 일으키고 있고, 흡습에 따라 성형품의 팽창, 수축, 균열이 발생하여, 치수 안정성은 유지할 수 없고 실용적인 성형품으로 되지 않았다.

본 발명에서 사용하는 무수황산마그네슘은, 평균입자경이 $4\mu\text{m}$ 로 작으며, 또 입자에는 미세한 기공이 형성되어, 성형품의 안정성, 흡습에 따르는 팽창, 수축, 용출, 균열 등이 발생치 않는 양호한 조습기능을 가지는 필름, 시트, 성형품을 만들수가 있다.

[실시예 6]

에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌 및 탄산칼슘의 각각 동중량과 아조이소부티로니트릴(발포제)의 필요량을 혼합한 상층용 수지재료, 그리고 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌 및 실시예 1에서 사용한 무수황산마그네슘의 각각 동중량과 상기의 발포제의 필요량을 혼합한 하층용 수지재료를 사용하여, 혼합발포성형기에 의하여 청색(상층) 및 백색(하층)의 이중(양층의 두께는 같다)으로 이루는 독립기포구조의 발포이층품($50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 20\text{mm}$ (두께))의 시료를 얻었다. 이 시료에 대해, 온도 25℃, 상대습도 75% 및 온도 25℃, 상대습도 50%의 양조건하에서, 흡습률을 각각 측정하고, 그 결과를 제14도에 표시했다.

제14도에서 명백한 것과 같이, 상기의 발포이층품은 높은 흡습력을 가지고 있었다. 또 이 발포이층품은, 저습도일때에는 흡습에 장시간을 요하고, 또 고습도일때에는 흡습에 단시간을 요하는 조습기능을 가지고 있었다.

[실시예 7]

실시예 5의저밀도 폴리에틸렌 100중량부, 실시예 1의 무수황산마그네슘 50중량부를, 실시예 1에서

사용한 혼련압출성형기로 혼련한후, 열간절단으로 하여금 펠렛을 만들고, 다시 T다이법에 의하여 두께 0.5mm(50mm×50mm×0.5mm)의 시트를 만들었다. 비교를 위하여, 상기의 저밀도 폴리에틸렌 100중량부의 황산마그네슘 5수화물($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 50중량부로부터 상기와 동일하게 펠렛을 만들고, 다시 T다이법에 의하여 상기와 동일한 두께 0.5mm의 시트를 만들었다. 이것들의 시트를 시료로 하고, 온도 25℃, 상대습도 75%의 조건하에서 흡습시험을 하여, 각각의 흡습률을 측정하고 비교한 결과를 제15도에 표시했다.

제15도의 결과로부터, 비교용의 황산 마그네슘 5수화물을 함유한 시트 시료의 경우, 본 발명에서 사용한 무수황산 마그네슘을 함유한 시트 시료의 경우에 비교하여 흡습속도가 느린것이 분명하다.

황산 마그네슘과 같이, 염의 무수물이 수화물로 됨으로서 흡습하여 가는 것은, 염의 수화상태에 따라 일정한 증기압을 갖는다. 이 증기압은, 수화단계가 진행됨에 따라 상승하는 경향이 있다. 당연히 무수황산마그네슘의 증기압은, 5수화물의 증기압보다 낮은 값이 된다. 이 양자를 상대습도 75%, 25℃의 환경하에 놓았을때 양자는 빠르게 흡습을 개시하지만, 양자의 흡습속도는 이 환경의 수증기의 분압과 각각 자기가 가지는 증기압과의 차이에 의하여 결정된다. 이 차이가 크면 흡습속도는 빠르게 되고, 작으면 느리게 된다. 따라서 흡습상황은 제15도에 표시한 바와 같이 되고, 전기한 바와 같이 황산마그네슘 5수화물을 함유한 시트 시료의 경우에는, 무수황산 마그네슘을 함유한 시트의 경우에 비교하여 흡습속도가 느리게 된다.

본 발명에서 사용하는 무수황산 마그네슘의 경우에는, 항온조건에서 흡습을 출발하여 가면, 수화단계가 진행함에 따라 흡습속도는 증기압의 상승에 따라 저하하여 가고, 제15도에 나타내는 바 같은 흡습곡선을 그리고, 일정습도를 보존하는 조습기능을 가지고 있음을 알 수 있다.

비교용의 황산 마그네슘 5수화물은 수지와 함께 혼련압출성형기로 혼련을 할때, 혼련압출성형기 내에서 가온되면 자기가 가지고 있는 수화수를 방출하여, 제조중의 장애가 생겨, 유효한 기능을 발휘할 수 있는 조습성 조성물을 얻을 수가 없고, 또 이 조성물에서 필름, 시트, 용기 등의 성형품을 만들려고 하여도, 상품가치가 있는 조습성 성형품을 얻을 수가 없었다.

본 발명의 조습성 조성물 및 조습성 성형품은 이하와 같은 효과를 본다.

- 1) 밀봉한 용기, 자루 등의 내부의 습도를 일정하게 보존하고 내용물을 적당한 정도의 습도로 보존하는 기능, 즉 조습기능을 가지고, 습도 60%~10%의 범위에서 임의의 일정습도로 유지한다.
- 2) 안정한 조습력, 보수력을 가지고, 더우기부식성, 비산성, 흡습액화현상에 의한 액화누설 혹은 물방울의 발생 등을 생기지 않기 위하여 조습제로서 우수한 안정성 및 사용상의 안전성을 가지고 있다. 따라서 상품의 산화 등에 의한 품질열화를 효과적으로 방지한다.
- 3) 사용시에 종래의 건조제와 같이 포장할 필요가 없고, 또 자루상, 용기상 등의 형상의 포재로서 형성된 것은, 포재 자체가 조습제로서 작용하고, 상기와 동일한 조습효과는 발휘하기 때문에 매우 합리적으로 작용한다.
- 4) 흡습효과가 장시간 지속한다.
- 5) 제조 및 가공이 용이하고, 우수한 공업 생산성을 가진다.
- 6) 차광성, 대전방지성을 구비한다.
- 7) 발포체로서 얻어지는 발포조습성 성형품은, 경량으로 발포체 내부에까지 흡습효과가 미치기 때문에 더욱 높은 흡습력을 가져오게 한다.

이상과 같은 효과를 이루는 본 발명의 조습성 조성물 및 성형품은 식품, 의약품, 화장품, 기호품, 정밀기계, 기계부품 등 폭넓은 분야에서의 품질보호를 위한 우수한 조습제로서 사용할 수 있는 것으로 획기적인 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지 100중량부에 대해, 식 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (단 $0 \leq n \leq 3$)로 표시되고, 또한 평균입자지름이 30 μm 이하인 황산마그네슘을 5~400중량부 배합하여 이루는 조습성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 황산마그네슘이 습기를 흡수하면, 처음에 6수염을 생성하고, 흡습량의 증가에 따라 6수염만이 증가하고, 그동안 1~5수염이 생성하지 않고, 무수염이 극소로 되고 흡수율이 43~48%로 된 시점에서 7수염으로 변화하는 것인 조습성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 발포제를 함유하는 발포성 조습성 조성물.

청구항 4

제 3 항에 기재된 발포성 조습성 조성물에서 얻어지는 발포성 조습성 성형품.

청구항 5

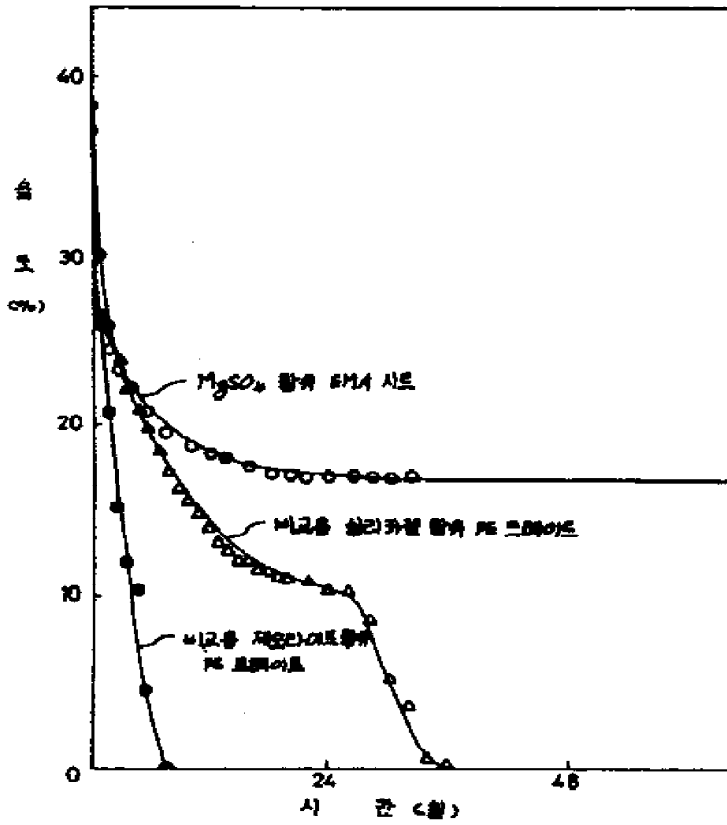
제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조습성 조성물을 이루는 필름상, 시트상, 자루상, 펠렛상 혹은 용기상의 조습성 성형품.

청구항 6

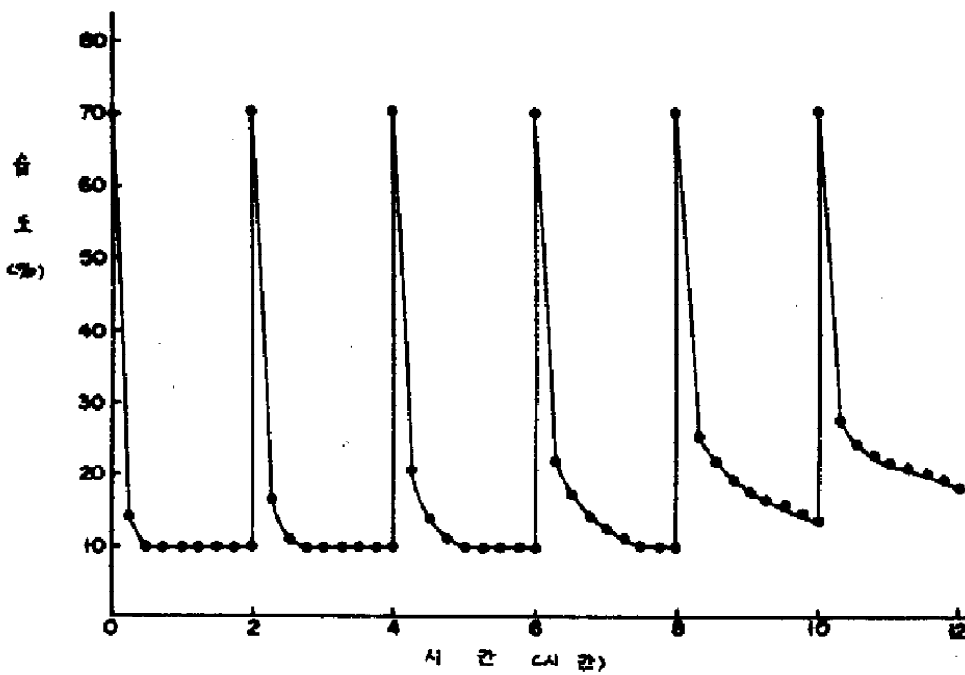
제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조습성 조성물을 이루는 조습성 적층재의 적어도 한층을 적층한 적층 조습성 성형품.

도면

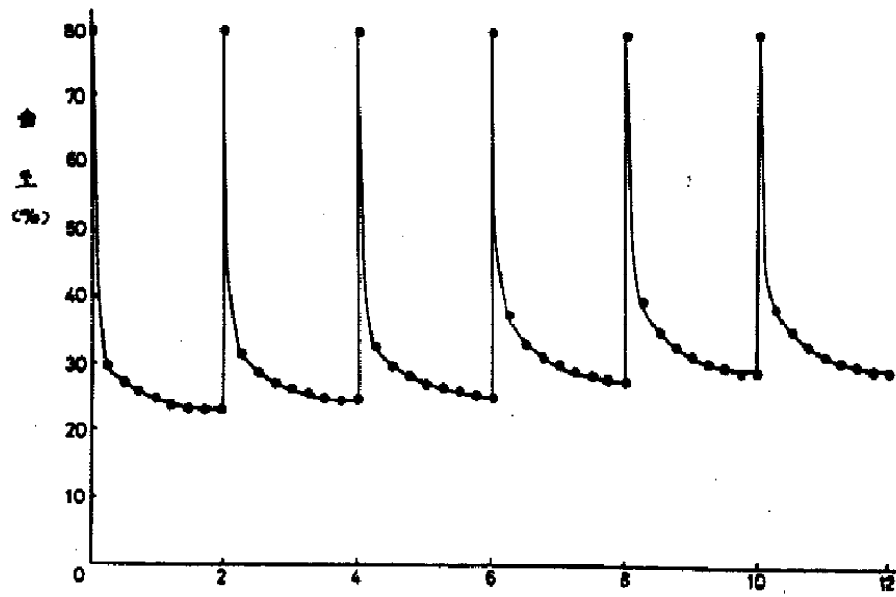
도면1



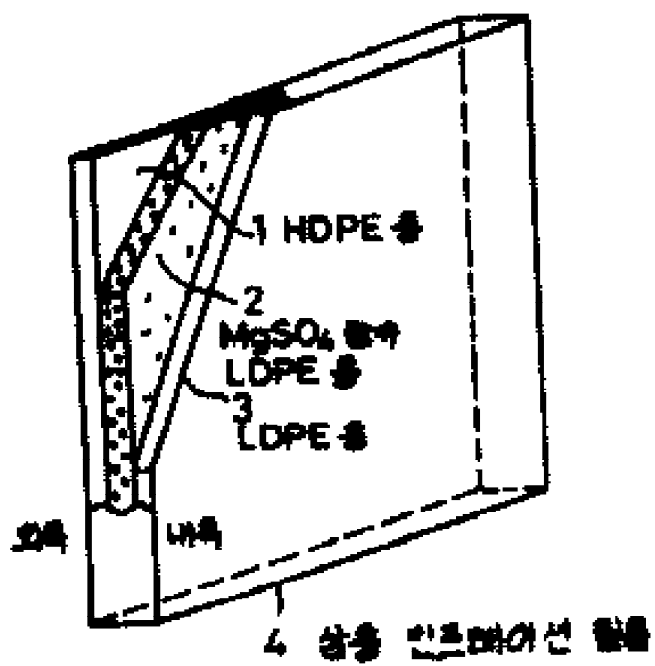
도면2



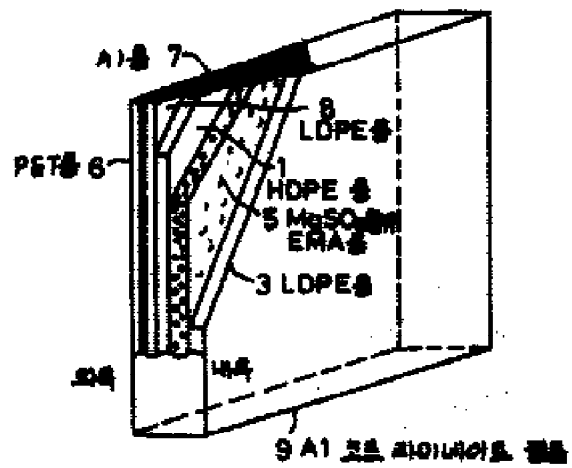
도면3



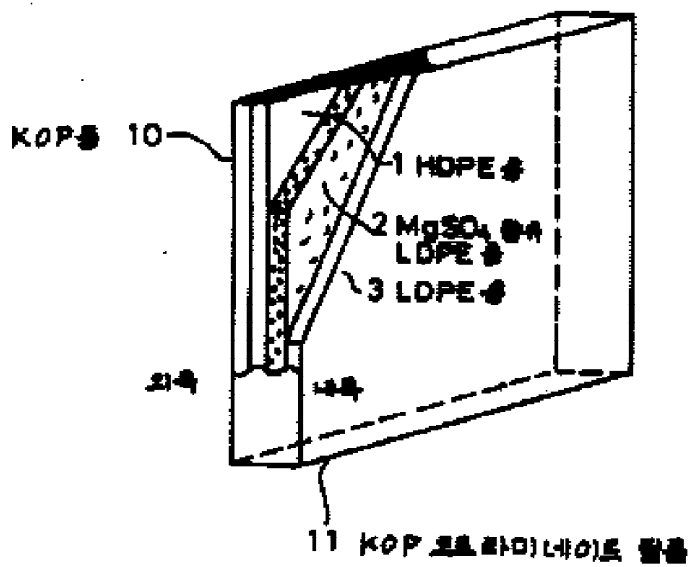
도면4



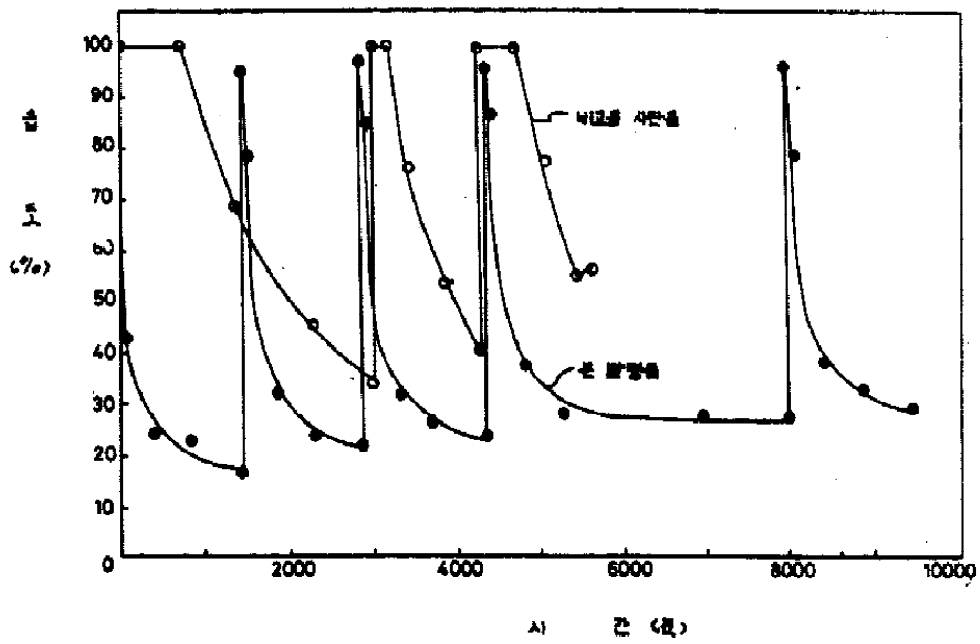
도면5



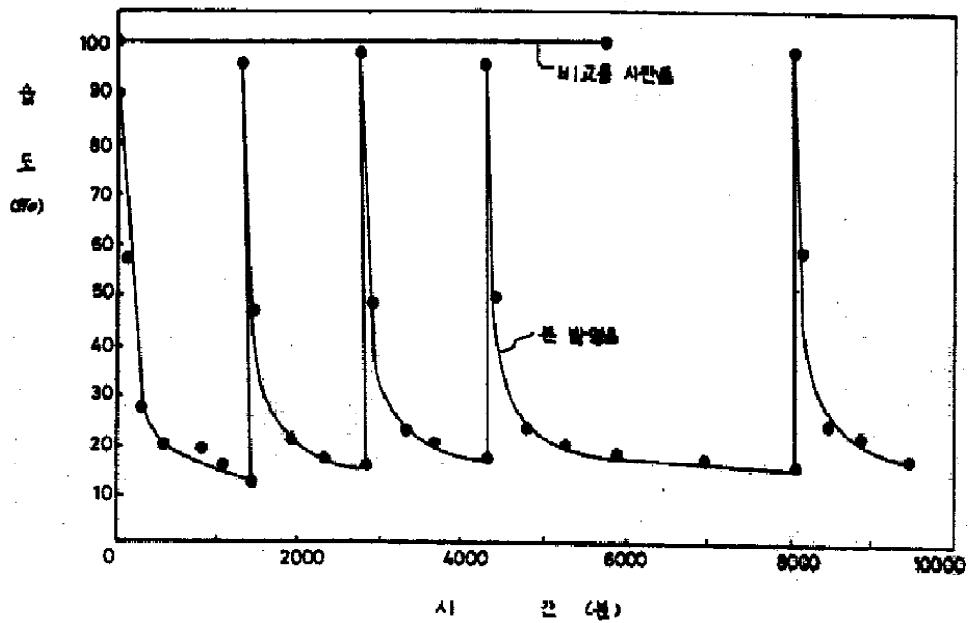
도면6



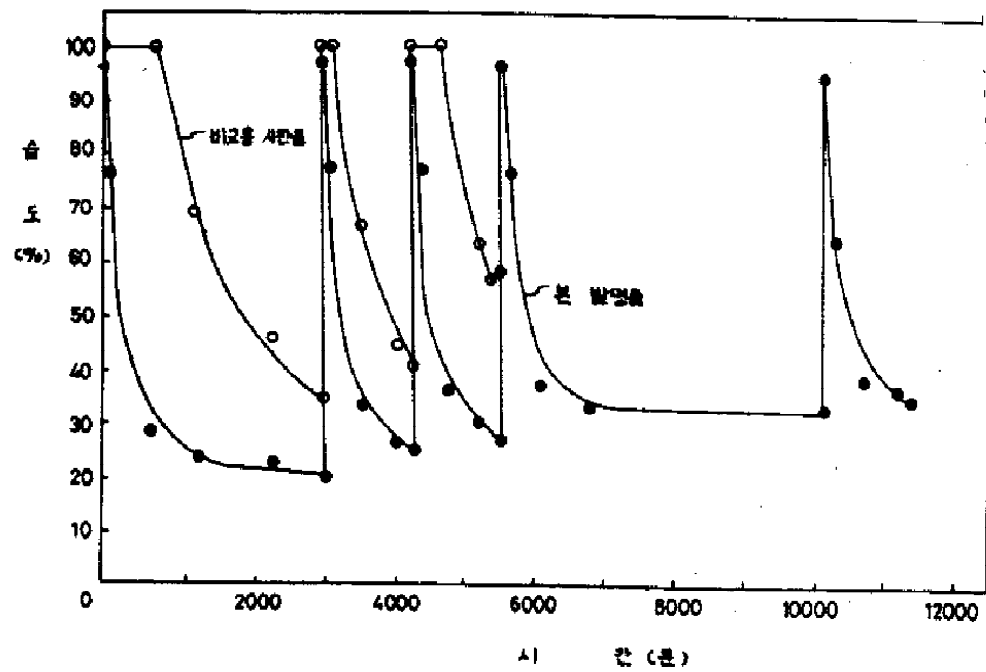
도면7



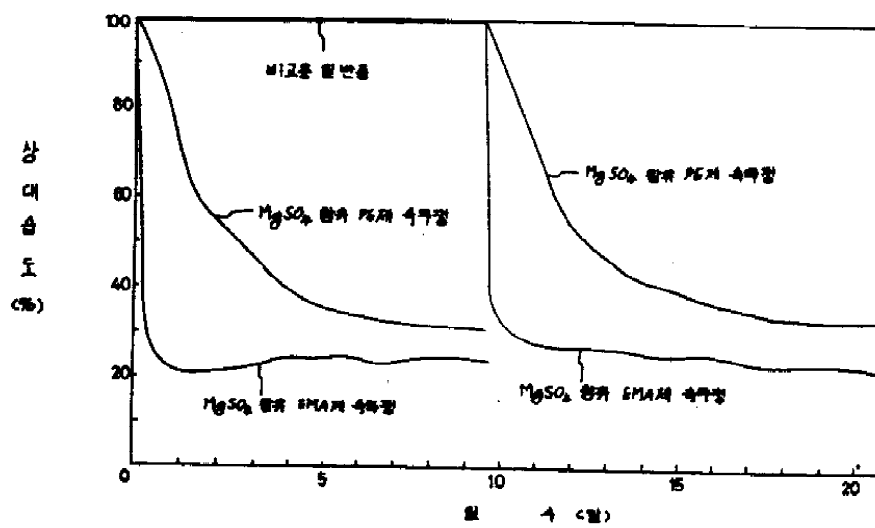
도면8



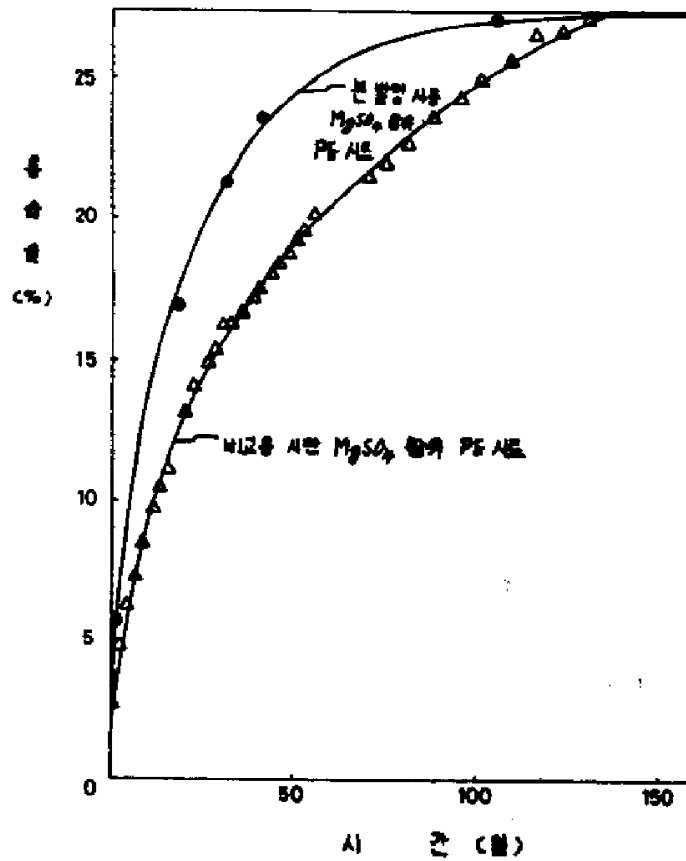
도면9



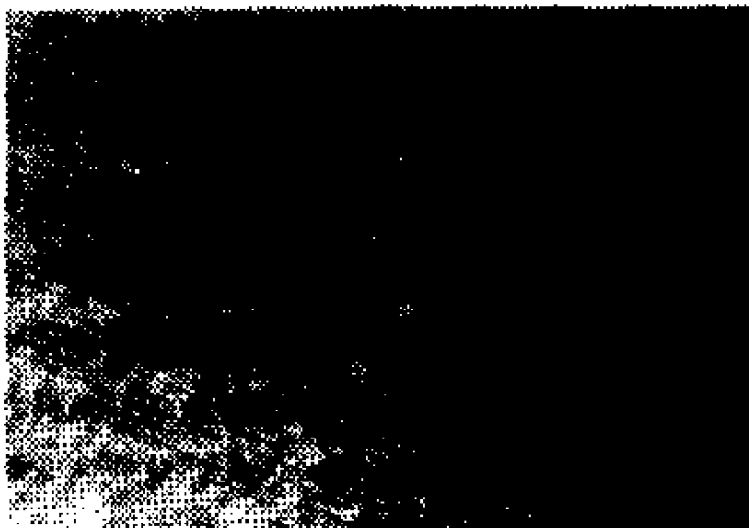
도면10



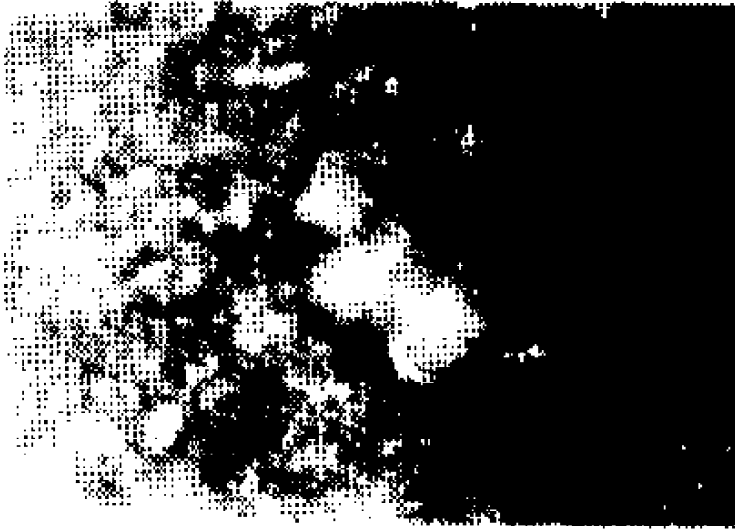
도면11



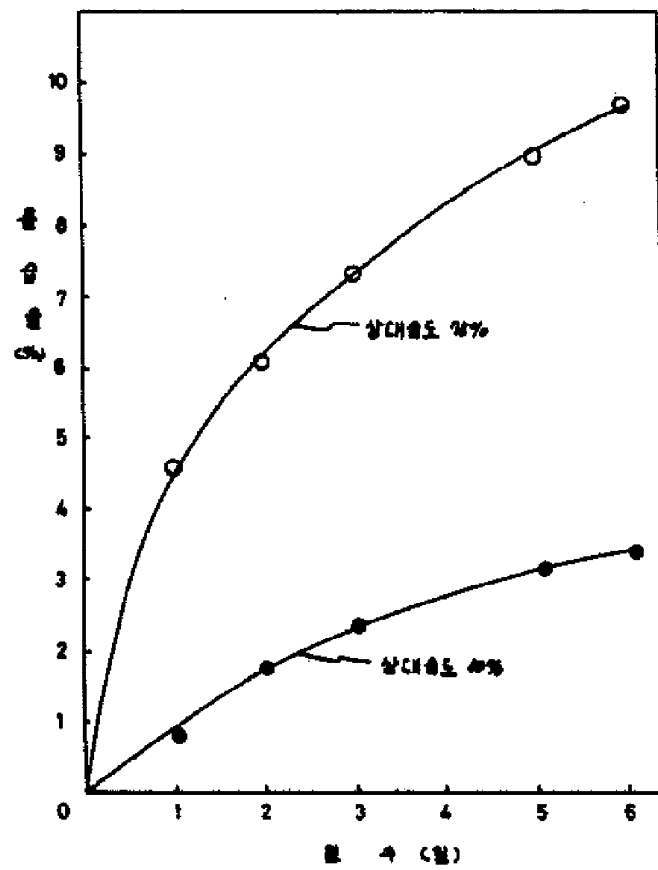
도면12



도면 13



도면 14



도면 15

