(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 33/02
C08L 3/02

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0155405
(24) 등록일자 1998년07월15일

(21) 출원번호 특1994-026890
(22) 출원일자 1994년10월20일
(65) 공개번호 특1995-011536
(43) 공개일자 1995년05월15일

(30) 우선권주장 93-285739 1993년10월20일 일본(JP)
94-194940 1994년07월27일 일본(JP)

(73) 특허권자 구레하가가꾸고오교 가부시끼가이샤 고다마 슈니찌로
일본국 도오꾜도 쥬오꾸 니혼바시 호리도메쪼 1쪼메 9방 11고

(72) 발명자 다나까 히데아끼
일본국 이바라끼껭 니이하리군 다마리무라 오아자 가미따마리 21-138
오바 히로유끼
일본국 이바라끼껭 니이하리군 지요다마찌 이나요시 히가시 3쪼메 6방 13고
사또 도모아끼
일본국 이바라끼껭 이시오까시 미나미다이 3쪼메 12방 5고
하세가와 도모히사
일본국 이바라끼껭 니이하리군 다마리무라 오아자 가미따마리 21-138

(74) 대리인 이준구, 박해선

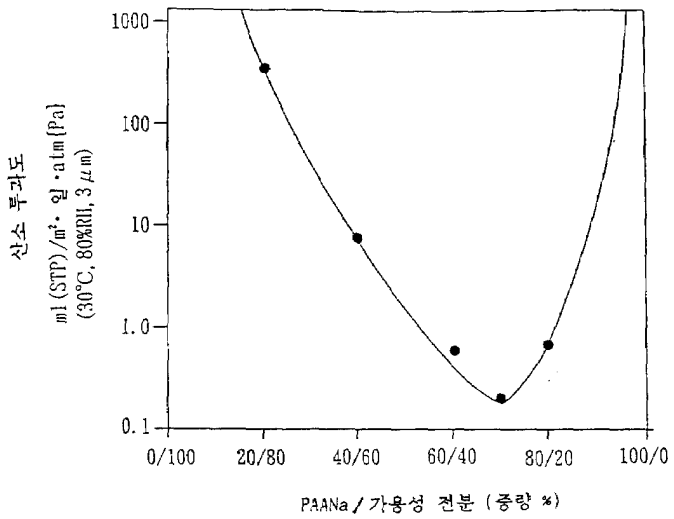
심사관 : 주영식

(54) 기체 차단 필름 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 (A) 폴리(메트) 아크릴산 및 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물로 구성된 군에서 선택된 1이상의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 (B) 당류를 중량비 95:5~20:80 로 함유하는 혼합물로부터 형성되며, 30℃, 80% 상대 습도인 조건하에서 측정시 산소 기체 투과율이 5.00 x 10^{-3} ml (STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하인 기체 차단 필름에 관한 것이다. 또한, 필름을 혼합물로부터 형성시키고, 특정한 조건하에서 열 처리시켜 기체 차단 필름을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

기체 차단 필름 및 그의 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 가용성 전분에 대한 폴리아크릴산 (PPA)의 부분적으로 중화된 생성물 및 그로부터 수득된 열 처리 필름에 대한 산소 투과도의 관계를 나타낸 도면이고,

제2도는 열처리 필름에 대한 열처리 온도, 열처리 시간 및 산소 투과도의 관계를 나타낸 도면이며,

제3도는 열처리 필름에 대한 PPA의 중화도 및 산소 투과도의 관계를 나타낸 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 기체 차단 필름, 보다 구체적으로 폴리(메트) 아크릴산 및/또는 그의 부분적으로 중화된 생성물 및 전분과 같은 당류의 혼합물로부터 형성시키고, 내수성 및 산소와 같은 기체에 대한 차단성이 현저한 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 필름은 내수성(물 및 끓는 물에 대해 불용성) 및 산소 기체 차단성이 현저하고, 따라서, 산화등과 같이 산소로 열화되는 경향이 있는 대량의 물 및/또는 유지를 함유하는 식품용 포장 재료로서의 용도에 적당하다.

폴리(메트) 아크릴산 또는 그의 부분적으로 중화된 생성물은 수용성 중합체이고, 흡습성 재료, 중점제, 응집제, 분산제, 종이 및 섬유용 처리제와 같은 그의 친수성을 잘 이용할 수 있는 분야에서 광범위하게 사용된다. 폴리(메트) 아크릴산 또는 그의 부분적으로 중화된 생성물을 주조 방법을 사용하여 그의 용액으로부터 필름으로 형성시킬 수 있다. 생성된 필름은 건조 조건하에서의 산소 기체 차단 특성이 현저하다. 그러나, 상기 필름은 강한 친수성을 나타내므로 대량의 물을 함유하는 식품의 포장에는 부적당하며, 따라서, 고습한 조건하에서는 산소 기체 차단성이 뚜렷하게 저하되며, 더욱이 물 중에 용해되기 쉽다.

미합중국 특허 출원 제 2,169,250 호에, 폴리비닐 알콜(PVA) 수용액 중에서 메타크릴산 단량체를 중합시키고, 생성된 반응 혼합물을 지지체 상에 주조하고, 물을 증발시킨 후, 140℃에서 5분 동안 건조 필름을 가열하므로써, PVA와 폴리메타크릴산을 반응시켜 수불용성 필름을 수득하는 것이 기재되어 있다 (실시예 I). 그러나, 본 발명자들의 발명의 결과에 따르면, 고습한 조건하에서는 상기와 같은 열처리 조건으로 현저한 산소기체 차단성을 나타내는 필름을 수득할 수 없다.

다른 한편으로는, 전분으로 형성된 필름은 내유성 및 산소기체 차단성이 현저하나, 기계적 특성 및 내수성이 불량한 단점이 있다. 전분은 식물로부터 유래된 천연 다당류이며, 글루코오스 단위가 α(1-4) 글리코시드 결합으로 연결된 직쇄 아밀로오스, 및 다수의 짧은 아밀로오스 단위가 α(1-6) 글리코시드 결합을 통해 측쇄 구조에 연결된 고분자량의 아밀로펙틴으로 구성되어 있다. 전분의 예는 조전분 등이 있고, 분리 및 정제된 아밀로오스와 같은 물리적 변성 전분, 산, 가열, 효소 등에 의해 냉수에서의 용해성이 개선된 변성 전분, 아크릴아미드, 아크릴산, 비닐 아세테이트 또는 아세토니트릴 등과 같은 단량체를 그래프트 중합시켜 수득한 그래프트 변성 전분과 같은 여러 종류의 변성된 전분이 있다. 이러한 종류의 전분은 폴리 (메트) 아크릴산과 같은 친수성 중합체이며, 식품 공업의 분야에서 뿐만 아니라 흡습성 재료, 증점제, 응집제, 분산제, 종이 및 섬유용 처리제등과 같은 그들의 친수성을 잘 이용할 수 있는 분야에서 사용할 수 있다. 이러한 종류의 전분 중에서 수용성이 현저한 전분을 주조 방법을 통해 그의 수용액으로부터 용이하게 필름으로 형성시킬 수 있다. 그러나, 이러한 필름은 그의 강한 친수성으로 인하여 대량의 물을 함유한 식품의 포장용으로 부적당하고, 따라서, 고습한 조건하에서 산소 기체 차단성이 뚜렷하게 저하된다.

최근에는 전분 및 다양한 열가소성 수지의 혼합물로부터 필름 또는 시트를 제조하는 방법이 제안되어 왔다. 예를 들면, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 비누화 생성물의 박층이, 예를 들면, 필름(일본국 특허 출원 공개 제 90339/1992 호), PVA 중합체 및 전분의 혼합물로부터 형성된 생분해성 필름 (일본국 특허 출원 공개 제 100913/1992 및 114044/1992 호), PVA수지 및 다당류로 구성된 내수성 조성물 및 그 조성물로부터 제조된 필름 (일본국 특허 출원 공개 제 114043/1992 호), 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체의 비누화 생성물 및 전분의 조성물로부터 형성된 시트 및 필름, 또는 그의 라미네이트(일본국 특허 출원 공개 제 132748/1992, 93092/1993 및 92507/1993 호)과 같은 폴리에틸렌 및 전분 중합체와 같은 열가소성 수지의 혼합물로부터 주조된 생성물의 1이상의 변에 제공된 생분해성 주형 라미네이트가 제안되어 왔다. 그러나, 상기 필름은 고습한 조건하에서 내수성 또는 산소 기체 차단성이 여전히 불충분하다.

본 발명의 목적은 고습한 조건하에서 양호한 내수성을 가지며, 현저한 산소 기체 차단성을 나타내는 필름의 제공이다.

본 발명자들은 상기한 선행 기술에 연루되는 문제를 극복하기 위해 집중적 연구를 해왔다. 결과로써, 필름을 폴리(메트) 아크릴산 및/또는 그의 부분적으로 중화된 생성물 및 당류(단당류, 올리고당류, 다당류 등)의 혼합물로부터 형성시키고, 수득된 필름을 특정한 조건하에서 열처리시키는 경우, 개별적 조성물로부터 형성된 필름과 비교하여 건조 조건하에서 뿐만 아니라 고습한 조건하에서도 개선된 산소 기체 차단성 (산소 기체 투과계수)을 나타내는 필름을 수득할 수 있음을 알아내었다. 상기 열처리 필름은 물 및 끓는 물에 불용성이고, 내수성 또한 현저하며, 따라서, 대량의 물 및/또는 유지를 함유하는 식품용 포장 재료로서 사용하는 데 적당하다.

본 발명은 이 발견을 기초로 완성되었다.

본 발명에 따르면, (A) 폴리(메트) 아크릴산 및 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 (B) 당류를 중량비 95:5~20:80의 범위내로 함유하는 혼합물로부터 형성된 필름으로서, 온도 30℃, 상대 습도 80%의 조건하에서 측정한 산소 기체 투과계수가 5.00×10^{-3} ml (STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하에서, 끓는 물에 불용성임을 특징으로 하는 기체 차단 필름을 제공한다.

본 발명에 따르면, (A) 폴리(메트) 아크릴산 및 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산으로 이루어진 군

에서 선택된 1종 이상의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 (B) 중량비 95:5~20:80의 당류를 함유하는 혼합물로부터 필름을 형성시키고, 열처리 온도 및 열처리 시간이 하기 (a) 및 (b)의 관계식을 만족시키는 조건하에서 상기 필름을 열 처리시킴을 특징으로 하는 기체 차단 필름의 제조 방법을 제공한다:

(a) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$

(b) $373 \leq T \leq 573$

(상기식에서, t는 열 처리 시간(분)을 의미하고, T는 열 처리 온도(。K를 의미한다).

제1도는 가용성 전분에 대한 폴리아크릴산 (PAA)의 부분적으로 중화된 생성물의 중량비 및 가용성 전분에 대한 PAA 의 부분적으로 중화된 생성물의 혼합비를 다양화시켜 수득된 열 처리 필름에 대한 산소 투과도 사이의 관계를 나타내는 도면이고;

제2도는 PAA의 부분적으로 중화된 생성물 및 가용성 전분의 혼합물로부터 형성시키고, 열 처리 온도를 변화시켜 수득된 열 처리 필름에 대한 열처리 온도, 열 처리 시간 및 산소 투과도 사이의 관계를 나타내는 도면이며;

제3도는 PAA의 부분적으로 중화된 생성물 및 가용성 전분의 혼합물로부터 형성시킨 열 처리 필름에 대한 PAA의 중화도 및 산소 투과도 사이의 관계를 나타내는 도면이다.

본 발명을 하기에 상세히 기술한다.

폴리(메트) 아크릴산 중합체

본 발명에서 유용한 폴리(메트) 아크릴산은 그의 분자내에 2이상의 카르복실기를 함유한 화합물이다. 그의 특정한 예는 폴리아크릴산, 폴리메티크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 공중합체, 및 그의 2이상의 중합체의 혼합물이 있다. 이 중에서, 산소 기체 차단성이 개선된 점에서 아크릴산의 단일 중합체 및 반 이상의 아크릴 산과 메타크릴산의 공중합체가 특히 바람직하다. 폴리(메트) 아크릴산의 수 평균 분자량에는 특별한 제한이 없다. 그러나, 바람직하게는 2,000~250,000의 범위인 것이 바람직하다.

폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물은 폴리(메트) 아크릴산의 카르복실기를 알칼리로 부분적으로 중화시켜 (즉, 카르복실레이트를 형성)수득할 수 있다. 알칼리의 예로서, 수산화나트륨, 수산화리듐 및 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 금속 수산화물을 들 수 있다. 부분적으로 중화된 생성물은 일반적으로 알칼리를 폴리(메트) 아크릴산으 수용액에 가하고 그들을 반응시켜 수득할 수 있다. 상기 부분적으로 중화된 생성물은 알칼리 금속 염, 암모늄 염 등으로서 제공된다.

필요한 중화도는 알칼리에 대한 폴리(메트) 아크릴산의 정량비를 조절하여 수득할 수 있다. 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산의 중화도는 바람직하게는 수득된 필름의 산소 기체 차단성의 정도에 기초하여 선택한다. 중화도가 특정점을 초과하면 산소 기체 차단성이 열화되는 경향이 있다.

본 발명에 따르는 필름의 산소 기체 차단성이 열처리 조건 및 두 조성물 사이의 혼합비에 영향받음에도 불구하고, 폴리(메트) 아크릴산의 중화도에 의해서도 영향 받을 수 있다. 보다 구체적으로는, 중화도가 0%를 초과하고, 20%이하인 경우, 열 처리 조건 및 두 조성물 사이의 혼합비를 선택하여, 필름 두께 3㎛, 30℃, 상대 습도 (RH) 80%인 조건하에서 측정시에 산소 투과도 400ml (STP)/㎡ · 일 · atm {Pa} 로서 현저한 산소 기체 투과도를 갖는 필름을 수득할 수 있다. 그러나, 중화도가 20%를 초과하는 경우, 산소 기체 차단성이 열화되는 경향을 나타낸다. 특히, 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산의 중화도가 15% 이하인 경우, 비중화된 폴리(메트) 아크릴산을 사용하는 경우와 비교하여 광범위한 두 조성물 사이의 혼합비 내에서 산소 기체 차단성이 뚜렷하게 개선된 필름을 제공할 수 있다. 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산의 중화도는 산소 기체 차단성의 개선에 있어서 일반적으로 0%이상이나, 20%이하이고, 바람직하게는 0%이상이며, 18%이하이고, 보다 바람직하게는 5~15%인 것이 바람직하다.

중화도는 하기 식으로 측정된다.

중화도 = (X/Y) X 100

(상기식에서, X는 1g 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산 중의 중화된 카르복실기의 몰 수를 의미하고, Y는 부분 중화 전의 1g 폴리(메트) 아크릴산 중의 카르복실기의 몰 수를 의미한다.

당류

본 발명에서, 당류로서 단당류, 올리고당류 및 다당류를 사용할 수 있다 (탄수화물로도 인용). 또한 이러한 당류는 당 알콜 및 다양한 치환 생성물 및 당류의 유도체가 있다. 이러한 당류는 바람직하게는 수용성이다.

[단당류]

단당류는 당류의 가수 분해에 의해 더 단순한 분자로 분해할 수 없는 기본 물질이며, 올리고당류 및 다당류의 구성 단위로서 기능한다. 단당류는 일반적으로 일반식 $C_nH_{2n}O_n$으로 나타낸다. 이중에서, 탄소수(n)이 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10인 단당류는 각각 디오스, 트리오스, 테트로오스, 펜토오스, 헥소오스, 헵토오스, 옥토오스, 노노오스 또는 데코오스로 인용한다.

단당류는 알데히드기를 갖는 알도오스 및 케톤기를 갖는 케토오스로 분류된다. n이 3이상인 단당류는 1이상의 비대칭 탄소를 갖는다. 따라서, 비대칭 탄소수에 따라 많은 입체 이성질체가 존재한다. 그러나, 사실상 입체 이성질체의 일부만이 자연계에 알려져 있다. 자연계에 존재하는 많은 종류의 단당류가 펜토오스 및 헥소오스이다.

본 발명에서 사용하는 단당류로서, n = 5 또는 그 이상인 사슬상 다가알콜의 알데히드인 알도오스가 자연계에 다수 존재하므로 바람직하다. 이러한 단당류의 예는 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스 및 크실로오스가 있다. 이 중에서, 글루코오스 및 갈락토오스가 보다 바람직하다. 이러한 단당류는 단독으로 또는 그

의 조합으로 사용할 수 있다.

[당 알콜]

당 알콜은 알도오스 또는 케토오스를 환원시켜 수득되는 폴리히드록시알칸이다.

본 발명에서 사용되는 당 알콜로서, 사슬상 다가 알콜이 바람직하다. 이러한 당 알콜은 일반식 $C_nH_{2n+1}O_n$ 로 나타낼 수 있다. n이 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10인 당 알콜은 트리톨, 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨, 헵티톨, 옥티톨, 노니톨 또는 데시톨로 인용한다. 개별적 당 알콜중에서, 비대칭 탄소수에 따라 많은 입체 이성질체가 존재한다.

본 발명에서, n = 3~6인 당 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 당 알콜의 구체적 예로서 솔비톨, 만니톨, 둘시톨, 크실리톨, 에리트리톨 및 글리세롤을 들 수 있다. 당 알콜은 단독으로 또는 그의 조합으로 사용할 수 있다.

[올리고당류]

2~약 10단당류 단위가 글리코시드 결합으로 연결된 구조를 가진 화합물을 올리고당류라고 인용한다. 올리고당류는 결합된 단당류의 수에 따라 이당류, 삼당류, 사당류, 오당류로 분류한다. 그의 구체적 예로서 수크로오스, 락토오스, 트레할로오스, 셀로비오스, 말토오스, 라피노오스 및 스타키노오스를 들 수 있다. 상기 올리고당류를 그의 말단에서 알콜화시켜 수득한 올리고당류(말단 - 알콜화 올리고당류)를 사용할 수 있다.

[다당류]

다당류는 1이상의 단당류를 글리코시드 결합으로 중합시킨 고분자량 화합물(중합도:10 이상)의 일반적 이름이다. 이중에서, 1종 이상의 단당류 단위로 구성된 중합체를 호모 다당류 (호모글리칸)로 인용하고, 2종이상의 단당류 단위로 구성된 중합체를 헤테로 다당류(헤테로글리칸)으로 인용한다. 다당류는 동물, 식물 및 미생물계에서 저장 다당류(전분 등)구조적 다당류(셀룰로오스 등) 및 기능적 다당류로서 존재한다.

천연 다당류는 구조 단위로서, 글리코시드 결합으로 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 구조로 연결된 알도헥소오스 및 알도펜토오스를 주로 함유하는 고분자량 화합물이다. 알도펜토오스 및 알도헥소오스는 각각 C_1 위치의 알데히드기 및 C_5 위치의 히드록실기 사이에 분자내 헤미아세탈 결합으로 피라노오스고리로 불리는 6- 원고리 구조를 형성한다. 천연 다당류의 분자내의 알도헥소오스 및 알도펜토오스는 주로 이러한 피라노오스 고리 구조를 갖는다.

천연 다당류의 구성 단위인 알도헥소오스 및 알도펜토오스는 종성 단당류에 추가로, 중성 단당류의 황상 에스테르, 인상 에스테르 및 그밖의 유기산 에스테르, 중성 단당류의 메틸 에테르, 단당류 내의 제1 히드록실기만이 카르복실기로 산화된 유론산, 알도헥소스 내의 C_2 위치의 히드록실기가 아미노기로 치환된 헥속사민, 및 그의 유도체로서 N- 아세틸헥속사민 및 C_3 위치 및 C_6 위치의 히드록실기 사이의 탈수 반응으로 수득된 3, 6- 에스테르화 알도헥소오스가 있다.

천연 다당류는 동물 및 식물계에 광범위하게 분포되고, 고등 식물 및 해초의 세포벽의 구성 성분으로서, 세포벽을 구성하는데는 사용하지 않는, 미생물 세포의 구성 성분으로서 식물에 존재한다. 고등 식물 또는 해초의 세포벽을 구성하는 데 사용되지는 않는 천연 다당류는 세포액에 함유된 점액질 및 전분과 같은 저장 물질이 있다. 동물계에서, 다당류는 헤파린 및 콘드로이틴 술페이트와 같은 점액의 구성 성분 및 글르코겐과 같은 저장 물질로서 존재한다.

천연 다당류는 그의 구성 성분에 따라 중성 다당류, 산성 다당류 및 염기성 다당류로 분류할 수 있다. 중성 다당류는 호모 다당류로서 만난 및 글루칸이 있다. 그외에도, 헤테로 다당류로서, 헥소오스만으로 구성된 다당류는 콘작 및 구아란에 함유되어 있고, 펜토오스만으로 다당류는 크실란 및 아라복실란이 있다. 한편, 헥소오스 및 펜토오스 모두를 함유하는 다당류는 타마린드에 함유되어 있다. 산성 다당류에는, 유론산만을 함유하는 다당류, 및 중성 단당류 및 갈락트유론산을 함유하는 다당류 또는 글루코유론산 및 중성 단당류를 함유하는 다당류로 각각 히비스쿠스 마니호트(Hibiscus manihot) 및 펙틴이 있고, 카모마일 및 아스파라거스 코친치넨시스(Asparagus cochinchinensis)가 있다. 그외에도, 중성 단당류의 황산 에스테르, 인산 에스테르, 그밖의 유기산 에스테르 또는 메틸 에테르를 포함하는 산성 다당류, 또는 3, 6- 에스테르화 알도헥소오스가 있다. 염기성 다당류는 구성 성분으로서 글루코사민 또는 갈락토사민을 함유하는 다당류가 있다.

본 발명에서 사용되는 다당류는 상기 천연 다당류에 추가로, 촉매로서 유기산, 무기산 또는 개별 다당류용 가수분해 효소를 사용하며, 필요하다면, 가열하에서 고체 또는 액체 상태, 또는 고체 - 액체 혼합 상태에서 이러한 다당류를 가수분해시켜 수득되는 다당류, 및 추가로 다당류 및 그의 가수분해물을 변성시켜 수득되는 다당류가 있다.

천연 다당류 및 그의 가수분해물의 변성 예는 하기를 포함한다.

(1) 무기산 또는 유기산의 에스테로화 또는 알릴 에테르화, 메틸 에테르화 또는 카르복시메틸 에테르화와 같은 에테르화;

(2) 양이온화 처리: 예를 들면, 천연 다당류 또는 그의 가수분해물과 2- 디에틸아미노에틸 클로라이드 또는 2, 3- 에폭시프로필트리메틸암모늄 클로라이드의 반응;

(3) 가교 결합 처리: 예를 들면, 포름알데히드, 에피클로로히드린, 인산 또는 아크롤레인을 사용하는 가교 결합 ; 및

(4) 그래프팅 처리: 예를 들면, 천연 다당류 또는 그의 가수분해물과 다양한 종류의 단량체의 그래프트 중합.

단량체의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, t- 부틸 비닐 에테르, (메트) 아크릴아미드, (메트) 아크릴산, 알킬(메트) 아크릴레이트, 히드록시알킬(메트) 아크릴레이트, 에톡시알킬(메트) 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메트) 아크릴레이트, 2- 히드록시-3- 클로로프로필(메트) 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트) 아크릴레이트, 글리시딜메트아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 말레산 무수물 및 이타콘산이있다.

이러한 천연 다당류 및 그의 가수분해물 및 그의 변성 생성물 중에서, 수용성인 것이 바람직하다. 수용성 천연 다당류 및 그의 가수분해물, 및 그의 변성 생성물에서, 구성 성분으로서 글루코오스 또는 그의 유도체를 함유하는 호모 다당류가 보다 바람직하다. 글루코오스로 구성된 호모다당류의 예는 전분, 셀룰로오스, 덱스트란, 풀루란, 수용성 키틴 및 키토산이 있다.

본 발명에서, 천연 다당류 및 그의 가수분해물, 및 그의 변성 생성물 대신에 그에 해당하는 당 알콜은 사용할 수 있다. 본 명세서에서, 천연 다당류 및 그의 가수분해물 및 그의 변성 생성물의 당알콜은, 각 중합체의 환원성 말단의 C_1 위치의 카르보닐기가 알콜로 환원된 것을 의미한다. 그외에도, 본 발명에서 단당류의 분자 사슬이 환식으로 결합된, 시클로덱스트린과 같은 당류를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 다당류는 단독으로 또는 그의 조합으로 사용할 수 있다.

[전분]

전분은 상기한 다당류에 포함된다. 그러나, 본 발명에서 사용하는 전분은 하기에 보다 상세히 기술된다.

본 발명에서 사용하는 전분은, 밀 전분, 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 감자 전분, 타피오카 전분, 쌀 전분, 고구마 전분 및 사고와 같은 조 전분(비변성 전분), 및 그밖의 다양한 종류의 변성 전분이 있다.

변성 전분의 예는 (1) α-전분, 분리 및 정제된 아밀로오스, 분리 및 정제된 아밀로펙틴, 및 습열 처리 전분과 같은 물리적 변성 전분, (2) 가수분해된 덱스트린, 효소 분해된 덱스트린 및 아밀로오스와 같은 효소 변성 전분, (3) 산처리 전분, 차아염소산 - 산화 전분 및 전분 디알데히드와 같은 화학적 분해 및 변성 전분, (4) 에스테르화 전분(전분 아세테이트, 전분 숙시네이트, 전분 니트레이트, 전분 포스페이트, 전분 요소 포스페이트, 전분 크산테이트, 전분 아세토아세테이트 등), 에테르화 전분(전분 알릴 에테르, 전분 메틸 에테르, 전분 카르복시메틸 에테르, 전분 히드록시에틸 에테르, 전분 히드록시프로필 에테르 등), 양이온성 전분(전분 및 2- 디에틸아미노에틸 클로라이드의 반응 생성물, 전분 및 2, 3- 에폭시프로필트리메틸암모늄 클로라이드의 반응 생성물 등), 및 가교 결합 전분(포름알데히드-가교 결합 전분, 에피클로로히드린-가교 결합 전분, 인산-가교 결합 전분, 아크롤레인-가교 결합 전분 등)과 같은 화학적 변성 전분, 및 (5) 다양한 종류의 전분 상에 단량체를 그래프트 중합시켜 수득된 그래프트 변성 전분 [단량체의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, t- 부틸 비닐 에테르, (메트) 아크릴아미드, (메트) 아크릴산, 알킬(메트) 아크릴레이트, 히드록시알킬(메트) 아크릴레이트, 에톡시알킬(메트) 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메트) 아크릴레이트, 2- 히드록시-3- 클로로프로필(메트) 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트) 아크릴레이트, 글리시딜 메트아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 말레산무수물 및 이타콘산이 있다].

상기한 종류의 전분에서, 수용성 변성 전분이 바람직하다. 전분은 물을 함유할 수 있다. 상기한 종류의 전분은 단독으로 또는 그의 조합으로 사용할 수 있다.

혼합물의 제조 방법 및 필름 형성 방법

폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류의 혼합물을 수득하기 위해서, 두성분을 물에 용해시키는 방법, 각 성분의 수용액을 혼합하는 방법, (메트) 아크릴산 단량체를 당류의 수용액 중에서 중합시키고, 생성된 중합체를 필요하다면 알칼리로 중화시키는 방법을 사용할 수 있다. 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류를 물에 용해시키는 경우, 균질 혼합 용액을 제공할 수 있다.

상기 혼합물로부터 필름을 형성시키는 방법에 특별한 제한은 없다. 그러나, 필름 형성 방법의 예는 혼합물의 수용액을 유리판 또는 플라스틱 필름과 같은 지지체 상에 주조하고, 혼합물을 건조시켜 필름을 형성시키고 방법(용매 주조), 압출기를 사용하여 배출 압력을 적용시키면서 고농도로 물에 용해된 혼합물을 얇은 슬릿을 통해 필름의 형태로 주조하고, 생성된 함수 필름을 회전 드럼 또는 벨트상에서 건조한다. 이러한 필름 형성 방법에서,투명도가 현저한 건조 필름을 용이하게 수득할 수 있으므로 용매 주조 방법이 바람직하다.

용매 주조 방법을 사용하는 경우, 용액의 고형분 농도는 일반적으로 약 1~30중량%로 조절한다. 수용액 또는 물 중에 고농도로 용해된 혼합물의 액체로 제조하는 경우, 필요하다면, 알콜, 유연제 등과 같은 물 이외의 용매를 적당히 가할 수 있다. 유연제, 열 안정제 등을 미리 1이상의 성분으로 혼합시킬 수 있다. 필름의 두께에는 특별한 제한이 없으며, 따라서, 의도하는 최종 용도에 필요하도록 적당히 결정될 수 있다. 그러나, 일반적으로 0.1~500㎛, 바람직하게는 0.5~100㎛일 수 있다.

당류에 대한 폴리(메트) 아크릴산 중합체의 혼합 중량비는 산소 기체 차단성의 개선의 관점에서 95:5~20:80, 바람직하게는 90:10~40:60, 보다 바람직하게는 85:15~50:50이다. 하기표 1에서 가용성 전분에 대한 폴리아크릴산(PAA)의 부분적으로 중화된 생성물(PAANa, 중화도:10%)의 혼합비를 변화시키고, 용매 주조 방법에 따라 다양한 조성물의 건조필름을 제공하고, 200℃에서 15분동안 열 처리시켜 수득된 필름(두께: 3㎛)의 산소 투과도(30℃ 및 80% RH)를 측정하여 수득된 데이터를 나타낸다. 데이터를 제1도에 도시한다. 표1 및 제1도에서 뚜렷한 바와 같이, PAANa의 혼합비율이 20~95중량%, 바람직하게는 40~90중량%, 보다 바람직하게는 50~85중량%의 범위인 경우, 고습한 조건하에서도 현저한 산소 기체 차단성을 나타내는 필름을 제공할 수 있다.

열 처리

폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류의 혼합물로부터 내수성 및 산소기체 차단성이 현저한 필름을 수득하기 위해서, 필름을 형성시킨 후, 특정한 조건하에서 열 처리를 수행하는 것이 필수적이다. 하기의 표2에서, 중량비 70:30 인 폴리아크릴산(PAA)의 부분적으로 중화된 생성물(PAANa, 중화도 :10%) 및 가용성 전

분의 혼합물 수용액으로부터 용매 주조 방법에 따라 건조 필름(두께:3㎛)을 형성시키고, 각각 건조 필름을 열 처리 온도 및 열 처리 시간을 변화시켜 열 처리시켜 수득된 열 처리 필름(두께:3㎛)의 산소 투과도(30℃ 및 80% RH)를 측정하여 수득된 데이터를 나타낸다. 데이터를 제2도에 도시한다.

표2 및 제2도에서 뚜렷한 바와 같이, 산소 투과도가 낮은 필름을 형성시키려고 하는 경우, 열 처리 온도가 높다면, 처리시간은 비교적 짧을 수 있다. 그러나, 열 처리 온도가 낮아질수록 더 긴 시간이 소요된다. 고습한 조건하에서도 실질적으로 사용가능한 필름을 제공하기 위해서, 필름두께 3㎛, 30℃ 및 80% RH인 조건하에 측정시에 필름의 산소 기체 투과도가 400ml (STP)/㎡ · 일 · atm {Pa} 이하인 필름이 바람직하다. 이러한 산소기체 투과도는 산소 기체 투과계수 5.00 x 10^{-3}ml (STP) · cm/㎡ · h · atm {Pa} 이하에 해당한다. 따라서, 열 처리 온도, 열 처리 시간 및 산소 투과도상의 실험 데이터의 배열은, 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 전분의 혼합물로부터 형성된 필름으로 이러한 산소 기체 투과계수를 수득하기 위해서, 열 처리 온도 및 열 처리 시간이 하기 관계식 (a) 및 (b)를 만족시키는 조건하에서 필름을 열 처리시켜야함을 나타내고 있다:

$$(a)\ \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b)\ 373 \leq T \leq 573$$

(상기식에서, t는 열 처리 시간(분)이고, T는 열 처리 온도(。K)를 나타낸다).

이러한 열 처리 조건의 사용은 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류의 혼합물로부터 형성시키고, 30℃ 및 80% RH인 조건하에서 측정시에 산소 기체 투과계수가 5.00 x 10^{-3}ml (STP) · cm/㎡ · h · atm{Pa} 이하를 나타내는 현저한 산소 기체 차단성이 있는 필름의 제공을 가능하게 한다.

본 발명에서, 바람직하게는 30℃ 및 80% RH 인 조건하에 측정시에 필름의 산소 투과도가 100ml (STP)/㎡ · 일 · atm {Pa} 이하인 것을 수득하기 위해서, 관계식(a)를 만족시키는 대신에 하기 관계식 (c)를 만족시키는 열 처리 조건을 사용하는 것이 바람직하다.

$$(c)\ \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

(상기식에서, T는 관계식(b)를 만족시킨다).

관계식(c)를 만족시키는 열 처리 조건의 사용은 30℃ 및 80% RH에서산소 기체 투과계수가 1.25 × 10^{-3}ml (STP) · cm/㎡ · h · atm {Pa} 이하인 필름의 제공을 가능하게 한다.

유사하게, 보다 바람직하게는 30℃ 및 80% RH인 조건하에 측정시에 산소 투과도가 10ml (STP)/㎡ · 일 · atm {Pa} 이하임을 수득하기 위해서, 관계식 (a)를 만족시키는 대신에 하기 관계식(b)를 만족시키는 열 처리 조건을 사용하는 것이 필수적이다.

$$(d)\ \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

(상기식에서, T는 관계식(b)를 만족시킨다).

관계식(d)를 만족시키는 열 처리 조건의 사용은 30℃ 및 80% RH에서 산소 기체 투과계수가 1.25 × 10^{-4}ml (STP) · cm/㎡ · h · atm {Pa} 이하인 필름의 제공을 가능하게 한다.

첨언하면, 필름의 산소 기체 투과계수 [ml (STP) · cm/㎡ · 일 · atm{Pa}]는 필름 두께 3㎛인 조건하에서 측정시에 필름의 산소 투과도 [ml (STP)/㎡ · 일 · atm{Pa}]를 1.25 × 10^{-5}cm과 곱하여 알아낼 수 있다.

열 처리 온도(T)는 100℃(373。K)~300℃(573。K)에서 선택한다. 그러나, 열 처리 온도가 더 낮은 온도 범위내에 있으면, 산소 기체 차단성이 높은 필름을 수득하는데 매우 긴 열 처리 시간이 소요되어 생산성이 저하된다. 열 처리 온도가 높아질 때, 고 산소 기체 차단성을 단시간에 수득할 수 있다. 그러나, 온도가 너무 높으면, 탈색 및/또는 분해가 일어날 수 있는 가능성이 있다. 따라서, 열 처리 온도는 바람직하게는 120℃(393。K)~280℃(553。K), 보다 바람직하게는 160℃(433。K)~250℃(523。K)이다. 열 처리 시간의 상한은 처리되는 필름이 정해진 열 처리 온도에서 분해되거나 용융되지 않는 범위내이다.

열 처리는 예를 들면, 지지체상에 필름 또는 라미네이트를 위치시키고, 이 필름을 정해진 시간 간격 동안 정해진 온도로 조절된 오븐에 넣어 수행할 수 있다. 선택적으로, 열 처리는 필름 또는 라미네이트를 고정된 간격의 시간내에 정해진 온도에서 조절되는 오븐을 통과시켜 연속적으로 수행할 수 있다.

본 발명에 따르는 열 처리 조건의 사용은 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류의 혼합물로부터 고습한 조건하에서도 높은 산소 기체 차단성을 나타내는 필름의 제공을 가능하게 한다. 이러한 필름은 물 및 끓는 물에 불용성이고, 따라서, 내수성이 양호하다. 본 발명에 따르는 기체 차단 필름은 특히 식품 포장 분야에서 단일 필름 또는 1이상의 다른 필름과의 라미네이트 필름의 형태인 용도에 적당하다.

본 발명에 따르면, 특정한 열 처리 조건하에서 폴리(메트) 아크릴산 및/또는 그의 부분적으로 중화된 생성물 및 당류의 혼합물을 열 처리시켜 형성되며, 고습한 조건하에서도 현저한 기체 차단성 및 내수성이 양호한(물 및 끓는 물에 불용성)을 나타내는 필름의 제공을 가능하게 한다.

본 발명에 따르는 필름은 특히, 예를 들면 육류, 햄 및 소세지와 같은 가공육 제품, 쥬스, 소다 팝 등과 같은 산소에 의해 열화되기 쉬운 식품 및 음료수의 포장에서, 식품 포장 재료로서의 용도에 적당하다.

본 발명은 하기 실시예 및 비교예에서 보다 상세하게 기재될 것이다. 본 발명은 하기 실시예에 의해 특별히 제한되지 않는다.

[실시예1 및 비교예 1~4:]

폴리아크릴산(PAA)으로서 25중량% 폴리아크릴산 수용액 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 30℃에서의 점도: 8,000~12,000cPs, 수평균 분자량:150,000)을 사용하여 물로 희석시켜 10중량% 수용액을 제조한다. PAA중의 카르복실기의 몰수에 대한 계산된 양의 수산화나트륨을 PAA 10중량% 수용액에 가하고 용액중에서 용해시켜 중화도(DN) 10% 인 부분적으로 중화된 생성물(PAANa)의 수용액을 제조한다. 한편, 전분으로서 가용성 전분(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 감자 전분을 산으로 가수분해시켜 수득된 수용성 전분)을 사용하여 그의 10중량% 수용액을 제조한다.

상기 제조한 수용성 PAANa 용액 및 수용성 전분 용액을 표1에 나타낸바와 같은 다양한 중량비(고형분 기준)로 혼합시켜 혼합물 수용액을(농도: 10중량%)제조한다. 이러한 수용액을 벤치 코우터(bench coater)(제품명 :K 303 PROOFER, RK Print - Coat Instruments, Ltd. 제조)를 사용하여 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(연신 PET 필름 16㎛두께)상에 메이어 바아(Meyer bar)로 각각 도포하고, 건조기로 물을 증발시킨 후, 3㎛두께의 건조 필름을 수득한다. 이러한 건조필름이 각각 형성된 연신 PET 필름을 판지에 접착 비닐 테이프로 고정시키고 오븐에서 200℃에서 15분 동안 열 처리시킨다. 열 처리 필름(두께 :3㎛)상에서 30℃ 및 80% RH조건하에 측정하여 수득된 산소 투과도를 표1에 나타낸다.

비교를 위해, PAA만을 사용하고, 상기와 동일한 방법으로 처리하여 수득된 열 처리 필름(비교예1), PAANa만을 사용하고, 상기와 동일한 방법으로 처리하여 수득된 열 처리 필름(비교예2), 가용성 전분만을 사용하고, 상기와 동일한 방법으로 처리하여 수득된 열 처리 필름(비교예3) 및 PAANa 및 가용성 수지의 혼합물로부터 형성시키고, 비열 처리시킨 필름(비교예4)를 표1에 나타낸다. 표1에 나타낸 결과를 제1도에 도시한다.

산소 투과도의 측정

각 코우팅 필름의 산소 투과도를 산소 투과도 시험기(제품명:OX- TRAN 2/20, Modern Control Company 제조)를 사용하여 연신 PET 필름 및 라미네이트(필름이 그 표면에 형성된 연신 PET 필름)의 산소 투과도를 측정하고, 하기 식에 따라 코우팅 층(필름)의 P_{film} 산소 투과도를 계산한다:

$1/P_{total} = 1/P_{film} + 1/P_{PET}$

(상기 식에서,

P_{total} : 필름이 그 표면에 형성된 연신 PET 필름의 산소 투과도,

P_{film} : 필름의 산소 투과도; 및

P_{PET} : 연신 PET 필름의 산소 투과도.

내수성

필름을 끓는 물 (95℃)에 10분 동안 침지시키고, 필름의 용해 여부를 관찰하여 각 필름의 내수성을 측정한다.

[표 1]

	조성물 (중량 %)			열처리(200℃ × 15 분)	산소 투과도 (30℃, 80%RH, 3μm) ml(STP)/m^2·일·atm{Pa}
	PAA	PAANa	가용성 전분		
실시예 1	-	20	80	수행	380
	-	40	60	수행	7.8
	-	60	40	수행	0.6
	-	70	30	수행	0.2
	-	80	20	수행	0.7
비교예 1	100	-	-	수행	>5000
비교예 2	-	100	-	수행	>5000
비교예 3	-	-	100	수행	>5000
비교예 1	-	70	30	비수행	>5000

표1에서 뚜렷한 바와 같이, PAANa:전분의 중량비 95:5 ~20:80, 바람직하게는 90:10 ~40:60, 보다 바람직하게는 85:15 ~50:50인 고습한 조건하에서도 현저한 기체 차단성을 나타내는 필름을 수득할 수 있다. 한편, PAA, PAANa 및 가용성 수지를 단독으로 사용하여 수득된 열 처리 필름(비교예1~3)은 산소 투과도가 매우 높다. PAANa 및 가용성 전분의 혼합물로부터 형성시키고, 비열 처리시킨 필름(비교예4)은 매우 높은 산소투과도를 나타낸다. 실시예1에 따른 모든 열 처리 필름은 끓는 물에 불용성이나, 비교예 1~4에 따른 모든 필름은 끓는 물에 가용성이다.

[실시예 2 및 비교예 5:]

실시예 1에서 사용한 바와 동일한 폴리아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물(PAANa, DN=10%) 및 실시예 1에서 사용한 바와 동일한 가용성 전분을 함유한 수용액(농도 :10 중량%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 연신 PET 필름상에 코팅 필름을 형성시킨다. 필름이 그 표면에 형성된 연신 PET 필름의 부분을 단독으로 표2에 나타낸 바와 같은 다양한 열 처리 온도 및 열 처리 시간으로 열 처리시킨다. 30℃ 및 80% RH이고, 필름 두께 3㎛인 조건하에서 열 처리 필름의 각 부분의 산소 투과도를 측정한다. 결과를 표2에 나타낸다. 표2에 나타낸 결과를 제2도에 도시한다.

첨언하면, 표2에 나타낸 조건 중에서 140℃에서 16시간 동안, 140℃에서 32시간 동안, 160℃, 180℃ 및 200℃인 조건하에서 수득된 모든 필름은 끓는 물에 불용성이다. 한편, 140℃에서 4시간 동안 및 140℃에서 8시간의 조건 하에서 수득된 필름은 끓는 물에 가용성이다.

[표 2]

열 처리 조건		산소 투과도 ml(STP) /m^2·일·atm{Pa} (30℃, 80% RH, 3μm)
온도	시간	
140 ℃	4 시간	3200
	8 시간	490
	16 시간	320
	32 시간	120
160 ℃	30 분	350
	1 시간	140
	2 시간	69
	4 시간	35
	8 시간	18
180 ℃	15 분	27
	30 분	4.8
	1 시간	3.4
	2 시간	1.3
200 ℃	5 분	3.50
	15 분	0.22
	30 분	0.16
	1 시간	0.09

산소 투과도(P) 및 열처리 시간(t :분)사이의 관계식에서, 해당 분야의 그 자체로서 공지된 방법에 따른 표2에 나타낸 데이터로부터 각 열 처리 온도에서 log P 및 log t사이의 선형 회귀선을 작성한다. 결과를 제2도에 도시한다. 각 열 처리 온도, 열 처리 시간에서 산소 투과도가 10,000 또는 400ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 에 이르는 log t를 계산한다. 또한, 이 계산된 결과를 기초로 하여 열 처리 온도 (T) 및 log t 사이의 관계식으로 선형 회귀선을 작성한다.

산소 투과도 (30℃ 및 80% RH, 3㎛ 두께)가 400ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 이하가 되는 조건하에서 열 처리 조건을 상기에서 수득된 회귀 분석의 결과로부터 알아낸다. 결과로써, 하기 관계식을 알아낸다.

$$(a)\quad \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

(상기 식에서, t는 열 처리 시간(분)을 의미하고, T는 열 처리 온도(。K)를 의미한다.)

필름의 착색, 조성물의 분해·용융 등을 고려하여, 열 처리 온도의 범위는 373 ≤ T ≤ 573이다.

이러한 열 처리 조건의 사용은 30℃ 및 80% RH의 조건하에서 산소 기체 투과계수가 5.00×10^{-3} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하로 나타나는 기체 차단성이 개선된 필름의 제공을 가능하게 한다.

유사하게, 30℃ 및 80% RH이고, 필름 두께 3um의 조건하에서 측정시에 바람직한 산소 기체 투과도 100ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 이하를 수득하기 위해, 하기 관계식(c)를 만족시키는 열 처리 조건을 사용하는 것이 필수적이다:

$$(c)\quad \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

관계식(c)를 만족시키는 열 처리 조건의 사용은 30℃ 및 80% RH의 조건하에서 산소 기체 투과계수가 1.25×10^{-3} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하인 필름의 제공을 가능하게 한다.

유사하게, 30℃ 및 80% RH이고, 필름 두께 3㎛의 조건하에서 측정시에 보다 바람직한 산소 기체 투과도 10ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 이하를 수득하기 위해, 하기 관계식(d)를 만족시키는 열 처리 조건을 사용하는 것이 필수적이다 :

$$(d)\ \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

관계식(d)를 만족시키는 열 처리 조건의 사용은 30℃ 및 80% RH의 조건하에서 산소 기체 투과계수가 1.25 x 10^{-4} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하인 필름이 제공을 가능하게 한다.

[실시예 3 및 비교예 6:]

실시예1에서 사용한 바와 동일하며 중화도가 다른 폴리아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물(PAANa, DN = 0-50%) 및 가용성 전분을 중량비 70:30 로 함유한 수용액(농도:10중량%)을 사용하여 실시예1과 동일한 방법으로 연신 PET 필름상에 코팅 필름을 형성시킨다. 형성된 필름을 200℃에서 15분동안 열 처리시킨다. 30℃ 및 80% RH이고, 필름 두께 3㎛의 조건하에서, 수득된 각 열 처리 필름의 산소 투과도를 측정한다. 결과를 표3에 나타낸다. 표3에 나타낸 결과를 제3도에 도시한다.

첨언하면, 중화도(DN)가 각각 0, 10 및 20%인 폴리아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물을 사용하여 수득된 모든 필름은 끓는 물에 불용성이다. 한편, 중화도(DN)이 50%인 폴리아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물을 사용하여 수득된 필름은 끓는 물에 가용성이다.

[표 3]

중화도 (%)	산소 투과도 (30℃, 80% RH, 3 ㎛) ml (STP) / m^2·일·atm{Pa}
0	25
10	0.2
20	320
50	1560

표3 및 제3도에 나타낸 결과에서 뚜렷한 바와 같이, 산소 기체 차단성이 현저한 필름을 제공하는 점에서 중화도 20% 이하인 폴리(메트) 아크릴산 중합체의 사용이 바람직하다.

[실시예 4]

표4에 나타낸 중화제(알칼리)를 사용하여 PAA를 각각 5%, 10% 또는 20%로 부분적으로 중화시킨다. PAA 또는 PAA의 부분적으로 중화된 생성물의 1이상을 함유하는 수용액(농도:10중량%)을 단독으로 사용하여 실시예1과 동일한 방법으로 연신 PET 필름상에 코팅 필름을 형성시킨다. 상기와 같이 형성된 필름을 200℃에서 15분 동안 열 처리시키므로 열 처리 필름을 제조한다. 상기와 같이 수득된 각 열 처리 필름의 산소 투과도(30℃ 및 80% RH)를 측정한다. 결과를 표4에 나타낸다.

[표 4]

중화도 (%)	중화제의 종류	PAANa/가용성 수지의 조성물 (중량%)	산소 투과도 ml(STP) / m^2·일·atm{Pa}{30℃, 80% RH, 3 μm)
0	-	70/30	25
5	NaOH	70/30	1.4
	LiOH		1.2
	KOH		1.4
	NH_4OH		2.0
10	NaOH	70/30	0.2
	LiOH		0.2
	KOH		0.2
	NH_4OH		0.4
20	NaOH	70/30	320
	LiOH		320
	KOH		320
	NH_4OH		350

표4에 나타낸 결과에서 뚜렷한 바와 같이, 폴리(메트) 아크릴산을 다양한 종류의 알칼리 금속 수산화물 또는 수산화 암모늄으로 부분적으로 중화시켜 수득한 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물, 및 비중화 폴리(메트) 아크릴산을 각각 사용하여 전분과 그의 혼합물으로부터 건조 필름을 형성시키고, 건조 필름을 열 처리시키는 경우, 산소 기체 차단성이 현저한 열 처리 필름을 제공할 수 있다. 특히, 중화도 20% 이하, 바람직하게는 15%이하인 부분적으로 중화된 생성물을 사용하는 경우, 산소 기체 차단성이 현저한 열 처리 필름을 수득할 수 있다. 상기와 같이 수득한 모든 필름은 끓는 물에 불용성이다.

[실시예 5:]

전분 및 폴리메타크릴산(PMAA)으로서 각각 실시예1에서 사용한 바와 동일한 가용성 전분 및 20중량% 폴리메타크릴산 수용액 (AC-30H) (NIHONJUNYAKY Co., Ltd. 제조, 수평균 분자량:50,000)을 사용한다. 계산된 양의 수산화나트륨을 PMAA 수용액에 가하여 중화도 10%인 PMAA의 부분적으로 중화된 생성물(PMAANa)을 제조한다.

중량비 70:30의 PMAA 및 가용성 전분을 함유하는 혼합물의 수용액 (농도: 10 중량 %) 및 중량비 70:30의 PMAANa 및 가용성 전분을 함유하는 혼합물의 수용액(농도: 10중량%)를 제조한다. 이러한 혼합물 수용액을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 3㎛의 건조 필름을 형성시키고, 200℃에서 15분 동안 열 처리시켜 열 처리 필름을 수득한다.

PMAA 및 가용성 전분으로 형성된 필름은 산소 투과도(필름 두께 : 3㎛, 30℃ 및 80%RH)가 80ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 이고, PMAANa 및 가용성 전분으로 형성된 필름은 산소 투과도(필름 두께 : 3㎛, 30℃ 및 80%RH)가 70ml(STP)·cm/㎡·일·atm {Pa} 이다. 두 필름 모두 끓는 물에 불용성이다.

[실시예 6:]

PAA로서 25중량% 폴리아크릴산 수용액 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조, 30℃에서의 점도 : 8,000-12,000cPs, 수평균 분자량 : 150,000)을 사용하고 이를 물로 희석시켜 2중량% 및 10중량% 수용액을 제조한다. PAA중의 카르복실기의 몰수에 대해 계산된 양의 수산화나트륨을 2중량% 및 10중량% PAA 수용액에 가하여 용액 중에서 이를 용해시켜 중화도 10%인 부분적으로 중화된 생성물(PAANa)을 제조한다.

한편, 당류로서 하기한 바와 같은 다양한 종류의 단당류, 당 알콜 및 다당류을 각각 사용하여 하기의 당류 중에서 소듐 알기네이트, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 아가로오스(전기 영동용) 및 펙틴(사과로 제조)의 2중량% 수용액을 제조하고, 그 밖의 당류의 10중량% 수용액을 제조한다.

(1) 단당류:

글루코오스, 만노오스 및 갈락토오스 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제조);

(2) 단당류의 당 알콜:

솔비톨, 만니톨, 둘시톨, 크실릴톨, 에리트리톨, 및 글리세롤(Wako Pure Chemical Industries, Ltd, 제조); 및

(3) 다당류:

풀루란, 키토산(수용성), 소듐 알기네이트(점도 : 100~150cPs), 덱스트란(수평균 분자량(Mn): 32,000~40,000), 덱스트란(Mn: 60,000~90,000), 덱스트란 (Mn: 100,000~200,000), 덱스트란(Mn: 200,000~300,000), 아가로오스(전기 영동용), 펙틴(사과로 제조), 폴리-β-시클로덱스트린, 말토오스, 말토트리오스, 말토테트라오스, 말토헵타오스, 말티톨 및 소듐 카르복시메틸셀룰로오스 (전부 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 제조), 갈락탄(Aldrich Chemical Company Inc., 제조), 및 아미로펙틴(Fluka Chemie AG).

상기와 같이 제조한 각각의 PAANa 수용액을 중량비 70:30 인 (고형분 기준)상기한 당류의 수용액과 혼합시켜 혼합 수용액을 제조한다. 첨언하면, 2중량% PAA 수용액 및 당류의 각 2중량% 수용액으로부터 제조한 PAANa 수용액을 사용하여 2중량% 농도의 혼합 수용액을 제조하고, 10중량% PAA수용액 및 당류의 각 10중량% 수용액으로부터 제조한 PAA 수용액을 사용하여 10중량% 농도의 혼합 수용액을 제조한다.

이러한 혼합 수용액을 각각 벤치 코우터(bench coater) (제품명: K 303 PROFER, RK Print-Coat Instruments, Ltd. 제조)를 사용하여 연신 PET 필름(두께:16㎛)상에 메이어 바아로 도포하고, 건조기로 물을 증발시킨후, 3㎛두께의 건조 필름을 수득한다. 이러한 건조 필름이 각각 표면에 형성된 연신 PET 필름을 판지에 접착 비닐 테이프로 고정시키고 오븐에서 200℃에서 15분 동안 열 처리시킨다. 30℃ 및 80% RH 조건하에서 수득된 열 처리 필름(두께: 3㎛)상의 산소 투과도를 측정한다. 결과를 표5에 나타낸다.

[표 5]

단당류 및 다당류, 및 그의 당 알콜	산소 투과도 ml (STP) / m^2·일·atm{Pa} (30℃, 80% RH, 3μm)
글루코오스	59
만노오스	104
갈락토오스	30
솔비톨	4.9
만니톨	6.1
둘시톨	3.0
크실릴톨	7.6
에리트리톨	6.3
글리세롤	32
말티톨	1.6
풀루란	2.6
키토산 (수용성)	2.6
소듐 알기네이트	78
덱스트란 (Mn:32,000-40,000)	5.0
덱스트란 (Mn:60,000-90,000)	5.5
덱스트란 (Mn:100,000-200,000)	4.1
덱스트란 (Mn:200,000-300,000)	6.7
아가로오스 (전기 영동용)	120
펙틴 (사과로 제조)	11
소듐 카르복시메틸셀룰로오스	7.8
폴리-β-시클로덱스트란	2.3
말토오스	18
말토트리오스	7.9
말토테트라오스	4.6
말토헵타오스	2.8
갈락탄	44
아미로펙틴	2.9

표5에 나타낸 결과에서 뚜렷한 바와 같이 PAANa 및 다양한 종류의 개별 당류의 혼합물로부터 수득한 필름을 열 처리시키는 경우, 산소 기체 차단성이 현저한 필름을 수득할 수 있음을 알 수 있다. 열 처리용 조건으로서 전분의 경우에서 사용한 열 처리 조건을 사용할 수 있다. 상기 모든 필름은 끓는 물에 불용성이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 폴리(메트) 아크릴산 및 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물로 이루어진 군에서 선택된 1종이상의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 (B) 당류를 중량비 95:5 ~20:80의 범위내로 함유하는 혼합물로부터 형성된 필름으로서, 온도 30℃, 상대 습도 80%의 조건하에서 측정한 산소 기체 투과계수가 5.00 x 10^{-3} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하에서, 끓는 물에 붕용성임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 온도 30℃, 상대 습도 80%인 조건하에서 측정시 산소 기체 투과계수가 1.25 x 10^{-3} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 온도 30℃, 상대 습도 80%인 조건하에서 측정시 산소 기체 투과계수가 1.25 x 10^{-4} ml(STP)·cm/㎡·h·atm {Pa} 이하임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산이 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 공중합체, 또는 그의 2이상의 중합체의 혼합물이며, 수평균 분자량이 2,000~250,000 임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물을 폴리(메트) 아크릴산의 카르복실기를 알칼리로 부분적으로 중화시켜 수득함을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물이 0% 이상, 20% 이하인 중화도를 가짐을 특징으로 하며, 상기 중화도를 하기 식으로 측정하는 기체 차단 필름:

중화도 = (X/Y) X 100

(상기식에서, X는 1g의 부분적으로 중화된 폴리(메트)아크릴산 중의 중화된 카르복실기의 몰수를 의미하고, Y는 부분 중화전의 1g의 폴리(메트) 아크릴산 중의 카르복실기의 몰수를 의미한다).

청구항 7

제1항에 있어서, 당류가 단당류, 당 알콜, 올리고당류 및 다당류로 구성된 군에서 선택된 1 이상임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 당류가 수용성임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 다당류가 전분임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 전분이 수용성 변성 전분임을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 필름을 중량비 90:10 ~ 40:60의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류를 함유하는 혼합물로부터 형성시킴을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 필름을 중량비 85:15 ~50:50의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류를 함유하는 혼합물로부터 형성시킴을 특징으로 하는 기체 차단 필름.

청구항 13

(A) 폴리(메트) 아크릴산 및 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 (B) 당류를 중량비 95:5 ~20:80의 범위내로 함유하는 혼합물로부터 필름을 형성시킨 후, 이어서 그 필름을 하기 관계식(a) 및 (b)에서 규정하는 열 처리 온도 및 열 처리 시간을 만족하는 조건하에서, 열 처리시킴을 특징으로 하는 기체 차단 필름의 제조 방법:

$$(a)\ \log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$$

$$(b)\ 373 \leq T \leq 573$$

(상기식에서, t는 열 처리 시간(분)을 의미하고, T는 열 처리 온도(K)를 의미한다).

청구항 14

제13항에 있어서, 관계식(a) 대신에 하기 관계식 (c)를 만족시키는 조건하에서 열 처리를 수행함을 특징으로 하는 제조 방법.

$$(c)\ \log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$$

청구항 15

제13항에 있어서, 관계식(a) 대신에 하기 관계식(d)를 만족시키는 조건하에서 열 처리를 수행함을 특징으로 하는 제조 방법:

$$(d)\ \log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$$

청구항 16

제13항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산이 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 공중합체, 또는 그의 2이상의 중합체의 혼합물이며, 수평균 분자량이 2,000 ~250,000 임을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물을 폴리(메트) 아크릴산의 카르복실기를 알칼리로 부분적으로 중화시켜 수득함을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 폴리(메트) 아크릴산의 부분적으로 중화된 생성물이 0% 이상, 20%이하인 중화도를 가짐을 특징으로 하며, 상기 중화도를 하기 식으로 측정하는 제조 방법:

중화도 = (X/Y) X 100

(상기 식에서, X는 1g의 부분적으로 중화된 폴리(메트) 아크릴산 중의 중화된 카르복실기의 몰수를 의미하고, Y는 부분 중화 전의 1g의 폴리(메트) 아크릴산 중의 카르복실기의 몰수를 의미한다).

청구항 19

제13항에 있어서, 당류가 단당류, 당 알콜, 올리고당류 및 다당류로 구성된 군에서 선택된 1이상임을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 당류가 수용성임을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 다당류가 전분임을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 전분이 수용성 변성 전분임을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 23

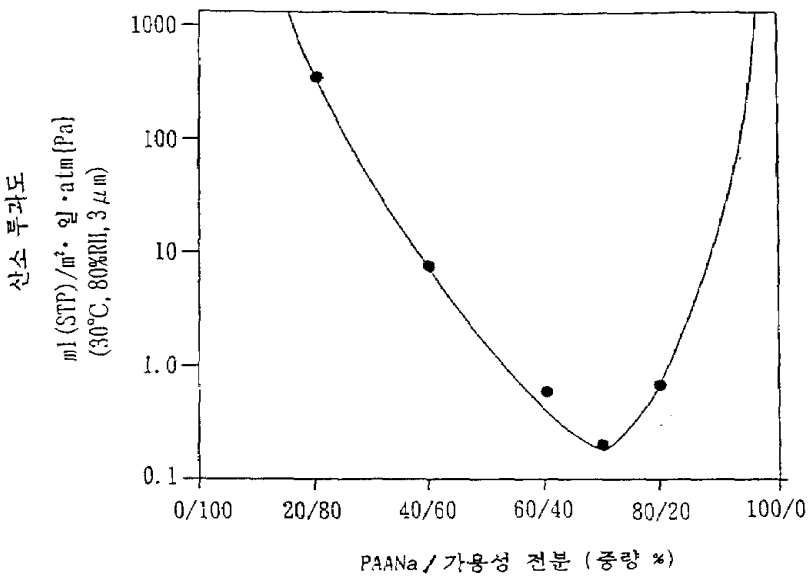
제13항에 있어서, 필름을 중량비 90:10 ~ 40:60의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류를 함유하는 혼합물로부터 형성시킴을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 24

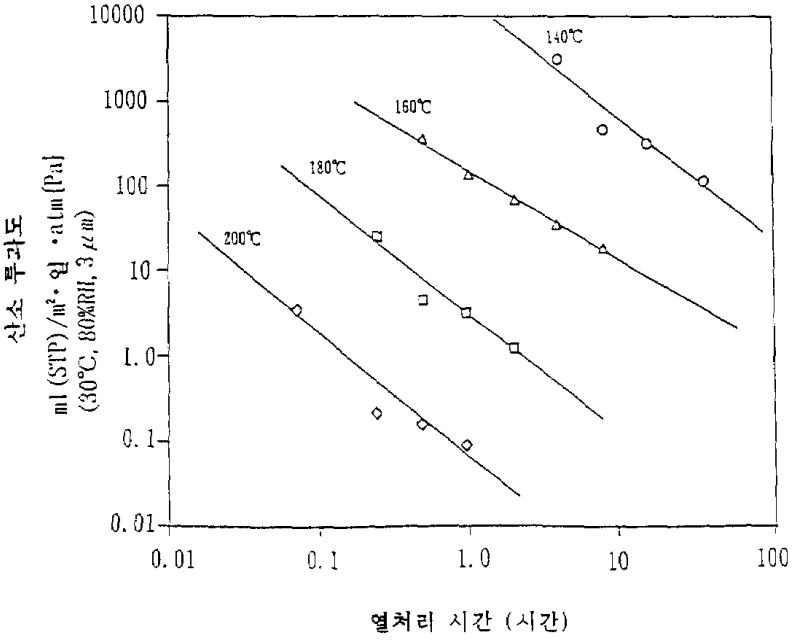
제13항에 있어서, 필름을 중량비 85:15 ~ 50:50의 폴리(메트) 아크릴산 중합체 및 당류를 함유하는 혼합물로부터 형성시킴을 특징으로 하는 제조 방법.

도면

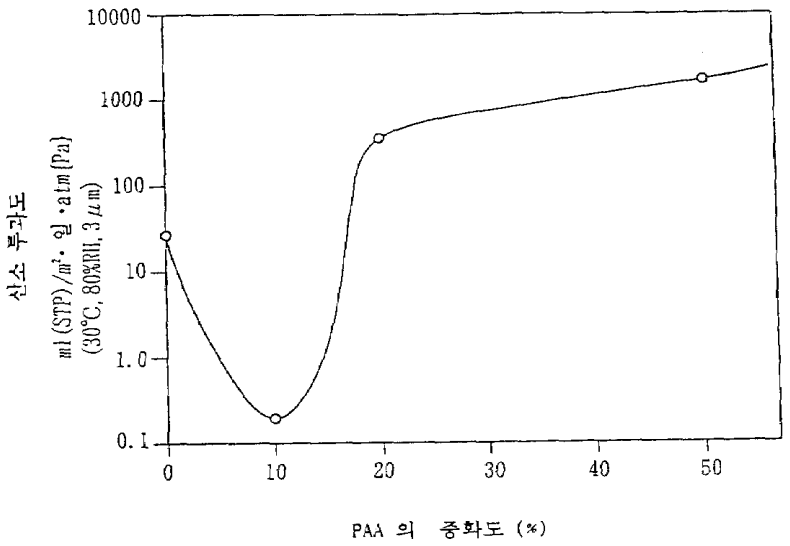
도면1


산소 투과도
ml (STP) /m² · 일 · atm [Pa]
(30℃, 80%RH, 3 μm)
1000
100
10
1.0
0.1
0/100
20/80
40/60
60/40
80/20
100/0
PAANa / 가용성 전분 (중량 %)

도면2


산소 투과도
ml (STP) /m² · 일 · atm [Pa]
(30℃, 80%RH, 3 μm)
10000
1000
100
10
1.0
0.1
0.01
0.01
0.1
1.0
10
100
140℃
160℃
180℃
200℃
열처리 시간 (시간)

도면3


산소 투과도
ml(STP)/m²·일·atm[Pa]
(30℃, 80%RH, 3㎛)
10000
1000
100
10
1.0
0.1
0
10
20
30
40
50
PAA 의 중화도 (%)