

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 3일 (03.12.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/183036 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 27/08 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005418
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 29일 (29.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0066098 2014년 5월 30일 (30.05.2014) KR
10-2014-0066060 2014년 5월 30일 (30.05.2014) KR
- (71) 출원인: 한국식품연구원 (KOREA FOOD RESEARCH INSTITUTE) [KR/KR]; 463-746 경기도 성남시 분당구 안양판교로 1201 번길 62, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 박형우 (PARK, Hyung Woo); 150-794 서울시 영등포구 국제금융로 7길 27, 6동 1602호, Seoul (KR). 김상희 (KIM, Sang Hee); 437-080 경기도 의왕시 내손중앙로 11, 1109동 1603호, Gyeonggi-do (KR). 이호준 (LEE, Ho Joon); 446-567 경기도 용인시 기흥구 보정로 87, 202동 2104호, Gyeonggi-do (KR). 민소라 (MIN, So Ra); 462-827 경기도 성남시 중원구 광명로 32번길 5, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

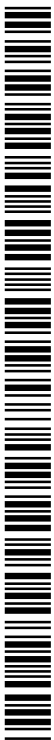
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: LAMINATED FILM FOR PACKAGING RETORT FOOD, HAVING IMPROVED PUNCTURE RESISTANCE AND DISCOLORATION RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름

(57) Abstract: The present invention relates to a laminated film for packaging retort food, having improved puncture resistance and discoloration resistance, the laminated film comprising: a polypropylene base resin layer; and a composite composition layer formed on one surface of the base resin layer, wherein the composite composition layer contains, on the basis of 100 parts by weight of a polypropylene resin, 5 to 40 parts by weight of a norbornene-based cyclic polyolefin, 0.5 to 20 parts by weight of a polyolefin-based rubber or a polyolefin-based elastomer, 0.1 to 5 parts by weight of a puncture resistant composition, 1 to 20 parts by weight of inorganic nanoparticles, and 0.1 to 5 parts by weight of a silane-based compound.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리프로필렌 베이스 수지층; 및 상기 베이스 수지층의 일면에 형성되는 복합조성물층;을 포함하며, 상기 복합조성물층은 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 노르보르넨계 환형폴리올레핀 5 내지 40 중량부, 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머 0.5 내지 20 중량부, 내천공 조성물 0.1 내지 5 중량부, 나노무기입자 1 내지 20 중량부 및 실란계 화합물 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름에 관한 것이다.



WO 2015/183036 A1

명세서

발명의 명칭: 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 식생활의 서구화와 맛별이의 증가 및 고령자 세대나 홀로 사는 세대의 증가와 비례하여 레토르트 식품의 수요가 더욱 더 증대하고 있지만, 용기에 포장된 가공 식품이 가공과정, 유통과정 및 이용과정을 거치는 동안 레토르트 공정에서 고온처리에 따른 내열성, 투명성, 내충격성, 온도에 따른 치수안정성 등의 문제가 여전히 존재하고 있어 이를 해결할 필요가 있다.
- [3] 상기 레토르트 파우치에 이용되는 연질 포장재료에는, 포장되는 가공 식품의 위생성 및 내용물 보존을 위한 차단성도 중요하지만, 외부로부터 전해지는 물리적인 힘에 대한 저항력도 매우 중요한 인자 중 하나이다 특히 포장의 안전성으로부터, 편홀이나 그 외의 넋치 등의 상처가 엄중하게 체크되고 있어 연질 포장재료에 대한 위생성 및 안전성은 더욱 더 요구되고 있다.
- [4] 상기 연질 포장재료용으로 예를 들면, 일본 특개 평5-262900호 공보에는, 에틸렌 성분 1.5 내지 3.5 중량%, 용융지수 5 g/10min 이상, 추출 성분량이 20 중량% 이하인 프로필렌-에틸렌 공중합체와 밀도가 0.91 g/cm³ 이하의 에틸렌계 공중합체와의 조성물로부터 제조되는 폴리프로필렌 무연신 필름이 개시되고 있다.
- [5] 상기 일본 특개 평5-252900호 공보에 명시된 폴리프로필렌 무연신 필름은, 레토르트 파우치에 이용되는 연질 포장재료에 필요한 내충격성, 강도 등을 충분히 만족하지 못하고, 레토르트 처리 시 고온에서 내열성, 치수안정성이 부족하여 여전히 문제점을 가지고 있다.
- [6] 또한 일본 특개 소59-115312호 공보에는, 프로필렌과 에틸렌 및/또는 탄소수 4 내지 12의 α -올레핀과 공중합체가 명시되어 있지만, 최근에 레토르트 식품 포장재는 멸균시간 단축, 내열성 균의 멸균처리 등 멸균공정의 효율화를 위해 121 °C/30min, 135 °C/8min 등에서 150 °C/2min 으로 멸균처리온도가 점차 증가하고 있어서, 종래기술로서는 이러한 요구에 부응하는 고내열성 레토르트 식품 포장재를 제공함에 있어서 많은 어려움을 겪고 있다.
- [7] 또한 상기의 특성을 만족하기 위하여 나일론 필름이나 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 폴리오레핀 필름 등과 통상의 우레탄 접착제를 이용하여 적층하는 다층필름 제품이 생산되고 있지만, 다층필름의 경우 각 층간의 열팽창계수 또는 열수축율이 상이하여 굴뚝질과 같은 형체의

오렌지필(orange peel) 현상이 나타나서 이 또한 상품의 불량으로 간주되고 있어 문제점이 있다.

- [8] 또한 폴리올레핀의 단점으로는 제조 후 또는 가공 후에 발생하는 변색현상을 들 수 있다. 폴리올레핀의 변색은 다양한 원인에 의해 야기될 수 있다. 특히 물 또는 빛과 연속적으로 접촉하는 경우에 자주 발생할 수 있으며, 이 때문에 선택성 제어제 또는 안정화제를 첨가하여 대응하고 있다.

- [9] 레토르트 파우치용 필름의 경우 공기 또는 빛을 차단하기 위해 중간에 알루미늄 호일층을 두는 것이 가장 좋다. 그러나 이 경우 파우치 내부를 확인할 수 없어 개봉 전에는 내용물의 변질을 알기 어렵다는 단점이 있다. 따라서 이를 해결하기 위해 알루미늄 호일 대신에 공기나 빛의 차단성이 우수한 합성수지를 사용하는 경우가 더러 있으나, 빛 또는 수분에 의한 변색을 완전히 해결하지 못한 문제점이 있다.

- [10] 미국 특허 제 US 4,298,509 호는 수소화된 유기 화합물, 암모늄-폴리포스페이트 또는 금속 보레이트와 함께 산화 금속 수화물을 함유하는 내화성 폴리올레핀 섬유를 개시하고 있다. 폴리올레핀 수지용의 유사한 첨가제는 가열시 이산화탄소를 발생하는 하이드로탈사이트 또는 합성 하이드로탈사이트 $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)(H_2O)_4]$ 를 포함한다. 그러나 용액 중합 기술을 통해 제조된 폴리올레핀 수지에 바로 사용하기에는 여전히 부적당한 방법으로 알려져 있다.

- [11] 따라서 일반적으로 하이 레토르트라고 칭해지는 레토르트 식품 포장 필름용 소재로서 고온멸균 처리조건에서 낮은 열수축율을 가지는 높은 내열성을 만족하면서 동시에 고투명성 및 내변색성을 만족하는 점차 엄격한 새로운 제품의 개발이 필요한 실정이다.

- [12] <선행 기술 문헌>

- [13] 일본 특개 평5-252900호 (1993년 10월 12일)

- [14] 일본 특개 소59-115312호 (1984년 04월 06일)

- [15] 미국 등록특허 US 4,298,509 (1981년 11월 03일)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 최근에 채용되고 있는 150 °C/2min의 레토르트 멸균처리 조건에서 안정하며, 열처리에 의해 열수축에 의한 치수안정성의 열세에 의해 나타나는 오렌지필 발생이 없는 신규 레토르트 식품 포장용 필름을 제공하고, 또한 내부 식품의 상태를 확인할 수 있는 투명성이 뛰어나고 내충격성 및 내변색성이 우수한 새로운 레토르트 식품 포장용 필름 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [17] 또한 본 발명은 폴리프로필렌을 베이스로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물에 나노무기입자를 첨가하여 투명성이 손상되지 않고, 내열성을 개선하는 신규 레토르트 식품 포장용 필름의 제공을 목적으로 한다.

- [18] 또한 본 발명은 상기 나노무기입자를 첨가함으로써 내열성은 높아지나 나노무기입자에 의한 표면의 굴곡이 발생하여 장기적으로 손상이 오는 문제점을 해결하기 위해 상기 고내열성 복합필름의 일 측면에 폴리프로필렌으로 이루어진 베이스필름층을 적층함으로써 투명성을 손상하지 않으면서도 내열성 및 내수성을 더욱 개선한 새로운 신규 레토르트 식품 포장용 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 또한 본 발명은 내천공성을 더욱 높이기 위해 폴리부타디엔 및 시스-1,4-폴리이소프렌을 혼합한 내천공 조성물을 더 포함한 신규 레토르트 식품 포장용 필름의 제공을 목적으로 한다.

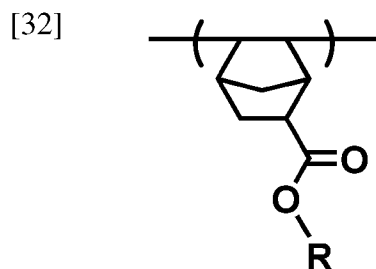
과제 해결 수단

- [20] 본 발명은 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 특수한 구조를 가지는 환형올레핀 5 내지 40 중량부, 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머 0.5 내지 20 중량부, 내천공 조성물 0.1 내지 5 중량부, 실란계 화합물 0.1 내지 5 중량부 및 나노무기입자 1 내지 20 중량부를 포함하는 신규 레토르트 식품포장용 복합조성물과 폴리프로필렌 베이스필름의 일면에 상기 복합조성물을 공압출함으로써 복합조성물층을 형성하는 신규 레토르트 식품 포장용 필름을 제공하는 것이다.
- [21] 더욱 좋게는 본 발명은, 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 특수한 구조를 가지는 환형올레핀 5 내지 20 중량부 및 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머 0.5 내지 5 중량부를 포함하는 신규 레토르트 식품 포장용 필름을 제공하는 것이다.
- [22] 이하 본 발명에 따른 조성물의 각 성분에 대해 설명한다.
- [23] 본 발명에서 상기 베이스 수지층은 식품 내용물을 직접 둘러싸는 부분으로 화학 변화에 내성이 강해서 음식에 영향을 주지 않는 층이며, 추가적으로 수분 차단성을 가져 음식의 변질을 막는 역할을 수행한다.
- [24] 본 발명에서 상기 베이스 수지층은 폴리프로필렌 수지로 이루어질 수 있다. 상기 폴리프로필렌 수지란, 프로필렌을 주성분으로 하는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체를 포함하며, 폴리프로필렌계 수지의 중량평균분자량은 크게 제한되지 않지만 80,000 내지 500,000, 바람직하게는 100,000 내지 400,000이다. 상기 폴리프로필렌계 수지의 중량평균분자량이 80,000 미만에서는 얻을 수 있는 레토르트용 식품 포장용 필름의 내충격성이 충분히 주어지지 않고, 또 상기 폴리프로필렌계 수지의 중량평균분자량이 500,000을 넘으면 얻을 수 있는 레토르트용 식품 포장용 필름의 유연성이 손상되어 상품 가치가 저하되어 좋지 않다.
- [25] 구체적인 예를 든다면 본 발명에서 상기 폴리프로필렌계 수지는, 특히 한정되는 것은 아니지만 호모 폴리프로필렌, 랜덤 공중합 폴리프로필렌, 블록 공중합 폴리프로필렌 등을 들 수 있다. 상기 폴리프로필렌계 수지의

용융지수(ASTM D1238)는, 230 °C/2.16kg으로 10 g/10min 이하의 범위, 2 내지 10 g/10min의 범주에 있는 것이 바람직하며, 예를 들면 엘지화학의 시텍시리즈 중에서 상기 용융지수 범위에 속하는 것(예를 들면 시텍-M1315) 등이 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

- [26] 상기 폴리프로필렌계 수지가 공중합체인 경우에는 프로필렌을 주성분으로 하고 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 올레핀 단량체를 공중합한 것이 좋다. 공중합체의 구체적인 예를 들면, 코모노머로서 주로 1 내지 10 중량% 상기 공단량체를 공중합한 폴리프로필렌을 의미한다. 상기와 같은 호모 폴리프로필렌이나 상기 범주의 코모노머의 함량의 범위 내에서 내열성을 유지하면서 내충격성이 더욱 증가되어 좋다. 그러나 상기 코모노머의 함량이 10 중량%를 넘으면 식품 포장용 필름의 용점이 낮아져, 레토르트 처리 시에 열수축율이 커지고 블로킹을 일으키기 쉬워진다.
- [27] 본 발명에서 상기 복합조성물 층은 상기 베이스 수지층의 일면에 형성되며, 베이스 수지층을 이루는 폴리프로필렌의 단점, 즉, 비극성기를 가지고 있어 수분 차단성이 우수하나, 낮은 Tg에 의한 분자들의 미세 브라운 운동을 인한 가스 배리어성이 불량한 단점을 보완하기 위한 것으로 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 노르보르넨계 환형폴리올레핀 5 내지 40 중량부, 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머 0.5 내지 20 중량부, 나노 무기입자 1 내지 20 중량부 및 아민화합물 0.1 내지 5 중량부를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [28] 먼저 상기 복합조성물 층을 이루는 구성 중 상기 폴리프로필렌 수지는 베이스 수지층과 동일 또는 상이한 성분으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 호모 폴리프로필렌, 랜덤 공중합 폴리프로필렌, 블록 공중합 폴리프로필렌 등을 사용하는 것이 좋다.
- [29] 다음으로 노르보르넨계 환형 폴리올레핀 수지에 대하여 설명한다.
- [30] 상기 환형 폴리올레핀은 하기 화학식 1의 환형올레핀 단위를 포함하는 이상 제한되지 않는 것으로, 본 발명의 성분을 사용함으로써 투명성과 내열성이 현저히 증가되며, 또한 내수성이 증가되는 효과를 가질 수 있다.

[31] [화학식 1]

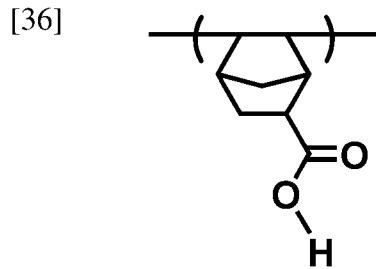


[33] (상기 화학식 1에서, 상기 R은 C1-C20의 알킬이다.)

[34] 또한 본 발명에 따른 조성물은 상기 화학식 1의 구조단위와 하기 화학식 2의 구조단위를 포함하는 환형올레핀 공중합체를 사용할 수도 있지만 하기 화학식

1의 구조를 포함하고 있는 이상 이에 제한되지 않는다.

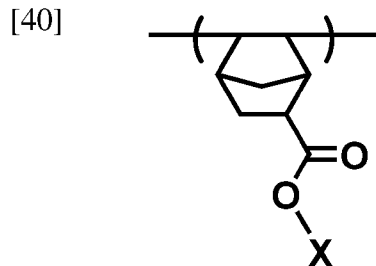
[35] [화학식 2]



[37] 본 발명에서 환형 폴리올레핀은 상기 화학식 1의 단위를 80 중량% 이상 함유하는 것이 좋다. 본 발명에 있어서 상기 화학식 2의 카르복실산기 함유 단위를 채택하는 경우에는 전체 환형 폴리올레핀 공중합체 100 중량% 중에서 0.01 내지 20 중량%를 함유한 환형올레핀 공중합체를 사용할 수 있다. 상기 범주 이상을 사용하는 경우 내열성이 지나치게 높아서 가공 시 문제가 될 수 있고, 충분히 폴리프로필렌 매트릭스에 분산되지 않아 편축이 발생할 수 있어서 좋지 않다.

[38] 또한 본 발명은 상기 환형올레핀 공중합체가 하기 화학식 3의 카르복실산 금속염기를 함유하는 환형올레핀 단위를 더 포함할 수도 있는데, 하기 화학식을 포함하는 경우 더 적은 공중합체를 사용하고도 본 발명에 따른 필름의 내열성을 현저히 증가시킬 수 있고, 더구나 투명성을 더욱 증가시킬 수 있어 좋다.

[39] [화학식 3]



[41] 상기 화학식 3에서 상기 X는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속에서 선택되는 어느 하나의 금속이온이며, 구체적으로 상기 카르복실산 금속염기의 치환금속이온은 리튬이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 마그네슘이온, 칼슘이온, 바륨이온, 니켈이온, 구리이온 및 아연이온 중에서 어느 하나를 선택할 수 있지만, 상기 X의 범주에 속하는 것이라면 제한되지 않는다.

[42] 상기 환형올레핀 공중합체에서 상기 카르복실산 금속염기의 총함유량이 0.01 내지 7 중량%인 환형올레핀 공중합체라면 더욱 바람직한데, 이는 유연성과 본 발명에서 요구하는 다양한 물성을 달성하기에 적합하기 때문이다. 상기 화학식 2 및 화학식 3의 구조단위를 가지는 경우, 그 구조단위의 합계는 전체 구조 100 중량%에 대하여 0.01 내지 20 중량%인 것이 본 발명의 목적에 합당하여 좋다.

[43] 본 발명에 있어서 상기 화학식 1로 표시되는 환형올레핀은 노르보르넨카르복실산알킬에스테르로서 구체적인 예로 노르보르넨

카르복실산 메틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 에틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-프로필에스테르, 노르보르넨 카르복실산 iso-프로필에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-부틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 t-부틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-펜틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-헥실에스테르, 노르보르넨 카르복실산 시클로헥실에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-헵틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 1,4-디메틸펜틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 n-옥틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 2-에틸헥실에스테르, 노르보르넨 카르복실산 미리스틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 팔미틸에스테르, 노르보르넨 카르복실산 스테아릴에스테르 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지는 각종 노르보르넨 카르복실산 알킬에스테르를 말한다.

- [44] 또한 본 발명에 있어 상기 화학식 1로 표시되는 환형올레핀 단위로 구성된 환형올레핀계 단독중합체 또는 공중합체에서 알킬기의 탄소수는 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8이며, 탄소수가 20을 초과하면 유연성은 우수해지지만 내열성이 낮아질 우려가 있다. 또한 단독 중합체보다는 내열성면에서 유리한 탄소수가 작은 알킬기를 가진 환형올레핀과 유연성면에서 유리한 탄소수가 큰 환형올레핀을 선택하여 적당하게 혼합비를 조절하여 중합하는 것이 내열성과 유연성을 동시에 부여하기에 용이하다.
- [45] 본 발명에 따른 환형올레핀계 공중합체의 중량평균분자량은 10,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 30,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 300,000인 것이 내열성 및 성형성이 우수하여 좋다.
- [46] 본 발명에서 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머는 상기 복합조성물층에 기체차단성, 내후성 및 내구성을 부여하기 위한 것으로, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-부텐-1 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔계 엘라스토머 등을 들 수 있는데, 예를 들어 듀폰의 노텔시리즈(Nordel 2722 EDPM 등), Superohm 3728 등이 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [47] 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머의 분자량은 필름 성형 시의 용융 상태에 있어서의 용융점도가, 상기 폴리프로필렌계 수지와 동등 또는 그것 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 예를 들어 비제한적으로 상기 용융지수는 230 °C/2.16kg으로 1 내지 10 g/10min 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 분자량이 너무 크면 필름 성형 시에, 상기 폴리프로필렌계 수지와 상용성이 나빠져, 필름 외관에 치명적인 겔 또는 피쉬아이(fish eye) 현상이 발생할 우려가 크다.
- [48] 상기 폴리프로필렌계 수지와 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머의 혼합비 비율은, 상기 폴리프로필렌계 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부의 범위 내에서 사용하는 것이 기체차단성 및 내충격강도가 우수하고 투명성이 우수하여 좋다.
- [49] 본 발명에 따른 나노무기입자는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 크게 제한되지 않으며 표면처리된 것 또는 되지 않은 것 모두 사용할 수 있다.

상기 나노무기입자로 예를 들어 실리카, 티타니아, 탈크, 탄산칼슘, 클레이 등을 사용할 수 있으며, 입자크기로 500 nm, 종계는 200 nm, 더욱 종계는 5 내지 80 nm의 것이 좋다. 상기 입자크기보다 작은 경우 분산이 어려워 충분한 내열성의 보장이 어렵고, 500 nm를 초과하는 경우 투명성, 내수성에서 문제가 있을 수 있어 좋지 않다.

- [50] 상기 실란계 화합물은 복합조성물층에 포함되는 폴리올레핀계 고분자와 연동하여 폴리올레핀계 고분자의 변색을 방지하는 역할을 수행한다.
- [51] 상기 실란계 화합물은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 일차 실란, 이차 실란 및 삼차 실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.
- [52] 상기 일차 실란으로 예를 들면, 벤질메틸클로로실란, n-부틸메틸클로로실란, 디-n-부틸클로로실란, 에틸메틸클로로실란, 디에틸클로로실란, 디메틸클로로실란, n-옥타데실메틸클로로실란, 페닐메틸클로로실란, 디페닐클로로실란, 사이클로헥실메틸클로로실란, 사이클로펜틸메틸클로로실란, n-프로필메틸클로로실란, 톨릴메틸클로로실란, 알릴메틸클로로실란, 5-헥세닐메틸클로로실란, 비닐메틸클로로실란으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 모노할로실란; 또는 t-부틸페닐메톡시실란, 디메틸에톡시실란, 디메틸메톡시실란, 디메틸-n-프로폭시실란, n-옥타데실메틸메톡시실란, 옥틸메틸메톡시실란, 사이클로펜틸에틸메톡시실란, 디사이클로펜틸메톡시실란, 디사이클로펜틸메톡시실란, 페닐메틸에톡시실란, 디페닐에톡시실란 및 비닐메틸에톡시실란 등의 모노알콕시실란을 들 수 있다.
- [53] 상기 이차 실란으로 예를 들면, t-부틸디클로로실란, 페닐디클로로실란, 디클로로사이클로헥실실란, 디클로로에틸실란, 디클로로메틸실란, 디클로로페닐실란, 디클로로헥실실란, 디클로로(3-페닐프로필)실란, 디클로로이소프로필실란, 디클로로 (4-페닐부틸)실란, n-프로필디클로로실란, 디클로로알릴실란, 디클로로비닐실란, 트리클로로실란으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 디할로실란; 또는 부틸디메톡시실란, 도데실디에톡시실란, 에틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, n-옥틸디에톡시실란, 옥타데실디메톡시실란, 페닐디에톡시실란, 페닐디메톡시실란 및 비닐디메톡시실란 등의 디알콕시실란을 들 수 있다.
- [54] 상기 삼차 실란으로 예를 들면, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란 및 트리-n-프로폭시실란 등의 트리알콕시실란을 들 수 있다.
- [55] 상기 실란계 화합물은 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부 포함할 수 있다. 0.1 중량부 미만 첨가되는 경우 변색 방지효과가 미비할 수 있으며, 5 중량부 초과 첨가되는 경우 베이스수지층과 복합조성물층 사이의 블리드아웃(bleed-out)이 발생할 수 있다.
- [56] 본 발명에 따른 내천공 조성물은 주요 엘라스토머로서 다음과 같은 2개의

엘라스토머들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [57] 먼저 엘라스토머 1은 하나 또는 둘 이상의 폴리부타디엔 또는 부타디엔 공중합체일 수 있다. 또한 엘라스토머 2는 하나 또는 둘 이상의 시스-1,4-폴리이소프렌일 수 있다.
- [58] 상기 엘라스토머 1은 폴리부타디엔으로서, 1,2-단위를 4%와 80% 사이의 함량으로 갖는 것 또는 시스-1,4- 함량을 80%가 넘게 갖는 것들이 언급될 수 있다. 특히, 부타디엔 공중합체로서, 부타디엔-스티렌 공중합체(SBR), 부타디엔-이소프렌 공중합체(BIR) 또는 스티렌-부타디엔-이소프렌 공중합체(SBIR)가 언급될 수 있다. 스티렌 함량이 5%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 20%와 40중량% 사이이고 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 4%와 65% 사이이고 트랜스-1,4-결합의 함량이 20%와 80% 사이인 SBR 공중합체, 이소프렌 함량이 5중량%와 90중량% 사이이고 Tg가 -40°C 내지 -80°C인 BIR 공중합체, 스티렌 함량이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 10중량%와 40중량% 사이이고 이소프렌 함량이 15중량%와 60중량% 사이, 더욱 특별하게는 20중량%와 50중량% 사이이고 부타디엔 함량이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 20중량%와 40중량% 사이이고 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량이 4%와 85% 사이이고 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 6%와 80% 사이이고 이소프렌 부분의 1,2-단위 + 3,4-단위의 함량이 5%와 70% 사이이고 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 10%와 50% 사이인 SBIR 공중합체가 특히 언급될 수 있으며, 더욱 일반적으로, Tg가 -20°C와 -70°C 사이인 임의의 SBIR 공중합체가 특히 적합하다.
- [59] 상기 엘라스토머 2는 시스-1,4-폴리이소프렌, 바람직하게는 시스-1,4-결합의 함량(몰%)이 90% 초과, 여전히 더욱 바람직하게는 95% 초과, 특히 98% 초과인 것이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [60] 상기 내천공 조성물은 상기 엘라스토머 1 및 엘라스토머 2가 20 내지 80 : 80 내지 20의 중량%를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 밀봉성 및 내천공성이 향상될 수 있어 좋다.
- [61] 또한 상기 엘라스토머 1 및 2는 각각의 중량평균분자량이 10,000 내지 80,000인 것이 좋다. 중량평균분자량이 10,000 미만인 경우 고온에서의 안정성이 저하될 수 있으며, 80,000 초과인 경우 유동성이 떨어져 이에 따라 과도한 크리프의 위험성을 초래할 수 있다.
- [62] 상기 조성물의 혼련은 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 벤버리믹서, 캘린더롤, 1축 또는 2축압출기에 의해 펠렛화하고 이를 베이스층의 재료인 폴리프로필렌계 수지 펠렛과 분리하여 제 1 및 제 2압출기에 각각 투입하여 용융 혼련한 후, 공압출하고 블로우 몰딩하여 적층 필름을 제조할 수 있다. 이때 상기 베이스층의 재료인 폴리프로필렌계 수지는 본원발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서 당업계에서 통상적으로 사용하는 수지를 사용할 수 있으며, 상기 환형올레핀과 혼합되는 폴리프로필렌과 동일한 수지를 사용하여도 무방하다.

- [63] 또한 상기 복합조성물은 제조되는 필름의 열간 시일성, 저온 시일성 및 내유성을 더욱 향상시키기 위해 상기 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 아이오노머 0.01 내지 2 중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 이오노머는 일반적으로 이온성이 없는 반복 단위와 소량의 이온을 함유하는 반복단위로 구성될 수 있으며, 이때 상기 이온을 함유하는 반복단위는 전체 고분자의 1 내지 15 중량%를 차지할 수 있다.
- [64] 상기 이오노머로 예를 들면 퍼플루오로탄소 술폰산 수지; 방향족 폴리에테르 술폰산 수지, 방향족 폴리아미드 술폰산 수지, 및 폴리벤즈 술폰산 수지와 같은 탄화수소계 술폰산 수지가 사용될 수 있다. 이들 이오노머는 단 하나만 사용될 수도 있고, 2 가지 이상을 조합해 사용될 수도 있다. 이들 이오노머 중 Nafion(상품명) 과 같은 퍼플루오로탄소 술폰산 수지가 사용될 수도 있다.
- [65] 상기 이오노머는 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2 중량부 포함될 수 있다. 0.01 중량부 미만 포함되는 경우 열간 시일성, 저온 시일성 및 내유성 등의 개선효과가 미비하며, 2 중량부 초과 첨가되는 경우 필름의 경화속도가 저하될 수 있다.
- [66] 본 발명에 따른 조성물은 필요에 따라 식품포장용 필름 조성물에 열안정제, 자외선 흡수제, 슬립제, 안티블로킹제 등의 첨가제를 본 발명의 목적을 훼손하지 않는 범위 내에서 첨가할 수 있다.
- [67] 본 발명에 따른 레토르트 식품 포장용 적층 필름의 두께는 포장되는 식품의 종류 및 포장량 등에 의해 적당히 정해지지만 10 내지 200 μ m 정도가 바람직하다. 상기 두께 범위 내에서 강도가 저하되는 일이 없이 내열성과 투명성을 충분히 가질 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 레토르트 식품 포장용 적층 필름의 성형법은 특별히 한정되는 것은 아니지만 예를 들면 T다이 압출 성형법, 인플레이션 압출 성형법에 의해 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [69] 본 발명에 따른 레토르트 식품 포장용 적층 필름은 내천공성, 내열성, 투명성, 내변색성 및 수분차단성에서 매우 우수한 특성을 나타내어 최근 엄격해지는 레토르트 처리조건을 잘 만족하는 뛰어난 레토르트 파우치용 필름을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [70] 이하, 본 발명에 따른 레토르트 식품 포장용 적층 필름에 대해 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명한다.
- [71] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 시편의 물성을 다음과 같이 측정하였다.
- [72] (열수축율)
- [73] 하기 표 2에서 규정한 온도 및 시간동안 정치한 후, 필름의 길이방향(MD) 및 폭방향(TD)의 수치를 측정하여 평균치로서 열수축율을 측정하였다.

- [74] (광투과도)
- [75] Nippon Denshoku NDH2000 Haze meter를 이용하여 측정하였다.
- [76] (투습도)
- [77] (주)울트라텍코리아사의 Model WVTR-7002로 측정하였다.
- [78] (광변색성)
- [79] 어플리케이션에 의해 점착제를 도포한 앨범용 대지를 5×10 cm 규격으로 제조하고, 300W 램프를 사용하여 25.4 cm(10 inch) 거리를 두고 40°C 하에서 12시간 방치한 후, 조사된 부분과 조사되지 않은 부분의 색도차이로 판별하였다. 변색판정기준은 미국섬유화학회에서 제정한 다음의 그레이 스케일(gray scale) 변색 판정법을 기준으로 하였다.
- [80] 5급: 전혀 변화 없음
- [81] 4급: 어느 정도 변화함
- [82] 3급: 변화가 구별됨
- [83] 2급: 쉽게 변화가 구별됨
- [84] 1급: 완전히 변색되어 더 이상 변할 것이 없다
- [85] (천공저항)
- [86] ASTM D5748에 의거 천공저항 측정기(Ubique사, 모델 UPR-digital)를 이용하여 시료 필름의 파단시 에너지(J) 측정하여 천공저항 특성을 다음과 같이 4등급으로 평가하였다.
- [87] ◎: 20 이상
- [88] ○: 15 이상, 20 미만
- [89] △: 10 이상, 15 미만
- [90] ×: 10 미만
- [91] (제조예 1)
- [92] 촉매 제조용 플라스크에 파라디움(II)아세테이트 7.9g, 트리시클로헥실포스핀 7.7g 및 용매로 클로로벤젠 8L를 넣고 교반하였다. 이후 여기에 페닐카르베니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 19.5g을 넣고 교반해서 파라디움 복합체계 촉매 용액을 제조하였다.
- [93] 한편 교반기가 장착된 반응기에 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르 4.98 kg과 용매로 톨루엔 5L를 투입하고 교반하다가 미리 준비한 상기 파라디움 복합체계 촉매 용액 전체를 투입하고 100°C에서 2시간동안 교반하면서 중합반응을 진행하였다. 중합반응을 종결한 후 약 400L 메틸알콜에 생성된 수지를 침전시키고 여과한 후 12시간 진공건조 함으로서 중량평균분자량 217,000의 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르 단독 중합체 수지를 얻었다.
- [94] (제조예 2)
- [95] 촉매 제조용 플라스크에 파라디움(II)아세테이트 7.9g, 트리시클로헥실포스핀 7.7g 및 용매로 클로로벤젠 8L를 넣고 교반하였다. 이후 여기에 페닐카르베니움 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트 19.5g을 넣고 교반해서 파라디움

복합체계 촉매 용액을 제조하였다.

- [96] 한편 교반기가 장착된 반응기에 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르 4.98 kg과 용매로 톨루엔 5L를 투입하고 교반하다가 미리 준비한 상기 파라디움 복합체계 촉매 용액 전체를 투입하고 100°C에서 1시간동안 교반하면서 중합반응을 진행하였다. 중합반응을 종결한 후 약 400L 메틸알콜에 생성된 수지를 침전시키고 여과한 후 12시간 진공건조 함으로서 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르 단독중합체 수지를 얻었다. 얻어진 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르 단독 중합체 수지 1kg를 테트라히드로푸란/물(9/1, 부피비) 혼합용매 2L에 녹이고 염산 0.2L를 첨가한 후 50°C에서 10시간 동안 교반하면서 부분가수분해반응을 진행시켜 생성된 수지를 메틸알콜에 침전시키고 여과한 뒤 12시간 동안 진공건조를 함으로써 카르복실산기 함량 3.9 중량%, 중량평균분자량 220,000의 노르보르넨 카르복실산 메틸에스테르-노르보르넨 카르복실산 공중합체 수지를 얻었다.

- [97] (제조예 3)

- [98] 제조예 2에서 얻어진 공중합체 수지 1kg를 테트라히드로푸란/물(9/1, 부피비) 혼합용매 2L에 녹였고, 아연아세테이트 120g을 첨가한 후 50°C에서 10시간 교반하면서 부분중화반응을 진행시켜 생성된 수지를 침전시키고 여과한 뒤 12시간 동안 진공건조 함으로서 카르복실산기 함량 2.5 중량%, 카르복실산 아연염기 함량 1.8 중량%의 환형올레핀계 공중합체 수지를 얻었다.

- [99] (실시예 1 내지 4)

- [100] 가로× 세로가 각각 10cm이고, 두께가 100 μ m의 폴리프로필렌 필름을 베이스층으로 하고, 여기에 복합조성물층을 구성하는 조성물을 다음과 같이 준비하였다.

- [101] ① 폴리프로필렌 : 용융지수 6 g/10min, 엘지화학 제조

- [102] ② 아이오노머 : Surlyn 1652(듀퐁)

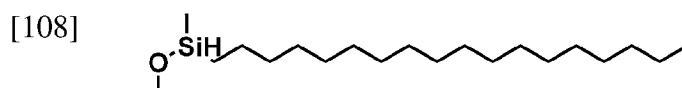
- [103] ③ 탄산칼슘 : 평균입경 20 nm

- [104] ④ 환형폴리올레핀 : 제조예 1 내지 3

- [105] ⑤ 폴리올레핀계 고무 : 에틸렌-부텐-1 고무

- [106] ⑥ 실란계 화합물 : n-옥타데실메틸메톡시실란(화학식 4)

- [107] [화학식 4]



n-octadecylmethoxymethylsilane

- [109] 먼저 마스터배치는 폴리프로필렌에 아이오노머 및 탄산칼슘을 표 1에 기재된 함량대로 투입한 후 교반하고 펠렛 형태로 압출하여 제조하였다. 제조된 마스터배치에 표 1에 기재된 환형올레핀, 폴리올레핀계 고무 및 아민화합물을 호퍼에 투입하고 압출기에서 실린더온도 120/130/140°C, 다이온도 140°C 조건에서 상기 폴리프로필렌 베이스층에 100 μ m 두께로 용융 캐스팅하여 시편을

제조하였다. 제조된 시편의 열수축율, 광투과도, 투습도, 광변색성 및 수축을 측정 후 외관을 관찰하여 하기 표 2에 기재하였다.

[110] [표 1]

[111]

조성물			실시예			
			1	2	3	4
베이스층	폴리프로필렌		○	○	○	○
복합조성물층	마스터 배치	폴리프로필렌	100	100	100	100
		아이오노머	-	-	0.5	0.2
		CaCO ₃	10	10	10	10
	환형 폴리올레핀	제조예 1	10	-	-	10
		제조예 2	7	-	12	-
		제조예 3	3	5	-	-
	폴리올레핀계 고무		2	1	3	2
	실란계 화합물		0.1	1	2	5

[112] [표 2]

[113]

조성물		실시예			
		1	2	3	4
열수축율(%)	121 °C/30분	1.5	2.0	2.4	2.1
	135 °C/8분	2.1	2.3	2.4	3.2
	150 °C/2분	2.5	3.2	4.3	5.4
광투과도(%)		>85	>85	>85	>85
투습도(g/m ² ·day)		4.5	4.3	3.1	3.3
광변색성		3급	4급	5급	5급
수축을 측정 후 외관		양호	양호	양호	양호

[114] 상기 결과에서 확인되는 바와 같이 본 발명의 조성물을 이용하는 경우 필름의 열수축율에서 121 °C/30분의 경우 모두 2.5% 이하, 135 °C/8분의 경우에는 모두 3.5% 이하, 150 °C/2분의 경우에는 5.0% 이하의 매우 우수한 내열성을 가짐을 알 수 있고, 또한 투명성에 있어서 광투과도가 모두 85% 이상으로 폴리프로필렌 자체의 투명성의 물성을 그대로 유지하는 우수한 특성을 보이며, 수분차단성에서도 투습도가 10 g/m²·day의 물성을 만족하지만 본 발명과 다른 조성물의 경우에는 현저한 열세의 특성을 보여주고 있다.

[115] 또한 광변색성 시험에 있어서, 실란계 화합물의 첨가량이 증가할수록 변색의 발생이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 다만 상기 표에는 기재되지 않았으나 아민화합물이 7 중량부 첨가된 경우, 변색판정기준에서 5급을 받았으나 열수축률 측정 시 모든 온도에서 1.2% 이하의 수치를 보여 기계적인 물성이 하락한 것을 알 수 있었다.

[116] (실시예 5 내지 8)

[117] 가로× 세로가 각각 10cm이고, 두께가 100 μ m의 폴리프로필렌 필름을 베이스층으로 하고, 여기에 복합조성물층을 구성하는 조성물을 다음과 같이 준비하였다.

[118] ① 폴리프로필렌 : 용융지수 6 g/10min, 엘지화학 제조

- [119] ② 아이오노머 : Surlyn 1652(듀퐁)
 [120] ③ 탄산칼슘 : 평균입경 20 nm
 [121] ④ 환형폴리올레핀 : 제조예 1 내지 3
 [122] ⑤ 폴리올레핀계 고무 : 에틸렌-부텐-1 고무
 [123] ⑥ 내천공 조성물 : 폴리부타디엔(시스-1,4- 함량 80%, 중량평균분자량 50,000) 50 중량% 및 시스-1,4-폴리이소프렌(시스-1,4- 함량 98%, 중량평균분자량 40,000) 50 중량% 혼합

[124] [표 3]

[125]

조성물			실시예			
			5	6	7	8
베이스층	폴리프로필렌		○	○	○	○
복합조성물층	마스터 배치*	폴리프로필렌	100	100	100	100
		아이오노머	-	-	0.5	0.2
		CaCO ₃	10	10	10	10
	환형폴리올레핀	제조예 1	10	-	-	10
		제조예 2	7	-	12	-
		제조예 3	3	5	-	-
	폴리올레핀계 고무		2	1	3	2
	내천공 조성물		0.5	1	3	5

[126] [표 4]

[127]

조성물		실시예			
		5	6	7	8
열수축율(%)	121 °C/30분	1.5	2.0	2.4	2.1
	135 °C/8분	2.1	2.3	2.4	3.2
	150 °C/2분	2.5	3.2	4.3	5.4
광투과도(%)		>85	>85	>85	>85
투습도(g/m ² ·day)		4.5	4.3	3.1	3.3
천공저항	파단에너지(J)	14	17	24	31
	종합평가	△	○	◎	◎
수축율 측정 후 외관		양호	양호	양호	양호

[128] 상기 실시예를 통해 제조된 필름 샘플을 제단하고, 상기에서 규정한 온도 및 시간동안 정치한 후, 필름의 길이방향(MD) 및 폭방향(TD)의 수치를 측정하여 평균치로서 열수축율을 구하였으며, 광투과도는 Nippon Denshoku NDH2000 Haze meter를 이용하여 측정하였으며, 투습도는 (주)울트라텍코리아사의 Model WVTR-7002로 측정하였다.

[129] 상기 결과에서 확인되는 바와 같이 본 발명의 조성물을 이용하는 경우 필름의 열수축율에서 121 °C/30분의 경우 모두 2.5% 이하, 135 °C/8분의 경우에는 모두 3.5% 이하, 150 °C/2분의 경우에는 5.0% 이하의 매우 우수한 내열성을 가짐을 알 수 있고, 또한 투명성에 있어서 광투과도가 모두 85% 이상으로 폴리프로필렌 자체의 투명성의 물성을 그대로 유지하는 우수한 특성을 보이며,

수분차단성에서도 투습도가 $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 물성을 만족하지만 본 발명과 다른 조성물의 경우에는 현저한 열세의 특성을 보여주고 있다.

- [130] 또한 천공특성에서도 내천공 조성물의 첨가량이 증가함에 따라 파단 시 에너지가 비약적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리프로필렌 베이스 수지층; 및
상기 베이스 수지층의 일면에 형성되는 복합조성물층;
을 포함하며, 상기 복합조성물층은 폴리프로필렌 수지 100
중량부에 대하여 노르보르넨계 환형폴리올레핀 5 내지 40 중량부,
폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머 0.5 내지 20
중량부, 내천공 조성물 0.1 내지 5 중량부, 나노무기입자 1 내지 20
중량부 및 실란계 화합물 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 내천공성
및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 실란계 화합물은 일차 실란, 이차 실란 및 삼차 실란에서
선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 내천공성 및 내변색성이
개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 실란계 화합물은 벤질메틸클로로실란,
n-부틸메틸클로로실란, 디-n-부틸클로로실란,
에틸메틸클로로실란, 디에틸클로로실란, 디메틸클로로실란,
n-옥타데실메틸클로로실란, 페닐메틸클로로실란,
디페닐클로로실란, 사이클로헥실메틸클로로실란,
사이클로펜틸메틸클로로실란, n-프로필메틸클로로실란,
톨릴메틸클로로실란, 알릴메틸클로로실란,
5-헥세닐메틸클로로실란, 비닐메틸클로로실란으로 이루어지는
그룹에서 선택되는 모노할로실란; 또는 t-부틸페닐메톡시실란,
디메틸에톡시실란, 디메틸메톡시실란, 디메틸-n-프로폭시실란,
n-옥타데실메틸메톡시실란, 옥틸메틸메톡시실란,
사이클로펜틸에틸메톡시실란, 디사이클로펜틸메톡시실란,
디사이클로펜틸메톡시실란, 페닐메틸에톡시실란,
디페닐에톡시실란, 비닐메틸에톡시실란, t-부틸디클로로실란,
페닐디클로로실란, 디클로로사이클로헥실실란,
디클로로에틸실란, 디클로로메틸실란, 디클로로페닐실란,
디클로로헥실실란, 디클로로(3-페닐프로필)실란,
디클로로이소프로필실란, 디클로로(4-페닐부틸)실란,
n-프로필디클로로실란, 디클로로알릴실란, 디클로로비닐실란,
트리클로로실란으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 디할로실란;
또는 부틸디메톡시실란, 도데실디에톡시실란, 에틸디에톡시실란,
메틸디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, n-옥틸디에톡시실란,
옥타데실디메톡시실란, 페닐디에톡시실란, 페닐디메톡시실란,

[청구항 4]

비닐디메톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란 및 트리-n-프로폭시실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름. 제 1항에 있어서,

[청구항 5]

상기 내천공 조성물은 폴리부타디엔 20 내지 80 중량% 및 시스-1,4-폴리이소프렌 20 내지 80 중량%를 포함하는 것인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름. 제 4항에 있어서,

[청구항 6]

상기 폴리부타디엔 및 시스-1,4-폴리이소프렌은 각각의 중량평균분자량이 10,000 내지 80,000인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름. 제 1항에 있어서,

[청구항 7]

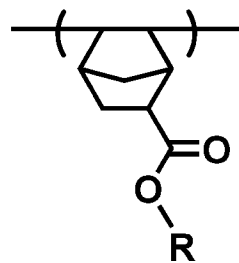
상기 폴리프로필렌 수지는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체를 포함하며, 중량평균분자량은 80,000 내지 500,000인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름. 제 6항에 있어서,

[청구항 8]

상기 폴리프로필렌 공중합체는 프로필렌을 주성분으로 하고 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 단량체 1 내지 10 중량%를 함유하는 공중합체인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름. 제 1항에 있어서,

상기 노르보르넨계 환형폴리올레핀은 하기 화학식 1의 환형올레핀 단위를 포함하는 것인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.

[화학식 1]

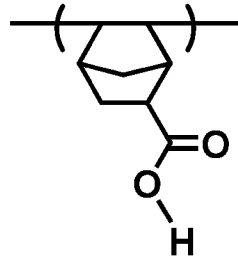


(상기 화학식 1에서, 상기 R은 C1-C20의 알킬이다.)

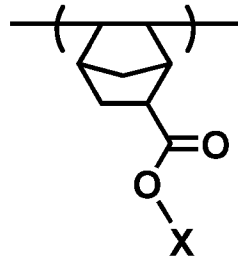
[청구항 9]

제 8항에 있어서,
상기 노르보르넨계 환형폴리올레핀은 하기 화학식 2 또는 3에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 구조단위를 더 포함하는 것인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.

[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 3에서 X는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속에서 선택되는 어느 하나의 금속이온이다.)

[청구항 10]

제 1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 고무 또는 폴리올레핀계 엘라스토머는 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-부텐-1 고무에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.

[청구항 11]

제 1항 내지 10항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 복합조성물층은 아이오노머 0.01 내지 2 중량부를 더 포함하는 것인 내천공성 및 내변색성이 개선된 레토르트 식품 포장용 적층 필름.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005418**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B32B 27/08(2006.01)i, B65D 65/40(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 27/08; B32B 9/00; A01N 25/08; B32B 7/02; B32B 27/28; B32B 27/32; C07C 233/38; C09D 5/14; C08L 29/04; C08L 23/26; B65D 65/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: retort packing material, polypropylene, norbornene cyclic polyolefin, nano inorganic particle, silane based compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-193358A (MIZUSAWA IND. CHEM. LTD. et al.) 21 July 1999 - See claims 1-8, paragraphs [0013], [0045], [0054], [0059] to [0068]	1-3,6,7,10,11
A		4,5,8,9
Y	KR 10-0399424 B1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 March 2004 - See claims 1-7, page 21-10	1-3,6,7,10,11
A		4,5,8,9
A	JP 2014-012699 A (KURARAY CO., LTD.) 23 January 2014 - See paragraphs [0097] to [0107]	1-11
A	JP 2000-254996 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 19 September 2000 - See abstract, claims 1-11	1-11
A	JP 05-271497A (KURARAY CO., LTD.) 19 October 1993 - See abstract, claims 1-4	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 AUGUST 2015 (07.08.2015)

Date of mailing of the international search report

07 AUGUST 2015 (07.08.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-193358A	21/07/1999	JP 11-193358 A	21/07/1999
KR 10-0399424 B1	24/03/2004	AU 1998-52799 B2	11/05/2000
		CN1106936 C	30/04/2003
		CN1191804 A	02/09/1998
		CN1191804 C	02/09/1998
		EP 0860272 A2	26/08/1998
		EP 0860272 A3	05/03/2003
		JP 03-787935 B2	21/06/2006
		JP 10-211682 A	11/08/1998
		JP 11-138710 A	25/05/1999
		US 2001-0014384 A1	16/08/2001
		US 6489016 B2	03/12/2002
JP 2014-012699 A	23/01/2014	CA 2792748 A1	15/09/2011
		CN102770471 A	07/11/2012
		CN102770471 B	04/02/2015
		CN103864997 A	18/06/2014
		EP 2546271 A1	16/01/2013
		JP 05-406870 B2	05/02/2014
		JP 05-554268 B2	23/07/2014
		JP 05-671113 B2	18/02/2015
		JP 2011-208136 A	20/10/2011
		JP 2011-208137 A	20/10/2011
		KR 10-2013-0016261 A	14/02/2013
		US 2013-0029070 A1	31/01/2013
		US 8617678 B2	31/12/2013
		WO 2011-111802 A1	15/09/2011
JP 2000-254996 A	19/09/2000	JP 4205241 B2	07/01/2009
JP 05-271497A	19/10/1993	JP 3185990 B2	11/07/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 27/08(2006.01)i, B65D 65/40(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 27/08; B32B 9/00; A01N 25/08; B32B 7/02; B32B 27/28; B32B 27/32; C07C 233/38; C09D 5/14; C08L 29/04; C08L 23/26; B65D 65/40

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 레토르트 포장재, 폴리프로필렌, 노르보르넨계 환형폴리올레핀, 나노무기입자, 실란계 화합물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	JP 11-193358A (MIZUSAWA IND CHEM LTD 등) 1999.07.21 - 청구항 1-8, 문단 <13>, <45>, <54>, <59> 내지 <68> 참조	1-3, 6, 7, 10, 11 4, 5, 8, 9
Y A	KR 10-0399424 B1 (미쓰이기가쿠가부시끼가이샤) 2004.03.24 - 청구항 1-7, 21-10면 참조	1-3, 6, 7, 10, 11 4, 5, 8, 9
A	JP 2014-012699 A (KURARAY CO LTD) 2014.01.23 - 문단 [97] 내지 [107] 참조	1-11
A	JP 2000-254996 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2000.09.19 - 요약, 청구항 1-11 참조	1-11
A	JP 05-271497A (KURARAY CO LTD) 1993.10.19 - 요약, 청구항 1-4 참조	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 08월 07일 (07.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 07일 (07.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

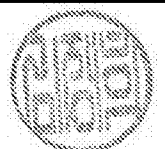
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김정희

전화번호 +82-42-481-5567



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 11-193358A	1999/07/21	JP 11-193358 A	1999/07/21
KR 10-0399424 B1	2004/03/24	AU 1998-52799 B2	2000/05/11
		CN1106936 C	2003/04/30
		CN1191804 A	1998/09/02
		CN1191804 C	1998/09/02
		EP 0860272 A2	1998/08/26
		EP 0860272 A3	2003/03/05
		JP 03-787935 B2	2006/06/21
		JP 10-211682 A	1998/08/11
		JP 11-138710 A	1999/05/25
		US 2001-0014384 A1	2001/08/16
		US 6489016 B2	2002/12/03
JP 2014-012699 A	2014/01/23	CA 2792748 A1	2011/09/15
		CN102770471 A	2012/11/07
		CN102770471 B	2015/02/04
		CN103864997 A	2014/06/18
		EP 2546271 A1	2013/01/16
		JP 05-406870 B2	2014/02/05
		JP 05-554268 B2	2014/07/23
		JP 05-671113 B2	2015/02/18
		JP 2011-208136 A	2011/10/20
		JP 2011-208137 A	2011/10/20
		KR 10-2013-0016261 A	2013/02/14
		US 2013-0029070 A1	2013/01/31
		US 8617678 B2	2013/12/31
		WO 2011-111802 A1	2011/09/15
JP 2000-254996 A	2000/09/19	JP 4205241 B2	2009/01/07
JP 05-271497A	1993/10/19	JP 3185990 B2	2001/07/11