



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월02일  
(11) 등록번호 10-1853999  
(24) 등록일자 2018년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/06 (2006.01)  
B65D 65/38 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)  
C08L 27/08 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7026739  
(22) 출원일자(국제) 2012년03월07일  
심사청구일자 2017년03월02일  
(85) 번역문제출일자 2013년10월10일  
(65) 공개번호 10-2014-0018277  
(43) 공개일자 2014년02월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/028055  
(87) 국제공개번호 WO 2012/125364  
국제공개일자 2012년09월20일  
(30) 우선권주장  
13/407,230 2012년02월28일 미국(US)  
61/451,893 2011년03월11일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP01313536 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
어드밴시스 레진즈 앤드 케미컬즈 엘엘씨  
미국 뉴저지 07054 파시패니 킴벌 드라이브 300  
스위트 101  
(72) 발명자  
팅, 유엔-펑 로버트  
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스  
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인  
코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비  
포터, 시몬 제이.  
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스  
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인  
코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비  
구세, 켄  
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스  
2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인  
코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비  
(74) 대리인  
양영준, 이상남

전체 청구항 수 : 총 9 항

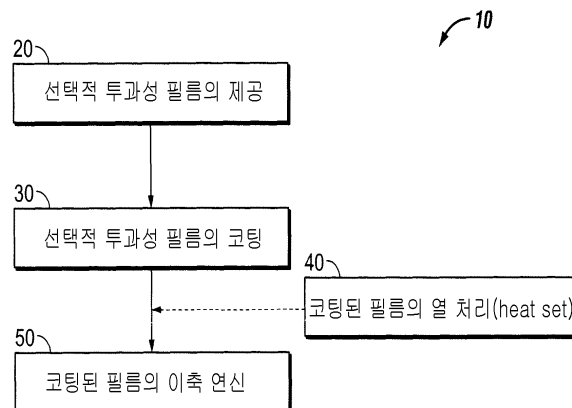
심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 열 밀봉성 식품 패키징 필름, 이의 제조방법 및 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함하는 식품 패키지

(57) 요약

열 밀봉성 식품 패키징 필름, 이의 제조방법 및 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함하는 식품 패키지가 제공된다. 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 상대 습도(RH)의 증가에 따라 증가하는 투습도를 갖는 습도-의존 투과성 필름을 포함한다. 외부 코팅은 상기 습도-의존 투과성 필름의 적어도 일 면상에 코팅 재료를 포함한다. 상기 코팅 재료는 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체, 스트레치성 아크릴 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체와 스트레치성 아크릴 중합체의 조합에 분산된 나노클레이로부터 선택된다. 상기 코팅 재료는 안티-블로킹제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 이축 연신된다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌

JP2008535966 A

JP2007119583 A

JP2010005947 A

W02010093572 A2

US3540921 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

나일론 필름, 폴리락트산 필름 또는 재구성 셀룰로스 필름을 포함하는 습도-의존 투과성 필름(60); 및

상기 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면상에, 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체에 분산된 나노클레이의 형태인 코팅 재료(65)를 포함하는 외부 코팅을 포함하며,

상기 습도-의존 투과성 필름(60)은 0% 내지 70% 상대 습도(RH)에서보다 70% 초과 내지 95% 상대 습도(RH)에서 더 높은 투습도(moisture vapor transmission rate, MVTR)를 나타내고,

상기 중합체는 23℃에서 100% 보다 큰 극한 신장률(ultimate elongation)을 갖는 중합체인, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55).

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코팅 재료(65)의 상기 나노클레이 함량은 상기 PVdC 중합체의 0.2wt% 내지 5wt%의 양인, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55).

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅 재료(65)는 에멀션을 사용하여 상기 습도-의존 투과성 필름(60)에 적용되며, 상기 에멀션은 15wt% 내지 50wt%의 고형분 함량을 갖는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55).

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코팅 재료(65)는 상기 에멀션의 상기 고형분 함량의 0.25wt% 내지 5.0wt%의 양으로 안티-블로킹제를 추가로 포함하는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55).

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코팅 재료(65)는 상기 에멀션의 고형분 함량의 0.5wt% 내지 2.0wt%의 양으로 김서림-방지 조성물을 추가로 포함하는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55).

#### 청구항 7

나일론 필름, 폴리락트산 필름 또는 재구성 셀룰로스 필름을 포함하는 습도-의존 투과성 필름(60)을 제공하는

단계;

코팅된 필름을 제공하도록, 상기 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면을, 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체에 분산된 나노클레이의 형태인 코팅 재료(65)로 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 필름을 이축 연신하는 단계를 포함하며,

상기 코팅 재료(65)는 외부 코팅을 형성하도록 개작(adapt)되고,

상기 습도-의존 투과성 필름(60)은 0% 내지 70% 상대 습도(RH)에서보다 70% 초과 내지 95% 상대 습도(RH)에서 더 높은 투습도(moisture vapor transmission rate, MVTR)를 나타내고,

상기 중합체는 23℃에서 100% 보다 큰 극한 신장률(ultimate elongation)을 갖는 중합체인,

열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)을 제조하는 방법.

## 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 코팅하는 단계는 상기 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면을 PVdC 중합체에 분산된 나노클레이를 포함하는 코팅 재료(65)로 코팅하는 것을 포함하며, 상기 나노클레이는 상기 PVdC 중합체의 0.2wt% 내지 5wt%의 양으로 분산되는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)을 제조하는 방법.

## 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 코팅하는 단계는 상기 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면을 에멀션을 사용하여 코팅하는 것을 포함하며, 상기 에멀션은 15wt% 내지 50wt%의 고형분 함량을 갖는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)을 제조하는 방법.

## 청구항 10

나일론 필름, 폴리락트산 필름 또는 재구성 셀룰로스 필름을 포함하는 습도-의존 투과성 필름(60); 및

상기 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면상에, 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체에 분산된 나노클레이의 형태인 코팅 재료(65)를 포함하는 외부 코팅

을 포함하는 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)을 포함하며,

상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)은 식품 패키지(70, 100)을 형성하도록 열 밀봉되고,

상기 습도-의존 투과성 필름(60)은 0% 내지 70% 상대 습도(RH)에서보다 70% 초과 내지 95% 상대 습도(RH)에서 더 높은 투습도(moisture vapor transmission rate, MVTR)를 나타내고,

상기 중합체는 23℃에서 100% 보다 큰 극한 신장률(ultimate elongation)을 갖는 중합체인, 식품 패키지(70, 100).

## 발명의 설명

## 기술 분야

본 출원은 2011.3.11일자로 출원된 미국 가특허 출원 61/451,893에 관한 것으로 이에 대한 모든 이용가능한 이점을 주장하는 것이며, 상기 출원의 모든 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0001]

[0002] 본 발명은 일반적으로 중합체 필름, 이의 제조 방법, 및 중합체 필름을 포함하는 패키징에 관한 것이며, 보다 특히, 열 밀봉성 식품 패키징 필름, 이의 제조방법 및 이러한 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함하는 식품 패키지에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0003] "수분 민감성 식품(Moisture sensitive foods)"은 수분 응결(moisture condensation), 미생물의 성장 및 제품의 부패를 야기하는, 식품 패키지 내의 높은 습도 조건을 야기할 수 있는, 증산 속도(transpiration rates)를 갖는 식품이다. 예시적인 "수분 민감성 식품"으로는 새로이 제조된 것 및 일부 축축한 베이커리 제품(예, 도넛)을 포함한다. 따라서, 수분 민감성 식품의 패키징은 식품 패키지 내에서 산소, 이산화탄소 및 수증기가 바르게 혼합되도록 되어야 한다. 이러한 점에서, "높은" 투습도(moisture vapor transmission rate, MVTR)(즉, 90% RH 및 23°C에서 50g/m<sup>2</sup>/일 초과)를 갖는 패키징 재료는 패키징 재료가 호흡할 수 있도록 하며, 따라서, 상기 패키지 내의 수증기가 응결되지 않는다. 응결은 식품 패키지에 수증기(fog)가 서리게 하며, 따라서, 소비자는 패키지 내용물을 볼 수 없고 잠재적으로 미생물의 성장 및 부패를 초래할 수 있으며, 이에 따라, 식품 제품의 품질 및 안정성이 저하되고 유통 기한이 단축된다. 본원에서 사용된, "투습도" 또는 "MVTR"은 일반적으로 패키징 재료를 통과하는 수증기의 배출(egress)의 척도이다. "유통 기한(shelf life)"은 식품이 판매, 사용 또는 소비하기에 적합하지 않게 되기까지의 시간 길이다. 식품 패키징 내의 높은 습도 조건으로 인한 문제는 저온에서 악화된다. 따라서, 고 MVTR 패키징 재료로의 패키징은 냉동 및 냉장 온도에서 저장, 운반 및/또는 판매되는 수분 민감성 식품에 대하여 특히 중요하다.

[0004] 열 밀봉성 재료로의 패키징은 예를 들어, 제품의 한정(confinement), 외부 요소로부터의 보호를 확실시키기 위해 또한 중요하다. 불행하게도, 고 MVTR의 패키징 재료는 열 밀봉성이 아닐 수 있다. 예를 들어, 나일론 필름은 23°C 및 65% RH에서 25μm 두께에 대하여 약 260g/m<sup>2</sup>/일의 MVTR값을 갖으나, 23°C 및 90% RH에서 400g/m<sup>2</sup>/일을 초과하도록 상승하며, 열 밀봉할 수 없다. 나아가, 가장 열 밀봉성인 중합체는 낮은 투습도(MVTR)를 특징으로 하며, 이로 인하여 이들을 수분 민감성 식품의 패키징에 사용할 수 없는, 폴리에틸렌- 또는 폴리올레핀-베이스이다. 예를 들어, 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC), 할로젠화 폴리올레핀은 열 밀봉성 필름 또는 코팅으로 사용되어 왔으나, 이의 높은 수분 차단성(moisture barrier)(즉, 낮은 MVTR)은 이것이 수분 민감성 식품의 패키징에 적합하지 않도록 한다. 열 밀봉성 필름 또는 코팅의 MVTR은 습도 변화에 따라 변하지 않는다.

[0005] 이들 문제를 극복하기 위한 시도로, 고 MVTR 기재, 예컨대 나일론 필름은 열 밀봉성 코팅, 예컨대 아크릴, 폴리우레탄 등으로 통상적으로 코팅되거나 열 밀봉성 필름으로 통상적으로 라미네이트되어 왔다. 그러나, 통상의 열 밀봉성 코팅 및 필름은 기재의 MVTR을 감소시킨다. 또한, "오프-라인(off-line)" 코팅 및 라미네이션 공정은 먼저 기재를 롤로 형성하고 그 후에, 기재를 코팅 또는 라미네이트 하기 위해 상기 기재는 감긴 것을 풀게 되므로, 오프-라인 코팅 및 라미네이션 공정은 비용이 많이 든다. 기재에 대한 열 밀봉성 필름 또는 코팅의 접착은 또한, 제어하기 어렵고, 종종 접착을 확실히 하기 위해 프라이머의 사용을 필요로 한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 따라서, 고 MVTR을 갖는 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제조하는 방법을 제공하는 것이 또한 바람직하다. 나아가, 통상의 제조 방법에 비하여 비용이 감소될 수 있으며, 오프-라인 공정 및 프라이머의 필요가 없는 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제조하는 방법의 제공이 또한 더욱 바람직하다. 또한, 식품 제품의 저장 및 유통 기한을 연장하는 열 밀봉성 식품 패키징 필름의 제조가 요구된다. 나아가, 본 발명의 다른 바람직한 특색 및 특징은 첨부된 도면 및 본 발명의 배경기술과 함께 후술하는 본 발명의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위로부터 보다 명백해질 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0007] 열 밀봉성 식품 패키징 필름이 제공된다. 일 예시적인 실시형태에 의하면, 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 습도-의존 투과성 필름(humidity-dependent permeable film)을 포함한다. 외부 코팅은 습도-의존 투과성 필름의 적어도 일 면(surface)상에 코팅 재료를 포함한다. 상기 코팅 재료는 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체 또는 스트레치성 우레탄 중합체(stretchable urethane polymer), 스트레치성 아크릴 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체와 스트레치성 아크릴 중합체의 조합에 분산된 나노클레이로부터 선택된다. 상기 코팅 재료는 안티-블로킹제(anti-blocking agent)를 추가로 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 예시적인 실시형태에 의하면, 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 습도-의존 투과성 필름을 제공하는 것을 포함한다. 습도-의존 투과성 필름의 적어도 일면은 코팅된 필름을 제공하도록 코팅 재료로 코팅된다. 상기 코팅 재료는 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체, 스트레치성 우레탄 중합체, 스트레치성 아크릴 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체와 스트레치성 아크릴 중합체의 조합에 분산된 나노클레이로부터 선택된다. 상기 코팅된 필름은 이축 연신(biaxially oriented)된다. 상기 코팅 재료는 외부 코팅(outer coating)을 형성하도록 개작(적용, adapt)된다.

[0009] 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 의하면, 식품 패키지가 제공된다. 상기 식품 패키지는 습도-의존 투과성 필름을 포함하는 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함한다. 코팅 재료를 포함하는 외부 코팅은 상기 습도-의존 투과성 필름의 적어도 일 면 상에 있다. 상기 코팅 재료는 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체, 스트레치성 우레탄 중합체, 스트레치성 아크릴 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체와 스트레치성 아크릴 중합체의 조합에 분산된 나노클레이로부터 선택된다. 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 열 밀봉되어 식품 패키지를 형성한다.

## 도면의 간단한 설명

[0010] 본 발명의 실시형태는 다음의 도면과 함께 이하에서 기술될 것이며, 도면에서 같은 번호는 동일한 구성요소를 나타낸다:

도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른, 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제조하는 방법의 플로우 다이어그램이며;

도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른, 열 밀봉성 식품 패키징 필름의 단면도이며;

도 3 및 4는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른, 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 사용한 예시적인 식품 패키지의 단면도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 다양한 실시형태에 대한 다음의 상세한 설명은 특성상 단지 예시이며, 본 발명의 주제 또는 본 발명에 의한 주제의 적용 및 용도를 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 더욱이, 상기한 배경기술 또는 다음의 상세한 설명에 제시된 어떠한 이론에 의한 국한되는 것으로 의도되지 않는다.

[0012] 다양한 실시형태는 열 밀봉성 식품 패키징 필름, 이의 제조 방법 및 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함하는 식품 패키지에 관한 것이다. 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 높은 투습도(moisture vapor transmission rate)(이하, "MVTR")를 가지며, MVTR은 패키징 외부의 상대 습도가 증가함에 따라 증가한다. 본원에서 사용된, "MVTR"은 24시간의 기간에 걸쳐 필름을 통해 확산(diffuse)하는 수증기의 양을 나타낸다. 이는 ASTM E96/A/B/Bw 방법에 따라 50% 또는 90% 상대 습도(RH) 및 23℃ 또는 38℃에서  $\text{g/m}^2/\text{일}$ 로 측정된다. 본원에서 사용된, "고(높은)" MVTR은 90% RH 및 23℃에서  $50 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 보다 큰 것을 의미한다. 본원에서 의도되는 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 열 밀봉된 식품 패키지의 수증기가 외부로 배출되도록 하며, 따라서, 패키징된 수분 민감성 식품의 품질, 안정성 및 유통 기한을 보존하며, 신선한 풍미 및 영양가를 보존하고 상한 식품(chain

waste, spoiled food)의 공급을 감소시킨다. 본원에서 사용되고 상기에 나타낸 바와 같이, "수분 민감성(moisture sensitive)" 식품은 수분 응결(moisture condensation), 미생물의 성장 및 제품의 부패를 야기하는, 식품 패키지 내의 높은 습도 조건을 야기할 수 있는, 증산 속도(transpiration rates)를 갖는 제품이다. 예시적인 수분 민감성 식품으로는 신선한 과일과 야채 그리고 촉촉한 베이커리 제품, 예컨대 도넛, 빵, 케이크 등을 포함한다. 본원에서 사용된, "촉촉한 베이커리 제품(moist bakery products)"은 약 12%를 초과하는 높은 수분 함량, 부드럽고 탄력있는 질감(supple texture) 및 약 0.6 내지 약 0.85의 높은 물 활성(water activity)을 갖는다. 높은 습도에서, 촉촉한 베이커리 제품은 "크리스트(crust)" 또는 "바삭바삭함(crispness)"을 잃으며, 이는 제품에 대한 소비자의 관심을 감소시킨다.

[0013] 도 1 및 2를 참고하여, 본원에서 의도되는 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)을 형성하는 방법은 습도-의존 투과성 필름(60)을 제공함으로써 시작하며(단계 20), 이는 이러하지 않으면 열 밀봉성이 아니다. 본원에서 사용된, "습도-의존 투과성(humidity-dependent permeable)" 필름은 수증기의 배출에 대하여는 투과성이지만 액체 물의 유입에는 실질적으로 불투과성인, 비-다공성(non-porous), 모노리스(monolithic) 필름이며, 상대 습도(RH) 증가에 따라 증가하는 투습도를 갖는다. 상기 수분-의존 투과성 필름은 상기 정의한 바와 같이, 고 MVTR을 갖는다. 낮은 상대 습도(즉, 약 0% 내지 약 70% RH)에서, 상기 필름은 높은 상대 습도(즉, 70% 초과 내지 약 95% RH)에서 보다 낮은 MVTR을 나타낸다. 즉, 상대 습도가 증가하고 응결(condensation)의 위험이 발생하는 경우에, 상기 필름은 호흡(breathe)을 시작한다. 따라서, 높은 상대 습도로 인하여 패키지 내부의 응결이 증가하는 경우에, 수분(moisture)은 필름을 통해 상기 패키지의 바깥으로 확산(diffuse)된다.

[0014] 일 예시적인 실시형태에서, 상기 수분-의존 투과성 필름(60)은 나일론을 포함할 수 있다. 상기한 바와 같이, 나일론 필름(이중 연신된(biaxially oriented)), 통상의 패키징 필름은 23℃ 및 65% RH에서 25 $\mu$ m 두께에 대하여 약 260g/m<sup>2</sup>/일의 MVTR값을 가지며, 23℃ 및 90% RH에서 400g/m<sup>2</sup>/일을 초과하도록 상승하지만, 열 밀봉성이 아니다. 본원에 유용한 나일론의 비-제한적인 예로는 약 10,000 내지 약 100,000 달톤의 분자량을 갖는 지방족 폴리아미드 및 지방족/방향족 폴리아미드로부터 선택된 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 폴리아미드의 제조에 유용한 일반적인 절차는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 이로는 이산(diacids)과 디아민의 반응 생성물을 포함한다. 폴리아미드의 제조에 유용한 이산으로는 일반식

[0015]  $\text{HOOC}-Z-\text{COOH}$

[0016] (식에서 Z는 적어도 2개의 탄소 원자를 함유하는 2가 지방족 라디칼을 나타낸다)로 나타내어지는 디카르복시산, 예컨대 아디프산, 세바스산, 옥타데칸디오산(octadecanedioic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베르산, 아젤라산, 도데칸디오산(dodecanedioic acid), 및 글루타르산을 포함한다. 상기 디카르복시산은 예를 들어, 지방족 산 또는 방향족 산, 예컨대 이소프탈산 및 테레프탈산일 수 있다. 폴리아미드의 제조에 적합한 디아민은 예를 들어, 화학식

[0017]  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$

[0018] (단, n은 1-16의 정수값을 갖는다)를 갖는 것을 포함하며, 이러한 화합물로서 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 헥사데카메틸렌디아민, 방향족 디아민, 예컨대 p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노디페닐 술폰, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 알킬화 디아민, 예컨대 2,2-디메틸펜타메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 및 2,4,4-트리메틸펜타메틸렌디아민뿐만 아니라 시클로지방족 디아민, 예컨대 디아미노디시클로헥실메탄 및 다른 화합물을 포함한다. 다른 유용한 디아민으로는 헵타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민 등을 포함한다.

[0019] 유용한 폴리아미드 단일중합체로는 폴리(4-아미노부티르산)(나일론 4), 폴리(6-아미노헥사노산)(나일론 6, 또한, 폴리(카프로락탐)으로도 알려짐), 폴리(7-아미노헵타노산)(나일론 7), 폴리(8-아미노옥타노산)(나일론 8), 폴리(9-아미노노나노산)(나일론 9), 폴리(10-아미노데카노산)(나일론 10), 폴리(11-아미노운데카노산)(나일론 11), 폴리(12-아미노도데카노산)(나일론 12), 나일론 4,6, 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(나일론 6,6), 폴리(헥사메틸렌 세바스아미드)(나일론 6,10), 폴리(헵타메틸렌 피멜아미드)(나일론 7,7), 폴리(옥타메틸렌 수베



르아미드)(나일론 8,8), 폴리(헥사메틸렌 아젤아미드)(나일론 6,9), 폴리(노나메틸렌 아젤아미드)(나일론 9,9), 폴리(데카메틸렌 아젤아미드)(나일론 10,9), 폴리(테트라메틸렌디아민-코-옥살산)(나일론 4,2), n-도데칸디오산과 헥사메틸렌디아민의 폴리아미드(나일론 6,12), 도데카메틸렌디아민과 n-도데칸디오산의 폴리아미드(나일론 12,12) 등을 포함한다. 유용한 지방족 폴리아미드 공중합체로는 카프로락탐/헥사메틸렌 아디프아미드 공중합체(나일론 6,6/6), 헥사메틸렌 아디프아미드/카프로락탐 공중합체(나일론 6/6,6), 트리메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 아젤아미드(hexamethylene azelaamide) 공중합체(나일론 트리메틸 6,2/6,2), 헥사메틸렌 아디프아미드-헥사메틸렌-아젤아미드 카프로락탐(azelaamide caprolactam) 공중합체(나일론 6,6/6,9/6) 등을 포함한다. 또한 포함되는 것은 본원에 특히 기술되지 않는 다른 나일론이다. 폴리아미드를 이용하는 일부 예에서, 상기 폴리아미드는 나일론 6, 나일론 6,6, 나일론 6/6,6 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0020]

지방족 폴리아미드는 상업적 공급원으로부터 얻어질 수 있거나 또는 공지의 제조 기술로 제조될 수 있다. 예를 들어, 폴리(카프로락탐)은 상표 CAPRON<sup>®</sup>으로 Honeywell International Inc.(모리스타운, 뉴저지)에서 구입할 수 있다. 지방족 및 방향족 폴리아미드의 비-제한적인 예로는 폴리(테트라메틸렌디아민-코-이소프탈산)(나일론 4,I), 폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드(나일론 6,I), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌-이소프탈아미드(나일론 6,6/6I), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌-테레프탈아미드(나일론 6,6/6T), 폴리(2,2,2-트리메틸 헥사메틸렌 테레프탈아미드), 폴리(m-자일릴렌 아디프아미드)(MXD6), 폴리(p-자일릴렌 아디프아미드), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드), 폴리아미드 6T/6I, 폴리아미드 6/MXD/1, 폴리아미드 MXDI 등을 포함한다. 둘 이상의 지방족/방향족 폴리아미드의 블렌드가 또한 사용될 수 있다. 지방족/방향족 폴리아미드는 공지의 제조 기술로 제조될 수 있거나 또는 상업적 공급원으로부터 구입할 수 있다.

[0021]

다른 예시적인 실시형태에 의하면, 상기 습도-의존 투과성 필름은 폴리락트산(poly lactic acid(PLA))필름일 수 있다. PLA는 재생가능한 자원, 예컨대 옥수수 전분(미국에서), 타피오카 제품(tapioca products)(근류(roots), 칩(chips) 또는 전분(starch)으로 대개 아시아에서) 또는 사탕수수(세계의 다른 지역에서)에서 유래된 열가소성 지방족 폴리에스테르이다. PLA 필름은 예를 들어, Nature Works LLC(미네톤카, 미네소타)에서 상업적으로 이용할 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 재구성 셀룰로스 필름(reconstituted cellulose film)이 습도-의존 투과성 필름으로 사용될 수 있다.

[0022]

도 1 및 2를 참고하여, 방법(10)은 습도-의존 투과성 필름(60)의 적어도 일 면을 코팅 재료(65)로 코팅하여 계속되며(단계 30), 그렇지 않으면, 열 밀봉되어 비-열 밀봉성 습도-의존 투과성 필름이 된다. 상기 코팅 재료는 상기 습도-의존 투과성 필름상에 외부 코팅을 형성할 것이다. 본원에서 사용된 "외부 코팅(outer coating)"은 상부층(overlying layers) 없이, 외부층을 형성하는 코팅 재료를 의미한다. 일 실시형태에서, 상기 코팅 재료는 열 밀봉 중합체(heat sealing polymer) 및 안티-블로킹제를 포함한다. 상기 열 밀봉 중합체는 약 15 내지 약 50wt%의 고형분인, 수중 에멀션으로 상업적으로 이용가능하다. 일 실시형태에서, 상기 열 밀봉 중합체는 스트레치성 우레탄 중합체, 스트레치성 아크릴 중합체, 또는 스트레치성 우레탄 중합체와 스트레치성 아크릴 중합체의 조합을 포함한다. 적합한 스트레치성 우레탄 및 스트레치성 아크릴 중합체는 스트레치 될 수 있는 것이며(코팅 재료의 일부로서), 후술하는 바와 같이, 스트레치 팩터는 약 190℃ 내지 약 220℃의 상승된 온도에서 이다. 본원에 기술된 예시적인 실시형태에 사용되는 스트레치성 우레탄 및 아크릴 중합체는 스트레칭 후에, 이들의 열 밀봉 특성을 유지한다. 본원에서 사용된 용어 "열 밀봉 특성(heat sealing character)"은 중합체가 약 175℃ 내지 약 205℃의 온도 및 약 0.28MPa 내지 약 0.41MPa(40 내지 60 psi)의 압력에서 열 밀봉될 수 있다. 초기 선택 기준은 스트레치성 우레탄 및 아크릴 중합체가 중합체 공급업자에 의해 전형적으로 결정되는 바와 같이, 주위 온도(23℃)에서 약 100% 극한 신장률(ultimate elongation) 보다 큰, 바람직하게는 주위 온도(23℃)에서 약 400% 신장률 보다 큰 것을 갖는 것이다. 스트레치성 우레탄 중합체의 비-제한적인 예로는 Chemtura<sup>®</sup> Witcobond<sup>®</sup> W-507, Witcobond<sup>®</sup> W-290H, 및 Witcobond<sup>®</sup> W-170(Chemtura Corporation에서 이용가능(미들베리, 코네티컷)) 또는 Hawthay HD 4664 및 Hawthay HD 2024(Hawthay Corporation에서 이용가능(린, 메사츄세츠))를 포함한다. 스트레치성 아크릴 중합체의 비-제한적인 예로는 아크릴-우레탄 시스템, 예컨대, 예를 들어, Chemtura<sup>®</sup> Witcobond<sup>®</sup> A-100(Chemtura Corporation에서 이용가능) 또는 ADM Tronic Aqualene<sup>®</sup> 1400 HW(ADM Tronics Unlimited, Inc.에서 이용가능(노스베일, 뉴저지))를 포함한다.



[0023] 다른 실시형태에서, 상기 열 밀봉 중합체는 폴리-비닐리덴 클로라이드(PVdC) 중합체를 포함하며, 상기 코팅 재료는 후술하는 목적으로 나노클레이를 추가로 포함한다. 상기 PVdC 중합체는 높은 수 차단성(water barrier) (즉, 낮은 MVTR) 및 높은 산소 차단성을 갖는다. PVdC 중합체는 또한 우수한 열 밀봉 특성을 가지며, 따라서, 열 밀봉 재료로 사용될 수 있다. PVdC 중합체는 예를 들어, Rohm and Haas Company, Rohm and Haas Chemicals LLC(DOW Chemical에서 완전히-소유하는 자회사)(Spring House, Pennsylvania)로부터 "Barrier PVdC" 또는 "Adhesive grade PVdC"로 상업적으로 이용할 수 있다. 두 가지 타입 모두 적합하지만, 이들 상업적으로 이용가능한 PVdC 중합체는 이들의 열 밀봉 속도를 포함하며, 일부 다른 특성을 갖는다. 상기 차단성 PVdC는 매우 빨리 열 밀봉되지 않으며, 따라서, 열 및 압력이 약 204℃보다 높은 온도에서 2초보다 긴 시간 동안 적용된다. 상기 접착 등급 PVdC는 더 낮은 온도(약 191℃(375°F)이하) 및 압력(약 0.28MPa 내지 약 0.41MPa(40 내지 60psi))에서 더 짧은 시간의 기간 내에(약 0.5 내지 약 2 초) 열 밀봉된다. 사용하기 위한 선택은 일반적으로 패키지 가공자의 열 밀봉 요건에 의존할 것이다. 접착 등급 PVdC 에멀션의 상업적으로 이용가능한 예로는 Rohm and Haas Company(필라델피아, 펜실바니아)의 Serfene™ 에멀션, 특히, Serfene™ 2022 및 2026 프라이머리스(primerless)를 포함한다.

[0024] 상기한 바와 같이, PVdC 중합체는 높은 수(wataer) 및 산소 차단성을 갖는 열 밀봉성이다. PVdC 중합체의 높은 수 차단성(즉, 낮은 MVTR)은 모든 상태 습도에 대하여 일정하며, 이에 따라, 수분 민감성 식품의 패키징에 바람직하지 않다. 상기 PVdC 중합체에 대한 나노클레이의 첨가는 상기 PVdC 중합체의 통상의 수 차단 특성을 실질적으로 제거한다. 나노클레이의 첨가에 의해, PVdC의 수 차단 특성이 실질적으로 제거됨에 따라, 수분-의존 투과성 필름(60)의 MVTR은 패키징 재료를 통해 수증기의 투과율을 제어한다. 나노클레이는 층화된 실리케이트이며, 자연발생적으로 친수성이다. 본원에 사용하기에 적합한 나노클레이는 미처리 또는 미개질(unmodified)된 것이며, 여기서, "미처리된 나노클레이(untreated nanoclay)" 또는 "미개질된 나노클레이(unmodified nanoclay)"는 동일한 의미를 가지며, 본원에서 어떠한 계면활성제, 유기암모늄 염 또는 나노클레이의 층 사이에서 이동하여 변경된 물성을 갖는 컴플렉스를 형성하는, 어떠한 다른 층간 화합물(intercalant compound)과 컴플렉스를 형성하지 않거나, 이온 교환되지 않거나, 반응되지 않은 나노클레이이다. 이는 특히, 클레이의 자연적인 친수성에 영향을 미치는, 어떠한 화합물 또는 물질과 나노클레이가 컴플렉스 되지 않음을 의미한다. 이러한 클레이는 특히 배타적인 오가노클레이(exclusive organoclays)이며, 이는 클레이에 친유기성(organophilic), 소수성 표면을 제공하도록, 유기 양이온에 대한 본래의 층간 양이온을 교환하기 위해, 유기 양이온(전형적으로 4차 알킬암모늄 이온)으로 유기적으로 개질 또는 처리된 나노클레이이다. 본원에 사용되는 예시적인 나노클레이로는 미개질된 천연 또는 미개질된 합성 층상규산염광물(phyllosilicates) 예컨대, 예를 들어, 몬토릴로나이트(montmorillonite), 볼콘스코이트(volkonskoite), 헥토라이트(hectorite), 파이로필라이트(pyrophyllite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite), 마가딜라이트(magadilite), 케나이트(kenyaite), 버미큘라이트(vermiculite), 베이딜라이트(beidillite), 사포나이트(saponite), 논트로나이트(nontronite), 플루오로마이카(fluoromica) 또는 이들의 조합을 포함한다. 미개질된 마이카 및 탈크 클레이가 또한 적합하다. 일부 예에서, 상기 나노클레이는 약 1 nm 내지 약 100nm 범위의 평균 플레이트러트(platelet) 두께 및 각각 약 50nm 내지 약 500nm의 평균 길이 및 평균 폭을 가질 수 있다. 상기 클레이는 바람직하게는 약 50 내지 약 1000, 보다 바람직하게는 약 100 내지 약 300 그리고 가장 바람직하게는 약 300의 애스펙트 비(aspect ratio)를 갖는다.

[0025] 코팅 재료를 형성하기 위해, 상기 PVdC 중합체는 예를 들어, 상기 나노클레이와 용융 컴파운드(compound) 또는 블렌드되어 중합체 나노복합체를 형성할 수 있다. 나노복합체는 다르게는, 적어도 하나의 단량체와 적어도 하나의 나노클레이의 혼합물을 먼저 제공하고, 그 후에, 적어도 하나의 단량체가 중합되도록 상기 혼합물에서 원-위치(in-situ) 중합 반응을 개시하여 형성될 수 있다. 나노복합체 및 이들의 형성 방법은 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 본원에서 사용된, "나노복합체(nanocomposite)"는 중합체 매트릭스에 균일하게 분산된 나노미터-스케일의 첨가제(즉, 나노클레이 입자/플레이트러트)를 갖는 중합체 매트릭스(예, PVdC)를 포함하는 중합체 구조이다. 상기 중합체-나노클레이 블렌드 또는 나노복합체는 그 후, 통상의 기술, 예컨대, 예를 들어, 그라비아, 리버스 그라비아(reverse gravure) 등을 사용하여 습도-의존 투과성 필름(60) 상에 코팅될 수 있다. 상기 코팅 재료는 상기 PVdC 중합체의 약 0.2중량% 내지 약 5중량%의 나노클레이 함량을 포함한다. 이러한 예에서, 상기 PVdC 중합체는 상기 코팅 재료의 약 95중량% 내지 약 99.8중량%를 구성할 수 있다.

[0026] 상기한 바와 같이, 상기 코팅 재료는 안티-블로킹제를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "안티-블로킹제(anti-blocking agent)"는 필름 또는 시트가 서로 또는 다른 표면에 달라 붙거나 접착되는 경향을 감소시키는 물질을 기술하는데 사용되며, 이는 이러한 접착이 그외에는 바람직하지않는 경우에 사용된다. 예시적인 안티-블로킹제로는 통상의 안티-블로킹제, 예컨대 비-플레이트리트 모폴러지 무기 입자(non-platelet morphology inorganic particles)(세라믹 글라스 구, 플라이 애시(fly ash), 규조토, 합성 실리카, 클레이 등), 유기 입자(마이크로입자, 예컨대, 실리콘 수지 또는 다른 중합체 비드), 몰드 이형제(mold release agents), 예컨대 플루오로화합물 및 실리콘, 슬립제(slip agents), 예컨대 지방산(예, 스테아르산) 및 천연 및 합성 왁스(예, 카나우바 왁스)를 포함한다. 상기 안티-블로킹제는 상기 열 밀봉 중합체의 에멀션에 상기 에멀션의 고형분 함량의 약 0.25중량% 내지 약 5.0중량%의 양으로 첨가된다(즉, 상기한 바와 같이, 약 15 내지 약 50wt% 고형분). 예를 들어, 알코올에 용해된 액체 왁스로 이용가능한, 카나우바 왁스는 상기 에멀션의 고형분 함량의 약 0.5중량% 내지 약 5.0중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 상기 액체 왁스는 코팅 재료를 제조하도록, 상기 열 밀봉 중합체의 에멀션에 첨가된다. 상기 나노클레이는 상기 액체 왁스의 첨가 전에, 액체 왁스의 첨가와 동시에 또는 첨가 후에 PVdC 에멀션에 첨가될 수 있다.

[0027] 상기 코팅 재료는 김서림-방지 조성물(anti-fog composition)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 김서림-방지 조성물은 수분 민감성 제품의 패키지에 사용되는 경우에, 열 밀봉성 식품 패키징 필름상의 응결을 방지한다. 김서림-방지 조성물의 비-제한적인 예로는 약 8 내지 약 20의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방산의 글리세롤 모노에스테르, 약 8 내지 약 20의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방산의 글리세롤 디에스테르 및 포스페이트, 술페이트 또는 4차 아민 작용성 말단 그룹을 갖는 이온성 계면활성제를 포함한다. 김서림-방지 조성물로서 적합한 것은 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽성 계면활성제를 포함하는 계면활성제이다. 적합한 이온성 계면활성제는 포스페이트, 술페이트 또는 4차 아민 작용성 말단 그룹을 갖는다. 다른 김서림-방지 조성물은 지방족 카르복시산의 소르비탄 에스테르, 지방족 카르복시산의 글리세롤 에스테르, 지방족 카르복시산을 갖는 다른 다가 알코올의 에스테르, 폴리옥시에틸렌 화합물, 예컨대 지방족 카르복시산의 폴리에틸렌 소르비탄 에스테르 및 더 고차인(higher) 지방족 알코올의 폴리옥시에틸렌 에테르를 포함한다. 바람직한 김서림-방지 조성물은 글리세롤 모노올레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 소르비탄 에스테르 및 이들의 블렌드이다. 김서림-방지 조성물은 필름의 코팅 전에 상기 열 밀봉 중합체 에멀션에 상기 에멀션의 고형분 함량의 약 0.5 중량 퍼센트 내지 약 2.0 중량 퍼센트의 양으로 첨가될 수 있다.

[0028] 상기 습도-의존 투과성 필름(60)은 코팅된 필름을 형성하도록 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 어떠한 방식으로 상기 코팅 재료로 코팅될 수 있다. 통상의 코팅 방법으로는 예를 들어, 그라비아, 리버스 그라비아, 스프레이 코팅 등을 포함한다. 도 1을 참고하여, 상기 코팅된 필름은 열 처리 단계(heat setting step)(단계 40)에서 임의로 건조될 수 있거나 또는 후술하는 바와 같이, 스트레칭되는 경우에 상기 에멀션으로부터의 물을 여전히 포함할 수 있다. 상기 열 처리 단계는 상기 코팅된 필름이 실질적으로 건조되도록 약 65℃ 내지 약 120℃의 온도에서 약 2 초 내지 약 30초 동안 행하여질 수 있다.

[0029] 실질적으로 건조된 혹은 젖은, 상기 코팅된 필름은 그 후, 이축 연신(biaxially oriented), 즉, "이축 시트 스트레칭 공정"(단계 50)에서 즉, 두 직각(perpendicular direction) 방향으로 스트레치된다. 상기 코팅된 필름은 약 190℃ 내지 약 220℃의 상승된 온도에서 스트레치되어 상기 필름에 대한 상기 코팅 재료의 접착이 향상되고, 이에 의해 중간 접착 프라이머층에 대한 필요가 방지된다. 상기 코팅된 필름은 이의 기계(길이(longitudinal)) 방향 및 횡 방향 각각에서 약 x2.6 내지 약 x3.0의 인장비(draw ratio)로 연신된다. 본원에서 사용된, 용어 인장비는 인장 방향에서 치수의 증가를 나타낸다. 코팅된 필름은 동시에 이축 연신될 수 있으며, 여기서, 코팅 재료는, 상기 습도-의존 투과성 필름 및 코팅 재료를 함께 이축 연신하기 전에 상기 필름상에 인-라인(in-line) 적용된다. 예를 들어, 인-라인 코팅 공정에서, 합하여진 습도-의존 투과성 필름 및 코팅 재료는 같은 시간에 또는 순차적으로 기계 방향 및 횡 방향 모두에서 함께 이축 연신되며, 여기서 상기 코팅된 필름은 먼저 기계 방향으로 스트레치되고, 그 후에 횡 방향으로 스트레치된다. 전형적으로, 약 1.68grams/m<sup>2</sup>(1 lbs/ream) 내지 약 16.8grams/m<sup>2</sup>(10 lbs/ream)의 코팅(coat) 중량이 스트레치 전에 상기 필름상의 리버스 그라비아 코팅(등)에 의해 달성된다. 스트레칭은 스트레치 팩터에 의해 최종 코팅 중량을 감소시키며, 이는 이축

연신된 코팅된 필름에 대하여 약 7.5 내지 약 10, 바람직하게는 약 9 내지 약 10이다. 이는  $16.8 \text{ g/m}^2$  (10 lbs/ream)의 출발 코팅 중량이 9 또는 10의 팩터에 의해 감소될 수 있음을 의미한다. 따라서, 필요한 코팅 재료의 양은, 이축 시트 스트레칭 공정이, 필름이 이미 코팅된 후 보다 필름을 코팅하기 전에 행하여지면, 그러하지 않은 경우에 사용되었을 것보다, 현저하게 감소된다. 코팅 재료는 매우 고가임으로, 코팅 중량의 감소는 재료 비용을 현저하게 감소시킨다. 이축 연신된, 코팅된 필름은 롤로 형성되어 저장될 수 있다. 안티-블로킹제는 롤에서 상기 층의 접착을 실질적으로 방지한다.

[0030] 도 3을 참고하여, 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 식품 패키지의 전부로 혹은 일부로 사용될 수 있다. 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 21 CFR 175.105 및 21 CFR 175.300에 대하여 식품 접촉이 허용된다. 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 자체에 대하여(코팅되는 면에 대하여 코팅되는 면이)뿐만 아니라 특정한 열 밀봉성 중합체, 예컨대 무정형 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Amorphous Polyethylene Terephthalate, APET) 및 글리콜화 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Glycolized Polyethylene Terephthalate, GPET)에 대하여 열 밀봉되어 식품 패키지를 형성한다. 식품 제품(80)을 함유하는 파우치(75)를 포함하는 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)로부터 형성된 예시적인 식품 패키지(70)를 도 3에 나타낸다. 상기 식품 패키지는 그 자체로 접혀서, 열 밀봉되어 하나 이상의 열 밀봉(95)을 형성하는, 측면(side) 및 말단 부분(85 및 90)을 갖는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 포함한다. 또한, 도시되지는 않았지만, 파우치(75)는 다른 열 밀봉성 필름에 대하여 하나 이상의 측면에서 열 밀봉되는, 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)으로 형성될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "다른 열 밀봉성 필름"은 본원에서 의도되는 동일한 조성 또는 다른 조성을 갖는 열 밀봉성 식품 패키징 필름 또는 완전히 다른 열 밀봉성 필름을 포함할 수 있는 것으로 이해된다.

[0031] 예시적인 식품 제품(105)을 함유하는 다른 예시적인 식품 패키지(100)가 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55) 및 개구부(115)를 갖는 컨테이너(110)를 포함하며, 상기 열 밀봉성 식품 패키징 필름(55)은 상기 컨테이너를 둘러싸고, 예를 들어, 상기 컨테이너의 개구부를 밀봉하는 열 밀봉(95)을 형성하도록 측면 및/또는 말단 부분을 서로 가열하도록 하는 열의 적용에 의해, 열 밀봉성 식품 패키징 필름이 상기 컨테이너의 개구부 주위에 위치되도록 열 밀봉된, 도 4에 도시된다. 예를 들어, 상기 컨테이너는 트레이 등일 수 있다. 다른 타입의 식품 패키지가 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 바와 같이, 본원에서 의도되는 열 밀봉성 식품 패키징 필름으로부터 형성될 수 있다.

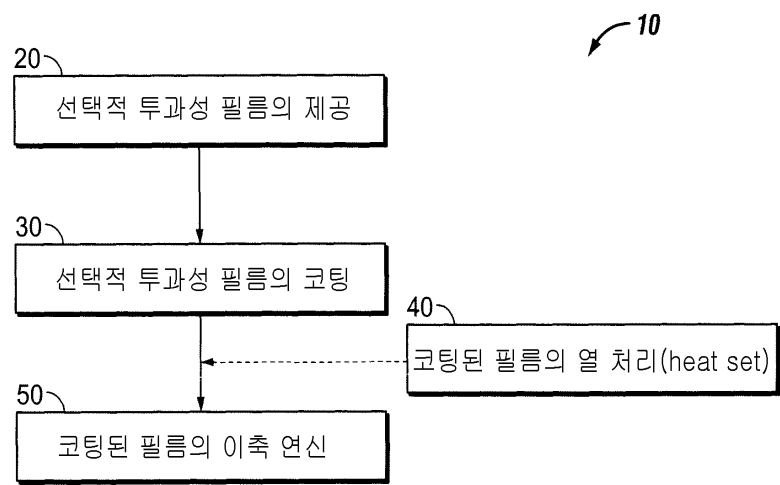
[0032] 상기한 바와 같이, 예시적인 실시형태에 의한 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 식품 패키지로부터 수증기가 배출되도록 하며, 이에 따라 식품 패키징 내부의 응결이 실질적으로 방지되며, 식품 제품의 저장 및 유통 기한이 연장되고, 안전 및 품질, 예컨대 신선한 품미 및 영양가가 보존되고 손상된 식품의 공급이 감소된다. 예시적인 실시형태에 의해 제조되는 열 밀봉성 식품 패키징 필름은 고 습도 그리고 냉각 및 냉동 조건에서 특히 유용하다. 예시적인 실시형태에 따라, 열 밀봉성 식품 패키징 필름을 제조하는 방법은 통상의 오프-라인 제조 방법에 비하여 비용이 저렴하며, 프라이머의 필요를 제거한다.

[0033] 적어도 일 예시적인 실시형태가 상기한 상세한 설명에서 제시되었으나, 다수의 다양한 변형이 존재하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 예시적인 실시형태 또는 예시적인 실시형태들은 단지 예이며, 어떠한 방식으로 본 발명에 의한 주제의 범위, 적용가능성 또는 형태를 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 그보다, 상기한 상세한 설명은 이 기술분야의 기술자에게 본 발명의 예시적인 실시형태를 실시하기 위한 편리한 지침을 제공할 것이며, 첨부된 특허청구범위에 제시된 바와 같이 본 발명의 범위 및 이들의 법적 균등물의 범위 내에서, 예시적인 실시형태에 기술된 구성요소의 기능 및 배열에 대한 다양한 변형이 가능할 수 있는 것으로 이해된다.

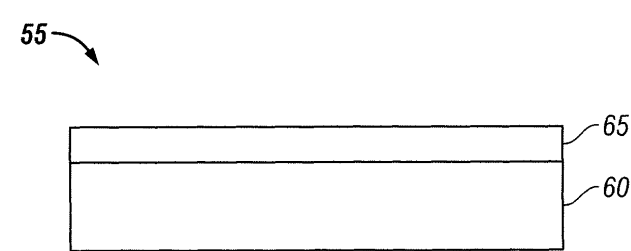
[0034]

도면

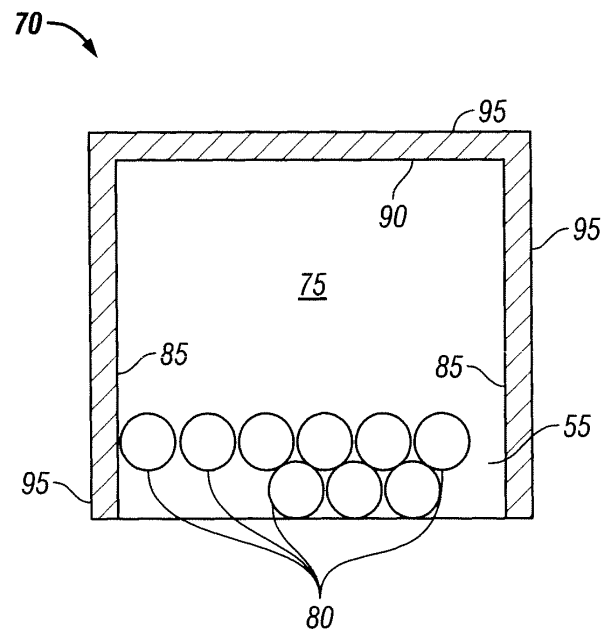
도면1



도면2



도면3



도면4

