

 <div> <div>(19) 대한민국특허청(KR)</div> <div>(12) 공개특허공보(A)</div> </div>		<div> <div>(11) 공개번호</div> <div>10-2019-0021476</div> </div> <div> <div>(43) 공개일자</div> <div>2019년03월05일</div> </div>
<div>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</div> <div> <div>B32B 23/08 (2006.01)</div> <div>B32B 23/14 (2006.01)</div> <div>B32B 23/18 (2006.01)</div> <div>B32B 27/32 (2006.01)</div> <div>B32B 37/15 (2006.01)</div> </div> <div>(52) CPC특허분류</div> <div> <div>B32B 23/08 (2013.01)</div> <div>B32B 23/14 (2013.01)</div> </div> <div>(21) 출원번호</div> <div>10-2019-7004523(분할)</div> <div>(22) 출원일자(국제)</div> <div>2012년05월23일</div> <div>심사청구일자</div> <div>2019년02월15일</div> <div>(62) 원출원</div> <div>특허 10-2014-7020287</div> <div>원출원일자(국제)</div> <div>2012년05월23일</div> <div>심사청구일자</div> <div>2017년02월28일</div> <div>(85) 번역문제출일자</div> <div>2019년02월15일</div> <div>(86) 국제출원번호</div> <div>PCT/AU2012/000577</div> <div>(87) 국제공개번호</div> <div>WO 2013/090973</div> <div>국제공개일자</div> <div>2013년06월27일</div> <div>(30) 우선권주장</div> <div>2011905383 2011년12월22일 오스트레일리아(AU)</div>	<div>(71) 출원인</div> <div>플랜텍 테크놀로지스 리미티드</div> <div>오스트레일리아, 빅토리아 3018, 알토나, 번스 로드 51</div> <div>(72) 발명자</div> <div>맥카프리, 니콜라스 존</div> <div>호주, 빅토리아 3125, 버우드, 8 라 프랑크 스트리트</div> <div>칼릴, 로야</div> <div>호주, 빅토리아 3802, 엔데보어 힐스, 9 굿존 코트</div> <div>(뒷면에 계속)</div> <div>(74) 대리인</div> <div>허용록</div>	

전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 다층 필름

(57) 요약

전분층 1개와 기타 다른 층 1개 이상을 포함하는 다층 필름이 제공된다. 본 다층 필름은 차단 특성이 뛰어나다. 전분층은 치환도가 1.5 미만인 변형 전분을 포함한다. 적당한 기타 다른 층은 폴리올레핀을 포함한다. 본 다층 필름은 포장, 특히 식품 포장에 있어서의 용도를 제공한다.

(52) CPC특허분류

B32B 23/18 (2013.01)

B32B 27/32 (2013.01)

B32B 37/153 (2013.01)

B32B 2250/40 (2013.01)

B32B 2262/105 (2013.01)

B32B 2307/7244 (2013.01)

B32B 2307/7246 (2013.01)

B32B 2307/732 (2013.01)

B32B 2439/70 (2013.01)

(72) 발명자

오클리, 니콜라스 로이

호주, 빅토리아 3212, 라라, 120 맥인티레 로드

모리스, 브렌던

호주, 빅토리아 3218, 매니폴드 하이츠, 10 길튼
크레센트

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 변형 전분을 포함하는 전분층 1개 이상; 및

(b) 38℃ 및 상대 습도 90%에서 측정된 수증기 투과 계수가 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만인 기타 다른 층 1개 이상; 을 포함하는 다층 필름으로서,

여기서 전분층 1개 이상의 총 두께는 다층 필름의 총 두께의 30% 초과이고, 변형 전분은 치환도가 1.5 미만이며,

다층 필름은 산소 투과도 계수(OPC)가 10일 이상 동안 상대 습도 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만인 것을 특징으로 하는, 다층 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 기타 다른 층 1개 이상의 수증기 투과 계수는 $0.5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만인, 다층 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전분층 1개 이상의 총 두께는 다층 필름의 총 두께의 40% 초과인, 다층 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기타 다른 층 1개 이상은 폴리올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 나일론, 폴리염화비닐 및 폴리2염화비닐리덴 또는 이의 혼합물을 포함하는, 다층 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리올레핀은 에틸렌 동중 중합체, 프로필렌 동중 중합체, 에틸렌과 프로필렌의 인터폴리머, 그리고 에틸렌 또는 프로필렌과, 1개 이상의 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α -올레핀, 사이클릭 올레핀 중합체 및 공중합체, 2축 배향 폴리프로필렌, 화학 변형된 폴리올레핀 및 이의 혼합물의 공중합체의 인터폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는, 다층 필름.

청구항 6

제4항에 있어서, 폴리올레핀은 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 2축 배향 폴리프로필렌 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 다층 필름.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 기타 다른 층 1개 이상은 폴리올레핀인 것을 특징으로 하는, 다층 필름.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전분층 1개 이상은 접착제에 의해 기타 다른 층 1개 이상에 고정되는, 다층 필름.

청구항 9

제8항에 있어서, 접착제는 폴리우레탄을 포함하는, 다층 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 다층 필름은 내부 전분층 1개와 외부 기타 다른 층 2개를 포함하는, 다층 필름.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 다층 필름의 총 두께는 10마이크론 내지 1000마이크론인, 다층

필름.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전분층 1개 이상은 총 두께가 100마이크론 내지 600마이크론이고, 기타 다른 층 1개 이상은 총 두께가 10마이크론 내지 400마이크론인, 다층 필름.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전분층 1개 이상은 총 두께가 10마이크론 내지 60마이크론이고, 기타 다른 층 1개 이상은 총 두께가 5마이크론 내지 40마이크론인 다층 필름.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 변형 전분은 고 아밀로스 전분을 포함하는, 다층 필름.

청구항 15

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 변형 전분은 하이드록실 작용기가 에테르, 에스테르 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기로 대체되도록 화학적으로 변형된, 다층 필름.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 변형 전분은 하이드록시알킬 C₂₋₆기를 포함하도록 화학적으로 변형된 것이거나, 또는 카복실산 무수물과의 반응에 의해 변형된 것인, 다층 필름.

청구항 17

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전분층 1개 이상은 수용성 중합체 1개 이상을 추가로 포함하는, 다층 필름.

청구항 18

제17항에 있어서, 수용성 중합체 1개 이상은 폴리비닐알코올, 폴리아세트산비닐 및 이의 혼합물로 이루어진 군 으로부터 선택되는, 다층 필름.

청구항 19

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전분층 1개 이상은 가소제 1개 이상을 추가로 포함하는, 다층 필름.

청구항 20

제19항에 있어서, 가소제 1개 이상은 폴리에틸렌 1개 이상을 포함하는, 다층 필름.

청구항 21

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전분층 1개 이상은 나노 재료 1개 이상을 포함하는, 다층 필름.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 나노 재료는 점토 및 변형 점토를 포함하는, 다층 필름.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 변형 점토는 소수성으로 변형된 다층 실리케이트 점토인, 다층 필름.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 소수성으로 변형된 다층 실리케이트 점토는 장쇄 알킬기를 포함하는 계면 활성제에 의해 변형된 점토이고,

상기 장쇄 알킬기는 극성 치환기가 부착되지 않은 것인, 다층 필름.

청구항 25

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 다층 필름을 제조하는 방법으로서, 이 방법은 공압출, 코팅, 주조 또는 필름 취입 단계들 중 1개 이상을 포함하는, 방법.

청구항 26

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 필름은 식품 포장재로 사용되는 것을 특징으로 하는, 다층 필름.

청구항 27

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 다층 필름을 포함하는, 제조 물품.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 물품은 포장품인, 제조 물품.

청구항 29

제1항에 있어서, 기타 다른 층 1개 이상의 수증기 투과 계수는 $0.2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만인, 다층 필름.

청구항 30

제1항에 있어서, 상기 전분층 1개 이상의 층 두께는 다층 필름의 층 두께의 50% 초과인, 다층 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전분을 주성분으로 하는 층을 가지는 다층 필름과 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 필름은, 특히 식품 포장에 있어서의 용도를 제공하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

배경 기술

[0002] 다층 필름은 식품 산업에 있어서 포장재로서 광범위한 용도를 제공한다. 이와 같은 적용에 있어서, 포장재는 식품을 담아야할 뿐만 아니라, 제품을 보존해야 한다. 식품은 상하기 쉬운 성질을 가지므로, 포장재의 특성들은 주어진 식품의 유효 유통 기한에 매우 큰 영향을 미칠 것이다. 산소의 존재 하에서 화학적 변화들, 예를 들어 산화 및 미생물 성장이 가속화될 수 있다. 따라서, 포장 내 산소 함량 또는 포장에 산소가 침투하는 속도를 제어하는 것은 종종 차단 포장(barrier packaging)의 가장 중요한 속성들 중 하나이다.

[0003] 다층 차단막은 일반적으로 내부층이 극성 중합체로 제작되며, 상기 내부층은 무극성 중합체로 덮여있다. 극성 중합체는 기체 차단막으로서의 역할을 하고, 무극성 중합체는 내부층에 수분이 급속하게 흡수되는 것을 막기 위하여 수증기 투과율이 작은 소수성 스킨으로서의 역할을 한다. 극성 중합체 층을 덮고 있는 폴리올레핀 스킨층, 예를 들어 폴리에틸렌-비닐알코올 공중합체(PE-EVOH)를 덮고 있는 폴리에틸렌 스킨층이 일반적으로 사용된다.

[0004] EVOH 공중합체는 낮은 습도, 통상적으로 0% 내지 60%의 범위에서 우수한 산소 차단 특성을 나타낸다. 그러나, 상기 EVOH 공중합체의 기체 차단 특성은, 습도가 75% 내지 90%의 범위에 있을 때 높은 습도 조건 하에서 극적으로 저하된다. 사실, EVOH의 극성으로 인하여, 이와 같은 필름은 일반적으로 불량한 수분 차단능을 나타낸다. 그러므로, EVOH를 습도 영향으로부터 보호하기 위하여, EVOH는 통상적으로 필름의 양쪽 면이 폴리올레핀으로 라미네이팅되어 실제 포장에의 적용에 대하여 차단 특성을 제공한다. 그러나, 시간이 경과함에 따라서 충분한 수분이 폴리올레핀 소수성 스킨을 투과할 수 있게 되어, EVOH 층의 산소 차단 특성은 약해질 것이다.

[0005] EVOH 재료는 또한 이 EVOH 재료를 폴리올레핀 기재와 적절히 결합시키기 위해 접착 증진제 및/또는 연결층 수지(tie-layer resin)의 사용을 필요로 한다. 이와 같은 연결 수지가 사용되지 않으면 EVOH 재료는 폴리올레핀 기재로부터 쉽게 벗겨지는 경향이 있어서, 차단 특성의 손실과 외관 불량을 가져오게 된다.

[0006] EVOH의 추가의 단점으로서의 비교적 비용이 많이 든다는 점이 있다. 추가적으로, 재생의 관점에서 EVOH는 전적

으로 화석 연료로부터 유래된다.

[0007] 특히 습도가 높을 때 차단 특성이 뛰어나고, 저렴하면서 재생 가능한 재료를 사용하는 다층 필름을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 제1 양태에 따르면,
- [0009] (a) 변형 전분을 포함하는 전분층 1개 이상; 및
- [0010] (b) 38℃ 및 상대 습도 90%에서 측정된 수증기 투과 계수가 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만인 기타 다른 층 1개 이상
- [0011] 을 포함하며, 여기서 전분층 1개 이상의 총 두께는 다층 필름의 총 두께의 20% 초과이고, 변형 전분은 치환도가 1.5 미만인, 다층 필름이 제공된다.
- [0012] 바람직하게 기타 다른 층 1개 이상의 수증기 투과 계수는, 38℃ 및 상대 습도 90%에서 측정될 때 $0.5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만이고, 더 바람직하게는 38℃ 및 상대 습도 90%에서 측정될 때 $0.2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 미만이다.
- [0013] 바람직하게 전분층 1개 이상의 총 두께는, 다층 필름의 총 두께의 30% 초과이고, 더 바람직하게는 다층 필름의 총 두께의 40% 초과이며, 훨씬 더 바람직하게는 다층 필름의 총 두께의 50% 초과이다. 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상의 총 두께는 다층 필름의 총 두께의 60% 초과이다.
- [0014] 본 다층 필름은 산소 투과도 계수(OPC)가 작다. 몇몇 구체예에서, 본 다층 필름은 OPC가 상대 습도(RH) 50%에서 $0.6\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다. 바람직하게, 본 다층 필름은 OPC가 RH 50%에서 $0.3\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이고, 더 바람직하게는 OPC가 RH 50%에서 $0.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다. 가장 바람직하게, 본 다층 필름은 OPC가 RH 50%에서 $0.1\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이고, 특히 바람직하게 본 다층 필름은 OPC가 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다.
- [0015] 몇몇 구체예에서, 본 다층 필름은 OPC가 상대 습도(RH) 75%에서 $1.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다. 바람직하게 본 다층 필름은 OPC가 RH 75%에서 $0.6\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이고, 더 바람직하게는 OPC가 RH 75%에서 $0.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다. 가장 바람직하게, 본 다층 필름은 OPC가 RH 75%에서 $0.1\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이고, 특히 바람직하게 본 다층 필름은 OPC가 RH 75%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만이다.
- [0016] 몇몇 구체예에서, 상기 OPC는 장기간 동안 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 이하로 유지된다. 바람직하게 상기 OPC는 10일 이상 동안 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만으로 유지되고, 더 바람직하게 OPC는 20일 동안 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만으로 유지되며, 가장 바람직하게 OPC는 30일 동안 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만으로 유지된다. 특히 바람직한 구체예에서, OPC는 30일 동안 RH 50%에서 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 미만으로 유지된다.
- [0017] 따라서, 본 다층 필름은 장기간에 걸친 산소 차단 특성의 관점에서 향상된 성능을 가진다. 이론에 국한되지 바라지 않지만, 1개 이상의 전분층의 높은 습기 용량(moisture capacity)은, 심지어 1개 이상의 전분층 내의 습도 수준이 비교적 높을 때조차도, 산소 차단 효과의 지속 기간을 연장시키도록 작용할 것으로 여겨진다.
- [0018] 기체 차단 성능의 관점에서 이와 같은 지속성은 포장된 상하기 쉬운 식품의 유통 기한을 연장시킴에 있어서 분명히 바람직하다.
- [0019] 유리하게, 본 재생의 관점에서 다층 필름은 생체 분해성 전분을 다량으로 함유한다.
- [0020] 본 다층 필름의 두께와 이 다층 필름 내에 존재하는 각각의 층의 두께는 최종 용도 적용의 정확한 성질에 따라서 달라질 수 있다.
- [0021] 바람직하게, 본 다층 필름의 총 두께는 10마이크론 내지 1000마이크론이다. 하나의 구체예에서, 본 다층 필름의 총 두께는 10마이크론 내지 100마이크론이고, 더 바람직하게는 20마이크론 내지 80마이크론이다. 다른 구체예에서, 본 다층 필름의 총 두께는 100마이크론 내지 1000마이크론이며, 더 바람직하게는 200마이크론 내지 800마이크론이다.
- [0022] 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상의 총 두께는 5마이크론 내지 600마이크론이다. 하나의 구체예에서, 전분층 1

개 이상의 총 두께는 5마이크론 내지 50마이크론이고, 바람직하게는 10마이크론 내지 40마이크론이다. 다른 구체예에서, 전분층 1개 이상의 총 두께는 100마이크론 내지 600마이크론이고, 바람직하게는 150마이크론 내지 450마이크론이다.

[0023] 몇몇 구체예에서, 기타 다른 층 1개 이상의 총 두께는 5마이크론 내지 400마이크론이다. 하나의 구체예에서, 기타 다른 층 1개 이상의 총 두께는 5마이크론 내지 25마이크론이고, 바람직하게는 10마이크론 내지 20마이크론이다. 다른 구체예에서, 기타 다른 층 1개 이상의 총 두께는 30마이크론 내지 400마이크론이고, 바람직하게는 30마이크론 내지 300마이크론이다.

[0024] 바람직한 구체예에서, 전분층 1개 이상은 총 두께가 100마이크론 내지 600마이크론이고, 기타 다른 층 1개 이상은 총 두께가 10마이크론 내지 400마이크론이다. 다른 바람직한 구체예에서, 전분층 1개 이상은 총 두께가 100마이크론 내지 400마이크론이고, 기타 다른 층 1개 이상은 총 두께가 40마이크론 내지 250마이크론이다.

[0025] 다른 바람직한 구체예에서, 전분층 1개 이상은 총 두께가 10마이크론 내지 60마이크론이고, 기타 다른 층 1개 이상은 총 두께가 5마이크론 내지 40마이크론이다.

[0027] 기타 다른 층

[0028] 기타 다른 층(들)은, 임의의 물리적 특성과 심미적 특성을 최종 완성된 다층 필름에 부여하도록 선택될 수 있다. 이러한 특성들로서는, 예를 들어 김서림 방지 특성, 강도, 가열 밀봉성, 색상 또는 투명성을 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 특히 바람직한 기타 다른 층들은 수증기 투과율이 작은 것들이다.

[0029] 몇몇 구체예에서, 기타 다른 층 1개 이상은 폴리올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 나일론, 폴리염화비닐 및 폴리2염화비닐리덴 또는 이의 혼합물을 포함한다. 하나의 구체예에서, 기타 다른 층들의 각각은 성분들의 혼합물을 포함할 수 있다. 기타 구체예에서, 기타 다른 층들 중 1개 이상은 상이한 재료의 다층들로 이루어질 수 있다. 추가의 구체예에서, 기타 다른 층들의 각각은 상이한 재료들을 포함할 수 있다.

[0030] 몇몇 구체예에서, 폴리올레핀 필름층을 제조하는데 적당한 폴리올레핀은, 에틸렌 동중 중합체, 프로필렌 동중 중합체, 에틸렌과 프로필렌의 인터폴리머, 그리고 에틸렌 또는 프로필렌과, 1개 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀, 사이클릭 올레핀 중합체 및 공중합체, 2축 배향 폴리프로필렌 및 이의 조합의 혼합물 인터폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0031] 몇몇 구체예에서, 적당한 폴리올레핀은 에틸렌 또는 프로필렌과 1개 이상의 α-올레핀의 공중합체들로부터 선택된다. 고밀도 폴리에틸렌 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 둘 다 바람직하게 사용될 수 있다.

[0032] 적당한 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 에틸렌과 α-올레핀(약 5wt.% 내지 약 15wt.%)의 공중합체들을 포함한다. 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과, 이의 혼합물을 포함한다. LLDPE의 밀도는 약 0.865g/cm³ 내지 약 0.925g/cm³의 범위 내이다.

[0033] 적당한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 에틸렌 동중 중합체와, 에틸렌 및 α-올레핀(약 0.1wt.% 내지 약 10wt.%)의 공중합체를 포함한다. 적당한 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등과, 이의 혼합물을 포함한다. HDPE의 밀도는 약 0.940g/cm³ 내지 약 0.970g/cm³인 것이 바람직하다.

[0034] 적당한 사이클릭 올레핀 중합체와 공중합체는 노르보르넨 또는 테트라사이클로도데센의 중합체, 그리고 노르보르넨 또는 테트라사이클로도데센과 1개 이상의 α-올레핀의 공중합체를 포함한다. 예로서는 사이클릭 올레핀 중합체인 토파스(Topas) (티코나(Ticona)) 및 아펠(Apel)(미츠이(Mitsui))가 있다.

[0035] 몇몇 구체예에서, 폴리올레핀과 기타 다른 중합체의 배합물이 유리하게 사용될 수 있다. 강도를 개선하고 WVTR을 감소시키기 위해 무연신 폴리프로필렌(cPP) 또는 2축 배향 폴리프로필렌(BOPP)이 선택될 수 있다. 강도와 수축성을 개선하기 위해 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 선택될 수 있다.

[0036] 다른 구체예에서, 변형 폴리올레핀, 예를 들어 그래프트 폴리올레핀이 사용될 수 있다. 바람직한 그래프트 폴리올레핀은 말레산 무수물이 그래프트된 폴리올레핀이다.

[0038] 전분층

- [0039] 본 다층 필름은 변형 전분을 포함하는 전분층 1개 이상을 포함하는데, 여기서 변형 전분은 치환도가 1.5 미만이다. 치환도는 무수 글루코스 단위당 치환기들의 평균 개수로 정의된다. 따라서, 정의에 따르면 전분의 가능한 최대 치환도는 3.0이다.
- [0040] 하나의 구체예에서, 전분층 1개 이상은 고 아밀로스 전분을 포함한다. 바람직하게, 고 아밀로스 전분의 양은 전분층의 총 중량을 기준으로 5중량% 내지 80중량%이다.
- [0041] 다른 구체예에서, 변형 전분은 하이드록실 작용기가 에테르, 에스테르 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기로 대체되도록 화학적으로 변형된 것이다. 바람직한 에스테르는 헵타노에이트 또는 저급 동족체를 포함한다. 특히 바람직한 에스테르는 아세테이트를 포함한다.
- [0042] 추가의 구체예에서, 변형 전분은 하이드록시알킬 C₂₋₆기를 포함하도록 변형된 것이거나, 또는 카복실산 무수물과의 반응에 의해 변형된 것이다. 바람직하게, 변형 전분은 하이드록시 C₂₋₄기를 포함하도록 변형된다. 더 바람직하게, 변형 전분은 하이드록시 프로필기를 포함하도록 변형된 것이다.
- [0043] 또 다른 구체예에서, 전분층 1개 이상은 수용성 중합체를 포함한다. 바람직하게, 전분층은 수용성 중합체를 1중량% 내지 20중량% 포함하고, 더 바람직하게 수용성 중합체를 4중량% 내지 12중량% 포함한다. 예시적으로, 수용성 중합체는 폴리아세트산비닐, 폴리비닐알코올 또는 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 폴리비닐알코올은 특히 바람직한 수용성 중합체이다.
- [0044] 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상은 물을 포함할 수 있는데, 바람직하게는 20중량% 이하의 물, 더 바람직하게는 12중량% 이하의 물을 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 물은 가소제로서의 역할을 할 수 있다.
- [0045] 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상의 수분 함량은 일반적으로 RH% 환경에서의 평형 수분 함량(equilibrium moisture content)이다. 예를 들어, 평형 수분 함량은 약 4%(저 RH%) 내지 15%(고 RH%) 초과 범위에 있다.
- [0046] 또 다른 구체예에서, 전분층 1개 이상은 폴리올 가소제 1개 이상을 포함하는데, 바람직하게 폴리올 가소제 1개 이상을 20중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 폴리올 가소제 1개 이상을 12중량% 이하 포함한다. 예를 들어 폴리올 가소제는 솔비톨, 글리세롤, 말티톨, 자일리톨 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 다른 구체예에서, 전분층 1개 이상은 또한 천연 비변형 전분을 50중량% 이하 포함할 수도 있다.
- [0048] 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상은 전분 및/또는 변형 전분의 혼합물, 예를 들어 고 아밀로스 및 저 아밀로스 전분의 혼합물을 포함하는데, 여기서 상기 전분 성분들 중 1개 이상은 변형된 것일 수 있다.
- [0049] 추가의 구체예에서, 전분층 1개 이상은 윤활제를 포함한다. 바람직한 윤활제로서는 C₁₂₋₂₂ 지방산 및/또는 C₁₂₋₂₂ 지방산 염이 있다. 바람직하게, C₁₂₋₂₂ 지방산 및/또는 C₁₂₋₂₂ 지방산 염은 5중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0050] 몇몇 구체예에서, 전분층 1개 이상은 나노 재료 1개 이상을 포함한다. 바람직하게, 나노 재료는 전분 나노 복합 재료로부터 박리된다. 예시적인 나노 재료로서는 점토와 변형 점토, 특히 '소수성으로 변형된 다층 실리케이트 점토'를 포함한다. 바람직한 점토로서는 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 베이델라이트, 운모, 핵토파이트, 사포나이트, 논트로나이트, 사우코나이트, 질석, 레디카이트, 마가다이트, 케냐이트, 스티븐사이트, 볼콘스코이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0051] '소수성으로 변형된 다층 실리케이트 점토' 또는 '소수성 점토'는 바람직하게 장쇄 알킬기, 예를 들어 장쇄 알킬암모늄 이온, 예를 들어 모노- 또는 디- C₁₂₋₂₂ 알킬암모늄 이온을 포함하는 계면 활성제와의 교환 반응에 의해 변형된 점토인데, 여기서 극성 치환기, 예를 들어 하이드록실 또는 카복실은 장쇄 알킬에 부착되지 않는다. 적당한 점토의 예로서는 클로이사이트(CLOISITE)[®] 20A 또는 클로이사이트[®] 25A(서던 클레이 프로덕츠 인코포레이션(Southern Clay Products Inc.))를 포함한다.
- [0052] 몇몇 구체예에서, 전분층 및/또는 기타 다른 층은 착색제를 포함할 수 있다.
- [0054] **접착제**
- [0055] 몇몇 구체예에서, 기타 다른 층 1개 이상은 적당한 접착제의 사용을 통하여 전분층 1개 이상에 고정될 수 있다.

이는 슬립을 최소화하는 것에 도움이 되므로, 우수한 차단 성능을 유지시킨다. 다수의 적당한 접착제가 당업자에게는 용이하게 명백할 것이다. 바람직하게, 접착제는 전분층 1개 이상에 화학적으로 결합시키기 위한 것으로 선택된다. 바람직한 접착제는 폴리우레탄 1개 이상을 포함한다.

[0056] 유리하게, 접착제의 사용은 연결층으로서 사용될 기타 다른 변형층 또는 그래프트 층에 대한 필요성을 극복하거나 최소화한다. 따라서, 예를 들어 표준 필름 폴리우레탄 등급은 다층 필름에 있어서 기타 다른 폴리올레핀층으로서 성공적으로 사용될 수 있다. 이는 비용에 대한 고려 사항에 있어서 바람직하다.

[0057] 기타 다른 적당한 접착제는 EVA 공중합체, 아크릴 공중합체 및 3량체, 이오노머, 메탈로센 유래 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴 에스테르 3량체 및 아세트산 에틸렌 비닐 3량체를 포함한다.

[0058] 당업자는 다양한 유형의 가소체들을 부착하는데 적당한 기타 다른 접착제 사용 라미네이팅 기술, 예를 들어 열 활성화 시스템 및 UV 활성화 시스템에 익숙할 것이다. 예시적인 접착제로서는 폴리우레탄, 에폭시, 나일론, 아크릴 및 아크릴레이트를 포함한다.

[0060] 다층 필름의 제조 방법

[0061] 본 다층 필름은 다양한 공정들에 의해 제조될 수 있다. 다층 필름은, 공압출, 코팅 및 기타 다른 라미네이팅 공정들에 의해 제조될 수 있다. 필름은 또한 주조 또는 취입 필름 공정들에 의해 제조될 수 있다.

[0062] 공압출은 연결층들을 사용하는 경향이 있으며, 기타 다른 변형 층들, 예를 들어 변형 (그래프트) 폴리올레핀을 사용한다. 공압출은 일반적으로 전체 게이지를 더 얇게 만들 수 있다. 라미네이팅은 접착제를 사용하는 두께가 더 두꺼운 필름에 더 적합하다.

[0063] 하나의 구체예에서, 내부 전분층 1개와 외부 폴리올레핀층 2개를 포함하는 3층 필름이 제공된다. 다른 구체예에서, 접착제층은 전분층과 폴리올레핀층 사이에 사용되므로, 따라서 5층 필름이 생성된다.

[0065] 적용

[0066] 3층 또는 5층 필름은 전분층과 기타 다른 층을 사용하는 다수의 가능한 구체예들 중 단지 하나에 해당한다는 것이 당업자에 의해 이해되어야 한다. 층들의 개수와 이 층들의 상대적 두께는 필름의 기능 또는 최종 용도에 따라서 조정될 수 있다.

[0067] 뿐만 아니라, 차단 필름 적용에서 일반적으로 사용되는 기타 다른 재료를 포함하는 추가의 필름층들이 구현될 수 있다. 예시적인 추가 필름층들은 금속 처리된 필름, 비 중합체 필름 등을 포함한다.

[0068] 본 다층 필름은 수증기 및 산소 투과율이 작을 것이 요구되는, 예를 들어 식료품을 담는 백, 신축성 랩, 식품 포장용 필름, 포장 용기, 포장 용기의 뚜껑을 포함하는, 다수의 용도를 가진다.

[0069] 따라서 추가의 양태에서, 포장, 바람직하게는 식품 포장에 있어서 상기 언급된 구체예들 중 임의의 것에 따른 다층 필름의 용도가 제공된다.

[0070] 또 다른 양태에서, 상기 언급된 구체예들 중 임의의 하나에 따른 다층 필름을 포함하는 제조 물품이 제공된다. 바람직한 제조 물품으로서는 식품 포장, 예를 들어 용기, 뚜껑, 백, 신축성 랩 및 필름이 있다.

[0071] 본 명세서 전반에 걸쳐서, "~를 포함하다" 또는 "~를 포함하는"과 같은 용어 또는 이 용어에 대한 문법적 변형어들의 사용은 언급된 특징들, 정수들, 단계들 또는 성분들의 존재를 명기할 것이지만, 구체적으로 언급되지 않은 기타 다른 특징들, 정수들, 단계들, 성분들 또는 이와 관련된 군 1개 이상의 존재 또는 부재를 배제하는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0072] 지금부터 특정 구체예들과 실시예들에 관련하여 본 발명을 기술하는 것이 편리할 것이다. 이러한 구체예들 및 실시예들은 오로지 예시적인 것으로서, 본 발명의 범주에 대한 제한으로서 해석되어서는 안된다. 당업자들에게 명백할, 본원에 기술된 발명에 대한 변형들은 본 발명의 범주 내에 포함된다는 것이 이해될 것이다. 유사하게, 본 발명은 본 문헌에 명백히 언급되지 않은 분야에서 적용을 찾을 수 있으며, 몇몇 용도는 구체적으로 기술되어 있지 않다는 사실은 본 발명의 전체적인 응용 가능성에 대한 제한으로서 간주되어서는 안된다.

[0074] **폴리올레핀**

[0075] 적당한 LLDPE, HDPE 및 폴리프로필렌은 지글러(Ziegler) 단일 위치 촉매 또는 기타 다른 임의의 올레핀 중합 촉매에 의해 제조될 수 있다. 지글러 촉매와 공촉매는 당업계에 익히 공지되어 있다. 메탈로센 단일 위치 촉매는 사이클로펜타디에닐(Cp) 또는 Cp 유도성 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물이다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,542,199호는 메탈로센 촉매를 제조하는 것을 교시한다. 이중 원자 리간드를 함유하는 비 메탈로센 단일 위치 촉매, 예를 들어 보라아릴, 피롤릴, 아자보롤리닐 또는 퀴놀리닐도 또한 당업계에 익히 공지되어 있다.

[0076] HDPE는 또한 다성분성(multimodal)일 수도 있다. "다성분성"이란, 중합체가 2개 이상의 성분들을 포함하고, 이와 같은 성분들 중 하나는 분자량이 비교적 작고, 나머지 성분은 분자량이 비교적 큰 것을 의미한다. 다성분성 폴리에틸렌은, 다성분성 중합체 생성물을 만드는 조건을 이용하는 중합에 의해 제조될 수 있다. 이는, 2개 이상의 상이한 촉매 위치를 가지는 촉매 시스템을 이용하거나, 또는 상이한 단계들에서 상이한 공정 조건(예를 들어, 상이한 온도, 압력, 중합 매질, 수소 분압 등)을 이용하는 2단계 또는 다단계 중합 공정을 이용함으로써 이루어질 수 있다. 다성분성 HDPE는 일련의 반응기들을 사용하고, 이 반응기들 중 오로지 하나의 반응기에만 공단량체를 추가하는 다단계 에틸렌 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0078] **변형 전분**

[0079] 바람직한 변형 전분 성분으로서는 하이드록시프로필화 아밀로스 전분이 있다. 기타 다른 치환기들은 하이드록시에테르 치환을 형성하는 하이드록시에틸 또는 하이드록시부틸일 수 있거나, 또는 무수물, 예를 들어 말레산 프탈산 무수물 또는 옥테닐 숙신 무수물은 에스테르 유도체를 생성하는데 사용될 수 있다. 치환도(치환되는 단위 내 하이드록실기의 평균 개수)는 바람직하게 0.05 내지 1.5이다. 바람직한 전분은 고 아밀로스 옥수수 전분이다. 다른 바람직한 전분은 고 아밀로스 타피오카 전분이다. 바람직한 변형 전분 성분으로서는 하이드록시프로필화 고 아밀로스 전분(예를 들어, 에코필름(ECOFILM)[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니(National Starch and Chemical Company)에 의해 시판됨) 또는 겔로스(Gelose)[®] A939(펜포드(Penford)에 의해 시판됨))이 있다.

[0080] 기타 다른 전분 성분이 사용되면, 이 기타 다른 전분 성분은 시판중인 임의의 전분이다. 상기 기타 다른 전분 성분은, 예를 들어 밀, 옥수수, 타피오카, 감자, 쌀, 귀리, 칩 그리고 완두와 같은 공급원으로부터 유래될 수 있다. 이러한 전분들은 또한 화학 변형된 것일 수도 있다.

[0082] **수용성 중합체**

[0083] 전분층의 수용성 중합체 성분은 바람직하게 수용성이면서 생체 분해성인 전분과 혼화될 수 있고, 전분에 대한 가공 온도와 양립가능한 낮은 융점을 가진다. 폴리비닐알코올이 바람직한 중합체이지만, 에틸렌-비닐알코올의 중합체, 아세트산에틸렌비닐 또는 폴리비닐알코올과의 배합물이 사용될 수도 있다. 바람직한 농도는 4중량% 내지 12중량%, 더 바람직하게는 8중량% 내지 12중량%의 범위이다.

[0085] **가소제**

[0086] 특히 수분 함량과 상대 습도에 대한 의존성의 감소시에 차단재의 기계적 특성들을 제어 및 안정화하고, 상기 차단재의 가공을 보조하기 위해서, 전분층에 일정 범위의 가소제와 보습제를 첨가하는 것이 유용하다. 원하는 가소제 함량은 주로 (공)압출 공정과 이후의 취입 또는 연신 공정 동안 필요로 하는 가공 거동(processing behaviour)뿐만 아니라, 최종 생산물의 필요로 하는 기계적 특성에 좌우된다.

[0087] 비용 및 식품과의 접촉은 적절한 가소제를 선택함에 있어서 중요한 사항이다. 바람직한 가소제는 폴리올, 특히 솔비톨과, 1개 이상의 기타 다른 폴리올, 특히 글리세롤, 말티톨, 만니톨 및 자일리톨의 혼합물이지만, 에리트리톨, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜도 또한 적당하다. 가소제는 다음과 같은 3가지 역할을 한다:

[0088] 1. 압출 컴파운딩(extrusion compounding) 공정 및 라미네이팅 공정에 적당한 레올로지를 제공함,

[0089] 2. 제품의 기계적 특성에 긍정적인 영향을 미침, 그리고

- [0090] 3. 노화 방지제 및 결정화 방지제로서 작용할 수 있음.
- [0091] 바람직한 가소제 함량은 특정 적용과 공압출 또는 라미네이팅 공정에 따라서 전분층 중량을 기준으로 20% 이하이다.
- [0092] 솔비톨, 글리세롤 및 말티톨 배합물은 제형의 기계적 특성들을 변형시키는데 특히 적당하며, 자일리톨과, 솔비톨 및 글리세롤과 자일리톨의 배합물도 적당하다. OH기의 수가 많을수록, 결정화를 감소시키는 것에 있어서 가소제는 더 효율적이 된다. 솔비톨, 말티톨 및 자일리톨이 특히 우수한 보습제이다. 글리세롤은 가공 동안 폴리비닐알코올을 용해하는 것을 돕는다. 솔비톨이 그대로 사용될 때 결정화가 관찰된다. 몇몇 폴리올들(특히, 솔비톨 및 글리세롤)은 표면으로의 이동을 나타낼 수 있는데, 이때 불투명한 결정질 필름이 형성될 수 있거나(솔비톨이 사용되는 경우), 또는 유질의 필름이 형성될 수 있다(글리세롤이 사용되는 경우). 다양한 폴리올의 배합으로, 이러한 효과는 다양한 정도로 억제된다. 유화제로서 모노스테아린산글리세롤 및 락틸산나트륨스테아로일의 첨가로 안정화가 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 염으로 인한 상승 효과들은 기계적 특성들에 더 강력한 영향을 미치게 된다.
- [0094] **기타 다른 가소제**
- [0095] 폴리에틸렌 글리콜 화합물은 유화제, 가소제 또는 보습제로서 사용될 수 있다. 폴리산화에틸렌 및 폴리에틸렌글리콜은 또한 대안적으로 또는 함께 내수성의 증가를 제공하여, 팽윤 현상(다층 구조(MLS)에 있어서 층의 박리를 일으킬 수 있음)을 방지할 수 있다.
- [0096] 대안적 가소제는 에폭시화된 아마 오일 또는 에폭시화된 대두 오일이다. 이러한 소수성 첨가제들은 재료의 수분 민감도를 개선할 수 있다. 이러한 가소제들, 바람직하게는 유화 시스템으로 안정화된 가소제들은 가공을 돕지만, 영 모듈에 있어서 더 이상의 상당한 감소를 가져오지 않는다. 더 일반적으로 PVC 산업에서 사용되는 기타 다른 가소제, 예를 들어 시트르산 트리부틸, 디이소부티르산 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 및 시트르산 아세틸 트리에틸이 적당할 수 있다.
- [0097] (보조) 가소제로서 작용할 수 있는 보습제, 수분 결합제 또는 젤화제, 예를 들어 캐러기난, 잔탄검, 아라비아검, 구아검 또는 젤라틴이 20% 이하 사용될 수 있다. 기타 다른 보습제, 예를 들어 설탕이나 글루코스가 사용될 수 있다. 통상적으로 식품에 증점제로서 사용되고, 냉수에는 부분적으로 용해되며, 온수에는 완전히 용해되는 생체 중합체, 예를 들어 캐러기난이 기계적 특성을 조정(tailoring)하는데 적당하다. 물과 결합시킴으로써 이러한 성분들은 상당한 가소 기능을 가질 수 있다. 젤라틴은 기계적 특성을 개선하고 수분 민감도를 줄이기 위해 첨가될 수 있다. 잔탄 검은 보수력이 크고, 또한 유화제로서도 작용하며, 전분 조성물의 경우에는 노화 방지 효과도 나타낸다. 아라비아 검은 또한 조직화제(texturizer) 및 필름 형성제로서 사용될 수도 있으며, 친수성 탄수화물과 소수성 단백질은 친수 콜로이드 유화 특성 및 안정화 특성을 부여할 수 있다. 구아 검은 전분 조성물에 있어서 유사한 결정화 방지 효과를 나타낸다. 기타 다른 적당한 보습제로서는 트리아세트산글리세릴이 있다.
- [0099] **지방산 및/또는 지방산 염**
- [0100] 지방산 및/또는 지방산 염은 윤활제로서 사용될 수 있다. 전분층은 바람직하게 C₁₂₋₂₂ 지방산 및/또는 C₁₂₋₂₂ 지방산 염을 0.1중량% 내지 1.5중량% 포함한다. 지방산 및/또는 지방산 염 성분은 다 바람직하게 0.6% 내지 1%의 농도로 존재한다. 스테아르산은 특히 바람직한 성분이다. 스테아르산의 나트륨 염과 칼륨 염도 또한 사용될 수 있다. 비용은 이러한 성분을 선택하는데 있어서 하나의 요인이 될 수 있지만, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 리놀렌산 및 베헨산도 모두 적당하다.
- [0102] **접착제**
- [0103] 기타 다른 층을 전분층에 고정하는데 폴리우레탄을 주성분으로 하는 접착제들은 특히 적당하다. 폴리우레탄 접착제는 이소시아네이트 1개 이상과 전분층의 동일계내 반응을 통하여 제조될 수 있다. 전분의 표면 하이드록실 작용기와 이소시아네이트의 반응을 통하여 우레탄 작용기가 형성된다. 바람직한 이소시아네이트는 디이소시아네이트이다. 당업자들은, 폴리우레탄 합성 관련 업계에서 통상적으로 사용되고 있는 광범위한 이소시아네이트들 중 적당한 것을 선택할 수 있을 것이다.

[0104] 대안적으로, 폴리우레탄 접착제는 폴리올을 1개 이상 포함할 수 있다. 이와 같이 디이소시아네이트와 폴리올을 포함하는 2 성분 시스템은 당업계에 익히 공지되어 있다.

[0105] 접착제는 용제를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 용제는 유기 용제이거나 수계 용제일 수 있다.

[0106] 예시적인 이소시아네이트로서는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트와 톨루엔 디이소시아네이트를 포함한다. 예시적 폴리올로서는 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에스테르 폴리올, 예를 들어 아디프산염을 주성분으로 하는 폴리올을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0107] 실시예

[0108] OTR은 ASTM F 1927-98을 이용하여 측정하였으며, WVTR은 ASTM F 1249-01을 이용하여 측정하였다. 모든 성분들의 중량은 건조 중량을 기준으로 표시하였다.

[0110] 실시예 1

[0111] 변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니)) 88.5중량%, 폴리비닐알코올(에바놀(Evanol)[®] 71-30) 9중량%, 클로이사이트 20A(서던 클레이 프로덕츠) 2중량% 및 스테아르산 0.5중량%의 혼합물을 압출 가공하고, 300 μ m 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다. 그 다음, MOR 프리 PU 접착제(롬 앤 하스(Rohm and Hass))를 사용하여 상기 필름의 각 면을 100 μ m HDPE 필름으로 접착제로 라미네이팅하였다. 라미네이팅은 표준 라미네이팅 기계에서 수행하였다.

[0112] 샘플을 RH 50% 및 75%(OTR용), 그리고 38 $^{\circ}$ C/RH 90%(WVTR용)에서 2주 동안 컨디셔닝(conditioning)하고 나서, 샘플을 평형화한 다음 측정하였다.

[0113] 표 1 및 표 2에 결과를 정리하였다.

표 1

샘플	전분층 두께의 공칭%	산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 23 $^{\circ}$ C, 1atm 순산소)	표본 두께 (마이크론)
PE/전분/PE	60	50% RH	<0.05
			<0.05
		75% RH	<0.05
			<0.05
			507
			470
			496
			468

표 2

샘플	전분층 두께의 공칭%	수증기 투과율 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 38 $^{\circ}$ C, RH 90%)	표본 두께 (마이크론)
PE/전분/PE	60	3.3	507
100/300/100		3.2	470

[0117] 실시예 2 및 3

[0118] 변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니)) 88.5중량%, 폴리비닐알코올(에바놀[®] 71-30) 9중량%, 클로이사이트 20A(서던 클레이 프로덕츠) 2중량% 및 스테아르산 0.5중량%의 혼합물을 압출 가공하고, 150 μ m 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다. 그 다음, 폴리우레탄 접착제 시스템(스페셜티 어드헤시브스 앤 코팅스(Specialty Adhesives and Coatings))를 사용하여 상기 필름의 각 면을 50 μ m HDPE 필름(실시예 2) 또는 35 μ m HDPE 필름(실시예 3)으로 접착제로 라미네이팅하였다. 라미네이팅은 표준 라미네이팅 기계에서 수행하였다.

[0119] 샘플을 RH 50% 및 75%(OTR용), 그리고 38 $^{\circ}$ C/RH 90%(WVTR용)에서 2주 동안 컨디셔닝하고 나서, 샘플을 평형화한

다음 측정하였다.

표 3에 결과를 정리하였다.

표 3

샘플	전분층 두께 의 공칭%	산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)				수증기 투과율 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 38°C , RH 90%)	
		50% RH, 23°C	두께 (μm)	75% RH, 23°C	두께 (μm)	WVTR	두께 (μm)
실시예 2 PE/전분/PE	60	0.55	258	0.91	265	3.00	260
		0.46	262	0.98	254	3.22	255
Example 3 PE/전분/PE	68	0.51	222	1.03	228	5.16	225
		0.55	227	1.16	225	5.30	225

실시예 4

변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니) 90.5중량%, 폴리비닐알코올(에바놀[®] 71-30) 9중량% 및 스테아르산 0.5중량%의 혼합물을 압출 가공하고, $350\mu\text{m}$ 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다. 그 다음, 폴리우레탄 접착제 시스템(스페셜티 어드헤시브스 앤 코팅스)을 사용하여 상기 필름의 각 면을 $50\mu\text{m}$ HDPE로 접착제로 라미네이팅하였다. 라미네이팅은 표준 라미네이팅 기계에서 수행하였다.

샘플을 RH 50% 및 75%(OTR용), 그리고 38°C /RH 90%(WVTR용)에서 2주 동안 컨디셔닝하고 나서, 샘플을 평형화한 다음 측정하였다.

표 4에 결과를 정리하였다.

표 4

샘플	전분층 두 께의 공칭%	산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)				수증기 투과율 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 38°C , RH 90%)	
		50% RH, 23°C	두께 (μm)	75% RH, 23°C	두께 (μm)	WVTR	두께 (μm)
PE/전분/PE	78	0.05	465	0.15	465	3.25	472
		0.05	468	0.16	455	3.10	468

실시예 5

변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니) 90.5중량%, 폴리비닐알코올(에바놀[®] 71-30) 9중량% 및 스테아르산 0.5중량%의 혼합물을 압출 가공하고, $350\mu\text{m}$ 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다. 그 다음, 폴리우레탄 접착제 시스템(스페셜티 어드헤시브스 앤 코팅스)을 사용하여 상기 필름의 한 면은 $50\mu\text{m}$ HDPE로, 다른 면은 $80\mu\text{m}$ 폴리프로필렌 필름으로 접착제로 라미네이팅하였다. 라미네이팅은 표준 라미네이팅 기계에서 수행하였다.

샘플을 RH 50% 및 75%(OTR용), 그리고 38°C /RH 90%(WVTR용)에서 2주 동안 컨디셔닝하고 나서, 샘플을 평형화한 다음 측정하였다.

표 5에 결과를 정리하였다.

표 5

샘플	전분층 두께의 공칭%		산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)				수증기 투과율 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 38°C , RH 90%)	
			50% RH, 23°C	두께 (마이크론)	75% RH, 23°C	두께 (마이크론)	WVTR	두께 (마이크론)
PE/전분/PP	73	PP면과 접촉하는 투과물	<0.05	484	0.11	495	2.21	498
			<0.05	500	0.11	500	2.16	490
		PE면과 접촉하는 투과물	측정되지 않음		0.10	500	측정되지 않음	
					0.16	484		

비교예 1

변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니)) 88.5중량%, 폴리비닐알코올(에바놀[®] 71-30) 9중량%, 클로이사이트 20A(서던 클레이 프로덕츠) 2중량% 및 스테아르산 0.5중량%의 혼합물을 압출 가공하고, $290\mu\text{m}$ 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다.

샘플을 RH 50% 및 75%에서 2주 동안 컨디셔닝하고 나서, 샘플을 평형화한 다음 OTR을 측정하였다. 결과는 표 6에 정리되어 있다.

표 6

샘플	산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 23°C , 1atm 순산소)		표본 두께 (마이크론)
전분 시트	50% RH	0.21	283
		0.21	289
	75% RH	1.48	282
		1.30	285

비교예 2

변형 전분(에코필름[®] 내쇼날 스타치 앤 케미컬 컴퍼니)) 100중량%를 압출 가공하고, $300\mu\text{m}$ 시트로 주조함으로써 전분 필름을 제조하였다.

샘플을 RH 50% 및 75%(OTR용), 그리고 38°C /RH 90%(WVTR용)에서 2주 동안 컨디셔닝하고 나서, 샘플을 평형화한 다음 측정하였다.

표 7은 결과를 나타낸다.

표 7

샘플	산소 투과율 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)				수증기 투과율 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$, 38°C , RH 90%)	
	50% RH, 23°C	두께 (마이크론)	75% RH, 23°C	두께 (마이크론)	WVTR	두께 (마이크론)
전분 시트	0.50	295	1.30	260	337	290
	0.49	320	1.26	295	374	275

[0146] 실시예 요약

[0147] 표 8에 각각의 실시예에 대한 OTR 및 OPV(산소 투과도 값)가 정리되어 있다. OPV는, 오로지 코어 전분층 두께만을 기준으로 한, 두께 1mm인 샘플에 대해 정규화된 것이다.

표 8

[0148]

실시예	코어 두께	스킨 두께 (마이크론)	OTR (50 %RH)	OPV (50% RH)	OTR (75% RH)	OPV (75% RH)
	(마이크론)		[cm ³ /m ² .24h]	[cm ³ .mm/m ² .24h.atm]	[cm ³ /m ² .24h]	[cm ³ .mm/ m ² .24h.atm]
1	300	100	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
2	150	50	0.51	0.08	0.95	0.14
3	150	35	0.53	0.08	1.10	0.16
4	350	50	0.05	0.02	0.16	0.06
5	350	50	< 0.05	< 0.05	0.13	0.05
CE1	290	0	0.21	0.06	1.40	0.41
CE2	300	0	0.50	0.15	1.30	0.40

[0149] 실시예 1 내지 실시예 5의 다층 필름은 뛰어난 차단 성능을 나타내는 것이 상기 결과로부터 명백하다. 코어 전분층 두께가 약 300마이크론인 경우, 외부 층을 가지는 샘플에 있어서 OTR은 전분층만을 가지는 샘플의 성능에 비하여 실질적으로 감소됨이 주목된다. 코어 전분층이 얇을수록 전분만을 가지는 것에 비하여 RH가 높을 때 (75%) OTR이 작다. 외부층이 존재하지 않고 전분층만이 존재하면 WVTR이 매우 큰 것으로 나타났다.