



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월08일
 (11) 등록번호 10-1188592
 (24) 등록일자 2012년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7006698
 (22) 출원일자(국제) 2008년07월15일
 심사청구일자 2010년03월26일
 (85) 번역문제출일자 2010년03월26일
 (65) 공개번호 10-2010-0068402
 (43) 공개일자 2010년06월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/070044
 (87) 국제공개번호 WO 2009/029350
 국제공개일자 2009년03월05일
 (30) 우선권주장
 11/845,944 2007년08월28일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20050153087 A1*
 US06071626 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
크라이오백 인코퍼레이티드
 미국 사우스 캐롤라이나주 29334 던칸 로저스 브
 럿지 로드 100
 (72) 발명자
백워드 스코트
 미국 사우스 캐롤라이나주 29651 그리어 폴턴그린
 로드 2
에드워드 프랭크 브라이언
 미국 사우스 캐롤라이나주 29681 심슨빌 밥 캣 트
 레일 2
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 15 항

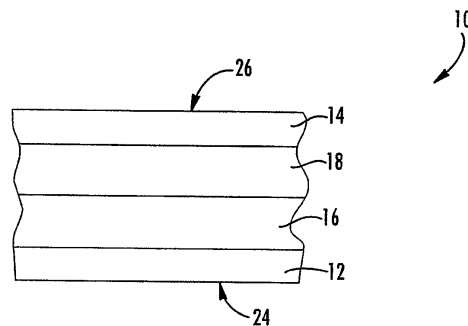
심사관 : 김인천

(54) 발명의 명칭 **능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 층을 갖는 다층 필름**

(57) 요약

본 발명은, 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 하나 이상의 층을 갖는 다층 필름에 관한 것이다. 하나의 실시양태에서, 상기 능동 장벽 층은, (A) 실질적으로 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지, (B) 전이 금속 염 및 (C) 산소 장벽 중합체의 블렌드인 산소 소거 조성물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 능동 장벽 층은 또한 상용화제(D)도 포함할 수 있다. 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층은, 레토르트 및 비-레토르트 조건 모두 하에, 상기 능동 장벽 층의 산소 장벽 특성을 유지하는 것을 돕는다. 결과적으로, 상기 다층 필름의 유용한 저장 수명이 연장될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

리벳 자넷

미국 사우스 캐롤라이나주 29680 심슨빌 인디안 로
렐 씨타. 5

에브너 신디아 루이즈

미국 사우스 캐롤라이나주 29650 그리어 노쓰 스타
그혼 레인 102

케네디 토마스

미국 사우스 캐롤라이나주 29681 심슨빌 플랜데이
션 드라이브 1403

맥도웰 레이첼

미국 사우스 캐롤라이나주 29369 무어 모닝미스트
드라이브 409

스피어 드류 브이

미국 사우스 캐롤라이나주 29681 심슨빌 잉글리쉬
오크 로드 204

특허청구의 범위

청구항 1

(a) (A) 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지, (B) 전이 금속 염 및 (C) 산소 장벽 중합체의 블렌드인 산소 소거 조성물을 포함하는 하나 이상의 능동 산소 장벽 층; 및

(b) 철계 산소 소거 조성물

을 포함하는 레토르트 패키지용 다층 능동 산소 장벽 필름으로서,

상기 필름이, 적어도 0.01 cc 산소/일/산소 소거 조성물 블렌드 g의 산소 소거 속도를 갖고,

상기 필름으로 형성된 밀봉 패키지의 내부가 75%의 상대 습도 및 100°F에서 저장된 35일 후 0%의 산소 농도를 나타내는,

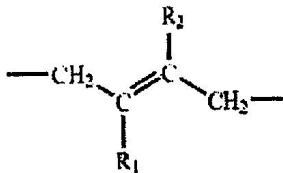
다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 2

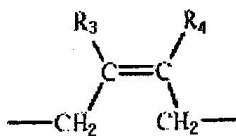
제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지(A)가 하기 화학식 I 및 II로 제시되는 단위 중 하나 이상을 포함하는, 다층 능동 산소 장벽 필름:

[화학식 I]



[화학식 II]



상기 식에서,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일하거나 상이하고, 수소 원자, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 치환되거나 비치환된 알킬아릴 기, -COOR₅, -OCOR₆, 시아노 기 또는 할로젠 원자이고,

R₃ 및 R₄는, 메틸렌 기 또는 옥시메틸렌 기를 통해 고리를 형성할 수 있고,

R₅ 및 R₆는 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기 또는 치환되거나 비치환된 알킬아릴 기이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

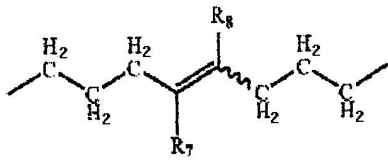
상기 열가소성 수지(A)에서, 3개 이상의 메틸렌에 의해 분리된 인접한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지(A)가, 하기 화학식 III으로 제시되는 단위를 갖는, 다층 능동 산소 장벽 필름:

[화학식 III]



상기 식에서,

R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되거나 비치환된 알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기, 치환되거나 비치환된 알킬아릴 기, -COOR₉, -OCOR₁₀, 시아노 기 또는 할로젠 원자이고,

R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 기이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 열가소성 수지(A)가, 폴리부타다이엔, 폴리아이소프렌, 폴리클로로프렌 및 폴리옥텐일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지인, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속 염(B)이, 철 염, 니켈 염, 구리 염, 망간 염, 코발트 염 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 염인, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 산소 장벽 중합체(C)가, 폴리비닐 알코올, 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴로나이트릴, 5 내지 60 몰%의 에틸렌 함량 및 90% 이상의 비누화도를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함하는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

열가소성 수지(A) 및 산소 장벽 중합체(C)의 합계 중량을 기준으로, 상기 산소 장벽 중합체(C)가 70 내지 99 중량%의 양으로 존재하고, 상기 열가소성 수지(A)가 30 내지 1 중량%의 양으로 존재하는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상용화제(D)를 추가로 포함하는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

열가소성 수지(A), 산소 장벽 중합체(C) 및 상용화제(D)의 총 중량을 기준으로, 상기 산소 장벽 중합체(C)가 70 내지 98.9 중량%의 양으로 존재하고, 상기 열가소성 수지(A)가 1 내지 29.9 중량%의 양으로 존재하고, 상기 상용화제(D)가 0.1 내지 29 중량%의 양으로 존재하는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 철계 산소 소거 조성물이 산화성 철 입자 및 캐리어 수지의 혼합물을 포함하는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 필름이, (a) 에틸렌 비닐 알코올 공중합체와, 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지(A)의 블렌드; 및 전이 금속 염(B)을 포함하는 하나 이상의 능동 산소 장벽 층; 및 (b) 산화성 철 입자 및 캐리어 수지의 혼합물을 포함하는 층을 포함하고,

상기 필름이, 65% 상대 습도 및 20°C에서 $10 \text{ ml} \cdot 20 \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{atm})$ 이하의 산소 투과 속도를 갖는, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 산화성 철 입자 및 캐리어 수지의 혼합물을 포함하는 층 중의 철의 양이, 상기 층의 총 중량을 기준으로 0.7 내지 70 중량%인, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 필름의 두께가 0.5×10^{-3} 내지 30×10^{-3} 인치(inch)인, 다층 능동 산소 장벽 필름.

청구항 15

(a) 식품, 및

(b) (i) (A) 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지, (B) 전이 금속 염 및 (C) 산소 장벽 중합체의 블렌드인 산소 소거 조성물을 포함하는 능동 산소 장벽 층; 및 (ii) 철계 산소 소거 조성물을 포함하는 층을 포함하고, 상기 식품의 적어도 일부의 주위를 싸는 필름

을 포함하는 레토르트 패키지(retortable package)로서,

상기 능동 산소 장벽 층 및 상기 철계 산소 소거 조성물을 포함하는 층이 외부 실란트(sealant) 층과 외부 어뷰즈(abuse) 층 사이에 배치되고,

상기 필름이, 레토르트 조건에 노출된 후 적어도 0.1 cc 산소/일/산소 소거 조성물 블렌드 g의 산소 소거 속도를 갖고,

상기 패키지의 내부가 75%의 상대 습도 및 100°F에서 저장된 35일 후 0%의 산소 농도를 나타내는,

레토르트 패키지.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로, 산소 소거 잔부(moiety)를 가진 능동 산소 장벽 층을 갖는 다층 필름, 더욱 구체적으로, 레토르트 조건에 노출되기 전 및 후에 고 산소 장벽 특성을 유지하는 다층 필름에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 중합체 필름은 식품, 약품 및 보존성 소비재의 포장재를 비롯한 매우 다양한 포장재 용도에 사용되고 있다. 이들 각 용도에 적합한 필름은 전형적으로 다양한 물리적 특성을 나타낼 것이 요구된다. 특히 식품 포장재 필름은, 특정 용도에 따라, 환경으로부터의 보호, 가공, 저장 및 유통 동안의 물리적 및 환경적 어부즈에 대한 저항성, 및 미학적이고 매력적인 외관과 같은 수많은 요구 성능 기준을 만족할 것이 요구될 수 있다. 고풍택, 고투명성 및 저헤이즈와 같은 광학적 특성은 이러한 포장재에 싸여진 제품이 소비자에게 심미적으로 매력있게 보이게 한다. 우수한 광학적 특성은 또한, 유통 사이클 동안 및 구입 시점에서 최종 사용자가 포장된 제품을 적절히 검사할 수 있게 하기도 한다.
- [0003] 산소 민감성 제품과 같은 부패성 제품의 경우에는, 포장된 제품에 연장된 저장 수명을 제공하기 위해 산소 장벽 특성이 요구된다. 산소 민감성 제품의 산소 노출을 제한하면 많은 제품의 품질 및 저장 수명이 유지되고 개선된다. 예를 들어, 포장 시스템에서 산소 민감성 식품의 산소 노출을 제한함으로써 식품의 품질이 유지되고 부패가 지연될 수 있다. 게다가, 이러한 포장은 재고품을 더 오래 유지하여, 폐기물 및 재입고로 초래되는 비용을 감소시키기도 한다.
- [0004] 식품 포장 산업에서는, 산소 노출을 제한하기 위한 몇 가지 기법이 개발되어 왔다. 통상적인 기법은, 포장된 물품 또는 포장재 이외의 몇몇 수단에 의해(예컨대, 산소 소거 사체(oxygen scavenging sachet)의 사용을 통해) 포장 환경 내의 산소를 소모시키는 것, 패키지(package) 내에 감소된 산소 환경을 만드는 것(예컨대, 가스 치환 포장(modified atmosphere packaging, MAP) 및 진공 포장), 및 산소가 포장 환경에 유입되는 것을 방지하는 것(예컨대, 장벽 필름)을 포함한다.
- [0005] 산소 소거 조성물을 함유하는 사체는, 철 조성물(제 2 철 상태로 산화됨), 흡수제 상의 불포화 지방산 염, 아스코브산 및/또는 금속-폴리아마이드 착체를 함유할 수 있다. 사체의 단점은 (사체를 패키지에 첨가하기 위한) 추가적인 포장 단계에 대한 필요성, 사체 찢어짐으로 인한 포장된 물품의 오염 가능성, 및 소비자에 의한 섭취의 위험성을 포함한다.
- [0006] 또한, 산소 소거 물질이 포장재 구조물에 직접 혼입되기도 하였다. 이 기법(이하, "능동 산소 장벽"이라고 지칭됨)은 패키지 전체에 걸쳐 균일한 소거 효과를 제공할 수 있고, 산소가 패키지의 벽을 통과할 때 산소를 차단 및 소거하는 수단을 제공할 수 있으며, 이로써 패키지 전체에 걸쳐 가능한 최저의 산소 수준을 유지한다. 능동 산소 장벽은 패키지의 일부로서 무기 분말 및/또는 염을 혼입함으로써 형성되어 왔다. 그러나, 이러한 분말 및/또는 염의 혼입은 포장재의 투명성 및 기계적 특성(예컨대, 인열 강도)을 저하시킬 수 있고, 특히 얇은 필름이 요구되는 경우에는 가공을 복잡하게 할 수 있다. 또한, 일부 경우에는 이들 화합물뿐만 아니라 이들의 산화 생성물이 용기 내의 식품에 의해 흡수될 수 있고, 이는 인간 소비를 위한 정부 표준을 충족시키지 못하는 식품을 초래할 수 있다.
- [0007] 또한, 포장재에 산소 장벽 특성을 제공하는 것을 돕기 위해 각종 필름이 개발되어 왔다. 예를 들어, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH)는 양호한 산소 장벽 물질로서 공지되어 왔고, 과거에 다층 포장재 필름과 함께 사용되어 왔다. 그러나, 이들 필름 중 많은 것은 어느 정도의 산소 장벽을 제공하지만 여전히 약간의 산소가 필름을 통과하여 패키지에 유입되게 할 수 있다. 그 결과, 상기 필름은 목적하는 수준의 산소 장벽 특성을 제공할 수 없다.
- [0008] 산소 장벽 물질의 또다른 용도는, 다양한 식품 용도에서의 파우치 및 용기뿐만 아니라 특정 약품, 의학 및 헬스케어 제품에 통상적으로 사용되는 레토르트 공정이다. 레토르트 요리 과정에서는, 밀봉된 패키지 내에서 식품을 조리하기 위해 열 및 압력이 사용된다. 레토르트 조건은 전형적으로 250°F 내지 270°F 범위의 온도가 상당히 요구될 수 있다. 표준 EVOH를 포함하는 많은 산소 장벽 중합체는 이러한 레토르트 조건에서 손상될 수 있다. 예를 들어, 상기 층이 뒤틀리고/갈라지거나, 흡수된 수분으로 인해 레토르팅 동안 또는 후에 산소 장벽 특성을 소실할 수 있다. 예를 들면, EVOH는 레토르트 충격(retort shock)을 겪을 수 있으며, 이때 수분은 EVOH 층에 포획되어, 상기 EVOH 층의 장벽 특성의 저하를 유발할 수 있다.
- [0009] 연장된 기간 동안 고 산소 장벽 특성을 갖는 필름을 제공하는 것이 유리할 것이며, 또한 필름의 산소 장벽 특성의 바람직하지 않은 저하 없이 레토르트 용도에 사용될 수 있는 고 산소 장벽 특성을 갖는 필름을 제공하는 것이 유리할 것이다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명의 하나의 양태는, 산소 소거 잔부를 갖는 하나 이상의 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 다층 필름에 관한 것이다. 하나의 실시양태에서, 상기 능동 장벽 층은, (A) 실질적으로 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지, (B) 전이 금속 염 및 (C) 산소 장벽 중합체의 블렌드인 조성물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 능동 장벽 층은 또한 상용화제(D)를 포함할 수 있다.
- [0011] 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 모두 갖는, 본 발명의 다층 필름은, 능동 산소 장벽 층 또는 철계 산소 소거 조성물 중 단지 하나만 갖는 필름에 비해 개선된 산소 장벽 특성 및 더 높은 산소 흡수 용량을 갖는 필름을 제공한다. 일부 실시양태에서, 상기 다층 필름의 능동 산소 장벽 조성물의 산소 소거 용량이 소진되는 경우, 상기 다층 필름의 산소 투과 속도는 대조군(예를 들어, 수동 산소 장벽 층은 갖지만 능동 산소 장벽 층은 갖지 않는 필름)에 비해 2배 이상 증가할 수 있다. 철계 산소 소거 조성물이 본 발명의 다층 필름의 능동 산소 장벽 층과 조합되면, 능동 산소 장벽의 상기 용량의 소진 시 산소 투과 속도의 증가가 상당히 감소된다. 결과적으로, 본 발명의 다층 필름은, 개선된 산소 장벽 성능 및 저장 수명을 갖는 능동 산소 장벽 필름을 제공한다. 또한, 상기 철계 산소 소거 조성물은 수증기와 결합할 수 있으며, 이에 따라 상기 능동 산소 장벽 층에 수증기가 축적되는 것을 감소시키거나 방지할 수 있다. 결과적으로, 상기 다층 필름은 특히 레토르트 용도에 유용하다.
- [0012] 하나의 실시양태에서, 상기 능동 산소 장벽 층은, 산소 소거 잔부와 블렌딩된 산소 장벽 중합체를 포함한다. 상기 능동 산소 장벽 층에 사용될 수 있는 산소 장벽 중합체는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 다이클로라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프테네이트(PEN), 폴리아크릴로니트릴, 및 이들의 공중합체 및 조합을 포함한다. 상기 수동 산소 장벽 층은, 상기 능동 산소 장벽 층에 존재하는 것과 동일한 산소 장벽 중합체(C)를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 수동 산소 장벽 층은 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 능동 산소 장벽 층은, 이 층을 통과하는 산소 분자를 차단하거나 이와 결합하는 산소 소거 잔부를 포함한다. 사용 동안, 상기 소거 잔부의 산소와 결합하는 용량은 감소되거나 고갈될 수 있다. 이는, 상기 능동 장벽 층의 산소 장벽 특성을 상당히 감소시킬 수 있다. 일부 경우, 상기 산소 장벽 중합체(C)의 결과적인 산소 장벽 특성은, 상기 산소 소거 잔부를 포함하지 않는 유사한 필름보다 작을 수 있다. 결과적으로, 상기 산소 소거 층의 용량의 고갈은, 상기 필름이 만족스럽지 않게 기능하도록 할 수 있다. 본 발명에서는, 산소 흡수 철 조성물의 존재가, 상기 산소 소거 잔부의 산소 결합 용량이 소진된 후에도 상기 다층 필름의 산소 장벽 특성을 유지하도록 돕는다. 결과적으로, 상기 필름의 유용한 저장 수명이 연장될 수 있다.
- [0014] 상기 철계 산소 소거 조성물은 일반적으로, 미분된 산화성 철 입자와 캐리어 수지의 혼합물을 포함한다. 상기 캐리어 내의 철의 양은 일반적으로, 목적하는 산소 흡수 용량 및/또는 산소 소거 속도, 상기 캐리어 수지와 상기 철 입자 간의 균질성, 상기 필름의 광학 특성 및 강도 특성 등을 비롯한 몇몇 인자에 의존한다. 하나의 실시양태에서, 철 입자의 양은, 상기 철 입자가 배치되는 층의 총 중량을 기준으로 7 중량% 이상이다. 특히, 철 입자의 양은 약 0.7 내지 70 중량%, 더욱 특히 3.5 내지 14 중량%일 수 있다. 상기 철 입자의 크기는 마이크로 크기 및 나노 크기 입자를 모두 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 철 입자의 크기는 약 5 nm 내지 100 μm 범위일 수 있다. 전형적으로, 상기 입자 크기는 약 3 내지 30 μm 범위일 것이다. 투명성이 바람직한 경우, 나노 크기 입자를 사용하는 것이 유용할 수 있다.
- [0015] 상기 다층 필름은 하나 이상의 외부 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은 외부 실란트(sealant) 층 및/또는 외부 어부즈(abuse) 층을 포함할 수 있다. 상기 실란트 층은, 열밀봉 가능한 중합체 물질인 다층 필름의 외부 표면을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 실란트 층은 그 자체 또는 제 2 필름 시트에 밀봉되어 파우치(pouch) 또는 백(bag)을 형성할 수 있다. 상기 외부 어부즈 층은 일반적으로, 다층 필름으로부터 형성되는 패키지의 외부 보호 표면을 형성한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 다층 필름은 필름의 목적하는 특성에 따라, 하나 이상의 중간 층, 예를 들어 접착 층, 장벽 층, 강화 층 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은, 능동 산소 장벽 층과 하나 이상의 외부 층 사이에 배치된 하나 이상의 폴리아마이드 층을 추가로 포함한다.
- [0016] 본 발명에 따른 다층 필름은 가요성 시트, 필름, 가요성 백, 파우치, 열성형된 용기, 강성 및 반강성(semi-

rigid) 용기 또는 이들의 조합과 같은 각종 형태를 갖는 물품을 포장하는 데 사용될 수 있다. 전형적인 가요성 필름 및 백은 각종 식품류를 포장하는 데 사용되는 것들을 포함하고, 전체적으로 필름 또는 백 형상의 포장재를 형성하기 위해 하나 또는 다수의 층으로 구성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 이상에서 본 발명을 일반 용어로 설명하였지만, 이하에서는 첨부 도면을 참조할 것이다. 이 도면은 반드시 일정한 비율로 축소하여 그려진 것은 아니다.

도 1은, 본 발명의 하나의 양태에 따른 다층 필름의 측면 단면도로서, 여기서 다층 필름은 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 갖는 층을 포함한다.

도 2는, 본 발명의 하나의 양태에 따른 다층 필름의 제 2 실시양태의 측면 단면도로서, 여기서 다층 코어는 능동 산소 장벽 층, 철계 산소 소거 조성물을 갖는 층, 및 상기 능동 산소 장벽 층의 양면 상에 배치된 2개의 기능 층을 포함한다.

도 3은, 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 갖는 층을 갖는 다층 필름의 상승 효과를 예시하기 위한, 다양한 파우치에 대한 시간의 함수로서 파우 내부의 O₂를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 모든 실시양태는 아니지만 일부 실시양태가 도시된 첨부 도면을 참조하면서 본 발명의 하나 이상의 실시양태가 더욱 충분히 설명될 것이다. 실제로 본 발명은 많은 상이한 형태로 구체화될 수 있으며, 본원에 기재된 실시양태에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니되며, 오히려 이들 실시양태는 이 개시내용이 적용가능한 법적 요건을 충족시키도록 제공된다. 전체에 걸쳐 동일 번호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0019] 도 1을 참조하면, 본 발명의 한 실시양태에 따른 능동 산소 장벽 특성을 갖는 다층 필름이 예시되어 있고, 참조번호 10으로서 개략적으로 표시되어 있다. 도 1에 예시된 실시양태에서, 다층 필름(10)은, "실란트 층"으로도 지칭되는 제 1 외부 층(12), "외부 어뷰즈 층"으로도 지칭되는 제 2 외부 층(14), 및 철계 산소 소거 조성물을 포함하는 능동 산소 장벽 층(16)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 다층 필름의 표면(24)은 상기 다층 필름으로부터 제조된 패키지의 내부 표면을 포함할 수 있으며, 상기 표면(26)은 패키지를 위한 외부 어뷰즈 층을 포함할 수 있다.

[0020] 일반적으로, 능동 산소 장벽 층(16)은, 약 0.01 ml/(g·일) 이상, 특히 약 0.1 ml/(g·일) 이상, 더욱 특히 약 0.5 ml/(g·일) 이상의 산소 흡수 속도를 갖는다. 상기 능동 산소 장벽 층은 일반적으로 산소 장벽 중합체와 산소 소거 잔부(예컨대 산소 소거 나일론 또는 EVOH)의 블렌드를 포함한다. 하나의 특정 실시양태에서, 능동 산소 장벽 층(16)은, 주쇄 내에 실질적으로 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지(A), 전이 금속 염(B) 및 산소 장벽 중합체(C)의 블렌드인 조성물을 포함한다. 능동 산소 장벽 층(16)을 갖는 조성물은 하기 더 자세히 논의된다.

[0021] 상기 능동 산소 장벽 층은, 상기 다층 필름을 통과하는 산소를 차단하고 이와 결합하는 산소 소거 잔부를 포함하여, 상기 다층 필름을 포함하는 패키지의 내부에 저산소 분위기를 유지한다. 그러나, 시간이 경과됨에 따라, 산소를 차단하고 이와 결합하는 상기 소거 잔부의 용량이 경감되어 층의 전체적인 능동 장벽 특성이 경감될 수도 있다. 일부의 경우, 상기 용량의 감소는 산소 장벽 특성이 현저히 감소된 능동 산소 장벽 층을 초래할 수 있고, 이는 불량한 산소 장벽 특성을 갖는 필름을 초래할 수도 있다. 상기 다층 필름 중의 하나 이상의 철계 장벽 층의 존재는, 상기 능동 산소 장벽 층의 상기 용량이 소진된 후에도 상기 다층 필름을 통한 저 산소 투과 속도를 유지하는 것을 돕는다.

[0022] 하기 더 자세히 논의되는 바와 같이, 상기 철계 산소 소거 조성물은 산화성 철 입자 및 중합체 캐리어 수지의 혼합물을 포함한다. 상기 철계 산소 소거 조성물은 수증기를 흡수하며, 수증기에 의해 활성화된다. 일부 실시양태에서, 상기 철계 소거 조성물은 추가로, 하나 이상의 활성화 입자 성분(예컨대, 염) 및 산성화 성분을 포함한다. 적합한 물질은 미국 특허 출원 공개 제 2005/0202968 A1 호 및 제 2006/0208218 A1 호 및 미국 특허 제 5,744,056 호, 제 5,885,481 호, 제 6,369,148 호 및 제 6,586,514 호(이들 특허를 본원에 참고로 인용함)에 기술된 것들, 및 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 션프-플러스(Shelf-plus,

등록상표) O₂로 시판되는 물질을 포함한다. 상기 철계 산소 장벽 층은 능동 산소 장벽 특성을 갖도록 배합될 수 있다. 예를 들어, 상기 철계 산소 소거 조성물은 실온 및 50% 상대 습도에서 약 0.01 ml/(g·일) 이상의 산소 흡수 속도, 특히 약 0.1 ml/(g·일) 이상의 산소 흡수 속도, 더욱 특히 약 0.5 ml/(g·일) 이상의 산소 흡수 속도를 가질 수 있다.

[0023] 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 모두 갖는 본 발명의 다층 필름은, 능동 산소 장벽 층 또는 철계 산소 소거 조성물 중 단지 하나만 갖는 필름에 비해 개선된 산소 장벽 특성 및 더 높은 산소 흡수 용량을 갖는 필름을 제공한다. 충분한 산소 소거 용량의 철계 산소 소거 조성물이 본 발명의 다층 필름 중의 능동 산소 장벽 층과 조합되면, 상기 능동 산소 장벽의 용량이 소진될 경우 산소 투과 속도의 증가가 상당히 감소된다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 다층 필름은 전형적으로, 상기 철계 장벽 조성물을 포함하지 않는 유사한 필름의 약 2배의 기간 동안 최소 산소 유입량, 특히 50% 미만을 나타낸다.

[0024] 또한, 상기 철계 산소 소거 조성물의 성능은 수증기 또는 물의 존재에 의해 개선될 수 있다. 일반적으로, 상기 철계 산소 소거 조성물은 수분을 흡수하며, 수분의 존재에 의해 활성화된다. 이러한 특성은, 특히 레토르트 용도에서 몇몇 이점을 제공할 수 있다. 레토르트 조건 하에, 상기 다층 필름은 전형적으로 고온의 수증기(이는, 통상 상기 능동 산소 장벽 층의 산소 장벽 특성 및/또는 산소 소거 특성을 파괴하거나 감소시킬 것임)에 노출된다. 그러나, 철계 산소 소거 조성물의 존재는, 상기 능동 산소 장벽 층 내의 수분/물의 존재 및/또는 축적을 감소시키는 것을 돕는 것으로 밝혀졌다. 결과적으로, 레토르트 조건 하에서도 상기 능동 산소 장벽 층의 유용한 산소 소거 특성이 유지될 수 있다. 또한, 상기 철계 산소 소거 조성물은, 상기 필름 내로 유입되는 수증기를 흡수하여 상기 능동 산소 장벽 층과 접촉하는 수증기의 양을 감소시킬 수 있다.

[0025] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 다층 필름은 65% RH 및 20°C에서 10 cc·20 μm/(m²·일·atm) 이하의 산소 투과도를 갖는다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 산소 투과도 비율은 ASTM D-3985에 따라 측정된다. 예를 들어, 하나의 특정 실시양태에서, 상기 다층 필름은 65% RH 및 20°C에서 1.0 cc·20 μm/(m²·일·atm) 이하, 더욱 특히는 65% RH 및 20°C에서 0.1 cc·20 μm/(m²·일·atm) 이하보다 작은 산소 투과도를 갖는다. 상기 다층 필름은 또한 이의 산소 흡수 속도에 의해서도 특징지어질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은 약 0.01 ml/(g·일) 이상인 산소 흡수 속도를 갖고, 특히 약 0.1 ml/(g·일) 이상, 더욱 특히는 약 0.5 ml/(g·일) 이상인 산소 흡수 속도를 갖는다.

[0026] 상기 논의된 바와 같이, 상기 능동 산소 장벽 층과 상기 철계 산소 소거 조성물의 조합은 또한 상기 필름의 산소 흡수 용량을 개선시킨다. 결과적으로, 상기 필름 및 따라서 상기 필름을 포함하는 패키지로 포장된 제품의 유용한 저장 수명이 증가될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은 1 cm³/g 이상, 특히 25 cm³/g 이상의 산소 흡수 용량을 갖는다. 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은 최소 5 cm³/g의 산소 흡수 용량을 갖는다.

[0027] 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층의 정확한 배치가 본 발명의 실시예 중요한 것은 아니지만, 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층(예컨대, 도 1 및 2의 층(18))을, 사용 동안 수분 활성도의 가장 높은 상대 습도에 노출되는 능동 산소 장벽 층(16)의면에 배치시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0028] 하나의 실시양태에서, 상기 능동 산소 장벽 층은, 능동 산소 장벽 층(16)과 실란트 층(12) 및/또는 어뷰즈 층(14) 사이에 개재될 수 있는 하나 이상의 중간 층들, 예를 들면 접착 층 또는 기능 층(예컨대, 추가적인 장벽 층 및/또는 강화 층("내부 어뷰즈 층"으로도 지칭됨)) 사이에 개재될 수 있다. 이와 관련하여, 도 2는 능동 산소 장벽 층(16)이 기능 층(20)들 사이에 배치된 다층 필름(10')의 다른 실시양태를 도시하고 있다. 기능 층(20)들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 기능 층은, 추가의 기계적 특성, 장벽 특성 또는 이들의 조합을 제공하도록 선택된 중합체를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 필름은 하나 이상의 추가의 기능 층을 포함할 수 있다.

[0029] 일부 실시양태에서, 상기 다층 필름은, "수동" 산소 장벽인 물질을 포함하는 층을 하나 이상 포함할 수 있다. 일반적으로, 수동 장벽 물질은 우수한 산소 장벽 특성을 갖지만 산소와 화학적으로 반응하거나 이를 흡수하지는 않는다. 수동 산소 장벽 층은 전형적으로 65% RH 및 20°C에서 500 cc·20 μm/(m²·일·atm) 이하의 산소 투과도를 갖는다.

[0030] 일반적으로, 상기 다층 필름의 전체 두께는 약 0.5 내지 30 mil, 특히 약 2 내지 10 mil, 예를 들어 약 3 내지

6 mil의 범위일 수 있다. 상기 산소 장벽 층(16)의 두께는 전형적으로 약 0.05 내지 4 mil, 특히 약 0.2 내지 2 mil이다.

[0031] 이하에서 더 상세히 논의되는 바와 같이, 본 발명의 다층 필름은 각종 다양한 포장 용도, 예를 들어 백, 파우치, 리드스톡(lidstock), 진공 포장재, 진공 스킨 포장재, 수직 및 수평형 충전 포장재 등의 제조에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 필름의 표면(24)은 다층 필름으로부터 제조된 패키지의 내부 표면을 포함할 수 있고, 표면(26)은 상기 패키지의 외부 어뷰즈 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 상기 실란트 층은, 패키지의 또 다른 요소(예를 들어, 트레이), 하나 이상의 추가적인 필름 시트, 또는 그 자체에 부착되어 내부 공간(여기에 산소 민감성 제품이 배치될 수 있음)을 갖는 패키지를 형성할 수 있는 중합체 물질을 포함한다. 하나의 특정 실시양태에서, 다층 필름(10)의 표면(24)은 그 자체에 부착되어 백 또는 파우치를 형성할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 실란트 층은, 열밀봉 가능한 중합체 물질을 포함한다.

[0032] 일반적으로, EVOH 및 폴리아마이드와 같은 산소 장벽 물질은 높은 습도 또는 수분 활성 환경으로부터 수분을 흡수하며, 이는 특히 고온에서는 감소된 장벽 특성을 야기할 수 있다. 수분 장벽 층을 산소 장벽 층과 고수분에 노출되는 필름의 표면 사이에 개재시켜 상기 장벽 층 내로의 수분 이동 속도를 경감시킬 수 있다. 추가적으로, 수분을 장벽 층으로부터 멀리 흡상(wick)시키기 위해, 수분에 대해 고도로 투과성인 층들을, 산소 장벽 층과 더 낮은 수분 활성 또는 상대 습도를 갖는 필름의 표면 사이에 삽입할 수 있다. 수분 민감성 산소 장벽 층 내로의 수분 흡수를 감소시키고 수분을 수분 민감성 산소 장벽 층으로부터 멀리 흡상시킴으로써, 상기 장벽 층 내의 수분 활성 또는 상대 습도는 더 낮게 유지되고 산소 장벽 특성은 최대화될 것이다.

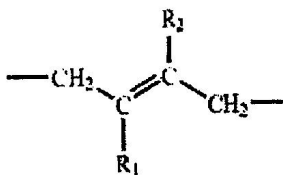
[0033] 능동 산소 장벽 층

[0034] 하나의 실시양태에서, 하나 이상의 능동 산소 장벽 층(16)은, 실질적으로 주쇄 내에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지(A), 전이 금속 염(B) 및 산소 장벽 중합체(C)의 블렌드인 조성물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 블렌드는 또한 상용화제(D)를 포함할 수도 있다. 상기 산소 장벽 중합체는 전형적으로 조성물의 70 내지 99중량%를 차지할 것이며, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 열가소성 수지는 전형적으로 조성물의 중합체 부분의 약 1 내지 30 중량%를 차지할 것이다. 상용화제가 사용되는 경우, 이는 일반적으로 조성물의 총 중합체 부분의 약 0.1 내지 29 중량%를 차지한다. 적합한 능동 산소 장벽 조성물은 미국 특허 출원 공개 제 2006/0281882 호 및 제 2005/0153087 호에 더 상세히 기술되어 있고, 본원의 교시 내용과 일치하는 정도까지 이들의 내용 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0035] 본원에서 산소 장벽 중합체는, 65% RH 및 20°C에서 500 cc · 20 μm/(m² · 일 · atm) 이하의 산소 투과도를 갖는 것으로 정의된다. 하나의 실시양태에서, 산소 장벽 중합체(C)는, 폴리비닐 알코올, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드 및 이의 공중합체, 폴리비닐리덴 다이클로라이드 및 이의 공중합체, 및 폴리아크릴로니트릴 및 이의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

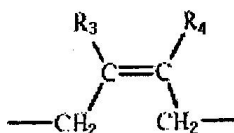
[0036] 하나의 실시양태에서, 열가소성 수지(A)는 하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 단위 중 하나 이상을 포함한다:

[0037] [화학식 I]



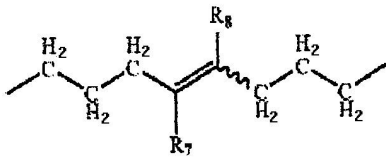
[0038]

[0039] [화학식 II]



[0040]

- [0041] 상기 식에서,
- [0042] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 치환될 수 있는 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, 치환될 수 있는 알킬아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기, 또는 할로겐 원자이고,
- [0043] R_3 및 R_4 는 함께 메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 통해 고리를 형성할 수 있고,
- [0044] R_5 및 R_6 은 치환될 수 있는 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기 또는 치환될 수 있는 알킬아릴기이다.
- [0045] 하나의 실시양태에서는, 화학식 I 및 화학식 II에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 수소 원자이다. 일부 실시양태에서는, 열가소성 수지(A)에서 인접한 탄소-탄소 이중 결합이 3개 이상의 메틸렌에 의해 분리되어 있다.
- [0046] 하나의 실시양태에서, 열가소성 수지(A)는 하기 화학식 III으로 제시되는 단위를 갖는다:
- [0047] [화학식 III]



- [0048]
- [0049] 상기 식에서,
- [0050] R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환될 수 있는 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, 치환될 수 있는 알킬아릴기, $-COOR_9$, $-OCOR_{10}$, 시아노기, 또는 할로겐 원자이고,
- [0051] R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬기이다.
- [0052] 하나의 실시양태에서, 열가소성 수지(A)는 폴리부타다이엔, 폴리아이소프렌, 폴리클로로프렌, 폴리옥텐아머 (polyoctenamer) 및 폴리옥텐일렌, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 수지를 하나 이상 포함한다. 하나의 특정 실시양태에서, 열가소성 수지(A)는, 폴리부타다이엔, 폴리옥텐일렌, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 수지이고, 예를 들어 폴리옥텐일렌이다.
- [0053] 전이 금속 염(B)은, 철 염, 니켈 염, 구리 염, 망간 염 및 코발트 염, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 염을 하나 이상 포함할 수 있다. 전이 금속 염에 대한 반대 이온은 카프로에이트, 2-에틸헥사노에이트, 네오테카노에이트, 올레에이트, 팔미테이트 및 스테아레이트, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 조성물에 함유되는 전이 금속 염(B)의 양은 열가소성 수지(A)의 중량에 대하여 금속 원소 환산으로 약 1 내지 50,000 ppm의 비율로 존재한다. 하나의 실시양태에서, 전이 금속 염(B)은 약 5 내지 10,000 ppm의 비율, 특히 약 10 내지 5,000 ppm의 비율로 함유된다.
- [0054] 일반적으로, 열가소성 수지(A)의 산소 흡수량은 열가소성 수지(A)의 탄소-탄소 이중 결합 1몰 당 약 1.6 몰 이상이다. 하나의 실시양태에서, 능동 산소 장벽 층의 산소 흡수 속도는 약 0.01 ml/(g·일) 이상이다.
- [0055] 하나의 실시양태에서는, 열가소성 수지(A)의 입자가 조성물 중의 산소 장벽 중합체(C)의 매트릭스 내에 분산된다. 상기 논의된 바와 같이, 산소 장벽 중합체(C)는 일반적으로 65% RH 및 20°C에서 500 ml·20 μm/(m²·일·atm) 이하의 산소 투과 속도를 갖는다. 하나의 실시양태에서, 상기 산소 장벽 중합체는 폴리비닐 알코올, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드 및 이의 공중합체, 폴리비닐리덴 다이클로라이드 및 이의 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴 및 이의 공중합체, 폴리에틸렌 나프테네이트 및 이의 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 이의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0056] 하나의 특정 실시양태에서, 산소 장벽 중합체(C)는 5 내지 60 몰%의 에틸렌 함량 및 90% 이상의 비누화도를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체이다. 더욱 바람직하게는, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체는 27 내지 60 몰%, 특히 약 30 내지 44 몰%, 예를 들어 32 몰%의 에틸렌 함량을 갖는다. 코어 층 중의 EVOH 공중합체의 양은 전형적으로 코어 층의 총 중량을 기준으로 약 70 내지 99 중량%이다. 하나의 실시양태에서, EVOH 공중합체의 양은 코어 층의 총 중량을 기준으로 약 85 내지 95 중량%, 특히 약 90 중량%이다.
- [0057] 일반적으로, 열가소성 수지(A) 및 산소 장벽 중합체(C)의 총 중량을 100 중량%라고 할 때, 산소 장벽 중합체

(C)는 70 내지 99 중량%의 양으로 존재하고, 열가소성 수지(A)는 1 내지 30 중량%의 양으로 함유된다.

- [0058] 일부 실시양태에서, 상기 능동 산소 장벽 층을 구성하는 조성물은 추가로 상용화제(D)를 포함할 수도 있다. 극성기를 갖는 적합한 상용화제(D)의 예는, 예를 들어 일본 공개 특허 공보 제 2002-146217 호에 상세히 개시되어 있다. 상기 공보에 개시된 상용화제 중에서도, 보론산 에스터기를 갖는 스타이렌-수소화 다이엔 블록 공중합체가 특히 유용하다. 상기한 상용화제(D)는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0059] 하나의 실시양태에서, 열가소성 수지(A), 산소 장벽 중합체(C) 및 상용화제(D)의 총 중량을 100 중량%라고 할 때, 산소 장벽 중합체(C)는 70 내지 98.9 중량%의 양으로 함유되고, 열가소성 수지(A)는 1 내지 29.9 중량%의 양으로 함유되며, 상용화제(D)는 0.1 내지 29 중량%의 양으로 함유된다.
- [0060] 상용화제(D)로서, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체도 또한 사용될 수 있다. 특히, 산소 장벽 중합체(C)가 EVOH인 경우, 상용화제로서의 이의 효과가 충분히 발휘된다. 이들 중에서도, 70 내지 99 몰%의 에틸렌 함량 및 40% 이상의 비누화도를 갖는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체가, 상용성을 개선하기 위해 바람직하다. 에틸렌 함량은 더욱 바람직하게는 72 내지 96 몰%, 더더욱 바람직하게는 72 내지 94 몰%이다. 에틸렌 함량이 70 몰% 미만인 경우에는, 열가소성 수지(A)와의 친화성이 열화될 수 있다. 에틸렌 함량이 99 몰%보다 많은 경우에는, EVOH와의 친화성이 열화될 수 있다. 나아가, 비누화도는 바람직하게는 45% 이상이다. 비누화도의 상한에 관한 제한은 없고, 실질적으로 100%의 비누화도를 갖는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체가 사용될 수 있다. 비누화도가 40% 미만인 경우에는, EVOH와의 친화성이 열화될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 산소 흡수 수지 조성물이 수지 성분으로서 열가소성 수지(A) 이외에 산소 장벽 중합체(C) 및 상용화제(D)를 함유하는 경우, 열가소성 수지(A), 산소 장벽 중합체(C) 및 상용화제(D)의 총 중량을 100 중량%라고 할 때, 열가소성 수지(A)는 1 내지 29.9 중량%의 비율로 함유되고, 산소 장벽 중합체(C)는 70 내지 98.9 중량%의 비율로 함유되며, 상용화제(D)는 0.1 내지 29 중량%의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 산소 장벽 중합체(C)의 함량이 70 중량% 미만이면, 산소 기체 또는 이산화탄소 기체에 대한 수지 조성물의 기체 장벽 특성이 열화될 수도 있다. 한편, 산소 장벽 중합체(C)의 함량이 98.9 중량%보다 많으면, 열가소성 수지(A) 및 상용화제(D)의 함량이 적어서 산소 소거 기능이 열화될 수도 있고, 전체 수지 조성물의 형태(morphology) 안정성이 손상될 수도 있다. 하나의 실시양태에서, 열가소성 수지(A)의 함량은 약 2 중량% 초과 내지 19.5 중량%, 특히 약 3 내지 14 중량%이다. 산소 장벽 중합체(C)의 함량은 일반적으로 약 80 내지 97.5 중량%, 특히 약 85 내지 96 중량%이다. 상용화제(D)의 함량은 전형적으로 약 0.5 내지 18 중량%, 특히 약 1 내지 12 중량%이다.
- [0062] 일부 실시양태에서, 상기 능동 산소 장벽 층은 산화방지제를 함유할 수 있다. 적합한 산화방지제는 2,5-다이-t-부틸하이드로퀴논, 2,6-다이-t-부틸-p-크레졸, 4,4'-싸이오비스(6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 옥타데실-3-(3',5'-다이-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-싸이오비스(6-t-부틸페놀), 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴싸이오프로피오네이트), 2,6-다이-(t-부틸)-4-메틸페놀(BHT), 2,2-메틸렌비스(6-t-부틸-p-크레졸), 트라이페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 다이라우릴 싸이오다이프로피오네이트 등을 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 능동 산소 장벽 조성물 중에 존재하는 산화방지제의 양은, 수지 조성물 중의 성분의 종류 및 함량, 및 수지 조성물의 사용 및 저장 조건 등을 고려하여, 적절한 경우 실험을 통해 용이하게 결정된다. 일반적으로, 산화방지제의 양은 능동 산소 장벽 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.01 내지 1 중량%, 특히 약 0.02 내지 0.5 중량%이다. 산화방지제의 양이 너무 적으면, 능동 산소 장벽 조성물의 저장 또는 용융 혼련 동안 산소와의 반응이 광범위하게 진행되어, 본 발명의 수지 조성물이 실제로 사용되기 전에 산소 소거 기능이 저하될 수도 있다. 산화방지제의 양이 많으면, 능동 산소 장벽 조성물과 산소의 반응이 억제될 수 있어, 본 발명의 수지 조성물의 산소 소거 기능이 제조시 바로 활성화되지 않을 것이다. 이러한 경우, 조성물에 광개시제를 추가로 혼입하고, 이후의 시점에서 적시에 화학 방사선(actinic radiation)에 의해 조성물을 활성화하는 것이 바람직할 수도 있다. 적합한 광개시제, 및 화학 방사선을 사용하여 촉발시키는 방법은 미국 특허 제 5,211,875 호, 제 6,139,770 호, 제 6,254,802 호 및 제 7,153,891 호에 개시되어 있고, 이들을 전체로 본원에 참고로 인용한다.
- [0064] 상기 능동 산소 장벽 층에 사용될 수 있는 다른 중합체 조성물은 불포화 유기 잔기가 블렌딩되어 있는 장벽 중합체, 예를 들어 비정질 나일론 및 반결정질 나일론 둘 다를 비롯한 나일론을 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 능동 산소 장벽 층은 약 0.05 내지 약 4.0 mil, 약 0.1 내지 약 2 mil, 약 0.5 내지 약 1.5 mil, 및 약 0.7 내지 약 1.3 mil 범위의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 능동 산소 장벽 층의 두께는 상기 다층 필름의

층 두께의 %로서 (더 바람직한 것으로의 순서로) 약 1 내지 약 25%, 약 5 내지 약 20%, 및 약 10 내지 약 15%의 범위일 수 있다. 상기 능동 산소 장벽 층은 다층 필름의 두께에 대하여, 적어도 대략 다음 값 중 임의의 두께를 가질 수 있다: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 및 35%.

[0066] 철계 산소 소거 조성물

[0067] 상기 논의된 바와 같이, 상기 다층 필름은, 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층을 하나 이상 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층은 상기 능동 산소 장벽 층과 분리되고, 구별된다. 다른 실시양태에서, 상기 철계 산소 소거 조성물 및 상기 능동 산소 장벽 층은 상기 다층 필름 내에서 단일 층을 포함할 수 있다. 상기 철계 소거 조성물은 약 0.01 ml/(g·일) 이상, 특히 약 0.1 ml/(g·일) 이상, 더욱 특히 약 0.5 ml/(g·일)의 산소 흡수 속도를 가질 수 있다.

[0068] 상기 철계 소거 조성물을 일반적으로, 미분된 산화성 철 입자 및 캐리어 수지의 혼합물을 포함한다. 상기 캐리어 수지 내의 철의 양은 일반적으로, 목적하는 산소 흡수 용량 및/또는 산소 소거 속도, 상기 캐리어 수지와 상기 철 입자 간의 균질성, 상기 필름의 광학 특성 및 강도 특성 등을 비롯한 몇몇 인자에 의존한다. 하나의 실시양태에서, 철 입자의 양은, 상기 철 입자가 배치되는 층의 총 중량을 기준으로 7 중량% 이상이다. 하나의 특정 실시양태에서, 철 입자의 양은 약 0.7 내지 70 중량%, 더욱 특히 3.5 내지 14 중량%일 수 있다. 상기 철 입자의 크기는 마이크로 크기 및 나노 크기 입자를 모두 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 철 입자의 크기는 약 5 nm 내지 100 μm , 특히 약 1 내지 50 μm , 더욱 특히 약 1 내지 15 μm 범위일 수 있다.

[0069] 각종 다양한 캐리어 수지가 본 발명의 실시에서 상기 철 소거 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 캐리어 수지는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 폴리에스터, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트라이메틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리트라이메틸렌 나프탈레이트 및 이들의 조합을 포함한다.

[0070] 일부 실시양태에서, 상기 철계 소거 조성물은 또한 첨가제, 예를 들면 전해액을 비롯한 활성화제, 예컨대 NaCl, MgCl₂ 및 CaCl₂ 등; 산성화제, 예컨대 산소산 염, 금속 할라이드, 알칼리 또는 알칼리성 토금속 수산화물 등을 포함할 수 있다. 철계 소거 조성물을 위한 다양한 첨가제 및 상기 첨가제를 포함하는 필름은 미국 특허 제 4,192,773 호, 제 4,711,741 호, 제 5,928,560 호, 제 6,666,988 호, 제 6,899,822 호, 제 5,744,056 호, 제 5,885,481 호, 제 6,369,148 호, 제 6,586,514 호 및 제 6,899,822 호 및 미국 특허 출원 공개 제 2005/0202968 호 및 제 2006/0208218 A1 호에 더 자세히 논의되어 있다.

[0071] 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층은 약 0.05 내지 약 4.0 mil, 약 0.1 내지 약 2 mil, 약 0.5 내지 약 1.5 mil, 약 0.7 내지 약 1.3 mil 범위의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 층의 두께는 상기 다층 필름의 총 두께의 %로서 약 1 내지 약 90%, 약 5 내지 약 50%, 약 10 내지 약 20% 범위일 수 있다. 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층은 상기 다층 필름의 두께에 대해 적어도 대략 다음 값 중 임의의 두께를 가질 수 있다: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 35%, 50%, 60%, 70%, 80% 및 90%.

[0072] 수동 산소 장벽 층

[0073] 상기 논의된 바와 같이, 상기 다층 필름은 또한 하나 이상의 수동 산소 장벽 층을 포함할 수 있다. 수동 산소 장벽 층은 일반적으로, "수동" 산소 장벽인 중합체 물질을 포함한다. 상기 수동 산소 장벽 층에 사용될 수 있는 산소 장벽 중합체는 전형적으로 65% RH 및 20°C에서 500 cc·20 $\mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{atm})$ 이하의 산소 투과도를 갖는 산소 장벽 중합체를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 수동 산소 장벽 층은 25°C에서 약 $5.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (즉, 약 500 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 시간} \cdot \text{atm}$) 이하, 예컨대 $1.06 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (i.e., 100 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 시간} \cdot \text{atm}$) 이하, 예컨대 $0.58 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (즉, 50 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 시간} \cdot \text{atm}$) 이하의 산소 투과도를 갖는다. 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은, 서로 동일하거나 상이한 2개 이상의 수동 산소 장벽 층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 산소 장벽 층은, 상기 능동 산소 장벽 층(16)의 산소 장벽 중합체(C)와 동일하거나 상이한 산소 장벽 중합체를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 수동 산소 장벽 중합체는, 폴리비닐 알코올, 에틸렌 비닐 알코올 공중합체, 폴리아마이드, 폴리비닐 클로라이드 및 이의 공중합체, 폴리비닐리덴 다이클로라이드 및 이의 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 및 이의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있

다. 다른 적합한 중합체는 폴리(비닐 알코올)(PVOH), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 및 폴리아마이드, 예컨대 폴리카프로락탐(나일론 6), 메타자일릴렌 아디프아마이드(MXD6), MXD6/MXDI 및 m-자일릴렌 다이아민에 기초한 코폴리아마이드, 헥사메틸렌 아디프아마이드(나일론 66), 비정질 폴리아마이드, 예컨대 나일론 6I, 6T 및 각종 아마이드 공중합체; 및 이들의 각종 블렌드를 포함한다. 추가적인 산소 장벽은 금속 호일 층, 금속 코팅, 금속의 침착물, 금속 산화물, 예컨대 실리카(SiO_x), 알루미늄, 나노 점토 및 버미큘라이트를 포함하고, 이들도 또한 산소 장벽 특성을 제공할 수 있다.

[0074] 상기 능동 산소 장벽, 상기 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층, 및 상기 수동 산소 장벽 층은 또한 하나 이상의 추가적인 성분, 예컨대 상용화제, 산화방지제, 열 안정화제 등을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 다층 필름은 또한, 하나 이상의 추가적인 층, 예컨대 수분 장벽 층, 내부 어뷰즈 층 또는 강화 층, 및 접착 층 또는 타이 층을 포함할 수 있지만, 상기 다층 필름은 상기 타이 층이 필름에 혼입되지 않는 조성을 가질 수도 있다. 상기 접착 층이 존재하는 경우, 이는 아이오노머, EVA; EMA; EAO(이중 및 동중을 포함); 폴리에틸렌 단독중합체; 및 이들 물질의 화학적으로 개질된 변형물, 예를 들어 말레산 무수물과 그래프트된 조성물을 포함할 수 있다. 다층 필름에서의 층의 개수, 배향 및 유형은 목적하는 특성, 예를 들어 강도, 모듈러스, 내어뷰즈성, 광학적 특성, 장벽 특성 등을 갖는 필름을 제공하기 위해 달라질 수 있다.

[0076] 하나 이상의 수동 산소 장벽 층을 차지하는 수지는, 산소 장벽 특성을 제공하는 것에 더하여, 내어뷰즈성, 모듈러스, 인장 강도 등과 같은 다층 필름의 기계적 특성을 개선하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 상기 층들(20, 22)은, 폴리아마이드 또는 코폴리아마이드, 예를 들어 나일론 6, 나일론 9, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 66, 나일론 69, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 6/12, 나일론 6/66, 나일론 6/69, 나일론 66/610, 나일론 66/6, 나일론 6T, 및 나일론 12T, 비정질 나일론, 예컨대 MXD6(m-자일릴렌다이아민과 아디프산의 공중합체), 나일론 6I/6T(예컨대, 지방족 헥사메틸렌 다이아마이드와 방향족 아이소프탈산 및 테레프탈산의 코폴리아마이드) 등; 및 이들 중 임의의 것의 블렌드를 각 블렌드 성분의 임의의 적합한 비율로 포함하는 중간 층의 양 표면에 접착될 수 있다. 각 유형별로 입수 가능한 시판 수지는, 나일론 6, 12의 경우, CR 9TM, CA 6ETM 및 CF 6STM(엠서(Emser)), 7024 BTM, 7028 BTM 및 7128 BTM(우베(Ube)), 및 베스타미드(VESTAMID)TM D 12TM, D 14TM 및 D 16TM(휴엘스(Huels)); 나일론 12의 경우, 베스타미드TM L 1600, L 1700 및 L 1801(휴엘스), 베스노(BESNO)TM(아토켄(Atochem)), 그릴라미드(GRILAMID)TM TR 55(엠서), 및 우베 3024 BTM(우베); 나일론 11의 경우, 베스노(BESNO)TM(아토켄); 나일론 6, 66의 경우, 울트라미드(ULTRAMID)TM C 35(바스프(BASF)), 및 엑스트라폼(XTRAFORM)TM 1539 및 1590(얼라이드(Allied)); 나일론 6, 69의 경우, 그릴론(GRILON)TM CF 62 BSE 및 XE 3222(엠서); 및 나일론 6, 10의 경우, 울트라미드TM S3 및 S4(바스프)를 포함한다. 예시적인 비정질 나일론은 엠서 인더스트리즈(Emser Industries)로부터 입수 가능한 그리보리(GRIVORY)TM G21이다. 폴리아마이드층이 존재하는 경우, 이의 총 두께는 광범위하게 달라질 수 있다.

[0077] 상기 수동 산소 장벽 층은 약 0.05 내지 약 4.0 mil, 약 0.1 내지 약 2 mil, 약 0.5 내지 약 1.5 mil, 약 0.7 내지 약 1.3 mil 범위의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 수동 산소 장벽 층의 두께는 상기 다층 필름의 총 두께의 %로서 약 1 내지 약 25%, 약 5 내지 약 20%, 약 10 내지 약 15% 범위일 수 있다. 상기 수동 산소 장벽 층은 상기 다층 필름의 두께에 대해 적어도 대략 다음 값 중 임의의 두께를 가질 수 있다: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 35%, 45% 및 50%.

[0078] 다층 필름의 외부 층

[0079] 전술된 바와 같이, 상기 실란트 층은 상기 다층 필름의 내부(즉, 식품 측) 표면(24)을 형성할 수 있다. 상기 실란트 층은, 예를 들어 파우치를 형성하기 위해, 다층 필름(10)을 지지 부재 또는 트레이와 같은 또 다른 대상물, 필름, 또는 그 자체에 열밀봉하는 것을 용이하게 하는 중합체 물질(예컨대, 성분 또는 성분들의 블렌드)을 포함할 수 있다. 상기 실란트 층은 일반적으로 지지 부재, 하나 이상의 추가적인 필름 시트, 또는 그 자체에 열밀봉할 수 있는 중합체 수치 또는 중합체 수치들의 조합을 포함한다.

[0080] 상기 내부(실란트) 층 및 상기 외부(어뷰즈) 층은, 실란트 층의 목적하는 투과도가 유지될 수 있다면 폴리올레핀, 폴리스타이렌, 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드 및 아이오노머를 비롯한 열가소성 중합체를 하나 이상

포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 실란트 층 및 상기 어부즈 층은 열가소성 플라스틱이며, 예를 들어 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하고 약 0.86 g/cc 초과와 밀도를 갖는 플라스틱을 포함한다. 본 발명과 관련하여, "플라스틱"이라는 용어는 약 0.86 내지 약 0.93 g/cc, 예컨대 0.90 내지 0.905 범위의 밀도를 갖는 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 지칭한다.

[0081] 유용한 폴리올레핀은 에틸렌 단독중합체 및 공중합체, 및 프로필렌 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 에틸렌 단독중합체는, 부룩하르트(Brookhart) 촉매와 같은 쇠 워킹(walking)형 촉매를 사용하여 합성되는 다분지화된 에틸렌 중합체 및 저밀도 폴리에틸렌("LDPE")을 포함할 수 있다. 에틸렌 공중합체는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체("EA0"), 에틸렌/불포화 에스터 공중합체, 및 에틸렌/불포화 산 공중합체를 포함한다(본원에서 사용되는 "공중합체"는 2종 이상의 단량체로부터 유도된 중합체를 의미하며, 삼원공중합체 등을 포함한다).

[0082] EA0는, 대부분의 몰% 함량으로서 에틸렌을 갖는, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체이다. 일부 실시양태에서, 공단량체는 하나 이상의 C₃-C₂₀ 알파-올레핀, 예를 들어 하나 이상의 C₄-C₁₂ 알파-올레핀, 또는 하나 이상의 C₄-C₈ 알파-올레핀을 포함한다. 특히 유용한 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0083] EA0는 다음 1) 내지 5) 중 하나 이상을 포함한다: 1) 예를 들어 0.93 내지 0.94 g/cm³의 밀도를 갖는 중간밀도 폴리에틸렌("MDPE"); 2) 예를 들어 0.926 내지 0.94 g/cm³의 밀도를 갖는 선형 중간밀도 폴리에틸렌("LMDPE"); 3) 예를 들어 0.915 내지 0.935 g/cm³의 밀도를 갖는 선형 저밀도 폴리에틸렌("LLDPE"); 4) 예를 들어 0.915 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 극저밀도 또는 초저밀도 폴리에틸렌("ULDPE" 및 "VLDPE"); 및 5) 동종 EA0. 유용한 EA0는 대략 다음 중 임의의 것보다 낮은 밀도를 갖는 것들을 포함한다: 0.925, 0.922, 0.92, 0.917, 0.915, 0.912, 0.91, 0.907, 0.905, 0.903, 0.9, 및 0.86 g/cc. 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 모든 밀도는 ASTM D1505에 따라 측정된다.

[0084] 폴리에틸렌 중합체는 이종 또는 동종일 수 있다. 당해 기술분야에 공지되어 있는 바와 같이, 이종 중합체는 분자량 분포 및 조성 분포의 변화가 상대적으로 광범위하다. 이종 중합체는 예를 들어 종래의 지글러 나타 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

[0085] 한편, 동종 중합체는 전형적으로 메탈로센 또는 다른 단일점(single site)형 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 단일점 촉매는 전형적으로 단 한가지 유형의 촉매점만을 갖고, 이는 중합으로부터 생성되는 중합체의 동종성의 기초가 되는 것으로 여겨진다. 동종 중합체는 쇠 내에 공단량체가 상대적으로 균일하게 서열화(sequencing)되고, 서열화 분포가 모든 쇠에 반영되며, 모든 쇠의 길이가 유사하다는 점에서 이종 중합체와 구조적으로 상이하다. 그 결과, 동종 중합체는 상대적으로 좁은 분자량 분포 및 조성 분포를 갖는다. 동종 중합체의 예는 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Company)(텍사스주 베이타운)로부터 상표명 이그엑트(EXACT)로 입수 가능한, 메탈로센-촉매화된 선형 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 수지, 미쓰이 페트로케미칼 코포레이션(Mitsui Petrochemical Corporation)으로부터 상표명 타프머(TAFMER)로 입수 가능한 선형 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 수지, 및 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 어피니티(AFFINITY)로 입수 가능한 장쇄 분지형의 메탈로센-촉매화된 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 수지를 포함한다.

[0086] 더욱 구체적으로는, 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 당업자에게 공지된 하나 이상의 특성, 예를 들어 분자량 분포(M_w/M_n), 조성 분포 폭 지수(composition distribution breadth index, CDBI), 좁은 용점 범위, 및 단일의 용점 거동을 특징으로 할 수 있다. "다분산도"로도 공지된 분자량 분포(M_w/M_n)는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 일반적으로 2.7 미만; 예컨대 약 1.9 내지 2.5; 또는 약 1.9 내지 2.3의 M_w/M_n을 갖는다(이에 반하여 이종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 일반적으로 3 이상의 M_w/M_n을 갖는다). 이러한 동종 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 조성 분포 폭 지수(CDBI)는 일반적으로 약 70%보다 클 것이다. CDBI는 공단량체의 중간 총 몰 함량의 50% 이내(즉, ±50%)의 공단량체 함량을 갖는 공중합체 분자의 중량%로서 정의된다. 선형 에틸렌 단독중합체의 CDBI는 100%인 것으로 정의된다. 조성 분포 폭 지수(CDBI)는 승온 용출 분별(Temperature Rising Elution Fractionation, TREF) 기법을 통해 측정된다. CDBI 측정은, 동종 공중합체(즉, 일반적으로 70%보다 높은 CDBI 값으로 평가되는 좁은 조성 분포)를, 일반적으로 55% 미만의 CDBI 값으로 평가되는 넓은 조성 분포를 갖는 시판되는 VLDPE와 구별하는 데 사용될 수 있다. 공중합체의 CDBI를 결정하기 위한 TREF 데이터 및 이로부터의 계산값은 당해 기술분야에 공지

된 기법, 예를 들어 와일드(Wild) 등의 문헌[J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p.441 (1982)]에 기술된 바와 같은 승은 압출 분별로부터 얻어진 데이터로부터 산출될 수 있다. 바람직하게는, 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 약 70% 초과와 CDBI, 즉 약 70% 내지 99%의 CDBI를 갖는다. 일반적으로, 본 발명에 유용한 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 또한 "이중 공중합체", 즉 55% 미만의 CDBI를 갖는 중합체에 비해 상대적으로 좁은 용점 범위를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)에 의해 측정되는 경우 약 60°C 내지 105°C의 피크 용점(T_m)을 갖는, 본질적으로 단일의 용점 특성을 나타낸다. 하나의 실시양태에서, 동중 공중합체는 약 80°C 내지 100°C의 DSC 피크 T_m 을 갖는다. 본원에 사용되는 "본질적으로 단일의 용점"이라는 문구는, DSC 분석에 의해 측정되는 경우, 물질의 약 80 중량% 이상이 약 60°C 내지 105°C 범위 내의 온도에서 있는 단일 T_m 피크에 해당하고, 본질적으로 물질의 상당한 부분이 약 115°C 초과와 피크 용점을 갖지 않음을 의미한다. DSC 측정은 퍼킨 엘머 시스템(Perkin Elmer SYSTEM) 7 열분석 시스템 상에서 행해진다. 보고된 용융 정보는 제 2 용융 데이터이다. 즉, 샘플을 이의 임계 범위 미만의 온도까지 10°C/분의 프로그램화된 속도로 가열한다. 그 다음, 샘플을 10°C/분의 프로그램화된 속도로 재가열한다(제 2 용융).

- [0087] 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 일반적으로 에틸렌과 임의의 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 알파-올레핀은 C_3 - C_{20} 알파-모노올레핀, 예컨대 C_4 - C_{12} 또는 C_4 - C_8 알파-모노올레핀이다. 예를 들어, 알파-올레핀은 부텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1, 즉, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐, 또는 헥센-1과 부텐-1의 블렌드로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0088] 동중 중합체의 제조 및 사용 방법은 호지슨(HODGSON) 주니어의 미국 특허 제 5,206,075 호, 메타(MEHTA)의 미국 특허 제 5,241,031 호, 및 PCT 국제 공개 제 WO 93/03093 호에 개시되어 있고, 이들 각각을 전체로 본원에 참고로 인용한다. 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조 및 사용에 관한 더 상세한 내용은 PCT 국제 공개 제 WO 90/03414 호 및 PCT 국제 공개 제 WO 93/03093 호에 개시되어 있고, 이들은 모두 엑손 케미칼 패튼즈 인코포레이티드(Exxon Chemical Patents, Inc.)를 출원인으로 하고 있으며, 이들 각각을 전체로 본원에 참고로 인용한다.
- [0089] 동중 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 또 다른 종은 라이(LAI) 등의 미국 특허 제 5,272,236 호, 및 라이 등의 미국 특허 제 5,278,272 호에 개시되어 있고, 이들 각각을 전체로 본원에 참고로 인용한다.
- [0090] 또 하나의 유용한 에틸렌 공중합체는, 에틸렌과 하나 이상의 불포화 에스터 단량체의 공중합체인 에틸렌/불포화 에스터 공중합체이다. 유용한 불포화 에스터는 (1) 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는, 지방족 카복실산의 비닐 에스터, 및 (2) 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는, 아크릴산 또는 메타크릴산(총괄하여 "알킬 (메트)아크릴레이트")의 알킬 에스터를 포함한다.
- [0091] 단량체의 제 1("비닐 에스터") 군의 대표적인 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 헥사노에이트, 및 비닐 2-에틸헥사노에이트를 포함한다. 상기 비닐 에스터 단량체는 4 내지 8개의 탄소 원자, 4 내지 6개의 탄소 원자, 4 내지 5개의 탄소 원자, 및 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0092] 단량체의 제 2("알킬 (메트)아크릴레이트") 군의 대표적인 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트를 포함한다. 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 4 내지 8개의 탄소 원자, 4 내지 6개의 탄소 원자, 및 4 내지 5개의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0093] 에틸렌/불포화 에스터 공중합체의 불포화 에스터(즉, 비닐 에스터 또는 알킬 (메트)아크릴레이트) 공단량체 함량은 공중합체의 중량을 기준으로 약 3 내지 약 18 중량%, 및 약 8 내지 약 12 중량%의 범위일 수 있다. 에틸렌/불포화 에스터 공중합체의 유용한 에틸렌 함량은 다음의 양을 포함한다: 공중합체의 중량을 기준으로 약 82 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 88 중량% 이상, 약 97 중량% 이하, 약 93 중량% 이하, 및 약 92 중량% 이하.
- [0094] 에틸렌/불포화 에스터 공중합체의 대표적인 예는 에틸렌/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메틸 메타크릴레이트, 에틸렌/에틸 아크릴레이트, 에틸렌/에틸 메타크릴레이트, 에틸렌/부틸 아크릴레이트, 에틸렌/2-에틸헥실 메타크릴레이트, 및 에틸렌/비닐 아세테이트를 포함한다.
- [0095] 또 하나의 유용한 에틸렌 공중합체는 에틸렌과 아크릴산의 공중합체, 또는 에틸렌과 메타크릴산의 공중합체, 또는 둘 다와 같은 에틸렌/불포화 카복실산 공중합체이다. 불포화 알킬 에스터 및 불포화 카복실산을 포함하는

에틸렌 공중합체도 또한 유용하다.

- [0096] 유용한 프로필렌 공중합체는, 대부분의 중량% 함량이 프로필렌인 프로필렌과 에틸렌의 공중합체, 예를 들어 10 중량% 미만, 예컨대 6 중량% 미만, 또는 약 2 중량% 내지 6 중량%의 에틸렌 공단량체 함량을 갖는 것들과 같은 프로필렌/에틸렌 공중합체("EPC")를 포함한다.
- [0097] 아이오노머는, 나트륨, 칼슘, 마그네슘 또는 아연과 같은 금속 이온에 의해 부분적으로 중화된 카복실산기를 갖는 에틸렌과 에틸렌형 불포화 모노카복실산의 공중합체이다. 유용한 아이오노머는 아이오노머 중의 산기의 약 15% 내지 약 60%를 중화시키기에 충분한 금속 이온이 존재하는 것들을 포함한다. 카복실산은 예컨대 "(메트)아크릴산"(이는 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 의미함)이다. 유용한 아이오노머는 50 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상의 에틸렌 단위를 갖는 것들을 포함한다. 유용한 아이오노머는 또한 1 내지 20 중량%의 산 단위를 갖는 것들도 포함한다. 유용한 아이오노머는 예를 들어 듀폰트 코퍼레이션(Dupont Corporation)(델라웨어주 월밍턴)으로부터 상표명 설린(SURLYN)으로 입수 가능하다.
- [0098] 상기 실란트 층 및 상기 어부즈 층은 상기한 중합체 중 임의의 하나 또는 이들의 조합이 적어도 대략 다음 중량% 값 중 임의의 것을 구성하는 조성을 가질 수 있다: 각 층의 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 및 100 중량%. 일부 실시양태에서, 상기 실란트 층 및 상기 어부즈 층의 조성은 대칭 필름을 제공하도록 선택될 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 실란트 층 및 상기 어부즈 층의 조성은 비대칭 필름을 제공하도록 선택될 수 있다. 전술된 바와 같이, 상기 어부즈 층 및 상기 실란트 층은 동일한 조성을 포함할 수도 있고, 서로 다른 조성을 가질 수도 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 실란트 층은 폴리에틸렌을 포함할 수 있는 한편, 상기 어부즈 층은 나일론 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 실란트 층의 두께는, 강한 열밀봉 결합을 수행하기에 충분하지만, 예를 들어 필름의 용융 강도를 허용할 수 없는 수준으로 저하시킴으로써 필름의 제조(즉, 압출)에 부정적인 영향을 미칠 정도로 두껍지는 않은 물질을 제공하도록 선택된다. 상기 실란트 층의 두께는 상기 다층 필름의 총 두께의 %로서 (더 바람직한 것으로의 순서로) 약 1 내지 약 25%, 약 5 내지 약 20%, 및 약 10 내지 약 15%의 범위일 수 있다. 상기 실란트 층은 다층 필름의 두께에 대하여 적어도 대략 다음 값 중 임의의 것을 가질 수 있다: 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 35%, 45%, 55%, 75% 및 80%.
- [0100] 마찬가지로, 상기 외부 어부즈 층의 두께는, 파열, 인열 등에 견디기에 충분한 강도를 갖지만, 필름의 제조(즉, 압출)에 부정적인 영향을 미칠 정도로 두껍지는 않은 외부 어부즈 층을 제공하기에 충분한 물질을 제공하도록 선택된다. 상기 어부즈 층의 두께는 상기 다층 필름의 총 두께의 %로서 (더 바람직한 것으로의 순서로) 약 1 내지 약 25%, 약 5 내지 약 20%, 및 약 10 내지 약 15%의 범위일 수 있다. 어부즈 층은 상기 다층 필름의 두께에 대하여 적어도 대략 다음 값 중 임의의 것을 가질 수 있다: 5%, 8%, 10%, 15%, 20%, 25%, 35%, 45%, 55%, 75% 및 80%.
- [0101] 능동 산소 장벽 층 및 철계 산소 소거 조성물을 함유하는 층을 갖는 다층 필름은 각종 다양한 구성 및 구조를 가질 수 있다. 하기 필름 구조물은 본 발명에 따른 다층 필름의 다양한 실시양태를 나타내는 것이다.

대표 필름 1

어뷰즈 층	철계	능동 장벽	실란트 층
-------	----	-------	-------

대표 필름 2

어뷰즈 층	타이	철계	능동 장벽	타이	실란트 층
-------	----	----	-------	----	-------

대표 필름 3

어뷰즈 층	철계	기능 층	능동 장벽	기능 층	실란트 층
-------	----	------	-------	------	-------

대표 필름 4

어뷰즈 층	철계	타이	기능 층	능동 장벽	기능 층	타이	실란트 층
-------	----	----	------	-------	------	----	-------

대표 필름 5

어뷰즈 층	타이	철계	능동 장벽	타이	내부 어뷰즈 층	실란트 층
-------	----	----	-------	----	----------	-------

대표 필름 6

어뷰즈 층	타이	철계	타이	능동 장벽	타이	실란트 층
-------	----	----	----	-------	----	-------

대표 필름 7

어뷰즈 층	타이	철계	수동 장벽	능동 장벽	수동 장벽	타이	실란트 층
-------	----	----	-------	-------	-------	----	-------

대표 필름 8

실란트 층	철계	능동 장벽	어뷰즈 층
-------	----	-------	-------

대표 필름 9

실란트 층	타이	철계	능동 장벽	타이	어뷰즈 층
-------	----	----	-------	----	-------

대표 필름 10

실란트 층	철계	기능 층	능동 장벽	기능 층	어뷰즈 층
-------	----	------	-------	------	-------

대표 필름 11

실란트 층	철계	타이	기능 층	능동 장벽	기능 층	타이	어뷰즈 층
-------	----	----	------	-------	------	----	-------

대표 필름 12

실란트 층	타이	철계	능동 장벽	타이	내부 어뷰즈 층	어뷰즈 층
-------	----	----	-------	----	----------	-------

대표 필름 13

실란트 층	타이	철계	타이	능동 장벽	타이	어뷰즈 층
-------	----	----	----	-------	----	-------

대표 필름 14

실란트 층	타이	철계	수동 장벽	능동 장벽	수동 장벽	타이	어뷰즈 층
-------	----	----	-------	-------	-------	----	-------

[0102]

[0103]

[0104]

상기 대표적 예시에서, 수동 장벽 층의 예는 전술된 조성물, 예를 들어 EVOH, 폴리아마이드, 예컨대 나일론 및 비정질 나이론, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 다이클로라이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리(비닐 알코올), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 및 이들의 공중합체 및 혼합물을 포함한다. 상기 능동 장벽 층은, 산소 소거 EVOH 및 산소 소거 나일론을 비롯한 전술된 논의사항을 포함할 수 있다. 상기 기능 층은 폴리아마이드, 예컨대 나일론 및 비정질 나일론을 포함할 수 있다.

[0105]

하나의 실시양태에서, 상기 능동 산소 장벽 조성물을 함유하는 능동 산소 장벽 층의 산소 소거 용량은, 약 2 kGy 이상의 전리 방사선 선량에 노출시킴으로써 개선될 수 있다. 특히, 상기 다층 필름은 예를 들어 약 10 내지 200 kGy, 특히 15 내지 150 kGy, 더욱 특히 20 내지 150 kGy, 및 더욱 특히 20 내지 100 kGy의 선량으로 전

자 빔 또는 감마 방사선으로 조사될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 다층 필름은 약 50 내지 100 kGy인 전자 선량으로 조사될 수 있다. 방사선의 다른 전위 공급원은 전위 방사선, 예컨대 감마 및 X-선을 포함한다. 노출 기간은 몇몇 인자, 예를 들어 비제한적으로, 상기 코어 층 중에 존재하는 능동 산소 장벽 조성물의 양, 노출되는 층의 두께, 개재 층의 두께 및 불투명도, 존재하는 임의의 산화방지제의 양, 및 방사선 공급원의 강도에 의존한다. 조사된 필름 및 필름 조사 방법은, 2007년 8월 28일자로 출원되고, 공동 양도되고, 동시-계류중인 특허 출원 제 11/845,846 호("방사선-개선된 능동 장벽 특성을 갖는 능동 산소 장벽 층을 갖는 다층 필름"; 대리인 문서번호 제 031456/318349 호)에 더 자세히 논의되어 있으며, 상기 특허 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0106] 상기 산소 소거 층 또는 물품을 사용하는 경우, 조사는 상기 층 또는 물품이 제조되는 동안 또는 후에 적용될 수 있다. 생성되는 층 또는 물품이 산소 민감성 제품을 포장하는 데 사용되는 경우, 노출은 포장 직전, 동안 또는 후에 수행될 수 있다. 포장 후 조사가 수행되는 경우, 패키지의 내용물을 살균하고 상기 장벽 조성물의 활성을 개선시키기 위해, 전위 방사선 조사가 사용될 수 있다. 물품을 살균하고 산소 소거를 개시하는 적절한 방법은 미국 특허 제 6,875,400 호에 개시되어 있으며, 이의 개시 내용 전체를 본원에 참고로 인용한다. 방사선의 최상의 균일성을 위해, 일반적으로 노출은 상기 층 또는 물품이 편평한 시트 또는 튜브의 형태에 있는 가공 단계에서 수행된다.

[0107] 본 발명의 방법이 능동 산소 장벽 제품에 사용되는 경우, 능동 산소 장벽 층과 조합된 방사선-개선된 산소 소거 활성은 25°C에서 약 $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ($1.0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{atm}$) 미만의 전체 산소 투과도를 생성할 수 있다. 전형적으로 산소 제거 용량은 2일 이상 동안 상기 값을 초과하지 않을 정도이다.

[0108] 능동 산소 장벽 조성물을 전위 방사선에 노출시킨 후, 상기 제거 조성물, 층 또는 이로부터 제조된 물품은 일반적으로 이의 용량까지, 즉 제거제가 비효과적으로 되기 전에 제거제가 소모할 수 있는 산소의 양까지 제거할 수 있다. 실제 사용에서, 주어진 용도를 위해 필요한 용량은 패키지에 초기에 존재하는 산소의 양, 제거 특성 부재 하에 패키지 내로의 산소 유입 속도, 및 패키지에 대한 의도하는 저장 수명에 의존할 수 있다. 실제 사용시, 주어진 용도에 요구되는 상기 용량은, 초기에 패키지 내에 존재하는 산소의 양, 소거 특성의 부재시 패키지의 산소 유입 속도, 및 패키지에 의도된 저장 수명에 의존할 수 있다. 본 발명의 조성물을 포함하는 소거제를 사용하는 경우, 상기 용량은 적게는 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이거나, $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있다. 상기 소거제가 상기 필름의 층 내에 있는 경우, 상기 층은 μm 두께 당 약 $0.98 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ (mil 당 $25.0 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) 이상, 특히 μm 두께 당 약 $59 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ (mil 당 $1500 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) 이상의 산소 용량을 가질 수 있다.

[0109] 일부 실시양태에서, 다층 필름(10)은 185°F에서 적어도 한 방향(즉, 기계 방향 또는 횡 방향)으로 또는 적어도 두 방향(기계 방향 및 횡 방향) 각각으로 측정된 자유 수축, 또는 총 자유 수축이 적어도 대략 다음 값 중 임의의 것을 가질 수 있다: 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%, 및 60%.

[0110] 당해 기술분야에 공지되어 있는 바와 같이, 총 자유 수축은 기계(종) 방향으로의 % 자유 수축을 횡 방향으로의 % 자유 수축과 합함으로써 결정된다. 예를 들어, 횡 방향으로 50% 자유 수축을 나타내고 기계 방향으로 40% 자유 수축을 나타내는 필름은 90%의 총 자유 수축을 갖는다.

[0111] 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 언급되는 각각의 자유 수축은, ASTM D 2732에 따라 선택된 열에 쪼인 경우(즉, 특정한 온도 노출에서) $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 시험편의 % 치수 변화를 측정함으로써 결정된 자유 수축을 의미한다. 또한, 본원에서 언급되는, 적층물의 한 성분인 필름의 수축 특성은 필름 자체의 수축 특성을 지칭하며, 이는, 예를 들어 필름들을 함께 결합시켜 적층물을 형성하는 접착제를 용해시키기에 적절한 용매를 사용하여 적층물로부터 필름을 분리함으로써 측정될 수 있다. 열수축 가능한 필름이 요구되는 경우, 상기와 같이 하여 수득된 튜브 또는 시트를 열풍 터널 또는 IR 오븐에 통과시킴으로써 배향 온도(일반적으로 약 80°C 내지 약 125°C로 이루어짐)로 가열하고, 1축 또는 2축 연신한다. 환형 압출 다이가 사용되는 경우, 연신은 일반적으로 포집 기포(trapped bubble) 기법에 의해 수행된다. 이 기법에서는, 공기와 같은 기체의 내압을 이용하여, 압출로부터 수득된 두꺼운 튜브의 직경을 확장시켜 횡 방향 연신된 더 큰 기포를 제공하고, 상기 기포를 유지하는 닙 롤의 차속(differential speed)을 이용하여 종 방향 연신을 달성한다. 일반적으로 연신비는 각 방향으로 3 이상이다. 다르게는, 편평한 다이가 압출에 사용되는 경우, 열수축 가능한 필름이 요구되면, 배향을 텐터 프레임(tenter frame)에 의해 수행한다. 종 방향 연신은 일반적으로 적어도 두 쌍의 이송 롤 상에 필름을 통과시킴으로써 달성되는데, 이때 제 2 세트는 제 1 세트의 속도보다 더 높은 속도로 회전한다. 한편, 횡 방향 배향은 필름의 전진에 따라 점점 분기되는 2개의 연속 체인 위로 이동하는 일련의 클립에 의해 필름 측면 가장

자리를 블로킹(blocking)함으로써 달성된다. 상기 순차적 연신 대신에, 먼저 종 방향으로 연신한 다음 횡 방향으로 연신하거나 또는 먼저 횡 방향으로 연신한 다음 종 방향으로 연신하는 것이 양 방향으로 동시에 행해질 수도 있다. 텐터 프레임에 의한 연신의 경우, 연신 비율은 일반적으로 포집 기포법보다 더 높다.

- [0112] 일부 실시양태에서, 다층 필름(10)은 (적어도 인쇄되지 않은 임의의 영역에서) 투명하여, 그 안에 포장된 식품류가 다층 필름을 통해 보인다. 본원에서 사용되는 "투명한"은, 물질이 입사광을 투과시키되 산란은 무시해될 정도이고 흡수가 적어, 전형적인 도움을 받지 않는 관찰 조건(즉, 물질의 예상되는 사용 조건) 하에서 상기 물질을 통해 대상물(예컨대, 포장된 식품 또는 인쇄물)이 명확히 보이도록 할 수 있음을 의미한다. 일부 실시양태에서, 임의의 다층 필름(10)의 투명도(즉, 선명도)는 적어도 대략 다음 값 중 임의의 것이다: ASTM D 1746에 따라 측정되는 경우, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% 및 95%.
- [0113] 일부 실시양태에서, 다층 필름(10)은 예상되는 취급 및 사용 조건에 견디기에 충분한 영 모듈러스(Young's modulus)를 나타낸다. 영 모듈러스는 다음 ASTM법 중 하나 이상에 따라 측정될 수 있다: D882, D5026 및 D4065(이들 각각을 전체로 본원에 참고로 인용함). 하나의 실시양태에서, 다층 필름(10)은 약 30,000 psi 이상의 영 모듈러스를 가질 수 있고, 45,000 내지 200,000 psi 이상의 모듈러스를 가질 수 있다. 더 높은 모듈러스의 필름은 개선된 강성을 갖고, 이는 승온, 절단 등과 같은 다양한 가공 조건에 적용되었을 때 필름이 신장되는 경향을 감소시키는 데 도움을 줄 수 있다. 그 결과, 필름은 VFFS 또는 HFFS 포장에서 접할 수 있는 포장 절차와 같은 다양한 포장 절차 동안 파괴되거나 손상되는 경향이 더 적을 수 있다. 또한, 일부 실시양태에서는, 예컨대 리드스톡 밀봉 또는 패키지 밀봉 공정 동안 다층 필름(10)이 열밀봉 온도에 노출될 경우에 존재할 수 있는 승온에서 다층 필름(10)이 높은 모듈러스를 갖는 것이 유리할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 다층 필름은 두꺼운 튜브 형상 적층 필름("테이프"라고 불림)의 공압출을 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있으며, 이때 상기 적층 필름은 다이 바로 아래에서 급냉되고, 한 쌍의 닙 롤에 의해 접혀진 다음, 전형적으로 약 105 내지 약 120°C, 특히 110°C 이상으로 이루어지는 온도로 가열되고, 여전히 이 온도에서, 내부 공기압에 의해 팽창되어 횡 방향 배향되고, 기포를 유지하는 펀치 롤의 차속에 의해 팽창되어 종 방향 배향되어 원통 형태의 얇은 적층 필름이 얻어진다. 필름은 그와 같이 연신된 후 신속히 냉각되어, 생성된 필름의 잠재적 수축성을 어떻게든 동결시킨다("포집 기포" 기법).
- [0115] 다르게는, 본 발명에 따른 필름은 또한 압출 코팅에 의해서도 제조될 수 있으며, 이때 배향될 다층 튜브는 제 1 테이프(1 차 테이프라고 불림)를 압출 또는 공압출하고, 이어서 상기 테이프를 다른 층(이는 순차적으로 압출되거나 또는 단일 단계에서 상기 테이프 상에 공압출됨)으로 코팅함으로써 형성된다.
- [0116] 또 다르게는, 본 발명에 따른 필름은 편평한 공압출 또는 압출 코팅에 이어서, 급냉 단계 후에, 압출된 필름을 일반적으로 약 105°C 내지 약 120°C로 이루어지는 온도에서 텐터 프레임에 의해 배향함으로써 제조될 수도 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 다층 필름은 각종 형태를 갖는 물품의 포장에 사용될 수 있다. 적합한 물품은 가요성 시트 필름, 가요성 백, 강성 용기 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 전형적인 가요성 필름 및 백은 각종 식품류를 포장하는 데 사용되는 것들을 포함하고, 전체적으로 필름 또는 백 형태의 포장재를 형성하기 위해 하나 또는 다수의 층으로 구성될 수 있다.
- [0118] 가요성 필름 및 백 형태의 물질은 약 5 내지 260 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 전형적인 강성 또는 반강성 물품은 플라스틱, 종이 또는 판지 용기, 예를 들어 주스, 청량 음료에 이용되는 것들뿐만 아니라, 일반적으로 100 내지 1,000 μm 범위의 벽 두께를 갖는 열성형된 트레이 또는 컵을 포함한다. 본 발명의 다층 필름은 형성된 포장 물품의 일체형 층으로서 또는 코팅으로서 사용될 수 있다.
- [0119] 식품 및 음료에 적용 가능한 물품을 포장하는 것 외에, 다른 산소 민감성 제품을 위한 물품을 포장하는 것도 또한 본 발명으로부터 이익을 얻을 수 있다. 그러한 제품은 약제, 산소 민감성 의약품, 부식성 금속 또는 제품, 전자 장치 등을 포함할 수 있다.
- [0120] 하기 실시예는 본 발명의 하나 이상의 실시양태를 예시하기 위해 제공되며, 본 발명을 한정하는 것으로 해석되어서는 아니 된다.
- [0121] [실시예]
- [0122] 하기 실시예에서 사용된 다층 필름은 캐스트 공압출을 통해 제조하였다. 필름은 약 6 mil의 총 두께를

가졌다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 %는 중량%이다. 실시예에서 사용된 물질을 이하에 나타낸다.

- [0123] LLDPE-1: 엑시드(EXCEED)TM 4518PA: 4.5 g/10 분의 용융 지수(ASTM D-1238) 및 0.918 g/cc의 밀도(ASTM D-1505)를 갖는, 단일점 촉매작용에 의해 제조된 에틸렌 핵센-1 공중합체; 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 모빌(Exxon Mobil)로부터 구입함.
- [0124] LLDPE-3: 다우-코닝(Dow-Corning) MB50-313TM: 50% 폴리다이메틸실록산 슬립 첨가제를 함유하는 선형 저밀도 폴리에틸렌. 이는 0.94 g/cc의 밀도를 가짐.
- [0125] LDPE-1: LD102.74TM: 0.920 g/cc의 밀도 및 110℃의 용점을 갖고, 슬립제, 산화방지제 및 블록방지 첨가제를 함유하는 저밀도 폴리에틸렌; 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 모빌로부터 입수함.
- [0126] LDPE-4: FSU 93ETM: 7.5 g/10 분의 용융 지수(ASTM D-1238) 및 0.975 g/cc의 밀도(ASTM D-792)를 갖는, 9% 규조토 실리카 및 3.0% 에루크아마이드를 함유하는 마스터배치에 기초한 저밀도 폴리에틸렌; 미국 오하이오주 글리브랜드의 에이. 슈만(A. Schulman)으로부터 입수.
- [0127] MA-HDPE-1: PX2049TM: 4.7 g/10 분의 용융 지수 및 0.955 g/ml의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 수지가 그래프트된 무수물; 이퀴스타 케미칼스(Equistar Chemicals)의 리온델(Lyondell) 부문으로부터 입수가능.
- [0128] MA-LLDPE-3: PX 3236TM: 2.0 g/10 분의 용융 지수(ASTM D-1238) 및 0.921 g/cc의 밀도(ASTM D-792)를 갖는 무수물-그래프트된 선형 저밀도 폴리에틸렌; 일리노이주 시카고 소재의 이퀴스타 케미칼스로부터 입수함.
- [0129] 나일론 6-2: 울트라미드(ULTRAMID)TM B40: 1.125 g/cc의 밀도 및 220℃의 용점을 갖는 폴리아마이드 6 수지; 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)으로부터 입수가능.
- [0130] EVOH-2: XEP-1070TM: 32 몰%의 에틸렌을 함유하는 대략 90%의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체(에발 F171B) 및 10%의 상기 소거 성분 "A, B 및 D"를 함유하는 능동 장벽 조성물; 일본 쿠라레이로부터 입수 가능함.
- [0131] EVOH-1: 에발(EVAL)TM L171B: 27 몰%의 에틸렌을 함유하고, 191℃의 용점 및 1.20 g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체; 일본 쿠라레이(Kuraray)로부터 시판됨.
- [0132] 철/VLDPE-1: 시바(CIBA)[®] 셸프플러스(SHELFPLUS)[®] O₂-2400: 86% VLDPE-1 중의 약 14% 철의 철 입자의 블렌드; 시바(Ciba)로부터 구입.

대조군 필름 1
(철 및 능동 EVOH 없음)

층	게이지 (mil)	성분
1	0.3	70% LLDPE-1/26% LDPE-1 /4%LLDPE-3
2	1.20	70% LLDPE-1/30% LDPE-1
3	0.42	MA-LLDPE-3
4	0.66	나일론 6-2
5	0.60	EVOH-5
6	0.72	나일론 6-2
7	1.08	MA-LLDPE-3
8		MA-LLDPE-3
9	1.02	70% LLDPE-1/27% LDPE-1 / 3% LDPE-4
6.00 mil		

능동 EVOH 필름
(능동 EVOH만 있음)

층	게이지 (mil)	성분
1	0.3	70% LLDPE-1/26% LDPE-1 /4%LLDPE-3
2	1.20	70% LLDPE-1/30% LDPE-1
3	1.02	MA-HDPE-1
4	0.66	나일론 6-2
5	0.60	EVOH-2
6	0.72	나일론 6-2
7		MA-LLDPE-3
8	0.60	MA-LLDPE-3
9	0.90	70% LLDPE-1/27% LDPE-1 / 3% LDPE-4
6.00 mil		

철 필름
(철만 있는 필름)

층	게이지 (mil)	성분
1	0.3	70% LLDPE-1/26% LDPE-1 /4%LLDPE-3
2	1.20	철 / VLDPE-1
3	0.42	MA-HDPE-1
4	0.66	나일론 6-2
5	0.60	EVOH-5
6	0.72	나일론 6-2
7		MA-LLDPE-3
8	0.6	MA-LLDPE-3
9	0.9	70% LLDPE-1/27% LDPE-1 / 3% LDPE-4
6.00 mil		

[0133]

본 발명의 필름
(철 + EVOH-2)

층	게이지 (mil)	성분
1	0.3	70% LLDPE-1/26% LDPE-1 /4%LLDPE-3
2	1.20	철 / VLDPE-1
3	0.42	MA-HDPE-1
4	0.66	나일론 6-2
5	0.60	EVOH-2
6	0.72	나일론 6-2
7		MA-LLDPE-3
8	0.6	MA-LLDPE-3
9	0.9	70% LLDPE-1/27% LDPE-1 / 3% LDPE-4
6.00 mil		

[0134]

[0135]

버트로드(Vertrod) 실러를 사용하여 수제작 파우치(120 mm×220 mm)를 제조하였다. 파우치에 200 ml의 물을 채우고, 밀봉하기 직전에 2% 산소, 98% 질소로 플러쉬시켰다. 초기 잔류 산소 수준은 2.3%에서 3.8%로 변화하였다. 각각의 필름으로부터 4개의 샘플을 제조하였다.

[0136] 패키지를 100°F 및 약 75% 상대 습도에 저장하고, 주기적으로 모콘(Mocon) 관독값을 취하였다. 팽창시킨 직후, 목탄 필터가 장착된 모콘 애널리저(Mocon Analyzer)(팩 체크(PAC CHECK)TM 650, 8 cm³ 자동 주입)를 사용하여 각 파우치 내의 산소 수준을 측정하였다. 달리 기술되지 않는 한, 샘플은 실온에서 저장되었다. 시간 경과에 따라 파우치 내로 유입된 산소의 양을 측정하기 위해, 파우치의 내부에 대한 산소 데이터를 다양한 간격을 두고 수집하였다. 이 데이터를 표 1에 보고하고, 도 3에 그래프로 도시하였다.

표 1

100°F 및 약 75% 상대 습도에서 저장된, 능동 장벽 EVOH 및 철 필름으로부터 형성된 파우치의 산소 유입량

샘플	일									
	0	4	11	20	28	35	42	53	62	74
대조군 필름	2.13	2.88	4.94	6.49	8.33	9.50	10.33	11.94	13.21	14.44
능동 EVOH 필름	2.34	1.80	0.86	1.17	3.27	4.91	7.20	10.79	12.50	14.85
철만 있는 필름	1.95	0.07	0.08	0.19	0.42	0.78	1.46	3.36	8.81	12.10
본 발명의 필름	1.97	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	4.13	6.90	9.40

[0137]

표 2

74일 후 샘플에서 산소 유입량 감소%

샘플	대조군 필름으로 부터의 변화 %
대조군 필름	-
능동 EVOH 필름	-2.86
철만 있는 필름	16.19
본 발명의 필름	34.87

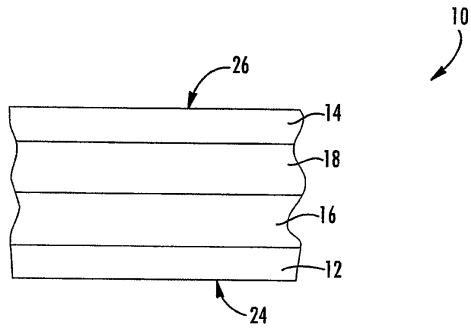
[0138]

[0139] 표 1의 데이터 및 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 74일 에이징 후, 능동 장벽 EVOH를 함유하는 능동 EVOH 필름은 약 20일 후에 능동 장벽 성능을 소실하였으며, 용이하게 유입이 시작되었고, 이 시점에서 대조군 필름(이는 1일부터 꾸준히 유입됨)보다 더 높은 유입량(+3%)을 나타냈다. 단지 철만 함유한 필름은 약 20일 동안 유입을 나타내지 않았으며, 이후에 꾸준히 유입을 나타내기 시작하였다. 유입 속도는, 철이 소모되면서 꾸준히 증가하였다. 이 샘플은, 74일의 시험 후 대조군 필름보다 16% 더 낮은 유입량을 나타냈다. 본 발명의 샘플은 40일(철만 함유한 필름에서 나타난 것보다 2배의 시간)에 걸쳐 유입을 나타내지 않았으며, 74일 후에 대조군 필름에 대해 35% 감소된 유입량을 나타냈다. 본 발명의 샘플의 유입량은 철만 함유한 필름에서 나타난 유입량의 50% 미만보다 많다.

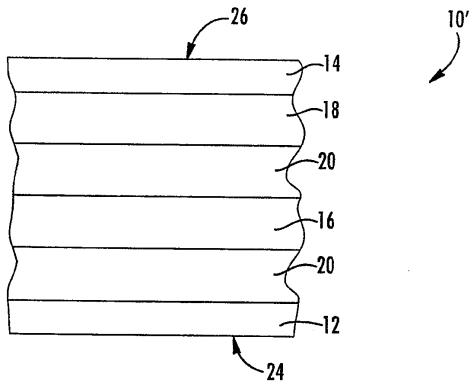
[0140] 본 발명이 속하는 기술분야의 숙련자에게는, 상기 설명 및 관련 도면에 제공된 교시 내용의 이점을 갖는 본원에 기재된 본 발명의 많은 변형 및 다른 실시양태가 생각날 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시양태에 한정되지 않으며, 상기 변형 및 다른 실시양태도 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 의도됨을 이해하여야 한다. 본원에 특정 용어가 사용되고 있지만, 이들은 단지 일반적인 의미로 사용되고, 한정을 목적으로 사용되는 것은 아니다.

도면

도면1



도면2



도면3

EVOH-2 및 철의 유입 성능에 대한 상승 효과

110°F 및 증가된 습도에서 저장된 물 파우치의 산소 유입량

