



가스 차단성 필름용기 기술동향

Recent Trends of Gas-barrier and Active Packaging

葛良忠三彦 / 동양제관중합연구소 조사기획실 주임부원

1. 서두

식품이나 의약품 포장재료가 갖춰야 할 특성으로서 각종 기체나 수증기에 대한 차단성이 가장 중요하게 거론되고 있다.

차단성을 부여하는 가장 일반적인 방법은 폴리염화비닐덴(PVDC)이나 에틸렌비닐알콜 공중합체(EVOH) 등을 차단하는 수지 재료를 사용하는 것이다.

폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등과 같이 차단성 수지 단일체로만 용기를 만드는 경우도 있지만 일반적으로는 다른 수지 재료와 다층화(多層化)해서 만들고 있다. 또 한가지 방법으로서 고분자 표면의 질을 개량해서 차단성을 부여하는 방법도 있다.

표면의 질을 개량함으로써 고분자 차단성을 향상시키는 방법으로서 고분자기재 표면에 차단성 유기수지재료를 코팅하는 방법과 알루미늄, 실리카, 알루미늄, 비정성(非晶性) 카본 등의 금속이나 무기재료를 코팅하는 방법이 있다.

이 같이 가스 차단성을 부여하는 방법은 산소에 대한 기체투과성이 낮은 재료를 적용하는 방법이다. 하지만 수지재료로는 한계가 있기 때문

에 최근에는 포장재료가 적극적으로 산소를 흡수하는 기능을 갖는 산소흡수성 포장재료를 적용하게 되었다.

본고에서는 식품 음료 포장용 가스 차단 포장재 및 산소흡수성 포장재의 최신 개발동향에 대해 서술하겠다.

1. 가스 차단성 필름 포장재 동향

가스 차단성 포장재의 사용량을 보면 필름 포장재가 가장 많다. 가스 차단성 필름 포장재는 진공·가스 치환포장, 탈산소제 봉입포장, 무균포장, 건조식품 포장, 레토르트 식품포장 등에 꼭 필요한 것이다.

이 같은 포장기법에서 사용되는 다층 필름의 구성 예는 [표 1]과 같다. 가스 차단성 필름 포장재로서 가장 많이 사용되고 있는 것은 PVDC 계 필름이다. PVDC는 코팅 필름, 단일체 필름, 공압출(共押出) 필름 시트로 사용되고 있으나 PVDC 코팅 필름(K코팅 필름)의 사용량이 특히 많다.

필름기재로서는 2축연신(2軸延伸) PP(OPP), 2축연신 Ny(ONy), PET, 셀로판,

(표 1) 가스 차단성 필름 포장의 포장기술과 파우치 구성 및 용도의 예

포장기술	요구특성	다층파우치 구성 예	주요 용도
진공포장	가스 차단성 방습성 강도	KOP/LDPE, ONy/LDPE, KONy/LDPE PET/EVOH/LDPE, ONy/EVOH/LDPE, Ny/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE, PET/알루미늄 증착PET/LDPE	산가공식품(햄, 소세지), 수산가공품(생선묵류), 생면, 야채, 녹차, 커피
가스차단포장	가스 차단성 방습성 저온히트봉인성	KOP/LDPE, ONy/LDPE, KONy/LDPE, Ny/MXD/Ny/LDPE PET/EVOH/LDPE, ONy/EVOH/LDPE, Ny/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE, PVA코팅OPP/LDPE, PET/LDPE알루미늄 OPP또는PETCPP, 실리카(알루미늄)증착PET/LDPE	축 절, 스낵류, 녹차, 커피, 치즈, 햄, 소세지, 수산물가공식품, 수산식품, 일본과자, 카스테라
탈산소제봉입포장	가스 차단성 방습성	KOP/LDPE, ONy/LDPE, KONy/LDPE, Ny/MXD/Ny/LDPE PET/EVOH/LDPE, ONy/EVOH/LDPE, Ny/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE, 실리카(알루미늄)증착PET/LDPE	산가공식품(햄, 소세지), 양과자, 수산가공품(생선묵류), 백반, 진미
건조식품포장	방습성 가스 차단성	KOP/LDPE, ONy/LDPE, KONy/LDPE, KPET/LDPE OPP/EVOH/LDPE, PET/EVOH/LDPE, Ny/Ny/LDPE PVA코팅, OPP/LDPE, 실리카(알루미늄)증착PET/LDPE	김, 인스턴트, 사과자, 스낵, 라면, 분말식품
무균포장	가스 차단성	ONy/EVOH/LDPE, PET/EVOH/LDPE,	슬라이스햄, 떡
레트로트 포장	가스 차단성 방습성 내열성	ONy/CPP, PET/알루미늄박/CPP PET/알루미늄박/ONy/CPP, ONy/MXD/ONy/CPP	카레, 스류, 미트, 소스, 햄버거, 미트볼, 백반

비닐론, 무연신(無延伸) Ny(CNy) 등이 있다.

코팅 필름 사용량을 보면 OPP기재(基材)인 것이 많다. 최근의 경향을 보면 환경문제로 인해 포장재의 탈염소화가 진행되고 있다.

염화비닐(PVC)은 보틀, 시트 성형 용기 등에 사용되어 왔으나 현재는 PET 보틀이나 A-PET 시트 성형 용기로 대체되고 있다.

PVDC도 같은 상황이라 PVDC계 차단 필름의 사용량이 감소하는 대신에 비PVDC계 차단 필름이 그만큼 증가하는 경향을 보이고 있다.

특히 PVDC 코팅(K 코팅) 필름의 감소가 두드러진다. 대체품으로서는 [표 2]에 제시해 놓은 것과 같은 것들이 있다.

수요가 신장하고 있는 것은 알루미늄계 및 실리카계의 투명증착 PET 필름과 PVA 코트 OPP필름 등이 있다.

1-1. 비PVDC계 필름

1-1-1. EVOH계 포장재

에틸렌과 비닐알콜의 공중합체(共重合體)인 EVOH는 종전부터 주요한 가스 차단재로서 이용되어 왔다. EVOH 단일체 필름은 무연신(無延伸) 타입과 2축연신 타입 두 가지가 있는데 폴리올레핀이나 PET 필름과 라미네이트 되어 [표 1]과 같은 용도로 사용되고 있다.

공추출(共押出) 필름은 많은 메이커들로부터 다양한 타입이 공급되고 있는데 주로 축산가공품이나 칠드 비프 등의 포장재로서 널리 사용되고 있다.

재료구성으로는 PE / EVOH / PE, Ny / EVOH / PE, PET / Ny / EVOH / PE 등 다양한 구성이 있어 심교(深絞) 성형되는 경우도 있다.

EVOH는 예전부터 가스 차단재로 사용되어



왔으나 탈염소화의 동향에 따라 더욱더 수요가 증가하는 경향을 보이고 있다.

1-1-2. PVA/비닐론계 포장재

폴리비닐알콜(PVA)의 필름 포장재로서는 일 본합성화학공업의 2축연신 비닐론인 “보브론” 이 예전부터 사용되어 왔다.

최근 PVDC 코팅 OPP 대체품으로서 PVA를 코팅한 OPP 필름을 동세로(東セロ : 회사명), 철판인쇄(凸版印刷 : 회사명), 이촌화학(二村化學 : 회사명)에서 출시하였다. 산소투과율에는 습도의존성이 꽤 높다. 이 때문에 방습성이 높은 PE 등의 시란트를 PVA 코팅 측에 라미네이트 해서 사용하고 있다.

용도는 건조식품 분야가 중심을 이루고 있다.

1-1-3. 나일론계 포장재

나일론 필름은 강도가 있어 예전부터 2축연신 필름이 기재(基材)로서 많이 사용되고 있다. 또한 높은 가스 차단성이 요구되는 용도로는 PVDC 코팅 2축연신 나일론(KONy)이 사용되어 왔다. 최근 이 KONy의 대체품으로서 메타키

시리렌지아민과 아지핀산으로부터 중합된 MXD6 나일론 필름이 사용되게 되었다. 라미네이트용 단일체 필름도 있는데 Ny6나 L-LDPE 등과의 공추출 필름 용도가 많다.

1-1-4. 아크릴산계 수지 코팅 필름

PET 필름 기재에 유기수지재료를 코팅한 차 단재로는 PVDC 코팅 필름이나 PVA 코팅 필름 등이 있는데 오우화학공업(吳羽化學工業 : 회사 명)에서 최근 “베세라”라는 PET 기재에 아크릴 산계 폴리머를 코팅한 차단 필름을 출시하였다.

산소가스 투과도는 $0.5\text{ml/m}^2 \cdot 24\text{hr}(20^\circ\text{C}, 80\%RH)$ 로 양호하다.

투습도는 크지만 내수성은 PVA 코팅 필름과 달리 양호하여 보일이나 레토르트 식품용 포장 재로서의 적용이 가능하다.

1-2. 실리카·알루미나 코팅 필름

알루미 증착 필름도 가스 차단재로서 사용되고 있는데 투명성을 얻을 수 없다. 실리카(SiOx)나 알루미나(Al₂O₃)를 코팅한 필름은 비 연소계라, 투명하면서도 가스 차단성이 뛰어나

(표 2) PVDC코팅필름의 대체소재 및 용도

항목	대체소재	현재 대체재와 대체 예정품목
KOP	투명증착PET PVA코팅OPP 아크릴코팅OPP MXD공압출	스낵식품, 기타과자, 육가공식품, 보향식품, 카이로의 콩과자류, 쿠키, 스낵과자, 쌀과자, 진미외 오버랩, (스낵과자, 일본과자, 과자외) 절임류, 수산식품(필로우, 진착외)
KONy	MXD공압출 EVOH공압출 투명증착PET, Ny 에벌필름	수산식품, 양과자류, 아채스프, 건조식품, 된장 뚜껑재, 면류(생면외), 식품업무봉투외 아채스프류, 치즈, 육가공품, 포장떡, 수산식품외 아채스프류외
KPET	투명증착PET	스낵과자, 육가공품,보향식품외

[표 3] 투명증착 필름의 메이커별 그레이드와 주요특성

구분	메이커	브랜드와 그레이드	기재	산소투과도 (ml/m ² /day/MPa)	수증기투과도 (g/m ² /day)	두께	비고
실리카 증착	요판인쇄	GL	PET	0.5 ^{a)}	0.5	12	
	삼릉화학 홍인 패키지	레크베리아-S	PET	0.1~0.2 ^{b)}	0.1	12	초하이배리어
		레크베리아-T	PET	0.3~0.5 ^{b)}	0.3	12	레트로트하이배리어
		레크베리아-H	PET	0.3~0.5 ^{b)}	0.3	12	초투명하이배리어
		레크베리아-V	PET	0.7 ^{b)}	0.7	12	초투명
	미지산업	MOS-TO	PET	0.2 ^{b)}	0.9	12	일반범용
		MOS-TB	PET	1.0 ^{b)}	0.8	12	범용내보일
		MOS-TH	PET	1.5 ^{b)}	0.5	12	범용내보일
		MOS-TR	PET	1.8 ^{b)}	0.8	12	내레트로트
		MOS-TO-P	PET	0.8	0.6	12	MOS-TO타입
MOS-NB		ONy	0.6	0.9		일반활용	
MOS-NH		ONy	0.3	0.9		고투명하이배리어	
려광	화인베리어-K	PET	1.5	1.5	12		
대일본인쇄	IB-PET	PET	1.5~1.8 ^{c)}	1.5~1.8	12		
	IB-ON	ONy	0.7~0.8 ^{c)}	7.0~7.2	15		
알루미늄 증착	동양에탈라이	베리어-VM-PET-1011	PET				
		1011-HG	PET	1.5 ^{d)}	1.5 ^{d)}	12	하이배리어표면미처리
		1011-HG-C	PET	1.5 ^{d)}	1.5 ^{d)}	12	1011-HG탑코팅
		1011-MG	PET	2.0 ^{d)}	3.0 ^{d)}	12	미들베리어표면미처리
		1011-MG-C	PET	3.0 ^{d)}	3.0 ^{d)}	12	1011-HG탑코팅
		락스ONy	ONy				1998년상시
	요판인쇄	GL필름					
		GL-AU	PET	0.3 ^{e)}	0.2 ^{e)}	12	초하이배리어
		GL-AE	PET	0.5	0.6	12	일반배리어
		GL-AEH	PET			12	레트로트대응
		GL-AEY	ONy	0.5	8.0	15	시장개척중
	GL-AEO	OPP	1.0	4.0	20	개발중	
	대일본인쇄	IB-PET-P	PET	105~1.8 ^{f)}	105~1.8	12	
		IB-OP	OPP			20	개발중
	려광	화인베리어-A	PET	2.0	1.5	12	
화인베리어-AT		PET	1.5	1.0	12	화인베리어-A에 탑코팅	
기타	동양방직	예코시알VN200	ONy	2.0 ^{f)}	3.0	15	2원(실리카·알루미늄) 증착
		예코시알VN100	PET	1.0	1.0	12	2001년7월상시
	삼릉상사 플라스틱	DLC증착 필름	PET	0.8			DLC증착기술을, 우선액주용PET보틀에서 실용 화하는 것이 목표이다. 필름은 그후

a) : 30℃ · 70%RH, b) : 25℃ · 90%RH,
 c) : 92℃ · 90%RH, d) : 40℃ · 90%RH,
 e) : 30℃ · 90%RH, f) : 20℃ · 50%RH, 90RH



기 때문에 용도가 확대되고 있다.

SiO_x를 코팅하는 일반적인 방법은 알루미늄 증착과 같은 PVD(물리증착)법이다. PVD 진공증착법은 플레이크(Flake) 상태인 일산화케이소(SiO)를 저항가열이나 전자선(EB) 조사(照射) 등의 방법으로 가열, 승화시켜 PET 필름 등의 기재 필름 상에 SiO_{1.5}~1.7의 형태로 증착된다.

이 PVD 법에 의한 SiO_x 코팅 필름 산소가스 투과도는 약 1~2ml/m²·24hr이고 수증기 투과도는 2~3g/m²·24hr이다.

PVD법의 어려움점은 플레이크 상태인 SiO를 연속적으로 공급하는 것이 어려워 증착 라인의 속도를 올리는 것이 곤란하다는 것이다. 또한 SiO_x의 x 값을 진공도 등의 증착 조건을 제어하여 1.5~1.6 정도로 하면 차단성은 향상되나 황색으로 착색되는 어려움이 있다.

SiO_x를 코팅하는 방법으로는 PVD법 이외에도 CVD(화학증착)법이 있어 코팅 조건을 적절히 조절하면 이산화케이소(SiO₂)의 치밀한 코팅을 얻을 수 있다. 이 방법은 액체 헥사메틸지시록산(HMDS) 등의 유기 실리콘이나 기체 실란(SiH₄)을 원료로 하여 산화시키기 위한 산소와 캐리어 가스인 헬륨과 함께 혼합하여 진공 챔버 내에 도입하여 고주파나 전자파로 플라즈마(Plasma)화하여 산소로 산화시키면서 기재 상에 코팅하는 것이다.

CVD법에 의한 코팅 필름은 차단성이 양호하고 균열이 잘 생기지 않으며 또한 증착한 필름에 착색이 없다는 장점이 있다. 하지만, 증착속도는 PVD법에 비해 늦다.

[표 3]에 투명증착 필름의 메이커별 그레이드

(Grade)와 주요 특성을 제시해 놓았다.

대일본인쇄(大日本印刷:회사명)의 “IB-PET”, “IB-ON”은 CVD법으로 만들어진 것이다. 또한, 동양방(東洋紡:회사명)의 “에코시아르”는 실리카와 알루미늄의 혼합증착법에 의해 만들어진 것이다.

“에코시아르”의 증착은 EB증착법을 이용하였다. 실리카계의 원료로는 고가인 일산화케이소(SiO)가 아닌 가격이 저렴한 이산화케이소(SiO₂)가 사용되고 있다.

SiO₂를 원료로 한 경우 일반적으로 막질이 포라스되어 가스 차단성을 얻을 수 있다.

알루미늄과 이원혼합 증착했을 때, 차단성이 향상되는 것을 발견하여 “에코시아르”가 상품화되었다.

알루미늄 코팅 필름은 일반적으로 금속 Al을 원료로 하여 산소로 산화시켜 알루미늄(Al₂O₃)로서 증착된다.

실리카계보다 양호한 내굴곡성을 얻을 수 있어 용도가 확대되고 있다.

대표적인 것으로는 “BARRIALOX”가 있다. 또한 철판인쇄의 GL 필름은 처음에는 SiO_x 코팅 필름으로 출시되었으나 현재는 알루미늄계의 그레이드가 많아졌다. 조르겔 코팅을 병용하여 특성을 높인 그레이드도 있다.

이러한 투명증착 필름의 용도는 산소 차단 포장이나 방습포장 혹은 성형 용기의 뚜껑 재료나 라미네이트 튜브 등의 차단재로서 이용된다.

1-3. 나노콤포짓 재료

가스 투과성이 없는 무기박막(無機薄膜)재료를 고분자로 분해시킨 타입인 차단재로서

EVOH에 마이카(Mica)를 분산시킨 필름이 예전에 클라레나 듀폰사에서 검토된 적이 있다.

이것은 마이카 박막이 필름면과 평행이 되도록 형상을 제어하여 필름 내의 가스 투과 경로를 길게 함으로써 가스 투과도를 낮추는 타입이다.

가스 차단성이 상당히 향상되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 마이카 박막 형상이 커서 투명성을 확보할 수 없기 때문에 실용화되지는 못했다.

최근 같은 이유로, 몬모리로나이트 등 미세한 층상(層狀)규산염을 고분자로 분산한 타입의 차단재를 개발하고 있다. 분산할 재료가 미세하다는 이유 때문에 나노컴포짓이라 불리게 되었다.

우부흥산(宇部興産 : 회사명)에서는 풍전(豊田)중앙연구소의 기초연구를 바탕으로 몬모리로나이트를 이용한 나일론계 나노컴포짓 재료를 개발하고 있다. 또한 스미토모화학공업은 일본에코랩과 공동으로 나노컴포짓을 응용한 코팅제를 OPP, PET, ONy에 도포한 차단 필름인 "SEVIX"를 개발하였다.

이 코팅제의 바인더로는, PVA가 사용되고 있다. 나노컴포짓 재료는 미세한 무기박편이 매트릭스 속에 초미분산화된 재료이기 때문에 투명성은 확보할 수 있다. 하지만, 무기박편의 분산량이 비교적 적기 때문에 비약적인 차단성의 향상은 이룰 수 없었다.

2. 산소흡수성 포장재의 동향

2-1. 해외 개발 동향

산소흡수성 포장재에 대한 개념 자체는 오래전부터 있었으나 실용 단계에서 산소흡수성 포

장재가 개발된 것은 미국 캔 제조사의 적층 필름 사이에 파라디움 촉매를 끼워 포장재 내에 질소와 수소 혼합 가스를 봉입하여 잔존산소와 수소를 반응시켜 제거하는 "라마플렉스"가 최초였다.

그 후 한동안 산소흡수포장재에 대한 개발이 진행되지 않았으나 1989년에 미국 아크아노틱스사가 "LONGLIFE"라는 코발트계 유기금속 착체(錯體)를 실란을 이용하여 실리카 단체(體)에 고정화한 타입의 탈산소제를 발표하였다.

용기에 대한 적용 형태는 유리병용 캡의 라이너로 병맥주의 용존 산소를 감소시키는 데 효과가 있다고 하였다.

그 후 "SMART CAP"이라는 산소흡수성 캡 라이너를 캡 메이커인 자파타사와 공동으로 개발하여 미국 셰라네바다빌사의 맥주병 왕관에 채용한 적이 있다.

프랑스의 CMB사에서 1990년에 "OX-BAR" 시스템을 개발하였다.

이 시스템은 PET, MXD6 나일론, 나프텐산 코발트의 블렌드(Blend)계로서 나프텐산 코발트의 촉매 기능에 의한 MXD6 나일론의 산화반응을 이용한 타입이다.

이 시스템은 음료용 PET 보틀로서 검토되었다. 하지만 블렌드계이기 때문에 투명성이 나쁘다는 이유로 실용화 단계에까지 이르지 못하는 듯하였다.

산소흡수성 포장재에 적용될 산소흡수제의 종류로는 무기계(無機系)와 유기계(有機系) 두 가지가 있다.

무기계인 것은 적용 사례가 많은 봉입용탈산소제 "에지레스"(미츠비스가스화학)에 사용되



는 것과 같은 계통의 환원철계(還元鐵系)이다. 각사에서 특허를 내고 있으나 실용화가 진행되고 있는 것은 뒤에 서술할 “옥시가드”(동양제켄) 뿐이다.

미국에서도 “에지레스”와 같은 타입인 철계탈산소제 “FreshPax” (Multisorb Technologies Inc.사)가 개발되었다. 또한 이것을 이용한 철계 산소흡수 제품인 “FreshMax”가 있어 최근 Multisorb사에서는 산소흡수제를 코팅한 타입인 산소흡수 필름 “SLF 필름”도 개발하고 있다.

철계 산소흡수성 포장재료는 미국의 BP Amoco사가 “Amosorb2000”을 개발하였으나 현재는 스위스의 Ciba사에 인계되어 “Shelfplus”라는 이름으로 출시되고 있다.

PE 타입과 PP타입이 있는데 우선은 컵 용기 등에 대한 적용을 검토하고 있다.

유기계로서는 앞서 서술한 “OXBAR” 이외에 아스콜빈산계인 미국 W.R. 그레이스사의 “Dana Fresh”가 있어 컵의 봉인재로서 적용된 실적이 있다.

최근 미국에서는 산소흡수성 용기의 개발과 실용화가 급속히 진행되고 있다. 맥주 회사인 밀러사는 CPT사의 5층 PET계 산소흡수성 보트에 충전한 맥주를 출시하였다.

이 보트는 “OXBAR”의 기술과 거의 같아 MXD6 나일론에 코발트염의 산화촉매를 섞은 산소흡수제 “X-312” 층을 가진 타입이다.

투명성 또한 충분히 확보되었다. 그 외에 폴리에스테르계 용기에 적용할 수 있도록 개발된 것으로는, BP Amoco사의 “Amosorb 3000”이 있다.

이 탈산소제는 폴리에스테르와 폴리부타디엔의

코폴리머라고 불리고 있어 폴리에스테르계 다층음료보틀이나 식품용 입구가 넓은 병이 시작(試作)되고 있다.

BP Amoco사에서는 “Amosorb 3000”과는 다른 타입인 “Amosorb”를 이용한 입구가 넓은 병에 적용할 크로썬어의 라이너도 출시하고 있다.

또한 최근 컴버터인 Cadillac Products사와 공동으로 레토르트용, 논레토르트용 냉동식품용 플렉시블(Flexible) 포장재에 적용할 산소흡수제의 개발도 진행하고 있다.

실드에어사의 크라이어백 부문에서는 공압출 필름용 산소흡수성 재료 “OS1000”을 개발하여 샘플을 제공하고 있다.

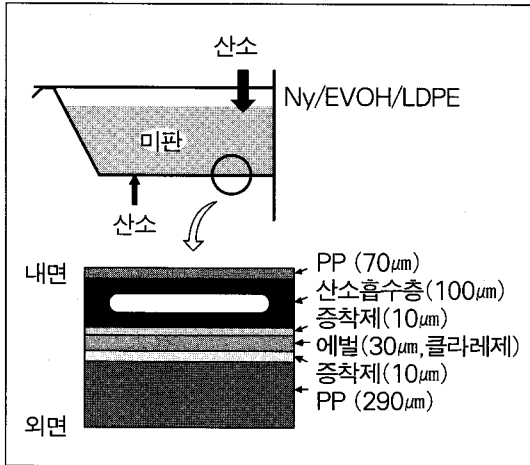
“OS1000”은 불포화 2중결합을 갖는 폴리올레핀에 코발트염과 벤조페논계 자외선 증감제를 섞은 계통으로서 자외선 조사(照射)에 의해 산소흡수 기능이 발현된다.

W.R. 그레이스사 산하의 Darex Container Products사에서는 “Dana Fresh”의 개량 타입인 “Darex OST”를 출시하여 맥주용 왕관 라이너로 사용하고 있다. 또한 Darex Container Products사가 크라레의 협력을 얻어 개발한 “DarEval”은 에틸렌계 불포화 2중결합을 갖는 폴리머와 EVOH를 조합한 타입으로 EVOH를 사용함으로써 탄산가스 차단성도 얻을 수 있도록 설계되어 있다.

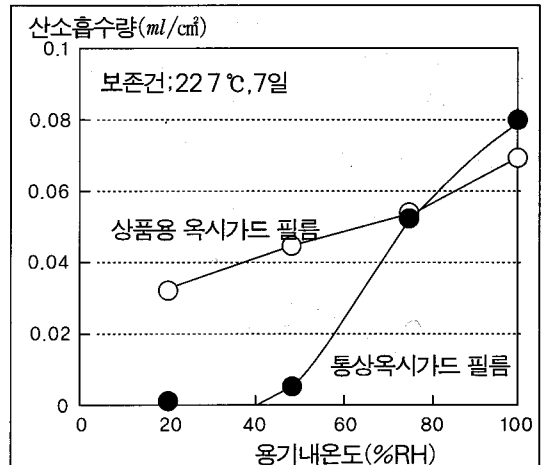
Chevron Phillips Chemical사에서는 “OSP System”이라 불리는 산소흡수포장재를 개발하였다.

이 시스템의 산소흡수제는 아크릴계 수지인 에틸렌-메틸 아크릴레이트-시크로헥산-메틸아크릴레이트(EMCM) 수지에 코발트염과 광중

(그림 1) 옥시가드·트레이의 구성



(그림 2) 옥시가드필름의 산소흡수능 습도의존성



감제를 섞은 계통으로서 투명하고 산화반응에 의한 분해생성물이 생성되지 않는다고 한다.

이 시스템은 필름, 코팅제, 블로우 보틀에 적용할 수 있다고 발표되었다.

2-2. 환원철계통 산소흡수성 용기 "옥시가드"

앞에서 서술한 바와 같이 용기 자체에 탈산소 기능을 갖게 해 주는 기능성 용기가 다양하게 개발되고 있으나 가장 실용화가 진척된 것은 환원철 계통의 "옥시가드" (동양제켄)이다.

"옥시가드" 용기는 다층구조로 용기의 용도나 어느 정도의 산소흡수 차단 특성이 필요한지에 따라 그 구성이 결정된다.

중간층인 산소흡수 차단층은 열가소성 수지에 미세한 가루 환원철과 산화촉진 촉매를 섞은 것이다.

내·외층은 일반적으로는 폴리올레핀이고 중간층의 환원철 색상을 은폐하려면 외관특성을 향상시켜야 하기 때문에 통상 티탄 화이트를 섞

은 것이 이용되고 있다.

외장과 산소흡수층과의 사이에 예를 들면 EVOH 등 가스차단재 층을 두는 구성도 있다.

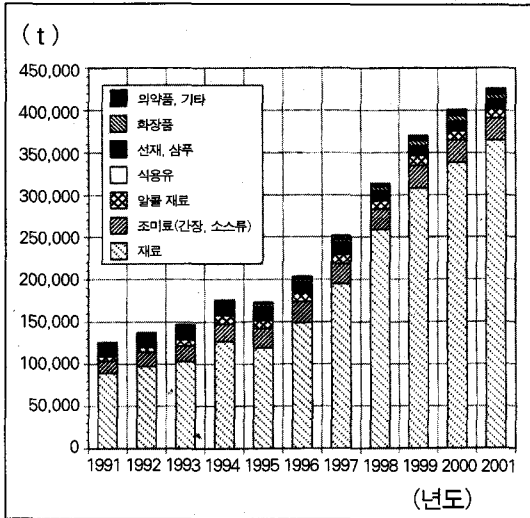
옥시가드 기술에서는 다양한 수지를 선택할 수 있기 때문에 보틀, 튜브, 컵, 트레이 등 입체 용기에서 파우치, 뚜껑 덮개 등 필름 제품에 이르기까지 그 적용범위가 넓다.

트레이는 현재 무균살균용으로 사용되고 있다. 또한 작은 각형 트레이는 다이어트 식품인 토핑용 후루츠 시럽 용기로 이용되고 있다. 옥시가드 파우치로서는 수액 백의 외장 봉투로 이용되고 있다.

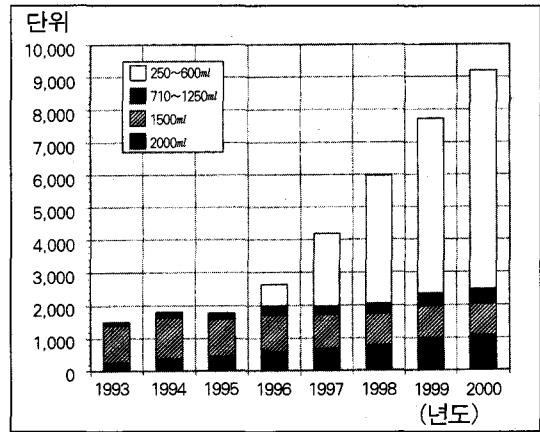
{그림1}에 무균살균용 "옥시가드" 트레이의 구성을 제시해 놓았는데 산소흡수층 외측에 에벌(EVOH수지) 층을 두어 외부에서의 투과에 의해 산소흡수층에 도달하는 산소의 양을 감소 시킴으로써 산소흡수층이 뚜껑을 통해 투과해 들어온 내부의 산소를 충분히 포착할 수 있도록 설계되어 있다.



(그림 3) PET보틀용 대응 및 예(2001년)



(그림 4) PET보틀 식료용 증별생산본고



“옥시가드” 용기의 산소흡수 성능은 수분에 의해 발현된다. 따라서 종전의 적용범위는 수분 함유량이 많은 내용물의 용도나 열탕살균이나 레토르트 살균과 같이 포장재 속에 수분을 공급할 수 있는 용도로 한정되어 있었다. 하지만 다양한 검토가 이루어져, 최근에는 건조 식품에도 적용할 수 있는 “옥시가드” 용기가 개발되었다.

[그림 2]에 통상적인 “옥시가드” 필름과 건조제품용 “옥시가드” 필름의 산소흡수성능인 습도의 의존성을 제시해 놓았다.

통상적인 것에서는 50% RH 이하에서는 대부분 산소흡수 기능이 발현되지 않는다.

이에 비해 건조제품용 필름의 경우 건조분위기 내에서의 산소흡수가 가능하여 50%RH에서 0.05ml/cm²의 산소흡수 능력을 갖고 있다.

이 건조제품용 “옥시가드” 필름은 차 잎이나 원두 커피 등과 같은 식품, 혹은 의약품 용도로서 적용이 가능하다.

3. PET 보틀가스 차단화 기술 동향

3-1. PET 보틀의 시장 동향

[그림 3]에 PET 보틀용 수지수요량 추이를 제시해 놓았다. 그림에서도 명백히 나타나 있듯이 음료용이 대부분을 차지하고 있다.

PET 보틀은 1995년까지는 업계의 자주적인 규제에 의해 1,500ml를 중심으로 한 대형 보틀만이 생산되고 있다. 하지만 1996년부터 미네랄 워터 등 소형 수입 보틀이 증가하기도 했고 또한 PET 보틀의 재활용 체제가 정비되기도 해서 500ml를 중심으로 한 소형 보틀의 생산이 시작되었다. [그림 4]에 PET 보틀 음료의 용량별 생산개수 추이를 제시해 놓았다.

대형 보틀의 생산개수는 그다지 변화하지 않았으나 1997년 이후의 실적을 보면 소형 보틀의 생산 개수가 대형 보틀 이상으로 많아져 소형 보틀의 숫자만 증가한 결과가 되었다.

2000년도 소형 보틀의 세어 실적은 73%로 1996년의 3.5배가 되었고 전체 생산개수는 92

역개이다.

현재 사용되고 있는 PET보틀은 대부분이 PET 수지 단층 보틀이다. PET 수지의 가스 차단성은 PE나 PP 등의 폴리오레핀에 비하면 상당히 양호해 많은 음료에서 PET 단층 보틀을 사용할 수 있다. 하지만 맥주, 와인, 과즙 100%인 주스 등, 산소의 영향을 받기 쉬운 음료에서는 가스 차단성의 확보가 더욱 더 필요해진다.

또한 250~350ml 등 소용량 보틀에서는 내용량에 대한 보틀의 표면적이 커져 차 음료나 탄산음료라도 산소나 탄산가스에 대한 차단성 향상이 필요해진다.

최근 이 같은 용도에 대응하기 위해 다양한 가스차단성 PET 보틀의 개발이 진행되고 있다.

3-2. 코팅에 의한 PET 보틀 가스차단화 기술

3-2-1. 유기수지 재료에 의한 코팅

PET 보틀에 대한 유기계 차단 코팅재로서 실용화된 것은 PVDC 코팅이다. 예전에 맥주용 보틀로서 사용된 적이 있는데 현재는 사용되고 있지 않다.

최근 PPG사가 메타키시렌지아민과 에피크로롤히드린을 반응시킨 방향족(芳香族) 계통 다가(多價) 에폭시화합물과 다가(多價) 아민과의 열경화형가교 타입인 코팅제를 개발하였다.

이 코팅제가 뿌려진 PET 보틀은 호주 Carlton사에서 1998년에 시험적으로 발매된 맥주병에 채용되었다.

보틀 제조는 Amocor Container사에서 하고 있다. 이 코팅제를 PET 보틀에 코팅해서 차단성 PET 보틀을 제조하는 방법을 Bairocade라 부르고 있다.

3-2-2. 실리카 코팅

현재는 PET 필름에 실리카(SiO_x)나 알루미늄(Al₂O₃)를 PVD 진공증착법이나 플라즈마 CVD법으로 코팅한 가스 차단 필름이 PVDC 코팅 가스 차단 필름의 대체품으로서 많이 이용되고 있다. PET 보틀에 대한 실리카 증착도 예전부터 검토되어 왔다. 최근에는 Tetra Pak사가 PET 보틀의 SiO_x 내면 증착기술(Glaskin)을 개발하였다.

2000년 3월, 스웨덴 맥주 메이커 Spendrups사에서 이 Glaskin 코팅된 500ml PET보틀에 넣은 Norrland Guld 브랜드 맥주를 발매하였다. 또한 Krones사도 Coca-cola, Essen 대학 Leybold사와 공동으로 SiO_x 외면증착기술(BESTPET)을 개발하였다.

3-2-3. 비정성(非晶性) 카본 코팅

최근 프랑스의 PET 보틀 성형기 메이커인 Sidel사에서 ACTIS(Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface)라 불리는 PET 보틀의 가스 차단 코팅 기술을 개발하였다.

이 기술은 아세틸렌 가스를 마이크로파로 플라즈마화하여 PET 보틀 내면에 0.1 μm 두께의 아모르퍼스 카본 막을 코팅하는 것이다. 산소 가스 차단성은 PET 단일체 보틀의 30배 탄산가스 차단성은 7배라고 Sidel사에서 발표하였다.

실제 보틀의 측정결과에서는, 차단성의 정도는 좀 낮지만 가스 차단성이 상당히 향상됐음을 알 수 있다. 코팅 양은 무시할 수 있는 정도인 보틀 중량의 1/10,000 정도이기 때문에 머테리얼 리사이클링(Material Recycle)이 가능하다고 볼 수 있다.



이 ACTIS 보틀은 우선 프랑스의 Les Brasseurs de Gayant사에서 Amadeus 브랜드의 흰 맥주(500ml)를 소규모 판매하였다.

프랑스의 Kronenbourg사는 ACTIS 라인을 도입하여 최근에 자사에서 성형한 ACTIS 보틀에 충전한 맥주를 판매하기 시작하였다. 또한 훗카이도제켄(주)도 ACTIS 라인을 도입하여 녹차용 340ml ACTIS 보틀을 제공하고 있다.

미즈비시상사 프라스틱사는 PET 보틀 성형기 메이커인 日精ASB사와 플라즈마 CVD 장치 메이커인 유딕사와 공동으로 PET 보틀에 다이아몬드 라이크 카본(DLC)막을 증착하는 기술을 개발하였다.

PET 보틀에 대한 DLC 증착 공정은 증착 챔널 내에 넣은 PET 보틀의 안과 밖을 진공으로 만들어 안 쪽에 메탄이나 아세틸렌 등과 같은 가스를 충전하여 고주파로 플라즈마 상태를 만들어 안 쪽을 DLC 코팅하는 것이다.

DLC 막의 두께는 20~40nm으로, 탄소의 구조는 다이아몬드에 가까우나 수소를 포함하고 있기 때문에 다이아몬드와는 달리 유연성이 있다고 한다.

3-3. 가스 차단성 PET 다층 보틀

PET 보틀에 가스 차단성을 부여하는 방법으로는 위에서 서술한 가스 차단 코팅을 하는 방법 외에도 가스 차단성 수지나 산소흡수 재료와의 다층화 방법이 있다.

PET 다층 보틀은 우선 공사출(共射出)성형으로 프리폼을 만들고 이것을 연신(延伸) 블로우하는 방법으로 제조된다.

공사출 PET/MXD6 나일론계 다층 보틀이나 PET/EVOH계 다층 보틀은 예전부터 와인이나

케첩용 보틀로서 이용되었다. 최근 맥주용 보틀로서도 적용되기 시작하였다. 그러나 더욱 더 높은 산소 가스 차단성을 요구하고 있다. 이 같은 요구에 대한 기술로서 산소흡수성 포장재의 응용이 있다. [표 4]에 폴리에스테계 보틀을 사용하여 최근에 출시한 맥주 보틀 재료 구성을 제시해 놓았다.

맥주용 보틀로는 PET/MXD6 나일론계나 PET/EVOH계 다층 보틀, PET보다 가스 차단성이 3배 정도 뛰어난 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 수지를 사용한 단층 보틀, 산소흡수재를 적용한 다층 타입 등 다양한 것이 있다. 단 [표 4]에는 앞서 서술한 코팅 타입 PET 보틀은 포함되어 있지 않다.

산소흡수 포장재를 사용한 타입으로는 MXD6 나일론에 코발트염 산화 촉매를 섞은 "X-312"를 사용한 5층 보틀에 충전된 밀러사의 Miller Lite, Miller Genuine Draft, Icehouse 등 세 종류의 맥주가 처음으로 출시되었다.

다음으로 불포화 2중결합을 갖는 폴리브타지엔과의 코폴리에스테인 BP Amoco사의 "Amosorb 3000"을 중간층으로 사용한 PET/Amosorb 3000/PET 구성의 3층 보틀이 앤호이저부슈사의 버드와이저 맥주(Bud와 BUD Light)에 시험적으로 채용되었다.

앤호이저부슈사는, 최근 Kortec사의 기술로 Constar사가 성형한 앞서 서술한 "OXBAR"를 중간층으로 한 3층 보틀과 CPT사의 5층 PET계 산소흡수성 보틀에 충전한 버드와이저와 BUD Light를 출시하였다.

[표 4]에 제시해 놓은 바와 같이 Schmalbach-Lubeca사는 PET/MXD6/PET 구성의 보틀을 생산하고 있으나 MXD6에 촉매를 섞어 산소흡수

(표 4) PET계 맥주 보틀

맥주회사명	발매연도	재료구성	산소흡수유무	보틀용량	보틀메이커
Bass (영국)	97	PET/EVOH/PET	무	300ml	American National Can (ANC)
Karlsberg (프랑스)	98	PET/MXD6/PET	무	500ml	Schmalbach-Lubeca (S-L)
Anheuser-Busch (미국)	98	PEN 단층	무	16oz	Crown Cork Seal (CCS)
Miller (미국)	98	PET/MXD6계 O ₂ S/ PET/MXD6계 O ₂ S/PET	유	16, 20oz 1,000ml	Continental PET Technologies (CPT)
Heineken (미국)	98	PET/MXD6계 O ₂ S/PET/ MXD6계 O ₂ S/PET	유	500ml	Continental PET Technologies (CPT)
Anheuser-Busch (미국)	99	PET/코폴리에틸렌계 O ₂ S/PET	유	16oz	Twimpak
Carlsberg (덴마크)	99	PET/MXD6/PET	무	500ml	Schmalbach-Lubeca (S-L)
Carlsberg (덴마크)	99	PEN 단층	무	380ml	PLM
Anheuser-Busch (미국)	2000	PET/OXBAR/PET	유	16oz	Constar/Kortec
Anheuser-Busch (미국)	2000	PET/MXD6계 O ₂ S/ PET/MXD6계 O ₂ S/PET	유	16oz	Continental PET Technologies (CPT)
Interbrew (벨기에)	2000	PET/MXD6/PET	무	330ml	Schmalbach-Lubeca (S-L)

특성을 갖게 한 “Bindox”라는 보틀을 개발하고 있다는 말이 들리고 있으나 자세한 것은 아직 확실하지 않다.

음료용기로서는 지금까지 금속 캔의 사용량이 가장 많았다. 하지만 2000년 청량음료 출하 용기별 사용량은 캔이 37%로 감소하여 PET 보틀이 47%를 차지하게 되었다.

앞으로는 300ml 전후의 소형 PET 보틀에 넣은 음료가 증가하리라 생각된다. 소형 보틀은 대형 보틀보다도 더욱 더 가스 차단성을 확보할 필요가 있다. 또한 최근에는 소형 PET 보틀 음료를 핫 워머로 데워서 뜨거운채로 판매하는 용도가 증가하였다.

핫 판매용 차음료 보틀일 경우 특히나 높은 가스 차단성이 요구되기 때문에 PET/MXD6 블렌드(Blend)계 보틀도 사용되고 있다.

최근 당사에 의해 “옥시블록”이라 불리는 투명 수지계 산소흡수제를 이용한 시스템이 독자적으로 개발되었다. 최근 이 “옥시블록” 시스템을 적용한 300ml 다층 PET 보틀이 핫 판매용 홍차와 녹차음료의 보틀로서 채용되었다.

이상과 같이 공사출 블로우 성형기술을 응용한 다층 하이 가스 배리어(High Gas Barrier) PET 보틀이나 산소흡수성 보틀의 개발이 진행되고 있어 향후 음료 이외의 식품 분야에서도 적용되리라 생각된다. 