



고차단성 PET 보틀

High Barrier PET Bottle

山下裕二 / 북해제관(주) 개발부

1. 서두

PET 보틀은 그 강도, 투명성, 경량, 재봉인성이 뛰어나다는 특징과 더불어 핫 팩용 내열 보틀, 무균 충전 등과 같은 기술 개발로 인한 용도 확대, 관련 업계·단체의 재활용에 대한 연구 노력 등에 의해 그 생산량이 증가해 왔다.

하지만 PET 보틀은 금속 캔이나 유리병에 비해 차단성이 떨어져 맥주 등과 같이 산소를 싫어하는 내용물이나 소형 탄산음료 등에서는 상미기한(賞味期限)이 극단적으로 짧아지는 약점이 있어 PET 보틀에 차단성을 부여하는 기술이 다양하게 검토되어 왔다.

맥주용 용기로서는 PET 수지 사이에 에틸렌-비닐알콜 공중합 수지를 중간층으로 해서 사용한 다층 보틀이 1997년경부터 유럽에서 사용되기 시작하였다.

그 후 다양한 배리어 보틀(Barrier Bottle)이 유럽, 미국, 호주에서 상품화되어 그 종류와 수량이 모두 증가해 왔다.

1999년에는 CVD법 또는 PVD법을 이용한 PET 보틀에 초박막 코팅을 함으로써 차단성 개량기술 실용화에 대한 뉴스가 전해져 2000년

봄부터 유럽 시장에 등장하였다.

캔 음료는 핫 벤더로도 판매되고 있으나 PET 보틀은 고온에서는 실온의 몇 배에 달하는 산소를 투과시키기 때문에 내용물의 열등화가 빨라져 핫 판매는 곤란하였다. 일본에서는 PET 맥주가 상품화되고 있지 않으나 하이 배리어(High Barrier) 내열 PET 보틀이 실용화되어 2000년초 겨울부터 차 음료의 핫 판매가 본격화되었다.

1. 고차단성 PET 보틀

[표 1]에 하이 배리어 PET 보틀의 개발 및 맥주병에 대한 실용화 상황을 제시해 놓았다.

다층 보틀은 차단성이 높은 수지를 PET 수지로 끼워넣은 3층 또는 5층의 구조를 갖는 것으로서 그 산소 차단성능은 배리어(Barrier : 차단) 수지의 종류 및 두께에 의존한다.

배리어 수지로서는 방향족 폴리아미드(MXD6)가 많이 사용되고 있어 유럽에서는 MXD6를 15% 정도 할당한 보틀을 사용하고 있는 사례가 있는데 많게는 비용면, 성능 및 재활용 상의 이유로 산소 스캐빈저(Scavenger)를

[표 1] 하이배리어 PET보틀의 기술과 맥주에 대한 실용화 상황

배리어기술		산소배리어성	실용화상황
다층보틀 Co-Injection	ANC, Schmalbach, CPT, Kortec, DevTech기타	×3~10(배리어 두께의존) ×~10(O ₂ 흡수제비용)	Bass, Heineken, Miller, Anheuser-Busch, Carlsberg, Carlsberg, Tetley 기타
다층보틀 Over molding	Plastipak (Exi-pak)	×2~3(배리어두께의존)	(내면: PET, 외면: 에폭시)
	Tetra Pak (Sealica)	?	
수지블렌드	MXD6, B-100, PEN	×1.2~1.6	
수지코팅	PPG (Epoxy Amine)	×2~12	Carlton
SiO _x 코팅	CCC-U, Essen-Krones- Leybold (BESTPET)	×2.5~3.1 (BIF) →× >5 (+top coat)	(외면 PVD 코팅)
	Tetra Pak (Glaskin)	×17	Spendrups, Bitburger
탄소막 코팅	Sidel (Actis)	×30 ×10~15 (Actis Lite)	Spendrups, Bitburger Kronenbourg, Mohren,
	Kirin (DLC)	× > 10	

병용하여 배리어 수지의 사용량을 4~5%로 하고 있다.

2001년에 전 세계로 판매된 약 2억5천만개의 PET 맥주 중 80% 이상이 다층 보틀로, 그 중 90% 정도는 산소 스캐빈저를 병용한 것이다.

PET에 배리어 수지 또는 산소 스캐빈저를 섞는 방법은 기존의 성형 설비를 그대로 사용할 수 있다는 장점이 있기는 하나, 차단 성능이 충분하지 않아 맥주용으로는 사용되고 있지 않다.

PET 보틀의 외면에 에폭시아민계 수지를 스프레이 코팅하고 적외선 오븐으로 경화시키는 방법(Bairocade)은 호주에서는 맥주용 보틀로, 미국에서는 주스용 보틀로 사용되고 있다.

SiO_x 코팅 및 탄소막 코팅은 플라즈마 기술을 이용한 초박막 코팅이다. 배리어층의 두께는 다층 보틀의 수백분의 1이지만 매우 뛰어난 차단 성능을 나타내고 있다.

플라즈마 CVD에 의한 PET 보틀에 하는 배

리어 코팅 자체는 예전부터 잘 알려져 있는 기술이라 상업 생산에 적합한 고속처리 시스템을 개발하는 것이 과제였다.

현재 BESTPET, Glaskin, ACTIS가 실용화되고 있으나 다층 보틀에 비해 역사가 짧아 상업 생산이 개시되었다고는 하나 현재 그 규모는 매우 작다. 하지만 그 뛰어난 차단 성능 비유면에서의 우위성 등으로 인해 주목받고 있다.

BESTPET는 PVD법에 의한 외면 SiO_x 코팅으로 차단 성능이 3배 정도였으나 탑 코팅을 병용(BESTPET Plus)함으로써 5~15배로 개량되었다고 보고되고 있다. 현재 맥주 업계에서의 상품화 실적은 없다.

Glaskin은 마이크로파 CVD에 의한 50mm 이하의 초박막 무색 내면 SiO_x 코팅 기술로서 2000년 봄부터 맥주용으로 사용되고 있다. 산소 차단 17배, 탄산가스 차단 25배로 보고되고 있다.

DLC는 기린 맥주사 등이 특허를 보유한 내



면탄소막(다이아몬드 라이크 카본) 코팅 기술이다.

진공장치 메이커인 유테크가 능력 2천개/hr인 처리장치를 생산하기 시작할거라는 보도가 있었다. 표에는 기재되어 있지 않으나 저진공 또는 대기압 플라즈마 코팅도 개발하고 있다.

2. ACTIS 보틀

2-1. 개요

ACTIS(Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface)는 프랑스 SIDEL사에서 개발한 하이 배리어 PET 보틀 제조기술이다. 아세틸렌을 원료로 하여 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 PET 보틀 내면에 무정형 탄소막을 코팅하는 것으로써 다층 보틀 등 다른 차단 기술에 비해 단순하고도 저렴한 방법이라 비약적으로 차단 성능을 향상시킬 수 있다.

당사는 예전부터 플라즈마 CVD법에 의한 탄소막 코팅을 검토하고 있었으나 SIDEL사가 상업생산기로서 개발한 처리 장치인 "ACTIS20"을 도입하여 품질에 대한 요구가 까다로운 일본 시장에 맞춰 몇 가지 개량을 거쳐 산소의 영향을 받기 쉬운 핫 판매녹차 음료용 보틀에 채용하여 2000년 겨울부터 출하하기 시작하였다.

2-2. 코팅 프로세스

생산기 ACTIS20은 20개의 스테이션을 갖는 로터리방식 시스템이다.

내열, 무균, 탄산 등의 보틀 종류, 형상, 두께 등에 구애받지 않아 진공 챔버에 수용할 수 있는 약 600ml 사이즈의 보틀까지 처리할 수 있기 때

문에 처리능력은 1만개/hr이다.

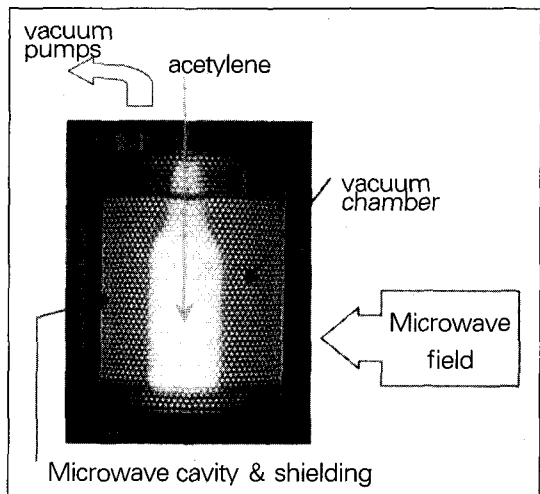
블로우 성형된 PET 보틀은 진공 챔버 안에 설치된 후 ① 진공 처리 ② 아세틸렌 가스 도입 ③ 마이크로파 조사(照射) 등의 과정을 거쳐 코팅된다. 이 과정 중에 진공도, 가스 유량, 플라즈마 상태 등이 모두 모니터되어 기준을 벗어난 보틀은 밖으로 배출된다. [그림 1]에 코팅 스테이션의 개요를 제시해 놓았다.

[그림 2]의 개요도에 나와 있는 바와 같이 아세틸렌 가스는 마이크로파에 의해 분해되어 활성 분자종(分子種)을 포함한 플라즈마 상태가 되어 보틀 내 표면에서 재결합하여 공유결합성(公有結合性) 무정형 탄소막을 형성한다. 피막은 치밀한 삼차원 가교구조를 갖고 있어 뛰어난 차단성을 보인다.

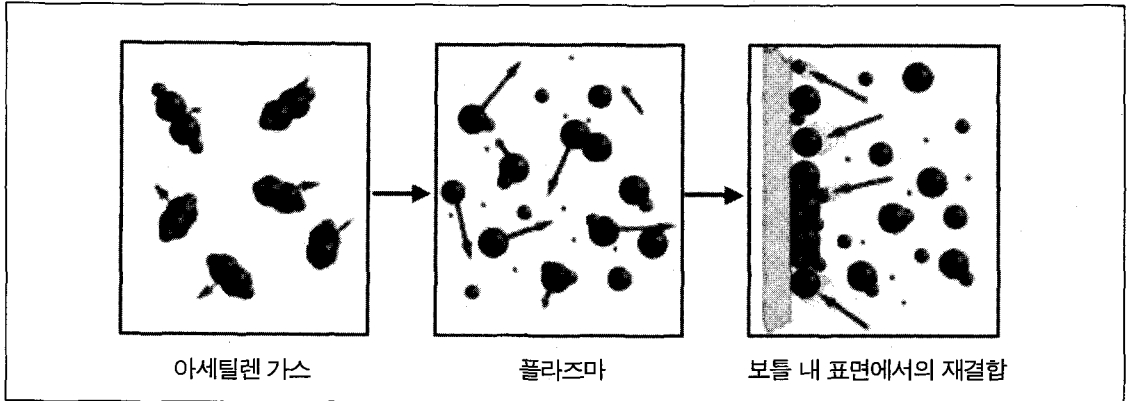
2-3. 피막 특성/ 보틀 성능

[표 2]에 ACTIS 피막의 특성을 제시해 놓았다. 피막은 거의 같은 수의 탄소 원자와 수소

[그림 1] ACTIS 테스트 스테이션



(그림 2) PET보틀 표면으로의 플라즈마 CVD(개념도)



원자로 구성되어 있어 소량의 산소 원자를 함유한다.

각종 공구나 하드 디스크의 보호 피막으로서 이용되는 유사한 탄소막(DLC=뛰어난 경도/윤활성을 갖는다)과 비교했을 때 수소함유량이 많기 때문에 이 종류의 피막으로서는 유연성이 높다. 피막은 매우 Inert하여 모든 용제에 대해 내성을 갖기 때문에, 열적으로도 매우 안정되어 있다.

또한 하지(下地:바탕) PET 수지와와의 접착성도 매우 뛰어나 핫 팩, 무균 등의 충전이나 유통 단계에서 상정되는 진동, 낙하 충격, 변형, 가온 등에 의한 박리가 발생하는 일도 없다.

피막은 담황갈색을 띠고 있으나 원조 조성 및 탄소원자의 sp^3/sp^2 비율로부터 이중결합 비율을 본다면 전체 C-C 결합 중 약 15%로 어림잡을 수 있어 착색은 공역(共役) 이중결합에서 유래된 것이라 생각된다.

피막 양은 내용물 특성 등 요구 성능에 맞춰 임의로 설정할 수 있다.

[표 3]에 제시해 놓은 것과 같이 ACTIS 보틀의 산소투과율은 내열, 어셉틱, 탄소 등의 보틀 종류, 형상, 표면 두께 등에 구애되지 않아 0.001~0.002ml/day이고 비코팅 PET 보틀의 약 30배 정도의 차단성을 갖는다. [표 4]는 탄산가스 유지성 및 중량 변화의 측정 예이다.

(표 2) ACTIS 파모특성

구분	탄소(C)	산소(O)	질소(N)	수소(H)
원소분석	47% (100)	4% (8.5)	< 1	49% (104)
파모표면XPS (ESCA) 분석	92% (100)	8% (8.7)	ND	-
ERDA, RBS	56% (100)	6% (10.7)	< 1	38% (68)

- $sp^3 : sp^2 \approx 60 : 40$ (^{13}C -CPMAS NMR)
- 파모중/500ml 보틀 : 2~8mg(두께 : 30~150nm)
- 색상 :



(표 3) ACTIS 보틀 산소투과률

	맥주형태보틀 (500ml-38g)	내열한보틀 (500ml-32g)	내열각 보틀 (500ml-32g)	내열각보틀 (500ml-32g)	무균한보틀 (500ml-23g)	무균각보틀 (500ml-23g)
ACTIS	0.0013 0.0010~0.0015	0.0011 0.0007~0.0017	0.0010 0.0004~0.0016	0.0013 0.0008~0.0019	0.0022 0.0015~0.0025	0.0017 0.0013~0.0020
PET	0.036 0.035~0.038	0.036 0.035~0.036	0.034 0.033~0.035	0.034 0.034~0.035	0.043 0.041~0.045	0.045 0.043~0.046

(22℃ - 60%RH, MOCON OX - TRAN)(ml/day)

통상 PET 보틀에서는 20℃-16주간에 15~25%의 탄산가스 손실이 있는 데 비해 ACTIS 보틀에서는 겨우 2~3%에 지나지 않는다. 또한 ACTIS 보틀은 수분투과율도 꽤 적다는 걸 알 수 있다.

ACTIS 보틀은 내면에 차단층을 갖기 때문에 PET 보틀 기벽(器壁) 안에 존재하는 매트릭스 산소, 중합촉매, 아세트알데히드, 오리고마 등의 내용물로의 이행을 방지함과 동시에 내용물의 향기 성분, 탄산가스 등의 기벽으로의 수착(收着) 등에 의한 감소 또한 방지된다.

이러한 점이 외면 코팅이나 다층에는 없는 특징이다.

2-4. ACTIS Lite

PET 보틀 재활용 추진협의회는 PET 보틀의 재활용을 향상시키기 위해 2001년 4월에 “자주 설계 가이드라인”을 개정하여 칼라 보틀의 사용

을 중지함과 동시에 사용할 재료에 대해서도 새롭게 정해놓은 “재료평가 기준”에 적합할 것을 요구하였다.

ACTIS 피막은 매우 얇아 무시할 수 있는 정도라 재활용 보틀을 섬유, 시트로 재생하는 공정 또는 재생 제품의 물성 등에 영향을 끼치지 는 않지만 색조에 관한 기준을 만족시키지는 못 하였다.

이 때문에 피막 양을 감소함으로써 색조를 개량함과 동시에 차단성을 최대한 확보하기 위한 처리 조건의 최적화를 실행하여 “재료평가기준”에 적합한 ACTIS Lite를 개발하였다.

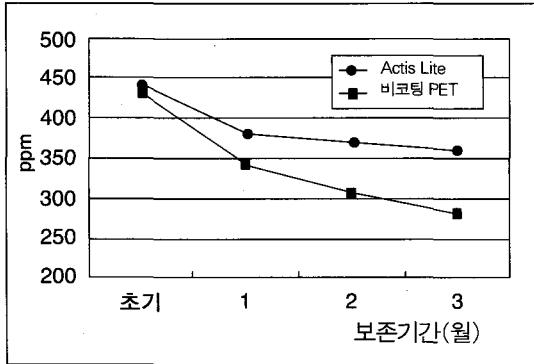
ACTIS Lite의 피막 양은 350ml 보틀에서는 2~3mg으로 보틀 중량의 100ppm 정도이고 두께는 40~50nm으로 종래의 ACTIS 보틀의 1/3 이상이다.

차단 성능은 산소투과율로 보았을 때 0.002~0.004ml/day로 다른 차단 기술과 비교해도 충

(표 4) CO₂보틀률, 중량(수분)Lose

구 분	맥주형태보틀 (500ml-38g) 맥주리팩, 초기GV=2		탄소용페타로이드보틀 (500ml-32g) 탄소수팩, 초기GV=4.10	
	CO ₂ 보틀률(GV)	중량(수분)	CO ₂ 보틀률(GV)	중량(수분)Lose
Actis	97%	0.3g	98%	0.8g
PET	84%	2.3g	76%	2.9g

[그림 3] 오렌지 과즙 비타민C 잔존량(실온보존)




분히 높은 수준을 유지하고 있다. [그림 3]에 ACTIS Lite 보틀에 들어 있는 오렌지 과즙 속의 비타민C(산소 차단 성능의 지표로서 이용된다)의 잔존량을 제시해 놓았다. 또한 PET 수지의 아세트알데히드나 촉매의 용출에 대해서도 종래의 ACTIS 보틀과 같은 방지 효과를 발휘한다는 것을 확인할 수 있었다.

3. 끝으로

플라스틱 보틀의 약점이었던 차단성을 대폭 향상시킨 하이 배리어 PET 보틀에 넣은 맥주가, 유럽, 미국 등에서 실용화되고 있어 그 동향에 관심이 모아지고 있다.

일본에서는 하이 배리어 내열 PET 보틀이 실용화되어, 종전에는 곤란하였던 차 음료 등의 핫 판매가 개시되었다.

ACTIS 보틀은 그 뛰어난 차단성능이 인정받아 핫 판매용 녹차 음료에 채용되어 2000년 초 겨울부터 생산을 시작하였다. 처리량을 감소하고 색조를 개량한 ACTIS Lite는 “자주설계 가이드 라인(재료평가 기준)”을 만족시키는 재활용 적성을 갖추고 동시에 다른 하이 배리어 PET 보틀에 뒤지지 않는 차단 성능을 유지하고 있다. 

롤 막힘 완전 해결!!

롤(roll)막힘, 오염, 기타 세척에 대해 애로를 느끼고 계십니까?
그러시다면 바로 click 하십시오.

 www.yerim.com

세척서비스

- Biojet(완벽한 물리적 세척)
- 잠착상태로 세척
 - 탈착하여 세척

셀 막힘 테스트

- 오염정도를 확인가능
Ravol (셀 용적측정 장비)



세정액

- Biojet(화학적 세척)
- 인체에 무해한 무용제 타일
- 수성잉크용, 유성잉크용, UV잉크용

보조 부품

- 브러시 (효과적인 세척)
- 스테인레스 솔 : 세라믹용
 - 구리 솔 : 크롬용
- 휴대용 현미경(100배)

예심사

전화 : 031-424-4505 팩스 : 031-423-8169

Home page : www.yerim.com e-mail : kjchoi@yerim.com