

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 29/04  
C08L 53/00

(45) 공고일자 2005년05월24일  
(11) 등록번호 10-0490710  
(24) 등록일자 2005년05월12일

(21) 출원번호 10-2000-0010472  
(22) 출원일자 2000년03월02일

(65) 공개번호 10-2000-0062720  
(43) 공개일자 2000년10월25일

(30) 우선권주장 99-055264 1999년03월03일 일본(JP)  
99-161190 1999년06월08일 일본(JP)  
99-161191 1999년06월08일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 구라레  
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621

(72) 발명자 다이신지  
일본오카야마켄구라시킴시사카즈1621

시모히로유키  
일본오카야마켄구라시킴시사카즈1621

나카야마사카즈  
일본오카야마켄구라시킴시사카즈1621

다카마쓰히데오  
일본이바라키켄가시마군가미스마치도와다36

마에다미즈호  
일본이바라키켄가시마군가미스마치도와다36

(74) 대리인 이병호  
김영관  
홍동오

심사관 : 이하연

(54) 산소 흡수성 수지 조성물

요약

탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a), 산소 투과 속도가 500ml·20μm/m<sup>2</sup>·day·atm(20℃, 65% RH) 이하인 가스 차단성 수지(b) 및 전이금속염(c)을 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물 및 이를 사용한 성형품은, 산소에 대하여 감수성이 높아서 열화(劣化)되기 쉬운 제품, 특히 식품 및 음료 제품을 포장하는 경우, 산소를 흡수·소거(掃去)하는 효과가 우수하다.

대표도

도 1

색인어

산소 흡수성 수지 조성물, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지, 가스 차단성 수지, 전이금속염, 다층 용기, 캡

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 실시예 1의 단층 필름의 산소 흡수량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1의 다층 필름의 산소 투과량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1의 다층 필름으로 이루어진 파우치 속의 산소 흡수량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 2 내지 5의 수지 조성물과 비교예 1의 EVOH 수지의 산소 흡수량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2 내지 5와 비교예 1의 다층 구조체의 산소 투과량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.
- 도 6은 실시예 6 내지 8의 수지 조성물의 산소 흡수량을 시간에 대하여 플롯한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산소에 대하여 감수성이 높아서 열화(劣化)되기 쉬운 제품, 특히 식품, 음료, 의약품, 화장품 등의 포장 재료, 용기 등에 사용되는, 산소 흡수성 수지 및 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성에 추가하여, 가스 차단성, 방습성, 향기 보존성 및 향미(flavor) 차단성이 우수한 산소 흡수성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물 또는 수지를 사용한 성형품, 예를 들면, 식품, 음료, 의약품, 화장품 등의 포장 재료, 용기 등에 관한 것이다.

산소에 대하여 감수성이 높아서 열화되기 쉬운 제품이 산소에 폭로(暴露)되는 것을 막음으로써, 제품의 품질을 유지하고, 저장 수명, 소위 "셸프 라이프(shelf life)"를 연장할 수 있음은 잘 공지되어 있다. 예를 들면, 포장 재료를 사용하여, 산소 대기하에서 열화되기 쉬운 식품의 산소 폭로를 억제함으로써 식품의 품질이 유지되고 식품의 부패가 방지된다. 또한, 이러한 종류의 포장은 제품의 상품 가치를 보다 오래 유지하여, 폐기와 재구입에 따라 발생하는 경비를 감소시킨다. 식품의 포장 분야에서는, 산소 폭로를 제한하는 수 종류의 수단이 이미 개발되어 있다. 현재, 일반적으로 사용되는 수단에는, 개량 대기 포장(MAP), 진공 포장 및 산소 차단 필름 포장이 포함된다. MAP와 진공 포장의 경우, 산소 농도가 낮은 대기를 포장에 사용하고, 산소 차단 필름 포장의 경우, 산소가 포장 환경에 유입되는 것을 물리적으로 방지한다.

위의 산소 차단 필름 포장은, 가장 고전적으로 사용되고 있는 수단이고, 필름 재료로서 각종 가스 차단성 수지가 사용되고 있다.

이러한 가스 차단성 수지로서는, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(이하, EVOH로 약칭함), 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴 등이 널리 사용되고 있다. 이들 수지는, 산소 또는 탄산 가스 차단성이 우수한 재료이고, 또한 용융 성형이 가능하고, 포장용 필름, 시트, 병, 용기 등에 널리 사용 가능하다. 이러한 수지는, 내습성, 기계적 특성 등이 우수한 열가소성 수지, 그 중에서도 폴리에틸렌계 수지 층과 적층되어, 다층 플라스틱 포장재로서 적합하게 사용되고 있다. 예를 들면, 백(bag), 병, 컵, 파우치(pouch) 등의 형태로 산소 차단성이 우수한 용기로서 식품, 화장품, 의화학약품, 화장품류(toiletry) 등의 각종 분야에서 널리 사용되고 있다.

이러한 가스 차단성 수지를 사용한 포장 재료는, 산소, 탄산 가스 등의 차단성이 우수하지만, 통조림 등의 용도로 사용되는 금속 소재나, 병조림 등의 용도로 사용되는 유리와 같이, 산소 등의 기체에 대한 투과성이 영(zero)에 한없이 가까운 것은 아니고, 아직은 무시할 수 없는 양의 기체를 투과시킨다. 특히 식품용 포장 재료에 있어서는, 장기간 보존하는 경우, 내용물의 산화에 의한 품질의 저하가 걱정되기 때문에, 산소 차단성의 개량이 강하게 요구되고 있다. 또한, 산화되기 쉬운 내용물을 포장하는 경우, 내용물 포장시나 충전시에 내용물과 동시에 포장 용기로 혼입되는 산소를 소거함으로써, 내용물의 열화를 막는 것도 요구되고 있다. 이 때문에, 포장 환경 속에 산소 소거제를 봉입하는 것 또는 산소 소거제를 가스 차단성 수지에 혼입시켜 가스 차단성 수지에 산소 소거 기능을 부여하는 것이 제안되고 있다. 특히 가스 차단성 수지에 산소 흡수 기능을 부여하는 경우, 포장 내부 전체를 통한 균일한 소거 효과가 얻어지고, 추가하여 포장재 벽을 통과하는 산소가 소거제에 의해 소거된다. 이 때문에, 포장 내부 전체를 통하여 산소의 레벨을 최소한으로 유지하는 것이 가능하게 된다.

위의 산소 소거제로서는 각종 화합물이 공지되어 있지만, 개량된 산소 소거제로서, 전이금속 촉매와 에틸렌성 불포화 화합물(예를 들면, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등)을 함유하는 조성물이 제안되어 있다(일본 공개특허공보 제(평)5-115776호 참조). 이 공보에는, 에틸렌성 불포화 화합물로서 트랜스-1,4-폴리이소프렌과 1,2-폴리부타디엔이, 그리고 전이금속 촉매로서 코발트 화합물이 예시되어 있다. 그렇지만, 당해 산소 소거제의 산소 소거 효과는 반드시 충분치가 않고, 또한 경우에 따라서는, 유용한 산소 소거의 개시까지의 지연(이하, 유도 기간이라고 한다)이 오래 걸리게 되는 문제를 갖고 있다.

가스 차단성 수지에 산소 흡수 기능(소거 기능)을 부여하는 방법으로서, 다음과 같은 방법이 제안되어 있다: ① EVOH에 전이금속 등의 산화 촉매를 가함으로써 당해 EVOH를 산화되기 쉽게 하고, 투과하고자 하는 산소와 당해 EVOH를 반응시키고, 이로써 EVOH에 산소 흡수 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)4-211444호); ② 폴리비닐 클로라이드에 전이금속 등의 산화 촉매를 가함으로써 당해 폴리비닐 클로라이드를 산화되기 쉽게 하고, 투과하고자 하는 산소와 당

해 폴리비닐 클로라이드를 반응시키고, 이로써 폴리비닐 클로라이드에 산소 흡수 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)4-45144호); ③ 폴리올레핀과 산화 촉매로 이루어진 수지 조성물을 EVOH에 분산시켜, 투과하고자 하는 산소와 EVOH 중의 폴리올레핀을 반응시킴으로써 산소 흡수 기능을 갖는 수지 조성물을 얻는 방법(일본 공개특허공보 제(평)5-156095호) 및 ④ EVOH, 폴리올레핀 및 산화 촉매를 배합하고, 투과하고자 하는 산소와 폴리올레핀 및 EVOH를 반응시킴으로써 산소 흡수 기능을 갖는 수지 조성물을 얻는 방법(일본 공개특허공보 제(평)5-170980호).

그렇지만, 상기한 ① 및 ②의 방법은 산소 차단성의 향상 효과가 충분하지가 않고, 또한 산화 촉매를 다량으로 첨가하기 때문에 투명성이 충분하지 않다고 하는 문제가 있다. ③ 및 ④의 방법에서도, 가스 차단성 수지에 폴리올레핀을 가함으로써 투명성이 현저하게 손상된다고 하는 문제를 갖고 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 산소에 대하여 감수성이 높아서 열화되기 쉬운 제품, 특히 식품, 음료, 의약품, 화장품 등을 포장하는 경우에 있어서, 산소를 소거 또는 흡수하는 효과가 우수한 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 산소를 소거 또는 흡수하는 효과에 추가하여, 가스 차단성, 투명성, 방습성, 향기 보존성 및 향미 차단성이 우수한 산소 흡수성 수지 조성물을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 위의 성질을 갖는 수지를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 위의 조성물 또는 수지를 사용하여, 산소 흡수성, 가스 차단성 등이 우수한 성형품을 제공하는데 있다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명은, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a), 산소 투과 속도가  $500\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}(20^\circ\text{C}, 65\% \text{RH})$  이하인 가스 차단성 수지(b) 및 전이금속염(c)을 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물에 관한 것이다.

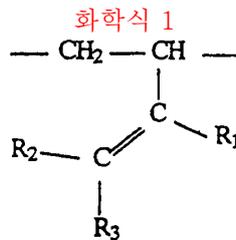
바람직한 실시양태에 있어서, 당해 수지 조성물의 산소 흡수 속도는  $0.01\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$  이상이다.

본 발명은 또한, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)와 산소 투과 속도가  $500\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}(20^\circ\text{C}, 65\% \text{RH})$  이하인 가스 차단성 수지(b)를 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물로서, 산소 흡수 속도가  $0.01\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$  이상인 산소 흡수성 수지 조성물에 관한 것이다.

바람직한 실시양태에 있어서는, 위의 두 종류의 산소 흡수성 수지 조성물에 있어서의 열가소성 수지(a)가 탄소-탄소 이중결합을  $0.0001\text{eq}/\text{g}$  이상의 비율로 함유한다.

바람직한 실시양태에서, 열가소성 수지(a)가 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체이다.

더욱 바람직한 실시양태에서, 열가소성 수지(a)가 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 갖고, 수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000이다.



위의 화학식 1에서,

$\text{R}_1$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

$\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기,  $-\text{COOR}_4$ (여기서,  $\text{R}_4$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다),  $-\text{OCOR}_5$ (여기서,  $\text{R}_5$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로겐 원자이다.

또한, 바람직한 실시양태에서, 가스 차단성 수지(b)의 굴절률이 1.50 내지 1.56이다.

더욱 바람직한 실시양태에서, 가스 차단성 수지(b)가 폴리비닐 알콜계 수지, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다.

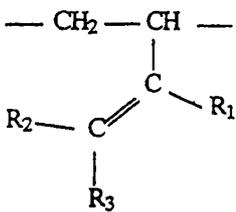
바람직한 실시양태에서, 가스 차단성 수지(b)가, 에틸렌 함유량이 5 내지 60mol%이고 비누화도가 90% 이상인 에틸렌-비닐 알콜 공중합체이다.

또한, 바람직한 실시양태에서, 전이금속염(c)이 철염, 니켈염, 구리염, 망간염 및 코발트염으로부터 선택된 1종 이상이다. 바람직한 실시양태에 있어서, 전이금속염(c)이 금속 원소로 환산하여 1 내지 5000ppm의 비율로 함유된다. 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)와의 굴절률 차이가 0.01 이하이다. 더욱 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)가 0.1 내지 30중량%의 비율로 함유되고 가스 차단성 수지(b)가 99.9 내지 70중량%의 비율로 함유된다.

또한, 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)로 이루어진 입자가 가스 차단성 수지(b)의 매트릭스 속에 분산되어 있다.

본 발명은, 또한, 수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000이고, 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 가지며 당해 구조 단위에 의해 수지 속으로 도입되는 탄소-탄소 이중결합이 0.0001eq/g 이상인 열가소성 수지(a)와 금속 원소로 환산하여 1 내지 10000ppm의 전이금속염(c)을 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

바람직한 실시양태에 있어서, 산소 흡수 속도가 0.01 ml/m<sup>2</sup>·day 이상이다.

또한, 바람직한 실시양태에 있어서, 화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub>이 메틸기이고 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 각각 수소원자이다.

더욱 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)가 방향족 비닐 화합물로부터 유도된 구조 단위를 갖는다.

그리고, 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)가 화학식 1을 포함하는 폴리이소프렌 블럭과 폴리스티렌 블럭으로 주로 이루어진다.

또한, 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)가 폴리스티렌 블럭-화학식 1을 포함하는 폴리이소프렌 블럭-폴리스티렌 블럭으로 이루어진 3원 블럭 공중합체이다.

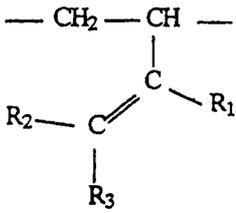
바람직한 실시양태에서, 또한 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이다.

더욱 바람직한 실시양태에서, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지가, 산소 투과 속도가 500ml·20μm/m<sup>2</sup>·day·atm(20℃, 65% RH) 이하인 가스 차단성 수지(b)이다.

보다 바람직한 실시양태에 있어서, 열가소성 수지(a)로 이루어진 입자가 가스 차단성 수지(b)의 매트릭스 속에 분산되어 있다.

본 발명은 또한, 수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000이고 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 가지며 당해 구조 단위에 의해 수지 속으로 도입되는 탄소-탄소 이중결합이 0.0001eq/g 이상이고 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 산소 흡수성 열가소성 수지에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 함유하는 성형품에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 포함하는 층을 갖는 다층 구조체에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 포함하는 층을 갖는 다층 용기에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 층을 포함하고, 전체층 두께가 300 $\mu$ m 이하인 다층 필름으로 이루어진 다층 용기에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 층을 갖는 다층 용기에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 개스킷을 장착하여 이루어진 캡에 관한 것이다.

본 명세서에 있어서, 산소를 "소거(掃去)한다"란, 주어진 환경에서 산소를 흡수·소비하거나, 이의 양을 감소시키는 것을 말한다.

본 발명에서는, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)가 사용된다. 열가소성 수지(a)는 분자내에 탄소-탄소 이중결합을 갖기 때문에, 산소와 효율종게 반응하는 것이 가능하며, 산소 소거 기능(산소 흡수 기능)이 얻어진다. 탄소-탄소 이중결합은 공액 이중결합을 포함하지만, 방향족 환에 포함되는 다중결합은 포함하지 않는다.

탄소-탄소 이중결합은 바람직하게는 열가소성 수지(a) 속에 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유된다. 당해 이중결합은 보다 바람직하게는 0.0005eq/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.001eq/g 이상, 가장 바람직하게는 0.002eq/g 이상의 비율로 함유된다. 탄소-탄소 이중결합의 함유량이 0.0001eq/g 미만인 경우, 산소 흡수 속도가 충분하게 되지 않아, 본 발명의 조성물의 산소 소거 효과가 충분히 향상되지 않는 경우가 있다.

열가소성 수지(a)의 분자량은 바람직하게는, 상기한 바와 같이, 1000 내지 500000이다. 또한, 수지 조성물의 성형·가공성, 이로부터 얻어지는 성형품의 기계적 성질 및 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지로의 분산성을 고려하면, 보다 바람직하게는 10000 내지 250000, 가장 바람직하게는 40000 내지 200000이다.

열가소성 수지(a)의 분자량이 1000 미만인 경우, 수지 조성물의 성형·가공성 또는 취급 용이성이 현저하게 저하될 우려가 있고, 성형품으로 만들었을 경우의 강도나 신도 등 기계적 성질도 저하될 우려가 있다. 또한, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지(예를 들면, 가스 차단성 수지)와 혼합하여 사용하는 경우, 분산성이 저하되고, 그 결과, 가스 차단성과 산소 소거 성능이 저하되는 경우가 있다. 수 평균 분자량이 500000을 넘는 경우에 있어서도, 수지 조성물의 성형·가공성이 저하되는 일이 있다. 또한, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지와 혼합하여 사용하는 경우, 분산성이 저하되고, 가스 차단성과 산소 소거 성능이 저하되는 일도 있다.

열가소성 수지(a)의 탄소-탄소 이중결합은 일반적으로 디엔 화합물로부터 유래하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(a)의 합성에 사용되는 디엔 화합물의 예로서는, 이소프렌, 부타디엔, 2-에틸-부타디엔, 2-부틸부타디엔 등을 들 수 있다. 디엔 화합물로서, 한 가지 성분만을 사용하여도 좋고, 두 가지 성분을 동시에 사용하여도 좋으며, 특별히 제한되지 않는다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(a)의 탄소-탄소 이중결합은 주쇄에 포함되어도 좋고 측쇄에 포함되어도 좋지만, 측쇄에 포함되는 이중결합의 양이 많은 쪽이(즉, 탄소-탄소 이중결합을 갖고 있는 기가 측쇄에 많은 쪽이) 산소 흡수 속도를 빠르게 하기 때문에 바람직하다. 예를 들면, 열가소성 수지(a)의 합성 원료로서 이소프렌 또는 부타디엔을 사용하는 경우, 얻어지는 열가소성 수지(a) 중의 비닐 결합 함유량은 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상인 것이 보다 바람직하고,

30% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 비닐 결합 함유량이란, 중합체 중의 모든 디엔 유래 단위 중에 비닐 결합(CH<sub>2</sub>=CH-)을 형성한 것(1, 2 부가 중합한 것)의 비율을 말한다. 또한, 중합 후에 존재하는 이중결합은, 본 발명의 조성물의 성능을 방해하지 않는 범위에서 이의 일부가 수소에 의해 환원되어 있어도 상관없다.

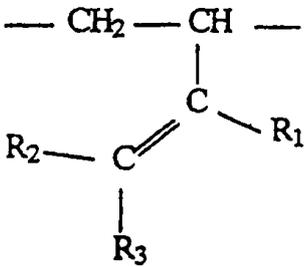
비닐 결합의 함유량을 10% 이상으로 하기 위해서는, 이소프렌 등의 디엔 화합물을 중합시킬 때, 공촉매(共觸媒)로서 루이스 염기가 사용된다. 루이스 염기의 예로서는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등의 글리콜 에테르류, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌 디아민(TMEDA), 트리에틸렌 디아민 등의 3급 아민류, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린 등의 에테르 함유 아민류를 들 수 있다. 루이스 염기는 후술하는 개시제 100중량부당 0.1 내지 400중량부로 사용된다.

용매로서는 불활성인 유기 용매를 사용한다. 특히 탄소수 6 내지 12의 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 및 이들의 환상 유사물이 적합하다. 방향족계 용매, 예를 들면, 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등도 적합하다. 중합은 통상 -20 내지 80°C의 온도 범위, 1 내지 50시간의 범위에서 행하여진다.

이렇게 하여 얻어지는 열가소성 수지(a)는 측쇄에 이중결합을 많이 포함하기 때문에 산화되기 쉬워서 산소 흡수 성능이 우수하다.

적합한 열가소성 수지(a)로서는, 예를 들면, 화학식 1의 단위를 적어도 1종 갖고, 수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000인 수지를 들 수 있다:

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

상기 화학식 1의 정의에 있어서, 아릴기의 탄소수는, 바람직하게는 6 내지 10이고, 알킬아릴기의 탄소수는 바람직하게는 7 내지 12이며, 알콕시기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 10이고, 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기를, 아릴기의 예로서는 페닐기를, 알킬아릴기의 예로서는 벤질기를, 알콕시기의 예로서는 메톡시기 또는 에톡시기를, 할로젠 원자의 예로서는 염소원자를 각각 들 수 있다.

열가소성 수지(a)가 갖는 화학식 1의 구조 단위가 R<sub>1</sub>로서 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 갖는 경우(특히, 이소프렌, 2-에틸부타디엔, 2-부틸부타디엔을 중합시켜 이루어지는 구조 단위를 갖는 경우), 열가소성 수지(a)가 산화되기 쉬우므로, 산소 흡수성 수지로서 바람직하다. 그 중에서도, 열가소성 수지(a)가, 화학식 1의 구조 단위로서 이소프렌을 중합시켜 이루어지는 구조 단위(즉, 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub>이 메틸기이고 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>가 수소원자인 경우)를 포함하는 경우는 이의 구조 단위의 이중결합(비닐 결합)이 산소와 효과적으로 반응하기 때문에, 특히 열가소성 수지(a)가 산화되기 쉬워서 산소 흡수성이 우수하다. 또한 이소프렌은 입수가 용이하고, 다른 단량체와 용이하게 중합되기 때문에, 열가소성 수지(a) 합성 비용면에서도 적합하다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(a)는, 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체인 것이 바람직하다. 열가소성 수지(a)가 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체인 경우, 디엔 화합물의 이중결합과 산소가 쉽게 반응하여 산소 차단성과 산소 소거 효과를 향상시킬 수 있다. 또한, 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합 비율을 조정하여 열가소성 수지(a)의 성형·가공성을 향상시킬 수 있고, 또한 경도를 변화시키는 것도 가능해진다. 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합 비율을 조정함으로써 얻어지는 열가소성 수지(a)의 굴절률을 조정하는 것이 가능하다. 따라서, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 조성물이 가스 차단성 수지(b)를 함유하는 경우에는, 가스 차단성 수지(b)의 굴절률과 열가소성 수지(a)의 굴절률과의 차이를 작게 설정할 수 있고, 그 결과, 투명성이 우수한 제품이 얻어진다. 이와 같이, 본 발명의 조성물을, 각종 포장 재료에 알맞은 물성으로 조정하는 것이 가능해진다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(a)의 합성에 사용되는 방향족 비닐 화합물로서는, 스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 3-비닐나프탈렌, 3-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비용과 중합 용이성 면에서 스티렌이 가장 바람직하다.

열가소성 수지(a)가, 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체인 경우, 당해 공중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 이들의 복합물이라도 좋으며, 특별히 제한되지 않는다. 제조성과 열가소성 수지(a)의 기계적 특성, 취급 용이성 및 산소 흡수 속도 면에서, 블록 공중합체인 것이 바람직하다.

열가소성 수지(a)가 블록 공중합체인 경우, 이의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 음이온 중합법을 사용하는 것이 적합하다. 이 때, 방향족 비닐 화합물 블록의 수 평균 분자량의 범위는, 바람직하게는 300 내지 100000이고, 보다 바람직하게는 1000 내지 50000이며, 더욱 바람직하게는 3000 내지 50000이다. 방향족 비닐 화합물 블록의 분자량이 300 미만인 경우, 열가소성 수지(a)의 용융 점도가 낮고, 수지 조성물의 성형·가공성 또는 취급성이 나쁜 경우가 있다. 또한, 성형품으로 만들었을 경우의 강도나 신도 등 기계적 성질이 저하되는 경향이 있다. 또한, 후술하는 바와 같이, 열가소성 수지(a)를 가스 차단성 수지(b)와 같은 다른 수지에 분산시키는 양태의 경우, 열가소성 수지(a)의 분산성이 저하되고, 그 결과, 산소 소거 성능이 저하될 우려가 있다. 방향족 비닐 화합물 블록의 분자량이 100000을 넘는 경우, 열가소성 수지(a)의 용융 점도가 높아서 열가소성이 손상되기 때문에, 수지 조성물의 성형·가공성이 저하된다. 또한, 열가소성 수지(a)의 분산성도 저하되기 때문에, 그 결과 산소 소거 성능이 저하되는 경향이 있다.

블록 공중합체의 블록 형태는  $A(BA)_n$  또는  $(AB)_n$ 으로 나타낸다. 여기서, A는 방향족 비닐 화합물로 이루어진 블록을 나타내고, B는 디엔 화합물로 이루어진 블록을 나타내며, n은 1 이상의 정수이다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 수지(a)는 2원 블록 공중합체 또는 3원 블록 공중합체인 것이 바람직하고, 3원 블록 공중합체인 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 방향족 비닐 화합물로 이루어진 블록이 폴리스티렌 블록이고 디엔 화합물로 이루어진 블록이 폴리이소프렌인 것이 비용과 중합 용이성 면에서 적합하다. 특히, 열가소성 수지(a)가 화학식 1을 포함하는 폴리아이소프렌 블록과 폴리스티렌 블록으로 이루어진 2원 블록 공중합체인 경우, 중합 용이성, 취급 용이성, 산소 흡수 속도 및 비용 면에서 바람직하다. 열가소성 수지(a)가 폴리스티렌 블록-화학식 1을 포함하는 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록으로 이루어진 3원 블록 공중합체인 경우, 중합 용이성, 취급 용이성, 산소 흡수 속도 및 비용에 추가하여, 기계적 성질의 향상 면에서 보다 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서의 열가소성 수지(a)는 디엔 화합물로부터 유도되는 블록에 있어서의  $\tan\delta$ 의 주분산 피크 온도 범위가  $-40^\circ\text{C}$  내지  $60^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다.  $\tan\delta$ 의 주분산 피크 온도가  $-40^\circ\text{C}$  미만인 경우, 산소 흡수 속도가 느려져서 산소 소거 성능이 저하되는 경향이 있다.  $\tan\delta$ 의 주분산 피크 온도가  $60^\circ\text{C}$ 를 넘는 경우, 저온에서의 산소 흡수 속도가 느려져서 산소 소거 성능이 저하되는 경향이 있다. 산소 소거 성능면을 고려하면, 디엔 화합물로부터 유도되는 블록에 있어서의  $\tan\delta$ 의 주분산 피크 온도 범위는  $-20^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하고,  $-10^\circ\text{C}$  내지  $30^\circ\text{C}$ 가 더욱 바람직하다.

방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 블록 공중합체는 다음의 여러 가지 방법으로 얻어진다. 알킬리튬 화합물을 개시제로 하여 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물을 중합시키고, 커플링제로 커플링하는 방법 또는 디리튬계 화합물을 개시제로 하여 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 순차 중합시키는 방법 등을 대표적인 것으로서 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 알킬리튬 화합물의 예로서는, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 10인 알킬 화합물을 들 수 있다. 특히 메틸리튬, 에틸리튬, 벤질리튬 및 부틸리튬이 바람직하다.

커플링제로서는 디클로로메탄, 디브로모메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄 등이 사용된다. 디리튬 화합물의 예로서는, 나프탈렌디리튬, 올리고스티리리튬, 디리티오헥실벤젠 등을 들 수 있다. 사용량은, 중합에 사용되는 전체 단량체 100중량부에 대하여, 개시제 0.01 내지 0.2중량부, 커플링제 0.04 내지 0.8중량부가 적당하다.

블록 공중합체는 중합 반응액을 메탄올 등의 빈용매(貧溶媒) 속에 첨가하고, 응고시킨 후, 가열 또는 감압 건조시키거나, 중합 반응액을 끓는 물에 적하하여, 용매를 공비·제거한 후, 가열 또는 감압 건조시켜 얻어진다.

당해 열가소성 수지(a)는 단일 수지나 복수의 수지로 이루어진 혼합물이나 다 좋다. 혼합물인 경우에, 투명성이 양호한 성형품을 얻고 싶은 경우에는, 두께가  $20\mu\text{m}$ 인 필름에 있어서, 이의 내부 헤이즈 값이 10% 이하인 것이 바람직하다.

열가소성 수지(a)는 구조상 산화되기 쉽기 때문에, 예를 들면, 보존시의 산화를 방지하기 위해서, 산화방지제를 미리 첨가하여 놓는 것도 장려된다.

산화방지제의 예로서는, 2,5-디-3급-부틸하이드로퀴논, 2,6-디-3급-부틸-p-크레졸, 4,4'-티오비스(6-3급-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-3급-부틸페놀), 옥타데실-3-(3',5'-디-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-3급-부틸페놀), 2-3급-부틸-6-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 2,6-디-(3급-부틸)-4-메틸페놀(BHT), 2,2'-메틸렌비스-(6-3급-부틸-p-크레졸), 아인산트리페닐, 아인산트리스-(노닐페닐), 티오디프로피온산디라우릴 등을 들 수 있다.

산화방지제의 첨가량은, 조성물 중의 성분의 종류, 함유 비율, 사용 목적, 보존 조건 등을 고려하여 최적량이 결정된다. 일반적으로 산화방지제를 많이 포함하는 경우, 열가소성 수지(a)를 포함하는 수지 조성물을 투과하고자 하는 산소와 열가소성 수지(a)와의 반응이 방해된다. 이 때문에, 본 발명의 조성물의 산소 차단성과 산소 소거 기능이 충분히 발휘되지 않는 경우가 있다. 한편, 산화방지제를 포함하지 않는 경우 또는 이의 함유량이 지나치게 적은 경우, 열가소성 수지(a)의 보존시 또는 용융가공시에 산소와의 반응이 진행되어 실제 사용시에는 산소 흡수 성능이 저하되어 버리는 경우가 있다.

열가소성 수지(a)를 불활성 가스 상태에서 보존하는 경우나, 비교적 저온으로 또는 질소 밀봉한 상태로 용융 배합하여 수지 조성물을 제조하는 경우 등은, 산화 방지제의 양이 적어도 좋다.

또한, 산화를 촉진시키기 위해서 용융 배합시에 전이금속염으로 이루어진 산화 촉매(c)를 첨가하는 것과 같은 경우, 열가소성 수지(a)가 어느 정도의 양의 산화방지제를 포함하고 있어도, 양호한 산소 흡수 능력을 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있

다. 이러한 경우의 산화방지제의 함유량은, 0.01 내지 1중량%가 바람직하고, 0.02 내지 0.5중량%가 보다 바람직하다. 산화방지제는, 상기한 바와 같이, 열가소성 수지(a)에 미리 첨가되어 있어도 좋고, 또는 후술하는 다른 일반적인 첨가제와 같이 산소 흡수성 수지 조성물의 각 성분을 혼합할 때에 추가되어도 좋다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물에 함유되는 가스 차단성 수지(b)의 산소 투과 속도는, 20°C, 상대습도 65%의 조건하에서 측정된 값이 500ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm 이하인 것이 바람직하다. 이 값은, 20 $\mu$ m의 두께로 환산하였을 때의 산소 투과 속도가 500ml/m<sup>2</sup>·day·atm 이하인 것을 의미한다. 산소 투과 속도가 500ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm을 초과하면, 가스 차단 성능이 충분히 발휘되지 않는다. 양호한 가스 차단성을 얻기 위해서는, 가스 차단성 수지(b)의 산소 투과 속도가 작은 쪽이 바람직하다. 바람직하게는, 100ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm 이하이고, 보다 바람직하게는 20ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm 이하이며, 더욱 바람직하게는, 5ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm 이하이다.

이러한 가스 차단성 수지(b)와 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)를 배합함으로써, 수지(b)에 의한 가스 차단 효과에 추가하여 수지(a)에 의한 산소 포착 효과가 발휘되고, 그 결과 극히 고도의 가스 차단성을 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용하는 가스 차단성 수지(b)의 굴절률은 1.50 내지 1.56인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, 후술하는 바와 같이, 가스 차단성 수지(b)의 굴절률과 열가소성 수지(a)의 굴절률과의 차이가 커지고, 얻어지는 수지 또는 수지 조성물의 투명성이 저하된다. 일반적으로, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)의 굴절률이 위의 범위에 있는 경우가 많기 때문에, 열가소성 수지(a)와의 굴절률과 가스 차단성 수지(b)의 굴절률의 차이를 작게 하는 것이 용이하게 되어, 그 결과 투명성이 양호한 수지 조성물을 얻는 것이 가능해진다. 가스 차단성 수지(b)의 굴절률은 보다 바람직하게는 1.51 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.52 이상이다. 더욱 바람직하게는 1.55 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.54 이하이다.

가스 차단성 수지(b)의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 상기와 같이, 산소 투과 속도가 500ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm 이하이고, 또한, 굴절률이 1.50 내지 1.56이라고 하는 조건을 만족시키는 가스 차단성 수지(b)의 예로서는, EVOH, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴 등이 대표적인 수지로서 예시되지만, 이들 수지에 한정되지 않는다.

가스 차단성 수지(b)로서는, 폴리비닐 알콜계 수지(b1) 폴리아미드(b2), 폴리비닐 클로라이드(b3) 및 폴리아크릴로니트릴(b4) 등을 들 수 있다.

가스 차단성 수지(b) 중 폴리비닐 알콜계 수지(b1)는, 비닐 에스테르의 단독중합체 또는 비닐 에스테르와 다른 단량체와의 공중합체(특히 비닐 에스테르와 에틸렌과의 공중합체)를, 알칼리 촉매 등을 사용하여 비누화하여 얻어진다.

비닐 에스테르로서는 비닐 아세테이트를 대표적인 화합물로서 들 수 있지만, 그 밖에 지방산 비닐 에스테르(비닐 프로피오네이트, 비닐 피발레이트 등)도 사용할 수 있다.

폴리비닐 알콜계 수지의 비닐 에스테르 성분의 비누화도는, 적합하게는 90% 이상, 보다 적합하게는 95% 이상, 더욱 적합하게는 97% 이상이다. 비누화도가 90mol% 미만이면, 고습도하에서의 가스 차단성이 저하될 우려가 있다. 또한, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH)의 경우에는 열안정성이 악화되어, 얻어지는 성형품에 겔·버트(butt)가 발생하기 쉬워진다.

폴리비닐 알콜계 수지가 비누화도가 다른 두 종류 이상의 폴리비닐 알콜계 수지의 배합물로 이루어지는 경우, 배합 중량비로부터 산출되는 평균치를 비누화도로 한다. 이러한 폴리비닐 알콜계 수지의 비누화도는 핵자기 공명(NMR)법으로 구할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 폴리비닐 알콜계 수지(b1)로서는, 용융 성형이 가능하고, 고습도하에서의 가스 차단성이 양호한 점에서, 가스 차단성 수지 중에서도 EVOH가 적합하다.

EVOH의 에틸렌 함유량은 5 내지 60mol%인 것이 바람직하다. 에틸렌 함유량이 5mol% 미만이면, 고습도하에서의 가스 차단성이 저하되고 용융 성형성도 악화된다. EVOH의 에틸렌 함유량은, 적합하게는 10mol% 이상, 보다 적합하게는 15mol% 이상, 최적으로는 20mol% 이상이다. 에틸렌 함유량이 60mol%를 넘으면 충분한 가스 차단성이 얻어지기 어렵다. 에틸렌 함유량은, 적합하게는 55mol% 이하이고, 보다 적합하게는 50mol% 이하이다. EVOH의 에틸렌 함유량은 핵자기 공명(NMR)법으로 구할 수 있다.

적합하게 이용되는 EVOH는, 에틸렌 함유량이 5 내지 60mol%이고 비누화도가 90% 이상이다.

EVOH가 에틸렌 함유량 또는 비누화도가 다른 두 종류 이상의 EVOH의 배합물로 이루어지는 경우, 배합 중량비로부터 산출되는 평균치를 에틸렌 함유량 또는 비누화도로 한다.

단, 두 종류의 EVOH를 배합하는 경우, 양자의 에틸렌 함유량의 차이가 15mol% 이하이고, 또한 비누화도의 차이가 10% 이하인 것이 바람직하다. 이들 조건으로부터 벗어나는 경우, 수지 조성물층의 투명성이 손상된다. 양호한 투명성을 얻는 관점에서는 에틸렌 함유량의 차이는 보다 적합하게는 10mol% 이하이고, 더욱 적합하게는 5mol% 이하이다. 또한, 동일하게 양호한 투명성을 얻는 관점에서 비누화도의 차이는 보다 적합하게는 7% 이하이고, 더욱 적합하게는 5% 이하이다.

또한, 폴리비닐 알콜계 수지(b1), 특히 EVOH에는, 본 발명의 목적이 저해되지 않는 범위에서, 다른 단량체를 공중합 성분으로서 소량 함유하는 것도 가능하다. 공중합 성분이 될 수 있는 단량체의 예로서는, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 에스테르 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐포리돈류 등을 들 수 있다.

그 중에서도, EVOH에 공중합 성분으로서 비닐실란 화합물 0.0002 내지 0.2mol%를 함유하는 경우, 공압출 성형 또는 공사출 성형할 때의 기재 수지와와의 용융 점성의 정합성(整合性)이 개선되어, 균질한 성형품의 제조가 가능하다. 여기서, 비

닐실란계 화합물로서는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리(β-메톡시에톡시)실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란이 적합하게 사용된다.

또한, EVOH에 붕소 화합물이 첨가되어 있는 경우, EVOH의 용융 점성이 개선되고, 균질한 공압출 또는 공사출 성형품이 얻어지는 점에서 유효하다. 여기서 붕소 화합물로서는, 붕산류, 붕산 에스테르, 붕산염, 수소화붕소류 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 붕산류로서는, 붕산, 오르토붕산, 메타붕산, 사붕산 등을 들 수 있고, 붕산 에스테르로서는 붕산트리에틸, 붕산트리메틸 등을 들 수 있고, 붕산염으로서는 상기의 각종 붕산류의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 붕사 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중에서도 붕산, 오르토붕산, NaBH<sub>4</sub>가 바람직하다.

붕소 화합물이 첨가되는 경우, 이의 함유량은, 붕소 원소로 환산하여, 20 내지 2000ppm, 바람직하게는 50 내지 1000ppm이다. 이 범위에 있는 것으로 가열 용융시의 토크 변동이 억제된 EVOH를 얻을 수 있다. 20ppm 미만에서는 이와 같은 효과가 작고, 2000ppm을 초과하면 겔화되기 쉬워서 성형성 불량인 경우가 있다.

EVOH에 알칼리 금속염을, 알칼리 금속 원소로 환산하여, 5 내지 5000ppm 첨가시키는 것도 중간 접착성이나 상용성의 개선을 위해 효과적이다.

알칼리 금속염의 보다 적합한 첨가량은, 알칼리 금속 원소로 환산하여, 20 내지 1000ppm, 바람직하게는 30 내지 500ppm이다. 알칼리 금속으로서, 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있고, 알칼리 금속염으로서, 1가 금속의 지방족 카복실산염, 방향족 카복실산염, 인산염, 금속 착체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 인산나트륨, 인산리튬, 나트륨 스테아레이트, 칼륨 스테아레이트, 에틸렌디아민 테트라아세테이트의 나트륨염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트 또는 인산나트륨이 적합하다.

EVOH에 대하여, 인 화합물을, 인 원소 환산으로, 2 내지 200ppm, 보다 적합하게는 3 내지 150ppm, 최적으로 5 내지 100ppm의 비율로 첨가하는 것도 바람직하다. EVOH 중의 인 농도가 2ppm보다 적은 경우나 200ppm보다 많은 경우에는, 용융 성형성이나 열안정성에 문제가 생기는 일이 있다. 특히, 장시간에 걸쳐 용융 성형을 할 때의 겔상 버트(butt)의 발생이나 착색의 문제가 발생하기 쉽게 된다.

EVOH에 첨가하는 인 화합물의 종류는 특별히 한정되는 것이 아니다. 인산, 아인산 등의 각종 산이나 이의 염 등을 사용할 수 있다. 인산염으로서, 제1인산염, 제2인산염 또는 제3인산염의 어느 형태로든 포함될 수 있다. 인산염의 양이온 종류도 특별히 한정되지 않지만, 인산염은 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 인산이수소나트륨, 인산이수소칼륨, 인산수소이나트륨 또는 인산수소이칼륨의 형태로 인 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

그 밖에, 필요에 따라서, EVOH에 미리 열안정제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 착색제, 필러 또는 다른 수지(폴리아미드, 폴리올레핀 등)를 혼합하여 두는 것도 가능하다. 붕소 화합물, 알칼리 금속염, 인 화합물 등이 첨가된 EVOH는 시판되고 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 EVOH의 적합한 용융 유속(MFR)(210°C, 2160g 하중하, JIS K7210에 근거한다)은 0.1 내지 100g/10분, 보다 적합하게는 0.5 내지 50g/10분, 더욱 적합하게는 1 내지 30g/10분이다.

가스 차단성 수지(b)인 폴리아미드 수지(b2)의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리카프로아미드(나일론-6), 폴리에탄아미드(나일론-11), 폴리아우릴락탐(나일론-12), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6), 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론-6,12) 등의 지방족 폴리아미드 단독중합체; 카프로락탐/라우릴락탐 공중합체(나일론-6/12), 카프로락탐/아미노노데칸산 공중합체(나일론-6/11), 카프로락탐/ω-아미노노난산 공중합체(나일론-6/9), 카프로락탐/헥사메틸렌디아모늄아디페이트 공중합체(나일론-6/6,6), 카프로락탐/헥사메틸렌디아모늄아디페이트/헥사메틸렌디아모늄세바케이트 공중합체(나일론-6/6,6/6,12) 등의 지방족 폴리아미드 공중합체; 폴리메타크릴렌디아모늄아디페이트(MX-나일론), 헥사메틸렌디아모늄테레프탈레이트/헥사메틸렌디아모늄이소프탈레이트 공중합체(나일론-6T/6I) 등의 방향족 폴리아미드를 들 수 있다. 이들 폴리아미드 수지는 각각 단독으로 사용하는 것도 가능하고, 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

이들 폴리아미드 수지 중에서, 폴리카프로아미드(나일론-6) 또는 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6)가 적합하다.

본 발명에서 사용되는 폴리비닐 클로라이드 수지(b3)로서는, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드의 단독중합체 외에, 비닐 아세테이트, 말레인산 유도체, 고급 알킬 비닐 에테르 등과의 공중합체를 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 폴리아크릴로니트릴 수지(b4)로서는, 아크릴로니트릴의 단독중합체 외에, 아크릴산 에스테르 등과의 공중합체를 들 수 있다. 또한 본 발명에 있어서는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 열안정제, 자외선 흡수제, 산화방지제, 착색제, 필러, 가스제, 충전제 또는 다른 수지(폴리올레핀 등)를 미리 가스 차단성 수지(b)에 혼합하는 것도 가능하다.

본 발명의 수지 조성물은, 바람직하게는 전이금속염(c)을 함유한다. 전이금속염(c)은, 바람직하게는, 금속 원소로 환산하여, 1 내지 10000ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 5000ppm, 가장 바람직하게는 10 내지 2000ppm의 비율로 함유된다. 이는 열가소성 수지(a)의 산소 산화 반응을 촉진시킬 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 포장 재료 내부에 존재하는 산소 및 포장 재료를 투과하고자 하는 산소와 열가소성 수지(a)가 효율 좋게 반응할 수 있게 된다. 그 결과, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 산소 차단성 및 산소 소거 작용이 향상된다. 단, 전이금속염(c)의 함유량을, 금속 원소로 환산하여, 10000ppm을 넘는 범위로 사용하면 본 발명의 수지 조성물의 열안정성이 저하되어, 분해 가스의 발생이나 겔 물질의 발생이 현저하게 된다. 이러한 관점에서, 전이금속염(c)의 함유량은 위의 범위가 바람직하다. 본 발명의 조성물이, 가스 차단성 수지 등, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지를 함유하는 경우, 전이금속염(c)은 1 내지 5000ppm, 바람직하게는 5 내지 1000ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 500ppm의 범위로 함유된다.

이러한 전이금속염(c)에 사용되는 금속은, 주기율표의 제1, 제2 또는 제3 전이계열로부터 선택되는 것이 바람직하다. 적당할 금속에는 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 로듐, 티탄, 크롬, 바나듐 및 루테튬이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 금속 중에서 바람직한 것은, 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트이고, 보다 바람직하게는, 망간 및 코발트이고, 더욱 바람직하게는 코발트이다.

전이금속염(c)에 사용되는 금속의 반대 이온으로서는, 유기산 또는 염화물 유래의 음이온을 들 수 있다. 유기산에는 아세트산, 스테아르산, 디메틸디티오카르복산, 팔미트산, 2-에틸헥산산, 네오데칸산, 리놀산, 톨산, 올레산, 수지산, 카프르산 또는 나프텐산이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 염에는, 코발트 2-에틸헥사노에이트, 코발트 네오데카노에이트 및 코발트 스테아레이트를 들 수 있다. 금속염은 중합체성 반대 이온을 갖는, 소위 이오노머라도 좋다.

본 발명의 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 정도로, 열가소성 수지(a) 및 가스 차단성 수지(b) 이외의 열가소성 수지(d)를 함유하고 있어도 좋다. 열가소성 수지(d)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 다음과 같은 수지를 들 수 있다: 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌 공중합체(에틸렌과 이하의 단량체와의 공중합체: 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 에스테르 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 도데카노에이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 아라키드네이트의 비닐 카복실레이트류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 프로필렌 단독중합체 및 프로필렌 공중합체(프로필렌과 이하의 단량체와의 공중합체: 에틸렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 에스테르 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 도데카노에이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 아라키드네이트 등의 비닐 카복실레이트류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 폴리 4-메틸펜텐-1, 폴리부텐-1 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등. 열가소성 수지(d)의 선택은, 제조하는 성형품의 구조 및 용도에 의존한다. 이러한 선택 인자는 구조 및 용도가 알려져 있고, 이에 의하여 열가소성 수지(d)가 선택된다.

열가소성 수지(a)와, 가스 차단성 수지(b) 및/또는 열가소성 수지(d)를 포함하는 조성물을 제조하는 경우, 열가소성 수지(a)와 수지(b) 및/또는 수지(d)와의 혼화성을 고려하는 것이 바람직하다. 이들 수지의 혼화성에 의해, 투명성, 청정성, 산소 소거제로서의 유효성, 차단성, 기계적 성질, 제품의 조직 등이 영향을 받는다.

본 발명의 제1 산소 흡수성 수지 조성물은, 상기 열가소성 수지(a), 가스 차단성 수지(b) 및 전이금속염(c)을 함유한다.

본 발명의 제2 산소 흡수성 수지 조성물은, 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)를 함유하고, 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상이라고 하는 특징을 갖는다.

본 발명의 제3 산소 흡수성 수지 조성물은, 열가소성 수지(a)와 전이금속염(c)을 함유한다.

본 발명의 제4 양태는, 탄소-탄소 이중결합이 소정의 비율로 함유되고, 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상이며 화학식 1의 구조 단위를 갖는 산소 흡수성 열가소성 수지를 포함한다.

상기 조성물의 각 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 본 발명의 제1 조성물 및 제2 조성물과 같이, 가스 차단성이 우수한 조성물을 얻는 경우, 본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물은, 통상, 열가소성 수지(a)를 0.1 내지 30중량%의 비율로, 가스 차단성 수지(b)를 99.9 내지 70중량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 전이금속염(c)은, 첨가하는 경우, 1 내지 10000ppm, 바람직하게는 1 내지 5000ppm의 범위로 첨가된다.

가스 차단성 수지(b)의 함유 비율이 70중량% 미만인 경우, 수지 조성물을 사용한 다층 용기 등의 성형품에 있어서의 투명성이나 산소 가스 또는 탄산 가스 등의 가스 차단성이 저하되는 경우가 있다. 함유 비율이 99.9중량%를 넘는 경우, 열가소성 수지(a)의 함유 비율이 적어지기 때문에, 산소 흡수 속도가 저하되고, 산소 가스 차단성 및 산소 소거성이 저하되는 경향이 있다. 수지 조성물에 있어서의 열가소성 수지(a)의 함유 비율의 적합한 범위는 1 내지 20중량%이고, 보다 적합한 범위는 2 내지 15중량%이다. 가스 차단성 수지(b)의 함유 비율의 적합한 범위는 80 내지 99중량%이고, 보다 적합한 범위는 85 내지 98중량%이다.

한편, 본 발명의 제3 양태와 제4 양태의 경우와 같이, 가스 차단성 보다도, 산소 흡수 속도를 중시하는 경우, 가스 차단성 수지(b)가 포함하지 않는 양태도 바람직한 양태이다.

본 발명의 수지 조성물중, 가스 차단성 수지(b) 등 열가소성 수지(a) 이외의 수지를 포함하는 조성물에 있어서, 열가소성 수지(a)로 이루어지는 입자가, 열가소성 수지(a) 이외의 수지(가스 차단성 수지(b) 및/또는 열가소성 수지(d))와, 필요에 따라, 후술하는 각종 첨가제 등을 포함하는 매트릭스 중에 분산되어 있는 양태가 장려된다. 예를 들면, 본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물이 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)로 이루어지는 경우, 열가소성 수지(a)로 이루어지는 입자가 가스 차단성 수지(b)의 매트릭스에 분산되어 있는 양태가 장려된다. 이러한 상태의 조성물로 이루어지는 각종 성형품에 있어서의 산소 소거성 및 가스 차단성이 지속되기 쉽고, 가스 차단성 수지(b) 등 열가소성 수지(a) 이외의 수지가 갖는 기능을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다. 투명성도 양호하다. 이때, 열가소성 수지(a)로 이루어지는 입자의 분산 입자 직경은 10 $\mu$ m 이하인 것이 적합하다. 분산 입자 직경이 10 $\mu$ m를 넘는 경우, 열가소성 수지(a)와 열가소성 수지(a) 이외의 수지와 의 계면의 면적이 작게 되어, 산소 가스 차단성이 저하됨과 동시에, 산소 소거 성능이 저하되는 경우가 있다. 수지 조성물을 사용한 다층 용기 등의 성형품의 산소 소거성, 가스 차단성 및 투명성 면에서, 분산되어 있는 열가소성 수지(a) 입자의 평균 입자 직경은 5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 2 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물 중, 가스 차단성 수지(b) 등, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지를 포함하는 조성물에 있어서, 열가소성 수지(a)의 굴절률과 열가소성 수지(a) 이외의 수지의 굴절률과의 차이가 0.01 이하인 경우, 이 조성물로부터 얻어지는 성형품의 투명성이 양호하다. 굴절률의 차이가 0.01을 넘는 경우, 수지 조성물로부터 얻어지는 성형품은 다소 불투명하게 되는 경향이 있다. 양호한 투명성을 얻기 위해서는, 굴절률의 차이가 0.007 이하인 것이 바람직하고, 0.005 이하인 것이 보다 바람직하다. 열가소성 수지(a)와의 굴절률의 차이가 0.01 이하인 가스 차단성 수지(b)로서는 폴리비닐 알콜, 폴리(에틸렌비닐 알콜) 등의 비닐 알콜계 수지, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴 등이 적합하지만, 이들에 한정되지 않는다.

본 발명의 수지 조성물에는, 필요에 따라서 각종 첨가제가 함유된다. 이러한 첨가제의 예로서는, 산화방지제, 가소제, 열안정제(용융안정제), 광개시제, 탈취제, 자외선 흡수제, 대전방지제, 윤활제, 착색제, 필러, 건조제, 충전제, 안료, 염료, 가공조제, 난연제, 방담제(防曇劑) 또는 다른 고분자 화합물을 들 수 있고, 이들은 본 발명의 작용 효과가 저해되지 않는 범위 내에서 함유시키는 것이 가능하다.

위의 첨가제 중 열안정제(용융안정제)로서는, 하이드로탈사이트 화합물 또는 고급 지방족 카복실산의 금속염(예를 들면, 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트 등)의 1종 또는 2종 이상이 사용된다. 이들 화합물은, 수지 조성물 전체의 0.01 내지 1중량%의 비율로 함유되는 것이 적합하다. 본 발명의 수지 조성물이 하이드로탈사이트 화합물을 함유하는 경우, 수지 조성물로 이루어지는 층에서 시간의 경과에 따라 발생하는 켈이나 피시아이(fisheye)를 방지할 수 있고, 장시간의 운전 안정성을 더욱 개선시킬 수 있다.

또한, 수지 조성물이 고급 지방족 카복실산의 금속염을 함유하는 경우, 시간의 경과에 따라 발생하는 켈이나 피시아이를 방지할 수 있어, 장시간의 운전 안정성을 더욱 개선시킬 수 있다.

고급 지방족 카복실산의 금속염이란, 탄소수 8 내지 22의 고급 지방산의 금속염이다. 탄소수 8 내지 22의 고급 지방산으로서 라우르산, 스테아르산, 미리스트산 등을 들 수 있다. 염을 구성하는 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 아연, 바륨, 알루미늄 등을 들 수 있다. 이 중 마그네슘, 칼슘, 바륨 등의 알칼리 토금속이 적합하다.

상기 첨가제 중 광개시제는 수지 조성물로 이루어지는 층상체, 포장용 필름 등에 산소 소거를 개시 또는 촉진시키기 위해서 사용된다.

본 발명의 산소 흡수성 조성물에 산화방지제가 함유되어 있는 경우, 당해 조성물에 또한 1종 이상의 광개시제를 함유시키는 것도 장려된다. 이러한 조성물에 원하는 시기에 빛을 조사함으로써 열가소성 수지(a)와 산소와의 반응의 개시가 촉진되어, 그 결과, 조성물이 산소 소거 기능을 발현하는 것이 가능하게 된다.

적당한 광개시제의 예로서는, 다음 화합물을 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다: 벤조페논, o-메톡시벤조페논, 아세토페논, o-메톡시아세토페논, 아세나프텐퀸, 메틸에틸케톤, 발레로페논, 헥사노페논, α-페닐부틸페논, p-모르폴리노프로피오페논, 디벤조스베론, 4-모르폴리노벤조페논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 4-o-모르폴리노데옥시벤조인, p-디아세틸벤젠, 4-아미노벤조페논, 4'-메톡시아세토페논, α-테트라론, 9-아세틸페난트렌, 2-아세틸페난트렌, 10-티오표산톤, 3-아세틸페난트렌, 3-아세틸인돌, 9-플루올레논, 1-인단논, 1,3,5-트리아세틸벤젠, 티오표산톤-9-온, 크산톤-9-온, 7-H-벤즈[de]안트라센-7-온, 벤조인테트라하이드로피라닐에테르, 4,4'-비스-(디메틸아미노)-벤조페논, 1'-아세토나프톤, 2-아세토나프톤, 아세토나프톤 및 2,3-부탄디온, 벤즈[a]안트라센-7,12-디온, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, α,α-디에톡시아세토페논, α,α-디부톡시아세토페논 등, 산소 발생 광증감제, 예를 들면, 로즈 백갈, 메틸렌 블루 및 테트라페닐포르피린도, 광개시제로서 사용할 수 있다. 상기와 같은 단량체 타입의 광개시제 이외에, 중합체 개시제도 사용하는 것이 가능하고, 이에 포함되는 폴리-(에틸렌-산화 탄소) 및 올리고-[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)-페닐]-프로판온]이 포함된다. 일반적으로는 보다 신속하고 동시에 효율적인 개시 효과가 얻어지기 때문에, 광개시제의 사용이 바람직하다.

광개시제가 함유되는 경우, 방사선에 폭로되면, 열가소성 수지(a)와 산소와의 반응의 개시가 촉진된다. 사용되는 광개시제의 양은, 각종 요인에 의하여 변화한다. 광개시제의 양은, 일반적으로 사용하는 열가소성 수지(a)의 종류, 사용하는 방사선의 파장 및 강도, 사용하는 산화방지제의 성질 및 양, 및 사용하는 광개시제의 유형에 따라서 적절하게 결정된다. 광개시제의 양은 또한, 산소 흡수성 수지 조성물의 사용시 형태에 따라서도 다르다. 예를 들면, 광개시제를 포함하는 조성물로 이루어지는 성형품이 약간 불투명한 층상체이고, 이에 대하여 방사선을 조사하는 경우에는, 비교적 다량의 개시제가 필요하게 된다.

일반적으로 개시제를 사용하는 경우, 이의 양은 조성물 전체의 0.01 내지 10중량%의 범위일 것이다.

광개시제를 함유하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물은, 원하는 시기에 방사선에 폭로되고, 이에 의해 조성물의 산소 소거가 개시된다. 방사선에 폭로함으로써, 산소 흡수성 조성물의 산소 포착 유도기를 유의적으로 감소 또는 소실시켜, 산소 포착을 개시시키거나, 산소 포착을 촉진시킬 수 있다. 유도기란, 산소 흡수성 조성물이 충분히 산소를 포착하기까지의 시간이다.

사용되는 방사선으로서, 화학 작용 방사선 파장이, 예를 들면, 약 200 내지 750nm, 바람직하게는 약 200 내지 400nm 인 자외선 또는 가시광이 유용하다. 화학 작용 방사선은 비교적 긴 파장을 갖기 때문에, 비용 및 인체에 대한 영향 면에서 바람직하다. 방사선에 의한 폭로를 행하는 경우에는 산소 흡수성 조성물을, 조성물에 함유되는 열가소성 수지(a) 1g당 적어도 0.1J로 폭로하는 것이 바람직하다. 폭로의 전형적인 양은 열가소성 수지(a) 1g당 10 내지 100J의 범위이다. 방사선은 또한, 약 0.2 내지 20메가레드, 바람직하게는 약 1 내지 10메가레드 선량의 전자선이라도 좋다. 다른 방사선원에는, 이온화 방사선, 예를 들면, 감마선, X선 및 코로나 방전이 포함된다. 방사선 폭로는, 바람직하게는 산소의 존재하에서 행한다. 폭로의 계속 시간은 각종 요인에 따라서 변화한다. 당해 요인에는, 존재하는 광개시제의 양 및 유형, 폭로해야 할 성형품의 형상(예를 들면, 층상체의 두께), 존재하는 모든 산화방지제의 양 및 방사선원의 파장 및 강도가 포함되지만, 이들에 한정되지 않는다.

광개시제를 함유하는 본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물의 방사선에의 폭로는, 당해 조성물을 원하는 성형품 또는 물품으로 조제한 후나 조제 도중이라도 좋다. 예를 들면, 본 발명의 조성물을 산소 감수성 제품의 포장에 사용하면, 방사선에의 폭로는 포장 직전, 포장 도중 또는 포장 후라도 좋다. 단, 방사선에의 폭로는, 성형품 또는 물품의 산소포착제로서의 사용 전인 것이 필요하다. 방사선을 최대한으로 균일하게 조사하기 위해서는, 성형품 또는 물품이, 예를 들면, 평탄한 시트 형상인 가공 단계에서 폭로를 행해야 된다. 상기 첨가제 중, 탈취제(또는 소취제, 흡착제; 이하 이들을 포함하여 탈취제라 한다)는 본 발명의 수지 조성물의 산소 소거에 따라 발생하는 저분자 부생물에 의한 냄새를 감소시키기 위해서 이용된다.

적당한 탈취제의 예로서는, 이의 종류에 특별히 제한은 없지만, 아연 화합물, 알루미늄 화합물, 규소 화합물, 철(II) 화합물, 유기산류, 철(II) 화합물-유기산 조성물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하는 것도 가능하고, 복수 종류의 혼합물 또는 복염이라도 좋다.

아연 화합물로서는, 규산아연, 산화아연, 황산아연, 염화아연, 인산아연, 질산아연, 탄산아연, 아연 아세테이트, 아연 옥살레이트, 아연 시트레이트, 아연 푸마레이트, 아연 포르메이트 등을 들 수 있다.

알루미늄 화합물로서는, 황산알루미늄, 인산알루미늄, 규산알루미늄, 황산알루미늄칼륨 등을 들 수 있다.

규소 화합물로서는, 이산화규소, 오르토인산규소, 피롤린산규소-I형, 피롤린산규소-II형 등의 인산규소 화합물, 활성 실리카 겔 등을 들 수 있다.

철(II) 화합물로서는, 2가 철 이온을 형성하는 것이면 임의의 철 화합물을 사용할 수 있다. 예로서는 황산제1철, 염화제1철, 질산제1철, 브롬화제1철, 요오드화제1철 등의 철(II) 무기염, 피로갈산제1철, 말산제1철, 푸마르산제1철 등의 철(II) 유기염을 들 수 있고, 이 중 황산제1철 또는 염화제1철이 바람직하다.

아연 화합물과 규소 화합물을 포함하는 조성물(혼합물 또는 복염)도 적합하게 사용된다. 당해 조성물의 구체적인 예로서는, 산화아연과 이산화규소의 비율이 중량비로 1:5 내지 5:1의 범위로 이루어지고, 대부분이 비정질인 구조를 갖고 있는, 규산 아연의 실질적으로 부정형 미립자가 바람직하다. 산화아연과 이산화규소의 비율은, 바람직하게는 1:4 내지 4:1의 범위, 더욱 바람직하게는 1:3 내지 3:1의 범위이다.

아연 화합물과 알루미늄 화합물의 조성물도 적합하게 사용된다. 이러한 구체적인 예로서는, 산화아연 및/또는 탄산아연과, 황산알루미늄 및/또는 황산알루미늄칼륨과의 혼합물이 바람직하고, 아연 화합물 100중량부에 대하여 알루미늄 화합물 1 내지 1000중량부, 바람직하게는 30 내지 300중량부의 비율로 혼합된다.

유기산류로서는, 탄소수 8 이상의 유기산, 예를 들면, 지방족 모노카복실산, 지방족 폴리카복실산, 방향족 모노카복실산, 방향족 폴리카복실산이 바람직하고, 특히 방향족 카복실산이 바람직하다. 방향족 폴리카복실산의 예로서는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 1,3,5-벤젠트리카복실산, 피로멜리트산, 벤젠헥사카복실산, 나프탈렌디카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 나프탈렌테트라카복실산, 디페닐테트라카복실산, 디페닐에테르테트라카복실산, 아조벤젠테트라카복실산 또는 이들의 무수물을 들 수 있고, 이들 중에서 벤젠트리카복실산, 특히 트리멜리트산이 바람직하다.

철(II) 화합물-유기산 조성물에 사용되는 철(II) 화합물로서는, 상기한 바와 같이, 물에 용해되어 2가의 철 이온을 형성하는 화합물이면 모두 사용할 수 있다. 예로서 황산제1철, 염화제1철, 질산제1철, 브롬화제1철, 요오드화제1철 등의 철(II) 무기염, 피로갈산제1철, 말산제1철, 푸마르산제1철 등의 철(II) 유기염을 들 수 있고, 이들 중 황산제1철 또는 염화제1철이 바람직하다.

철(II) 화합물-유기산 조성물에 사용되는 유기산으로서의 물에 가용성인 것이면 좋고, 예로서는 아스코르브산, 이소아스코르브산 및 이의 금속염 등의 아스코르브산류, 시트르산, 이소시트르산, 락트산, 타르타르산, 말산 등의 카복실산류를 들 수 있고, 이 중 L-아스코르브산이 바람직하다.

사용되는 철(II) 화합물-유기산 조성물은, 양자가 결합하고 있는 것이 적합하고, 이는, 예를 들면, 양 성분을 일단 혼합하고 용해시킨 수용액을 분무건조, 동결건조 등에 의해 건조, 분말화하여 조제할 수 있다. 철(II) 화합물과 유기산의 성분 비율은 중량비로 바람직하게는 1:0.01 내지 1:1.0, 보다 바람직하게는 1:0.02 내지 1:0.80의 범위이다. 유기산 성분이 아스코르브산류인 경우, 철(II) 화합물과 유기산의 성분 비율은 중량비로 바람직하게는 1:0.02 내지 1:0.30, 보다 바람직하게는 1:0.02 내지 1:0.13, 특히 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.13의 범위이다. 본 발명에 있어서 2종 이상의 철(II) 화합물 또는 2종 이상의 유기산을 병용하여 사용하여도 지장이 없다. 또한, 철(II) 화합물-유기산 조성물에는 탈취 기능의 안정화제로서 명반을 철(II) 화합물과 유기산의 합계량의 2 내지 20중량% 첨가하는 것이 바람직하다. 명반으로서 특별히 제한은 없지만, 칼륨 명반, 암모니아 명반 또는 나트륨 명반이 적합하다.

또한, 다른 탈취제로서, 아연 화합물과 폴리카복실산으로 이루어진 조성물 등의 금속 화합물을 안정화시킨 조성물, 철(II)-프탈로시아닌 유도체 등의 생체 효소 모델 화합물, 오동나무, 호랑가시나무, 물푸레나무, 털머위, 머위, 라일락, 의성개나리, 밭나무, 오리나무 등의 식물의 수목액 또는 추출 성분, 제올라이트 등의 알루미늄 규산염, 세피올라이트, 실로타일, 바리콜스카이트, 라프틸나이트 등의 함유 규산 마그네슘질 점토 광물, 활성 부식산, 활성 알루미늄, 활성탄 등도 사용할 수 있다. 또한, 다공질 흡착제도 사용가능하다.

상기한 탈취제 중에서 산화아연, 황산아연 등의 아연 화합물, 이산화규소, 오르토인산규소 등의 규소 화합물, 황산알루미늄, 황산알루미늄칼륨 등의 알루미늄 화합물, 아연 화합물 및 규소 화합물을 포함하는 조성물, 아연 화합물 및 알루미늄 화합물을 포함하는 조성물, 유기산, 철(II) 화합물-유기산 조성물이 특히 바람직하다.

이들 탈취제 중, 본 발명의 수지 또는 수지 조성물에 바람직하게 이용할 수 있는 탈취제로서는, 규산아연, 산화아연과 명반의 조성물을 들 수 있다.

또한, 다층 구조로 되어 있는 경우, 탈취제는, 각종 형태로 본 발명의 다층 구조체내에 함유된다. 후술하는 바와 같이, 수지 또는 수지 조성물로 이루어지는 층, 또는 이 층 이외의 층에 함유시킬 수 있다. 본 발명의 다층 구조체에 있어서는, 조성물층과 다른 열가소성 수지층과의 층간에 접착성 수지층을 설치하는 경우, 접착성 수지층에 탈취제를 함유시키는 것도 가능하다. 탈취제는, 이들 층 중 한 층에만 배합하여도 좋고, 또한 필요에 따라, 2층 이상에 배합하는 것도 가능하다. 탈취제의 함유량은 배합하는 층(수지층 등)의 총 중량의 0.1중량% 이상, 적합하게는 0.2 내지 50중량%, 또한 적합하게는 0.5 내지 10중량%이다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물은 여러가지 우수한 특성을 갖는다. 예를 들면, 본 발명의 제2 산소 흡수성 수지 조성물은, 상기한 바와 같이, 이의 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상이다. 본 발명의 제1 및 제3 산소 흡수성 수지 조성물 및 본 발명의 산소 흡수성 수지에 관해서도, 산소 흡수 속도는, 바람직하게는 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상이다. 각 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.05ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 것이 더욱 바람직하다. 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 미만인 경우, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 성형되는 다층 용기 등의 성형품의 산소 차단성이 충분하지 않고, 또한 산소 소거 효과도 충분하지 않은 경우가 많다.

산소 흡수 속도는, 수지 조성물의 필름을 일정 용량의 공기 중에 방치한 경우, 단위 표면적당 단위 시간내에 필름이 흡수한 산소의 부피이다. 구체적인 측정 방법에 관해서는 하기 실시예에 나타낸다.

본 발명의 수지 조성물 또는 수지를 산소 소거제로서 사용하는 경우, 유용한 소거 속도(산소 흡수 속도)는 20℃, 1기압하, 공기 중 1일에 대하여, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)층 1m<sup>2</sup>당 0.5ml의 산소를 흡수하는 것이 바람직하고, 5ml 이상의 산소를 흡수하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 상술한 본 발명의 제3 양태와 제4 양태가 바람직하다.

또한, 본 발명의 수지 조성물 또는 수지의 산소 소거 용량은 1g당 1ml 이상의 산소 소거 용량인 것이 바람직하고, 1g당 10ml 이상의 산소 소거 용량이 보다 바람직하고, 1g당 50ml 이상의 산소 소거 용량이 보다 바람직하다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 수지에 있어서의 적합한 용융 유속(MFR)(210℃, 2160g 하중하, JIS K7210에 근거한다)은 0.1 내지 100g/10분, 보다 적합하게는 0.5 내지 50g/10분, 더욱 적합하게는 1 내지 30g/10분이다. 본 발명의 수지 조성물의 용융 유속이 0.1 내지 100g/10분의 범위로부터 벗어나는 경우, 용융 성형을 행할 때의 가공성이 나쁘게 되는 경우가 많다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 수지는 목적에 따라서 각종 성형품으로 성형된다.

산소 흡수성 수지 조성물의 각 성분을 혼합·성형하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 각 성분을 혼합할 때의 순서도 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 열가소성 수지(a), 가스 차단성 수지(b) 및 전이금속염(c)을 배합하여 성형품을 제조하는 경우, 이들 성분은 동시에 혼합하여도 좋고, 열가소성 수지(a)와 전이금속염(c)과의 배합물을 제조한 후, 가스 차단성 수지(b)와 혼합하여도 좋다. 또는, 가스 차단성 수지(b)와 전이금속염(c)과의 배합물을 제조한 후, 열가소성 수지(a)와 혼합하여도 좋다. 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)와의 배합물을 제조한 후, 전이금속염(c)을 혼합하여도 좋다. 또한, 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)와의 배합물과, 가스 차단성 수지(b)와 전이금속염(c)과의 배합물을 따로따로 제조한 후, 이들을 혼합하여도 좋다.

이들 조성물의 각 성분은 용융 배합하여 펠릿상으로 하고 나서 성형에 제공하여도 좋고, 건식 혼합하여 직접 성형에 제공하여도 좋다.

위의 각 성분을 배합·혼련하는 수단으로서, 용제를 사용하여 각 수지 성분을 용해시키고, 혼합한 후에 용매를 증발시키는 방법과 50℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 용융·혼련하는 방법(용융 배합법)을 들 수 있다. 공정의 간편함 및 비용면에서 용융 배합법이 바람직하지만, 특별히 제한되는 것은 아니다. 용융 배합에 이용되는 수단으로서, 리본 블렌더, 고속 믹서, 동시 혼련기, 믹실러, 압출기, 벤버리 믹서, 인텐시브 믹서 등이 예시된다.

예를 들면, 본 발명의 조성물의 각 성분은 벤버리 믹서, 일축 또는 이축 스크류 압출기 등으로 혼련하고, 펠릿화하고 나서 용융 성형에 제공된다. 블렌드 조작시에 열가소성 수지(a)의 산화가 진행되는 것을 방지하기 위해서는, 호퍼 입구를 질소로 밀봉하고, 저온에서 압출시키는 것이 바람직하다. 또한, 혼련도가 높은 압출기를 사용하여 각 성분을 잘고 균일하게 분산시키는 것이, 산소 흡수 성능 또는 투명성을 양호하게 함과 동시에, 겔 또는 버트(butt)의 발생이나 혼입을 방지할 수 있다는 점에서 바람직하다.

수지 조성물 중의 각 성분이 양호하게 분산되기 때문에, 혼련 조작은 중요하다. 고도로 분산된 조성물을 얻기 위한 혼련 기로서는, 연속식 인텐시브 믹서, 반축형 이축 압출기(동일 방향, 또는 다른 방향) 등의 연속형 혼련기가 적합하지만, 벤버리 믹서, 인텐시브 믹서, 가압 반축기 등의 배치형 혼련기를 사용하는 것도 가능하다. 또한, 별도의 연속 혼련 장치로서는 돌절구와 같은 마쇄 기구를 갖는 회전 원판을 사용한 장치, 예를 들면 가부시기가이샤 KCK 제품인 KCK 혼련압출기를 사용하는 것도 가능하다. 혼련기로서 통상적으로 사용되는 것 중에는, 일축 압출기에 혼련부(달메지, CTM 등)를 설치한 것 또는 브라넨더 믹서 등의 간이형 혼련기도 들 수 있다.

이 중에서, 본 발명의 목적에 가장 바람직한 것으로서는, 연속식 인텐시브 믹서를 들 수 있다. 시판되고 있는 기종으로서, 파렐(Farrel)사 제품인 FCM, 가부시기가이샤 닛폰 세이고쇼[(株)日本製鋼所] 제품 CIM 또는 가부시기가이샤 고오베 세이고쇼[(株)神戸製鋼所] 제품 KCM, LCM 또는 ACM 등이 있다. 실제로는 이들 혼련기 하에서 일축 압출기를 갖는, 혼련과 압출 펠릿화를 동시에 실시하는 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 반축 디스크 또는 혼련용 로터를 갖는 이축

혼련 압출기, 예를 들면 가부시키가이샤 닛폰 세이코쇼 제품인 TEX, 베르너 운트 플라이데러(Werner & Pfleiderer)사의 ZSK, 도시바기카이 가부시키가이샤[東芝機械(株)] 제품인 TEM, 이케가이 데즈코 가부시키가이샤[池貝鐵工(株)] 제품인 PCM 등도 본 발명의 혼련 목적에 사용된다.

이들 연속형 혼련기를 사용하는데 있어서, 로터 또는 디스크의 형상이 중요한 역할을 다한다. 특히, 믹싱 챔버와 로터 칩 또는 디스크 칩과의 간격(칩 클리어런스)이 중요하고, 지나치게 좁거나 지나치게 넓으면 분산성이 양호한 조성물이 얻어지지 않는다. 칩 클리어런스로서는 1 내지 5mm가 적당하다.

혼련기의 로터의 회전수는 100 내지 1200rpm, 바람직하게는 150 내지 1000rpm, 더욱 바람직하게는 200 내지 800rpm의 범위가 사용된다. 혼련기 챔버 내부직경(D)은 30mm 이상, 바람직하게는 50 내지 400mm의 범위의 것을 들 수 있다. 혼련기의 챔버 길이(L)와의 비 L/D는 4 내지 30이 적당하다. 또한, 혼련기는 한개라도 좋고, 두개 이상을 연결하여 사용하는 것도 가능하다.

혼련 시간은 긴 쪽이 좋은 결과를 얻을 수 있지만, 열가소성 수지(a)의 산화 방지 또는 경제성면에서 10 내지 600초, 적당하게는 15 내지 200초, 최적으로서는 15 내지 150초이다.

본 발명의 수지 조성물은 위의 각종 성형방법을 적절히 사용함으로써, 각종 성형품, 예를 들면, 필름, 시트, 용기 등의 포장 재료, 각종 형상의 탈산소제 등으로 성형할 수 있다.

예를 들면, 용융 압출 성형으로 필름, 시트, 파이프 등으로, 사출 성형으로 용기 형상으로, 또한 중공 성형으로 병 모양 등의 중공 용기로 성형할 수 있다. 중공 성형에는, 압출 성형으로 파리손(parison)을 성형하고, 이것을 취입하여 성형을 행하는 압출 중공 성형과, 사출 성형으로 예비성형체를 성형하고 이것을 취입하여 성형을 행하는 사출 중공 성형이 적합한 실시양태로서 예시되지만, 이들에 한정되지 않는다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물은, 상기한 바와 같이, 각종 포장 재료나 용기로서 적합하게 사용되지만, 이의 우수한 산소 흡수성과 취급·가공성으로 인해 탈산소제로서도 유용하다. 탈산소제는 본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 수지를 임의의 형상으로 성형하여 얻어지고, 예를 들면, 식품이나 의약품 등을 충전시킨 포장 용기에 이것을 넣음으로써 효과적으로 포장 용기 속의 산소를 소거할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물과 내용물이 직접 접촉되는 것이 바람직하지 않은 경우, 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 성형품을, 내용물은 차단하지만 기체는 투과시키는 포장재에 충전시키는 것이 적합하다. 예를 들면, 내용물이, 평균 입자 직경이 충분한 고체이면, 부식포 등으로 이루어진 포장재에 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 성형품을 충전시키는 실시양태도 적합하다.

탈산소제의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 산소 소거 기능을 효율적으로 발현시키기 위해서는 단위 부피당 표면적을 크게 하는 것이 유효하고, 필름상 또는 과립상으로 하는 것이 적합하다.

일반적으로, 위의 목적에 따라서 얻어진 각종 성형품의 외면을, 본 발명의 수지 조성물 또는 수지 이외의 열가소성 수지 등으로 피복하는 양태도 적합하다. 예를 들면, 내용물을 넣은 용기의 경우, 산소 흡수성 수지 조성물과 내용물의 직접 접촉을 억제할 수 있는 이외에, 피복하는 열가소성 수지의 종류나 두께에 의해 외부에서의 산소의 침입 속도를 조절하고, 본 발명의 수지 조성물과 산소가 반응하는 속도를 조절할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물의 산소 흡수 속도를 위와 같은 방법으로 조절함으로써 본 발명의 수지 조성물의 산소 소거 기능을 장시간에 걸쳐서 유지하는 것이 가능하다.

본 발명의 수지 조성물로 이루어진 성형품의 외면을, 다른 열가소성 수지 등으로 피복하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층의 적어도 한 면에 열가소성 수지 등을 적층하여 다층체로 하는 방법이나, 본 발명의 수지 조성물을 내층으로 하고, 다른 열가소성 수지를 최외층으로 하는 다층 구조 중합체 입자 등이 적합한 실시양태로서 들 수 있다.

본 발명에 있어서는, 상기 성형에 의해 얻어지는 성형품, 예를 들면, 필름이나 시트는 단층이라도 좋지만, 다른 여러 가지 수지, 금속, 종이, 직포 또는 부직포로부터 구성되는 층과의 적층체로서 사용하는 것이 기능을 많이 부여할 수 있다는 점에서 보다 바람직하다. 본 발명의 수지 조성물을 단층으로 사용하는 경우, 산소와 접촉하는 면적이 크기 때문에 산소 소거 기능의 지속 기간이 짧아지는 경우가 있고, 또한 산소 소거 후에 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 내용물 또는 외기의 수분에 의해서 산소 차단성이 저하되는 일도 있다. 이를 보충하는 데 있어서, 가스 차단성 수지(b)로 이루어진 층을 적층하거나, 또는 기계적 강도가 높은 층을 적층하거나 하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 산소 흡수성 수지 조성물층의 외측을 다른 수지층으로 피복함으로써, 외부로부터의 산소의 침입 속도를 억제할 수 있고, 수지 조성물의 산소 소거 기능을 장시간 유지할 수 있다는 점에서도, 다층 구성으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명은 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 수지를 포함하는 층을 갖는 다층 구조체 또는 다층 용기를 포함한다.

다층 구성의 용기 중, 용기의 최내층이 본 발명의 수지 조성물로 형성되어 있는 실시양태는, 용기 속의 산소 소거 기능이 빠르게 발휘된다는 점에서 적합하다.

다층 구조체의 구체적인 층 구성으로서, 열가소성 수지(a) 이외의 수지, 금속, 종이, 직포 또는 부직포 등으로 이루어진 층을 A층, 열가소성 수지(a) 또는 열가소성 수지(a)를 포함하는 수지 조성물층을 B층, 접착성 수지층을 C층으로 하면, A/B, A/B/A, A/C/B, A/C/B/C/A, A/B/A/B/A, A/C/B/C/A/C/B/C/A 등의 층 구성이 예시되지만, 이들에 다른 층을 적절히 부가하는 것은 하등 지장이 없고, 상기의 예에 한정되는 것이 아니다. 복수의 다른 수지로 이루어진 층을 설치하는 경우, 다른 종류의 것이더라도 좋고, 같은 것이더라도 좋다. 또한, 성형시에 발생하는 트랩 등의 스코랩으로 이루어진 회수 수지를 사용한 층을 별도로 설치하여도 좋고, 회수 수지를 다른 수지로 이루어진 층에 혼합하여도 좋다. 다층 구조체의 두께 구성에 관해서도, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성형성 및 비용 등을 고려한 경우, 전체층 두께에 대한 B층의 두께비는 2 내지 20%가 적합하다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물의 성형품에 적층되는 수지층을 형성하는 재료로서는, 가공성 등 면에서, 열가소성 수지가 바람직하다. 이러한 열가소성 수지로서는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 다음과 같은 수지를 들 수 있다: 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌 공중합체(에틸렌과 이하의 단량체와의 공중합체: 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 에스테르 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 도데카노에이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 아라키드네이트 등의 비닐 카복실레이트류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 프로필렌 단독중합체 및 프로필렌 공중합체(프로필렌과 이하의 단량체와의 공중합체; 에틸렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 에스테르 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부틸레이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 도데카노에이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 아라키드네이트 등의 카복실산 비닐 에스테르류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 폴리 4-메틸펜텐-1, 폴리부텐-1 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리 $\epsilon$ -카프로락탐, 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리메타크릴릴렌아디프아미드의 폴리아미드; 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등. 이러한 열가소성 수지에 의해 적층되는 층은 무연신의 것이라도 좋고, 일축 또는 이축으로 연신 또는 압연되어 있는 것이라도 상관없다.

이들 열가소성 수지 중, 폴리올레핀은 내습성, 역학 특성, 경제성, 가열 밀봉성 등이 우수한 점에서 적합하다. 또한, 폴리 에스테르는 투명성이 양호하고, 역학적 특성도 뛰어나기 때문에, 투명성이 양호한 본 발명의 수지 조성물과 적층시키는 유용성이 크다.

또한, 본 발명의 수지 조성물과 적층되는 금속층을 형성하는 재료로서는, 통 용기 등에 일반적으로 사용되는 스틸이나 알루미늄 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 본 발명의 수지 조성물층과 다른 수지층을 접착시키기 위해서, 접착성 수지를 사용할 수 있다. 접착성 수지는 각 층간을 접착시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계 일액형 또는 이액형 경화성 접착제, 불포화 카복실산 또는 이의 무수물(무수 말레산 등)을 올레핀계 중합체 또는 공중합체에 공중합 또는 그래프트 변성된 것(카본산 변성 폴리올레핀 수지)이 적합하게 사용된다.

이들 중에서도, 접착성 수지가 카복실산 변성 폴리올레핀 수지인 것이, 폴리올레핀 등의 표면층과 수지 조성물층과의 접착성 면에서 보다 바람직하다. 이러한 카복실산 변성 폴리에틸렌계 수지의 예로서는, 폴리에틸렌(저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)), 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 에스테르(메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르) 공중합체 등을 카복실산 변성시킨 것을 들 수 있다.

본 발명의 성형품이 다층 제품인 경우, 산소 소거층은, "산소 차단재" 등의 층, 즉 산소 투과 속도가, 20℃에서 1기압당, 200cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day 이하인 재료로부터 만들어진 층과 적층시켜도 좋지만, 반드시 이에 한정되지 않는다. 전형적인 산소 차단재는, 폴리(에틸렌-비닐 알콜)폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드, 폴리(비닐리덴 디클로라이드), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 실리카 및 폴리아미드를 포함한다. 상기 단량체 1종을 함유하는 공중합체 및 금속박 층도 사용할 수 있다.

그 밖의 층은 한 종류 이상의 산소 투과성 층을 포함하는 것도 가능하다. 특히 유연성을 갖는 식품용 포장 필름의 일례로서, 산소 차단층(i), 본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물을 포함하는 층(ii) 및, 임의로, 산소 투과성층(iii)을 포함하는 적층 포장 필름을 들 수 있다. 당해 필름은, 층(i)을 외측에, 그리고 층(ii)을 내측으로 하여 포장에 사용된다. 산소차단층(i)은, 외부에서의 층(ii)로의 산소의 침입을 제한하고, 이에 의하여 층(ii) 안의 산소 소거 가능 시간을 연장시킨다. 산소 투과성층(iii)은, 내부의 산소의 투과 속도를 조정하여 층(ii)안의 산소 소거 가능 시간을 연장시킨다. 이는 또한, 포장 전에 필름을 취급할 때, 산소 소거 물질의 수명을 연장시키는 데 도움이 된다. 또한, 층(iii)은 열가소성 수지(a), 전이금속염(c), 다른 첨가제 또는 소거시 부산물이 포장 내부로 이동하는 것을 차단할 수 있다. 또한, 층(ii)는 가열 밀봉성, 투명성 및/또는 다층 필름의 점착에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

다층 구조체를 얻는 방법으로서, 압출 적층법, 건식 적층법, 용제유연법, 공사출 성형법, 공압출 성형법 등이 예시되지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 공압출 성형법으로서, 공압출 적층법, 공압출 시트 성형법, 공압출 팽창 성형법, 공압출 취입 성형법 등을 들 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 다층 구조체의 시트, 필름, 파리슨 등을, 포함된 수지의 용점 이하의 온도로 재가열하여, 조임 성형 등의 열 성형법, 롤 연신법, 전사식 연신법, 또는 팽창 연신법, 취입 성형법 등으로 일축 또는 이축 연신하여 연신된 성형품을 얻는 것도 가능하다.

본 발명의 수지 조성물은 함유되는 열가소성 수지(a), 가스 차단성 수지(b) 등의 종류를, 굴절률을 고려하여 적절히 선택함으로써, 투명성이 양호하게 된다. 따라서, 적층되는 다른 수지로서 투명성이 우수한 수지를 선택함으로써, 내용물을 육안으로 인식하기 쉬운 포장 용기가 얻어진다. 투명성이 우수한 다층 구조체를 얻고 싶은 경우, 내부 헤이즈가 10% 이하, 보다 적합하게는 5% 이하, 더욱 적합하게는 3% 이하로 되도록 한다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 또는 산소 흡수성 수지 조성물은, 임의의 형상으로 산소 흡수제로서 사용할 수 있다. 또한, 이 들을 사용한 용기 등의 성형품, 특히 다층 구조체는 각종 용도로 사용된다. 이들 중에서도, 산소 소거성이 극히 뛰어나고, 또한 산소 차단성도 우수하다고 하는 본 발명의 수지 조성물을 사용한 성형품의 우수성은, 각종 포장 용기로서 사용하였을 때에 크게 발휘된다. 특히, 식품, 의약품, 농약 등 산소의 존재에 의해서 품질이 악화하기 쉬운 것의 포장 용기로서 적합하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 용기용 패킹(개스킷)으로서, 특히 용기의 캡용 개스킷으로서 사용하는 것에도 적합하다. 이러한 개스킷을 장착하여 이루어진 캡은 가스 차단성 및 산소 소거성이 우수하다.

또한, 본 발명의 수지 조성물은 수지를 적절히 선택함으로써 양호한 투명성을 갖는 것이 가능하므로, 내용물을 육안으로 인식하기 쉬운 포장 용기로서의 용도에도 적합하다. 이러한 포장 용기 중에서도 투명성에 대한 요구 성능이 엄격하고, 본원 발명의 수지 조성물을 사용한 성형품의 유용성이 큰 양태로서, 예를 들면, 이하의 2종의 실시양태를 들 수 있다.

즉, 하나는 본원 발명의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 수지로 이루어진 층을 포함하여, 전체층 두께가 300 $\mu\text{m}$  이하인 다층 필름으로 이루어진 용기이고, 다른 하나는 본원 발명의 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 수지로 이루어진 층 및 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 다층 용기이다. 이하, 이들의 실시양태에 관해서 차례대로 설명한다.

본원 발명의 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하여, 전체층 두께가 300 $\mu\text{m}$  이하인 다층 필름으로 이루어진 용기는, 전체층 두께가 비교적 얇은 다층 구조체로 이루어진 유연한 용기이고, 통상 파우치 등의 형태로 가공되어 있는 것이다.

일반적으로 양호한 투명성이 요구되는 용기로서는, 다층 구조체를 구성하는 각 수지층의 두께가 얇아, 전체 두께가 얇은 용기가 제조된다. 예를 들면, 폴리에틸렌 등의 결정성 수지를 사용하는 경우, 두께가 두꺼운 경우, 결정에 의한 산란에 의해 투명성이 악화하는 경우가 많은 반면, 두께가 얇은 용기는 양호한 투명성이 얻어진다. 또한 일반적으로, 무연신으로 결정화한 수지는 투명성이 불량하여도, 연신 배향하여 결정화한 수지는 투명성이 양호하게 된다. 이러한 일축 또는 이축으로 연신된 필름은 통상 두께가 얇고, 이 점으로 인해서도 두께가 얇은 다층 구조체가 양호한 투명성을 주는 경우가 많다.

본 발명의 수지 조성물은 적절한 수지를 선택함으로써 투명성이 대단히 양호하게 된다. 따라서, 투명성이 요구되는 일이 많은, 두께가 얇은 다층 필름으로 이루어진 용기에 적합하게 사용하는 것이 가능하다. 이러한 얇은 필름에 있어서는 시간의 경과에 따라 투명성이 악화되어도 비교적 투명성이 우수하다.

이러한 다층 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 300 $\mu\text{m}$  이하인 것이 양호한 투명성을 유지하기 쉬워 적합하다. 보다 적합하게는 250 $\mu\text{m}$  이하이고, 더욱 적합하게는 200 $\mu\text{m}$  이하이다. 한편, 두께의 하한치도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용기로서의 역학적인 강도를 고려하면, 10 $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 20 $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고, 30 $\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하다.

층 구성은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 수지 조성물층과 다른 열가소성 수지층을 건식 적층, 공압출 적층 등의 방법으로 다층화함으로써 다층 필름을 얻을 수 있다.

건식 적층하는 경우, 무연신 필름, 일축 연신 필름, 이축 연신 필름 또는 압연 필름이 사용가능하다. 이들 중에서, 이축 연신 폴리프로필렌 필름, 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 이축 연신 폴리 $\epsilon$ -카프로락탐 필름이, 강도, 투명성 등 면에서 바람직한 것으로서 들 수 있다. 이축 연신 폴리프로필렌 필름은 방습성이 양호하고 특히 바람직하다.

포장 용기를 밀봉하기 위해서, 포장 용기를 구성하는 다층 필름의 적어도 한 면의 표면에 가열 밀봉 가능한 수지로 이루어진 층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 수지로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리에틸렌을 들 수 있다.

또한, 적층한 후에 재가열하여, 조임 성형 등의 열 성형법, 롤 연신법, 전사식 연신법, 또는 팽창 연신법 등으로 일축 또는 이축 연신함으로써 연신된 다층 필름을 얻는 것도 가능하다.

이렇게 해서 얻어진 다층 필름은 자루 모양으로 가공하여 내용물을 충전시켜 포장 용기로 할 수 있다. 유연하고 간편하고, 투명성, 가스 차단성 및 산소 소거성이 우수하기 때문에, 산소의 존재에 의해 열화하기 쉬운 내용물, 특히 식품 등의 포장에 극히 유용하다.

본원 발명의 수지 조성물로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 다층 용기는, 수지를 적절하게 선택함으로써 양호한 투명성이 얻어지고, 또한 가스 차단성 및 산소 소거성이 우수하다.

일반적으로, 폴리에스테르 수지는 투명성이 양호하고, 본 발명의 수지 조성물과 적층함으로써 투명성이 양호한 다층 구조체를 얻을 수 있다.

본원 발명의 수지 조성물로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어지는 다층 용기의 형태는 특별히 한정되는 것은 아니고, 자루 모양 용기, 컵 모양 용기, 중공 성형 용기 등을 들 수 있지만, 이 중에서도 중요한 것이 중공 성형 용기이다. 중공 성형 용기의 제법은 특별히 한정되지 않고, 취입 성형, 사출 성형 등을 들 수 있지만, 실용적으로는 취입 성형이 중요하고, 이의 중에서도 병 형상의 것이 중요하다.

열가소성 폴리에스테르 수지로 이루어진 취입 성형된 병은 현재 광범위한 음료 용기로서 사용되고 있다. 이러한 용도에 있어서는 내용물의 열화를 막으면서도 내용물인 음료를 소비자가 충분히 육안으로 인식할 수 있는 것이 요구되고 있다. 더구나, 예를 들면, 맥주와 같이 산소에 의해 풍미의 열화를 극히 받기 쉬운 내용물을 포장하는 경우, 극히 고도의 가스 차단성과 산소 소거 성능을 갖는 것이 요구되지만, 이러한 요구에 응하는 것은 용이하지 않다.

본원 발명의 수지 조성물로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 다층 취입 병은 투명성을 유지하면서, 내용물의 품질의 유지 성능이 극히 우수하기 때문에 이러한 용도에 알맞다.

산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 수지로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 본원 발명의 다층 용기에 사용되는 폴리에스테르 수지로서는 방향족 디카복실산 또는 이들의 알킬에스테르와 디올을 주성분으로 하는 축합 중합체가 사용된다. 특히 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는, 에틸렌 테레프탈레이트 성분을 주성분으로 하는 폴리에스테르 수지가 바람직하다. 본 발명에 사용되는 폴리에스테르 수지로서는, 일반적으로, 테레프탈산 단위와 에틸렌 글리

콜 단위와의 합계 비율(mol%)이, 폴리에스테르를 구성하는 전체 구조 단위의 합계 mol수에 대하여, 70mol% 이상인 것이 바람직하고, 90mol% 이상인 것이 보다 바람직하다. 폴리에스테르에 있어서의 테레프탈산 단위와 에틸렌 글리콜 단위의 합계 비율이 70mol% 미만이면 얻어지는 폴리에스테르가 비결정성이 되기 때문에, 연신 용기에 가열 충전(hot fill)한 경우의 수축이 내열성이 크게 떨어지면서 강도도 저하되어 버린다. 또한, 수지에 함유되는 올리고머를 감소시키기 위해서 행해지는 고상 중합시, 수지의 연화에 의한 교착이 생기기 쉽고, 생산도 곤란하게 된다.

폴리에스테르 수지는, 필요에 따라서 테레프탈산 단위 및 에틸렌 글리콜 단위 이외의 이관능성 화합물 단위를, 가공성, 강도, 내열성 등을 대폭 손상시키지 않는 범위로 함유할 수 있다. 이의 비율(mol%)로서는, 폴리에스테르를 구성하는 전체 구조 단위의 합계 mol수에 대하여, 30mol% 이하인 것이 바람직하고, 20mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

함유시킬 수 있는 바람직한 이관능성 화합물 단위로서는 디카복실산 단위, 디올 단위 및 하이드록시카복실산 단위로부터 선택되는 적어도 1종의 이관능성 화합물 단위를 들 수 있다. 이들은 지방족의 이관능성 화합물 단위, 지환식의 이관능성 화합물 단위 및 방향족의 이관능성 화합물 단위 중의 어느 것이라도 좋다.

또한, 성형성과 투명성면에서는, 열가소성 폴리에스테르가, 에틸렌 테레프탈레이트 성분을 주성분으로 하고, 또한 이의 용점이 240℃ 내지 250℃인 것이 바람직한 경우도 있다.

용점이 250℃를 넘는 경우, 폴리에스테르 수지의 결정화 속도가 빠르기 때문에, 사출 성형시 또는 취입 성형시에 가열에 의한 결정화가 진행하기 쉽고, 결과로서 얻어진 병에 백화(白化)가 생기기도 쉽게 되고, 투명성이 손상되는 경우가 있다. 또한, 연신 배향성이 저하되고 부형성(賦形性)도 악화되는 경우도 있다. 이 때문에 양호한 제품을 얻을 수 있는 제조 조건의 범위가 좁게 되고, 불량품률이 높게 되기 쉽다. 용점은 보다 적합하게는 248℃ 이하이다.

한편, 용점이 240℃ 미만인 경우, 다층 용기의 내열성이 저하된다. 또한 폴리에스테르 수지의 결정성도 필요 이상으로 저하되기 때문에, 연신 배향성이 저하되어 강도도 저하된다. 또한, 용점이 저하되므로 고상 중합 온도도 저하시켜야 하고 반응 속도의 저하에 의한 생산성 저하의 문제도 생긴다. 용점은 보다 적합하게는 242℃ 이상이고, 최적으로는 244℃ 이상이다.

이러한 용점의 폴리에스테르 수지를 얻기 위해서는, 에틸렌 테레프탈레이트 성분을 주성분으로 하는 폴리에스테르 수지에 적당량의 공중합 성분을 공중합시키면 좋다. 구체적으로는, 폴리에스테르를 구성하는 전체 구조 단위의 합계 mol수에 대하여, 1 내지 6mol%의 공중합 성분을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 보다 적합하게는 1.5 내지 5mol%이고, 최적으로는 2 내지 4mol%이다.

제조시에 부산물로서 생성되는 디에틸렌 글리콜의 공중합량을 고려한 후, 다른 공중합 단량체를 가하여 위의 범위의 공중합량의 수지를 얻는 것이 가능하다. 다른 공중합단량체로서는, 특별히 한정되는 것은 아니고 상술한 각종 단량체를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 네오펜틸 글리콜, 사이클로헥산디메탄올, 사이클로헥산디카복실산, 이소프탈산 또는 나프탈렌 디카복실산을 적합한 것으로서 들 수 있다.

특히 이소프탈산은, 얻어진 공중합 폴리에스테르를 사용하는 경우, 양호한 제품을 얻을 수 있는 제조 조건이 넓기 때문에 성형성이 우수하다. 그 결과, 불량품률이 낮다고 하는 이점을 갖는다. 또한, 결정화 속도의 억제에 의한 성형품의 백화를 방지할 수 있다는 점에서도 바람직하다.

1,4-사이클로헥산디메탄올 단위 또는 1,4-사이클로헥산디카복실산은 이로부터 얻어지는 성형품의 낙하 강도가 우수하다고 하는 점에서도 바람직하다.

또한, 나프탈렌 디카복실산은 얻어지는 폴리에스테르의 유리전이온도가 높고, 그 결과, 최종적으로 얻어지는 용기의 내열성이 향상된다는 점에서 바람직하다. 또한, 나프탈렌 디카복실산을 공중합 성분으로서 함유하는 폴리에스테르는 자외선을 흡수할 수 있기 때문에, 내용물이 자외선에 의해 열화되기 쉬운 경우에 특히 유용하다. 예를 들면, 맥주와 같이 내용물이 산화에 의해서도, 자외선에 의해서도 열화되기 쉬운 경우에 유용하다.

공사출 연신 취입 성형 용기에 있어서, 내용물을 자외선으로부터 보호하는 것을 목적으로 하는 경우, 열가소성 폴리에스테르가, 2,6-나프탈렌 카복실산 성분을, 전체 디카복실산 성분에 대하여, 0.5 내지 15mol%의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 1.0 내지 10mol%의 범위로 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

폴리에스테르 수지의 제조에 있어서 중축합 촉매를 사용하는 경우, 폴리에스테르의 제조에 통상 사용되고 있는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 삼산화안티몬 등의 안티몬 화합물; 이산화게르마늄, 게르마늄 테트라에톡사이드, 게르마늄 테트라-n-부톡사이드 등의 게르마늄 화합물; 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄 등의 티탄 화합물; 디-n-부틸 주석 디라우레이트, 디-n-부틸 주석 옥사이드, 디부틸 주석 디아세테이트 등의 주석 화합물 등을 들 수 있고, 이들 촉매 화합물은 단독으로 사용하여도 2종 이상을 조합시켜 사용하여도 좋다. 이들 중합 촉매 중, 얻어지는 폴리에스테르의 색조가 양호하게 된다고 하는 면에서는 게르마늄 화합물이 바람직하고, 촉매 비용 면에서는 안티몬 화합물이 바람직하다. 게르마늄 화합물로서는 이산화게르마늄이 특히 바람직하고, 안티몬 화합물로서는 삼산화안티몬이 특히 바람직하다. 중축합 촉매는, 디카복실산 100중량부에 대하여 0.002 내지 0.8중량부 첨가되는 것이 바람직하다.

성형성 면에서는 안티몬 화합물보다도 게르마늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 일반적으로 안티몬 화합물을 사용하여 중합시킨 폴리에스테르의 결정화 속도는 게르마늄 화합물을 사용하여 중합시킨 폴리에스테르보다도 빠르기 때문에, 사출 성형시 또는 취입 성형시 가열에 의한 결정화가 진행되기 쉽고, 결과로서 얻어진 병에 백화가 생기기 쉬워 투명성이 손상된다. 또한, 연신 배향성이 저하되어 부형성도 악화하는 경우가 있다. 이 때문에 양호한 제품을 얻을 수 있는 제조 조건의 범위가 좁게 되어 불량품률이 상승되기 쉽다.

따라서, 부산물로서 생성되는 디에틸렌 글리콜 이외의 공중합 성분을 포함하지 않는 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하는 경우, 다른 공중합 성분으로 소량 변성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용할 때와 비교하여 결정화 속도가 빠르기 때문에, 특히 촉매의 선택이 중요하고, 게르마늄 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 다층 취입 병의 열가소성 폴리에스테르 층에 사용되는 폴리에스테르 수지의 제조방법은 특별히 한정되지 않는다. 디올, 디카복실산, 중합 촉매 등을 사용하여 통상의 방법으로 제조한다.

열가소성 폴리에스테르 층을 갖는 다층 용기 중, 병 형상의 용기의 제조에 관해서 설명한다.

이러한 용기의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 공사출 취입 성형법을 사용하는 것이, 생산성 등의 점에서 적합하다. 공사출 취입 성형법에서는, 다층 구조를 갖는 용기 전구체(파리손)는 통상 두 개의 사출 실린더를 갖는 성형기를 사용하여 단일 금형에 1회의 형(型) 조임 조작을 행하고, 용융된 폴리에스테르 수지(PES)와 본원 발명의 산소 흡수성 수지 조성물을 각각의 사출 실린더로부터 타이밍을 달리하여 교대로 사출하거나, 동심원상의 노즐속을 동시에 사출하거나, 두 방법을 병용함으로써 얻어진다. 예를 들면, (1) 먼저 내외층용 PES를 사출하고, 이어서 중간층이 되는 수지 조성물을 내외층과 동시에 사출하여, PES/수지 조성물/PES의 3층 구성의 용기를 만드는 방법 또는 (2) 먼저 내외층용 PES를 사출하고, 이어서 수지 조성물을 내외층과 동시에 사출하고, 또한 이와 동시에 또는 그 다음에 중첩층이 되는 PES를 상기 각 층과 동시에 사출하여, PES/수지 조성물/PES/수지 조성물/PES의 5층 구성의 용기를 만드는 방법 등, 내층이 PES 층에 완전히 봉입된 유저(有底) 파리손의 일반적인 방법으로 얻어지고, 특별히 설비상 한정되는 것은 아니다. 또한, 층 구성에 있어서 PES 층과 수지 조성물층 사이에, 필요에 따라서 접착성 수지층을 배치하여도 좋다.

유저 파리손의 사출 성형시의 조건으로서, PES는 250℃ 내지 330℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 바람직하고, 270℃ 내지 320℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 보다 바람직하고, 280℃ 내지 310℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 더욱 바람직하다. PES의 사출 온도가 250℃ 미만인 경우, PES 펠릿이 충분히 용융되지 않기 때문에 성형품에 미용용물(피시아이)이 혼입되어 외관이 불량해진다. 또한, 이에 의하여 성형품의 강도가 저하된다. 또한, 극단적인 경우는 스크류 토크가 상승하여 성형기의 고장을 야기하는 한편, PES의 사출 온도가 330℃를 넘는 경우, PES의 분해가 현저하게 되어, 분자량 저하에 의한 성형품의 강도 저하를 야기한다. 또한, 분해시에 생기는 아세트알데히드 등의 가스에 의해 성형품에 충전된 물질의 성질을 손상시키는 것 뿐만 아니라, 분해시에 생기는 올리고머에 의해 금형의 오염이 심하게 되어 성형품의 외관을 손상시킨다.

산소 흡수성 수지 조성물은 170℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 바람직하고, 180℃ 내지 240℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 보다 바람직하고, 190℃ 내지 230℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 또한 바람직하다.

수지 조성물의 사출 온도가 170℃ 미만인 경우, 수지 조성물 펠릿이 충분히 용융되지 않기 때문에 성형품에 미용용물(피시아이)이 혼입되어 외관이 불량해진다. 또한, 극단적인 경우는 스크류 토크가 상승하여 성형기의 고장을 야기한다. 한편, 수지 조성물의 사출 온도가 250℃를 넘는 경우, 열가소성 수지(a)의 산화가 진행되어, 수지 조성물의 산소 흡수 능력이 저하되고, 가스 차단성이나 산소 소거성의 저하를 야기하기 쉽다. 동시에, 착색이나 겔화물에 의한 성형품의 외관 불량, 또는 분해 가스나 겔화물에 의해 유동성이 불균일하게 되거나 저해되어, 수지 조성물층의 결립 부분이 생기는 일도 있다. 극단적인 경우, 겔화물의 발생에 의해 사출 성형이 불가능하게 된다. 용융시의 산화의 진행을 억제하기 위해서는, 원료 공급 호퍼를 질소로 밀봉시키는 것도 바람직하다.

본 발명의 산소 흡수성 수지 조성물은 미리 열가소성 수지(a), 가스 차단성 수지(b) 및 필요에 따라서 전이금속염(c) 등을 용융 배합하여 펠릿으로 하고, 이것을 성형기에 공급하여도 좋다. 또는, 건식 혼합한 각 재료를 성형기에 공급하여도 좋다.

PES와 수지 조성물이 유입되는 가열 조작부의 온도는 220℃ 내지 300℃의 범위에서 사출하는 것이 바람직하고, 240℃ 내지 280℃의 범위에서 사출하는 것이 보다 바람직하고, 250℃ 내지 270℃의 범위에서 사출하는 것이 더욱 바람직하다.

가열 조작부의 온도가 220℃ 미만인 경우, PES가 결정화되어 버리고, 가열 조작부에서 고화하여 버리기 때문에, 성형이 곤란하게 된다. 한편, 가열 조작부의 온도가 300℃를 넘는 경우, 열가소성 수지(a)의 산화가 진행되어, 수지 조성물의 산소 흡수 능력이 저하되어, 가스 차단성이나 산소 소거성의 저하를 야기하기 쉽다. 동시에, 착색이나 겔화물에 의한 성형품의 외관 불량, 또는 분해 가스나 겔화물에 의해 유동성이 불균일하게 되거나 유동성이 저해되어 수지 조성물층의 결립 부분이 생기는 일도 있다. 극단적인 경우에는, 겔화물의 발생에 의해 사출 성형이 불가능하게 된다.

유저 파리손을 연신 취입 성형하여 얻어지는 다층 용기의 양호한 내탈적층(내층간박리: 耐層間剝離)성과 투명성을 얻기 위해서는, 상기의 사출 성형시에, 파리손의 PES와 가스 차단성 수지(b)의 결정화를 가능한 한 억제하는 것이 중요하다. 이로써, 균일한 연신성이 얻어지고, 내탈적층성, 투명성 및 형상이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 파리손의 PES와 가스 차단성 수지(b)의 결정화를 억제하기 위해서는, 금형 온도를 0℃ 내지 70℃의 범위로 하는 것이 바람직하고, 5℃ 내지 50℃의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 10 내지 30℃의 범위로 하는 것이 더욱 바람직하다. 금형 온도가 0℃ 미만이면, 금형의 결로에 의해 파리손의 외관이 손상되고, 양호한 성형품이 얻어지지 않는다. 또한, 금형 온도가 70℃를 넘는 경우, 파리손의 PES와 가스 차단성 수지(b)의 결정화가 촉진되어 버려 균일한 연신성이 얻어지지 않고, 연신 취입 성형하여 얻어지는 성형품의 내탈적층성이 저하되며, 의도한 형태로 부형된 성형품을 얻는 것이 곤란하게 된다. 또한, PES의 결정화에 의해 투명성이 손상된다.

파리손의 두께에 관해서는, 층 두께로 2 내지 5mm, 산소 흡수성 수지 조성물층은 합계로 10 내지 500 $\mu$ m인 것이 바람직하다.

이렇게 해서 얻어진 다층 파리손은 고온 상태에서 직접 연신 취입하거나 블럭 히터, 적외선 히터 등의 발열체로 75℃ 내지 150℃로 재가열한 후, 연신 취입한다. 세로 방향으로 1 내지 5배로 연신된 후, 압축 공기 등으로 1 내지 4배로 취입 성형되어, PES 수지층과 산소 흡수성 수지 조성물층이 일축 또는 이축 연신된 다층 폴리에스테르 연신 취입 용기가 얻어진다.

이 경우, 다층 파리손 가열시의 온도가 지나치게 높으면, 폴리에스테르가 결정화되기 쉽기 때문에, 연신 취입 용기가 백화되어 외관이 손상된다. 또한, 연신 취입 용기의 탈적층 발생이 증가되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 다층 파리손 가열시의 온도가 지나치게 낮으면, 폴리에스테르에 크레이즈(craze)가 생겨, 진주와 같은 상태가 되기 때문에 투명성이 손상된다. 이 때문에, 가열시의 다층 파리손의 온도는 85℃ 내지 140℃가 바람직하고, 90℃ 내지 130℃가 보다 바람직하고, 95℃ 내지 120℃가 더욱 바람직하다.

본 발명에 있어서의 취입 용기의 용기 몸통부의 총 두께는 일반적으로는 100 내지 2000 $\mu$ m, 적합하게는 150 내지 1000 $\mu$ m이고, 용도에 따라서 구별되어 사용된다. 이 때의 산소 흡수성 수지 조성물층의 두께의 합계는 2 내지 200 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 5 내지 100 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.

이렇게 하여 본원 발명의 열가소성 수지 조성물 또는 열가소성 수지로 이루어진 층 및 열가소성 폴리에스테르 층으로 이루어진 다층 용기가 얻어진다. 이 용기는 양호한 투명성을 갖도록 조절하는 것이 가능하고, 또한 가스 차단성 및 산소 소거성이 극히 우수하다. 따라서, 산소의 존재에 의해 열화되기 쉬운 내용물, 예를 들면, 식품, 의약품 등의 포장에 유용하다. 특히 맥주 등의 음료의 용기로서 극히 유용하다.

### 실시에

이하에 본 발명을 실시예 등의 예로써 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 의하여 하등 한정되지 않는다. 이하의 실시예에 있어서의 분석 및 평가는 다음과 같이 하여 행한다.

(1) 열가소성 수지(a)의 스티렌 함유량, 화학식 1의 구조 단위의 함유량(비닐 결합 함유량) 및 탄소-탄소 이중결합 함유량:

중칼로로포름을 용매로 한 <sup>1</sup>H-NMR(핵자기공명) 스펙트럼(니혼덴시가부시키가이샤[日本電子(株)] 「JNM-GX-500형」으로 측정)으로 열가소성 수지(a)를 측정하여 당해 수지의 구조를 동정한다. 이로써 상기 함유량을 산출한다.

여기서, 스티렌 함유량이란, 열가소성 수지를 구성하는 전체 단량체 중의 스티렌의 비율(mol%)이고, 화학식 1의 구조 단위의 함유량(비닐 결합 함유량)은, 디엔 블럭 중의 전체 디엔 단량체 중에서 화학식 1의 구조 단위의 비율(즉, 비닐 결합을 형성한 것의 비율)(%)을 말한다. 탄소-탄소 이중결합의 함유량은 수지 1g에 포함되는 이중결합의 mol수(eq/g)를 계산하여 구한다.

(2) 용융 유속:

용융지수계 L244[다카라 고교가부시키가이샤(寶工業(株))]를 사용하여 측정한다. 구체적으로는, 검체인 수지(수지 또는 수지 조성물) 칩을, 내부직경 9.55mm, 길이 162mm의 실린더에 충전시키고 210℃로 용융시킨 후, 용융된 검체 수지에 무게 2160g, 직경 9.48mm의 플런저로 균등하게 하중을 건다. 실린더 중앙에 설치한 직경 2.1mm의 오리피스로부터 압출된 수지의 유출 속도(g/10분)를 측정하여, 이를 용융 유속으로 한다.

(3) 수지의 굴절률:

측정해야 할 수지를 사용하여, 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 무연신 필름을 얻는다. 얻어진 필름을 사용하여 압베의 굴절률계(가부시키가이샤 아타고제 4T형, 가부시키가이샤 도시바제 SL-Na-1 램프)를 사용하여 굴절률을 측정한다. 또한, 필름의 압출 온도는, EVOH 수지의 경우는 210℃, 폴리아미드 수지의 경우는 260℃, 폴리비닐 클로라이드 수지의 경우는 160℃, 폴리아크릴로니트릴 수지의 경우는 200℃이다.

(4) 헤이즈값(흐림값):

측정해야 할 수지 또는 수지 조성물을 압출 성형하여, 두께 20 $\mu$ m의 무연신 필름을 얻는다. 얻어진 필름을 사용하여, ASTM D1003-61에 준하여, 포의 적분구식 광선 투과율·전체 광선 반사율계(무라카미 색채 기술 연구소제 「HR-100형」)를 사용하여 내부 헤이즈값을 측정한다. 다층 필름에 관해서도 동일하게 측정한다. 또한, 다층 병에 관해서는 병 몸통부 중앙을 원주상으로 사등분한 네 개의 조각에 관해서, 각 조각에서의 내부 헤이즈값을 측정하여, 이의 평균치를 사용하여 병의 헤이즈값(흐림값)으로 한다.

(5) 수지의 디엔 화합물로부터 유도되는 블럭에 있어서의 tan $\delta$ 의 주분산 피크 온도:

측정해야 할 수지 또는 수지 조성물을 압출 성형하여, 두께 20 $\mu$ m의 무연신 필름을 얻는다. 얻어진 필름을 사용하여, 레올로지 캄파니, 리미티드(Rheology Co., Ltd.)제 「DVE RHEOSPECTOLER DVE-V4」를 사용하여, 주파수 11Hz, 변위 진폭 10 $\mu$ m, 지퍼간 거리 20mm, 폭 5mm, 측정 온도 범위 -150℃ 내지 150℃, 승온 속도 3℃/분의 조건으로 수지의 디엔 화합물로부터 유도되는 블럭에 있어서의 tan $\delta$ 의 주분산 피크 온도를 측정한다.

(6) 폴리비닐 알콜계 수지(b1)의 에틸렌 함유량 및 비누화도:

폴리비닐 알콜계 수지(b1)의 에틸렌 함유량 및 비누화도는, 중수소화 디메틸설폭사이드를 용매로 한 <sup>1</sup>H-NMR(핵자기 공명) 스펙트럼(니혼덴시가부시킴가이샤제 「JNM-GX-500형」으로 측정)으로 측정한다.

(7) 폴리에스테르에 있어서의 각 구조 단위의 함유율:

폴리에스테르에 있어서의 각 구조 단위의 함유율은, 중수소화 트리플루오로아세트산을 용매로 한 폴리에스테르의 <sup>1</sup>H-NMR(핵자기 공명) 스펙트럼(니혼덴시가부시킴가이샤제 「JNM-GX-500형」으로 측정)으로 측정한다.

(8) 폴리비닐 알콜계 수지(b1)에 있어서의 인산 라디칼 함유량:

인산 라디칼 함유량은, 이하에 나타내는 방법에 따라서 인산 이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 함유량으로서 얻는다. 시료인 건조 완료 폴리비닐 알콜계 수지 10g을 0.01N 염산 수용액 50ml에 투입하고, 95℃에서 6시간 동안 교반한다. 교반 후 수용액을, 이온 크로마토그래피를 사용하여 정량 분석하여 인산 이온 함유량을 얻는다. 크로마토그래피의 컬럼은 가부시킴가이샤 요코가와덴키 [(株)横川電機]제의 CIS-A23을 사용하고, 용리액은 2.5mM 탄산나트륨과 1.0mM 탄산수소나트륨을 포함하는 수용액으로 한다. 또한, 정량에 있어서는 인산 수용액으로 제작한 검량선을 사용한다.

(9) 폴리비닐 알콜계 수지(b1)에 있어서의 Na, K 및 Mg 이온의 함유량:

시료인 건조 칩 10g을 0.01N 염산 수용액 50ml에 투입하고 95℃에서 6시간 동안 교반한다. 교반 후 수용액을, 이온 크로마토그래피를 사용하여 정량 분석하여 Na 이온, K 이온 및 Mg 이온의 양을 정량한다. 크로마토그래피 컬럼은 가부시킴가이샤 요코가와덴키제의 ICS-C25를 사용하고, 용리액은 5.0mM 타르타르산과 1.0mM 2,6-피리딘디카복실산을 포함하는 수용액으로 한다. 정량에 있어서는 각각 염화나트륨, 염화칼륨 및 염화마그네슘 수용액으로 작성한 검량선을 사용한다. 이렇게 해서 얻어진 Na 이온, K 이온 및 Mg 이온의 양으로부터 건조 칩 중의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염의 양을 금속으로 환산하여 얻는다.

(10) 산소 흡수 속도

(10-1) 수지 조성물의 산소 흡수 속도:

산소 흡수성 수지 조성물을 사용하여, 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 얻어진 단층 필름 0.01m<sup>2</sup>(0.1m $\times$ 0.1m; 표면적 0.02m<sup>2</sup>)를 칭량하고, 필름을 제조한지 1시간 후에 물에 감아, 20℃, 65% RH의 공기를 채워 놓은 내부 용량 260ml의 유리 용기에 넣는다. 유리 용기 중의 공기는 산소와 질소를 21:79의 체적비로 함유한다. 유리 용기의 입구를, 알루미늄 층을 포함하는 다층 시트를 사용하여 에폭시 수지로 봉하고 나서, 20℃에서 방치한다. 봉입 후, 시간의 경과에 따라 내부의 공기를 실린지로 샘플링하여, 공기의 산소 농도를, 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정한다. 측정시에 다층 시트의 빈 세공은 에폭시 수지를 사용하여 그 때마다 봉한다. 가스 크로마토그래피로 얻어진 산소와 질소의 체적비로부터 산소의 감소량을 계산함으로써 조성물의 산소 흡수량을 구한다. 그 결과로부터 가장 빠른 속도가 되는 시점에서의 수지 조성물의 산소 흡수 속도(ml/m<sup>2</sup>·day)를 그래프의 경사에 의해서 산출한다. 실시예 1에 있어서 이 방법을 사용한다.

(10-2) 수지 조성물의 산소 흡수 속도:

수지 조성물을 사용하여, 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 얻어진 단층 필름 0.9m<sup>2</sup>(0.2m $\times$ 4.5m; 표면적 1.8m<sup>2</sup>)를 필름을 제조한지 5시간 후에 물에 감아, 20℃, 65% RH의 공기를 채워 놓은 내부 용량 375ml의 삼각 플라스크에 넣었다. 삼각 플라스크 중의 공기는 산소와 질소를 21:79의 체적비로 함유한다. 삼각 플라스크의 입구를, 알루미늄 층을 포함하는 다층 시트를 사용하여 에폭시 수지로 봉하고 나서, 20℃에서 방치한다. 봉입한지 48시간 후, 96시간 후 및 192시간 후의 내부 공기를 실린지로 샘플링하고, 이 공기의 산소 농도를 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정한다. 측정시에 다층 시트의 빈 세공은, 에폭시 수지를 사용하여 그 때마다 봉한다. 측정은 가스 크로마토그래피로 얻어진 산소와 질소의 체적비로부터 산소의 감소량(산소 흡수량)을 계산함으로써 구한다. 2일 후 내지 8일 후의 6일간의 산소 감소량을 일수와 표면적으로 나눈으로써, 수지 조성물의 산소 흡수 속도(ml/m<sup>2</sup>·day)를 산출한다. 실시예 2 내지 8 및 비교예 1에 있어서 이 방법을 사용한다.

(11) 가스 차단성 수지(b)의 산소 투과 속도

가스 차단성 수지(b)를 압출 성형하여 두께 20 $\mu$ m의 무연신 필름을 얻는다. 얻어진 필름을 20℃-65% RH로 온도와 습도를 조정하고, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여 산소 투과량을 측정한다. 또한, 필름의 압출 온도는, EVOH 수지의 경우는 210℃, 폴리이미드 수지의 경우는 260℃, 폴리비닐 클로라이드 수지의 경우는 160℃, 폴리아크릴로니트릴 수지의 경우는 200℃이다.

(12) 폴리에스테르의 극한 점도:

다층 용기 몸통부의 폴리에스테르 층으로부터 샘플의 필름층을 잘라내고, 페놀과 테트라클로로에탄의 등중량 혼합 용매에 용해시킨다. 얻어진 용액의 점도를, 30℃에서 우벨로드형 점도계[하야시 세이사쿠쇼(林製作所)제 「HRK-3형」]를 사용하여 측정한다.

(13) 폴리에스테르의 유리전이온도 및 용점:

다층 용기 몸통부의 폴리에스테르 층으로부터 샘플 필름층(시료)을 잘라내고, JIS K7121에 준하여 시차열분석법(DSC)으로 다음과 같이 측정한다. 세이코 덴코고교 가부시킴이샤제 시차주사열량계(DSC) RDC220/SSC5200H형을 사용하여, 시료를 280℃의 온도로 5분간 유지한 후, 강온 속도 100℃/분의 조건으로 30℃의 온도로 하여, 다시 5분간 유지한 후, 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정한다. 단, 온도의 교정에는 인듐과 납을 사용한다. 또한, 본 발명에서 서술하는 유리전이온도는 상기 JIS에서 말하는 중간점 유리전이온도(Tmg)를 말하고, 또한, 본 발명에서 말하는 용점은 상기 JIS에서 말하는 용해 피크 온도(Tpm)를 말한다.

(14) 다층 필름의 산소 투과량(1):

20℃-85% RH로 온도와 습도를 조정된 상태하에서, 산소 투과량 측정 장치[모던 컨트롤(Modern Control)사제 OX-TRAN-10/50A]를 사용하여 적층 필름의 산소투과량을 측정한다. 단, 측정은 산소 공급 셀쪽에서 질소 공급 셀쪽을 향하여, 연신 폴리에틸렌 필름층/우레탄계 접착제층/산소 차단성 필름층/우레탄계 접착제층/산소 소거 필름층/우레탄계 접착제층/연신 폴리프로필렌 필름층의 순서로 층이 나란히 서도록 필름을 설치하여 행한다. 측정은 막 제조 후 24시간 내지 720시간 사이에 행한다. 실시예 1에서 이 방법을 사용한다.

(15) 다층 필름의 산소 투과량(2):

수지 조성물층과 연신 폴리프로필렌 필름을 적층하여 이루어지는 적층 필름을 사용한다. 20℃-85% RH로 온도와 습도를 조정된 분위기하에서, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여 필름의 산소 투과량을 측정한다. 측정은 막 제조 후 24시간 내지 300시간 사이에 행한다. 실시예 2 내지 8 및 비교예 1에 있어서 이 방법을 사용한다.

(16) 다층 용기의 산소 흡수량:

다층 필름을 사용하여 얻어진 파우치에 20℃, 65% RH의 공기를 300ml 채운다. 파우치 중의 공기는 산소와 질소를 21:79의 체적비로 함유한다. 20℃에서 방치하여, 봉입 후 시간의 경과에 따라 산소 농도를, 실린지로 샘플링하여 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정한다. 또한, 측정시에 다층 시트의 빈 세공은 에폭시 수지를 사용하여 그때마다 봉한다. 가스 크로마토그래피로 얻어진 산소와 질소의 체적비로부터 산소의 감소량을 계산하여 산소 흡수 속도를 구한다.

(17) 다층 용기의 산소 투과량:

얻어진 병의 형태 그대로 공기 분위기하에, 병의 외부를 20℃-65% RH로, 병의 내부를 20℃-100% RH로 온도와 습도를 조정된 후, 산소투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)로 성형 10일 후의 용기 1개당 산소투과량(ml/용기·day·atm)을 측정한다. 그 다음, 병의 외부를 20℃-65% RH의 공기 분위기하에, 병의 내부를 20℃-100% RH의 질소 분위기하의 상태에서 3개월간 보관하고, 또한 용기 1개당 산소 투과량(ml/용기·day·atm)을 측정한다.

실시예 1

다음 방법으로, 산화방지제를 첨가한 열가소성 수지(a)를 조제한다.

건조한 질소로 정화된 교반식 오토클레이브 중에 사이클로헥산 600체적부, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA) 0.16체적부, 개시제로서 n-BuLi 0.094체적부를 투입한다. 온도를 50℃로 승온한 후에 스티렌 단량체를 4.25체적부 공급하고 1.5시간 동안 중합시킨다. 그 다음, 온도를 30℃로 내리면서 이소프렌을 120체적부 공급하고 2.5시간 동안 중합시킨다. 이어서, 다시 온도를 50℃로 승온시키고, 스티렌 단량체를 4.25체적부 공급하고 1.5시간 동안 중합시킨다.

얻어진 반응액에, 산화방지제로서 2-3급-부틸-6-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트 및 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트)를, 각각 스티렌 및 이소프렌의 합계 중량에 대하여 0.15phr씩 가한다. 반응액을 메탄올에 붓고, 트리블럭 공중합체를 침전시킨다. 이를 건조시키고, 산화방지제가 첨가된 열가소성 수지(a)로서 사용한다.

얻어진 트리블럭 공중합체의 수 평균 분자량은 85000, 공중합체 중의 스티렌 블럭의 분자량은 각각 8500, 스티렌 함유량은 14mol%, 이소프렌 블럭 중의 비닐 결합 함유량은 55%이고, 화학식 1의 구조 단위의 함유량은 55%이다. 얻어진 트리블럭 공중합체에 있어서의 탄소-탄소 이중결합의 함유량은 0.014eq/g이고, 용융 유속은 7.7g/10분이다. 당해 수지 중에는, 2-3급-부틸-6-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트 0.12중량% 및 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 0.12중량%가 포함되어 있다.

산화방지제를 포함하는 열가소성 수지(a)의 굴절률 및 헤이즈값(흐림값)을 측정할 바, 각각 1.531 및 1.0%이다. 또한, 이 수지의 디엔 화합물로부터 유도되는 블럭에 있어서의 tanδ의 주분산 피크 온도를 측정할 바, -3℃이다.

상기 열가소성 수지 100중량부와 코발트(II) 스테아레이트 0.8484중량부(코발트 원자로서 0.0800중량부)를 건식 혼합하고, 30mmφ 이축 압출기(가부시킴이샤 닛폰 세이코쇼 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하여 210℃에서 스크류 회전수 300rpm, 압출수지량 25kg/시간의 조건으로 압출하고, 펠릿화한 후, 30℃, 감압하에서 16시간 동안 건조시켜 산소 흡수성 수지 조성물을 얻는다. 당해 수지 조성물의 용융 유속(210℃-160g 하중)은 7.1g/10분이다.

상기 수지 조성물을 사용하여, 압출 온도 210℃에서 압출 성형을 행하고, 두께 20μm의 필름을 얻는다. 당해 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 0.5%이다. 또한, 수지 조성물의 산소 흡수 속도(1)의 측정법으로 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 1에 나타낸 결과를 얻는다. 그 결과, 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 95ml/m<sup>2</sup>·day이다.

상기 수지 조성물을 사용하여 얻어진 필름(산소 흡수성 필름)으로부터, 다음과 같이 하여 적층 필름을 작성한다. 당해 필름의 한쪽 면에, 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 연신 폴리프로필렌 필름(도제로 가부시킴이샤제 OP-#20 U-1)을 적층하고, 우레탄계 접착제[도요모톤제, 상품명: AD335A와 경화제(도요모톤제, 상품명: Cat-10)의 톨루엔/메틸에틸케톤 혼합 용액(중량비 1:1)]을 사용하여 접착시킨다. 이어서, 필름의 다른 쪽 면에, 두께 15 $\mu\text{m}$ 의 산소 차단성 필름[가부시킴이샤 구라레(Kuraray Co., Ltd.)제 에발필름 EF-F#15]과 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 연신 폴리프로필렌 필름(도제로 가부시킴이샤제 OP-#20 U-1)을 순차 적층하고, 우레탄계 접착제를 사용하여 접착시킨다. 이와 같이 하여, 연신 폴리프로필렌 필름층/우레탄계 접착제층/산소 흡수성 필름층/우레탄계 접착제층/연신 폴리프로필렌 필름층의 층 구성을 갖는 다층 필름을 얻는다. 당해 다층 필름의 헤이즈는 2.7%이다. 또한 당해 다층 필름을 사용하여, 산소 투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 때, 도 2에 나타난 결과를 얻는다.

또한, 상기에서 얻어진 다층 필름을 사용하여, 외측/연신 폴리프로필렌 필름층/우레탄계 접착제층/산소 차단성 필름층/우레탄계 접착제층/산소 흡수성 필름층/우레탄계 접착제층/연신 폴리프로필렌 필름층/내용물층의 층 구성으로 되도록 두 장을 겹쳐서 가열 밀봉함으로써 30cm $\times$ 30cm의 파우치를 제작한다. 얻어진 파우치를 사용하여, 파우치속의 산소 흡수량을 측정할 때, 도 3에 나타난 결과를 얻는다.

## 실시예 2

실시예 1과 동일한 방법으로 산화방지제를 포함하는 열가소성 수지(a)를 조제한다. 가스차단성 수지(b)로서 폴리비닐 알콜계 수지(b1)인 EVOH를 사용한다. 당해 EVOH는 에틸렌 함유량이 32mol%, 비누화도가 99.5%, 용융 유속(210 $^{\circ}\text{C}$ -2160g 하중)이 8.4g/10분이다. 당해 EVOH의 인산 라디칼 함유량 및 Na, K 및 Mg 이온 함유량을 측정할 때, 각각 100ppm, 20ppm, 60ppm 및 20ppm이다. 또한, 당해 EVOH의 굴절률을 측정할 때, 1.533이다. 또한, 산소 투과 속도는 0.4ml $\cdot$ 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

상기 열가소성 수지(a) 5중량부, EVOH 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 건식 혼합하고, 30mm $\phi$  이축 압출기(가부시킴이샤 닛폰 세이고쇼 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하여 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 스크류 회전수 300rpm, 압출수지량 25kg/시간의 조건에서 압출하고, 펠릿화한 후, 30 $^{\circ}\text{C}$ , 감압하에서 16시간 동안 건조시켜 수지 조성물 펠릿을 얻는다. 당해 수지 조성물의 용융 유속(210 $^{\circ}\text{C}$ -2160g 하중)은 9.5g/10분이다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰할 때, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 1 $\mu\text{m}$  전후의 입자가 EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 사용하여, 압출 온도 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 때, 1.0%이다. 그 다음, 필름의 산소 흡수량을 측정할 때, 도 4에 나타난 결과를 얻는다. 2일 후(48시간)와 8일 후(192시간)의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.498ml/m $^2\cdot\text{day}$ 이다.

상기 수지 조성물을 사용하여 제작한 필름의 양면에 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 연신 폴리프로필렌 필름(도제로 가부시킴이샤제 OP-#20 U-1)을 적층하고, 우레탄계 접착제[도요모톤제, 상품명: AD335A와 경화제(도요모톤제, 상품명: Cat-10)과의 톨루엔/메틸에틸케톤 혼합 용액(중량비 1:1)]을 사용하여 접착시켜, 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 2.3%이다. 또한, 당해 적층 필름을 사용하여, 산소 투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 때, 도 5에 나타난 결과를 얻는다.

그 다음, 상기 수지 조성물과 하기의 방법으로 제조한 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다.

열가소성 폴리에스테르 수지는 이산화제르마늄을 중합 촉매로서 조제한 것을 사용한다. 폴리에스테르 수지의 각 구조 단위의 함유율을 NMR로 측정할 때, 폴리에스테르에 있어서의 테레프탈산 단위, 에틸렌 글리콜 단위 및 디에틸렌 글리콜 단위의 함유율은 각각 50.0mol%, 48.9mol% 및 1.1mol%이다.

극한 점도, 용점 및 유리전이온도는 각각 0.83dl/g, 252 $^{\circ}\text{C}$  및 80 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

공사출 취입 성형에 있어서는, 닛신 ASB제 공사출 연신 취입 성형기(ASB-50 HT형, 750ml, 2개 취입)를 사용하고, PES측 사출기 온도 290 $^{\circ}\text{C}$ , 열가소성 수지 조성물측 사출기 온도 220 $^{\circ}\text{C}$ , PES와 열가소성 수지 조성물이 합류하는 가열 조작 블럭부 260 $^{\circ}\text{C}$ , 사출 금형 코어 온도 15 $^{\circ}\text{C}$ , 사출 금형 공동 온도 15 $^{\circ}\text{C}$ 로 공사출 성형을 행하고, PES/수지 조성물/PES의 두 종류의 수지로 된 3층의 파리손을 얻는다.

그 다음, 파리손의 표면 온도를 105 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 연신 취입 성형을 행하고, 몸통부에 있어서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu\text{m}$ , 중간층 수지 조성물이 20 $\mu\text{m}$ , 외층 PES가 70 $\mu\text{m}$ 인 두 종류의 수지로 된 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 병의 몸통부의 헤이즈, 및 성형 10일 후 및 3개월간 보관 후의 병의 산소투과량을 측정할 때, 각각 2.7%, 0.00cc/용기 $\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$  및 0.00cc/용기 $\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

## 실시예 3

실시예 1에서 얻어진 열가소성 수지(a) 5중량부, 실시예 2에서 사용한 EVOH 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.1060중량부(코발트 원자로서 0.0100중량부)를 사용하여, 실시예 2와 같이 하여 산소 흡수성 수지 조성물을 얻는다. 당해 수지 조성물의 용융 유속(210 $^{\circ}\text{C}$ -2160g 하중)은 9.3g/10분이다. 얻어진 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰할 때, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 1 $\mu\text{m}$  전후의 입자가 EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 압출 온도 210℃로써 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 0.9%이다. 그 다음, 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후와 8일 후의 측정 결과로부터 산출한 수지 조성물의 산소 흡수 속도(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)는 0.280ml/m<sup>2</sup>·day이다.

그 다음, 실시예 2와 같이 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 2.2%이다. 당해 적층 필름을 사용하여, 산소 투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻는다.

얻어진 수지 조성물과 실시예 2와 동일한 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여, 실시예 2와 같이 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다. 몸통부에서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu$ m, 중간층 수지 조성물 20 $\mu$ m, 외층 PES 70 $\mu$ m인, 두 종류의 수지로 이루어진 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 병의 몸통부의 헤이즈, 및 성형 10일 후 및 3개월간 보관 후의 병의 산소투과량을 측정할 바, 각각 2.6%, 0.00cc/용기·day·atm 및 0.00cc/용기·day·atm이다.

#### 실시예 4

실시예 1에서 얻어진 열가소성 수지(a) 10중량부, 실시예 2에서 사용한 EVOH 90중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 사용하여, 실시예 2와 같이 하여 산소 흡수성 수지 조성물을 얻는다. 당해 수지 조성물의 용융 유속(210℃-2160g 하중)은 9.0g/10분이다. 얻어진 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰할 바, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 1 $\mu$ m 전후의 입자가 EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 압출 온도 210℃로써 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 당해 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후와 8일 후의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.595ml/m<sup>2</sup>·day이다.

그 다음, 실시예 2와 같이 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름을 사용하여 산소 투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻는다.

상기 수지 조성물과 실시예 2와 같은 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여, 실시예 2와 같이 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다. 몸통부에서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu$ m, 중간층 수지 조성물이 20 $\mu$ m, 외층 PES가 70 $\mu$ m인 두 종류의 수지로 이루어진 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 성형 10일 후 및 3개월 보관 후의 병의 산소투과량을 측정할 바, 모두 0.00cc/용기·day·atm이다.

#### 실시예 5

실시예 1에서 얻은 열가소성 수지(a) 5중량부, 에틸렌 함유량 44mol%, 비누화도 99.5%, 용융 유속(210℃-2160g 하중) 13.0g/10분, 굴절률 1.528, 산소 투과 속도 1.5ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm의 EVOH 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 사용하여, 실시예 2와 동일하게 하여 산소 흡수성 수지 조성물을 얻는다. 당해 수지 조성물의 용융 유속(210℃-2160g 하중)은 10.5g/10분이다. 얻어진 수지 조성물의 파단면을 전자현미경으로 관찰할 바, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 1 $\mu$ m 전후의 입자가 EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물은 압출 온도 210℃에서 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 1.7%이다. 당해 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후와 8일 후의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 1.344ml/m<sup>2</sup>·day이다.

그 다음, 실시예 2와 동일하게 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 2.9%이다. 그 다음, 당해 적층 필름을 사용하여, 산소투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻는다.

상기 수지 조성물과 실시예 2와 동일한 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여, 실시예 2와 동일하게 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다. 몸통부에 있어서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu$ m, 중간층 수지 조성물이 20 $\mu$ m, 외층 PES가 70 $\mu$ m인, 두 종류의 수지로 이루어진 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 병의 몸통부의 헤이즈, 및 성형 10일 후 및 3개월간 보관 후의 병의 산소 투과량을 측정할 바, 각각 3.3%, 0.00cc/용기·day·atm 및 0.00cc/용기·day·atm이다.

#### 비교예 1

실시예 2에서 사용한 EVOH 수지를 단독으로 사용하고, 압출 온도 210℃에서 필름 압출성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 0.7%이다. 또한, 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후와 8일 후의 측정 결과로부터 산출한 당해 EVOH 수지의 산소 흡수 속도는 0.000ml/m<sup>2</sup>·day이다.

그 다음, 실시예 2와 동일하게 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 2.0%이다. 그 다음, 당해 적층 필름을 사용하여, 산소 투과량을 시간의 경과에 따라 측정할 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻는다.

상기 EVOH 수지와 실시예 2와 동일한 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여, 실시예 2와 동일하게 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다. 몸통부에 있어서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu$ m, 중간층 EVOH가 20 $\mu$ m, 외층 PES가 70 $\mu$ m인, 두 종류의 수지로 이루어진 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 병의 몸통부의 헤이즈, 및 성형 10일 후 및 3개월간 보관 후의 병의 산소 투과량을 측정할 바, 각각 2.4%, 0.02cc/용기·day·atm 및 0.02cc/용기·day·atm이다.

위의 시험의 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.

표 1.

	EVOH(H)		열가소성 수지(B)		금속염 (C)	수지 조성물		다층 필름		다층병	
	에틸렌 함유량	배합량	배합량	배합량		산소 흡수 속도	헤이즈	헤이즈	산소 투과량	헤이즈	
	몰%	중량부	중량부	ppm		ml/m <sup>2</sup> ·day	%	%	*1)	%	
실시예 2	32	95	5	200	0.498	1.0	2.3	0.00	2.7		
실시예 3	32	95	5	100	0.280	0.9	2.2	0.00	2.6		
실시예 4	32	90	10	200	0.595	-	-	0.00	-		
실시예 5	44	95	5	200	1.344	1.7	2.9	0.00	3.3		
비교예 1	32	100	0	0	0.000	0.7	2.0	0.02	2.4		

\*1) ml/용기·day·atm

실시예 6

실시예 1과 같은 방법으로 산화방지제를 포함하는 열가소성 수지(a)를 조제한다. 가스 차단성 수지(b)로서, 폴리카프로아미드[우베고산(宇部興産)제, 상품명: 1030B]를 사용한다. 당해 폴리카프로아미드의 굴절률을 측정할 바, 1.533이다. 또한, 당해 폴리카프로아미드의 산소 투과 속도는 80ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm이다.

상기 열가소성 수지(a) 5중량부, 폴리카프로아미드 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 건식 혼합하여, 30 mm $\phi$  이축 압출기(가부시키가이샤 닛폰 세이고쇼 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하여, 260 $^{\circ}$ C에서 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로 압출하고, 펠릿화한 후, 30 $^{\circ}$ C, 감압하에서 16시간 동안 건조시켜 수지 조성물 펠릿을 얻는다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰할 바, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 1 $\mu$ m 전후의 입자가 폴리카프로아미드로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 압출 온도 260 $^{\circ}$ C로써 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu$ m의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 1.2% 이다. 그 다음, 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 6에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후(48시간)와 8일 후(192시간)의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 2.618ml/m<sup>2</sup>·day이다.

상기 조성물을 사용하여 제작한 필름의 양면에, 두께 20 $\mu$ m의 연신 폴리프로필렌 필름(도세로 가부시키가이샤제 OP-#20 U-1)을 적층하고 우레탄계 접착제[도요모톤제, 상품명: AD335A와 경화제(도요모톤제, 상품명: Cat-10)의 톨루엔/메틸 에틸 케톤 혼합 용액(중량비 1:1)]를 사용하여 접착시켜 적층 필름을 얻는다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 2.4%이다. 또한 당해 적층 필름을 사용하여, 막을 제조하고 나서 4일 후의 산소 투과량을 측정할 바, 6.8ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm이다.

그 다음, 상기 수지 조성물과 하기의 방법으로 제조한 열가소성 폴리에스테르 수지를 사용하여 공사출 취입 성형을 행하고, 다층 취입 병을 성형한다.

공사출 취입 성형에 있어서는, 닛신 ASB 제품인 공사출 연신 취입 성형기(ASB-50 HT형 750ml, 2개 취입)를 사용하여, PES층 사출기 온도 290 $^{\circ}$ C, 열가소성 수지 조성물층 사출기 온도 260 $^{\circ}$ C, PES와 수지 조성물이 합류하는 가열 조작 블러부 280 $^{\circ}$ C, 사출 금형 코어 온도 15 $^{\circ}$ C, 사출 금형 공동 온도 15 $^{\circ}$ C에서 공사출 성형을 행하고, PES/수지 조성물/PES의, 두 종류의 수지로 이루어진 3층의 파리손을 얻는다.

그 다음, 파리손의 표면 온도를 105 $^{\circ}$ C로 가열하여, 연신 취입 성형을 행하고, 몸통부에서의 평균 두께가, 내층 PES가 200 $\mu$ m, 중간층 수지 조성물이 20 $\mu$ m, 바깥층 PES가 70 $\mu$ m인, 3층의 다층 공사출 취입 성형 병을 얻는다.

얻어진 병을 사용하여, 병의 몸통부의 헤이즈 및 병의 산소 투과량을 측정할 바, 각각 2.7% 및 0.02cc/용기·day·atm이다.

실시예 7

실시에 1과 같은 방법으로 산화방지제를 포함하는 열가소성 수지(a)를 조제한다. 가스 차단성 수지(b)로서, 폴리비닐 클로라이드[세키스이가가쿠고교(積水化學工業)제, 상품명: 에스메디카 V6142E]을 사용한다. 당해 폴리비닐 클로라이드의 굴절률을 측정할 바, 1.535이다. 당해 폴리비닐 클로라이드의 산소 투과 속도는  $160\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

상기한 열가소성 수지(a) 5중량부, 폴리비닐 클로라이드 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 건식 혼합하여, 30mm $\phi$  이축 압출기(가부시킴이샤 닛폰 세이고쇼 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하여, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로 압출하고, 펠릿화한 후, 30 $^{\circ}\text{C}$ , 감압하에서 16시간 동안 건조시켜 수지 조성물을 얻는다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 2 $\mu\text{m}$  전후의 입자가 폴리비닐 클로라이드로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 압출 온도 160 $^{\circ}\text{C}$ 로써 필름 압출 성형을 행하여, 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 2.9% 이다. 또한, 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 6에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후(48시간)와 8일 후(192시간)의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2)에 의해 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는  $4.105\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 이다.

그 다음, 실시예 6과 같이 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 3.5%이다. 당해 적층 필름을 사용하여, 막을 제조하고 나서 4일 후의 산소 투과량을 측정할 바,  $12.8\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

#### 실시예 8

실시에 1과 같은 방법으로 산화방지제를 포함하는 열가소성 수지(a)를 조제한다. 가스 차단성 수지(b)로서 폴리아크릴로니트릴[미쓰이 가가쿠(三井化學)제, 상품명: 바렉스 1000]을 사용한다. 당해 폴리아크릴로니트릴의 굴절률을 측정할 바, 1.525이다. 당해 폴리아크릴로니트릴의 산소 투과 속도는,  $6.9\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

상기 열가소성 수지(a) 5중량부, 폴리아크릴로니트릴 95중량부 및 코발트(II) 스테아레이트 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 건식 혼합하여, 30mm $\phi$  이축 압출기(가부시킴이샤 닛폰 세이고쇼 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하여, 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로 압출, 펠릿화한 후, 30 $^{\circ}\text{C}$ , 감압하에서 16시간 동안 건조시켜 수지 조성물을 얻는다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 열가소성 수지(a)인 트리블럭 공중합체의 대략 2 $\mu\text{m}$  전후의 입자가 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있다.

얻어진 수지 조성물을 압출 온도 200 $^{\circ}\text{C}$ 로써 필름 압출 성형을 행하고, 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 필름을 얻는다. 이 때 얻어진 단층 필름의 내부 헤이즈를 측정할 바, 4.9% 이다. 그 다음, 필름의 산소 흡수량을 측정할 바, 도 6에 나타낸 결과를 얻는다. 2일 후(48시간)와 8일 후(192시간)의 측정 결과로부터 산출(수지 조성물의 산소 흡수 속도(2) 산출)한 수지 조성물의 산소 흡수 속도는  $1.770\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 이다.

그 다음, 실시예 6과 같이 적층 필름을 제작한다. 당해 적층 필름의 헤이즈는 6.5%이다. 당해 적층 필름을 사용하여, 막을 제조하고 나서 4일 후의 산소 투과량을 측정할 바,  $0.7\text{ml}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 이다.

상기 시험의 결과를 하기 표 2에 정리하여 나타낸다.

**표 2.**

수지명	수지(A) *1)		열가소성 수지(B)	금속염(C)	수지 조성물		다층 필름		다층 병	
	배합량	중량부			배합량	중량부	산소 흡수 속도	헤이즈	산소 투과량 *2)	헤이즈
실시예 6	폴리 ε-카프로락탐	95	5	200	2.618	1.2	6.8	2.4	0.02	2.7
실시예 7	폴리비닐 클로라이드	95	5	200	4.105	2.9	12.8	3.5		
실시예 8	폴리아크릴로니트릴	95	5	200	1.77	4.9	0.7	6.5		

\* 1) 가스 차단성 수지  
 \* 2) ml · 20/cm<sup>2</sup> · day · atm  
 \* 3) ml/용기 · day · atm

실시예 9

실시예 1에서 제작한 적층 필름을, 외부직경 65mm, 밑바닥부 두께 1.2mm의 폴리프로필렌제 스크류 캡 본체에 맞도록 개스킷 형상으로 꿰뚫어, 스크류 캡 본체에 캡측/연신 폴리프로필렌 필름층/우레탄계 접착제층/산소 차단성 필름층/우레탄계 접착제층/산소 흡수성 필름층/우레탄계 접착제층/연신 폴리프로필렌 필름층/내용물측의 층 구성이 되도록 장착한다. 이어서, 압축 성형용 개스킷 성형기의 금형에 얻어진 개스킷 장착 캡을 공급하고, 또한, 압축 성형용 개스킷 성형기에 에틸렌-1-부텐 공중합체[셸 케미칼(Shell Chemical)제 「POLYBUTYLENE 8240」 : 1-부텐(99mol% 이상), 에틸렌(1mol% 이하) 공중합품, 밀도 0.908g/cm<sup>3</sup>, MFR=2.0g/10분(210℃, 2160g 하중)]를 공급하여, 압축 성형함으로써 다층 개스킷 부착 캡을 제작한다. 이 때 압축 성형기의 실린더 온도는 245℃, 노즐 온도는 235℃, 금형 온도는 30℃가 되도록 조절한다.

이렇게 하여 제작한 캡의 용기의 밀봉성에 관해서, 다음과 같이 평가한다.

내용량 500ml의 원통상 폴리에스테르제 취입 병에 물 200ml를 넣어, 스크류식 캡을 장착하고, 하기 평가 방법에 나타난 것과 같은 요령으로 캡을 조인다. 그 다음, 병 몸통부를 손으로 쥐고 상하로 크게 20회 흔든다. 그 결과, 액체 누수 상태를 관찰하여 이하의 4단계로 평가 분류한다.

- A: 손끝으로 가볍게 조인 것만으로도 전혀 새지 않는다.
- B: 손끝으로 가볍게 조이는 것만으로는 새고, 캡의 스크류부가 젖었다.
- C: 손끝으로 가볍게 조이는 것만으로는 새고, 캡 외부로 물이 비산하지만, 강하게 조이면 새지 않았다.
- D: 강하게 조이더라도 샌다.

평가의 결과, 「A」 이고 양호한 밀봉성을 나타낸다.

실시예 10

실시예 2에서 얻어진 적층 필름을 사용하여, 실시예 9와 같이 시험을 행한다. 그 결과, A의 평가가 얻어졌다.

실시예 11

실시예 6에서 얻어진 적층 필름을 사용하여, 실시예 9와 같이 시험을 행한다. 그 결과, A의 평가가 얻어졌다.

**발명의 효과**

본 발명에 의하면, 산소 흡수성이 우수한 수지 조성물 또는 수지가 얻어진다. 이러한 수지 또는 수지 조성물은 취급이 용이하고, 임의의 형상의 성형품으로 제조할 수 있다. 이들을 사용하여 제조한 성형품, 예를 들면, 필름이나 용기는 산소 흡수성 및 가스 차단성이 우수하고, 또한 적절히 수지를 선택함으로써 양호한 투명성이 얻어진다. 이 때문에, 본 발명의 수지 조성물 또는 수지는 식품, 의약품 등 산소에 의해 열화되기 쉬운 물품을 보존하기 위한 용기로서 유용하다. 또한, 이의 우수한 산소 소거 기능 및 취급 용이성 때문에, 탈산소제로서도 유용하다.

상기 수지 또는 수지 조성물을 사용한 다층 구조체, 예를 들면, 다층 필름으로 이루어진 포장 재료도 성능이 우수하기 때문에 적합하게 사용된다. 특히, 전체 층 두께가 300 $\mu$ m 이하인 다층 필름으로 이루어진 용기 또는 열가소성 폴리에스테르 층과 적층하여 이루어진 다층 용기는 산소 흡수성 또는 가스 차단성에 추가하여, 투명성이 요구되는 용기의 용도에 적합하게 사용된다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a), 산소 투과 속도가 500ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm(20 $^{\circ}$ C, 65% RH) 이하인 가스 차단성 수지(b) 및 전이금속염(c)을 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물로서, 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)의 총 중량을 기준으로 하여 열가소성 수지(a)가 0.1 내지 30중량%의 비율로 함유되고 가스 차단성 수지(b)가 99.9 내지 70중량%의 비율로 함유되며, 전이금속염(c)이 금속 원소로 환산하여 1 내지 5000ppm의 비율로 함유되는 산소 흡수성 수지 조성물.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 수지 조성물.

**청구항 3.**

탄소-탄소 이중결합을 갖는 열가소성 수지(a)와 산소 투과 속도가 500ml·20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>·day·atm(20 $^{\circ}$ C, 65% RH) 이하인 가스 차단성 수지(b)를 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물로서, 열가소성 수지(a)가 0.1 내지 30중량%의 비율로 함유되고 가스 차단성 수지(b)가 99.9 내지 70중량%의 비율로 함유되며, 조성물의 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 산소 흡수성 수지 조성물.

**청구항 4.**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 탄소-탄소 이중결합을 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유하는 수지 조성물.

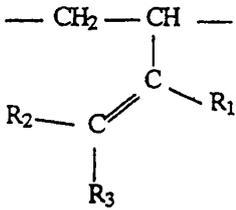
**청구항 5.**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체인 수지 조성물.

**청구항 6.**

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 갖고, 수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000인 수지 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

### 청구항 7.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 가스 차단성 수지(b)의 굴절률이 1.50 내지 1.56인 수지 조성물.

### 청구항 8.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 가스 차단성 수지(b)가 폴리비닐 알콜계 수지, 폴리아미드, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

### 청구항 9.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 가스 차단성 수지(b)가, 에틸렌 함유량이 5 내지 60mol%이고 비누화도가 90% 이상인 에틸렌-비닐 알콜 공중합체인 수지 조성물.

### 청구항 10.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 전이금속염(c)이 철염, 니켈염, 구리염, 망간염 및 코발트염으로부터 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

### 청구항 11.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(a)와 가스 차단성 수지(b)와의 굴절률 차이가 0.01 이하인 수지 조성물.

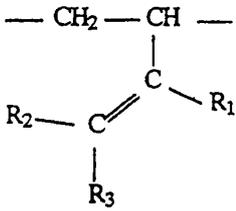
### 청구항 12.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(a)로 이루어진 입자가 가스 차단성 수지(b)의 매트릭스 속에 분산되어 있는 수지 조성물.

### 청구항 13.

수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000이고 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 가지며 당해 구조 단위에 의해 수지 속으로 도입되는 탄소-탄소 이중결합이 0.0001eq/g 이상인 열가소성 수지(a)와 금속 원소로 환산하여 1 내지 10000ppm의 전이금속염(c)을 함유하는 산소 흡수성 수지 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

#### 청구항 14.

제13항에 있어서, 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 수지 조성물.

#### 청구항 15.

제13항 또는 제14항에 있어서, R<sub>1</sub>이 메틸기이고 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>이 각각 수소원자인 수지 조성물.

#### 청구항 16.

제13항 또는 제14항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 방향족 비닐 화합물로부터 유도된 구조 단위를 갖는 수지 조성물.

#### 청구항 17.

제13항 또는 제14항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 폴리이소프렌 블럭과 폴리스티렌 블럭으로 주로 이루어지는 수지 조성물.

#### 청구항 18.

제13항 또는 제14항에 있어서, 열가소성 수지(a)가 폴리스티렌 블럭-화학식 1의 구조 단위를 포함하는 폴리이소프렌 블럭-폴리스티렌 블럭으로 이루어진 3원 블럭 공중합체인 수지 조성물.

#### 청구항 19.

제13항 또는 제14항에 있어서, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지를 추가로 함유하는 수지 조성물.

#### 청구항 20.

제19항에 있어서, 열가소성 수지(a) 이외의 열가소성 수지가, 산소 투과 속도가 500ml·20μm/m<sup>2</sup>·day·atm(20°C, 65% RH) 이하인 가스 차단성 수지(b)인 수지 조성물.

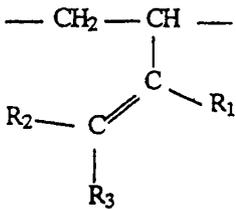
**청구항 21.**

제20항에 있어서, 열가소성 수지(a)로 이루어진 입자가 가스 차단성 수지(b)의 매트릭스 속에 분산되어 있는 수지 조성물.

**청구항 22.**

수 평균 분자량의 범위가 1000 내지 500000이고 화학식 1의 구조 단위를 적어도 1종 가지며 당해 구조 단위에 의해 수지 속으로 도입되는 탄소-탄소 이중결합이 0.0001eq/g 이상이고 산소 흡수 속도가 0.01ml/m<sup>2</sup>·day 이상인 산소 흡수성 열가소성 수지.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이고,

R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환된 아릴기, 치환되지 않은 아릴기, -COOR<sub>4</sub>(여기서, R<sub>4</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), -OCOR<sub>5</sub>(여기서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기 또는 알콕시기이다), 시아노기 또는 할로젠 원자이다.

**청구항 23.**

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 함유하는 성형품.

**청구항 24.**

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 포함하는 층을 갖는 다층 구조체.

**청구항 25.**

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지를 포함하는 층을 갖는 다층 용기.

**청구항 26.**

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 층을 갖는 다층 필름을 포함하고, 다층 필름의 전체 두께가 300 $\mu$ m 이하인 다층 용기.

**청구항 27.**

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르로 이루어진 층을 갖는 다층 용기.

청구항 28.

제1항, 제3항, 제13항 및 제22항 중의 어느 한 항에 기재된 산소 흡수성 수지 조성물 또는 산소 흡수성 열가소성 수지로 이루어진 개스킷이 장착된 캡.

청구항 29.

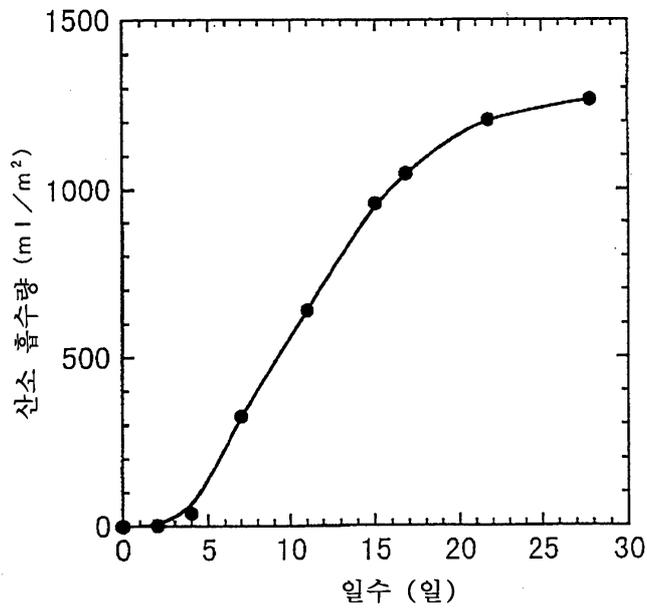
삭제

청구항 30.

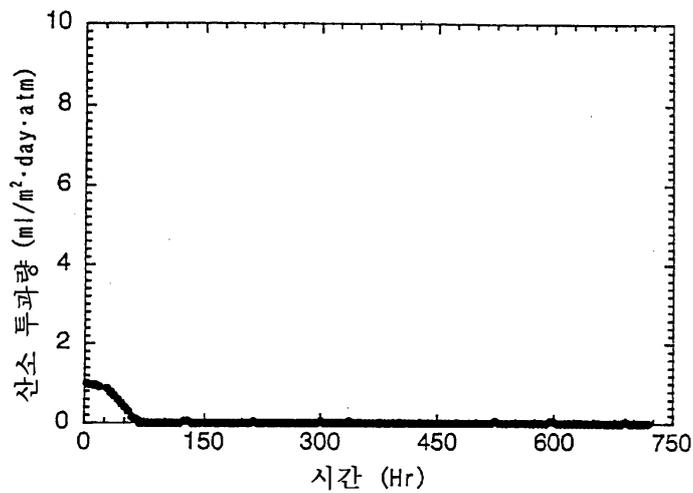
삭제

도면

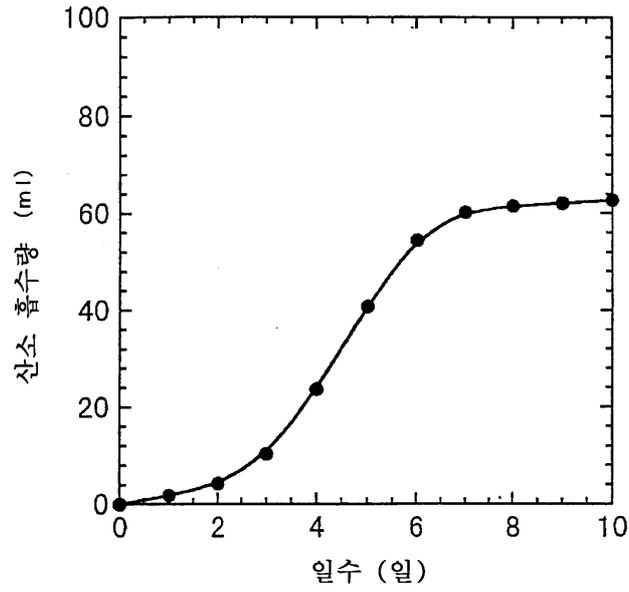
도면1



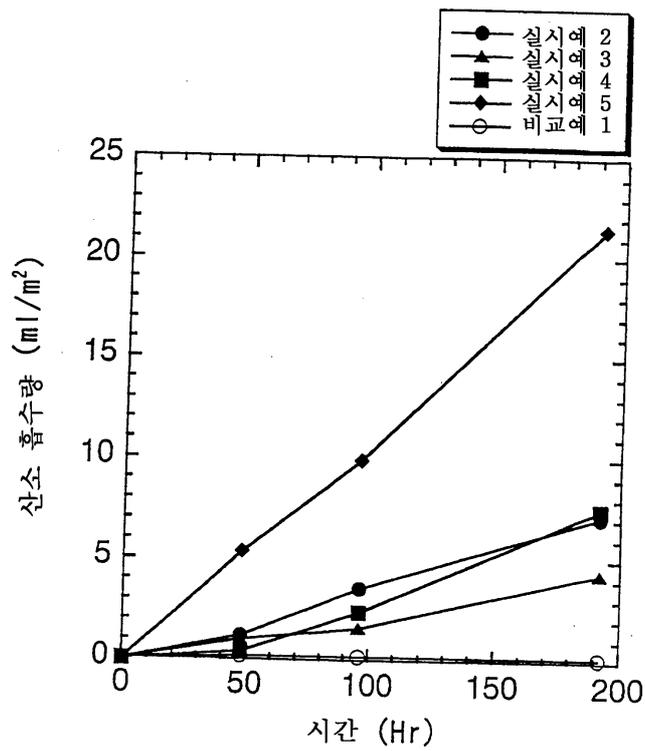
도면2



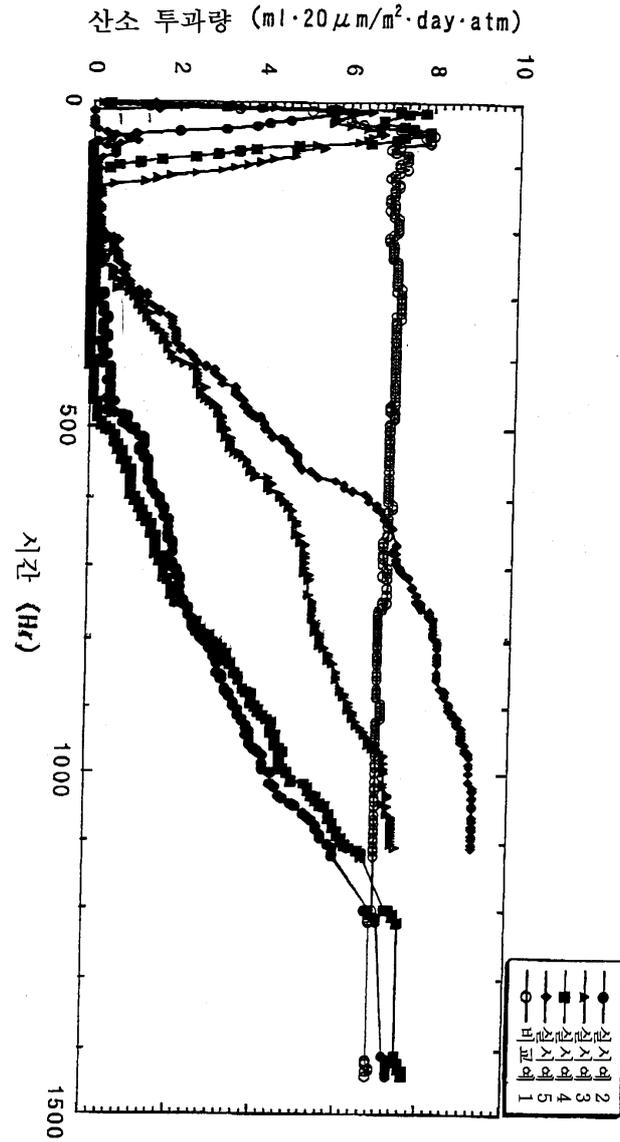
도면3



도면4



도면5



도면6

