(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08L 29/04 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년08월25일
(11) 등록번호 10-0615842
(24) 등록일자 2006년08월18일

(21) 출원번호 10-2002-7005559
(22) 출원일자 2002년04월30일
번역문 제출일자 2002년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/007581
국제출원일자 2001년08월31일

(65) 공개번호 10-2002-0047313
(43) 공개일자 2002년06월21일
(87) 국제공개번호 WO 2002/18496
국제공개일자 2002년03월07일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 필리핀, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터어키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00266184 2000년09월01일 일본(JP)
JP-P-2000-00266185 2000년09월01일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 구라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621

(72) 발명자 다이신지
일본오카야마켄구라시키시사카즈1621반지

시모히로유키
일본오카야마켄구라시키시사카즈1621반지

나카야마사카즈

일본오카야마켄구라시키시사카즈1621반지

이케다가오루
일본오카야마켄구라시키시사카즈1621반지

(74) 대리인 이병호
김영관
신현문
홍동오
이범래
정상구

심사관 : 강영진

(54) 수지 조성물, 및 당해 수지 조성물을 포함하는 다층 구조체, 다층 용기 및 캡

요약

본 발명은 산소 소거 기능을 갖는 수지 조성물을 제공한다. 당해 수지 조성물은 가스 차단성 수지(A), 당해 가스 차단성 수지(A) 이외의 열가소성 수지(B), 및 상용화제(C)를 함유하고, 당해 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도는 500ml·20μm/㎡·day·atm(20℃, 65%RH) 이하이고, 당해 열가소성 수지(B)는 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 또한 당해 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.001ml/㎡·day 이상이다.

대표도

도 1

색인어

가스 차단성, 열가소성 수지, 산소 흡수 속도.

명세서

기술분야

본 발명은 산소 소거 기능(oxygen scavenging function)을 갖는 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 산소 소거 기능에 추가하여, 우수한 가스 차단성, 방습성, 보향성, 및 플레이버(flavor) 차단성을 갖는 수지 조성물, 및 당해 수지 조성물을 사용한 다층 용기에 관한 것이다.

배경기술

가스 차단성 수지, 예를 들면 에틸렌-비닐알콜 공중합체(이하 EVOH라 약칭하는 경우가 있다) 등은, 용융 성형이 가능하고, 산소 또는 탄산 가스 차단성이 우수하다. 이 때문에, 예를 들면 EVOH로 이루어진 층과, 내습성, 기계적 특성 등이 우수한 열가소성 수지(예를 들면, 열가소성 폴리에스테르; 이하, 열가소성 폴리에스테르를 PES라 약칭하는 경우가 있다)의 층을 포함하는 다층 구조체가, 가스 차단성을 필요로 하는 각종 성형체(예를 들면, 필름, 시트, 병, 용기 등)에 이용되고 있다. 예를 들면, 이러한 다층 구조체는, 다층 용기로서, 특히 백, 병, 컵, 파우치 등의 형태로 각종 분야에서 사용되고 있다. 예를 들면, 식품, 화장품, 의화학약품, 화장도구 등의 분야에서 널리 사용되고 있다.

상기 다층 용기는, 산소, 탄산 가스 등의 차단성이 우수하지만, 통조림 등에 사용되는 금속 소재나, 병조림 등에 사용되는 유리와 같이, 산소 등의 가스의 투과성은 제로에 한없이 가깝다고 하는 것은 아니고, 무시할 수 없는 양의 가스를 투과시킨다. 특히, 식품 등의 용기에 있어서는, 장기간 보존한 경우의 내용물의 산화에 의한 품질의 저하가 염려되기 때문에, 산소 차단성의 개량이 강하게 요구되고 있다.

한편, 내용물을 충전할 때에, 내용물과 동시에 산소가 용기내에 혼입되는 경우가 있다. 내용물이 산화되기 쉬운 것인 경우, 미량의 산소에 의해서도, 내용물의 품질이 저하될 우려가 있어, 이를 막기 위해서, 용기의 재료에 산소 소거 기능을 부여하는 것이 제안되어 있다. 이 경우, 용기 외부에서 내부로 침입하고자 하는 산소도 소거되기 때문에, 포장 재료의 가스 차단성도 향상된다는 이점이 있다.

예를 들면, 용기의 재료를 구성하는 가스 차단성 수지에 산소 소거 기능을 부여하는 방법으로서는, ① EVOH에 전이 금속 등의 산화 촉매를 가함으로써, EVOH를 산화되기 쉬운 상태로 하여 산소 소거 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)4-211444호); ② 폴리염화비닐에 금속 촉매를 가함으로써, 폴리염화비닐을 산화되기 쉬운 상태로 하여 산소 소거 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)4-45144호); ③ 폴리올레핀과 산화 촉매로 이루어진 수지 조성물, 즉 산화되기 쉬운 상태의 폴리올레핀을 EVOH 중에 분산시켜, EVOH에 산소 소거 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)5-156095호); ④ EVOH, 폴리올레핀 및 산화 촉매를 배합하고, EVOH 및 폴리올레핀을 산화되기 쉬운 상태로 하여 산소 소거 기능을 부여하는 방법(일본 공개특허공보 제(평)5-170980호) 등이 공지되어 있다. 그렇지만, 상기한 ① 및 ②의 방법은 산소 차단성의 향상 효과가 충분하지 않고, 또한 ③ 및 ④의 방법은, 가스 차단성 수지의 투명성이 현저하게 손상된다고 하는 문제를 갖고 있다.

또한, 상기 다층 용기에 있어서는, 특히 층간에 접착성 수지층을 설치하지 않은 경우, 용기에 음료, 식품 등을 충전하여 낙하시키는 등의 충격을 주면, 열가소성 수지층(예를 들면, PES층)과 EVOH층과의 사이에 박리(delamination)가 생기기 쉬워, 외관상 큰 문제로 되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 산소 소거 기능을 갖는 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 산소 소거 기능에 추가하여, 우수한 가스 차단성, 투명성, 방습성, 보향성, 및 플레이버 차단성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 상기 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하는, 내(耐)충격 박리성이 우수하고, 외관, 특히 투명성이 양호한 다층 용기를 제공하는 것이다.

본 발명의 제1 수지 조성물은 가스 차단성 수지(A), 당해 가스 차단성 수지(A) 이외의 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 함유하는 수지 조성물로서, 당해 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도는 500ml·20μm/㎡·day·atm(20℃, 65%RH) 이하이고, 당해 열가소성 수지(B)는 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 또한 당해 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.001ml/㎡·day 이상이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 제1 수지 조성물은 또한 전이 금속염(D)을 함유한다.

본 발명의 제2 수지 조성물은 가스 차단성 수지(A), 당해 가스 차단성 수지(A) 이외의 열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 함유하는 수지 조성물로서, 당해 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도는 500ml·20μm/㎡·day·atm(20℃, 65%RH) 이하이고, 당해 열가소성 수지(B)는 탄소-탄소 이중 결합을 갖는다.

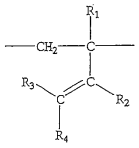
적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 제1 수지 조성물이 전이 금속염(D)을 함유하는 경우의 당해 전이 금속염의 조성물 중의 함량, 및 제2 수지 조성물에 함유되는 전이 금속염(D)의 조성물 중의 함량은, 상기 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 총 중량을 기준으로 하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 5000ppm이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 전이 금속염(D)은, 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 전이 금속을 갖는다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)는 탄소-탄소 이중 결합을 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유한다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)는 하기 화학식 I의 단위를 갖는다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량은 1000 내지 500000이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 가스 차단성 수지(A)는, 에틸렌 함량 5 내지 60몰%, 비누화도 90% 이상의 에틸렌-비닐알콜 공중합체이다.

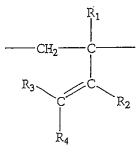
적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 가스 차단성 수지(A)와 상기 열가소성 수지(B)와의 굴절률 차이는 0.01 이하이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)로 이루어진 입자는 상기 가스 차단성 수지(A)의 매트릭스 중에 분산되어 있다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물은, 상기 가스 차단성 수지(A)를 40 내지 99.8중량%의 비율로, 상기 열가소성 수지(B)를 0.1 내지 30중량%의 비율로, 그리고, 상기 상용화제(C)를 0.1 내지 30중량%의 비율로 함유한다.

본 발명의 제3의 수지 조성물은, 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 함유하는 수지 조성물로서, 당해 열가소성 수지(B)는, 하기 화학식 I의 단위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유하고, 또한 당해 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량이 1000 내지 500000이며, 수지 조성물의 산소 흡수 속도가 0.1ml/㎡·day 이상이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

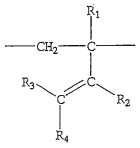
R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 제3의 수지 조성물은, 전이 금속염(D)을 함유한다.

본 발명의 제4의 수지 조성물은, 열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 함유하는 수지 조성물로서, 당해 열가소성 수지(B)는, 하기 화학식 I의 단위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유하며, 당해 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량은 1000 내지 500000이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 제3의 수지 조성물이 전이 금속염(D)을 함유하는 경우의 당해 전이 금속염의 조성물 중의 함량, 및 제4의 수지 조성물에 함유되는 전이 금속염(D)의 조성물 중의 함량은, 상기 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 총 중량을 기준으로 하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 50000ppm이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 제3의 수지 조성물이 전이 금속염(D)을 함유하는 경우의 당해 전이 금속염(D), 및 제4의 수지 조성물에 함유되는 전이 금속염(D)은, 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 전이 금속을 갖는다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 상용화제(C)는, 카복실기, 보론산기, 및 물의 존재하에서 보론산기로 전화될 수 있는 붕소 함유기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 관능기를 갖는 열가소성 수지이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)는 방향족 비닐 화합물 단위 및 디엔 화합물 단위를 갖는다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 디엔 화합물 단위는 이소프렌 단위 및 부타디엔 단위 중의 적어도 하나이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 방향족 비닐 화합물 단위는 스티렌 단위 이다.

적합한 실시 양태에 있어서는, 상기 열가소성 수지(B)는 블록 공중합체이다.

본 발명의 다층 구조체는, 상기 제1 내지 제4 중의 어느 하나의 수지 조성물로 이루어진 층을 1층 이상 포함한다.

본 발명의 다층 용기는, 상기 제1 내지 제4 중의 어느 하나의 수지 조성물로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층을 각각 1층 이상 포함한다.

본 발명의 캡은, 상기 제1 내지 제4 중의 어느 하나의 수지 조성물로 이루어진 가스켓을 장착하여 이루어진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1의 제1 단층 필름의 산소 흡수량을 시간에 대하여 도시한 그래프이다.

도 2는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 단층 필름의 산소 흡수량을 시간에 대하여 도시한 그래프이다. 단, 실시예 1은 제2 단층 필름의 결과이다.

도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 다층 필름의 산소 투과 속도를 시간에 대하여 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예 5 내지 7, 및 비교예 5 및 6의 단층 필름의 산소 흡수량을 시간에 대하여 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 5, 및 비교예 5 및 6의 다층 필름의 산소 투과 속도를 시간에 대하여 도시한 그래프이다.

이하에, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 명세서에 있어서, 산소를 "소거한다"란, 주어진 환경에서 산소를 흡수·소비하거나, 또는 이의 양을 감소시키는 것을 말한다.

[가스 차단성 수지(A)]

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 함유되는 가스 차단성 수지(A)의 종류는 특별히 한정되지 않고, 양호한 가스 차단성을 갖는 수지이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 구체적으로는, 산소 투과 속도가 500ml·20μm/㎡·day·atm (20℃, 65%RH) 이하인 수지가 사용된다. 이것은, 20℃, 상대습도 65%의 환경하에서 측정한 때에, 1기압의 산소의 압력 차이가 있는 상태에서, 면적 1㎡, 20μm 두께의 필름을 1일에 투과하는 산소의 체적이, 500ml 이하인 것을 의미한다. 산소 투과 속도가 500ml·20μm/㎡·day·atm을 넘으면, 얻어지는 수지 조성물의 가스 차단성이 불충분하게 된다. 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도는, 적합하게는 100ml·20μm/㎡·day·atm 이하이고, 보다 적합하게는 20ml·20μm/㎡·day·atm 이하이고, 더욱 적합하게는 5ml·20μm/㎡·day·atm 이하이다.

가스 차단성 수지(A)의 굴절률은, 1.50 내지 1.56의 범위가 바람직하다. 이 범위를 벗어나면, 후술한 바와 같이, 가스 차단성 수지(A)의 굴절률과 열가소성 수지(B)의 굴절률과의 차이가 커져, 얻어지는 수지 조성물의 투명성이 저하될 우려가 있다. 일반적으로, 산소 흡수성을 갖는 열가소성 수지(B)의 굴절률이 상기 범위에 있는 일이 많은 점에서, 열가소성 수지(B)와 가스 차단성 수지(A)의 굴절률의 차이를 작게 하는 것이 용이해져, 결과로서 투명성이 양호한 수지 조성물을 얻는 것이 가능해진다. 가스 차단성 수지(A)의 굴절률은, 보다 바람직하게는 1.51 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.52 이상이다. 또한 바람직하게는 1.55 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.54 이하이다.

상기한 바와 같은 가스 차단성 수지(A)의 예로서는, 폴리비닐알콜계 수지, 폴리아미드 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지 등이 대표적인 수지로서 예시되지만, 이들 수지에 한정되지 않는다.

상기 가스 차단성 수지(A) 중, 폴리비닐알콜계 수지는, 비닐에스테르의 단독 중합체, 또는 비닐에스테르와 다른 단량체와의 공중합체(특히 비닐에스테르와 에틸렌과의 공중합체)를 알칼리 촉매 등을 사용하여 비누화시킴으로써 얻어진다. 비닐에스테르로서는, 아세트산비닐을 대표적인 화합물로서 들 수 있지만, 그 밖의 지방산비닐에스테르(프로피온산비닐, 피발산비닐 등)도 사용할 수 있다.

상기 폴리비닐알콜계 수지의 비닐에스테르 성분의 비누화도는, 적합하게는 90% 이상이고, 보다 적합하게는 95% 이상이고, 더욱 적합하게는 96% 이상이다. 비누화도가 90몰% 미만에서는, 고습도하에서의 가스 차단성이 저하된다. 또한, 상기 폴리비닐알콜계 수지(A)가 EVOH인 경우, 열안정성이 불충분하게 되어, 겔·버트가 발생하고, 성형물에 함유되기 쉽게 된다.

폴리비닐알콜계 수지(A)가 비누화도가 다른 2종 이상의 폴리비닐알콜계 수지의 혼합물로 이루어지는 경우에는, 혼합 중량비로부터 산출되는 평균치를 비누화도로 한다.

상기와 같은 폴리비닐알콜계 수지(A) 중에서도, 용융 성형이 가능하고, 고습도하에서의 가스 차단성이 양호한 점에서, EVOH가 적합하다.

EVOH의 에틸렌 함량은 5 내지 60몰%인 것이 바람직하다. 에틸렌 함량이 5몰% 미만에서는, 고습도하에서의 가스 차단성이 저하되고 용융 성형성도 악화되는 경우가 있다. EVOH의 에틸렌 함량은, 적합하게는 10몰% 이상이고, 보다 적합하게는 15몰% 이상, 최적으로는 20몰% 이상이다. 한편, 에틸렌 함량이 60몰%를 넘으면 충분한 가스 차단성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 에틸렌 함량은, 적합하게는 55몰% 이하이고, 보다 적합하게는 50몰% 이하이다.

적합하게 사용되는 EVOH는, 상기한 바와 같이 에틸렌 함량이 5 내지 60몰%이고, 또한 비누화도가 90% 이상이다. 본 발명의 수지 조성물을 포함하는 다층 용기에 있어서, 내충격 박리성이 우수한 것을 원하는 경우에는, 에틸렌 함량이 25몰% 이상 55몰% 이하이고, 비누화도가 90% 이상 99% 미만의 EVOH를 사용하는 것이 바람직하다.

EVOH가 에틸렌 함량이 다른 2종 이상의 EVOH의 혼합물로 이루어지는 경우에는, 혼합 중량비로부터 산출되는 평균치를 에틸렌 함량으로 한다. 이 경우, 에틸렌 함량이 가장 거리가 있는 EVOH 끼리의 에틸렌 함량의 차이가 30몰% 이하이고, 또한 비누화도의 차이가 10% 이하인 것이 바람직하다. 이들의 조건으로부터 벗어나는 경우에는, 수지 조성물층의 투명성이 손상되는 경우가 있다. 에틸렌 함량의 차이는 보다 적합하게는 20몰% 이하이고, 더욱 적합하게는 15몰% 이하이다. 또한, 비누화도의 차이는 보다 적합하게는 7% 이하이고, 더욱 적합하게는 5% 이하이다. 본 발명의 수지 조성물을 포함하는 다층 용기에 있어서, 내충격 박리성 및 가스 차단성이 보다 높은 수준으로 균형을 이룬 것을 원하는 경우에는, 에틸렌 함량이 25몰% 이상 내지 55몰% 이하이고, 비누화도가 90% 이상 내지 99% 미만인 EVOH(a1)와, 에틸렌 함량이 25몰% 이상 내지 55몰% 이하이고, 비누화도가 99% 이상인 EVOH(a2)를, 배합 중량비 a1/a2가 5/95 내지 95/5로 되도록 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

EVOH의 에틸렌 함량 및 비누화도는 핵자기 공명(NMR)법에 의해 구할 수 있다.

이 EVOH에는, 상기한 바와 같이, 본 발명의 목적이 저해되지 않은 범위에서, 에틸렌 및 비닐알콜 이외의 단량체를 공중합 성분으로서 소량 함유할 수 있다. 이러한 단량체의 예로서는, 다음 화합물을 들 수 있다: 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리(β-메톡시-에톡시)실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등.

이중에서도, EVOH에 공중합 성분으로서 비닐실란 화합물 0.0002 내지 0.2몰%를 함유하는 경우에는, 당해 EVOH를 포함하는 본 발명의 조성물을, 기재로 되어야 할 수지(예를 들면, PES)와 함께, 공압출 성형 또는 공사출 성형하여 다층 구조체를 얻는 때에, 당해 기재 수지와의 용융 점성의 정합성이 개선되어, 균질한 성형물의 제조가 가능하다. 비닐실란계 화합물로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란이 적합하게 사용된다.

또한, EVOH에 붕소 화합물이 첨가되어 있는 경우에도, EVOH의 용융 점성이 개선되어, 균질한 공압출 또는 공사출 성형물이 얻어지는 점에서 유효하다. 여기서 붕소 화합물로서는, 붕산류, 붕산에스테르, 붕산염, 수소화붕소류 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 붕산류로서는, 오르토붕산(이하, 붕산이라 약칭하는 경우가 있다), 메타붕산, 사붕산 등을 들 수 있고, 붕산에스테르로서는 붕산트리에틸, 붕산트리메틸 등을 들 수 있고, 붕산염으로서는 상기의 각종 붕산류의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 붕사 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중에서도 오르토붕산이 바람직하다.

붕소 화합물이 첨가되는 경우, 이의 함량은 적합하게는 붕소 원소 환산으로 20 내지 2000ppm, 보다 적합하게는 50 내지 1000ppm이다. 이 범위에 있는 것으로 가열용융시의 토크 변동이 억제된 EVOH를 얻을 수 있다. 20ppm 미만에서는 붕소 화합물의 첨가 효과가 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편, 2000ppm을 초과하면 겔화되기 쉬워, 성형성 불량으로 되는 경우가 있다.

EVOH에, 알칼리 금속염을 적합하게는 알칼리 금속 원소 환산으로 5 내지 5000ppm 첨가하는 것도 층간 접착성이나 상용성의 개선을 위해 효과적이다. 알칼리 금속염의 첨가량은, 보다 적합하게는 알칼리 금속 원소 환산으로 20 내지 1000ppm, 더욱 적합하게는 30 내지 500ppm이다. 알칼리 금속으로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있고, 알칼리 금속염으로서

는, 알칼리 금속의 지방족 카복실산염, 방향족 카복실산염, 인산염, 금속 착체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 인산나트륨, 인산리튬, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 에틸렌디아민 4아세트산의 나트륨염 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 인산나트륨이 적합하다.

EVOH에 대하여, 인산 화합물을 적합하게는 인산기 환산으로 20 내지 500ppm, 보다 적합하게는 30 내지 300ppm, 최적으로는 50 내지 200ppm의 비율로 첨가하는 것도 바람직하다. 상기 범위로 인산 화합물을 배합함으로써, EVOH의 열안정성을 개선시킬 수 있다. 특히, 장시간에 걸친 용융 성형을 할 때의 겔상 버트의 발생이나 착색을 억제할 수 있다.

EVOH에 첨가하는 인 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않고, 인산, 아인산 등의 각종 산이나 이의 염 등을 사용할 수 있다. 인산염은 제1 인산염, 제2 인산염, 제3 인산염의 어떠한 형이라도 바람직하다. 인산염의 양이온 종류도 특별히 한정되지 않지만, 양이온 종류가 알칼리 금속, 알칼리 토금속인 것이 바람직하다. 이중에서도, 인산이수소나트륨, 인산이수소칼륨, 인산수소이나트륨, 인산수소이칼륨의 형으로 인 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

EVOH의 적합한 용융유량(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.

가스 차단성 수지(A) 중, 폴리아미드 수지의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 폴리카프로아미드(나일론-6), 폴리운데칸아미드(나일론-11), 폴리라우로락탐(나일론-12), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6), 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론-6,12) 등의 지방족 폴리아미드 단독 중합체; 카프로락탐/라우로락탐 공중합체(나일론-6/12), 카프로락탐/아미노운데칸산 공중합체(나일론-6/11), 카프로락탐/ω-아미노노난산 공중합체(나일론-6/9), 카프로락탐/헥사메틸렌아디파미드 공중합체(나일론-6/6,6), 카프로락탐/헥사메틸렌아디파미드/헥사메틸렌세바카미드 공중합체(나일론-6/6,6/6,12) 등의 지방족 폴리아미드 공중합체; 폴리메타크실릴렌아디파미드(MX-나일론), 헥사메틸렌테레프탈라미드/헥사메틸렌이소프탈라미드 공중합체(나일론-6T/6I) 등의 방향족 폴리아미드를 들 수 있다. 이들 폴리아미드 수지는 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 폴리카프로아미드(나일론-6), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6)가 가스 차단성의 관점에서 적합하다.

폴리염화비닐 수지로서는, 염화비닐 또는 염화비닐리덴의 단독 중합체 외에, 아세트산비닐, 말레산 유도체, 고급 알킬비닐에테르 등과의 공중합체를 들 수 있다.

폴리아크릴로니트릴 수지로서는, 아크릴로니트릴의 단독 중합체 이외에, 아크릴산에스테르 등과의 공중합체를 들 수 있다.

가스 차단성 수지(A)로서, 이들 중의 1종을 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 폴리비닐알콜계 수지가 바람직하고, 에틸렌 함량 5 내지 60몰%, 비누화도 90% 이상의 EVOH가 보다 바람직하다. 가스 차단성 수지(A)가 이러한 EVOH이고, 또한 후술하는 상용화제(C)가 카복실기를 갖는 경우, 얻어지는 수지 조성물의 열안정성이 현저하게 개선된다.

본 발명에 있어서는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 열안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 착색제, 충전제, 다른 수지(폴리아미드, 폴리올레핀등)를 미리 가스 차단성 수지(A)에 배합할 수 있다.

[열가소성 수지(B)]

본 발명의 수지 조성물에 함유되는 열가소성 수지(B)는, 탄소-탄소 이중 결합을 함유한다. 탄소-탄소 이중 결합은 산소와 효율적으로 반응하기 때문에, 이러한 열가소성 수지(B)는 산소 소거 기능을 갖는다. 또한, 본 발명에 있어서, 탄소-탄소 이중 결합이란 공액 이중 결합을 포함하지만, 방향족 환에 포함되는 다중 결합은 포함하지 않는다.

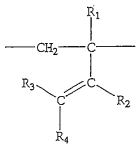
본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서, 열가소성 수지(B)의 종류로서는 상기 특징을 갖는 수지로서, 또한 상기 가스 차단성 수지(A) 이외의 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 제3의 수지 조성물 및 제4의 수지 조성물에 있어서, 열가소성 수지(B)의 종류는, 상기 특징을 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않는다.

본 발명의 제3의 수지 조성물 및 제4의 수지 조성물에 있어서, 이러한 탄소-탄소 이중 결합은, 열가소성 수지(B)에 0.0001eq/g(등량/g) 이상 함유될 필요가 있고, 적합하게는 0.0005eq/g 이상, 보다 적합하게는 0.001eq/g 이상 함유된

다. 탄소-탄소 이중 결합의 함량이 0.0001eq/g 미만인 경우, 얻어지는 수지 조성물의 산소 소거 기능이 불충분하게 된다. 또한, 본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서도, 탄소-탄소 이중 결합의 함량은 상기 수치 이상인 것이 바람직하다.

탄소-탄소 이중 결합은, 열가소성 수지(B)의 주쇄에 포함될 수 있고, 측쇄에 포함될 수도 있지만, 측쇄에 포함되는 이중 결합의 양이 많은 쪽(즉, 탄소-탄소 이중 결합을 갖고 있는 기가 측쇄에 많은 쪽)이, 산소와의 반응 효율의 관점에서 바람직하다. 측쇄에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합으로서, 하기 화학식 I의 구조 단위에 포함되는 이중 결합이 바람직하다:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

상기 아릴기의 탄소수는 바람직하게는 6 내지 10이고, 알킬아릴기 및 아릴알킬기의 탄소수는 바람직하게는 7 내지 11이고, 알콕시기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 10이다. 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기를 들 수 있고, 아릴기의 예로서는 페닐기를 들 수 있고, 알킬아릴기의 예로서는 톨릴기를 들 수 있고, 아릴알킬기의 예로서는 벤질기를 들 수 있으며, 알콕시기의 예로서는 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있고, 할로겐 원자의 예로서는 염소 원자를 각각 들 수 있다.

화학식 I의 구조 단위 중에서도, 디엔 화합물 유래의 구조 단위가 바람직하다. 당해 구조를 갖는 열가소성 수지의 제조가 용이하기 때문이다. 이러한 디엔 화합물로서는, 이소프렌, 부타디엔, 2-에틸부타디엔, 2-부틸부타디엔 등을 들 수 있다. 이들의 1종만을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 디엔 화합물의 예와, 당해 디엔 화합물로부터 유도되는 화학식 I의 기의 종류와의 관계를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	R_1	R_2	R_3	R_4
이소프렌	CH_3 H	H CH_3	H H	H H
부타디엔	H	H	H	H
2-에틸부타디엔	C_2H_5 H	H C_2H_5	H H	H H
2-부틸부타디엔	C_4H_9 H	H C_4H_9	H H	H H

이들 중에서도, 산소와의 반응 효율의 관점에서, R_2가 탄소수 1 내지 5의 알킬기인 것이 바람직하고, R_2가 메틸기인 것(즉, 이소프렌 유래의 구조 단위)이 보다 바람직하다. 이소프렌은 입수가 용이하고, 다른 단량체와의 공중합도 가능하기 때문에, 열가소성 수지(B)의 제조 원가의 관점에서도 적합하다. 또한, 입수가 용이하고, 다른 단량체와의 공중합이 가능하다고 하는 관점에서는, 부타디엔도 바람직하다.

화학식 I의 구조 단위가 디엔 화합물 유래인 경우, 디엔 화합물 유래의 전체 구조 단위에 대한, 화학식 I의 구조 단위의 비율은, 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, 30% 이상이 더욱 보다 바람직하다. 상기 비율을 10% 이상으로 하기 위해서는, 불활성 유기 용매 중에서, 루이스 염기를 공촉매로서 사용하여 디엔 화합물을 음이온 중합하는, 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법이 채용된다.

화학식 I의 구조 단위를 갖는 열가소성 수지(B)를 얻기 위해서는, 디엔 화합물을 포함하는 단량체를 중합시킬 때, 공촉매로서 루이스 염기를 사용하는 것이 바람직하다. 루이스 염기로서는, 예를 들면, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르류, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 트리에틸렌디아민 등의 3급 아민류, 및 N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린 등의 에테르 함유 아민류 등을 들 수 있다. 이들 루이스 염기는, 통상, 후술하는 개시제 100중량부당 0.1 내지 400중량부로 사용된다.

본 발명의 수지 조성물에 사용되는 열가소성 수지(B)는, 방향족 비닐화합물과 상기 디엔 화합물과의 공중합체인 것이 바람직하다. 열가소성 수지(B)가 당해 공중합체인 경우, 디엔 화합물에 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 부분이 산소와 반응하기 쉬워지므로, 얻어지는 수지 조성물의 산소 차단성 및 산소 소거 기능이 향상된다. 또한, 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물과의 공중합 비율을 조절함으로써, 열가소성 수지(B)의 용융 거동이나 경도를 제어할 수 있다. 또한, 당해 공중합 비율을 조절함으로써, 열가소성 수지(B)의 굴절률을 원하는 값으로 되도록 할 수 있다. 따라서, 가스 차단성 수지(A)의 굴절률과 열가소성 수지(B)의 굴절률과의 차이를 작게 할 수 있어, 그 결과, 투명성이 우수한 제품이 얻어진다.

상기 방향족 비닐 화합물로서는, 스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 3-비닐나프탈렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 제조 원가 및 중합의 용이함의 관점에서 스티렌이 가장 바람직하다. 한편, 디엔 화합물로서는, 상기한 화합물을 예로서 들 수 있다.

방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물의 공중합체의 형태로서는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체, 또는 이들의 복합물 등의 어떠한 형태라도 바람직하다. 제조 용이성, 얻어지는 열가소성 수지(B)의 기계적 특성, 취급 용이성 및 산소 소거 기능의 관점에서, 블록 공중합체인 것이 바람직하다.

상기 블록 공중합체에 있어서, 방향족 비닐 화합물 블록의 분자량은, 적합하게는 300 내지 100,000, 보다 적합하게는 1,000 내지 50,000, 더욱 적합하게는 3,000 내지 50,000이다. 방향족 비닐 화합물 블록의 분자량이 300 미만인 경우, 열가소성 수지(B)의 용융 점도가 낮아지므로, 얻어지는 수지 조성물의 성형성, 가공성 및 취급성에 문제가 생기는 경우가 있다. 또한, 성형물을 형성하는 경우, 기계적 특성이 저하될 수 있다. 또한, 열가소성 수지(B)의 가스 차단성 수지(A)에의 분산성이 저하되어, 투명성, 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하될 수 있다. 한편, 방향족 비닐 화합물 블록의 분자량이 100,000을 초과하는 경우, 열가소성 수지(B)의 용융 점도가 높아져 열가소성이 손상되기 때문에, 얻어지는 수지 조성물의 성형성 및 가공성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기와 같이 열가소성 수지(B)의 가스 차단성 수지(A)에의 분산성이 저하하고, 투명성, 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하하는 경우가 있다.

블록 공중합체의 블록 형태로서는, 예를 들면 $X(YX)_n$, $(XY)_n$ 등을 들 수 있다. 여기서, X는 방향족 비닐 화합물 블록이고, Y는 디엔 화합물 블록을 나타내며, n은 1 이상의 정수이다. 이들 중에서도, 2원 블록 공중합체 및 3원 블록 공중합체가 바람직하고, 기계적 특성의 관점에서 3원 블록 공중합체가 보다 바람직하다. 이중에서도, 방향족 비닐 화합물 블록이 폴리스티렌 블록이고, 디엔 화합물 블록이 폴리이소프렌 블록인 것이 제조 원가 및 중합 용이성의 관점에서 적합하다.

상기 블록 공중합체의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 음이온 중합법이 적합하다. 구체적으로는, 알킬리튬 화합물을 개시제로서 사용하여 방향족 비닐 화합물과 디엔 화합물을 공중합하고, 커플링제에 의해서 커플링하는 방법, 디리튬계 화합물을 개시제로서 사용하여 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 순차 중합하는 방법 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 알킬리튬 화합물로서는, 알킬기의 탄소수가 1 내지 10인 알킬리튬 화합물, 예를 들면, 메틸리튬, 에틸 리튬, 벤질리튬, n-부틸리튬, 2급-부틸리튬, 3급-부틸리튬 등이 바람직하다.

커플링제로서는 디클로로메탄, 디브로모메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄 등이 사용된다. 디리튬 화합물로서는, 예를 들면, 나프탈렌디리튬, 올리고스티릴디리튬, 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.

상기 열가소성 수지(B)는 헤테로 원자를 포함하는 관능기를 가질 수 있다. 특히, 본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서, 수지 조성물 전체의 구조를 안정시켜, 또한, 수지 조성물로 이루어진 층을 갖는 다층 용기를 제조하는 경우에는, 당해 용기에 있어서의 다층 구조체의 내(耐)충격 박리성을 개선할 수 있기 때문에 적합하다. 헤테로 원자를 포함하는 관능기를 갖는 열가소성 수지(B)의 제조방법은 특별히 한정되지 않는다. 1개 이상의 말단에 알칼리 금속을 함유하는 중합체를, 당해 말단의 알칼리 금속과 반응할 수 있는 특정 말단 처리제와 반응시키는 방법 등이 예시된다.

열가소성 수지(B)에 함유될 수 있는, 헤테로 원자를 포함하는 관능기로서는, 이하의 기를 들 수 있다.

[I] 활성 수소 함유 극성기

$-SO_3H$, $-SO_2H$, -SOH, $-NH_2$, -NHR, >C=NH, $-CONH_2$, -CONHR, -CONH-, -OH, -SH

[II] 질소를 함유하고 활성 수소를 함유하지 않는 극성기

$-NR_2$, -NR-, >C=N-, -CN, -NCO, -OCN, -SCN, -NO, $-NO_2$, -NCS, $-CONR_2$, -CONR-

[III] 에폭시기 또는 티오에폭시기 함유 극성기

[IV] 카보닐기 또는 티오카보닐기 함유 극성기

-CHO, -COOH, -COOR, -COR, >C=O, >C=S, -CHS, -CSOR, -CSOH

[V] 인 함유 극성기

$-P(OR)_2$, $-P(SR)_2$, $-PO(OR)_2$, $-PO(SR)_2$, $-PS(OR)_2$, $-PS(SR)_2$, -PO(SR)(OR), -PS(SR)(OR)

[VI] M(M은 Si, Ge, Sn 및 Pb 중의 하나이다) 함유 극성기

$-MX_3$, $-MX_2R$, $-MXR_2$, $-MR_3$(상기 화학식에서, R은 알킬기, 페닐기 또는 알콕시기이며, X는 할로겐 원자를 나타낸다.)

열가소성 수지(B)를 제조하기 위한 용매로서는, 상기 개시제, 커플링제 및 루이스 염기에 대하여 불활성인 유기 용매가 사용된다. 이들 중에서도, 탄소수가 6 내지 12인 포화 탄화수소, 환상 포화 탄화수소 및 방향족 탄화수소가 바람직하다. 예를 들면, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등을 들 수 있다. 열가소성 수지(B)를 제조하기 위한 중합 반응은 통상 -20 내지 80℃의 온도 범위에서 1 내지 50시간 실시된다.

예를 들면, 중합 반응액을 메탄올 등의 빈용매 중에 적하하고, 반응 생성물을 석출시킨 후, 당해 반응 생성물을 가열 또는 감압 건조하거나, 중합 반응액을 끓는 물 중에 적하하고, 용매를 공비, 제거한 후, 가열 또는 감압 건조시킴으로써, 열가소성 수지(B)가 얻어진다. 또한, 중합 후에 존재하는 이중 결합은, 본 발명의 수지 조성물의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 그 일부가 수소에 의해 환원될 수 있다.

이렇게 얻어진 블록 공중합체의, 디엔 화합물 블록에 유래하는 tanδ의 주분산 피크 온도는 얻어지는 수지 조성물의 산소 소거 기능의 관점에서 -40℃ 내지 60℃인 것이 바람직하고, -20℃ 내지 40℃가 보다 바람직하고, -10℃ 내지 30℃가 더욱 보다 바람직하다. tanδ의 주분산 피크 온도가 -40℃ 미만인 경우, 얻어지는 수지 조성물의 산소 소거 기능이 저하하는 경우가 있다. 한편, tanδ의 주분산 피크 온도가 60℃를 넘는 경우, 얻어지는 수지 조성물의 특히 저온에 있어서의 산소 소거 기능이 저하하는 경우가 있다.

열가소성 수지(B)의 분자량은, 적합하게는 1,000 내지 500,000, 보다 적합하게는 10,000 내지 250,000, 더욱 적합하게는 40,000 내지 200,000의 범위이다. 열가소성 수지(B)의 분자량이 1000 미만인 경우, 가스 차단성 수지(A)에의 분산성이 저하하고, 투명성, 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하하는 경우가 있다. 분자량이 500,000을 초과하는 경우, 동일한 문제에 추가하여 수지 조성물의 가공성도 나쁘게 되는 경우가 있다.
열가소성 수지(B)는, 단일 수지이거나 복수의 수지로 이루어진 혼합물일 수 있다. 어느 경우에도, 투명성이 양호한 성형물을 얻고 싶은 경우에는, 두께 20㎛의 필름에 있어서, 그 내부 헤이즈값이 10% 이하인 것이 바람직하다.

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서, 본 발명에 사용되는 열가소성 수지(B)의 굴절률과, 가스 차단성 수지(A)의 굴절률과의 차이가 0.01 이하인 것이 바람직하다. 가스 차단성 수지(A)와 열가소성 수지(B)와의 굴절률의 차이가 0.01을 초과하는 경우, 얻어지는 수지 조성물의 투명성이 악화되는 경우가 있다. 굴절률의 차이는 0.007 이하가 보다 바람직하고, 0.005 이하가 더욱 바람직하다. 단, 가스 차단성 수지(A)가 2종류 이상의 가스 차단성 수지로 이루어지는 경우(예를 들면, 다른 2종류의 EVOH로 이루어지는 경우)는, 각각의 가스 차단성 수지의 굴절률과 중량 비율로부터 산출되는 굴절률의 평균치를 취하여 가스 차단성 수지(A)의 굴절률로 한다.

열가소성 수지(B)는, 산화 방지제를 함유할 수 있다. 산화 방지제로서는, 예를 들면, 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.

산화 방지제의 첨가량은, 수지 조성물 중의 각 성분의 종류, 함량, 수지 조성물의 사용 목적, 보존 조건 등을 고려하여 적절하게 결정된다. 통상, 열가소성 수지(B)에 함유되는 산화 방지제의 양은, 열가소성 수지(B)와 산화 방지제의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1중량%인 것이 바람직하고, 0.02 내지 0.5중량%인 것이 보다 바람직하다. 산화 방지제의 양이 지나치게 많으면, 열가소성 수지(B)와 산소와의 반응이 방해되기 때문에, 본 발명의 수지 조성물의 산소 차단성 및 산소 소거 기능이 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편, 산화 방지제의 양이 지나치게 적으면, 열가소성 수지(B)의 보존시 또는 용융 혼련시에, 산소와의 반응이 진행하고, 본 발명의 수지 조성물의 실제 사용전에 산소 소거 기능이 저하되어 버리는 경우가 있다.

예를 들면, 열가소성 수지(B)를 비교적 저온에서 또는 불활성 가스 분위기하에서 보존하는 경우, 또는 질소 밀봉한 상태로 용융 혼련하고 수지 조성물을 제조하는 경우 등에서는, 산화 방지제의 양이 적을 수 있다. 또한, 산화를 촉진시키기 위해서 용융 혼합시에 산화 촉매를 첨가하는 경우, 열가소성 수지(B)가 어느 정도의 양의 산화 방지제를 포함하고 있어도, 양호한 산소 소거 기능을 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[상용화제(C)]

본 발명의 수지 조성물에 함유되는 상용화제(C)는, 가스 차단성 수지(A)와 열가소성 수지(B)와의 상용성을 향상시켜 얻어지는 수지 조성물에 안정한 구조를 형성시키는 화합물이다. 상용화제(C)의 종류는 특별히 한정되지 않고, 사용하는 가스 차단성 수지(A) 및 열가소성 수지(B)의 조합에 의해 적절하게 선택된다.

가스 차단성 수지(A)가 폴리비닐알콜계 수지와 같이 극성이 높은 수지인 경우, 상용화제(C)로서는, 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체 또는 에틸렌-비닐알콜 공중합체인 것이 바람직하다. 예를 들면, 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체의 경우, 중합체의 베이스로 이루어지는 탄화수소 중합체 부분에 의해, 당해 상용화제(C)와 열가소성 수지(B)와의 친화성이 양호하게 된다. 극성기에 의해, 당해 상용화제(C)와 가스 차단성 수지(A)와의 친화성이 양호하게 된다. 그 결과, 얻어지는 수지 조성물에 안정한 구조를 형성시킬 수 있다.

상기 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체의 베이스로 이루어진 탄화수소 중합체 부분을 형성하는 단량체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 3-메틸펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀류; 스티렌, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-3급-부틸스티렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 모노플루오로스티렌, 디플루오로스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 메톡시스티렌, 3급-부톡시스티렌 등의 스티렌류; 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌 등의 비닐나프탈렌류; 인덴, 아세

나프틸렌 등의 비닐렌기 함유 방향족 화합물; 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 펜타디엔, 헥사디엔 등의 공액 디엔 화합물 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소계 중합체는, 이들의 단량체의 1종을 주로 함유하고 있을 수 있고, 2종 이상을 주로 함유하고 있을 수도 있다.

상기 단량체를 사용하여, 후술한 바와 같이, 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체가 조제되고, 당해 단량체는 다음과 같은 중합체로 이루어진 탄화수소 중합체 부분을 형성한다: 폴리에틸렌(초저밀도, 저밀도, 직쇄상 저밀도, 중밀도, 고밀도), 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르(메틸에스테르, 에틸에스테르 등) 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알콜 공중합체, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 올레핀계 중합체; 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 스티렌-디엔계 블록 공중합체(스티렌-이소프렌-블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 등), 이의 수소 첨가물 등의 스티렌계 중합체; 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴산에스테르계 중합체; 폴리염화비닐, 플루오르화비닐리덴 등의 할로겐화비닐계 중합체; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 반방향족 폴리에스테르; 폴리발레로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌석시네이트, 폴리부틸렌석시네이트 등의 지방족 폴리에스테르 등. 이들 중에서도, 열가소성 수지(B)를 구성하는 단량체를 구성 성분으로서 함유하는 것이 바람직한 경우가 많다. 예를 들면, 열가소성 수지(B)가 폴리스티렌을 포함하는 경우, 상용화제(C)의 탄화수소 중합체 부분을 구성하는 중합체로서는, 폴리스티렌, 스티렌-디엔계 블록 공중합체(스티렌-이소프렌-블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 등), 이의 수소 첨가물 등의 스티렌계 중합체가 바람직하다.

상용화제(C)에 함유되는 극성기로서는 특별히 한정되지 않지만, 산소원자를 함유하는 관능기가 바람직하다. 구체적으로는, 활성 수소 함유 극성기(-SO_3H, -SO_2H, -SOH, -$CONH_2$, -CONHR, -CONH-, -OH 등), 질소를 함유하고 활성수소를 함유하지 않는 극성기(-NCO, -OCN, -NO, -NO_2, -$CONR_2$, -CONR- 등), 에폭시기, 카보닐기 함유 극성기(-CHO, -COOH, -COOR, -COR, >C=O, -CSOR, -CSOH 등), 인 함유 극성기(-$P(OR)_2$, -$PO(OR)_2$, -$PO(SR)_2$, -$PS(OR)_2$, -PO(SR)(OR), -PS(SR)(OR) 등), 붕소 함유 극성기 등을 들 수 있다.(상기 화학식 중, R은 알킬기, 페닐기 또는 알콕시기를 나타낸다.)

극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체의 제조법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 다음 방법을 들 수 있다: 1) 상기 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체와, 극성기(또는, 당해 극성기를 형성할 수 있는 기)를 함유하는 단량체를 공중합하는 방법; 2) 상기 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체를 중합하는 때에, 상기 극성기(또는, 당해 극성기를 형성할 수 있는 기)를 갖는 개시제 또는 연쇄이동제를 이용하는 방법; 3) 상기 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체를 리빙 중합하고, 상기 극성기(또는, 당해 극성기를 형성할 수 있는 기)를 갖는 단량체를 정지제(말단 처리제)로서 이용하는 방법; 및 4) 상기 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체를 중합하여 중합체를 얻고, 당해 중합체 중의 반응성 부분, 예를 들면 탄소-탄소 이중 결합 부분에, 상기 극성기(또는, 당해 극성기를 형성할 수 있는 기)를 갖는 단량체를 반응에 의해 도입하는 방법. 상기 1)의 방법에 있어서, 공중합을 하는 때에는, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합의 어떤 중합 방법도 채용될 수 있다.

상용화제(C)가 탄화수소계 중합체인 경우, 특히 바람직한 극성기로서는, 카복실기 및 붕소 함유 극성기(보론산기, 및 물의 존재하에 보론산기로 전화될 수 있는 붕소 함유기)를 들 수 있다. 이하, 이들 극성기, 및 당해 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체에 관해서 순차 설명한다.

본 명세서에 있어서, 「카복실기」란, 카복실기에 추가하여, 카복실산 무수물기 및 카복실산 염기를 포함한다. 이들 중에 카복실산 염기란, 카복실산의 전부 또는 일부가 금속염의 형으로 존재하고 있는 카복실산의 잔기를 지적하여 언급한다. 상기 금속염의 금속으로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 토금속, 아연, 망간, 코발트 등의 전이 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아연이 상용성의 관점에서 바람직하다. 상용화제(C)로서, 카복실기를 갖는 탄화수소계 중합체를 사용하면, 얻어지는 수지 조성물의 열안정성이 현저하게 개선된다.

카복실기를 함유하는 탄화수소계 중합체를 조제하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 1)의 방법에 의해, 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체와, 카복실기 또는 카복실산 무수물기를 함유하는 단량체를 공중합하는 것이 적합하다. 이러한 방법에 사용될 수 있는 단량체 중, 카복실기를 갖는 단량체로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 이타콘산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다. 중합체내의 카복실기의 함량은, 바람직하게는 0.5 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 2 내지 15몰%, 더욱 바람직하게는 3 내지 12몰%이다.

또한, 카복실산 무수물기를 갖는 단량체로서는, 무수 이타콘산, 무수 말레산 등을 들 수 있고, 특히 무수 말레산이 적합하다. 중합체내의 카복실산 무수물기의 함량으로서는, 바람직하게는 0.0001 내지 5몰%, 보다 바람직하게는 0.0005 내지 3몰%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 1몰%이다.

카복실산 염기는, 예를 들면, 상기 방법에 의해 조제된 카복실기 또는 카복실산 무수물기를 갖는 중합체와 저분자 금속염과의 염 교환 반응에 의해, 중합체에 도입된다. 이 때의 저분자 금속염은 상기 금속의 1종을 함유할 수도 있고, 2종 이상을 함유할 수도 있다.

저분자 금속염에 있어서의 금속의 쌍이온으로서는, 유기산 또는 염화물 유래의 음이온을 들 수 있다. 유기산으로서는, 예를 들면, 아세트산, 스테아르산, 디메틸디티오카밤산, 팔미트산, 2-에틸헥산산, 네오데칸산, 리놀산, 톨산, 올레산, 수지산, 카프르산, 나프텐산 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 저분자 금속염으로서는, 2-에틸헥산산 코발트, 네오데칸산 코발트, 스테아르산 코발트 및 아세트산 코발트를 들 수 있다.

얻어지는 카복실산 염기의 중화도는, 적합하게는 100% 미만, 보다 적합하게는 90% 이하, 더욱 적합하게는 70% 이하이다. 또한 적합하게는 5% 이상, 보다 적합하게는 10% 이상, 더욱 적합하게는 30% 이상이다. 예를 들면, 적합하게는 5 내지 90%, 더욱 적합하게는 10 내지 70%이다.

카복실기를 함유하는 탄화수소계 중합체의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체로서 α-올레핀을 사용하고, 상기 카복실기 또는 카복실산 무수물기를 갖는 단량체와의 공중합에 의해 얻어지는 공중합체가 바람직하다. 이중에서도, 얻어지는 수지 조성물의 열안정성의 관점에서, 랜덤 공중합체가 바람직하다.

상기 랜덤 공중합체로서는, 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), 에틸렌-메타크릴산 공중합체(EMAA), 및 이들의 금속염을 들 수 있다. 이들 중에서도, EMAA 및 이의 금속염이 바람직하다.

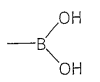
또한, 폴리올레핀에 상기 카복실기 또는 카복실산 무수물기를 갖는 단량체를 그래프트시킨 공중합체도 적합하게 사용된다. 이 때의 폴리올레핀으로서는, 폴리에틸렌(예를 들면, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 등), 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌 및 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체를 적합한 것으로서 들 수 있다. 그래프트하는 단량체로서는, 무수 말레산이 바람직하다.

카복실기를 함유하는 탄화수소계 중합체는, 다음과 같은 단량체를 공중합 성분으로서 함유하고 있을 수 있다: 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산이소부틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산메틸, 메타크릴산이소부틸, 말레산디에틸 등의 불포화 카복실산 에스테르; 일산화탄소 등.

상기 카복실기를 함유하는 중합체의 용융유량(MFR)(190℃, 2160g 하중하)은 통상 0.01g/10분 이상, 적합하게는 0.05g/10분 이상, 보다 적합하게는 0.1g/10분 이상이다. 또한, MFR은 통상 50g/10분 이하, 적합하게는 30g/10분 이하, 보다 적합하게는 10g/10분 이하이다.

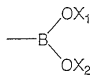
상용화제(C)에 함유되는 극성기가 붕소 함유 극성기인 경우, 상기한 바와 같이, 보론산기, 및 물의 존재하에서 보론산기로 전화될 수 있는 붕소 함유기가 적합하다. 보론산기는, 붕산으로부터 OH기를 제외한 잔기에 상당하고, 하기 화학식 II로 나타낸다:

화학식 II

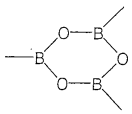


상기 물의 존재하에서 보론산기로 전화될 수 있는 붕소 함유기란, 물의 존재하에서 가수분해되어 상기 화학식 II의 보론산기로 전화될 수 있는 붕소 함유기를 가리킨다. 보다 구체적으로는, 물 단독, 물과 유기 용매(톨루엔, 크실렌, 아세톤 등)와의 혼합물, 또는 5% 붕산 수용액과 유기 용매와의 혼합물을 용매로 하고, 실온 내지 150℃의 조건하에서 10분 내지 2시간 가수분해시켰을 때, 보론산기로 전화될 수 있는 관능기를 의미한다. 이러한 관능기의 대표예로서는, 하기 화학식 III의 보론산 에스테르기, 하기 화학식 IV의 보론산 무수물기, 하기 화학식 V의 보론산 염기 등을 들 수 있다.

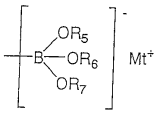
화학식 III



화학식 IV



화학식 V



상기 화학식에서,

X_1 및 X_2는 수소원자, 지방족 탄화수소기(탄소수 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기 등), 지환식 탄화수소기(사이클로알킬기, 사이클로알케닐기 등) 또는 방향족 탄화수소기(페닐기, 비페닐기 등)를 나타내고[여기서, X_1 및 X_2는 동일하거나 상이할 수 있다. 단, X_1 및 X_2가 함께 수소원자인 경우는 제외된다. 또한, X_1과 X_2는 결합될 수 있다],

R_5, R_6 및 R_7은 상기 X_1 및 X_2와 같은 수소원자, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 나타내고, R_5, R_6 및 R_7은 동일하거나 상이할 수 있고,

Mt는 알칼리 금속을 나타내며,

상기 X_1, X_2, R_5, R_6 및 R_7은 다른 기, 예를 들면, 카복실기, 할로겐 원자 등을 가질 수 있다.

상기 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체는, 상용화제로서 대단히 우수한 성능을 나타낸다. 예를 들면, 이러한 중합체를 포함하는 수지 조성물로 이루어진 층과 PES층이 직접 접촉하여 이루어진 다층 용기를 제작하는 경우, 내충격 박리성이 현저하게 개선된다.

화학식 III의 보론산에스테르기의 구체적인 예로서는 보론산디메틸에스테르기, 보론산디에틸에스테르기, 보론산디프로필에스테르기, 보론산디이소프로필에스테르기, 보론산디부틸에스테르기, 보론산디헥실에스테르기, 보론산디사이클로헥실에스테르기, 보론산에틸렌글리콜에스테르기, 보론산프로필렌글리콜에스테르기, 보론산1,3-프로판디올에스테르기, 보론산1,3-부탄디올에스테르기, 보론산네오펜틸글리콜에스테르기, 보론산카테콜에스테르기, 보론산글리세린에스테르기, 보론산트리메틸올에탄에스테르기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 V의 보론산 염기로서는, 보론산의 알칼리 금속 염기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 보론산나트륨 염기, 보론산칼륨 염기 등을 들 수 있다.

헤테로 원자를 포함하는 관능기로서 상기 붕소 함유 극성기를 갖는 열가소성 수지(B) 중의 상기 붕소 함유 극성기의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 0.0001 내지 1meq/g(밀리당량/g)이 바람직하고, 0.001 내지 0.1meq/g이 보다 바람직하다.

상기 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체의 제법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 1) 내지 4)의 방법 중 어떠한 것이라도 적용될 수 있다. 이들 중 1), 2) 및 4)의 방법의 대표예에 관해서 다음에 기재한다.

상기 1)의 방법(탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체와, 극성기, 또는 당해 극성기를 형성할 수 있는 기를 갖는 단량체를 공중합하는 방법)에 의해, 붕소 함유 극성기를 갖는 단량체와, 상기 탄화수소 중합체 부분(올레핀계 중합체, 비닐계 중합체, 디엔계 중합체 등)을 형성할 수 있는 단량체를 공중합시킴으로써, 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체

가 얻어진다. 상기 붕소 함유 극성기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면, 3-아크릴로일아미노벤젠보론산, 3-아크릴로일아미노벤젠보론산 에틸렌글리콜에스테르, 3-메타크릴로일아미노벤젠보론산, 3-메타크릴로일아미노벤젠보론산 에틸렌글리콜에스테르, 4-비닐페닐보론산, 4-비닐페닐보론산 에틸렌글리콜에스테르 등을 들 수 있다.

붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체는 또한, 상기 2)의 방법에 의해 붕소 함유 극성기를 갖는 티올을 연쇄이동제로서, 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체(올레핀계 중합체, 비닐계 중합체, 디엔계 중합체 등을 형성할 수 있는 단량체)를 라디칼 중합함으로써 얻어진다. 얻어진 중합체는 말단에 붕소 함유 극성기를 갖는다.

상기 붕소 함유 극성기(예를 들면, 보론산기)를 갖는 티올은, 예를 들면, 질소 분위기하에서 이중 결합을 갖는 티올과 디보란 또는 보란 착체를 반응시킨 후, 알콜류 또는 물을 가함으로써 얻어진다. 원료로 되는 이중 결합을 갖는 티올로서는 2-프로펜-1-티올, 2-메틸-2-프로펜-1-티올, 3-부텐-1-티올, 4-펜텐-1-티올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2-프로펜-1-티올 및 2-메틸-2-프로펜-1-티올이 바람직하다. 보란 착체로서는, 보란-테트라하이드로푸란 착체, 보란-디메틸설파이드 착체, 보란-피리딘 착체, 보란-트리메틸아민 착체, 보란-트리에틸아민 착체 등이 바람직하다. 이들 중에서도 보란테트라하이드로푸란 착체 및 보란디메틸설파이드 착체가 바람직하다. 디보란 또는 보란 착체의 첨가량은, 이중 결합을 갖는 티올에 대하여 등량 정도가 바람직하다. 반응 온도로서는 실온 내지 200℃의 범위가 바람직하다. 용매로서는 테트라하이드로푸란(THF), 디글라임 등의 에테르계 용매; 헥산, 헵탄, 에틸사이클로헥산, 데칼린 등의 포화 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 THF가 바람직하다. 반응 후에 첨가하는 알콜류로서는, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알콜이 바람직하고, 메탄올이 보다 바람직하다.

말단에 붕소 함유 극성기를 갖는 중합체를 얻기 위한 중합 조건으로서는, 아조계 또는 과산화물계의 개시제를 사용하고, 중합 온도는 실온 내지 150℃의 범위가 바람직하다. 상기 붕소 함유 극성기를 갖는 티올의 첨가량으로서는 단량체 1g당 0.001 내지 1밀리몰 정도가 바람직하다. 당해 티올의 첨가 방법으로서는, 특별히 제한은 없지만, 단량체로서 아세트산비닐, 스티렌 등의 연쇄이동하기 쉬운 것을 사용하는 경우에는, 중합시에 티올을 첨가하는 것이 바람직하고, 메타크릴산메틸 등의 연쇄이동하기 어려운 것을 사용하는 경우에는, 티올을 처음부터 가하여 두는 것이 바람직하다.

상기 4)의 탄화수소 중합체 부분을 형성할 수 있는 단량체를 중합하여 중합체를 얻고, 당해 중합체 중의 반응성 부분에 상기 극성기(붕소 함유 극성기)를 갖는 단량체를 반응에 의해 도입하는 방법으로서는, 다음 두개의 방법을 들 수 있다.

4-1)의 방법: 상기 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체는 질소 분위기하에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 중합체에, 보란 착체 및 붕산트리알킬에스테르를 반응시킴으로써 보론산디알킬에스테르기를 갖는 열가소성 수지를 얻은 후, 필요에 따라서 물 또는 알콜류를 반응시킴으로써 얻어진다. 이 방법에 있어서, 상기 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 중합체의 탄소-탄소 이중 결합에 붕소 함유 극성기가 부가 반응에 의해 도입된다. 당해 제법에 있어서, 원료로서 말단에 이중 결합을 갖는 중합체를 사용하면, 말단에 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체가 얻어지고, 원료로서 측쇄 또는 주쇄에 이중 결합을 갖는 중합체를 사용하면, 측쇄에 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체가 얻어진다.

통상의 올레핀계 중합체는 그 말단에 이중 결합을 조금이라도 갖기 때문에, 상기 제법의 원료로서 사용할 수 있다. 기타, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 중합체를 얻는 방법으로서는, 통상의 올레핀계 중합체를 무산소 조건하에 열분해하고, 말단에 이중 결합을 갖는 올레핀계 중합체를 얻는 방법, 올레핀계 단량체와 디엔계 중합체를 원료로서, 이들 공중합체를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

상기 반응에 사용하는 보란 착체로서는, 상기 2)의 방법에서 기재한 보란 착체를 들 수 있다. 이들 중에서도 보란-트리메틸아민 착체 및 보란트리에틸아민 착체가 보다 바람직하다. 보란 착체의 투입량은, 열가소성 수지의 탄소-탄소 이중 결합 1몰에 대하여 1/3몰 내지 10몰의 범위가 바람직하다.

상기 붕산트리알킬에스테르로서는 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트리프로필보레이트, 트리부틸보레이트 등의 붕산저급알킬에스테르가 바람직하다. 붕산트리알킬에스테르의 투입량은, 열가소성 수지의 탄소-탄소 이중 결합 1몰에 대하여 1 내지 100몰의 범위가 바람직하다. 용매는 특별히 사용할 필요는 없지만, 사용하는 경우, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 사이클로헥산, 에틸사이클로헥산, 데칼린 등의 포화 탄화수소계 용매가 바람직하다.

반응 온도는 통상 실온 내지 300℃의 범위이고, 100 내지 250℃가 바람직하고, 이 범위의 온도에서, 1분 내지 10시간, 바람직하게는 5분 내지 5시간 반응을 실시하는 것이 좋다.

상기 반응에 의해서 열가소성 수지에 도입된 보론산디알킬에스테르기는, 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법에 의해 가수분해시켜 보론산기로 할 수 있다. 또는, 통상의 방법에 의해 알콜류와 에스테르 교환 반응시켜 임의의 보론산에스테르기로 할 수 있다. 또한, 가열에 의해 탈수축합시켜 보론산 무수물기로 할 수 있다. 그리고 또한, 통상의 방법에 의해 금속 수산화물 또는 금속 알콜레이트와 반응시켜 보론산 염기로 할 수 있다.

이러한 붕소 함유 관능기의 변환 반응은 통상 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 아세트산에틸 등의 유기 용매를 사용하여 실시된다. 알콜류로서는 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 모노알콜류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 다가 알콜류 등을 들 수 있다. 상기 금속 수산화물로서는 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리 금속의 수산화물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 금속 알콜레이트로서는 상기 금속과 상기 알콜로 이루어진 금속 알콜레이트를 들 수 있다. 이들은 어느 것이나 예시한 것에 한정되는 것은 아니다. 이들의 사용량은 통상 보론산디알킬에스테르기 1몰에 대하여 1 내지 100몰이다.

4-2)의 방법: 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체는 또한, 해당 분야에서 일반적으로 공지되어 있는 카복실기를 함유하는 중합체와, m-아미노페닐벤젠보론산, m-아미노페닐보론산 에틸렌글리콜에스테르 등의 아미노기 함유 보론산 또는 아미노기 함유 보론산에스테르를 통상의 방법에 의해서 아미드화 반응시킴으로써 얻어진다. 반응에 있어서는, 카보디이미드 등의 축합제를 사용할 수 있다.

상기 카복실기를 함유하는 중합체로서는, 반방향족 폴리에스테르 수지(PET 등), 지방족 폴리에스테르 수지 등으로서, 말단에 카복실기를 함유하는 중합체; 폴리올레핀 수지, 스티렌계 수지, (메타)아크릴산에스테르계 수지, 할로겐화비닐계 수지 등의 중합체에, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 푸마르산, 무수 말레산 등의 카복실기를 갖는 단량체 단위가 공중합에 의해 도입된 중합체; 상기한 올레핀성 이중 결합을 함유하는 열가소성 수지에 무수 말레산 등을 부가 반응에 의해 도입한 중합체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기 붕소 함유 극성기를 갖는 탄화수소계 중합체의 용융유량(MFR)(230℃, 하중 2160g)은 적합하게는 0.1 내지 100g/10분의 범위이고, 보다 적합하게는 0.2 내지 50g/10분의 범위이다.

상용화제(C)로서, 상기한 바와 같이, 에틸렌-비닐알콜 공중합체도 사용될 수 있다. 특히, 가스 차단성 수지(A)가 EVOH인 경우, 상용화제로서의 효과가 충분히 발휘된다. 이중에서도, 에틸렌 함량 70 내지 99몰%, 비누화도 40% 이상의 에틸렌-비닐알콜 공중합체가 상용성의 개량 관점에서 바람직하다. 에틸렌 함량은 보다 적합하게는 72 내지 96몰%, 더욱 적합하게는 72 내지 94몰%이다. 에틸렌 함량이 70몰%에 충족되지 않는 경우, 열가소성 수지(B)와의 친화성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 에틸렌 함유율이 99몰%를 초과하는 경우, EVOH와의 친화성이 저하하는 경우가 있다. 또한 비누화도는 보다 적합하게는 45% 이상이다. 비누화도의 상한에 특별히 제한은 없고, 실질적으로 비누화도가 100%인 것도 사용할 수 있다. 비누화도가 40%에 충족하지 않는 경우, EVOH와의 친화성이 저하하는 경우가 있다.

상기 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 용융유량(MFR)(210℃, 하중 2160g)은, 적합하게는 0.1g/10분 이상, 보다 적합하게는 0.5g/10분 이상이다. 또한, 적합하게는 100g/10분 이하, 보다 적합하게는 50g/10분 이하, 더욱 적합하게는 30g/10분 이하이다.

이상에서 기술한 상용화제(C)는, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

상기 상용화제(C)를 함유하는 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층과 PES층이 직접 접촉하는 다층체로 구성되는 병 등의 다층 용기를, 예를 들면 공사출 연신 취입 성형에 의해 제작하면, 수지 조성물과 PES와의 밀착성이 높게 되어, 높은 내충격 박리성이 얻어진다. 이러한 관점에서도, 본 발명의 의의는 크다.

또한, 상기 상용화제(C)가 카복실기를 갖는 경우, 얻어지는 수지 조성물은 높은 열안정성을 갖는다. 후술하는 바와 같이, 수지 조성물에 후술하는 전이 금속염(D)이 과잉으로 포함되는 경우, 당해 수지 조성물의 열안정성이 저하되는 경우가 있지만, 전이 금속염(D)과 같이 카복실기를 갖는 상용화제(C)가 포함되어 있으면, 당해 수지 조성물의 열안정성이 유지된다. 이러한 현저한 효과의 이유는 분명하지 않지만, 당해 상용화제(C)와 후술하는 전이 금속염(D)과의 어떤 상호작용에 의한다고 생각된다.

[전이 금속염(D)]

본 발명의 제2 수지 조성물 및 제4 수지 조성물은, 전이 금속염(D)을 함유하는 것이 필요하다. 본 발명의 제1 수지 조성물 및 제3 수지 조성물은, 전이 금속염(D)을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 전이 금속염(D)은, 열가소성 수지(B)의 산화 반응을 촉진함으로써, 수지 조성물의 산소 소거 기능을 향상시키는 효과가 있다. 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 포장 재료 내부에 존재하는 산소 및 포장 재료 속을 투과하려는 산소와 열가소성 수지(B)와의 반응을 촉진하고, 포장 재료의 산소 차단성 및 산소 소거 기능을 향상시킨다.

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서, 전이 금속염(D)은 적합하게는 금속 원소 환산으로 1 내지 5000ppm의 비율로 함유된다. 즉, 전이 금속염(D)은, 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 합계량 1000000중량부에 대하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 5000중량부의 비율로 함유된다. 보다 적합하게는, 전이 금속염(D)은 5 내지 1000ppm, 더욱 적합하게는 10 내지 500ppm의 범위로 함유된다. 전이 금속염(D)의 함량이 1ppm에 만족되지 않는 경우, 이의 첨가 효과가 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편, 전이 금속염(D)의 함량이 5000ppm을 초과하면, 수지 조성물의 열안정성이 저하하고, 분해 가스의 발생이나 겔·버트의 발생이 현저하게 되는 경우가 있다.

한편, 본 발명의 제3 수지 조성물 및 제4 수지 조성물에 있어서, 전이 금속염은 적합하게는, 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 합계량을 기준으로 하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 50000ppm의 비율로 함유된다. 보다 적합하게는, 전이 금속염(D)은 5 내지 10000ppm, 더욱 적합하게는 10 내지 5000ppm의 범위로 함유된다. 전이 금속염(D)의 함량이 1ppm에 만족되지 않는 경우, 이의 첨가 효과가 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편, 전이 금속염(D)의 함량이 50000ppm을 초과하면, 수지 조성물의 열안정성이 저하되고, 분해 가스의 발생이나 겔·버트의 발생이 현저하게 되는 경우가 있다.

전이 금속염(D)에 사용되는 전이 금속으로서는, 예를 들면 철, 니켈, 구리, 망간, 코발트, 로듐, 티탄, 크롬, 바나듐, 루테늄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트가 바람직하고, 망간 및 코발트가 보다 바람직하고, 코발트가 보다 바람직하다.

전이 금속염(D)에 포함되는 금속의 쌍이온으로서는, 유기산 또는 염화물 유래의 음이온을 들 수 있다. 유기산으로서는, 아세트산, 스테아르산, 아세틸아세톤, 디메틸디티오카밤산, 팔미트산, 2-에틸 헥산산, 네오데칸산, 리놀산, 톨산, 올레산, 수지산, 카프르산, 나프텐산 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 염으로서는, 2-에틸헥산산 코발트, 네오데칸산 코발트 및 스테아르산 코발트를 들 수 있다. 또한, 금속염은 중합체성 쌍이온을 갖는데, 소위 아이오노머일 수 있다.

[수지 조성물]

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서, 가스 차단성 수지(A)가 40 내지 99.8중량%, 열가소성 수지(B)가 0.1 내지 30중량%, 그리고 상용화제(C)가 0.1 내지 30중량% 함유되는 것이 바람직하다. 가스 차단성 수지(A)의 함유 비율이 40중량% 미만인 경우, 당해 수지 조성물을 사용한 다층 용기 등의 성형물에 있어서의 투명성이 떨어져, 산소 가스, 탄산 가스 등에 대한 가스 차단성이 저하될 우려가 있다. 한편, 함유 비율이 99.8중량%를 초과하는 경우, 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 함유 비율이 적어지기 때문에, 산소 차단성 및 산소 소거 기능이 저하되는 점 이외에, 수지 조성물 전체의 형태(morphology)의 안정성이 손상될 우려가 있다. 가스 차단성 수지(A)의 함유 비율은, 적합하게는 60 내지 99중량%, 보다 적합하게는 80 내지 98중량%, 더욱 적합하게는 85 내지 97중량%이다.

상기 열가소성 수지(B)의 함유 비율은, 보다 적합하게는 1 내지 20중량%, 더욱 적합하게는 2 내지 15중량%이다. 상용화제(C)의 함유 비율은, 보다 적합하게는 0.5 내지 20중량%, 더욱 적합하게는 1.0 내지 10중량%이다.

본 발명의 제3 수지 조성물 및 제4 수지 조성물에 있어서, 열가소성 수지(B)가 1 내지 99중량%, 그리고 상용화제(C)가 1 내지 99중량% 함유되는 것이 바람직하다. 열가소성 수지(B)의 함유 비율은 보다 적합하게는 5 내지 95중량%, 더욱 적합하게는 30 내지 90중량%, 최적으로는 50 내지 90중량%이다. 상용화제(C)의 함유 비율은, 보다 적합하게는 5 내지 95중량%, 더욱 적합하게는 10 내지 70중량%, 최적으로는 10 내지 50중량%이다.

본 발명의 제1 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.001ml/㎡·day 이상인 것이 필요하고, O.01ml/㎡·day 이상이 바람직하고, 0.05ml/㎡·day 이상이 보다 바람직하다. 산소 흡수 속도가 0.001ml/㎡·day 미만인 경우, 얻어지는 수지 조성물로 이루어진 성형물의 산소 차단성 및 산소 소거 효과가 불충분하게 될 우려가 있다. 또한, 본 발명의 제2 수지 조성물도, 산소 흡수 속도는 상기 수치 이상인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 제3 수지 조성물의 산소 흡수 속도는 0.1ml/㎡·day 이상인 것이 필요하고, 0.5ml/㎡·day 이상이 바람직하고, 1ml/㎡·day 이상이 보다 바람직하고, 10ml/㎡·day 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 제4 수지 조성물도, 산소 흡수 속도는 상기 수치 이상인 것이 바람직하다. 산소 흡수 속도는, 수지 조성물의 필름을 일정 용량의 공기 중에 방치한 경우, 단위 표면적당 단위 시간에 당해 필름이 흡수한 산소의 체적이다. 구체적인 측정 방법에 관해서는, 후술하는 실시예에 나타낸다.

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 정도로 상기 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C) 이외의 열가소성 수지(E)를 함유할 수 있다. 또한, 본 발명의 제3 수지 조성물 및 제4 수지 조성물도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 정도로, 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C) 이외의 열가소성 수지(E)를 함유할 수 있다. 열가소성 수지(E)로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 다음 화합물을 들 수 있다: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체(에틸렌 또는 프로필렌과 다음 단량체 중의 1종 이상과의 공중합체: 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 비닐부틸레이트, 비닐옥타노에이트, 비닐도데카노에이트, 비닐스테아레이트, 비닐아라키도네이트 등의 카복실산비닐에스테르류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 및 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 폴리4-메틸-1-펜텐, 폴리1-부텐 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등.

본 발명의 수지 조성물에 함유되는 열가소성 수지(E)를 선택하는 경우, 당해 열가소성 수지(E)와, 가스 차단성 수지(A) 및 열가소성 수지(B)와의 혼화성을 고려하는 것이 바람직하다. 이들 수지의 혼화성에 의해, 얻어지는 제품의 가스 차단성, 청정성, 산소 소거제로서의 유효성, 기계적 특성, 제품의 조직 등이 영향을 받는 경우가 있다.

본 발명의 수지 조성물에는, 본 발명의 작용 효과가 저해되지 않는 범위내에서 각종 첨가제를 함유시킬 수 있다. 이러한 첨가제의 예로서는 산화 방지제, 가소제, 열안정제(용융안정제), 광개시제, 탈취제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 윤활제, 착색제, 필러, 건조제, 충전제, 안료, 염료, 가공보조제, 난연제, 방담제(防曇劑), 다른 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 상기 첨가제 중에서 열안정제(i), 광개시제(ii) 및 탈취제(iii)에 관해서 이하에 설명한다.

상기 첨가제 중에 열안정제(i)로서는, 하이드로탈사이트 화합물, 고급 지방족 카복실산의 금속염의 1종 또는 2종 이상이 사용된다. 이들 화합물은, 수지 조성물의 제조시에 있어서, 겔이나 피시아이(fisheye)의 발생을 방지할 수 있어, 장시간의 운전 안정성을 더욱 개선시킬 수 있다. 이들 화합물은, 수지 조성물 전체의 0.01 내지 1중량%의 비율로 함유되는 것이 적합하다.

고급 지방족 카복실산의 금속염이란, 탄소수 8 내지 22의 고급 지방산의 금속염이다. 탄소수 8 내지 22의 고급 지방산으로서는, 라우르산, 스테아르산, 미리스트산 등을 들 수 있다. 염을 구성하는 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 아연, 바륨, 알루미늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서 마그네슘, 칼슘, 바륨 등의 알칼리 토금속이 적합하다. 이러한 고급 지방족 카복실산의 금속염 중에서도, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘이 바람직하다.

상기 첨가제 중에서 광개시제(ii)는, 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 성형물, 포장용 필름 및 다층 구조체 중에서, 산소 소거를 개시 또는 촉진시키기 위해서 사용된다. 특히, 수지 조성물이 산화 방지제를 함유하는 경우, 광개시제를 동시에 함유시키는 것이 바람직하다. 광개시제를 함유하는 수지 조성물에 원하는 시기에 광을 조사함으로써, 열가소성 수지(B)와 산소와의 반응 개시가 촉진되어, 수지 조성물의 산소 소거 유도기가 감소 또는 소실하고, 그 결과, 수지 조성물의 산소 소거 기능을 빠르게 발현하는 것이 가능해진다. 여기서 유도기란, 본 발명의 수지 조성물이 충분히 산소의 포착을 개시하기까지의 시간이다.

상기 광개시제로서는, 다음 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다: 벤조페논, o-메톡시벤조페논, 아세토페논, o-메톡시아세토페논, 아세나프텐퀴논, 메틸에틸케톤, 발레로페논, 헥사노페논, α-페닐부티로페논, p-모르폴리노프로피오페논, 디벤조스베론, 4-모르폴리노벤조페논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 4-o-모르폴리노데옥시벤조인, p-디아세틸벤젠, 4-아미노벤조페논, 4'-메톡시아세토페논, α-테트랄론, 9-아세틸페난트렌, 2-아세틸페난트렌, 10-티옥산톤, 3-아세틸페난트렌, 3-아세틸인돌, 9-플루오레논, 1-인다논, 1,3,5-트리아세틸벤젠, 티오크산텐-9-온, 크산텐-9-온, 7-H-벤즈[de]안트라센-7-온, 벤조인테트라하이드로피라닐에테르, 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 1'-아세토나프톤, 2C아세토나프톤, 2,3-부탄디온, 벤즈[a]안트라센-7,12-디온, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, α,α-디에톡시아세토페논,

α,α-디부톡시아세토페논 등. 이들 화합물 이외에도, 예를 들면 로즈벵갈, 메틸렌블루, 테트라페닐포르피린 등의 일중항(一重項) 산소 발생 광증감제, 폴리(에틸렌-일산화탄소) 및 올리고[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)-페닐]-프로판] 등의 중합체 개시제도 광개시제로서 사용할 수 있다.

상기 사용되는 광개시제의 양은, 사용하는 열가소성 수지(B)의 종류, 사용하는 광의 파장 및 강도, 사용하는 산화 방지제의 성질 및 양, 사용하는 광개시제의 종류, 또는 본 발명의 수지 조성물의 사용시 형태에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 성형물이 약간 불투명한 것인 경우에는 비교적 다량의 광개시제가 필요하게 된다. 일반적으로는, 광개시제의 사용량은 수지 조성물 전체의 0.01 내지 10중량%가 적합하다.

조사되는 광으로서는, 예를 들면, 파장이 약 200 내지 750나노미터(nm), 바람직하게는 약 200 내지 400nm인 자외선 또는 가시광이 유용하다. 이들 광은 파장이 비교적 길기 때문에, 제조 원가 및 인체 등에의 영향 등의 관점에서 바람직하다. 광의 조사량으로서는, 본 발명의 수지 조성물에 함유되는 열가소성 수지(B) 1g당 0.1주울(J) 이상인 것이 바람직하고, 통상적으로는 10 내지 100J이다. 상기 광 이외에도, 방사선량이 약 0.2 내지 20메가라드(Mrad), 바람직하게는 약 1 내지 10Mrad인 전자선, 이온화 방사선, 예를 들면 감마선, X선 및 코로나 방전 등이 사용 가능하다. 광의 조사는 바람직하게는 산소의 존재하에 실시한다. 광의 조사 시간은, 광개시제의 양 및 종류, 성형물의 형상(두께 등), 산화 방지제의 양, 및 광의 파장 및 강도 등에 따라서, 적절하게 선택할 수 있다.

상기 광의 조사 시기로서는, 본 발명의 수지 조성물의 산소 소거 기능이 필요하게 되는 시점 이전이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물을 포장 재료로서 사용하는 경우, 광의 조사는 포장 직전, 포장 도중 또는 포장 후일 수 있다. 광을 균일하게 조사한다는 관점에서, 수지 조성물을, 예를 들면 평탄한 시트상으로서 조사하는 것이 바람직하다.

상기 첨가제 중에, 탈취제(또는 소취제, 흡착제; 이하 이들을 포함해서 탈취제라 한다)는, 본 발명의 수지 조성물의 산소 소거에 따라 발생하는 저분자 부생성물에 의한 악취를 저감시키기 위해서 사용된다.

상기 탈취제(iii)의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 아연 화합물, 알루미늄 화합물, 규소 화합물, 철(II) 화합물, 아연 화합물 및 규소 화합물을 포함하는 조성물, 아연 화합물 및 알루미늄 화합물을 포함하는 조성물, 유기산류, 철(II) 화합물-유기산 조성물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수 종류의 혼합물 또는 복염일 수 있다.

아연 화합물로서는, 규산아연, 산화아연, 황산아연, 염화아연, 인산아연, 질산아연, 탄산아연, 아세트산아연, 옥살산아연, 시트르산아연, 푸마르산아연, 포름산아연 등을 들 수 있다.

알루미늄 화합물로서는, 황산 알루미늄, 인산 알루미늄, 규산 알루미늄, 황산 알루미늄 칼륨 등을 들 수 있다.

규소 화합물로서는, 이산화규소, 오르토인산규소, 피로인산규소-I형, 피로인산규소-II형 등의 인산규소 화합물, 활성 실리카겔 등을 들 수 있다.

철(II) 화합물로서는, 2가의 철 이온을 형성하는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 황산철(II), 염화철(II), 질산철(II), 브롬화철(II), 요오드화철(II) 등의 무기염, 갈산철(II), 말산철(II), 푸마르산철(II) 등의 유기염을 들 수 있다. 이들 중에서도, 황산철(II), 염화철(II)이 바람직하다.

아연 화합물과 규소 화합물을 포함하는 조성물(혼합물 또는 복염)도 적합하게 사용된다. 이러한 조성물의 구체적인 예로서는, 비율이 중량비로 1:5 내지 5:1인 산화아연과 이산화규소로 이루어진 규산아연의 실질적으로 부정형인 미립자가 바람직하며 대부분이 비결정질인 구조를 갖고 있다. 산화아연과 이산화규소의 비율은 바람직하게는 1:4 내지 4:1, 보다 바람직하게는 1:3 내지 3:1이다.

아연 화합물과 알루미늄 화합물과의 조성물도 또한 적합하게 사용된다. 이러한 조성물의 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 함유된다.

유기산류로서는, 탄소수 8 이상의 유기산, 예를 들면 지방족 모노카복실산, 지방족 폴리카복실산, 방향족 모노카복실산, 방향족 폴리카복실산이 바람직하고, 특히 방향족 폴리카복실산이 바람직하다. 방향족 폴리카복실산의 예로서는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 1,3,5-벤젠트리카복실산, 피로멜리트산, 벤젠헥사카복

실산, 나프탈렌디카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 나프탈렌테트라카복실산, 디페닐테트라카복실산, 디페닐에테르테트라카복실산, 아조벤젠테트라카복실산, 이의 무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 벤젠트리카복실산, 특히 트리멜리트산이 바람직하다.

철(II) 화합물-유기산 조성물에 사용되는 철(II) 화합물로서는, 위에서 기재한 바와 같은 물에 용해시켜 2가의 철 이온을 형성하는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 유기산으로서는 물에 가용성이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 아스코르브산(D체 및 L체), 이소아스코르브산, 이의 금속염 등의 아스코르브산류, 시트르산, 이소시트르산, 락트산, 타르타르산, 말산 등의 카복실산류를 들 수 있다. 이들 중에서도, L-아스코르브산이 바람직하다. 이 때, 2종 이상의 철(II) 화합물 및/또는 2종 이상의 유기산을 혼합하여 사용하여도 지장이 없다.

철(II) 화합물-유기산 조성물은, 양자가 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 조성물은, 예를 들면, 양(兩) 성분을 혼합, 용해시킨 수용액을 분무 건조, 동결 건조 등에 의해 건조시키고, 분말화함으로써 조제할 수 있다. 철(II) 화합물과 유기산과의 비율은 중량비로 1:0.01 내지 1:1의 범위가 바람직하고, 1:0.02 내지 1:0.8이 보다 바람직하다. 유기산 성분이 아스코르브산류의 경우에는, 철(II) 화합물과 유기산과의 비율은 중량비로 1:0.02 내지 1:0.3의 범위가 바람직하고, 1:0.02 내지 1:0.13이 보다 바람직하고, 1:0.05 내지 1:0.13이 더욱 바람직하다. 또한, 철(II) 화합물-유기산 조성물에는 탈취 기능의 안정화제로서 명반을, 철(II) 화합물과 유기산과의 합계량에 대하여 2 내지 20중량% 첨가하는 것이 바람직하다. 명반으로서는 특별히 제한은 없지만, 칼리명반, 암모니아명반, 나트륨명반이 적합하다.

다른 탈취제로서, 아연 화합물과 폴리카복실산으로 이루어진 금속 화합물을 안정화시킨 조성물, 철(II)-프탈로시아닌 유도체 등의 생체 효소 모델 화합물, 오동나무, 호랑가시나무, 물푸레나무, 털머위, 머위, 라일락, 의성개나리, 밤나무, 오리나무 등의 식물의 수목액 또는 추출 성분, 제올라이트 등의 알루미노규산염, 세피올라이트, 시로타일, 바리골스카이트, 라프리나이트 등의 함수 규산 마그네슘질 점토 광물, 활성 후민산, 활성 알루미나, 활성탄 등이 사용되고, 다공질 흡착제도 사용 가능하다.

탈취제의 함량은, 적합하게는 수지 조성물 전체의 0.1중량% 이상, 보다 적합하게는 0.2 내지 50중량%, 더욱 적합하게는 0.5 내지 10중량%이다.

본 발명의 수지 조성물의 적합한 용융유량(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 용융유량이 상기의 범위로부터 벗어나는 경우, 용융 성형시의 가공성이 악화되는 경우가 많다.

본 발명의 제1 수지 조성물 및 제2 수지 조성물에 있어서는, 열가소성 수지(B)로 이루어진 입자가 가스 차단성 수지(A)로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 수지 조성물로 이루어진 성형물은, 투명성, 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 양호하다. 이 때, 열가소성 수지(B)로 이루어진 입자의 평균 입자 직경은 10μm 이하인 것이 적합하다. 평균 입자 직경이 10μm를 초과하는 경우에는, 열가소성 수지(B)와 가스 차단성 수지(A) 등으로 이루어진 매트릭스와의 계면의 면적이 작게 되어, 산소 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하되는 경우가 있다. 열가소성 수지(B) 입자의 평균 입자 직경은 5μm 이하가 보다 바람직하고, 2μm 이하가 더욱 바람직하다.

[수지 조성물의 가공]

본 발명의 수지 조성물의 각 성분을 혼합하여, 원하는 제품으로 가공한다. 본 발명의 수지 조성물의 각 성분을 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 각 성분을 혼합할 때의 순서도 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 혼합하는 경우, 이들을 동시에 혼합할 수 있고, 열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 혼합한 후, 가스 차단성 수지(A)를 혼합할 수도 있다. 또한, 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 혼합한 후, 가스 차단성 수지(A) 및 전이 금속염(D)과 혼합할 수 있고, 가스 차단성 수지(A)와 전이 금속염(D)을 혼합한 후, 열가소성 수지(B)와 상용화제(C)를 혼합할 수도 있다. 또한, 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 혼합한 후, 전이 금속염(D)과 혼합할 수 있고, 상용화제(C)와 전이 금속염(D)을 혼합한 후, 가스 차단성 수지(A)와 열가소성 수지(B)를 혼합할 수도 있다. 또한, 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 혼합하여 얻은 혼합물과, 가스 차단성 수지(A) 및 전이 금속염(D)을 혼합하여 얻은 혼합물을 혼합할 수도 있다.

구체적인 혼합 방법으로서는, 공정의 간편함 및 제조 원가의 관점에서 용융혼련법이 바람직하다. 이 때, 높은 혼련도를 달성할 수 있는 장치를 사용하고, 각 성분을 세밀하고 균일하게 분산시키는 것이, 산소 흡수 성능, 투명성을 양호하게 함과 동시에, 겔, 버트의 발생이나 혼입을 방지할 수 있다는 점에서 바람직하다.

혼련도가 높은 장치로서는, 연속식 인텐시브 믹서, 니딩 타입 이축 압출기(같은 방향 또는 다른 방향), 믹싱롤, 코니더 등의 연속형 혼련기, 고속 믹서, 밴버리 믹서, 인텐시브 믹서, 가압 니더 등의 배치형 혼련기, (주) KCK 제의 KCK 혼련압출기 등의 돌절구와 같은 마쇄 기구를 갖는 회전 원판을 사용한 장치, 일축압출기에 혼련부(달메지, CTM 등)를 설치한 것, 리본 블렌더, 브라벤더 믹서 등의 간이형 혼련기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 연속형 혼련기가 바람직하다. 시판되고 있는 연속식 인텐시브 믹서로서는, Farrel사제 FCM, (주)니혼 세이고쇼제 CIM, (주)고오베 세이고쇼제 KCM, LCM, ACM 등을 들 수 있다. 이들 혼련기 아래에 일축압출기를 설치하여, 혼련과 압출 펠릿화를 동시에 실시하는 장치를 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 니딩 디스크 또는 혼련용 로터를 갖는 이축 혼련압출기로서는, 예를 들면 (주)니혼 세이고쇼제 TEX, Werner & Pfleiderer사제 ZSK, 도시바 기가이(주)제 TEM, 이케가이 뎃고(주)제 PCM 등을 들 수 있다.

이들 연속형 혼련기에 있어서는, 로터, 디스크의 형상이 중요한 역할을 한다. 특히 믹싱 챔버와 로터 칩 또는 디스크 칩과의 간극(칩 클리어런스)은 중요하고, 지나치게 좁아도 지나치게 넓어도 분산성이 양호한 혼합물은 얻어지지 않는다. 칩 클리어런스로서는 1 내지 5mm가 최적이다.

혼련기의 로터의 회전수는, 통상 100 내지 1200rpm, 바람직하게는 150 내지 1000rpm, 보다 바람직하게는 200 내지 800rpm이다. 또한, 혼련기 챔버 내경(D)은 통상 30mm 이상, 바람직하게는 50 내지 400mm이다. 또한, 혼련기의 챔버 길이(L)와 내경(D)과의 비 L/D는, 4 내지 30이 적합하다. 혼련기는 1기일 수 있고, 2기 이상을 연결하여 사용할 수도 있다.

혼련 온도는, 통상 50 내지 300℃의 범위이다. 열가소성 수지(B)의 산화 방지를 위해서는, 호퍼구를 질소 밀봉하고, 저온에서 압출시키는 것이 바람직하다. 혼련 시간은, 긴 쪽이 좋은 결과를 얻을 수 있지만, 열가소성 수지(B)의 산화 방지 및 생산 효율의 관점에서, 통상 10 내지 600초, 바람직하게는 15 내지 200초, 보다 바람직하게는 15 내지 150초이다.

본 발명의 수지 조성물은, 성형 방법을 적절하게 채용함으로써, 각종 성형물, 예를 들면, 필름, 시트, 용기 그 밖의 포장 재료 등으로 성형할 수 있다. 이 때, 본 발명의 수지 조성물을 일단 펠릿으로 하고 나서 성형에 제공할 수 있고, 수지 조성물의 각 성분을 건조 배합하여, 직접 성형에 제공할 수도 있다.

성형방법 및 성형물로서는, 예를 들면, 용융압출 성형에 의해 필름, 시트, 파이프 등으로, 사출 성형에 의해 용기 형상으로, 또한 중공 성형에 의해 병 형상 등의 중공 용기로 성형할 수 있다. 중공 성형으로서는, 압출 성형에 의해 파리손을 성형하고, 이를 취입하여 성형을 실시하는 압출 중공 성형과, 사출 성형에 의해 프리폼(preform)을 성형하고, 이를 취입하여 성형을 실시하는 사출 중공 성형이 바람직하다.

[다층 구조체 및 다층 용기]

본 발명에 있어서는, 상기 성형에 의해 얻어지는 성형물은 단층일 수 있지만, 기계적 특성, 수증기 차단성, 추가의 산소 차단성 등의 특성을 부여한다는 관점에서, 다른 층과 적층하여 다층 구조체로서 사용하는 것이 바람직하다.

다층 구조체의 층 구성으로서는, 본 발명의 수지 조성물 이외의 수지로 이루어진 층을 x층, 본 발명의 수지 조성물층을 y층, 접착성 수지층을 z층으로 하면, x/y, x/y/x, x/z/y, x/z/y/z/x, x/y/x/y/x, x/z/y/z/x/z/y/z/x 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 복수의 x층을 설치하는 경우에는, 이의 종류는 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 성형시에 발생하는 트림(trim) 등의 스크랩(scrap)으로 이루어진 회수 수지를 사용한 층을 별도로 설치할 수 있고, 회수 수지를 다른 수지로 이루어진 층에 배합할 수도 있다. 다층 구조체의 각 층의 두께 구성은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성형성 및 제조 원가 등의 관점에서, 전체층 두께에 대한 y층의 두께 비는 2 내지 20%가 적합하다.

상기의 x층으로 사용되는 수지로서는, 가공성 등의 관점에서 열가소성 수지가 바람직하다. 이러한 열가소성 수지로서는, 다음 수지를 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되지 않는다: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체(에틸렌 또는 프로필렌과 다음 단량체의 적어도 1종과의 공중합체: 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 비닐부틸레이트, 비닐옥타노에이트, 비닐도데카노에이트, 비닐스테아레이트, 비닐아라키도네이트 등의 카복실산비닐에스테르류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류 등), 폴리 4-메틸-1-펜텐, 폴리 1-부텐 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리 ε-카프로락탐, 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리메타크실릴렌아디프아미드 등의 폴리아미드; 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 등. 이러한 열가소성 수지층은 연신되지 않은 것일 수 있고, 일축 또는 이축으로 연신 또는 압연된 것일 수도 있다.

이들 열가소성 수지중, 폴리올레핀은 내습성, 기계적 특성, 경제성, 열 밀봉성 등의 관점에서 바람직하고, 또한 폴리에스테르는 기계적 특성, 내열성 등의 관점에서 바람직하다.

한편, z층에 사용되는 접착성 수지로서는, 각 층간을 접착시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 폴리우레탄계 또는 폴리에스테르계의 일액형 또는 이액형 경화성 접착제, 카복실산 변성 폴리올레핀 수지 등이 적합하게 사용된다. 카복실산 변성 폴리올레핀 수지는, 불포화 카복실산 또는 이의 무수물(무수 말레산 등)을 공중합 성분으로서 포함하는 올레핀계 중합체 또는 공중합체; 또는 불포화 카복실산 또는 이의 무수물을 올레핀계 중합체 또는 공중합체에 그래프트시켜 얻어지는 그래프트 공중합체이다.

이들 중에서도, 카복실산 변성 폴리올레핀 수지가 보다 바람직하다. 특히, x층이 폴리올레핀 수지인 경우, y층과의 접착성이 양호하게 된다. 이러한 카복실산 변성 폴리올레핀계 수지의 예로서는, 폴리에틸렌(저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)), 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르(메틸에스테르 또는 에틸에스테르) 공중합체 등을 카복실산 변성한 것을 들 수 있다.

다층 구조체를 얻는 방법으로서는, 압출 적층 성형법, 드라이 적층 성형법, 공사출 성형법, 공압출 성형법 등이 예시되지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 공압출 성형법으로서는, 공압출 적층 성형법, 공압출 시트 성형법, 공압출 인플레이션 성형법, 공압출 취입 성형법 등을 들 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 다층 구조체의 시트, 필름, 파리손 등을, 함유되는 수지의 융점 이하의 온도로 재가열하여, 압착 성형 등의 열 성형법, 롤 연신법, 판타그래프식 연신법, 인플레이션 연신법, 취입 성형법 등에 의해 일축 또는 이축 연신하여, 연신된 성형물을 얻을 수도 있다.

본 발명의 수지 조성물은 적절한 수지를 선택함으로써 투명성이 양호하게 된다. 따라서, 적층하는 다른 수지로서 투명성이 양호한 수지를 선택함으로써, 내용물을 시인(視認)하기 쉬운 포장 용기를 얻을 수 있다. 이러한 관점에서, 본 발명의 수지 조성물층을 갖는 다층 구조체의 헤이즈값은, 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다.

상기 다층 구조체를 사용한 성형물은 각종 용도로 사용된다. 특히, 본 발명의 다층 구조체의 효과는, 다층 용기로 하였을 때에 크게 발휘된다. 또한, 본 발명의 수지 조성물층의 양측 또는 고습도측에, 수증기 차단성이 높은 층을 배치한 다층 구조체는, 산소 소거 기능의 지속 기간이 특별히 연장되어, 결과로서 대단히 고도의 가스 차단성이 보다 긴 시간 계속되는 관점에서 적합하다. 한편, 수지 조성물층을 최내층에 갖는 다층 용기는, 용기내의 산소 소거 기능이 빠르게 발휘된다고 하는 관점에서 적합하다.

또한, 본 발명의 수지 조성물은 적절한 수지를 선택함으로써 투명성이 양호하게 된다. 따라서, 이러한 조성물은, 내용물을 시인하기 쉬운 포장 용기로서의 용도에 최적이다. 이러한 포장 용기 중에서도 투명성에 대한 요구 성능이 엄격하고, 본 발명의 수지 조성물을 사용하는 것의 유용성이 큰 양태로서, 이하의 2종의 양태를 들 수 있다. 즉, 하나는 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하고, 전체층 두께가 300μm 이하인 다층 필름으로 이루어진 용기이고, 다른 하나는 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층 및 열가소성 폴리에스테르(PES)층을 각각 적어도 1층 포함하는 다층 용기이다. 이하, 이들의 실시 양태에 관해서 순차 설명한다.

본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하고, 전체층 두께가 300μm 이하인 다층 필름으로 이루어진 용기는, 전체층 두께가 비교적 얇은 다층 구조체로 이루어진 유연한 용기이고, 통상 파우치 등의 형태로 가공되어 있다. 이 용기는 가스 차단성이 우수하고, 추가로 지속적인 산소 소거 기능을 갖고, 또한 제조가 간편하기 때문에, 산소에 대하여 감수성이 높아 열화하기 쉬운 제품의 포장에 대단히 유용하다.

일반적으로 양호한 투명성이 요구되는 용기로서는, 다층 구조체를 구성하는 각 수지층의 두께가 얇고, 전체로서의 두께가 얇은 용기가 제조된다. 예를 들면, 폴리올레핀 등의 결정성 수지를 사용하는 경우, 두께가 큰 경우에는, 결정에 의한 산란에 유래하여 투명성이 악화하는 경우가 많은 반면, 두께가 얇은 용기이면, 양호한 투명성이 얻어진다. 또한 일반적으로, 무연신으로 결정화하고 있는 수지는 투명성이 불량하더라도, 연신 배향하여 결정화한 수지는 투명성이 양호하게 된다. 이러한 일축 또는 이축 연신된 필름은 통상 두께가 얇고, 이 점에서도 두께가 얇은 다층 구조체가 양호한 투명성을 제공하는 경우가 많다.

본 발명의 수지 조성물은 적절한 수지를 선택함으로써 투명성이 양호하게 된다. 따라서, 투명성이 요구되는 경우가 많고, 두께가 얇은 다층 필름으로 이루어진 용기에 적합하게 사용하는 것이 가능하다. 이러한 얇은 필름에 있어서는 경시적으로 투명성이 악화하여도 그 정도는 작다. 이러한 다층 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 투명성 및 유연성을 유지한다는 관점에서 적합하게는 300μm 이하, 보다 적합하게는 250μm 이하, 더욱 적합하게는 200μm 이하이다. 한편, 용기로서의 기계적 특성을 고려하면, 전체층 두께는 적합하게는 10μm 이상, 보다 적합하게는 20μm 이상, 더욱 적합하게는 30μm 이상이다.

상기 다층 용기를 다층 필름으로부터 제조하는 경우, 당해 다층 필름의 제조방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물층과 다른 열가소성 수지층을 드라이 적층 성형, 공압출 적층 성형 등의 방법으로 적층함으로써 다층 필름을 얻을 수 있다.

드라이 적층 성형하는 경우, 무연신 필름, 일축 연신 필름, 이축 연신 필름, 압연 필름 등이 사용 가능하다. 이들 중에서도, 이축 연신 폴리프로필렌 필름, 이축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 이축 연신 폴리 ε-카프로락탐 필름이, 기계적 강도의 관점에서 바람직하고, 방습성도 고려하면, 이축 연신 폴리프로필렌 필름이 특히 바람직하다. 무연신 필름 또는 일축 연신 필름을 사용하는 경우, 적층한 후에 다층 필름을 재가열하고, 압착 성형 등의 열 성형법, 롤 연신법, 판타그래프식 연신법, 인플레이션 연신법 등에 의해 일축 또는 이축 연신함으로써, 연신된 다층 필름을 얻을 수도 있다.

얻어지는 다층 용기를 밀봉하기 위해서, 다층 필름의 제조 단계에서, 적어도 한쪽의 최외층 표면에 열 밀봉 가능한 수지로 이루어진 층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 수지로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 들 수 있다.

이렇게 해서 얻어진 다층 필름은, 예를 들면 자루 형상으로 가공되어, 내용물을 충전하기 위한 포장 용기로 할 수 있다. 유연하고 간편하고, 또한 투명성 및 산소 소거성이 우수하기 때문에, 산소의 존재에 의해 열화하기 쉬운 내용물, 특히 식품 등의 포장에 대단히 유용하다.

본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층 및 PES층을 각각 적어도 1층 포함하는 다층 용기는, 가스 차단성, 산소 소거 기능이 우수하고, 또한 적절한 수지를 선택함으로써 투명성이 양호하게 된다. 이 때문에, 자루상 용기, 컵상 용기, 중공 성형 용기 등의 각종 형태로 사용된다. 이들 중에서도, 중공 성형 용기, 특히 병이 중요하다.

PES로 이루어진 병은, 현재 널리 음료 용기로서 사용되고 있다. 이러한 용도에 있어서는 내용물의 열화를 막을 필요가 있음과 동시에, 내용물인 음료를 소비자가 충분히 인식할 수 있는 것이 요구되고 있다. 더구나, 예를 들면 맥주와 같은 산소에 의한 풍미의 열화를 대단히 받기 쉬운 내용물을 충전하는 경우에는, 대단히 고도한 가스 차단성과 산소 소거 성능을 갖는 것이 요구된다. 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층 및 PES층을 각각 적어도 1층 포함하는 다층 용기는, 높은 투명성을 얻는 것이 가능하고, 내용물의 품질의 유지 성능이 대단히 우수하기 때문에, 이러한 용도에 최적이다. 다층 용기의 층 구성으로서는, 수지 조성물층과 PES층과의 사이에 접착성 수지층을 배치하여도 좋지만, PES층이 수지 조성물층의 양면에 직접 접촉하도록 배치되어 이루어진 다층 용기는, 보다 높은 투명성을 얻는 것이 가능하고, 또한 수지 조성물층과 PES층과의 사이의 내충격 박리성이 우수하다고 하는 본 발명의 효과를 충분히 보일 수 있는 관점에서, 특히 바람직하다.

상기 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층 및 PES층으로 이루어진 본 발명의 다층 용기에 사용되는 PES로서는, 방향족 디카복실산 또는 이들의 알킬에스테르와, 디올을 주성분으로 하는 축합 중합체가 사용된다. 특히 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는, 에틸렌테레프탈레이트 성분을 주로 하는 PES가 바람직하다. 구체적으로는, 테레프탈산 단위와 에틸렌글리콜 단위와의 합계 비율(몰%)이, PES를 구성하는 전체 구조 단위의 합계 몰수에 대하여, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 90몰% 이상이 보다 바람직하다. 테레프탈산 단위와 에틸렌글리콜 단위의 합계 비율이 70몰% 미만이면, 얻어지는 PES가 비결정성으로 되어, 기계적 강도가 부족한 데다가, 연신하여 용기로 한 후에 내용물을 가열 충전(hot-fill)하면, 열수축이 크고 사용시에 견디지 못할 우려가 있다. 또한, 수지내에 함유되는 올리고머를 줄이기 위해서 고상 중합을 실시하면, 수지의 연화에 의한 교착이 생기기 쉬워, 생산이 곤란하게 될 우려가 있다.

상기 PES는, 필요에 따라서 테레프탈산 단위 및 에틸렌글리콜 단위 이외의 2관능 화합물 단위를, 상기 문제가 발생하지 않는 범위로 함유할 수 있다. 이의 비율(몰%)로서는, PES를 구성하는 전체 구조 단위의 총 몰 수에 대하여, 30몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이하가 보다 바람직하고, 10몰% 이하가 더욱 바람직하다. 이러한 2관능 화합물 단위로서는, 디카복실산 단위, 디올 단위, 하이드록시카복실산 단위 등을 들 수 있고, 지방족, 지환식, 방향족의 어느 것이라도 좋다. 구체적으로는, 네오펜틸글리콜 단위, 사이클로헥산디메탄올 단위, 사이클로헥산디카복실산 단위, 이소프탈산 단위, 나프탈렌디카복실산 단위 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 이소프탈산 단위는, 얻어진 PES를 사용하는 경우, 양호한 성형물을 얻을 수 있는 제조 조건이 넓고, 성형성이 우수하기 때문에, 불량품율이 낮다는 이점을 갖는다. 결정화 속도의 억제에 의해, 성형품의 백화를 방지할 수 있는 점에서도 바람직하다. 또한, 1,4-사이클로헥산디메탄올 단위 또는 1,4-사이클로헥산디카복실산 단위는, 얻어지는 성형물의 낙하시의 강도가 한층 더 우수하다고 하는 점에서 바람직하다. 또한, 나프탈렌디카복실산 단위는, 얻어지는 PES의 유리전이온도가 상승하고, 내열성이 향상하는 데다가, 자외선을 흡수하는 능력이 부여되기 때문에 바람직하고, 내용물이 자외선에 의한 열화가 생기기 쉬운 경우에 특히 유용하다. 예를 들면, 맥주와 같이 내용물이 산화에 의해서도, 자외선에 의해서도 열화되기 쉬운 것인 경우에 특히 유용하다.

PES의 제조에 있어서 중축합 촉매를 사용하는 경우, PES의 제조에 통상 사용되고 있는 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 삼산화안티몬 등의 안티몬 화합물; 이산화게르마늄, 게르마늄테트라에톡사이드, 게르마늄 테트라-n-부톡사이드 등의 게르마늄 화합물; 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄 등의 티탄 화합물; 디-n-부틸주석디라우레이트, 디-n-부틸주석옥사이드, 디부틸주석디아세테이트 등의 주석 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 촉매는 단독으로 사용할 수 있고, 2종류 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다. 중축합 촉매의 사용량으로서는, 디카복실산 성분의 중량을 기준으로 하여, 0.002 내지 0.8중량%의 범위가 바람직하다.

이들 중에서도, 촉매 제조 원가 면에서는 안티몬 화합물이 바람직하고, 삼산화안티몬이 특히 바람직하다. 한편, 얻어지는 PES의 색조가 양호하게 된다는 면에서는 게르마늄 화합물이 바람직하고, 이산화게르마늄이 특히 바람직하다. 또한, 성형성의 관점에서는, 게르마늄 화합물이 안티몬 화합물보다도 바람직하다. 안티몬 화합물을 촉매로 한 중합 반응에 의해 얻어지는 PES는, 게르마늄 화합물을 촉매로 하여 중합한 PES보다도 결정화 속도가 빠르고, 사출 성형시 또는 취입 성형시에, 가열에 의한 결정화가 진행하기 쉬워, 결과로서 얻어진 병에 백화가 생겨 투명성이 손상되는 경우가 있다. 또한, 연신 배향성이 저하되고, 부형성이 악화되는 경우도 있다. 이와 같이, 양호한 성형물을 얻을 수 있는 제조 조건의 범위가 좁아져, 불량품율이 상승하기 쉽게 되는 경향이 있다.

특히, 본 발명에 사용되는 PES로서, 부수적으로 발생하는 디에틸렌글리콜 이외의 공중합 성분을 포함하지 않은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하는 경우에는, 당해 PES를 제조할 때에, 결정화 속도를 억제하기 위해서 게르마늄 화합물을 촉매로서 사용하는 것이 바람직하다.

상기 수지 조성물로 이루어진 층 및 PES 층을 각각 적어도 1층 포함하는, 본 발명의 다층 용기의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공사출 취입 성형을 사용하는 것이 생산성 등의 관점에서 적합하다. 공사출 취입 성형에 있어서는, 공사출 성형에 의해서 얻어진 용기 전구체(파리손)를 연신 취입 성형함으로써 용기가 제조된다.

공사출 성형에 있어서는, 통상, 다층 구조체의 각 층을 구성해야 할 수지를 2대 또는 그 이상의 사출 실린더로부터 동심원상의 노즐내로 유도하고, 동시에 또는 타이밍을 어긋나게 하여 교대로, 단일 금형내에 사출하여, 1회의 형체결 조작을 실시함으로써 성형이 실시된다. 예를 들면 (1) 먼저 내외층용 PES층을 사출한 후, 중간층이 되는 수지 조성물을 사출하고, PES/수지 조성물/PES의 3층 구성의 성형 용기를 얻는 방법, (2) 먼저 내외층용 PES층을 사출한 후, 수지 조성물을 사출하고, 이와 동시에 또는 이후에 PES층을 재차 사출하고, PES/수지 조성물/PES/수지 조성물/PES의 5층 구성의 성형 용기를 얻는 방법 등에 의해 파리손이 제조되지만, 이들의 제조방법에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 층 구성에 있어서, 수지 조성물층과 PES층과의 사이에, 필요에 따라서 접착성 수지층을 배치할 수도 있다.

사출 성형 조건으로서는, PES는 250 내지 330℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 바람직하고, 270 내지 320℃가 보다 바람직하고, 280 내지 310℃가 더욱 바람직하다. PES의 사출 온도가 250℃ 미만인 경우, PES가 충분히 용융하지 않고, 성형물에 미용융물(피시아이)가 혼입하여 외관 불량이 발생하고, 동시에 성형물의 기계적 강도의 저하의 원인이 될 우려가 있다. 또한, 극단적인 경우에는 스크류 토크가 상승하고, 성형기의 고장을 야기할 우려가 있다. 한편, PES의 사출 온도가 330℃를 넘는 경우, PES의 분해가 현저하게 되어, 분자량 저하에 의한 성형물의 기계적 강도의 저하를 야기할 우려가 있다. 또한, 분해시에 생기는 아세트알데히드 등의 가스에 의해 성형물에 충전하는 물질의 성질을 손상시킬 뿐만 아니라, 분해시에 생기는 올리고머에 의해 금형의 오염이 심하게 되고 성형물의 외관을 손상시킬 우려가 있다.

수지 조성물은 170 내지 250℃의 온도 범위에서 사출하는 것이 바람직하고, 180 내지 240℃가 보다 바람직하고, 190 내지 230℃가 더욱 바람직하다. 수지 조성물의 사출 온도가 170℃ 미만인 경우, 수지 조성물이 충분히 용융하지 않고, 성형물에 미용융물(피시아이)이 혼입하여 외관 불량이 생길 우려가 있다. 또한, 극단적인 경우에는 스크류 토크가 상승하고, 성형기의 고장을 야기할 우려가 있다. 한편, 수지 조성물의 사출 온도가 250℃를 넘는 경우, 열가소성 수지(B)의 산화가 진행하고, 수지 조성물의 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하할 우려가 있다. 동시에, 착색이나 겔화물에 의한 성형물의 외

관 불량이 생기거나, 분해 가스나 겔화물에 의해 유동성이 불균일하게 되거나 저해되어, 수지 조성물층의 결핍 부분이 생기는 경우도 있다. 극단적인 경우, 겔화물의 발생에 의해, 사출 성형이 불가능하게 된다. 용융시의 산화의 진행을 억제하기 위해서는, 원료 공급 호퍼를 질소로 밀봉하는 것도 바람직하다.

또한 수지 조성물은, 미리 원료 성분을 용융 배합한 펠릿의 형으로 성형기에 공급할 수 있고, 건식 배합한 각 원료 성분을 성형기에 공급할 수도 있다.

PES 및 수지 조성물이 유입되는 핫런너(hot runner) 부분의 온도는 220 내지 300℃의 범위가 바람직하고, 240 내지 280℃가 보다 바람직하고, 250 내지 270℃가 더욱 바람직하다. 핫런너 부분의 온도가 220℃ 미만인 경우, PES가 결정화하여 핫런너 부분에서 고화되므로, 성형이 곤란하게 되는 경우가 있다. 한편, 핫런너 부분의 온도가 300℃를 넘는 경우, 열가소성 수지(B)의 산화가 진행되고, 수지 조성물의 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 저하될 우려가 있다. 동시에, 착색이나 겔화물에 의한 성형물의 외관 불량이 생기거나, 분해 가스나 겔화물에 의해 유동성이 불균일하게 되거나 저해되어, 수지 조성물층의 결핍 부분이 생기는 경우도 있다. 극단적인 경우, 겔화물의 발생에 의해, 사출 성형이 불가능하게 된다.

금형 온도로서는, 0 내지 70℃의 범위가 바람직하고, 5 내지 50℃가 보다 바람직하고, 10 내지 30℃가 더욱 바람직하다. 이에 의해, 파리손의 PES 및 수지 조성물의 결정화가 억제되어, 균일한 연신성이 확보되어, 얻어지는 다층 용기의 내층간 박리성 및 투명성이 향상되고, 형상이 안정한 성형물을 얻을 수 있다. 금형 온도가 0℃ 미만인 경우, 금형의 결로에 의해 파리손의 외관이 손상되고, 양호한 성형물이 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 금형 온도가 70℃를 넘는 경우, 파리손의 PES 및 수지 조성물의 결정화가 억제되지 않고, 연신성이 불균일하게 되어, 얻어지는 성형물의 내층간 박리성 및 투명성이 저하하는 데다가, 의도한 형으로 부형된 성형물을 얻기가 곤란하게 된다.

이렇게 해서 얻어진 파리손에 있어서는, 총 두께가 2 내지 5mm, 수지 조성물층의 두께가 합계로 10 내지 500μm인 것이 바람직하다.

상기 파리손은, 고온 상태에서 직접, 또는 블록 히터, 적외선 히터 등의 발열체를 사용하여 재가열된 후, 연신 취입 공정으로 보내어진다. 가열된 파리손을, 연신 취입 공정에서 세로 방향으로 1 내지 5배로 연신시킨 후, 압축 공기 등으로 1 내지 4배로 연신 취입 성형함으로써, 본 발명의 다층 사출 취입 성형 용기를 제조할 수 있다. 파리손의 온도는 75 내지 150℃가 바람직하고, 85 내지 140℃가 보다 바람직하고, 90 내지 130℃가 더욱 바람직하고, 95 내지 120℃가 가장 바람직하다. 파리손의 온도가 150℃를 넘으면, PES가 결정화되기 쉬워지므로, 얻어지는 용기가 백화하여 외관이 손상되거나, 용기의 층간 박리가 증가하는 경우가 있다. 한편, 파리손의 온도가 75℃ 미만이면, PES에 크레이즈(craze)가 생겨, 펄(pearl)조로 되어 투명성이 손상되는 경우가 있다.

이렇게 해서 얻어지는 다층 용기의 몸통부의 총 두께는, 일반적으로는 100 내지 2000μm, 적합하게는 150 내지 1000μm이고, 용도에 따라서 구별지어 사용된다. 이 때의 수지 조성물층의 총 두께는 2 내지 200μm의 범위인 것이 바람직하고, 5 내지 100μm가 보다 바람직하다.

이렇게 하여 본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층 및 PES층으로 이루어진 다층 용기가 얻어진다. 이 용기는 높은 투명성을 얻는 것이 가능하고, 또한 가스 차단성 및 산소 소거 기능이 대단히 우수하다. 따라서, 산소의 존재에 의해 열화하기 쉬운 내용물, 예를 들면, 식품, 의약품 등의 용기로서 유용하다. 특히 맥주 등의 음료의 용기로서 대단히 유용하다.

또한, 본 발명의 수지 조성물은, 용기용 패킹(가스켓)으로서, 특히 용기의 캡용 가스켓으로서 사용하는 것에도 적합하다. 이 경우, 캡 본체의 소재로서는 특별히 제한은 없고, 열가소성 수지, 금속 등의 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 재료를 채용할 수 있다. 이러한 가스켓을 장착하여 이루어진 캡은, 가스 차단성이 우수하고, 또한 지속적인 산소 소거 기능을 갖기 때문에, 산소에 대하여 감수성이 높아 열화하기 쉬운 제품의 포장에 대단히 유용하다.

실시예

이하에, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 의하여 조금도 한정되지 않는다.

본 실시예에 있어서의 분석은 다음과 같이 하여 실시하였다.

(1) EVOH의 에틸렌 함량 및 비누화도:

중수소화 디메틸설폭사이드를 용매로 한 ^{1}H-NMR(핵자기 공명) 측정(니혼덴시사제 「JNM-GX-500형」을 사용)에 의해 얻어진 스펙트럼으로부터 산출하였다.

(2) EVOH의 인산기 함량:

시료로 하는 건조 칩 10g을 0.01N 염산 수용액 50ml에 투입하고, 95℃로 6시간 교반하였다. 교반 후의 수용액을, 이온 크로마토그래피를 사용하여 정량 분석하고, 인산기 함량을 인산 이온(PO_4^{3-}) 함량으로서 얻었다. 크로마토그래피의 컬럼으로서는 (주)요코가와덴키제의 CIS-A23을 사용하고, 용리액으로서는 2.5mM의 탄산나트륨과 1.0mM의 탄산수소나트륨을 포함하는 수용액을 사용하였다. 또한, 정량에 있어서는 인산 수용액으로 제작한 검량선을 사용하였다.

(3) EVOH의 나트륨염, 칼륨염 및 마그네슘염 함량:

시료로 하는 건조 칩 10g을 0.01N 염산 수용액 50ml에 투입하고, 95℃로 6시간 교반하였다. 교반 후의 수용액을, 이온 크로마토그래피를 사용하여 정량 분석하고, 나트륨염, 칼륨염 및 마그네슘염 함량을 각각의 양이온 함량으로서 금속 환산량으로 얻었다. 크로마토그래피 컬럼으로서, (주)요코가와덴키제의 ICS-C25를 사용하고, 용리액으로서 5.0mM의 타르타르산과 1.0mM의 2,6-피리딘디카복실산을 포함하는 수용액을 사용하였다. 또한, 정량에 있어서는 각각의 금속의 염화물의 수용액으로 작성한 검량선을 사용하였다.

(4) EVOH의 산소 투과 속도:

EVOH 펠릿을 사용하여, 압출 온도 210℃에서 압출 성형을 실시하고, 두께 20μm의 필름을 얻었다. 이 필름을 EVOH의 융점보다도 20℃ 낮은 온도로 10분간 열 처리한 후, 20℃, 65%RH로 온도 및 습도를 조절하고, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여 산소 투과 속도를 측정하였다. EVOH로서 2종의 EVOH의 혼합물을 사용하는 경우, 2종의 EVOH 펠릿을 미리 건식 배합하고, 상기 방법에 따라서 필름을 얻어, 열 처리한 후, 산소 투과 속도를 측정하였다. 융점을 2개 가지는 EVOH 혼합물에 관해서는, 열 처리 온도는 높은 쪽의 융점보다도 20℃ 낮은 온도로 하였다.

(5) 공중합체의 수평균 분자량, 및 공중합체의 스티렌 블록의 수평균 분자량

공중합체의 수평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 폴리스티렌 환산치로서 구하였다. 공중합체의 스티렌 블록의 수평균 분자량은, 제1 스티렌 블록의 중합 후에 샘플링한 중간체를 시료로 하여, 동일하게 GPC를 사용하여 폴리스티렌 환산치로서 구하였다.

(6) 공중합체의 스티렌 함량, 이소프렌 블록에 있어서의 화학식 I의 구조 단위의 비율 및 탄소-탄소 이중 결합 함량:

이들은 어느 것이나 중클로로포름을 용매로 한 ^{1}H-NMR(핵자기 공명) 측정(니혼덴시사제 「JNM-GX-500형」을 사용)에 의해 얻어진 스펙트럼으로부터 산출하였다. 여기서, 스티렌 함량이란, 공중합체를 구성하는 전체 단량체 단위에 대한 스티렌의 비율(몰%)이다. 이소프렌 블록에 있어서의 화학식 I의 구조 단위의 비율이란, 이소프렌 유래의 전체 구조 단위(1,4-이소프렌 단위, 3,4-이소프렌 단위 및 1,2-이소프렌 단위)에 대한, 화학식 I의 구조 단위(3,4-이소프렌 단위 및 1,2-이소프렌 단위)의 비율(%)이다. 또한, 이들의 결과로부터, 탄소-탄소 이중 결합 함량을 수지 1g 중에 포함되는 이중 결합의 몰수(eq/g)로서 산출하였다.

(7) 공중합체의 tanδ 주분산 피크 온도:

시료로 하는 수지를, 압출 온도 210℃에서 필름 압출 성형에 제공하고, 두께 20μm의 무연신 필름을 얻었다. 이 필름으로부터 폭 5mm의 시험편을 잘라내고, DVE RHEOSPECTOLER DVE-V4(RHEOLOGY Co., LTD 제)를 사용하여, 주파수 11Hz, 변위 진폭 10μm, 척 간 거리 20mm, 측정 온도 -150 내지 150℃, 승온 속도 3℃/분의 조건으로 측정하고, 얻어진 차트로부터 공중합체의 이소프렌 블록에 유래하는 tanδ 주분산 피크 온도를 구하였다.

(8) 용융유량:

시료로 하는 수지 또는 수지 조성물의 칩을, 용융지수기 L244(다카라고교 가부시키가이샤제)의 내경 9.55mm, 길이 162mm의 실린더에 충전하고, 210℃로 용융한 후, 용융한 수지에 대하여, 무게 2160g, 직경 9.48mm의 플런저(plunger)를 사용하여 균등하게 하중을 걸었다. 실린더의 중앙에 설치한 직경 2.1mm의 오리피스로부터 단위 시간당 압출되는 수지량(g/10분)을 측정하여, 이들을 용융유량으로 하였다.

(9) 굴절률:

시료로 하는 수지의 칩을, 압출 온도 210℃에서 필름 압출 성형에 제공하고, 두께 20μm의 무연신 필름을 얻었다. 이 필름의 굴절률을, 압베의 굴절률계(가부시키가이샤 아타고사제 4T형, 가부시키가이샤 도시바사제 SL-Na-1 램프)를 사용하여 측정하였다.

(10) 헤이즈값(흐림값):

시료로 하는 수지 또는 수지 조성물의 칩을, 압출 온도 210℃에서 필름 압출 성형에 제공하고, 두께 20μm의 무연신 필름을 얻었다. 이 필름의 헤이즈값을, ASTM D1003-61에 준하여, 포익 적분구식(Poic integrating-sphere) 광선 투과율· 전체 광선 반사율계(무라카미 시키사이기즈츠겐큐쇼제 「HR-100형」)를 사용하여 측정하였다. 또한, 다층 필름도 동일하게 측정하였다. 또한, 다층 병에 관해서는, 병 몸통부 중앙을 원주 위에 4분할한 4개소에 관해서, 각 개소에서의 내부 헤이즈값을 측정하여, 이의 평균치를 병의 헤이즈값(흐림값)으로 하였다.

(11) PET의 각 구조 단위의 함유율:

중수소화트리플루오로아세트산을 용매로 한 ^{1}H-NMR(핵자기 공명) 측정(니혼덴시사제 「JNM-GX-500형」을 사용)에 의해 얻어진 스펙트럼으로부터 산출하였다.

(12) PET의 극한 점도:

다층 용기 몸통부의 PET층으로부터 샘플의 필름층을 잘라내고, 페놀과 테트라클로로에탄의 등중량 혼합 용매에 용해시켰다. 얻어진 용액의 점도를, 30℃에서 우벨로데형 점도계(하야시 세이사쿠쇼제 「HRK-3형」)를 사용하여 측정하였다.

(13) PET의 융점 및 유리전이온도:

다층 용기 몸통부의 PET층으로부터 샘플의 필름층을 잘라내고, JIS K7121에 준하여, 세이코 덴시고교(주)제 시차주사열량계(DSC) RDC220/SSC5200H형을 사용하여 측정하였다. 280℃에 시료를 5분간 유지한 후, 속도 100℃/분으로 30℃까지 강온하고, 5분간 유지한 후, 속도 10℃/분으로 승온하여 측정하였다. 온도의 교정에는 인듐과 납을 사용하였다. 얻어진 차트로부터, 상기 JIS에서 언급한 융해 피크 온도(Tpm) 및 중간점 유리전이온도(Tmg)를 구하고, 이를 각각 융점 및 유리전이온도로 하였다.

[실시예 및 비교예에서 사용되는 수지]

실시예에 있어서는, 가스 차단성 수지(A)로서 EVOH를 사용하였다. 실시예에서 사용한 EVOH의 물성을 아래 표에 나타낸다.

[표 2]

EVOH	에틸렌 함량	비누화도	MFR	인산기 함량	나트륨염 함량	칼륨염 함량	마그네슘염 함량	굴절률	헤이즈	융점	산소 투과 속도
	몰%	%	g/10분*1	ppm	ppm*2	ppm*2	ppm*2		%	℃	ml · 20μm/㎡ · day · atm
A-11	44	99.5	13.3	95	85	50	45	1.528	1.0	165	1.5
A-12	32	99.5	10.0	100	100	90	45	1.533	0.8	183	0.4
A-13	32	99.5	8.4	100	20	60	20	1.533	0.7	183	0.4

A-21	44	96.5	12.2	85	70	33	25	1.528	0.5	152	3.0

*1: 210℃, 2160g 하중

*2: 모두 금속 환산치

열가소성 수지(B)로서, 아래와 같은 방법에 의해서 조제한 트리블록 공중합체(B-1)를 사용하였다.

건조한 질소로 정화된 교반식 오토클레이브 중에 사이클로헥산 600체적부, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA) 0.16체적부, 및 개시제로서 n-부틸리튬 0.094체적부를 투입하였다. 온도를 50℃로 승온하고, 스티렌 단량체를 4.25체적부 공급하고 1.5시간 중합시켰다. 그 다음, 온도를 30℃로 내려, 이소프렌을 120체적부 공급하고 2.5시간 중합시켰다. 또한, 다시 온도를 50℃로 승온하고, 스티렌 단량체를 4.25체적부 공급하고 1.5시간 중합시켰다.

얻어진 반응액에, 산화 방지제로서 2-3급-부틸-6-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트 및 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트)를, 각각 스티렌 및 이소프렌의 합계량 100중량부에 대하여 0.15중량부씩 가하였다. 반응액을 메탄올에 부어 생성물을 침전시켜, 이를 분리·건조시키고, 산화 방지제가 첨가된 트리블록 공중합체(B-1)를 얻었다.

얻어진 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(B-1)의 수평균 분자량은 85000, 공중합체내의 스티렌 블록의 분자량은 각각 8500, 스티렌 함량은 14몰%, 이소프렌 블록에 있어서의 화학식 I의 구조 단위의 비율은 55%였다. 또한, 공중합체의 탄소-탄소 이중 결합 함량은 0.014eq/g이고, 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 7.7g/10분이었다. 공중합체(B-1) 중에는, 2-3급-부틸-6-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트 0.12중량% 및 펜타에리스리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트) 0.12중량%가 포함되어 있었다. 이 공중합체(B-1)의 굴절률은 1.531, 헤이즈값(흐림값)은 1.0%, 이소프렌 블록에 유래하는 tanδ 주분산 피크 온도는 -3℃였다. 상용화제(C)로서, 아래 표에 나타낸 중합체를 사용하였다.

[표 3]

상용화제	중합체	함유되는 관능기 종류
C-1	붕소 함유 극성기를 갖는 스티렌-수소 첨가 부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체	보론산 1,3-부탄디올 에스테르기
C-2	붕소 함유 극성기를 갖는 스티렌-수소 첨가 부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체	보론산 1,3-부탄디올 에스테르기
C-3	에틸렌-메타크릴산 공중합체	카복실기

상용화제(C-1)는 다음과 같이 조제하였다.

교반기, 질소도입관, 냉각기 및 증류기를 구비한 반응조에 스티렌-수소 첨가 부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체(아사히 가세이 가부시키가이샤제 「타후텍(등록상표)」 H1062) 500중량부 및 데칼린 1500중량부를 투입하고, 반응조를 질소 치환한 후, 온도를 130℃로 설정하고, 교반하여 공중합체를 용해시켰다. 또한, 반응조에 보란트리에틸아민 착체 57.5중량부 및 붕산 1,3-부탄디올에스테르 143중량부의 혼합액을 가하였다. 5분간 교반한 후, 일단 교반을 멈추고, 반응조의 온도를 200℃로 승온하였다. 승온 후, 잠시 두면 용액 전체가 겔화하고, 다음에 벽면에서 서서히 겔의 용해가 진행하였다. 교반 가능하게 된 시점에서 다시 교반을 개시하고, 반응조 중의 겔이 완전히 소실하고 나서 다시 1시간 교반을 계속하였다. 냉각기를 증류기로 바꿔, 반응조의 온도를 220℃까지 승온하고, 상압에서 증류를 개시하고, 유출물(溜出物)이 없어질 때까지 증류를 계속하였다. 얻어진 반응액을 냉각시키고, 아세톤에 부어 생성물을 침전시켜 분리하고, 120℃로 1일밤 진공 건조하고, 트리블록 공중합체(C-1)를 얻었다. 이 공중합체를, 중파라크실렌:중클로로포름:에틸렌글리콜 =8:2:0.02의 비율의 혼합 용매에 용해시켜 ^{1}H-NMR 측정(500MHz)에 제공한 바, 당해 공중합체의 보론산 1,3-부탄디올에스테르기량은 220μeq/g이었다.

상용화제(C-2)는 다음과 같이 조제하였다.

스티렌-수소 첨가 부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체[중량평균 분자량 100400, 스티렌/수소 첨가 부타디엔=18/82(중량비), 부타디엔 단위의 1,2-결합/1,4-결합 몰 비=47/53, 부타디엔 단위의 수소 첨가율 97%, 이중 결합량 430μeq/g, 용융지수 5g/10분(230℃, 2160g 하중), 밀도 0.89g/㎤]를, 투입구를 1L/분의 질소로 치환하면서 7kg/시의 속도로 이축 압출기에 공급하였다. 그 다음, 액체 공급기(1)에서 보란트리에틸아민 착체(TEAB)와 붕산 1,3-부탄디올에스테르(BBD)의 혼합액(TEAB/BBD=29/71, 중량비)을 0.6kg/시의 속도로, 액체 공급기(2)에서 1,3-부탄디올을 0.4kg/시의 속도로 공급하고, 연속적으로 혼련하였다. 혼련 사이, 벤트(1) 및 벤트(2)의 게이지가 약 20mmHg를 나타내도록 압력을 조절하였다. 그 결과, 토출구로부터 7kg/시의 속도로, 보론산1,3-부탄디올에스테르기(BBDE)를 함유하는 트리블록 공중합체(C-2)가 얻어졌다. 이 공중합체의 보론산 1,3-부탄디올에스테르기량은 210μeq/g이었다.

또한, 반응에 사용한 이축 압출기의 구성, 운전 조건은 다음과 같다.

동일 방향 이축 압출기 TEM-35B(도시바 기가이제)

스크류 직경 : 37mmø

L/D : 52(15 블록)

액체 공급기 : C3(액체 공급기(1)), C11(액체 공급기(2))

벤트 위치 : C6(벤트(1)), C14(벤트(2))

스크류 구성 : C5-C6 사이, C10-C11 사이 및 C12의 위치에 밀봉 링을 사용

온도 설정 : C1 수냉

C2 내지 C3 200℃

C4 내지 C15 25O℃

다이 250℃

스크류 회전수: 400rpm

또한, 상용화제(C-3)로서는, 에틸렌-메타크릴산 공중합체(미쓰이듀퐁폴리케미칼 가부시키가이샤제 「뉴크렐(상품명)」 N-1207C)를 사용하였다.

열가소성 폴리에스테르로서, 이산화게르마늄을 촉매로 한 중합에 의해 얻어진 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 사용하였다. 당해 PET에서의 테레프탈산 단위, 에틸렌글리콜 단위 및 디에틸렌글리콜 단위의 함유율은 각각 50.0몰%, 48.9몰% 및 1.1몰%였다. 또한, 극한 점도는 0.83dl/g, 융점 및 유리전이온도는 각각 252℃ 및 80℃였다.

실시예 1

트리블록 공중합체(B-1) 71.4중량부, 상용화제(C-1) 28.6중량부 및 스테아르산 코발트(II) 3.0300중량부(코발트 원자로서 0.2857중량부)를 건식 배합하고, 30mmø 이축 압출기((주)니혼 세이고쇼제 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하고, 200℃에서 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로 실린더내를 질소 퍼지하면서 압출하여 펠릿화하였다. 30℃에서 8시간 감압 건조시키고, 트리블록 공중합체(B-1), 상용화제(C-1) 및 스테아르산 코발트로 이루어진 수지 조성물 펠릿을 얻었다. 얻어진 수지 조성물 펠릿을 사용하여, 압출 온도 210℃에서 압출 성형을 실시하고, 두께 20μm의 필름(제1 단층 필름)을 얻었다. 이 필름의 헤이즈값은 1.8%였다. 이 필름 0.9㎡(0.2m×4.5m; 표면적 1.8㎡)를 필름 제막의 5시간 후에 롤 형상으로 감아, 20℃, 65%RH의 공기를 채워 놓은 내부 용량 375ml의 삼각 플라스크에 넣었다. 삼각 플라스크 중의 공기는, 체적비로 21:79의 산소 및 질소를 함유하고 있었다. 삼각 플라스크의 입구를, 에폭시 수지를 사용하여, 알루미늄층을 포함하는 다층 시트로 봉하고 나서, 20℃로 방치하였다. 봉입 2일 후, 4일 후 및 8일 후의 내부 공기를 주사

기로 샘플링하고, 이 공기의 산소 농도를 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 측정시에 다층 시트에 뚫린 세공(細孔)은, 에폭시 수지를 사용하여 그 때마다 봉하였다. 측정에 의해서 얻어진 산소와 질소의 체적비로부터, 산소의 감소량(산소 흡수량)을 계산한 바, 도 1에 나타내는 결과를 얻었다. 2일 후와 8일 후의 측정 결과로부터 산출한, 필름의 산소 흡수 속도는 67ml/㎡·day였다.

표 2에 나타낸 EVOH(A-11) 93중량부 및 상기 수지 조성물 7.2121중량부를 건식 배합하고, 30mmø 이축 압출기((주)니혼 세이고쇼제 TEX-30SS-30CRW-2V)를 사용하고, 210℃에서 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로 압출하여 펠릿화하고, 30℃에서 16시간 감압 건조시켜 수지 조성물 펠릿을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 13.1g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 이하의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 상기와 동일하게 하여 두께 20μm의 필름(제2 단층 필름)을 얻고, 헤이즈값을 측정한 바, 1.3%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타내는 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 1.238ml/㎡·day였다.

그 다음, 얻어진 필름의 양면에, 두께 20μm의 연신 폴리프로필렌 필름(도세로 가부시키가이샤제 OP-#20 U-1)을, 우레탄계 접착제(도요모톤제, 상품명: AD335A)와 경화제(도요모톤제, 상품명: Cat-10)의 톨루엔/메틸에틸케톤 혼합 용액(중량비 1:1)을 사용하여 적층하고, 다층 필름을 얻었다. 이 다층 필름의 헤이즈값은 2.7%였다. 이 다층 필름을 20℃-85%RH로 온도 및 습도를 조절하고, 막 제조 후 24시간 경과한 시점을 0으로 하여, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여 산소 투과 속도를 1000시간 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

그 다음, 상기 수지 조성물 펠릿과, 상기한 PET를 원료로 하고, 닛세이(日精) ASB제 공사출 연신 취입 성형기(ASB-50HT형 500ml)를 사용하여, PET/수지 조성물/PET의 2종 3층의 파리손을 성형하였다. 이 때, PET측 사출기 온도는 290℃, 수지 조성물측 사출기 온도는 205℃, PET와 수지 조성물이 합류하는 핫런너 블록부의 온도는 255℃, 사출 금형 코어 온도는 15℃, 사출 금형 캐비티 온도는 15℃였다. 또한, 사이클 타임은 40초였다. 그 후, 코포플라스트(CORPOPLAST)사제 연신 취입 성형기(LB01)를 사용하고, 파리손의 표면 온도를 105℃로 가열하여 연신 취입 성형을 실시하여, 몸통부에서의 평균 두께가 내층 PET 100μm, 중간층 수지 조성물 15μm, 외층 PET 150μm이고, 바닥부가 샴페인병형의 2종 3층의 다층 사출 취입 성형 병을 제조하였다. 이 병의 헤이즈값은 3.0%였다.

얻어진 병을, 병 외부 20℃-65%RH, 병 내부 20℃-100%RH로 온도 및 습도를 조정하고, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여, 성형 10일 후의 용기 1개당 산소 투과 속도를 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다.

이와는 달리, 병에 내용물로서 물을 충전하고, 상압하에서 마개 밀봉하였다. 이 병 몸통부를 수직으로 한 상태로 50cm의 높이로부터, 수평인 콘크리트제 플레이트상에, 병 바닥부를 하향으로 하여 일회만 자연낙하시켰다. 1종의 병에 관하여 100회의 시험을 실시하여, 박리가 발생한 병의 개수 Nd로부터, 하기 식에 의해 박리 발생율 Rd(%)를 산출한 바, 7%였다.

Rd=(Nd/100)×100

실시예 2

실시예 1에서 사용한 트리블록 공중합체(B-1) 71.4중량부 및 상용화제(C-1) 28.6중량부를 건식 배합하고, 30mmø 이축 압출기((주)니혼 세이고쇼제 TEX-30 SS-30CRW-2V)를 사용하고, 실린더내를 질소 퍼지하면서, 스크류 회전수 300rpm, 압출 수지량 25kg/시간의 조건으로, 200℃로 압출하여 펠릿화하였다. 30℃에서 8시간 감압 건조시켜 트리블록 공중합체(B-1)와 상용화제(C-1)로 이루어진 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.6%였다.

실시예 1에서 사용한 EVOH(A-11) 74.4중량부, 표 2에 나타낸 EVOH(A-21) 18.6중량부, 상기 트리블록 공중합체(B-1)와 상용화제(C-1)로 이루어진 수지 조성물 7중량부, 및 스테아르산 코발트(II) 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 12.8g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 이하의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.2%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 1.475ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.5%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.8%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 1%였다.

실시예 3

실시예 2에 있어서, EVOH(A-11) 대신에 표 2에 나타낸 EVOH(A-12)를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.2g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 이하의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.4%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.938ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.7%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.9%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, O.00ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 3%였다.

실시예 4

실시예 3에 있어서, 상용화제(C-1) 대신에 상용화제(C-2)를 사용한 것 이외는, 실시예 3과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.2g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 이하의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.4%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 1.044ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.8%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 3.0%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, O.00ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 탈적층 발생율은 2%였다.

실시예 5

표 2에 나타낸 EVOH(A-13) 94중량부, 트리블록 공중합체(B-1) 5중량부, 상용화제(C-3) 1중량부 및 스테아르산 코발트(II) 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.4g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 전후의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물의 열안정성을 평가하기 위해서, 시차열 열중량 동시 측정 장치(세이코 덴시고교 가부시키가이샤제 TG/DTA220형 및 SSC5200H형)를 사용하고, 상기 수지 조성물 펠릿을 질소 분위기하, 10℃/분의 속도로 실온으로부터 260℃까지 승온하고, 260℃로 2시간 유지한 바, 펠릿의 중량 유지율(가열 전의 중량을 기준으로 한 펠릿의 중량 비율)은 98.5%였다.

이 수지 조성물 펠릿으로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.1%였다. 또한, 샘플링의 시기를 봉입 2일 후, 6일 후 및 13일 후로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 산소 흡수량을 측정한 바, 도 4에 나타내는 결과를 얻었다. 2일 후와 13일 후의 측정 결과로부터 산출한 바, 필름의 산소 흡수 속도는 0.525ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.4%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 5에 나타내는 결과를 얻었다.

그 다음, 상기 수지 조성물 펠릿과, 상기 PET를 원료로 하고, 닛세이 ASB제 공사출 연신 취입 성형기(ASB-50HT형 750ml, 2개 취함)를 사용하고, PET/수지 조성물/PET의 2종 3층의 파리손을 성형하였다.

이 때, PET측 사출기 온도는 290℃, 수지 조성물측 사출기 온도는 220℃, PET와 수지 조성물이 합류하는 핫런너 블록부의 온도는 260℃, 사출 금형 코어 온도는 15℃, 사출 금형 캐비티 온도는 15℃였다. 또한, 사이클 타임은 40초였다. 그 후, 코포플라스트(CORPOPLAST)사제 연신 취입 성형기(LB01)를 사용하고, 파리손의 표면 온도를 105℃로 가열하여 연신 취입 성형을 실시하고, 몸통부에서의 평균 두께가 내층 PET 2OOμm, 중간층 수지 조성물 20μm, 외층 PET 70μm인 2종 3층의 다층사출 취입 성형 병을 제조하였다. 이 병의 헤이즈값은 2.9%였다.

얻어진 병을, 병 외부 20℃-65%RH, 병 내부 20℃-100%RH로 온도 및 습도를 조정하고, 산소 투과량 측정 장치(모던 컨트롤사제, OX-TRAN-10/50A)를 사용하여, 성형한지 10일 후의 용기 1개당 산소 투과 속도를 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 또한, 병 외부를 질소 분위기하 20℃-65%RH, 병 내부를 질소 분위기하 20℃-100%RH로 유지하여 병을 3개월간 보관하고, 용기 1개당 산소 투과 속도를 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다.

또한, 상기 병의 성형을 연속하여 실시하고, 12시간 연속 운전후의 병의 외관을 육안으로 관찰한 바, 기포 등의 외관 불량은 전혀 보이지 않았다.

실시예 6

상용화제(C-3) 100중량부 및 아세트산 코발트(II) 3중량부(코발트 원자로서 1중량부)를 건식 배합하고, 블라벤더를 장착한 라보플라스트밀(도요세이키(주)제)을 사용하고, 질소 분위기하 220℃에서 스크류 회전수 60rpm으로 5분간 용융 혼련하였다. 원료 투입 직후에 중화 반응이 시작되어, 부생성물인 아세트산 증기의 발생이 확인되었지만, 혼련 종료시에는 증기의 발생은 수습되고 있었다. 이렇게 해서, 진한 청색의 상용화제 조성물 101중량부가 얻어졌다.

실시예 5에서 사용한 EVOH(A-13) 93중량부, 트리블록 공중합체(B-1) 5중량부 및 상기 상용화제 조성물 2.02중량부를 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.6g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 전후의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산하고 있었다. 실시예 5와 동일하게 하여 이 수지 조성물의 열안정성을 평가한 바, 펠릿의 중량 유지율은 99.4%였다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 5와 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.6%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.507ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 5와 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.7%였다.

또한, 실시예 5와 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 3.4%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 5와 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 3개월 보관 후의 병의 산소 투과 속도는, 0.00ml/용기·day·atm이었다.

또한, 상기 병의 성형을 연속하여 실시하고, 12시간 연속 운전후의 병의 외관을 육안으로 관찰한 바, 기포 등의 외관 불량은 전혀 보이지 않았다.

실시예 7

아세트산 코발트(II) 3중량부 대신에, 스테아르산 코발트(II) 10.6중량부(코발트 원자로서 1중량부)를 사용하는 것 이외는, 실시예 6과 동일하게 하여, 진한 청색의 상용화제 조성물 101중량부를 얻었다.

상용화제 조성물을 상기 조성물로 변경하는 것 이외는, 실시예 6과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.6g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 전후의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산하고 있었다. 또한, 실시예 5와 동일하게 하여 이 수지 조성물의 열안정성을 평가한 바, 펠릿의 중량 유지율은 99.3%였다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 5와 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.4%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.471ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 5와 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.8%였다.

또한, 실시예 5와 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 3.2%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 5와 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 3개월 보관 후의 병의 산소 투과 속도는, 0.00ml/용기·day·atm이었다.

또한, 상기 병의 성형을 연속하여 실시하고, 12시간 연속 운전 후의 병의 외관을 육안으로 관찰한 바, 기포 등의 외관 불량은 전혀 보이지 않았다.

비교예 1

EVOH(A-11)를 단독으로 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻었다. 이 필름의 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.000ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.1%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.1%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, 0.03ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 10%였다.

비교예 2

실시예 1에서 사용한 EVOH(A-11) 95중량부, 트리블록 공중합체(B-1) 5중량부, 및 스테아르산 코발트(II) 0.2121중량부(코발트 원자로서 0.0200중량부)를 사용하고, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 13.5g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1 내지 2μm의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.5%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 1.117ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.9%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타내는 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 3.3%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 52%였다.

비교예 3

EVOH(A-11) 대신에 EVOH(A-12)를 단독으로 사용하는 것 이외는, 비교예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻었다. 이 필름의 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.000ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.0%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.0%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, 0.02ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 11%였다.

비교예 4

EVOH(A-11) 대신에 EVOH(A-12)를 사용하는 것 이외는, 비교예 2와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 10.0g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1 내지 2μm의 입자가 EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.4%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 2에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.700ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.9%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 3에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 3.4%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 1과 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 실시예 1과 동일하게 하여 낙하 시험을 실시한 바, 박리 발생율은 85%였다.

비교예 5

EVOH(A-13)를 단독으로 사용하였다. 실시예 5와 동일하게 하여 이 EVOH의 열안정성을 평가한 바, 당해 EVOH의 펠릿의 중량 유지율은 91.4%였다. 실시예 5와 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻고, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.000ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 5와 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.0%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 5와 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.4%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 5와 동일하게 하여 측정한 바, 0.02ml/용기·day·atm이었다. 3개월 보관 후의 병의 산소 투과 속도는, O.02ml/용기·day·atm이었다.

또한, 상기 병의 성형을 연속하여 실시하고, 12시간 연속 운전 후의 병의 외관을 육안으로 관찰한 바, 기포 등의 외관 불량은 전혀 보이지 않았다.

비교예 6

실시예 5에서 사용한 EVOH(A-13) 95중량부, 트리블록 공중합체(B-1) 5중량부 및 스테아르산 코발트(II) 0.2121중량부(코발트 원자로서 O.0200중량부)를 사용하고, 실시예 5와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 이 수지 조성물의 용융유량(210℃, 2160g 하중)은 9.5g/10분이었다. 수지 조성물 펠릿의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 바, 트리블록 공중합체(B-1)의 대략 1μm 전후의 입자가, EVOH로 이루어진 매트릭스 중에 분산되어 있었다. 또한, 실시예 5와 동일하게 하여 이 수지 조성물의 열안정성을 평가한 바, 펠릿의 중량 유지율은 83.0이었다.

이 수지 조성물로부터, 실시예 1과 동일하게 하여 두께 20μm의 필름을 얻어, 헤이즈값을 측정한 바, 1.0%였다. 또한, 산소 흡수량을 측정한 바, 도 4에 나타낸 결과를 얻었다. 필름의 산소 흡수 속도는 0.565ml/㎡·day였다. 그 다음, 실시예 1과 동일하게 하여 다층 필름을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.3%였다. 또한, 산소 투과 속도를 경시적으로 측정한 바, 도 5에 나타낸 결과를 얻었다.

또한, 실시예 5와 동일하게 하여 병을 제작하고, 헤이즈값을 측정한 바, 2.7%였다. 이 병의 산소 투과 속도를 실시예 5와 동일하게 하여 측정한 바, 0.00ml/용기·day·atm이었다. 3개월 보관 후의 병의 산소 투과 속도는 0.00ml/용기·day·atm이었다.

또한, 상기 병의 성형을 연속하여 실시하고, 12시간 연속 운전 후의 병의 외관을 육안으로 관찰한 바, 약간의 기포가 확인되었다.

상기 수지 조성물의 구성을 표 4에 나타내고, 각종 평가 결과를 표 5 및 표 6에 정리하여 나타낸다.

[표 4]

수지 조성물	EVOH(A)						열가소성 수지(B)	상용화제(C)		전이 금속염 (D)
	EVOH (a1)	중량부	EVOH (a2)	중량부	융점 (℃)	산소투과속도*9	중량부	상용화제	중량부	ppm*3
실시예 1	A-11	93.0	-	-	165	1.5	5.0	C-1	2.0	200
실시예 2	A-11	74.4	A-21	18.6	162	1.7	5.0	C-1	2.0	200
실시예 3	A-12	74.4	A-21	18.6	182, 153	0.6	5.0	C-1	2.0	200
실시예 4	A-12	74.4	A-21	18.6	182, 153	0.6	5.0	C-2	2.0	200
실시예 5	A-13	94.0	-	-	183	0.4	5.0	C-3	1.0	200
실시예 6	A-13	93.0	-	-	183	0.4	5.0	C-3	2.0	200
실시예 7	A-13	93.0	-	-	183	0.4	5.0	C-3	2.0	200
비교예 1	A-11	100.0	-	-	165	1.5	-	-	-	-
비교예 2	A-11	95.0	-	-	165	1.5	5.0	-	-	200
비교예 3	A-12	100.0	-	-	183	0.4	-	-	-	-
비교예 4	A-12	95.0	-	-	183	0.4	5.0	-	-	200
비교예 5	A-13	100.0	-	-	183	0.4	-	-	-	-
비교예 6	A-13	95.0	-	-	183	0.4	5.0	-	-	200

*3: 금속 환산치

*9: ml·20μm/㎡·day·atm

[표 5]

	수지 조성물			다층 필름	병		
	MFR	헤이즈	산소흡수속도*5	헤이즈	헤이즈	산소투과속도	박리 발생율
	g/10분*4	%	ml/㎡ · day	%	%	ml/용기 · day · atm	%
실시예 1	13.1	1.3	1.238	2.7	3.0	0.00	7
실시예 2	12.8	1.2	1.475	2.5	2.8	0.00	1
실시예 3	9.2	1.4	0.938	2.7	2.9	0.00	3
실시예 4	9.2	1.4	1.044	2.8	3.0	0.00	2
비교예 1	13.3	1.0	0.000	2.1	2.1	0.03	10
비교예 2	13.5	1.5	1.117	2.9	3.3	0.00	52
비교예 3	10.0	0.8	0.000	2.0	2.0	0.02	11
비교예 4	10.0	1.4	0.700	2.9	3.4	0.00	85

*4: 210℃, 2160g 하중

*5: 2일 후와 8일 후의 산소흡수량으로부터 산출

[표 6]

	수지 조성물				다층 필름	병			
	MFR	헤이즈	산소흡수속도*6	중량유지율	헤이즈	헤이즈	산소투과속도*7	산소 투과속도*8	외관
	g/10분*4	%	ml/㎡ · day	%	%	%	ml/용기 · day · atm	ml/용기 · day · atm	
실시예 5	9.4	1.1	0.525	98.5	2.4	2.9	0.00	0.00	양호
실시예 6	9.6	1.6	0.507	99.4	2.7	3.4	0.00	0.00	양호
실시예 7	9.6	1.4	0.471	99.3	2.8	3.2	0.00	0.00	양호
비교예 5	8.4	0.7	0.000	91.4	2.0	2.4	0.02	0.02	양호
비교예 6	9.5	1.0	0.565	83.0	2.3	2.7	0.00	0.00	다소 불량

*4: 210℃, 2160g 하중

*6: 2일 후와 13일 후의 산소 흡수량으로부터 산출

*7: 성형 후 10일 경과한 병의 산소투과속도

*8: 성형 후 3개월 경과한 병의 산소투과속도

실시예 8

실시예 5에서 제작한 다층 필름을, 외경 65mm, 바닥부 두께 1.2mm의 폴리프로필렌제 스크류 캡 본체에 맞도록, 가스켓의 형상으로 펀칭하고, 스크류 캡 본체에 장착시켰다. 이어서, 압축 성형용 가스켓 성형기의 금형에 얻어진 가스켓 부착 캡을 공급하고, 또한, 당해 압축 성형용 가스켓 성형기에 에틸렌-1-부텐 공중합체[쉘 케미칼제 「POLYBUTYLENE 8240」: 1-부텐(99몰% 이상) 및 에틸렌(1몰% 이하)의 공중합체, 밀도 0.908g/㎤, MFR=2.0g/10분(210℃, 2160g 하중)]를, 당해 다층 필름으로 이루어진 가스켓 표면에 공급하고, 압축 성형함으로써 다층 가스켓 부착 캡을 제작하였다. 이 때 압축 성형기의 실린더 온도는 245℃, 노즐 온도는 235℃, 금형 온도는 30℃로 되도록 조절하였다.

그 다음, 내용량 500ml의 원통상 폴리에스테르제 블로 병에, 물 200ml를 넣어, 상기의 캡을 장착시켜, 손 끝으로 가볍게 조였다. 병 몸통부를 손에 쥐고 상하로 크게 20회 흔들어, 액 누설 상태를 관찰하였지만, 액 누설은 전혀 보이지 않았다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 산소 소거 기능이 우수한 수지 조성물이 얻어진다. 당해 수지 조성물은 취급이 용이하고, 임의의 형상으로 성형할 수 있다. 특히, 당해 수지 조성물로 이루어진 용기는, 우수한 가스 차단성, 방습성, 보향성, 및 플레버 차단성(flavor barrier property)을 가질 뿐만 아니라, 내충격 박리성이 우수하고, 또한, 외관, 특히 높은 투명성을 얻을 수 있기 때문에, 산소에 대하여 감수성이 높아 열화하기 쉬운 제품, 특히 식품, 음료, 의약품, 화장품 등의 용기로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

가스 차단성 수지(A), 당해 가스 차단성 수지(A) 이외의 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 함유하는 수지 조성물로서,

당해 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도가 500ml·20μm/㎡·day·atm(20℃, 65%RH) 이하이고,

당해 열가소성 수지(B)가 탄소-탄소 이중 결합을 0.001eq/g 이상의 비율로 함유하며,

당해 수지 조성물 중에 함유된 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 양이 각각 40 내지 99.8중량%, 0.1 내지 30중량% 및 0.1 내지 30중량%이고,

당해 수지 조성물의 산소 흡수 속도가 0.001ml/㎡·day 이상인 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 전이 금속염(D)을 추가로 함유하는 수지 조성물.

청구항 3.

가스 차단성 수지(A), 당해 가스 차단성 수지(A) 이외의 열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 함유하는 수지 조성물로서,

당해 가스 차단성 수지(A)의 산소 투과 속도가 500ml·20μm/㎡·day·atm(20℃, 65%RH) 이하이고,

당해 열가소성 수지(B)가 탄소-탄소 이중 결합을 가지며,

당해 수지 조성물 중에 함유된 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 양이 각각 40 내지 99.8중량%, 0.1 내지 30중량% 및 0.1 내지 30중량%이고,

전이 금속염(D)이 가스 차단성 수지(A), 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 총 중량을 기준으로 하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 5000ppm의 비율로 함유되는 수지 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제2항 또는 제3항에 있어서, 전이 금속염(D)이 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 전이 금속을 갖는 수지 조성물.

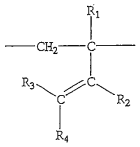
청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(B)가 다음 화학식 I의 단위를 갖는 수지 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이고,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

청구항 8.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량이 1000 내지 500000인 수지 조성물.

청구항 9.

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

청구항 10.

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

청구항 11.

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

청구항 12.

삭제

청구항 13.

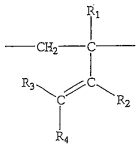
열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)를 함유하는 수지 조성물로서,

당해 열가소성 수지(B)가 다음 화학식 I의 단위를 갖고, 탄소-탄소 이중 결합을 0.001eq/g 이상의 비율로 함유하고, 당해 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량이 1000 내지 500000이며,

당해 수지 조성물 중에 함유된 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 양이 각각 1 내지 99중량% 및 99 내지 1중량%이고,

당해 수지 조성물의 산소 흡수 속도가 0.1ml/㎡·day 이상인 수지 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

청구항 14.

제13항에 있어서, 전이 금속염(D)을 추가로 함유하는 수지 조성물.

청구항 15.

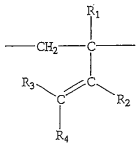
열가소성 수지(B), 상용화제(C) 및 전이 금속염(D)을 함유하는 수지 조성물로서,

당해 열가소성 수지(B)가 다음 화학식 I의 단위를 갖고, 탄소-탄소 이중 결합을 0.0001eq/g 이상의 비율로 함유하며, 당해 열가소성 수지(B)의 수평균 분자량이 1000 내지 500000이고,

당해 수지 조성물 중에 함유된 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 양이 각각 1 내지 99중량% 및 99 내지 1중량%이고,

전이 금속염(D)이 열가소성 수지(B) 및 상용화제(C)의 총 중량을 기준으로 하여, 금속 원소 환산으로 1 내지 50000ppm의 비율로 함유되는 수지 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1은 수소원자이거나 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_2는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이고,

R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, $-COOR_5$, $-OCOR_6$, 시아노기 또는 할로겐 원자이며,

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 또는 알콕시기이다.

청구항 16.

삭제

청구항 17.

제14항 또는 제15항에 있어서, 전이 금속염(D)이 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 전이 금속을 갖는 수지 조성물.

청구항 18.

제1항 내지 제3항 또는 제13항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 상용화제(C)가 카복실기, 보론산기, 및 물의 존재하에 보론산기로 전화(轉化)될 수 있는 붕소 함유기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 관능기를 갖는 열가소성 수지인 수지 조성물.

청구항 19.

제1항 내지 제3항 또는 제13항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 열가소성 수지(B)가 방향족 비닐 화합물 단위 및 디엔 화합물 단위를 갖는 수지 조성물.

청구항 20.

제19항에 있어서, 디엔 화합물 단위가 이소프렌 단위 및 부타디엔 단위 중의 하나 이상인 수지 조성물.

청구항 21.

제19항에 있어서, 방향족 비닐 화합물 단위가 스티렌 단위인 수지 조성물.

청구항 22.

제19항에 있어서, 열가소성 수지(B)가 블록 공중합체인 수지 조성물.

청구항 23.

제1항 내지 제3항 또는 제13항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 층을 1층 이상 포함하는 다층 구조체.

청구항 24.

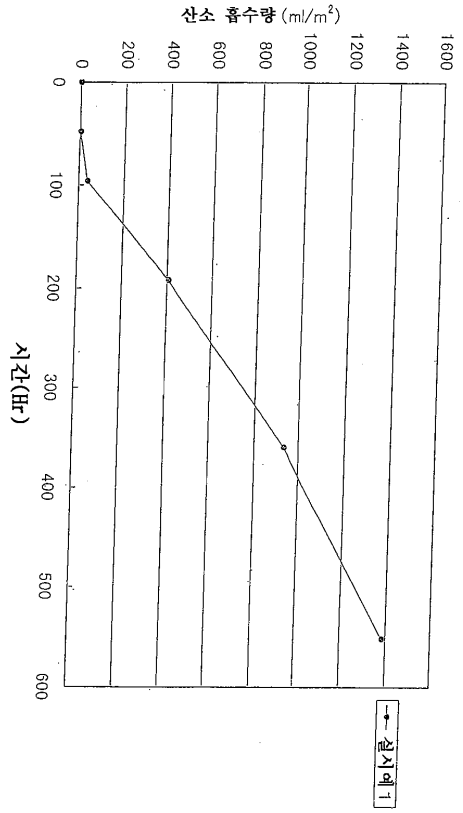
제1항 내지 제3항 또는 제13항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 층과 열가소성 폴리에스테르 층을 각각 1층 이상 포함하는 다층 용기.

청구항 25.

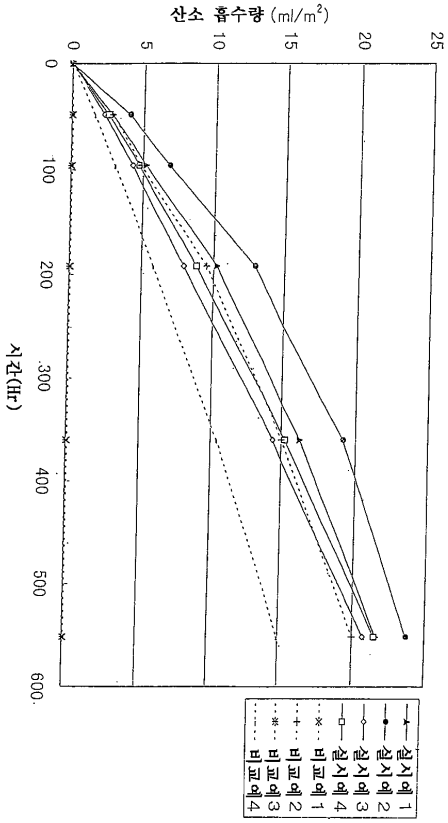
제1항 내지 제3항 또는 제13항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 이루어진 가스켓(gasket)을 장착하여 이루어지는 캡(cap).

도면

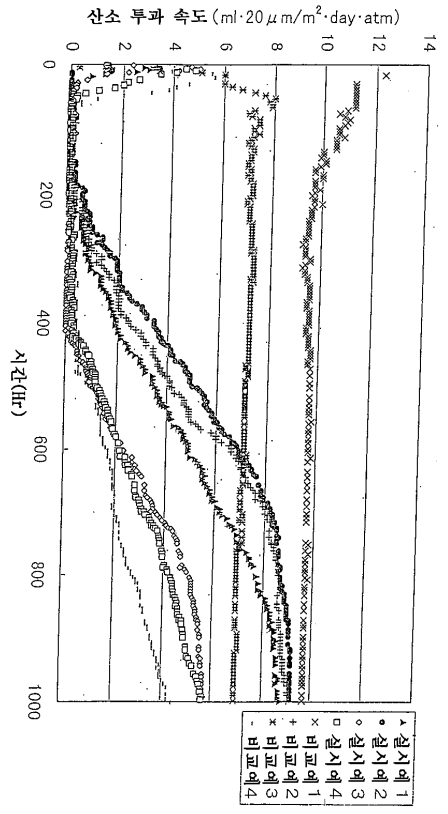
도면1



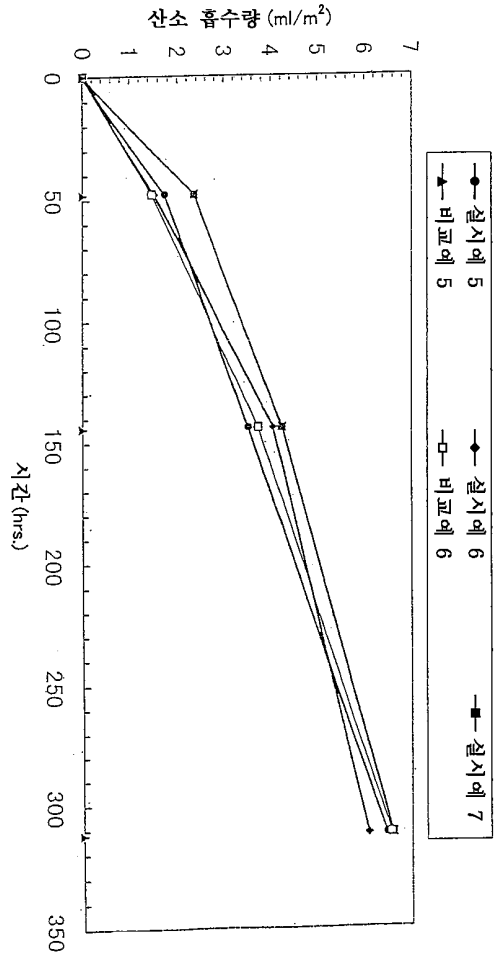
도면2


산소 흡수량 (ml/m²)
시간(Hr)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4

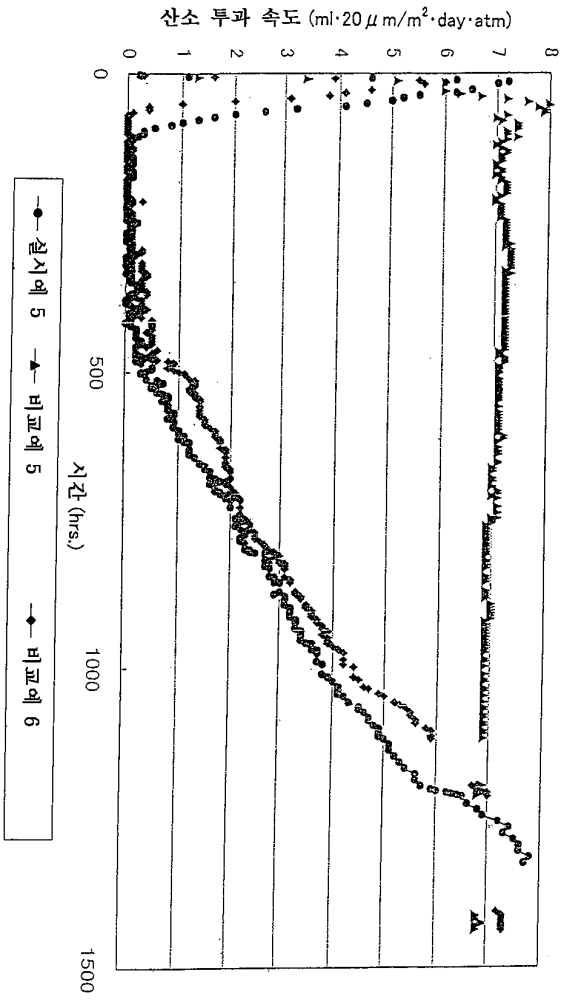
도면3


산소 투과 속도 (ml·20μm/m²·day·atm)
시간(Hr)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4

도면4


산소 흡수량 (ml/m²)
0
1
2
3
4
5
6
7
0
50
100
150
200
250
300
350
시간 (hrs.)
실시예 5
실시예 6
실시예 7
비교예 5
비교예 6

도면5


산소 투과 속도 (ml·20μm/m²·day·atm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
500
1000
1500
시간 (hrs.)
실시예 5
비교예 5
비교예 6