



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 29/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월09일 10-0693390 2007년03월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0073653 2000년12월06일 2005년12월01일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2002-0044659 2002년06월19일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 바프텍스 주식회사
 대전 유성구 용산동 580

(72) 발명자 정광식
 대전광역시유성구전민동세종아파트108동203호

 이영근
 대전광역시유성구전민동세종아파트102동1205호

 최원중
 대전광역시유성구전민동세종아파트109동606호

 권용호
 대전광역시유성구전민동세종아파트102동406호

(74) 대리인 청운특허법인

(56) 선행기술조사문헌
JP03215032 A JP04233963 A
JP05179010 A JP11099594 A
KR10200000022690 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 장봉호

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 산소차단성 수지 조성물 및 이를 포함하는 제품

(57) 요약

본 발명은 산소차단성 수지 조성물 및 이를 포함하는 제품에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 a) 에틸렌-비닐알코올 공중합체(이하, EVOH라 함), b) 에틸렌 공중합체, c) 에틸렌과 α, β -불포화디카복실산 유도체를 포함하는 공중합체 및 d) 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체로 이루어지는 산소차단성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 조성물은 용융성형성 및 상용성이 우수할 뿐만 아니라, 외관(투명성 등)과 산소차단성이 우수하여 필름, 시트, 용기 등의 제조에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 에틸렌의 함유율이 10~50몰%인 에틸렌-비닐아세테이트를 적어도 95% 이상 검화시킨 에틸렌-비닐알코올 공중합체 40~80중량%, b) 에틸렌 공중합체 5~55중량%, c) 에틸렌과 α, β -불포화디카복실산 유도체를 포함하는 공중합체 0.1~10중량%, 및 d) 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체 1~30중량%로 이루어지며,

상기 b)성분의 에틸렌 공중합체는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 및 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상이 선택되고, 상기 α, β -불포화디카복실산 유도체가 무수말레익산, 푸마릭산, 무수씨트라코닉산, 무수이타코닉산, 메사코닉산, 무수 3-알릴석시닉산, 말레익산, 또는 이들의 모노에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 산소차단성 수지 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 a) 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 폴리아미드 및 폴리에스테르를 포함하는 극성고분자 1~50중량%와 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 폴리아미드는 폴리아미드-6, 폴리아미드-6/66, 폴리아미드-12, 폴리아미드-6/12 및 가소화된 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체로 선택가능한 선형저밀도 폴리에틸렌이 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체임을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, α -올레핀이 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 및 옥텐-1으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상이 선택됨을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체가 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타아크릴산 공중합체, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10.

제1항에 따른 조성물층을 적어도 한 층이상 포함하는 산소차단성 필름.

청구항 11.

제1항에 따른 조성물층을 적어도 한 층이상 포함하는 산소차단성 시트.

청구항 12.

제1항에 따른 조성물층을 적어도 한 층이상 포함하는 산소차단성 용기.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산소차단성 수지 조성물 및 이를 포함하는 제품에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 에틸렌-비닐알코올 공중합체 (이하, EVOH라 함)와 에틸렌 공중합체의 혼합물을 이용하여 산소차단성 및 투명성이 우수하면서도 EVOH에 비하여 유연성(flexibility)이 개선된 필름, 시트 및 용기를 제조할 수 있는 산소차단성 수지 조성물 및 상기 조성물로 이루어진 하나 이상의 층을 포함하는 제품에 관한 것이다.

폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 수지는 우수한 성형성, 기계적 물성 및 습기에 대한 차단성능 때문에 여러 가지 용도로 널리 사용되고 있으나, 기체 투과도가 높으므로 산소를 비롯한 기체의 차단성능이 요구되는 식품 포장용과 같은 용도에는 그 사용이 제한되고 있다. 이러한 이유로 폴리올레핀계 수지는 산소차단성이 우수한 고분자인 EVOH와 함께 공압출, 라미네이션(lamination) 또는 코팅 (coating)에 의하여 다층 구조를 갖는 식품 포장용 필름, 시트 또는 용기로 제조되고 있다.

한편, EVOH는 기체차단성 및 투명성이 우수한 고분자 수지로서, 식품이나 화학제품 등의 포장시 높은 산소차단성이 요구되는 분야에서 주로 다층성형품의 한가지 이상의 층으로 사용되어 필름이나 시트로 제조되어 사용되고 있으나, 가격이 폴리올레핀에 비하여 월등히 비싸고, 유연성(flexibility 또는 Softness) 및 연신성(stretchability) 측면에서도 불리하여 그 용도가 제한되고 있다.

이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로서 EVOH를 폴리올레핀과 혼합시키는 방법이 공지되어 있다. 그러나, 이러한 목적으로 조성물을 제조할 때, EVOH와 폴리에틸렌간의 상용성(compatibility)이 부족하여 두 혼합물의 제조가 어렵고, 이들 혼합물을 차단층으로 사용한 필름이나 시트의 외관이 불균일하며, 기계적 강도도 낮은 문제점이 있다. 따라서, 상기 혼합물을 제조할 때는 EVOH와 폴리에틸렌의 상용성을 높이기 위해 제3의 성분으로서 상용화제 성분을 함께 혼합시키는 것이 일반적이며, 성형품의 기계적 강도와 외관이 우수한 조성물을 만들기 위한 상용화제의 선정이 주요한 기술적인 과제가 되어왔다.

예를 들어, 유럽 특허 제15,556호(1980)와 제210,725호(1987), 미국 특허 제4,971,864호(1990) 및 미국 특허 제 5,356,990호(1994)에는 무수말레익산과 같은 극성기를 갖는 화합물이 폴리에틸렌에 그라프트(graft) 중합된 상용화제를 사용함으로써 산소차단성과 기계적 물성을 향상시킨 필름을 제조할 수 있음이 개시되어 있다. 또 미국 특허 제5,310,788호(1994년)에는 무수말레익산과 같은 극성기를 갖는 화합물이 폴리에틸렌에 그라프트된 폴리올레핀과 폴리아미드(또는 폴리아미드 올리고머)의 반응물을 EVOH와 폴리올레핀의 상용화제 성분으로 사용함으로써 EVOH와 폴리올레핀 블렌드의 연신성(stretchability)과 유연성(flexibility)을 향상시키는 방법이 공지되어 있다. 그러나, 상기 특허들의 혼합조성물의

경우, 이들을 차단층으로 사용한 필름이나 시트의 외관이나 투명성이 EVOH에 비하여 현저히 떨어지며, 상용성을 높이기 위해 상용화제의 함량을 증가시킬 경우 용융성형성이 저하되고 산소차단성이 나빠지는 문제점이 있어서 상업화하기에 어려움이 있었다. 한편 미국특허 제 5,356,990호에는 EVOH와 에틸렌 공중합체의 블렌드 제조시에 EVOH를 먼저 용융시킨 후 에틸렌 공중합체를 첨가함으로써 조성물의 외관을 개선시키는 기술이 공지되어 있다. 그러나 이 경우에는 특별히 설계된 압출기나 성형장비를 필요로 하게 된다.

또한, 본출원인에 의해 출원된 한국특허출원 제99-32122호에는, EVOH 20~80중량%와 에틸렌 공중합체 5~79중량%의 혼합물에 상용화제로서, 에틸렌-무수말레익산-알킬(메타)아크릴레이트의 랜덤 공중합체와 분자량이 1,000~5,000 정도의 폴리아미드 올리고머의 반응물 1~30중량%를 사용하는 산소차단성이 우수한 수지조성물이 공지된 바 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 EVOH와 에틸렌 공중합체 간의 상용성이 우수할 뿐만 아니라, 용융성형성도 우수하고 투명성이 획기적으로 개선되어 성형품의 외관(투명성)과 기계적 강도가 더욱 향상된 산소차단성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 수지 조성물층을 적어도 한 층 이상 포함하는 제품, 즉 필름, 시트 및 용기를 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 수지 조성물은, a) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 40~80중량%, b) 에틸렌 공중합체 5~55중량%, c) 에틸렌과 α,β -불포화디카복실산 유도체를 포함하는 공중합체 0.1~10중량%, 및 d) 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체 1~30중량%로 이루어진다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 필름, 시트 및 용기는 상기 조성물층을 적어도 한 층 이상 포함한다.

발명의 구성

이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명은 EVOH 40~80중량%와 에틸렌 공중합체 5~55중량%의 혼합물에 상용화제로서 에틸렌과 α,β -불포화디카복실산 유도체를 포함하는 공중합체 0.1~10중량% 및 d) 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체 1~30중량%를 사용하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 상기 a) EVOH는 에틸렌과 비닐아세테이트의 공중합에 의하여 생성되며 에틸렌의 함유율이 10~50 몰%인 에틸렌-비닐아세테이트를 적어도 95% 이상 검화시킨 수지가 단독 또는 혼합되어 사용된다. 이 때, 상기 EVOH의 검화도가 95% 미만일 때는 산소차단성이 충분하지 않으며, 검화도가 높을수록 산소차단성이 우수하다. 또한, EVOH의 에틸렌 함유율이 10몰% 미만일 때는 가공성이 나빠져서 용융성형이 어려우며, 50몰%를 초과할 경우에는 산소차단성이 급격하게 저하된다.

또한, 본 발명에 있어서, 사용되는 EVOH의 양은 40~80중량%가 바람직하는데, 함량이 40중량% 미만일 경우에는 산소차단성이 급격히 저하되며, 80중량%를 초과할 경우에는 본 발명의 가장 획기적인 효과인 투명성이 떨어지는 문제가 있다.

또한, 상기 EVOH는 극성기를 갖는 중합체로서 폴리아미드(polyamide) 및 폴리에스테르(polyester)를 포함하는 극성고분자 1~50중량%와 혼합하여 사용될 수 있다. 특히, 상기 a)성분으로 폴리아미드가 a)성분 100중량%에 대하여 1~50중량%정도가 혼합되어 사용될 경우, 본 발명에서의 혼합조성물의 상용성이 증가한다. 이 때 사용될 수 있는 폴리아미드는 폴리아미드-6, 폴리아미드-6/66, 폴리아미드-12, 폴리아미드-6/12 또는 가소제로 가소화된 폴리아미드 등을 예로 들 수 있다. 다만 이 때, 폴리아미드의 함량이 증가될수록 산소차단성이 급격히 저하되는 단점이 있음을 본 발명자들은 발견하였다.

상기 b) 에틸렌 공중합체는 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 및 에틸렌-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상 선택되며, 상기 선형저밀도 폴리에틸렌은 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체인 경우가 바람직하다. 이 때, 상기 α -올레핀은 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 및 옥텐-1으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상이 선택된다. 또한, 상기 에틸렌 공중합체의 사용량은 5~55중량%이며, 함량이 5중량% 미만이면 유연성의 향상효과가 적어지고 55중량%를 초과하면 산소차단성이 급격히 저하되는 경향이 있다.

상기 c) 에틸렌과 α, β -불포화디카복실산 유도체를 함유하는 공중합체는 EVOH와 에틸렌 공중합체의 상용성을 증가시키기 위한 상용화제 성분으로 사용되며, 에틸렌 공중합체에 α, β -불포화디카복실산 유도체가 그래프트된 변성 폴리에틸렌, 또는 에틸렌과 α, β -불포화디카복실산 유도체가 주사슬에 공중합된 공중합체 중 하나 이상이 단독 또는 혼합되어 사용된다. 상기 α, β -불포화디카복실산 유도체의 예는 무수말레익산(maleic anhydride), 푸마릭산(fumaric acid), 무수 씨트라코닉산(citraconic anhydride), 무수 이타코닉산(itaconic anhydride), 메사코닉산(mesaconic acid), 무수 3-알릴석시닉산(3-allylsuccinic anhydride), 말레익산(maleic acid), 또는 이들의 모노에스테르(monoester) 화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서 α, β -불포화디카복실산 유도체로 그래프트된 변성 폴리에틸렌은, 에틸렌 공중합체의 용융상태 또는 용액상태에서 라디칼 개시제와 불포화산 유도체를 그래프트시키는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이 때, 그래프트율은 0.1~3중량%가 바람직하며, 그래프트율이 0.1중량% 미만일 경우에는 본 발명의 효과가 나타나기 어려우며 3중량%를 초과할 경우에는 본 발명의 조성물 제조시 가교반응이 일어나기 쉬워 용융성형성이 나빠지므로 성형물의 외관도 동시에 나빠지게 되는 문제가 있다. 또한, 상기 c) 성분의 사용량은 0.1~10중량%이며, 사용량이 0.1중량% 미만일 경우에는 발명의 효과를 나타내기 어렵고 10중량%를 초과할 경우에는 가교반응이 일어나기 쉬워 용융성형성이 나빠지므로 성형물의 외관도 나빠지게 된다.

또한 c)성분 중 에틸렌과 α, β -불포화디카복실산 유도체가 포함된 공중합체는 두 성분을 용액 또는 기체 상태에서 라디칼 중합하여 제조하며, 이들과 공중합 가능한 단량체 즉, 알킬(메타)아크릴레이트 등과 같은 단량체를 함께 첨가하여 제조할 수도 있다. 이 때 에틸렌과 공단량체들과의 중합비는 조절이 가능하며, 본 발명에서 사용하기에 바람직한 공중합체에 있어서 공단량체의 중합비는 α, β -불포화디카복실산 0.1~10중량부에 대해 알킬(메타)아크릴레이트가 0~30중량부이다. 상기 알킬(메타)아크릴레이트가 30중량부를 초과하여 첨가되면 제조된 공중합체가 에틸렌 공중합체와의 상용성이 나빠지므로 상용화제로서의 효과가 매우 낮아지게 된다. 현재 상업적으로 이용할 수 있는 상기 공중합체로는, 에틸렌, 무수말레익산 및 알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체들인 Elf Atochem사의 Lotader² 또는 Japan Polyolefin사의 Autex²가 있다. 또 이들 c)성분은 본 발명의 조성물에 혼합되기 전에 미리 EVOH, 폴리아미드 등과 같은 고분자들과 혼합된 후에 사용하는 것도 가능하다.

그리고 상기 d)성분인 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체로서, 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA) 및 에틸렌-메타아크릴산 공중합체(EMAA) 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 그 이상이 선택되어 사용되어질 수 있다. 이 공중합체는 에틸렌과 (메타)아크릴산의 라디칼 공중합에 의하여 제조될 수 있고, 에틸렌과 (메타)아크릴산의 공중합체인 Dow사의 Primacor², Du Pont사의 Nucrel² 등을 그 예로 들 수 있다. 상기 d) 성분의 함량은 1~30중량%가 사용되는 것이 바람직하며, 사용량이 1중량% 미만인 경우에는 본 발명의 효과가 나타나기 어려우며, 30중량%를 초과하는 경우에는 산소차단성이 저하되는 문제가 있다. 한편, 이러한 d)성분의 첨가로 성형품의 투명성과 성형성이 향상되는 것은 확인할 수 있었다.

또한, 본 발명의 조성물에는 필요에 따라서 가공조제, 염료, 산화방지제, 광안정제, 정전기방지제, 가소제와 같은 첨가제가 사용될 수도 있으며, 특히 글리세롤, p-톨루엔설포아미드류와 같은 EVOH에 대한 가소제를 첨가할 경우 차단층의 유연성(Flexibility)이 더욱 향상된다.

이러한 본 발명에 따른 조성물은 제품의 제조조건에 따라 건조혼합(Dry Blending) 또는 용융혼합(Melt Blending)된 후에 압출기로 혼입되어 성형물로 제조될 수 있으며, 건조혼합의 경우는 텀블러 믹서(Tumbler mixer)와 같은 장비를 사용하여 행할 수 있으며, 용융혼합의 경우는 브라벤더(Brabender) 믹서, 일축(Single-) 또는 이축 압출기(Twin-screw extruder) 등의 장비를 사용하여 제조될 수 있다.

본 발명의 조성물은 블로운(Blown), 캐스트(Cast) 압출성형 등의 가공기기를 사용하여 가공이 가능하며, 본 발명의 조성물을 A, 접착성수지를 B, 열가소성수지를 C라고 할 때, A층 단독 또는 A/B, A/B/C, B/A/B, C/B/A/B/C, C/A/C/B/C, C/B/C/A/C/B/C 등의 다양한 구조를 갖는 다층 필름, 시트 또는 용기로 제조될 수 있다. 대표적인 접착성 수지는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀 수지를 말레익산과 같은 불포화산으로 그래프트시킨 수지가 사용될 수 있다. 상기의 다층구조에 있어서, 대표적으로 사용되는 열가소성 수지로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아미드 등을 그 예로서 들 수 있다.

이렇게 용융성형성이 우수한 본 발명의 조성물을 차단층으로 사용하여 제조된 제품은 외관(투명성 등)과 산소차단성이 우수하면서 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 단독으로 차단층으로 사용한 경우보다 유연성(flexibility)이 우수한 특징이 있다.

이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 좀 더 상세히 설명하지만, 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

모든 샘플의 산소차단성은, 1일 동안 이들을 온도 23℃와 상대습도 50%의 습기 조건에서 방치한 후, 가스투과율 측정기(모델명: Toyoseiki MC1, B-Type)를 사용하여 측정하였다. 산소투과도의 단위는 cc/m²·일·기압이다. 흐림도(Haze)는 흐림도 측정기(Nippon Denshoku사 300A Turbidimeter)를 사용하여 측정하였으며, 단위는 %이다.

각 수지의 용융지수는 ASTM D1238법에 의하여 190℃ 또는 210℃에서 2,160g의 힘을 가하여 측정하였으며, 단위는 g/10분이다. 각 수지의 밀도는 ASTM D-1505 법에 의해 측정하였으며, 단위는 g/cm³이다. 각 수지의 용융점도는 캐필러리 로우미터(Capillary Rheometer)를 이용하여 210℃에서 100 S⁻¹의 셰어레이트(shear rate)를 측정하였으며, 단위는 Pa·S이다.

실시예 1~4 및 비교예 1

하기 표 1과 같은 a), b), c) 및 d) 성분을 총량 10Kg으로 하여, 하기 표 2에 기재된 중량%로 건조혼합시킨 후, 이 혼합물을 직경 30mm의 이축스크류(twin screw) 압출기를 이용하여 190-195-200-205-210-215-220-225-230-235-235℃에서 용융압출하여 펠렛으로 제조하였다. 제조된 펠렛을 60℃에서 12시간 동안 건조한 후 차단층으로 사용하여 3층 캐스팅 필름 장비를 이용하여 A/B/C=폴리에틸렌/차단층/폴리에틸렌의 구조를 갖는 3층필름을 제조하였다. 이 때 A 및 C층의 폴리에틸렌은 용융지수가 2.8(190℃)인 LLDPE를 사용하였다. 각 층의 평균두께는 20μm/15μm/20μm로 제조하였다. 각 필름의 투명도는 차단층(B층)만을 분리하여 측정하였다.

이 때, 사용된 a), b), c) 및 d)의 성분은 다음과 같다.

[표 1]

종류	표기	
a) 성분	a-1	에틸렌 32몰%, 210℃에서의 용융지수가 12(g/10분, 2.16kg)인 EVOH (Nippon Gohsei사 DC3212B Grade), 용융점도(210℃, shear rate 100 S ⁻¹)가 650 Pa·S
b) 성분	b-1	190℃에서의 용융지수가 2.8(g/10분, 2.16kg)인 선형저밀도 폴리에틸렌, 용융점도(210℃, shear rate 100 S ⁻¹)가 960 Pa·S
c) 성분	c-1	무수말레익산의 함유도가 0.2중량%이고 190℃에서의 용융지수가 4.5(g/10분, 2.16kg)인 무수말레익산이 그래프트된 폴리에틸렌
d) 성분	d-1	아크릴산의 함유도가 9중량%이고 190℃에서의 용융지수가 1.5(g/10분, 2.16kg)인 에틸렌-아크릴산 공중합체 (Dow Chemical 사, PRIMACOR 1410 grade)
e) 성분	e-1	폴리아미드-6/66 (BASF사 C4FN grade)

[표 2]

	a-1/b-1/c-1/d-1/e-1 조성비(중량%)	차단층 흐림도(%)	3층필름의 외관(1~5)*	산소투과도 (cc/m ² ·day·atm)
실시예 1	55/30/5/5/5	33	4	2.4
실시예 2	55/25/5/10/5	31	4	3.2
실시예 3	55/20/5/15/5	31	4	3.1
실시예 4	55/15/5/20/5	31	5	2.4
비교예 1	55/35/5/0/5	38	2	2.7

*3층 필름의 외관에 나타나는 무늬순서대로 5(없음)→1(많음)으로 상대적으로 평가.

실시에 5~7 및 비교예 2~4

표 1 및 표 3과 같은 a), b), c) 및 d) 성분의 각 성분을 하기 표 4와 같이 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1~4와 동일하게 실시하였고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 3]

종류	표기	
a) 성분	a-2	에틸렌 38몰%, 210℃에서의 용융지수가 35(g/10분, 2.16kg)인 EVOH (Nippon Gohsei사 DC3212B Grade), 용융점도(210℃, shear rate 100 S ⁻¹)가 240 Pa·S
b) 성분	b-2	190℃에서의 용융지수가 10.0(g/10분, 2.16kg)인 선형저밀도 폴리에틸렌, 용융점도(210℃, shear rate 100 S ⁻¹)가 320 Pa·S
c) 성분	c-2	무수말레익산의 함유도가 0.3중량%이고 190℃에서의 용융지수가 1.5(g/10분, 2.16kg)인 무수말레익산이 그래프트된 폴리에틸렌
c) 성분	c-3	190℃에서의 용융지수가 13.7(g/10분, 2.16kg)인 에틸렌-무수말레익산-메틸아크릴레이트 랜덤 공중합체
c) 성분	c-4	c-3 및 e-1을 70/30중량비로 220~240℃온도에서 실시예 1에서 사용된 압출기를 사용하여 용융혼합하여 제조한 펠릿형태의 수지 조성물

[표 4]

	차단층 수지 조성비 (중량%)	차단층 흐림도 (%)	3층필름의 외관 (1~5)*
실시예 5	a-1/a-2/b-2/c-1/d-1=20/40/23/7/10	26	5
비교예 2	a-1/a-2/b-2/c-1/d-1=20/40/33/7/0	29	4 미세한 겔 존재
실시예 6	a-1/a-2/b-2/c-2/d-1=20/40/23/7/10	30	5
비교예 3	a-1/a-2/b-2/c-2/d-1=20/40/33/7/0	38	3 미세한 겔 존재
실시예 7	a-1/a-2/b-2/c-3/d-1=20/40/32/3/5	33	4
비교예 4	a-1/a-2/b-2/c-3/d-1=20/40/37/3/0	-	1 필름표면 불균일
실시예 8	a-1/a-2/b-2/c-4/d-1=20/40/30/5/5	33	4
비교예 5	a-1/a-2/b-2/c-4/d-1=20/40/35/5/0	40	2

*3층 필름의 외관에 나타나는 무늬순서대로 5(없음)→1(많음)으로 상대적으로 평가.

발명의 효과

상기 실시예 및 비교예를 통해 알 수 있는 바와 같이, 에틸렌-(메틸)아크릴산 공중합체를 첨가함으로써 조성물의 외관과 투명성이 개선됨을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 용융성형성 및 상용성이 우수하고, 본 발명에 따른 조성물을 차단층으로 사용함으로써 외관(투명성 등)과 산소차단성이 우수한 필름, 시트 및 용기를 제조할 수 있다. 또한, 이는 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 단독으로 차단층으로 사용한 경우보다 유연성이 우수하다.