

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08L 29/04
C08L 77/00

(11) 공개번호 10-2004-0100986
(43) 공개일자 2004년12월02일

(21) 출원번호 10-2004-0035568
(22) 출원일자 2004년05월19일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00142237 2003년05월20일 일본(JP)
JP-P-2003-00289149 2003년08월07일 일본(JP)
JP-P-2003-00362442 2003년10월22일 일본(JP)
JP-P-2003-00362443 2003년10월22일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시키가이샤 구라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621

(72) 발명자 하라데쓰야
일본오카야마켄구라시키시사카즈2045-1

가와무라슈키치
일본오카야마켄구라시키시사카즈1621

오제키유키오
일본오사카후오사카시기타쿠우메다1-12-39

우치우미나오히코
일본오카야마켄오카야마시가이간도리1-2-1

이케다가오루
일본오카야마켄구라시키시사카즈1621

(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

심사청구 : 없음

(54) 수지 조성물 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH)와 폴리아미드 수지를 함유하며, 용융 성형시의 뒤틀림성, 외관 및 내열 수성에서 우수한 특성을 갖는 수지 조성물을 제공한다. 이러한 수지 조성물로서는 폴리아미드 수지의 전체 말단의 70 몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있다. 이미드 구조를 함유하는 단위의 적어도 일부는 환상 이미드 구조를 함유하는 단위, 예를 들면, 프탈이미드 구조 또는 석신이미드 구조를 함유하는 단위일 수 있다.

색인어

에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH), 폴리아미드 수지, 용융 성형, 레토르트, 이미드 구조, 프탈이미드 구조, 석신이미드 구조

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(이하, 「EVOH」라고 약칭하는 경우가 있다)와 폴리아미드 수지를 함유하는 수지 조성물에 관한 것이다.

EVOH와 폴리아미드 수지의 조성물은 EVOH에 기초한 가스 차단성, 내열성 및 내열성과 폴리아미드 수지에 기초한 내열수(내레트르트)성을 갖는다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)1-253442호]. 따라서, 이러한 수지 조성물은 식품 포장용 필름, 시트, 용기 등의 다양한 용도에 제공되고 있다.

EVOH와 폴리아미드 수지의 조성물로 이루어진 필름에는 레토르트 살균중에 굴곡, 신축 등에 의해 필름에 응력이 집중되면 필름에 균열이 발생하여 데라미네이션이 일어나는 것 같이 보이는 경우가 있다. 이것을 고려하여 이러한 수지 조성물의 고함수시의 굴곡에 따른 외관 불량을 억제하는 다층 포장체가 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)6-23924호].

EVOH와 폴리아미드 수지의 수지 조성물은 용융 상태에서는 양자가 반응한다. 따라서 용융 성형을 장시간에 걸쳐 실시하면 압출기의 토출부나 스크류에 수지 약화물이 부착하거나 성형체 중에 겔이 발생하거나 하여 성형의 속행이 곤란해진다. 즉, 이러한 수지 조성물에는 용융 성형시의 뭉름성이 떨어진다는 문제가 있다. 또한 필름이나 다층 포장체 등의 성형체가 겔을 함유하고 있는 경우에는 성형체를 레토르트 등의 가혹한 조건으로 처리하면 데라미네이션 등의 외관 불량을 발생시킨다는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하려고 각종 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 모노아민 화합물로 말단 카복실기를 N-치환 아미드 변성 폴리아미드 수지와 EVOH로 이루어진 수지 조성물을 사용함으로써 용융 성형성을 개량하는 것이 제안되어 있다[참조: 일본 특허공보 제(평)5-1819호]. 또한, 말단 조정제를 사용하여 말단 아미노기의 양을 말단 카복실기의 양보다 적게 한 폴리아미드 공중합체와 EVOH로 이루어진 수지 조성물을 사용함으로써 내열수성이나 연신성을 개량하는 것도 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)4-178447호].

또한, 산 무수물 등에 의해 말단 아미노기를 $30\mu\text{당량}(\text{eq})/\text{g}$ 이하에 변성 폴리아미드 수지를 EVOH와 배합함으로써 용융 성형시에 열안정성을 개선하는 기술[참조: 일본 공개특허공보 제(평)5-140386호, 제(평)4-114060호]이나 디아민 화합물 및 카복실산에 의해 변성된 폴리아미드 수지를 EVOH와 배합함으로써 레토르트 살균시 및 살균 후의 형상 유지성을 개선하는 기술[참조: 일본 공개특허공보 제(평)8-259756호]도 제안되어 있다.

그러나, 종래의 문제 해결의 시도에서는 하기 비교예에 기재된 바와 같이 이의 개량 효과가 불충분하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 EVOH와 폴리아미드 수지를 함유하며 가스 차단성 및 내열수성이 우수하며, 또한 용융 성형시의 뭉름성 및 용융 성형 후의 외관에서 우수한 특성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하며 폴리아미드 수지(B)의 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 수지 조성물을 제공한다.

본 발명의 수지 조성물에서는 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄된 폴리아미드 수지(B)를 사용하는 것으로 한다. 본 발명의 수지 조성물은 용융시의 열안정성이 양호하므로 용융 성형시의 뭉름성이 우수하다. 따라서, 본 발명의 수지 조성물을 사용하면 장시간에 걸쳐 레토르트 살균시 및 살균 후의 형상 유지성이 우수한 성형체를 제공할 수 있다.

본 발명의 적절한 실시 형태에서는 폴리아미드 수지(B) 중의 이미드 구조를 함유하는 단위의 적어도 일부가 환상 이미드 구조를 함유하는 단위이다. 이 때, 환상 이미드 구조를 함유하는 단위의 적어도 일부가 프탈이미드 구조 또는 석신이미드 구조를 함유하는 단위인 것이 바람직하다.

본 발명의 적절한 실시 형태에서는 폴리아미드 수지(B)의 말단 아미노기의 양은 $10 \mu\text{eq/g}$ 이하이다.

본 발명의 적절한 실시 형태에서는 폴리아미드 수지(B)를 구성하는 단위의 75몰% 이상은 카프로아미드 단위이다. 여기서 카프로아미드 단위란 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$ 의 단위이다.

본 발명의 적절한 실시 형태에서는 EVOH(A)의 에틸렌 함유량이 10 내지 65몰%이고 비누화도가 90몰% 이상이다.

본 발명이 적절한 실시 형태에서는 폴리아미드 수지(B)에 대한 EVOH(A)의 중량비(A/B)는 95/5 내지 50/50이다.

본 발명은 이의 별도의 측면으로부터 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)와, 폴리아미드 수지(B)를 혼합하는 공정, 바람직하게는 용융 혼련하는 공정을 포함하며, 폴리아미드 수지(B)의 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

본 제조방법에서는 폴리아미드 수지(B)의 상대점도는 2.0 내지 7.0인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 상대점도(relative viscosity)는 우베로데 점도계를 사용하여 25°C 에서 측정한 값으로 한다.

본 발명의 제조방법에서는 전체 말단의 75몰% 이상이 아미노기인 폴리아미드 수지(C), 아미노기 및 이미드 구조를 형성할 수 있는 말단 봉쇄제(D)를 반응시킴으로써 폴리아미드 수지(B)를 수득하면 양호하다. 이 때, 폴리아미드 수지(C)를 구성하는 단위의 75몰% 이상은 카프로아미드 단위인 것이 바람직하다. 또한 폴리아미드 수지(C)의 상대점도는 2.0 내지 7.0인 것이 바람직하다. 또한 말단 봉쇄제(D)의 적어도 일부는 환상 산 무수물인 것이 바람직하다. 이 때, 환상 산 무수물의 적어도 일부를 무수 프탈산 또는 무수 석신산으로 하면 양호하다.

본 발명은 또한 별도의 측면으로부터 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 폴리아미드 수지를 제공한다. 이러한 폴리아미드 수지의 바람직한 형태는 폴리아미드 수지(B)의 바람직한 형태로서 상기에서 설명한 바와 같다. 본 발명의 폴리아미드 수지는 말단에서 반응을 억제하여야 할 용도에 적절하며 이의 용도는 EVOH(A)와의 배합에 한하지 않는다.

EVOH(A)는 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체를 비누화하여 수득할 수 있다. 비닐 에스테르로서는 아세트산비닐이 대표적인 예로서 들 수 있지만, 기타 비닐 에스테르, 예를 들면, 지방산 비닐 에스테르(프로피온산비닐, 피발산비닐 등)도 사용할 수 있다.

EVOH(A)는 에틸렌 단위의 함유량은 10 내지 65몰%, 20 내지 45몰%가 보다 적절하다. 에틸렌 함유량이 10몰% 미만에서는 고습도시의 가스 차단성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 에틸렌 함유량이 65몰%를 초과하면 가스 차단성이 충분하지 않은 경우가 있다. 또한, EVOH(A)의 비누화도는 90몰% 이상, 또한 96몰% 이상, 특히 98몰% 이상이 적절하다. 비누화도가 90몰% 미만에서는 고습도시의 가스 차단성이 저하될 뿐만 아니라 EVOH의 열안정성이 악화되며 막 형성하여 수득한 막면에 결이 발생하기 쉬워진다.

EVOH(A)는 소량, 예를 들면, 10몰% 하기의 공중합 성분을 함유할 수 있다. 공중합성분으로는 프로필렌, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 헥센, 옥텐 등의 α -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드 및 이의 무수물; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 및 이의 염 등을 들 수 있다.

EVOH(A)의 용융 유동 지수(MFI)(190°C , 2160g)의 바람직한 범위에서는 0.1 내지 100g/10분을 예시할 수 있다. 단, 융점이 190°C 부근 또는 190°C 를 초과하는 경우에는 190°C 이상의 복수의 온도에서 MFI를 측정하여, 편대수 그래프 위에서 절대온도의 역수를 횡축, MFI(대수)를 종축으로 취하고 190°C 에서 외삽한 값을 당해 수지의 MFI로 한다.

본 발명은 수지 조성물의 MFI(230°C , 2160g)는 1.0 내지 100g/10분이 바람직하다. 230°C 에서 MFI는 190°C 에서의 MFI와 동일하게 하여 구한다.

제반 특성의 향상을 위해 EVOH(A)에는 각종 미량 성분을 첨가할 수 있다. EVOH에서의 첨가 성분으로는 카복실산 또는 이의 염, 인산 화합물, 붕소 화합물, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등이 공지되어 있다. 이들 성분의 첨가에 의해 용련성이나 EVOH를 다른 수지와 적층할 때에 층간 접착성을 개선할 수 있다. 미량 성분의 첨가는, 예를 들면, EVOH를 소정의 성분을 함유하는 수용액에 접촉시킴으로써 실시할 수 있다.

알칼리 금속염은 EVOH의 층간 접착성을 개선하는 바람직한 성분이지만 EVOH에 접착시키는 수용액이 알칼리성이면 EVOH의 용융 성형시의 안정성이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 알칼리 금속염을 함유하는 수용액에는 아세트산으로 대표되는 카복실산이 첨가되는 경우가 많다. 그러나, EVOH 중의 카복실산기가 많아지면 특히 식품 포장의 용도에서는 카복실산기에 기인하는 냄새가 문제로 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 알칼리 금속염을 함유하는 수용액에 탄산 가스를 용해시키면 양호하다.

붕소 화합물은 EVOH의 용융성을 개선하는 바람직한 성분이지만 용융성에 관해서는 새로운 개선이 요구되고 있다, 이러한 개선은 붕소 화합물을 함유하는 수용액에 탄산 가스를 함유시킴으로써 할 수 있게 된다. 즉, 탄산 가스를 함유시킴으로써 카복실산의 함유량을 적게 하며 다시 붕소 화합물을 첨가한 수용액으로 처리하면 EVOH의 용융성, 나아가서는 EVOH와 폴리아미드 수지를 함유하는 수지 조성물의 용융성을 개선할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에서 EVOH(A)는 종래부터 공지되어 있는 EVOH를 특별한 제한 없이 사용할 수 있지만 상기를 고려하면 알칼리 금속염 및 붕소 화합물에서 선택되는 하나 이상을 함유하며 또한 탄산 가스를 함유하는 수용액에 EVOH를 접착시키는 공정을 포함하는 제조방법으로 수득하는 것이 바람직하다.

수용액으로 처리하는 EVOH의 형상에 제한은 없지만, 펠릿상으로 성형한 EVOH를 사용하면 양호하다. EVOH 펠릿은, 예를 들면, 비누화 후의 EVOH의 알콜 용액을 응고욕 중에서 스트랜드상으로 석출시켜 이러한 스트랜드를 절단함으로써 수득할 수 있다. 이와 같이 수득한 함수 상태에 있는 EVOH 펠릿(함수 EVOH 펠릿)은 수용액에 의한 처리에 적합하다.

수용액에서 탄산 가스의 양은 특별한 제한은 없지만 공기중의 탄산 가스가 자연적으로 용해되는 정도보다 많은 양을 용해시키는 것이 바람직하다. 수용액 중의 탄산 가스의 농도(구체적으로는 유리된 이산화탄소와 탄산의 합계로부터 산출되는 농도)는 0.5mmol/L 이상, 또한 2mmol/L 이상, 특히 10mmol/L 이상이 바람직하다. 탄산 가스의 용해량을 올리기 위해 1.5 내지 10기압 정도의 가압 조건하에 처리할 수 있다.

연속식 처리용기, 특히 탑식 처리용기를 사용하여 연속적으로 EVOH 펠릿을 처리하는 경우, 수용액 중의 탄산 가스 농도가 너무 높으면 EVOH 펠릿 주위에 기포가 발생하여 펠릿의 침강에 영향을 미치는 경우가 있다. 따라서, 연속적으로 처리하는 경우에는 수용액 중의 탄산 가스 농도를 포화 탄산 가스 농도보다 낮으며, 예를 들면, 포화 탄산 가스 농도의 0.95배 이하, 바람직하게는 포화 탄산 가스 농도의 0.9배 이하로 설정하는 것이 양호하다. 단, 수용액에 의한 EVOH 펠릿의 처리는 회분식 처리용기를 사용하여 실시할 수 있다.

EVOH를 처리하기 위한 수용액은 알칼리 금속염을 함유하는 것이 바람직하다. 알칼리 금속염을 첨가하면 수지 조성물의 층간 접착성 및 용융성을 개선할 수 있다. 수용액에서 알칼리 금속염의 함유량의 바람직한 범위는 EVOH 펠릿의 함수율에도 따르지만 일반적으로 0.05 내지 40mmol/L이다. 이 범위의 보다 바람직한 하한은 0.1mmol/L이며, 보다 적절한 상한은 20mmol/L이다.

알칼리 금속염의 양이온 종류에 한정은 없으며 알칼리 금속염은 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 루비듐염, 세슘염, 바람직하게는 나트륨염, 칼륨염, 특히 바람직하게는 칼륨염으로서 첨가하면 양호하다. 칼륨염을 사용하면 층간 접착성 및 용융성이 모두 우수한 EVOH와 폴리아미드를 함유하는 수지 조성물을 수득하기 쉬워진다.

알칼리 금속염의 음이온 종류에 한정은 없으며 알칼리 금속염은 탄산염, 탄산수소염, 인산염, 인산수소염, 수산화물, 카복실산염, 바람직하게는 탄산염, 탄산수소염, 인산수소염, 수산화물로서 첨가하면 양호하다. 또한, 붕산염으로서 첨가할 수 있다. 단, 카복실산기의 함유량을 적게 하기 위해서는 카복실산염은 피해야 한다.

EVOH를 처리하기 위한 수용액은 붕소 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 붕소 화합물을 첨가하면, 예를 들면, 수지 조성물의 용융 성형시에 다이 립부에서 「눈곱」의 발생을 억제할 수 있다. 수용액에서 붕소 화합물의 바람직한 농도는 붕소 원소 환산으로 0.1 내지 50mmol/L이다. 이의 농도의 바람직한 하한은 0.5mmol/L, 또한 1mmol/L 이상이며, 보다 바람직한 상한은 40mmol/L, 또한 30mmol/L이다. 이의 농도가 50mmol/L을 초과하면 EVOH가 겔화되기 쉬우며 성형체의 외관이 악화되는 경우가 있다.

붕소 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 붕산류, 붕산에스테르, 붕산염, 수소화붕소류를 예시할 수 있다. 붕산류로서는 오르토붕산, 메타붕산, 4붕산 등, 붕산에스테르로서는 붕산트리에틸, 붕산트리메틸 등, 붕산염으로서의 붕산류의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 붕사 등을 사용하면 양호하다. 특히 바람직한 붕소 화합물은 오르토붕산(이하, 단순히 「붕산」이라고 표시하는 경우가 있다)이다.

특히 식품 포장의 용도에 제공하는 경우에는 EVOH를 처리하는 수용액에 카복실산 또는 이의 염을 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 수용액에 카복실산 또는 이의 염을 첨가하지 않아도 EVOH에 잔존하는 카복실산 또는 이의 염이 EVOH에서 수용액으로 용출되는 경우가 있다. 그러나 여기에 유래하는 미량의 카복실산기는 문제가 될 정도로 냄새를

발생시키지 않는다.

EVOH를 처리하는 수용액은 추가로 인산 화합물을 첨가할 수 있다. 인산 화합물을 첨가하면 수지 조성물의 용융 성형시의 뭉름성, 내착색성, 특히 고온 성형시의 내착색성과 층간 접착성의 균형을 취하기 쉬워진다. EVOH에 적당한 양의 인산 화합물을 첨가하면 용융 성형에 의한 성형체의 착색 및 겔·버트의 발생을 억제할 수 있다. 수용액에서 바람직한 인산 화합물의 농도는 인산기 환산으로 0.01 내지 10mmol/L이다. 이 농도의 보다 바람직한 하한은 0.03mmol/L, 또한 0.05mmol/L, 특히 0.1mmol/L이며, 보다 바람직한 상한은 5mmol/L, 또한 3.5mmol/L, 특히 2.5mmol/L이다.

인산 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 무기 인산 화합물이 바람직하며 인산, 아인산, 이들의 염을 예시할 수 있다. 인산염은 제일인산염, 제이인산염, 제삼인산염의 어떤 것이라도 양호하다. 인산염의 양이온 종류에도 한정은 없지만, 알칼리 금속염이 적절하다. 특히 바람직한 인산 화합물로서는 인산이수소나트륨, 인산이수소칼륨, 인산수소이나트륨, 인산수소이칼륨을 들 수 있다.

EVOH를 처리하는 수용액은 추가로 알칼리 토금속염을 함유할 수 있다. 단, 알칼리 토금속염은 난용성의 탄산염을 형성하기 쉬우므로 대량으로 첨가하는 것은 적당하지 않다. 용도에 따라서는 적당량의 알칼리 토금속염을 첨가함으로써 용융 성형시의 뭉름성을 보다 개선할 수 있는 경우가 있다. 수용액에서 바람직한 알칼리 토금속 환산으로 0 내지 10mmol/L이다. 이 농도의 보다 바람직한 상한은 5mmol/L, 또한 3mmol/L이다.

알칼리 토금속염의 양이온 종류에 한정은 없으며 마그네슘염, 칼슘염, 바륨염, 스트론튬염 등을 사용하면 양호하지만, 마그네슘염, 칼슘염이 적절하다. 알칼리 토금속염의 음이온 종류에도 한정은 없으며 탄산염, 탄산수소염, 인산염, 인산수소염, 수산화물, 카복실산염 등을 사용하면 양호하지만, 탄산염, 탄산수소염, 인산수소염, 수산화물이 적절하다. 알칼리 토금속염의 대부분은 물에 난용성이지만, 탄산의 존재에 의해 이의 용해도는 높아진다. 알칼리 토금속염에 관해서도 카복실산염 이외로서 첨가하는 것이 바람직하다.

EVOH를 처리하는 수용액의 pH는 3.5 내지 6.5가 바람직하다. 탄산 가스를 함유시키면 수용액을 상기 정도의 산성으로 조정하는 것은 용이하다. pH의 값은 3.8 이상, 또한 4 이상이 바람직하며 6.3 이하, 또한 6.0 이하, 특히 5.8 이하가 바람직하다.

수용액과 EVOH의 접촉은, 예를 들면, EVOH 펠릿을 수용액에 침지시켜 실시하면 양호하다. EVOH 펠릿의 형상은 분말, 입상, 구상, 원주 등의 임의적이다. EVOH 펠릿은 함수 상태에서 수용액에 접촉시키면 양호하다. 첨가하는 성분을 EVOH 펠릿에 효율적으로 또한 균일하게 함유시키기 때문이다. EVOH 펠릿의 함수율은, 예를 들면, 10 내지 80중량%가 적절하며, 20중량% 이상, 또한 30중량% 이상이 바람직하며 75중량% 이하, 또한 70중량% 이하가 바람직하다.

EVOH를 처리하는 수용액의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 90°C가 바람직하다. 10°C 미만에서는 균일한 첨가에 장시간을 요하며 90°C를 초과하면 탄산 가스의 포화 용해도가 저하되어 충분한 양의 탄산 가스를 수용액 중에 함유시키는 것이 곤란해지며 펠릿끼리 응착할 염려도 있다. 수용액의 온도는 20°C 이상, 또한 30°C 이상이 보다 바람직하며 85°C 이하, 또한 80°C 이하가 보다 바람직하다. 수용액의 온도를 70°C 이상으로 하는 경우에는 탄산의 용해도의 저하를 보충하기 위해 1.5 내지 10기압 정도의 가압하에 접촉시키면 양호하다.

EVOH를 수용액에 접촉시키는 처리시간은 EVOH의 형상에 따르지만, 1 내지 10mm 정도의 펠릿의 경우에는 1시간 이상, 또한 2시간 이상이 보다 바람직하다.

미리 EVOH를 수용액에 접촉시키고 나서 첨가하는 성분이나 탄산 가스를 이러한 수용액에 용해시킬 수 있다. 그러나 첨가제를 균일하게 함유하는 안정된 품질의 EVOH를 수득하기 위해서는 미리 조정된 수용액을 EVOH와 접촉시키는 것이 바람직하다.

EVOH와 수용액의 접촉은 회분방식, 연속방식의 어떤 것이라도 양호하다. 연속방식에서는 탑형의 용기 중에서 EVOH를 서서히 아래쪽으로 이동시키면서 연속적으로 공급되는 수용액과 접촉시키는 방법을 적절한 예로서 들 수 있다.

수용액과의 접촉에 의해 미량 성분이 첨가된 EVOH(EVOH 수지 조성물)는, 필요에 따라, 탈액하고 나서 건조공정에 제공된다. 건조방법은 특별히 한정되지 않으며 유동식 건조기를 사용하거나 정치식 건조기를 사용할 수 있으며 이들을 병용할 수 있지만 우선 유동건조법으로 건조시켜 계속해서 정치건조법으로 건조하는 방법이 바람직하다. 건조온도는 특별히 한정되지 않지만, 70 내지 120°C 정도가 적절하다. 건조 후의 EVOH의 함수율은, 예를 들면, 1중량% 이하, 바람직하게는 0.5중량% 이하로 하면 양호하다. 이와 같이 수득된 건조 EVOH 펠릿이 폴리아미드 수지와 혼합, 바람직하게는 용융 혼련된다.

EVOH(A)은 알칼리 금속염을 알칼리 금속 환산으로 0.1 내지 20 $\mu\text{mol/g}$ 함유하며, 95°C의 물에 10시간 침지 처리하

여 추출된 카복실산기(c1)를 0 내지 2 $\mu\text{mol/g}$ 함유하며 또한, 95°C의 0.05규정 수산화나트륨 수용액에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c2)를 0 내지 40 $\mu\text{mol/g}$ 함유하는 것이 바람직하다.

이러한 바람직한 EVOH(A1)는 카복실산기가 적으므로 악취를 발생하기 어려우며 알칼리 금속염을 소정량 함유하므로 용융 성형시의 용련성도 우수하다. EVOH(A1)는 상기한 수용액과 접촉함으로써 수득할 수 있지만 이외의 방법에 따라 수득한 것일 수 있다.

EVOH(A1)에서는 알칼리 금속염에 의해 수지 조성물에서의 층간 접착성, 및 용융 성형시의 내착색성 및 용련성이 개선된다. 알칼리 금속염의 함유량이 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 미만에서는 이들 특성의 개선이 불충분하며, 20 $\mu\text{mol/g}$ 를 초과하면 용융시의 내착색성이 불량해지는 경우가 있다. 알칼리 금속염의 함유량이 0.1 내지 0.3 $\mu\text{mol/g}$ 의 경우에는 용융시의 내착색성 및 용련성은 비교적 양호하지만, 다른 수지와와의 다층 구성에서 사용할 때에 통상적인 산 무수물 변성의 접착성 수지에서는 접착 강도가 불충분해진다.

알칼리 금속염의 함유량이 바람직한 하한은 0.3 $\mu\text{mol/g}$ 이상, 또한 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 바람직한 상한은 15 $\mu\text{mol/g}$, 또한 10 $\mu\text{mol/g}$, 특히 8 $\mu\text{mol/g}$ 이다.

알칼리 금속염의 함유량과, EVOH(A1)의 에틸렌 함유량은 수학식 1을 만족시키는 것이 바람직하다.

수학식 1

$$0.95 \times \exp(0.039 \times ET) - 2 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times ET) + 2$$

위의 수학식 1에서,

a는 알칼리 금속 환산에서의 알칼리 금속염의 함유량($\mu\text{mol/g}$)이며,

ET는 EVOH에서의 에틸렌 함유량(몰%)이다.

a가 수학식 1에서의 상한을 초과하는 경우에는 EVOH(A1)의 색상이 악화되는 경우가 있으며 수학식 1에서의 하한 미만인 경우에는 용련성 및 접착성이 악화되는 경우가 있다. a는 수학식 1a를 만족하는 것이 보다 바람직하며 수학식 1b를 만족하는 것이 특히 바람직하다.

수학식 1a

$$0.95 \times \exp(0.039 \times ET) - 1.5 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times ET) + 1.5$$

수학식 1b

$$0.95 \times \exp(0.039 \times ET) - 1 \leq a \leq 0.95 \times \exp(0.039 \times ET) + 1$$

95°C의 물에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c1)의 양은 EVOH에 함유되어 있는 카복실산 및 카복실산염의 합계량에 거의 대응한다. 카복실산기(c1)의 함유량은 1.5 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 1 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 이하가 보다 바람직하다.

95°C의 0.05규정 수산화나트륨 수용액에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c2)의 양은 EVOH에 함유되어 있는 카복실산 및 카복실산염과, EVOH에 잔존하는 미비누화의 카복실산 에스테르기의 합계량에 거의 대응한다. 수산화나트륨에 의해 EVOH에 잔존하는 카복실산 에스테르기는 비누화되며, 카복실산염을 유리하기 때문이다. 카복실산기(c2)의 함유량은 20 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 10 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 5 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 2 $\mu\text{mol/g}$ 이하가 보다 바람직하다.

EVOH를 함유하는 수지의 용융 혼련은 통상적으로 200°C 이상의 고온에서 실시된다. 따라서 EVOH에 잔존하는 카복실산 에스테르기는 물과 반응하여 가수분해되어 카복실산을 유리하거나 카복실산이나 카복실산염과 에스테르 교환반응하거나 한다고 생각된다. 또한, 카복실산이나 카복실산염이 EVOH의 수산기와 반응하여 카복실산 에스테르를 생성하거나 카복실산 에스테르기와 에스테르 교환반응을 하거나 한다고 생각된다. 따라서, 용융 성형, 특히 장시간의 용융 성형에서는 이러한 용융 수지내에서 화학반응에 의한 영향을 무시할 수 없다.

EVOH(A1)는 이러한 점에 착안한 것이며 서로 변환할 수 있는 카복실산, 카복실산염 및 카복실산 에스테르의 함유량의 합계량을 규정함으로써 용융안정성의 개선과 냄새 발생의 방지를 도모하는 것이다. 당초부터 유리되어 존재하는 카복실산기(c1)의 양을 제한하며 가열 용융하에 유리될 수 있는 것도 포함하는 카복실산기 (c2)의 양을 제한함으로써 냄새가 억제되며, 용련성이 우수한 수지 조성물을 수득할 수 있다.

EVOH(A)의 바람직한 별도의 예는 알칼리 금속염을 알칼리 금속 환산으로 0.1 내지 20 $\mu\text{mol/g}$ 함유하며, 95°C의 물에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c1)를 0 내지 2 μmmol 함유하며 또한 비누화도가 99.7 내지 100몰%인 EVOH(A2)이다.

EVOH(A2)에서는 카복실산기(c2)의 양을 대신하여 미비누화의 카복실산 에스테르기의 양을 비누화도에 의해 규정한다. EVOH(A2)의 비누화도는 99.7몰% 이상, 또한 99.8몰% 이상, 특히 99.9몰% 이상, 특히 99.95몰% 이상이 바람직하다.

EVOH(A)는 붕소 화합물을 함유할 수 있다. EVOH의 붕소 화합물의 함유량은 붕소 원소 환산치로 1 내지 200 $\mu\text{mol/g}$ 이 적절하다. 이의 함유량은 2 $\mu\text{mol/g}$ 이상, 또한 3 $\mu\text{mol/g}$ 이상이 바람직하며 150 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 100 $\mu\text{mol/g}$ 이하가 보다 바람직하다.

EVOH(A)는 인산 화합물을 함유할 수 있다. EVOH의 인산 화합물의 함유량은 인산기 환산으로 5 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 4 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 3 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 1.5 $\mu\text{mol/g}$ 이하가 바람직하며 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 이상, 또한 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 이상, 특히 0.1 5 $\mu\text{mol/g}$ 이상, 특히 0.2 $\mu\text{mol/g}$ 이상이 바람직하다.

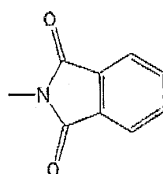
이 때, EVOH(A)에서 인산기 환산으로 인산 화합물의 함유량(d: $\mu\text{mol/g}$)에 대한 알칼리 금속 환산으로 알칼리 금속염의 함유량(a: $\mu\text{mol/g}$)의 비(a/d)는 2.4 내지 50이 바람직하다. 색상 및 용련성이 양호한 수지 조성물이 수득되기 때문이다. 이의 비(a/d)가 2.4 미만이면 충분한 용련성이 얻어지지 않는 경우가 있으며 비(a/d)가 50을 초과하면 색상이 악화되며 용련성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 비(a/d)는 40 이하, 또한 30 이하가 보다 바람직하다.

EVOH(A)는 알칼리 토금속염을 함유할 수 있다. EVOH의 알칼리 토금속염의 함유량은 알칼리 토금속 환산으로 0 내지 10 $\mu\text{mol/g}$ 이 적절하다. 이의 함유량은 5 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 3 $\mu\text{mol/g}$ 이하가 바람직하다. 용융 성형시의 착색 억제를 중시해야 할 경우에는 이의 함유량은 2 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 또한 1 $\mu\text{mol/g}$ 이하, 특히 실질적으로 함유되지 않는 범위에서 하는 편이 양호하다.

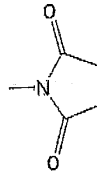
본 발명의 수지 조성물을 구성하는 폴리아미드 수지(B)는 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있다. 이의 비율이 70몰% 미만인 경우에는 용련성이 충분하게 개선되지 않으며, 외관이 우수한 성형체를 수득하는 것이 곤란해진다. 이 비율은 적절하게는 75몰% 이상이다.

이미드 구조로서는 특별한 제한은 없지만, 이미드 구조의 적어도 일부가 환상 이미드 구조인 것이 바람직하다. 이러한 구조를 구성하는 환상 이미드로서는, 예를 들면, 프탈이미드, 석신이미드, 글루타르이미드, 3-메틸글루타르이미드, 말레이미드, 디메틸말레이미드, 트리멜리트이미드, 피로멜리트이미드, 바람직하게는 프탈이미드, 석신이미드를 들 수 있다. 프탈이미드 구조를 함유하는 말단의 봉쇄 구조는 화학식(화1)에 의해 석신이미드 구조를 함유하는 말단의 봉쇄 구조는 화학식(화2)에 의해 나타낼 수 있다.

화학식 1



화학식 2



폴리아미드 수지(B)의 말단 아미노기의 양은 수지 1g당 백만분의 10당량 이하, 즉, $10 \mu\text{eq/g}$ 이하가 바람직하며 $7 \mu\text{eq/g}$ 이하가 보다 바람직하며 $4 \mu\text{eq/g}$ 이하가 특히 바람직하다. 말단 아미노기의 양이 $10 \mu\text{eq/g}$ 을 초과하는 경우, 용융 성형시의 용런성이 충분하게 개선되거나 수지 조성물의 색조가 저하되거나 하는 경우가 있다.

폴리아미드 수지(B)의 종류로서는 특별한 제한은 없지만, 카프로아미드를 주체로 하는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 구체적으로는 폴리아미드 수지(B)를 구성하는 단위의 75몰% 이상이 카프로아미드 단위인 것이 바람직하다. 폴리아미드 수지(B)로서는, 예를 들면, 폴리카프로아미드(PA6), 카프로락탐/라우릴락탐 공중합체(PA6/12), 카프로락탐/헥사메틸렌아디프아미드 공중합체(PA6/66) 등을 사용하면 양호하다.

카프로아미드 단위 이외의 구성단위로서는 부티로락탐, 라우릴락탐 등의 카프로락탐 이외의 환상 락탐; 1,10-아미노데칸산, 1,12-아미노도데칸산 등의 아미노카복실산; 말론산, 석신산, 글루탐산, 아디프산, 피멜산, 수베르산 아젤산, 세바스산, 운데칸디온산, 도데칸디온산, 헥사데카디온산 에이코산디온산, 에이코센디온산, 도코산디온산, 2,2,4-트리메틸아디프산, 다이머산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 크실릴렌디카복실산 등의 디카복실산; 에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 트리데카메틸렌디아민, 헥사데카메틸렌디아민, 2,2,4(또는 2,4,4)-트리메틸헥사메틸렌디아민, 사이클로헥산디아민, 메틸사이클로헥산디아민, 비스-(4,4'-아미노사이클로헥실)메탄, 크실릴렌디아민, 페닐렌디아민 등의 디아민으로부터 유도되는 구조단위를 예시할 수 있다.

폴리아미드 수지(B)의 상대점도 $[\eta]$ 은 2.0 내지 7.0의 범위가 바람직하며, 2.5 내지 5.0이 보다 바람직하다. 상대점도 $[\eta]$ 가 2.0 미만의 경우에는 용융 성형시의 스트랜드화 및 필름화가 곤란해진다. 한편, 상대점도 $[\eta]$ 이 7.0을 초과하는 경우에는 용융점도가 너무 높고 EVOH(A)와의 상용성이 낮아지며 바람직한 용융 성형성을 얻는 것이 곤란해진다.

폴리아미드 수지(B)의 MFI는 0.1 내지 100g/10분(230°C , 2160g)의 범위가 바람직하며 1 내지 50g/10분이 보다 바람직하다. MFI가 0.1g/10분 미만의 경우에는 용융 점도가 너무 높으며 EVOH와의 상용성이 낮아지며 바람직한 용융 성형성을 얻는 것이 어렵다. 한편, MFI가 100g/10분을 초과하는 경우에는 용융 성형시의 스트랜드화 및 필름화 등이 곤란해진다.

폴리아미드 수지(B)의 제조방법으로서 특별한 제한은 없지만, 이의 말단에 이미드 구조를 적당량 함유시키기 위해 이미드 결합을 포함하는 단량체를 사용하거나 제조공정 중에 이미드화를 실시하는 것이 필수적이다. 이들 중에서도 분자량 조절이 용이해지는 점에서 제조공정 중에 이미드화를 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 a)폴리아미드 수지(B)의 중합시에 말단 봉쇄제(D)와 분자량 조절제를 첨가하여 중합도와 말단 구조를 조정하는 방법, b)미리 분자량 조절제를 사용하여 중합되는 폴리아미드 수지(C)에 말단 봉쇄제(D)를 반응시켜 말단 구조를 조정하는 방법을 들 수 있다. 말단 봉쇄를 확실하게 실시한다는 점에서는 b)의 제조방법이 바람직하다.

분자량 조절제로서는 에탄디아민, 1,3-프로판디아민, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 사이클로헥산디아민, 메틸사이클로헥산디아민, 사이클로헥산디메타나미민, 비스(4,4'-아미노사이클로헥실)메탄, 트리메틸펜탄-1,5-디아민, 2,2,4(또는 2,4,4)-트리메틸헥산-1,6-디아민, 크실릴렌디아민 등의 탄소수 4 내지 20의 디아민을 예시할 수 있다. 이들 중에서도 화합물 자체의 비점 및 반응성, 분자량 조절의 정밀도, 목적하는 폴리아미드 수지(C)의 수율의 관점에서는 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민이 바람직하다.

분자량 조절제로서 상기한 디아민에 추가하여 폴리아미드 수지의 분자량 조절제로서 공지된 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 카프르산, 펠라곤산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 등의 지방족 모노카복실산; 사이클로헥산카복실산, 메틸사이클로헥산카복실산 등의 지환식 모노카복실산;

벤조산, 톨루산, 에틸벤조산, 페닐아세트산 등의 방향족 모노카복실산을 조합하여 사용할 수 있다.

분자량 조절제를 사용하여 수득되는 폴리아미드 수지(C)에서는 전체 말단의 75몰% 이상이 아미노기인 것이 바람직하다. 이의 비율이 75몰% 미만인 경우에는 폴리아미드 수지(B)의 말단 구조에 차지하는 이미드 구조의 비율을 충분히 높일 수 없게 된다. 이의 비율은 적절하게는 85몰% 이상이다.

폴리아미드 수지(C)의 종류로서는 특별한 제한은 없지만, 카프로아미드를 주체로 하는 폴리아미드 수지가 바람직하다. 구체적으로는 폴리아미드 수지(C)를 구성하는 단위의 75몰% 이상이 카프로아미드 단위인 것이 바람직하다. 이러한 폴리아미드 수지(C)로서는 상기한 폴리아미드 수지(B)와 동일한 수지가 예시된다. 카프로아미드 단위 이외의 구성단위에 대해서도 상기 예시와 동일하다.

폴리아미드 수지(C)는, 예를 들면, 상기 구성단위를 형성할 수 있는 단량체와, 분자량 조절제를 혼합하고, 200 내지 280°C의 범위에서 0.2 내지 4시간 동안 용융중합함으로써 수득할 수 있다. 수지의 전체 말단의 75몰% 이상을 아미노기로 하기 위해서는 디아민을 단량체에 대하여 0.01 내지 2중량%의 범위에서 가하는 것이 바람직하다.

이와 같이 수득된 폴리아미드 수지(C)의 상대점도 $[\eta]$ 는 2.0 내지 7.0, 또 한 2.5 내지 5.0이 바람직하다. 상대점도 $[\eta]$ 가 2.0 미만의 경우에는 폴리아미드 수지(B)를 제조할 때에 스트랜드화가 어려워진다. 한편, 상대점도 $[\eta]$ 가 7.0을 초과하는 경우에는 폴리아미드 수지(B)를 제조할 때에 말단 봉쇄제(D)와의 상용성이 저하된다.

말단 봉쇄제(D)는 폴리아미드 수지(C)에 함유되는 아미노기와 이미드 구조를 형성할 수 있는 화합물이면 특별한 제한은 없다. 이러한 화합물로서는 무수 석신산, 무수 프탈산, 무수 글루타르산, 무수 3-메틸글루타르산, 무수 말레산, 무수 디메틸말레산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등의 환상 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도 폴리아미드 수지(C)의 아미노기와 반응성, 화합물 자신의 열안정성 등의 관점으로부터 무수 프탈산, 무수 석신산이 바람직하다.

폴리아미드 수지(B)는 폴리아미드 수지(C)를 회분식 반응기, 단축 또는 2축 압출기 등을 사용하여 190 내지 290°C의 범위, 바람직하게는 폴리아미드 수지(C)의 용점 +5°C 내지 +80°C의 범위에서 말단 봉쇄제(D)와 혼합하여 반응시킴으로써 수득된다. 반응온도가 190°C를 하회하면 폴리아미드 수지(C)와 말단 봉쇄제(D)의 반응성이 저하될 염려가 있다. 한편, 290°C를 초과하면 폴리아미드 수지(C) 그 자체가 열분해될 염려가 있다.

말단 봉쇄제(D)의 첨가량으로서 폴리아미드 수지(C)의 아미노기의 양에 대하여 0.95 내지 3.0당량의 범위가 바람직하며 1.0 내지 2.0당량이 보다 바람직하다. 말단 봉쇄제(D)의 첨가량이 0.95당량 미만인 경우, 수득되는 폴리아미드 수지(B)에 함유되는 이미드 구조의 양이 불충분해질 염려가 있다. 한편, 말단 봉쇄제(D)의 첨가량이 3.0당량을 초과하는 경우, 수득되는 폴리아미드 수지(B)에 색조 불량이나 미반응물의 블리드 아웃 등의 문제가 발생될 염려가 있다. 이 경우의 반응시간으로서 0.1 내지 30분 동안의 범위가 바람직하다.

폴리아미드 수지(B)에 대한 EVOH(A)의 중량비(A/B)는 95/5 내지 50/50의 범위가 바람직하며 92/8 내지 60/40이 보다 바람직하며 90/10 내지 70/30이 특히 바람직하다. 중량비가 95/5를 초과하는 경우, 내열수성이 불충분해지며 수지 조성물로 이루어진 포장재를 레토르트 처리할 때 및 처리한 직후에 외관 이상이 일어나는 경우가 있다. 한편, 중량비(A/B)가 50/50 미만의 경우, 수득되는 수지 조성물의 가스 차단성이 저하되는 경우가 있다.

본 발명의 수지 조성물에는 본 발명에 따라 나타나는 효과를 억제하지 않는 범위에서 산화방지제, 색제, 자외선흡수제, 슬립제, 대전방지제, 가소제, 봉산 등의 가교제, 무기 충전제, 무기 건조제 등의 각종 첨가제, 고흡수성 수지 등의 각종 수지를 배합할 수 있다.

EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 필요에 따라 첨가제를 가하여, 혼합하는 데는 공지된 방법을 사용하면 양호하다. 공정의 간편성 및 코스트의 관점에서는 단축 또는 2축 스크류 압출기(동방향 또는 이방향), 인텐시브 믹서, 연속식 인텐시브 믹서 등을 사용하는 용융 혼련법이 바람직하다. 혼련온도로서는 150 내지 280°C의 범위가 적절하다. 수득되는 수지 조성물의 산화방지를 위해서는 호퍼 입구를 질소 밀봉하고 저온에서 압출하면 양호하다. 혼련시간은 간편이 좋은 결과를 수득할 수 있지만, 수지 조성물의 산화방지 및 생산효율의 관점에서, 0.1 내지 20분이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물은 적절한 성형방법을 채용함으로써 각종 성형체, 예를 들면, 필름, 시트, 용기, 기타로 성형할 수 있다. 이 때, 본 발명의 수지 조성물을 일단 펠릿으로 하고나서 성형할 수 있으며 수지 조성물의 각 성분을 건조 배합하여, 직접 성형할 수 있다. 이와 같이 수득된 용융 성형체는 가스 차단성이 우수하며 탁월한 내열수성을 갖기 때문에 식품 포장에서의 사용, 특히 열 밀봉에 의해 밀봉된 용기, 자루, 파우치, 용기의 뚜껑, 보일 또는 레토르트 살균 식품의 포장용기 등으로서 사용에 적합하다. 본 발명의 수지 조성물은 식품 이외의 포장, 예를 들면, 의약품, 농약, 화장품, 세제, 유기 약품, 오디오 부품, 문구 등의 포장용 재료로서도 바람직한 특성을 갖는다.

본 발명의 수지 조성물을 함유하는 구조체는, 예를 들면, 보일 또는 레토르트 살균용 용기로서 유용하다. 여기서, 구조체란 형상이 3차원 상의 특징을 갖는 성형체를 말하며 자루, 용기, 이의 뚜껑, 파우치 등이 해당한다.

본 발명의 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하는 다층체, 예를 들면, 다층 필름, 다층 구조체도 상기에 예시한 용도에 있어서 유용하다.

본 발명의 수지 조성물을 포함하는 필름도 상기 구조체와 동일하게 유용하다. 필름은 수지 조성물을 용융 성형하여 이루어진 단층의 연신 원단(연신용 원단)을 적어도 1축 방향으로 2배 이상 연신함으로써 수득한 연신 필름으로 하면 양호하다. 연신함으로써 원단의 가스 차단성을 보다 향상시킬 수 있게 된다. 또한, 하기 실시예에 기재된 바와 같이 연신 필름을 수득할 때에 상기 수지 조성물을 사용하면 연신 필름을 장기간에 걸쳐 안정적으로 제조할 수 있다.

연신 원단의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물을 압출기로 용융시켜 원형 다이 또는 T 다이에서 토출하면 공정을 간략화할 수 있으며 제조 코스트를 억제할 수 있다. 원단의 연신성을 향상시키기 위해서는 용융 성형하여 수득한 연신 원단을 급냉하면 양호하다. 연신 원단을 급냉하면 냉각중에 수지 조성물의 결정화가 억제되며, 양호한 연신성을 확보하기 쉽다. 급냉방법은 특별히 한정되지 않으며, 수냉법, 공기냉각법, 금속롤 접촉법 등을 적용하면 양호하다.

연신 원단의 연신배율은 2배 이상, 또한 2.5배 이상, 특히 3배 이상이 바람직하다. 연신은 1축 연신, 2축 연신의 어느 것도 양호하지만 연신 필름의 가스 차단성 및 기계 강도를 충분하게 개선하는 데는 2축 연신이 바람직하다. 2축 연신하는 경우에는 면적 배율로 3배 이상, 또한 4배 이상, 특히 6배 이상으로 연신하는 것이 바람직하다.

연신 원단의 연신방법으로서는 더블 버블법, 텐터법, 롤법 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 필름 두께 정밀도가 우수한 점에서 텐터법이 바람직하다. 구체적으로는 수개의 롤을 조합한 세로 연신기로 세로 방향으로 연신한 다음, 텐터식 연신기로 가로 방향으로 연신할 수 있으며 가로 방향으로 연신한 후에 세로 방향으로 연신할 수 있다. 텐터법 또는 더블 버블법으로 동시 2축 연신해도 상관없다.

연신온도는 특별히 한정되지 않지만, 연신 원단을 구성하는 수지 조성물의 용점 하기의 온도, 또한 당해 용점보다 60℃ 이상 낮은 온도, 특히 80℃ 이상 낮은 온도가 바람직하다. 연신온도를 낮게 하면 연신이 곤란해지는 경우가 있다. 따라서, 연신할 때에는 연신 원단을 함수 상태로 하면 양호하다. 함수 상태의 연신 원단을 수득하기 위해서는 함수시킨 수지 조성물 펠릿을 용융 성형하는 방법, 연신 원단을 온수(바람직하게는 60 내지 90℃)에 침지시키는 방법 등을 들 수 있다.

여기서, 연신온도란 연신 직전의 연신 원단의 표면온도를 말한다.

수득된 연신 필름은 가스 차단성 및 기계 강도를 보다 향상시키기 위해 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 단, 열수축성 필름으로서 사용하는 경우에는 열처리는 필요하지 않다. 열처리 온도는 특별히 한정되지 않지만, 연신 필름을 구성하는 수지 조성물의 용점과 열처리 온도의 차이를 10℃ 이하로 하면 양호하다. 열처리 온도도 연신 필름의 표면 온도에 따라 정하는 것으로 한다.

연신 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 3 내지 30 μm 가 바람직하다. 두께가 3 μm 미만의 경우에는 필름의 강도가 저하되며, 핀홀 등이 발생하기 쉬워진다. 한편, 두께가 30 μm 를 초과하는 경우에는 용도가 한정되는 경우가 있으며 두꺼운 연신 원단을 사용하는 것이 필요하므로 균일한 연신이 어려워진다. 연신 필름의 두께는 5 내지 25 μm , 또한 7 내지 20 μm 가 보다 바람직하다.

연신 필름은 단층으로 사용할 수 있지만 기타 재료, 예를 들면, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 등의 열가소성 수지로 이루어진 기재, 접착성 수지 등과 적층하여 다층 필름으로 해도 양호하다. 코스트 등을 고려하는 경우, 전체층 두께에 대한 연신 필름의 두께는 2 내지 30%가 적절하다.

다층 필름을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 단층의 연신 필름에 열가소성 수지를 용융 압출하는 방법, 단층의 연신 필름과 기타 기재 를 유기 티타늄 화합물, 이소시아네이트 화합물, 폴리에스테르계 화합물 등의 접착제를 사용하여 라미네이트하는 방법(건조 라미네이트법) 등을 들 수 있다.

다층 필름의 층 구성으로서는 연신 필름으로 이루어진 층을 E, 열가소성 수지로 이루어진 층을 R, 접착성 수지층을 A로 하여 하기의 층 구성을 예시할 수 있다:

· R1/Ad/E/Ad/R2

(R1, R2)는 (폴리아미드, 폴리올레핀)

(폴리에스테르, 폴리올레핀)

(폴리올레핀, 폴리올레핀) 등

· R1/Ad/E/Ad/R2/Ad/R3

(R1, R2, R3)은 (폴리아미드, 폴리아미드, 폴리올레핀)

(폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀) 등

단, 다층 필름의 층 구성은 상기에 한정되지 않는다. 또한, 상기 예시와 같이 R층은 동일하거나 서로 상이할 수 있다 양호하다.

다층 필름의 일예에는 EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물, 및 이러한 수지 조성물 이외의 열가소성 수지를 공압출 성형하여 다층 연신 원단으로 한 후에 공연신법 등에 의해 적어도 1축 방향으로 바람직하게는 2배 이상으로 연신하여 수득되는 다층 연신 필름이다. 상기 수지 조성물과 기타 열가소성 수지는 바람직하게는 각각 별도의 압출기로 용융되며 원형 다이 또는 T 다이를 사용하여 다층의 상태에서 토출되어, 냉각된다. 공연신 방법으로는 더블 버블법, 텐 터법, 롤법 등으로 1축 또는 2축 연신하는 방법, 롤로 압연하는 방법 등을 들 수 있다.

공압출 및 공연신에 의해서 수득되는 다층 연신 필름은 상기 수지 조성물로 이루어진 층을 E, 폴리아미드 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지 등의 열가소성 수지로 이루어진 층을 R, 접착성 수지층을 Ad로 하면 R1/E/R2, R1/E/Ad/R2, R1/Ad/E/Ad/R2 등의 층 구성을 예시할 수 있다. 여기서도 열가소성 수지로 이루어진 층은 동일하거나 상이할 수 있다. 다층 연신 필름에는 성형시에 발생하는 트림 등의 스크랩으로 이루어진 회수 수지층을 다시 부가할 수 있으며 회수 수지를 열가소성 수지로 이루어진 층에 배합할 수 있다.

다층 필름에서 폴리아미드 수지로서는 특별한 제한은 없지만 폴리카프르아미드(PA6), 폴리헥사메틸렌아디프아미드(PA66), 폴리아우릴락탐(PA12)이 바람직하다. 폴리올레핀 수지로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리펜텐 등의 단독중합체 또는 공중합체를 들 수 있지만, 폴리프로필렌이 바람직하다. 폴리에스테르 수지로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르 엘라스토머 등을 들 수 있다.

다층 연신 원단의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 단층의 연신 원단의 경우와 동일하게 연신성을 향상시키기 위해 용융 성형하여 수득된 다층 연신 원단을 급냉하면 양호하다.

다층 연신 원단의 연신배율, 연신방법, 연신온도, 열처리에 관해서는 연신 원단에 관한 상기 설명과 동일하다.

또한 R1/Ad/E/Ad/R2의 층 구성에서 R1 및 R2가 모두 폴리아미드 수지인 경우에는 우선 당해 폴리아미드 수지의 용점을 초과하는 온도에서 열처리한 후에 당해 폴리아미드 수지의 용점과의 차이가 10°C 이하인 온도에서 열처리하는 2단계의 열처리를 실시하는 것이 바람직하다.

다층 연신 필름의 전층 두께는 특별히 한정되지 않지만, 5 내지 50 μm 가 바람직하다. 전층 두께가 5 μm 미만의 경우에는 필름의 기계 강도가 저하되며, 핀홀 등이 발생하기 쉬워진다. 한편, 전층 두께가 50 μm 를 초과하는 경우에는 용도가 한정되는 경우가 있다. 다층 연신 필름의 두께는 7 내지 30 μm , 특히 9 내지 25 μm 가 보다 바람직하다.

다층 연신 필름은 단독이고 사용할 수 있지만, 기타 재료, 예를 들면, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 등의 열가소성 수지, 접착성 수지 등과의 적층체로 할 수 있다. 기타 재료로서는 보다 구체적으로는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리아미드, 폴리에스테르 등을 들 수 있다.

상기 적층체를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며 다층 필름의 제조와 동일한 방법을 사용하면 양호하다.

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 수지 조성물은 기타 재료로 이루어진 층과 적층하며, 자루, 용기 등의 다층 구조체로서 사용할 수 있다. 이하, 다층 구조체에 관해서 보다 상세하게 설명한다.

기타 재료로서는 열가소성 수지, 접착성 수지에 추가하여, 종이, 금속박 등을 사용할 수 있다. 다층화의 방법도 공압출, 압출 라미네이트, 샌드위치 라미네이트, 건조 라미네이트, 습윤 라미네이트 등을 들 수 있다. 이들 방법에 따라 수득한 시트 또는 필름을, 필요에 따라 자루, 열성형품 용기, 컵, 튜브, 상자 등으로 2차 성형할 수 있다.

다층 구조체를 구성하는 층의 수, 각 층의 재질에 제한은 없다. 단, 투명이 바람직한 용도나 열성형을 수반하는 용도에서는 EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 두께 5 내지 50 μm 의 중간층과, 기타 층, 바람직하게는 열가소성 수지로 이루어진 층을 포함하고, 총 두께 50 내지 600 μm 의 구성이 바람직하다. 보일 또는 레토르트 용도에 제공하는 경우, 상기 기타 층은 레토르트 살균시에 보호층으로 된다. 상기 기타 층에 의해 포장체로서의 강도도 유지되기 쉬워진다.

다층 구조체에 레토르트 살균을 실시하면 EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물의 층에서는 수분이 증가한다. 가스 차단성의 회복을 빠르게 하기 위해서는 다층 구조체의 외부에 신속하게 수분을 도피시키는 것이 바람직하다. 따라서, 다층 구조체로 이루어진 용기에서는 상기 수지 조성물로 이루어진 층의 외측에 투습도가 큰 층, 내측에 투습도가 작은 층을 사용하면 양호하다.

다층 구조체를 열 밀봉하기 위해서는 최내층에 열 밀봉할 수 있는 수지층, 예를 들면, 폴리올레핀층을 배치하면 양호하다. 폴리올레핀으로서는 고밀도, 중밀도 또는 저밀도의 폴리에틸렌; 부텐, 헥센, 4-메틸-1-펜텐 등의 α -올레핀류를 공중합한 폴리에틸렌; 폴리프로필렌 단독중합체; 에틸렌, 부텐, 헥센, 4-메틸-1-펜텐 등의 α -올레핀류를 공중합한 폴리프로필렌; 폴리아세트산비닐; 폴리아크릴산에스테르; 아이오노머 수지 등을 의미한다. 특히 중요한 것은 내열수성이 우수한 폴리프로필렌류이며, 다음으로 저온 밀봉성이 우수한 폴리에틸렌류이다.

기타 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 경우, 열가소성 수지는 다층 구조체의 목적이나 용도에 따른 투습성(透濕性), 내열성, 강도, 열 밀봉성, 투명성 등을 고려하여, 적절하게 선택하면 양호하다. 열가소성 수지로서는 폴리에틸렌, 공중합 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리카프라마이드(PA6), 폴리헥사메틸렌아디프아미드(PA66), 폴리카우릴락탐(PA12) 등의 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐 등을 들 수 있지만, 내열수성, 내투습성이 우수한 폴리프로필렌계 수지, 밀봉성이 우수한 폴리에틸렌계 수지를 함유하는 폴리올레핀층, 강도가 우수한 폴리아미드층이 바람직하다. 각 층간의 접착성 수지로서 불포화 카복실산 또는 이의 무수물로 변성한 올레핀계 공중합체로 대표되는 접착성 수지를 사용할 수 있다.

다층 구조체로서는 EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 층을 E, 열가소성 수지로 이루어진 층을 R로 하여 하기의 층 구성을 예시할 수 있다.

외측 R1/E/R2 내측

(R1, R2)는 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌)

(폴리아미드, 폴리프로필렌) 등

외측 R1/E/R2/R3 내측

(R1, R2, R3)는 (폴리아미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌) 등

외측 R1/R2/E/R3/R4 내측(R1, R2, R3, R4)는 (폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리프로필렌) 등

가공성, 강도 등에 문제가 없으면 EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 층을 최외층에 배치할 수 있다. 어느 경우에도 각 층간에는 필요에 따라 접착층을 설치할 수 있다.

열성형이 필요하지 않은 경우, 기타 재료로서 두께 200 내지 500 μm 의 종이를 기타 재료로서 사용할 수 있다: 이에 따르면 가스 차단성을 갖는 내포대(內包裝) 등을 사용하지 않고 상자형의 액상 식품용 레토르트 포장체를 수득할 수 있다. 수분 차단 및 차광성이 우수한 알루미늄박이나 알루미늄 증착 필름, 또한 실리카, 알루미늄 등의 금속 산화물 증착 필름 등도 기타 재료로서 바람직하다. EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하는 수지 조성물로 이루어진 층의 우수한 가스 차단성 및 내열수성이 이들 고도한 가스 차단성을 갖는 층의 핀홀이나 증착 결함을 보충하여, 성능과 신뢰성이 높은 포장재료를 만들어 낼 수 있다.

종이 또는 금속을 사용하는 본 발명의 구조체로서는, 예를 들면, 하기의 층 구성이 생각된다.

외측 R1/종이/E/R2 내측

(R1, R2)는 (폴리프로필렌, 폴리프로필렌) 등

외측 R1/E/금속/R2 내측

(R1, R2)는 (폴리프로필렌, 폴리에틸렌) 등

금속은 알루미늄박 등

외측 R1/종이/E/금속/R2 내측

(R1, R2)는 (폴리프로필렌, 폴리프로필렌) 등

금속은 알루미늄박 등

외측 R1/E/금속/R2/R3 내측

(R1, R2, R3)는 (폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리프로필렌) 등

금속은 알루미늄 증착층 등

실시에

이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 당해 실시예가 본 발명의 범위를 조금도 한정하는 것은 아니다. 또한, 실시예에서 측정치의 정량은 각각 하기 방법에 따른다. 물은 이온교환수를 사용한다.

1. 폴리아미드 수지의 상대점도:

시료로 하는 폴리아미드 수지를 97% 진한 황산에 농도가 1g/dL로 되도록 용해한다. 수득된 용액을 우베로데 점도계를 사용하여 25°C에서 측정하며, 상대점도(무차원량)를 수득한다.

2. 폴리아미드 수지의 말단 아미노기의 양:

시료로 하는 폴리아미드 수지를 페놀에 적당량 용해한다. 수득된 용액을 0.05 N 염산으로 적정하여, 말단 아미노기의 양($\mu\text{eq/g}$)을 수득한다.

3. 폴리아미드 수지의 말단 카복실산량:

시료로 하는 폴리아미드 수지를 벤질알콜에 적당량 용해한다. 수득된 용액을 0.05N 수산화칼륨 수용액으로 적정하여, 말단 카복실산량($\mu\text{eq/g}$)을 수득한다.

4. 폴리아미드 수지의 말단 이미드 구조:

시료로 하는 폴리아미드 수지를 중수소화 헥사플루로이소프로판올에 용해한다. 이러한 용액을 니혼덴시제 핵자기공명분광장치「GX-500」(500MHz-NMR)을 사용하여 NMR 측정을 실시하며, 수득된 스펙트럼 중의 말단 이미드 구조에 인접하는 메틸렌기 수소의 피크 면적과, 아미드 구조에 인접하는 메틸렌기 수소의 피크 면적의 비율로부터 말단 이미드 구조량($\mu\text{eq/g}$)을 폴리아미드 수지 중량당의 수치로 수득한다.

5. 말단 아미노기 비율 및 말단 이미드 구조 비율:

상기한 2 내지 4에서 수득한 말단량의 합계를 전체 말단량으로 하여 말단 아미노기 비율 및 말단 이미드 구조 비율(몰%)을 산출한다.

(실시예 1: 폴리아미드 수지 B-1의 제조)

30리터 내압 반응기에 단량체로서 ϵ -카프로락탐 10kg, 분자량 조절제로서 1,6-헥산디아민 82g 및 물 1.0kg을 투입하고, 교반하면서 26°C로 가열한 다음, 0.5MPa로 승압한다. 다음에, 상압까지 압력을 개방하여, 260°C에서 3시간 동안 중합한다. 중합이 종료된 시점에서 반응 생성물을 스트랜드상으로 방출하고 냉각, 고화 후, 절단하여 펠릿으로 한다. 수득된 펠릿을 95°C의 열수로 세정하며, 건조하여 폴리아미드 수지 C-1을 수득한다. 이러한 수지의 상대점도는 2.7이며, 말단 아미노기의 양은 81 $\mu\text{eq/g}$, 말단 카복실산량은 16 $\mu\text{eq/g}$ 이며, 말단 아미노기의 비율은 84%이다. 이들의 결과를 표 1에 기재한다.

5kg의 폴리아미드 수지 C-1에 말단 봉쇄제(D)로서 무수 프탈산 80g을 건조 배합하며, 2축 압출기를 사용하여 260℃에서 혼합하여 반응시켜 스트랜드상으로 방출하고 절단하여, 펠릿상의 폴리아미드 수지 B-1을 수득한다. 이러한 수지의 상대점도는 2.6이며, 말단 아미노기의 양, 말단 카복실산량 및 말단 프탈이미드 구조량은 각각 4 μ eq/g, 20 μ eq/g 및 77 μ eq/g이며, 말단 이미드 구조의 비율은 76%이다. 이들 결과를 표 2에 기재한다.

(실시예 2: 폴리아미드 수지 B-2의 제조)

1,6-헥산디아민의 양을 75g으로 하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 C-2를 수득한다. 폴리아미드 수지로서 C-1을 대신하여 C-2를 사용하며, 말단 봉쇄제(D)로서 무수 석신산 50.1g을 사용하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B-2를 수득한다.

(비교예 1: 폴리아미드 수지 B-3의 제조)

분자량 조절제로서 아세트산 43g을 사용하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 C-3을 수득한다. 폴리아미드 수지로서 C-1을 대신하여 C-3을 사용하며, 무수 프탈산의 사용량을 29g으로 하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B-3을 수득한다.

(비교예 2: 폴리아미드 수지 B-4의 제조)

분자량 조절제를 사용하지 않는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 C-4를 수득한다. 폴리아미드 수지로서 C-1을 대신하여 C-4를 사용하며, 무수 프탈산의 사용량을 40g으로 하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B-4를 수득한다.

(비교예 3: 폴리아미드 수지 B-5의 제조)

실시예 1에서 수득한 폴리아미드 수지 C-1을 사용하며, 무수 프탈산 80g을 대신하여 스테아르산 154g을 사용하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B-5를 수득한다.

(비교예 4: 폴리아미드 수지 B-6의 제조)

폴리아미드 수지 C-6으로서 우베고산제 나일론 6 「우베 나일론 1011FK」를 사용한다. 폴리아미드 수지로서 C-1을 대신하여 C-6를 사용하고, 무수 프탈산의 사용량을 38.5g으로 하는 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리아미드 수지 B-6를 수득한다.

실시예 2, 각 비교예의 결과를 표 1, 표 2에 아울러 기재한다.

[표 1a]

	수지	단량체 (x)	(y)	y/x (g/g)
실시예 1	C-1	ϵ -카프로락탐	1,6-헥산디아민	82/10000
실시예 2	C-2	ϵ -카프로락탐	1,6-헥산디아민	75/10000
비교예 1	C-3	ϵ -카프로락탐	아세트산	43/10000
비교예 2	C-4	ϵ -카프로락탐	—	—
비교예 3	C-1	ϵ -카프로락탐	1,6-헥산디아민	82/10000
비교예 4	C-6 ^H	—	—	—

[표 1b]

	수지	상대점도	말단 아미노기의 양 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 카복실산염 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 이미드 구조량 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 아미노기의 비율 (mol%)
실시예 1	C-1	2.7	81	16	0	84
실시예 2	C-2	2.6	77	21	0	79
비교예 1	C-3	2.5	30	75	0	29
비교예 2	C-4	2.5	40	61	0	40
비교예 3	C-1	2.7	81	16	0	84
비교예 4	C-6 ^{*)}	2.4	40	68	0	37

*1 우베고산제[우베 나일론 1011FK]

[표 2a]

	수지 (B)	원료 (C)	말단 조정제 (D)	D/C (g/g)
실시예 1	B-1	C-1	프탈	80/5000
실시예 2	B-2	C-2	석신산	50.1/5000
비교예 1	B-3	C-3	프탈산	29/5000
비교예 2	B-4	C-4	프탈산	40/5000
비교예 3	B-5	C-1	스테아르산	154/5000
비교예 4	B-6	C-6	스테아르산	38.5/5000

[표 2b]

	수지 (B)	상대점도	말단 아미노기의 양 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 카복실산염 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 이미드 구조량 ($\mu\text{eq/g}$)	말단 아미노기의 비율 (mol%)
실시예 1	B-1	2.6	4	20	77	76
실시예 2	B-2	2.6	7	23	73	71
비교예 1	B-3	2.5	4	50	53	50
비교예 2	B-4	2.4	5	69	35	32
비교예 3	B-5	2.6	10	19	0	0
비교예 4	B-6	2.2	8	75	33	28

(실시예 3)

EVOH(A)로서 쿠라레제 「에발 F101」 (에틸렌 함유량 32몰%, 비누화도 99.9%, MFI(190°C, 2160g) 1.5g/10분), 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 90:10으로 건조 배합하여, 직경 40mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 풀 플라이트형 스크류를 갖는 압출기에 투입하고 폭 550mm의 플레이트 다이를 사용하여 막 형성을 실시한다. 막 형성온도는 압출기를 190 내지 240°C, 다이를 225°C로 한다. 두께가 15 μm 의 필름을 인취기로 권취하고 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다. 24시간 경과 후에 수득된 필름의 산소 투과계수의 측정, 막면 판정 및 열수 처리 후의 외관 판정을 하기 방법으로 실시한다. 결과를 표 3에 기재한다.

6. 산소 투과 계수:

수득된 필름에 관해 OXY-TRAN100[모던 컨트롤사(Modern Control) 제조]을 사용하며, 20°C, 65% RH의 조건으로 측정하여, 산소 투과계수($\text{ml} \cdot 15 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)를 수득한다.

7. 막면 평가:

수득된 필름에 관해 하기의 기준으로 판정한다.

◎: 막면이 균일하면서 또한 평탄하고, 막 평균 두께가 막 제조시험 개시 직후와 비교하여 변화하고 있지 않으며, 이 물이 육안으로 확인되지 않는다.

○: 막면이 균일하면서 또한 평탄하고, 막 평균 두께가 막 제조시험 개시 직후와 비교하여 변화하고 있지 않으며, 이 물이 육안으로 약간 확인되지만 실용적으로 문제가 없는 범위이다.

X: 이물이 육안으로 다수 확인된다.

XX: 막 제조시험 개시 직후보다 이물이 육안로 다수 확인되므로 도중에 운전을 중단한다.

8. 열수 처리 후의 외관판정:

수득된 필름을 중간층, 2축 연신 나일론 6 필름(유니티카제 「엠블럼」, 두께 15 μm)를 외층, 무연신 폴리프로필렌 필름(토셀로제 「RXC-7」, 두께 60 μm)을 내층으로 하며, 여기에 드라이 라미네이트용 접착제(2액형, 우레탄계)로서 다케다야쿠히고교제 「터미네이트 A-385/A-50」을 고형분으로서 4g/m² 도포하며 80°C에서 용제를 증발시킨 후에 필름끼리 접합하며, 40°C에서 5일 에이징을 실시하여 다층 필름을 수득한다. 이러한 필름에서 3번을 열 밀봉한 자루를 제조하며, 물과 시판하는 식용 샐러드유의 혼합물(체적비 90/10)을 투입한 다음, 나머지 1번을 열 밀봉하여 밀봉한다. 이어서, 레토르트 장치(니한세이사쿠쇼제 고온고압 조리 살균시험기 「RCS-40 RTGN」)를 사용하여 100°C/30분의 열수처리를 실시한다. 열수 처리 후, 20°C, 65% RH의 실내에서 1일 동안 보존하여, 외관을 하기의 기준으로 판정한다.

◎: 중간층과 내외층의 박리가 확인되지 않으며, 중간층의 투명성이 유지되고 있다.

○: 중간층과 내외층의 박리가 확인 되지 않으며, 중간층의 투명성이 약간 손상되어 있지만 실용적으로 문제가 없는 범위이다.

X: 중간층과 내외층의 박리가 백점(白点)형으로 확인된다.

XX: 열수 처리전에 이미 중간층과 내외층의 박리가 확인된다.

(실시예 4)

EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)의 중량비를 80: 20으로 하는 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(실시예 5)

EVOH(A)와 폴리아미드 수지(B)의 중량비를 70:30으로 하는 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(실시예 6)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-2를 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 5)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-3을 사용하는 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 6)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-3을 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 7)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-4를 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 8)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-5를 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 9)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 B-6으로 변경하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 10)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 우베고산제 나일론 「우베 나일론 1011FK」를 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

(비교예 11)

폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 대신하여 도레이제 「아밀란 CM1001」을 사용하는 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다.

실시예 4 내지 6, 각 비교예로부터 수득한 필름의 특성도 표 3에 아울러 기재한다.

[표 3a]

	EVOH (A)	폴리아미드 수지 (B)		A/B (중량비)
		종류	말단 구조 비율 (mol%)	
실시예 3	F101	B-1	76	90/10
실시예 4	F101	B-1	76	80/20
실시예 5	F101	B-1	76	70/30
실시예 6	F101	B-2	71	70/30
비교예 5	F101	B-3	50	80/20
비교예 6	F101	B-3	50	70/30
비교예 7	F101	B-4	32	70/30
비교예 8	F101	B-5	0	70/30
비교예 9	F101	B-6	28	70/30
비교예 10	F101	1011FK	0	70/30
비교예 11	F101	CM1001	0	70/30

[표 3b]

	산소투과계수 (ml·15 μ m/m ² ·일·atm)	막면 판정	레토르트 처리후의 외관 판정
실시예 3	0.9	◎	○
실시예 4	1.6	◎	◎
실시예 5	2.6	◎	◎
실시예 6	2.8	○	◎
비교예 5	1.7	○	○
비교예 6	2.9	×	○
비교예 7	3.0	×	×
비교예 8	2.7	×	○
비교예 9	2.7	×	×
비교예 10	2.9	××	×
비교예 11	2.7	××	××

다음 실시예 7에서 특성의 측정방법을 설명한다.

9. 알칼리 금속염의 정량

건조 EVOH(A)의 펠릿을 동결 분쇄한다. 수득된 분쇄 EVOH(A)를 치수 1mm의 체(표준 체 규격 JIS Z-8801 준거)로 체 분리한다. 체를 통과한 EVOH(A)의 분말 10g과 0.01규정의 염산 수용액 50mL를 마개가 부착된 100mL들이 3각 플라스크에 투입하여, 냉각 콘덴서를 부착하며, 95°C에서 10시간 동안 교반, 가열 추출한다. 수득된 추출액 2mL를 이온교환수 8mL로 희석한다. 희석된 추출액을 요코카와덴키제 이온 크로마토그래피 IC7000을 사용하여 정량분석하여, Na 및 K 이온의 양을 정량한다. 또한, 정량할 때에는 각각 염화나트륨 수용액 및 염화칼륨 수용액을 사용하여 작

성한 검량선을 사용한다. 이와 같이 수득된 Na 및 K 이온의 양에서 건조 EVOH 펠릿에 함유되는 알칼리 금속염의 양을 금속원소 환산치로 수득한다.

· 이온 크로마토그래피 측정조건:

칼럼: 요코카와덴키제 ICS-C25

용리액: 5.0mM의 타르타르산과 1.0mM의 2,6-피리딘디카복실산을 함유하는 수용액

측정온도: 40°C

용리액 유속: 1mL/min.

샘플 천공량: 50 μ L

10.95°C의 물에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c1)의 정량

건조 EVOH(A)의 펠릿을 동결 분쇄한다. 수득된 분쇄 EVOH(A)를 치수 1mm의 체(표준 체 규격 JIS Z-8801 준거)로 체 분리한다. 체를 통과한 EVOH(A)의 분말 10g과 이온교환수 50mL를 마개가 부착된 100mL들이 삼각 플라스크에 투입하여, 냉각 콘덴서를 부착하고 95°C에서 10시간 동안 교반, 추출한다. 수득된 추출액 2mL를 이온교환수 8mL로 희석한다. 희석된 추출액을 요코카와덴키제 이온 크로마토그래피 IC 7000을 사용하여 정량분석하여, 카복실산(아세트산) 이온의 양을 정량하며, 카복실산기(c1)의 양을 수득한다. 또한, 정량할 때에는 아세트산 수용액을 사용하여 작성한 검량선을 사용한다.

· 이온 크로마토그래피 측정조건:

칼럼: 요코카와덴키제 SCS5-252

용리액: 0.1% 인산 수용액

측정온도: 40°C

용리액 유속: 1mL/min.

샘플 천공량: 50 μ L

11.95°C의 0.05규정의 수산화나트륨 수용액에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c2)의 정량

건조 EVOH(A)의 펠릿을 동결 분쇄한다. 수득된 분쇄 EVOH(A)를 치수 1mm의 체(표준 체 규격 JIS Z-8801 준거)로 체 분리한다. 체를 통과한 EVOH(A)의 분말 10g과 0.05규정의 수산화나트륨 수용액 50mL를 마개가 부착된 100mL들이 삼각 플라스크에 투입하여, 냉각 콘덴서를 부착하고 95°C에서 10시간 동안 교반하면서 가열 추출한다. 수득된 추출액 2mL에 이온교환수 7mL를 가하여 희석한 다음, 0.1규정의 인산 수용액을 1mL 가하여 분석용 시료액을 조제한다. 이러한 시료액에 함유되는 카복실산 이온의 양을 요코카와덴키제 이온 크로마토그래피 IC7000을 사용하여 정량분석하여, 카복실산(아세트산) 이온의 양을 정량하며, 카복실산기(c2)의 양을 수득한다. 또한, 정량할 때에는 아세트산을 0.05규정의 수산화나트륨 수용액으로 희석한 용액 2mL에 이온교환수 7mL를 가한 다음, 0.1규정 인산 수용액 1mL를 가하여 제조한 검량선용 시료액으로 작성한 검량선을 사용한다.

· 이온 크로마토그래피 측정조건:

칼럼: 요코카와덴키제 SCS5-252

용리액: 0.1% 인산 수용액

측정온도: 40°C

용리액 유속: 1mL/min.

샘플 천공량: 50 μ L

12. 붕소 화합물의 정량

건조 EVOH(A)의 펠릿 50mg을 산소 플라스크 연소법에 의해 완전 연소시키고 수득된 연소 회분을 1mol/L 질산 수용액 10mL에 용해시킨다. 이러한 용액을 사용하여, 고주파 플라즈마 발광분석(자렐애쉬제 ICP 발광 분석장치 IRIS AP)에 의해 붕소 화합물의 함유량을 붕소 원소 환산가로 수득한다.

13. 인산 화합물의 함유량(d)의 정량

본 실시예에서는 용융 성형전의 펠릿의 인산 화합물의 함유량(d1)과, 용융 성형 후의 단층 필름의 인산 화합물의 함유량(d2)을 측정한다.

용융 성형전의 EVOH(A) 펠릿을 측정하는 경우, 우선 건조 EVOH(A)의 펠릿을 동결 분쇄에 의해 분쇄한다. 수득된 분쇄 EVOH(A)를 치수 1mm의 체(표준 체 규격 JIS Z-8801 준거)로 체 분리한다. 체를 통과한 EVOH(A) 분말 10g과 0.01규정의 염산 수용액 50mL를 마개가 부착된 100mL들이 삼각 플라스크에 투입하여, 냉각 콘덴서를 부착하고 95℃에서 4시간 동안 교반, 추출한다. 수득된 추출액을 요코카와덴키제 이온 크로마토그래피 IC7000을 사용하여 정량 분석하며, 인산 이온의 양을 정량하여 인산기의 양(d1: $\mu\text{mol/g}$)을 수득한다. 또한, 정량할 때에는 인산이수소나트륨 수용액을 사용하여 작성한 검량선을 사용한다.

용융 성형 후의 단층 필름을 측정하는 경우에는 EVOH(A) 분말 10g을 대신하여 직사각형으로 절단한 필름 5g을 사용하는 이외에는 펠릿 형태의 시료와 동일하게 측정하며, 인산 이온의 양을 정량하여 인산기의 양(d2: $\mu\text{mol/g}$)을 수득한다.

· 이온 크로마토그래피 측정조건:

칼럼: 요코카와덴키제 ICS-A23

용리액: 2.5mM 탄산나트륨과 1.0mM 탄산수소나트륨을 함유하는 수용액

측정온도: 40℃

샘플 천공량: 50 μL

14. 인원소 함유량(t)

용융 성형 후의 단층 필름 100mg을 산소 플라스크 연소법에 의해 완전연소시켜 수득된 연소 회분을 1mol/L의 질산 수용액 10mL에 용해시킨다. 이와 같이 수득된 용액을 사용하여, 고주파 플라즈마 발광분석(자렐애쉬제 ICP 발광 분석장치 「IRIS AP」)에 의해 인원소 함유량($\mu\text{mol/g}$)을 수득한다.

15. 클로로포름으로 추출할 수 있는 유기 인 화합물의 함유량

용융 성형 후의 단층 필름을 5mm 각 하기의 사이즈로 파쇄한 것 100g을 원통 여과지 속에 충전하며, 3000ml의 클로로포름을 플라스크에 투입하여, 속스레형 추출장치를 사용하여 환류 조건하에 48시간 동안 추출한다. 추출액으로부터 로타리 증발기로서 클로로포름을 제거하여 잔사를 수득한다. 수득된 잔사를 산소 플라스크 연소법에 의해 완전 연소시켜 수득된 연소 회분을 1mol/L의 질산 수용액 10mL에 용해시킨다. 이와 같이 수득된 용액을 사용하여, 고주파 플라즈마 발광분석(자렐애쉬제 ICP 발광 분석장치 「IRIS AP」)에 의해 인원소 함유량을 수득한다.

16. 비누화도의 측정(NMR법)

건조 EVOH 펠릿을 동결 분쇄에 의해 분쇄한다. 수득된 분쇄 EVOH를 치수 1mm의 체(표준 체 규격 JIS Z-8801 준거)로 체 분리한다. 체를 통과한 EVOH 분말 5g을 100g의 이온교환수 중에 침지하여, 85℃에서 4시간 동안 교반한다. 다음, 탈액하여 건조하는 조작을 두 번 실시한다. 수득된 세정 후의 분말 EVOH를 사용하여, 하기의 측정조건으로 NMR의 측정을 실시하여, 하기 해석방법으로 비누화도를 구한다.

· 측정조건

장치명: 니혼덴시제 초전도 핵자기공명장치 Lambda 500

관측 주파수: 500MHz

용매: DMSO-d6

중합체 농도: 4중량%

측정온도: 40°C 및 95°C

적산회수: 600회

펄스 지연시간: 3.836초

샘플 회전속도: 10 내지 12Hz

펄스 폭(90° 펄스): 6.75 μsec

· 해석방법

40°C에서의 측정할 때에는 3.3ppm 부근에 물 분자중의 수소의 피크가 관측되고, EVOH의 비닐 알콜 단위의 메틴수소의 피크중의 3.1 내지 3.7ppm의 부분과 중첩된다. 한편, 95°C에서의 측정할 때에는 40°C에서 생긴 중첩은 해소되지만, 4 내지 4.5ppm 부근에 존재하는 EVOH의 비닐 알콜 단위의 수산기의 수소의 피크가 EVOH의 비닐 알콜 단위의 메틴수소의 피크중의 3.7 내지 4ppm의 부분과 중첩된다. 이러한 결과로부터 EVOH의 비닐 알콜 단위의 메틴수소(3.1 내지 4ppm)의 정량에 관해서는 물 또는 수산기의 수소의 피크와의 중복을 피하기 위해 3.1 내지 3.7ppm의 부분에 관해서는 95°C의 측정 데이터를 채용하고, 3.7 내지 4ppm의 부분에 관해서는 40°C의 측정 데이터를 채용하여, 이들의 합계치로서 당해 메틴수소의 전량을 정량한다. 또한, 물 또는 수산기의 수소 피크는 측정온도를 상승시키는 것으로 고자장측에 시프트하는 것이 공지되어 있다.

따라서, 아래와 같이 40°C 및 95°C에서 양쪽의 결과를 사용하여 해석한다. 40°C에서 측정한 스펙트럼에서 3.7 내지 4ppm의 케미컬 시프트의 피크의 적분치(I₁) 및 0.6 내지 1.8ppm의 케미컬 시프트의 피크의 적분치(I₂)를 구한다. 한편, 95°C에서 측정한 스펙트럼에서 3.1 내지 3.7ppm의 케미컬 시프트의 피크의 적분치(I₃), 0.6 내지 1.8ppm의 케미컬 시프트의 피크의 적분치(I₄) 및 1.9 내지 2.1ppm의 케미컬 시프트의 피크의 적분치(I₅)를 구한다. 여기서, 0.6 내지 1.8ppm의 케미컬 시프트의 피크는 주로 메틸렌수소에 유래하는 것이며, 1.9 내지 2.1ppm의 케미컬 시프트의 피크는 미비누화의 아세트산비닐 단위중의 메틸수소에 유래하는 것이다. 이들의 적분치로부터 하기 일반식에 의해 비누화도를 계산한다.

$$\text{비누화도(물\%)} = \frac{\text{수학식 2}}{(I_1/I_2 + I_3/I_4) + (I_5/I_4)/3} \times 100$$

17. 고유점도

시료로 하는 건조 EVOH 펠릿 0.20g을 정밀 칭량하여, 이것을 함수 페놀(물/페놀= 15/85중량%) 40mL에 60°C에서 4시간 동안 가열 용해시켜 온도 30°C에서 오스트왈드형 점도계로써 측정하며(t₀= 90초), 하기 일반식에 의해 고유(극한)점도[η]를 구한다.

$$\begin{aligned} \text{수학식 3} \\ [\eta] &= (2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{1/2} / C \quad (L/g) \\ \eta_{sp} &= t / t_0 - 1 \quad (\text{specific viscosity}) \\ \eta_{rel} &= t / t_0 \quad (\text{relative viscosity}) \\ C &: \text{EVOH 농도 (g/L)} \end{aligned}$$

- t0: 블랭크(함수 페놀)이 점도계를 통과하는 시간
- t: 샘플을 용해시킨 함수 페놀 용액이 점도계를 통과하는 시간

18. 함수 EVOH 펠릿의 함수율의 측정

METTLER사제 HR73 할로겐 수분율 분석장치를 사용하여 건조온도 180°C, 건조시간 20분, 샘플량 약 10g의 조건으로 EVOH 펠릿의 함수율을 측정한다.

19. 탄산 가스 농도의 측정

도아덴파고교제, 포터블 이온 · pH계(IM-22P)에 탄산 가스 센서(CE-2041)를 접속하여, 용액중의 탄산 가스 농도를 측정한다.

20. 단층 막 제조시험

건조 EVOH(A)의 펠릿을 도요세이키세이사쿠쇼제 20mm 압출기 D2020[D(mm)= 20, L/D= 20, 압축비= 2.0, 스크류: 풀 플라이트]을 사용하여 단층 막 제조를 하기 의 조건으로 실시하여, 단층 필름을 수득한다.

- 단층 막 제조

압출온도: C1/C2/C3/다이= 175/200/220/220°C

스크류 회전수: 40rpm

토출량: 1.3kg/hr

인수 롤 온도: 80°C

인수 롤 속도: 3.1m/min.

필름 두께: 20 μm

- 내착색성

상기 방법으로 제조된 단층 필름을 지관에 권취하며 필름 말단면의 착색도를 육안으로 아래와 같이 판정한다.

판정: 기준

A: 착색없음

B: 약간 황변

C: 황변

- 72시간 롱런성

단층 막 제조 개시로부터 72시간 후의 필름을 샘플링하여, 필름중의 겔상 버트(육안으로 확인할 수 있는 약 100 μm 이상의 것)을 계수한다. 버트의 개수를 1.0m² 당의 개수로 환산하여, 아래와 같이 판정한다.

판정: 기준

A: 20개 미만

B: 20개 이상 40개 미만

C: 40개 이상 60개 미만

D: 60개 이상

· 120시간-롱런성

단층 막 제조 개시로부터 120시간 후의 필름을 샘플링하여, 필름중의 겔상 버트(육안으로 확인할 수 있는 약 100 μ m 이상의 것)을 계수한다. 버트의 개수를 1.0m² 당의 개수로 환산하여, 아래와 같이 판정한다.

판정: 기준

A: 20개 미만

B: 20개 이상 40개 미만

C: 40개 이상 60개 미만

D: 60개 이상

21. 고온 착색성 평가

건조 EVOH(A)의 펠릿 5g을 가열 압축 프레스 장치로써 250°C에서 2분 동안 가열 용융시켜 두께 2mm의 원반상 샘플을 제작하여, 육안으로 색상을 아래와 같이 평가한다.

판정: 기준

A: 거의 착색이 없다.

B: 약간 황변하고 있다.

C: 황변하고 있다.

22. 냄새시험

건조 EVOH(A)의 펠릿 10g과 이온교환수 10mL를 100mL 유리제 스크류관에 투입하여, 뚜껑을 덮어 밀폐한다. 다음에 90°C의 세이프 밴드 드라이어(건조기)에 투입하여 15시간 동안 가열 추출한 다음, 30분 동안 실온에 방치하여 스크류관을 냉각한다. 냉각 후, 스크류관의 뚜껑을 열고 수득된 추출액의 냄새를 5명의 모니터에 의해 아래와 같이 평가한다.

판정: 기준

A: 악취가 느껴지지 않는다.

B: 근소한 악취를 느낀다.

C: 냄새가 느껴진다.

23. 접착 강도시험

건조 EVOH(A)의 펠릿, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE; 미쓰이가가쿠제, 울트렉스 2022L) 및 접착성 수지(Tie; SUMIKA ATOCHEM Co. Ltd제, Bondine TX8030)를 사용하며, 하기 방법으로 3종류 5층의 다층 필름(LLDPE/Tie/EVOH/Tie/LLDPE= 50 μ /10 μ /10 μ /10 μ /50 μ)을 수득한다.

· 압출기 및 T 다이의 사양

압출기:

EVOH용 20Φ 압출기 연구실기계 ME형 CO-EXT(도요세이키제)

Tie용 25Φ 압출기 P25-18AC(오사카세이키제)

LLDPE용 32Φ 압출기 GF-32-A(플라스틱공학연구소제)

EVOH 압출온도:

C1/C2/C3/다이= 175/210/220/220°C

Tie 압출온도:

C1/C2/C3/다이= 100/160/220/220°C

LLDPE 압출온도:

C1/C2/C3/다이= 150/200/210/220°C

T 다이: 300mm 폭 코트 행거 다이(플라스틱공학연구소제)

· 막 제조직후의 접착강도

수득된 다층 필름을 다층 막 제조직후에 MD 방향으로 150mm, TD 방향으로 10mm로 절단 인출한 다음, 즉시 오토 클레이브(시마쓰세이사쿠쇼제, DCS-50M)에 의해 T형 박리강도 측정을 실시한다. 측정할 때에는 다층 필름의 냉각 롤축의 Tie와 EVOH의 층간 접착강도를 측정한다.

· 막 제조로부터 1주 동안 경과 후의 접착강도

상기 제작한 세로 150mm, 가로 10mm의 다층 필름으로 이루어진 샘플을 23°C- 50% RH의 항온 항습실에서 1주 동안 방치한다. 이러한 샘플을 사용하여, 오토클레이브(시마쓰세이사쿠쇼제, DCS-50M)에 의해 23°C-50% RH의 항온 항습실에서 T형 박리강도 측정을 실시한다. 측정할 때에는 다층 필름의 냉각 롤축의 Tie와 EVOH의 층간 접착강도를 측정한다.

(실시예 7)

[EVOH(A)의 제조]

에틸렌 함유량 27몰%의 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 45% 메탄올 용액 50kg과 메탄올 129kg을 용량 470L의 비누화 반응기에 투입하고 반응기 내에 질소가스를 불어 넣으면서, 내부온도를 60°C로 한다. 여기에 수산화나트륨의 메탄올 용액 29L(농도: 80g/L)를 첨가하여, 비누화 반응을 개시한다. 비누화 반응중에는 반응효율을 올리기 위해 반응계 내에 부생성물로서 발생하는 아세트산메틸을 반응계 내의 메탄올과 함께 반응계 외로 추방하기 위해 연속적으로 반응기 내에 질소가스를 불어 넣는 것을 계속한다. 추방 속도는 아세트산메틸과 메탄올의 합계로 약 20kg/hr의 속도이며, 이것을 냉각 콘덴서를 사용하여 응축시켜 회수한다. 반응 개시로부터 2시간 후에 수산화나트륨의 메탄올 용액 29L(농도: 80g/L)를 다시 첨가하여, 비누화 반응의 초력을 경주한다. 반응 개시로부터 6시간 후, 6.8kg의 아세트산과 56L의 물을 첨가하여 상기 반응액을 중화하여, 반응을 정지시킨다.

중화된 반응액을 반응기로부터 드럼관에 옮겨 16시간 동안 실온에서 방치하여, 케익형으로 냉각 고화시킨다. 다음에 원심분리기(고쿠산엔심키제, H-130, 회 전수 1200rpm)를 사용하여, 케익형의 수지를 탈액한다. 다음에 원심분리기의 중앙부에 상방으로부터 이온교환수를 연속적으로 공급하면서 탈액하여, 수지를 수세하는 공정을 10시간 동안 실시한다. 세정 개시로부터 10시간 후의 세정액의 전도도는 30 μS/cm이다(도아덴파고교제 CM-30 ET로 측정).

이와 같이 수득된 입상의 EVOH를 건조기를 사용하여 60°C, 48시간 동안 건조한다. 건조한 입상의 EVOH 20kg을 43L의 물/메탄올 혼합 용액(중량비: 물/메탄올= 5/5)에서 80°C에서 12시간 동안 교반하면서 용해시킨다. 다음에 교반을 멈추고 용해조의 온도를 65°C로 낮추어 5시간 동안 방치하여, EVOH의 물/메탄올 용액의 탈포를 실시한다. 그리고, 직경 3.5mm의 원형의 개구부를 갖는 금속판으로부터 5°C의 물/메탄올 혼합 용액(중량비: 물/메탄올= 9/1) 중에 압출하여 스트랜드상으로 석출시켜 절단하는 것으로 직경 약 4mm, 길이 약 5mm의 펠릿을 수득한다.

이와 같이 수득된 함수 펠릿 2.4kg 및 이온교환수 24L를 높이 400mm, 개방 직경 370mm의 플라스틱제 용기에 투입하여, 25°C에서 2시간 동안 교반하면서 세정하여 탈액하는 조작을 2회 반복한다. 다음에 2.4kg의 함수 펠릿에 대하여 24L의 1g/L의 아세트산 수용액을 가하여, 25°C에서 2시간 동안 교반하면서 세정하여 탈액하는 조작을 2회 반복한다. 다시 함수 펠릿 2.4kg에 대하여 24L의 이온교환수를 가하여, 25°C에서 2시간 동안 교반하면서 세정하여 탈액하는 조작을 6회 반복한다. 6회째의 세정을 실시한 후의 세정액의 전도도를 도아덴파고교제 CM-30ET로 측정한 결과, 세정액의 전도도는 $3\mu\text{S/cm}$ 이다. 수득된 EVOH 펠릿의 함수율은 50중량%이다.

이와 같이 수득된 세정 후의 EVOH[에틸렌 함유량 27몰%, 비누화도 99.98몰% 이상(NMR법에서 산출), 고유점도 0.094L/g]의 함수 펠릿 2.4kg 및 농도 0.30g/L의 붕산 수용액 5L를 높이 300mm 개방 직경 280mm의 플라스틱제의 용기에 투입하여, 25°C에서 10시간 동안 침지하여, 침지 후 탈액한다.

다음에, 이온교환수 5L를 높이 300mm 개방 직경 280mm의 플라스틱제의 용기에 투입한다. 이러한 용기 중의 이온교환수 중에 실리콘 튜브(내부직경 7mm, 외부직경 10mm)를 투입하고, 0.5시간 동안 1L/min.의 속도로 버블링하여 탄산 가스를 블로잉한다. 또한, 탄산 가스의 공급은 탄산 가스 봄베(니혼탄산제 액화 탄산 가스 30kg) 및 유량계(KOF LOC제 Model RK-160OR)를 사용하여 실시한다. 탄산 가스를 불어넣은 물에 붕산 0.35g, 탄산수소칼륨 0.65g 및 인산이수소칼륨 0.85g을 용해시키고, 다시 1시간 동안 1L/min.의 속도로 계속 탄산 가스를 불어 넣는다. 이러한 처리액의 붕산 함유량은 0.07g/L, 탄산수소칼륨 함유량은 0.13g/L, 인산이수소칼륨의 함유량은 0.17g/L이다. 또한, 탄산 가스를 1시간 블로잉한 후의 처리액의 pH를 pH 미터(METTLER사제 MA235)를 사용하여 측정한 바, 처리액의 pH는 5.0이다.

다음에 블로잉 속도 1L/min.로 탄산 가스의 블로잉을 계속하면서, 처리액에 함수 펠릿 2.4kg을 투입하여, 25°C에서 6시간 동안 침지 및 교반을 실시한다. 또한, 처리 개시로부터 처리 종료까지의 사이 1시간마다 처리액의 pH를 측정한 바, 어느 쪽을 측정할 때에도 처리액의 pH는 5 그대로이며 변동하지 않았다. 처리액 중의 탄산 가스 농도를 분석한 바, 20mmol/L이다. 처리액에 6시간 동안 침지하여 교반을 실시한 다음, 수득된 펠릿을 즉시 탈액하여, 80°C에서 3시간, 이어서 107°C에서 24시간 동안 열풍 건조를 실시하고, 건조 EVOH(A) 펠릿(함수율 0.2중량%)을 수득한다.

수득된 건조 EVOH(A) 펠릿 중의 알칼리 금속염은 칼륨이며, 알칼리 금속염의 함유량은 금속원소 환산으로 $2.6\mu\text{mol/g}$ 이며, 인산 화합물의 함유량(d1)은 인산기 환산으로 $0.4\mu\text{mol/g}$ 이다. 수득된 건조 EVOH(A) 펠릿중의 붕소 화합물의 함유량은 붕소 원소 환산치로 160ppm($15\mu\text{mol/g}$)이다. 또한, 건조 EVOH(A) 펠릿을 95°C의 순수에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산기(c1)의 양은 0ppm($0\mu\text{mol/g}$)이며, 95°C의 0.05규정의 수산화나트륨 수용액에 10시간 동안 침지 처리하여 추출되는 카복실산(아세트산)기(c2)의 양은 35ppm($0.6\mu\text{mol/g}$)이다. 또한, 건조 EVOH(A) 펠릿의 MFI는 4.0g/10min.(210°C, 2160g 하중하)이다.

수득된 건조 EVOH(A) 펠릿을 사용하여, 상기 방법에 따라서 단층 필름을 제작하며, 내착색성 및 롱런성의 시험을 실시한다. 본 실시예의 EVOH(A)의 내착색성은 B판정, 72시간 롱런성은 A판정, 120시간의 롱런성의 평가 결과는 B판정이다. 또한, 단층 필름의 인산 화합물(D)의 함유량(d2)은 인산기 환산으로 $0.02\mu\text{mol/g}$ 이며, 인원소 함유량(t)는 $0.4\mu\text{mol/g}$ 이다. 또한, 클로로포름으로 추출할 수 있는 유기 인 화합물의 함유량은 $0.01\mu\text{mol/g}$ 미만이다.

수득된 건조 EVOH(A) 펠릿을 사용하여, 상기 방법에 따라서 고온 착색성 평가시험을 한 바, 평가는 B판정이다. 또한, 수득된 건조 EVOH 펠릿을 사용하여, 상기 방법에 따라서 냄새시험을 실시한 바, 5명의 모니터 전원이 냄새를 느끼지 못하며 평가는 A판정이다.

또한, 수득된 건조 EVOH(A) 펠릿을 사용하여, 상기 방법에 따라 접착 강도시험을 실시한 바, 막 제조 직후의 접착강도는 800g/15mm이며, 막 제조로부터 1주 경과 후의 접착강도는 950g/15 mm이며, 어느 것이나 양호한 접착강도가 얻어진다.

[본 발명의 수지 조성물로 이루어진 필름의 제조]

상기 EVOH(A) 70중량부 및 실시예 1에서 수득한 30중량부의 폴리아미드 수지 B-1을 미리 건조 배합한 다음, 호퍼 부분을 질소 퍼지하면서, 직경 40mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 풀 플라이트형 스크류를 갖는 압출기에 투입하고 폭 550mm의 플랫 다이를 사용하고 막 제조를 실시한다. 막 제조온도는 압출기를 190 내지 240°C, 다이를 225°C로 한다. 두께가 $15\mu\text{m}$ 의 필름을 인취기로써 권취하며, 24시간의 연속 막 제조운전을 실시한다. 24시간 경과 후에 수득된 필름의 막면 판정, 열수 처리 후의 외관 판정(하기에 판정방법을 기재), 막 제조 후의 다이 부착성 판정을 실시한다.

상기 수지 조성물로 이루어진 필름은 막면이 균일하면서 또한 평탄하며, 피시 아이 등의 이물도 실용적으로 문제가 없는 범위이다. 열수 처리 후에도 중간층과 내외층 사이의 박리부분은 확인되지 않으며, 양호한 접착성을 나타낸다. 또한, 막 제조 후에 압출기 내의 다이부분에 부착한 EVOH 양은 실용상 문제가 없는 범위이다.

· 열수 처리 후의 외관 판정

수득된 필름을 중간층, 2축 연신 나일론 6 필름(유니티카제 「엠블렘」, 두께 15 μm)을 외층, 무연신 폴리프로필렌 필름(토셀로제 「RXC-7」, 두께 60 μm)을 내층으로 하여, 여기에 건조 라미네이트용 접착제(2액형, 우레탄계)로서 다케다야쿠히고교제 「다케네이트 A-385/A-50」을 고형분으로서 4g/m² 도포하며, 80°C에서 용제를 증발시킨 후에 필름끼리 붙이며, 40°C에서 5일 동안 에이징을 실시하여 다층 필름을 수득한다. 이러한 필름에서 3번을 열 밀봉한 자루를 작성하여, 물과 시판하는 식용 셀러드유의 혼합물(부피비 90/10)을 투입한 다음, 나머지 1번을 열 밀봉하여 밀봉한다. 이어서, 레토르트 장치(니한세이사쿠쇼 고온고압 조리 살균시험기 「RCS-40RTGN」)를 사용하며, 100°C/30분의 열수처리를 실시한다. 열수 처리 후, 20°C, 65% RH의 실내에서 1일 동안 보존하여 외관을 판정한다.

(실시예 8)

EVOH(A)로서 쿠라레제 「에발 L101」(에틸렌 함유량 27몰%, 비누화도 99.9%, 용점 191°C, MFI 7g/10분(230°C, 2160g)), 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 75:25로 건조 배합하고, 직경 40mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 풀 플라이트형 스크류를 갖는 단축 압출기에 투입하고 성형온도 240°C에서 펠릿화한 다음, 열풍 건조기로 수분율이 0.15% 이하로 될 때까지 건조한다. 이와 같이 수득한 펠릿에 관해서 측정된 MFI는 15g/10분(230°C, 2160g)이다. 이상의 결과를 표 4에 기재한다.

수득된 수지 조성물 펠릿을 스크류 직경 20mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 단축 압출기에 투입하고 폭 150mm의 플랫 다이를 사용하여 막 제조를 실시한다. 막 제조온도는 압출기를 240°C로 하고, 냉각 물을 20°C로 하여, 두께가 135 μm 의 연신 원단을 수득한다.

이어서, 막 제조 개시 48시간 후에 수득된 연신 원단을 사용하며, 연신 원단의 수분을 15%로 조습하며, 도요세이키제의 2축 연신장치를 사용하고, 예열 80°C(20초 동안), 연신온도 80°C, 연신배율 9배(세로 3.0배×가로 3.0배), 연신속도 1m/분으로 동시 2축 연신하여, 두께 15 μm 의 연신 필름을 수득한다. 수득된 연신 필름을 나무 틀에 고정하여, 열풍 건조기로 온도 160°C, 1분 동안의 열처리를 실시한다.

이러한 연신 필름에 관해 OX-TRAN100(MODERN CONTROLS사제)를 사용하며, 20°C-65% RH의 조건으로 산소 투과속도를 측정된 바, 0.5ml · 15 $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다.

동일하게 하여 수득된 연신 필름의 겔(육안으로 확인할 수 있는 약 200 μm 이상의 것)을 계수하고, 1.0m² 당으로 환산한다. 겔의 개수에 의해 아래와 같이 막면 상태를 판정한다.

A; 20개 미만 B; 20 내지 50개 C; 50 내지 100개 D; 100개 이상

이러한 연신 필름의 겔수는 대단히 적고 화려하며, 막면 판정은 A이다.

또한, 2축 연신 나일론 6 필름(유니티카제 「엠블렘」, 두께 15 μm)을 외층, 상기와 동일하게 하여 수득된 연신 필름을 중간층, 무연신 폴리프로필렌 필름(도셀 로제 「RX20C-7」, 두께 60 μm)을 내층으로 하여, 여기에 건조 라미네이트용 접착제(2액형, 우레탄계)로서 다케다야쿠히고교제 「다케네이트 A-385/A-50」을 고형분으로 하여 4g/m² 도포하며, 80°C에서 용제를 증발시킨 후에 필름끼리 접합시켜 40°C에서 5일 동안 에이징을 실시하여 다층 연신 필름을 수득한다.

이러한 다층 연신 필름의 3번을 열 밀봉하여 파우치를 제작하며, 물과 시판하는 식용 셀러드유의 혼합물(중량비 90/10)을 투입한 다음, 나머지 1번을 열 밀봉하여 밀봉한다. 이어서, 니한세이사쿠쇼제의 가열 살균장치(통칭: 레토르트 장치, RCS-40RTGN형)를 사용하여 121°C에서 30분 동안 열수처리한 후에 20°C, 65% RH의 실내에서 1일 동안 방치하며, 파우치의 표면을 육안으로 하기의 기준으로 평가하여 판정한다.

A(양호) · · · · 백화나 데라미는 확인되지 않는다.

B(불가) · · · · 근소한 백화나 데라미가 확인된다.

C(불량) · · · · 전체가 백화하고 있으며 데라미의 수도 많다.

이러한 파우치에서는 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다. 이상의 결과를 표 5에 기재한다.

(실시예 9)

실시에 8에서 폴리아미드 수지 B-1을 B-2로 변경하는 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여 펠릿을 수득한다. 이러한 펠릿에 관해서 측정된 MFI는 15g/10분 (230°C, 2160g)이다.

수득된 펠릿을 실시예 8과 동일하게 하여 막 제조하여 연신하며, 열처리하여 연신 필름을 수득하고 산소 투과속도를 측정된 바, 0.5ml · 15 μm/m² · day · atm이다. 또한, 동일하게 수득된 연신 필름의 막면 상태를 실시예 8과 동일하게 하여 판정한 바, 막면 판정은 A이다.

또한, 실시예 8과 동일하게 하여 3종류 3층의 다층 연신 필름으로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다.

(실시에 10)

실시에 8에서 수득한 펠릿을 중간층, 6나일론 수지[우베고산 「1022 FD」, MFI 5.5g/10분(230°C, 2160g), 용점 220°C]를 내외층으로 하는 구성으로 T형 다이를 구비한 공압출기로써 2종류 3층(나일론층 45 μ/중간층 45 μ/나일론층 45 μ)으로 용융 압출하면서, 온도 20°C의 냉각 롤에 접촉시켜 막 제조를 실시하며, 전체 두께가 135 μm의 다층 연신 원단을 수득한다.

이어서, 막 제조 개시 48시간 후에 수득된 다층 연신 원단을 사용하며, 도요세이키제의 2축 연신장치를 사용하고, 예열 120°C(15초 동안), 연신온도 120°C, 연신배율 9배(세로 3.0배×가로 3.0배), 연신속도 1m/분으로 동시 2축 연신하여, 나일론층 5 μ/중간층 5 μ/나일론층 5 μ, 전체 두께 15 μm의 다층 연신 필름을 수득 한다. 수득된 연신 필름을 나무 틀에 고정하여, 열풍 건조기로 온도 190°C, 15초 동안과 온도 170°C, 15초 동안의 2단계의 열처리를 실시한다.

이러한 다층 연신 필름에 관해 OX-TRAN100(MODERN CONTROLS사제)을 사용하며, 20°C-65% RH의 조건으로 산소 투과속도를 측정된 바, 1.5 ml · 15 μm/m² · day · atm이다.

동일하게 하여 수득된 다층 연신 필름의 겔(육안으로 확인할 수 있다 약 200 μm 이상의 것)을 계수하고 실시예 8과 동일하게 하여 막면 상태를 판정한 바, 막면 판정은 A이다. 이러한 다층 연신 필름의 두께는 균일하다.

또한, 동일하게 하여 수득된 다층 연신 필름과 무연신 폴리프로필렌 필름(도셀로제 「RXC-7」, 두께 60 μm)을 실시예 8과 동일하게 건조 라미네이트용 접착제를 사용하여 적층 필름을 수득한다. 이러한 적층 필름의 3변을 열 밀봉하여 파우치를 제작하며, 실시예 8과 동일하게 하여 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며 판정은 A이다.

(참조예 1)

실시에 8에서 수득된 펠릿을 스크류 직경 20mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 단축 압출기에 투입하고 폭 300mm 플랫 다이를 사용하여 막 제조를 실시한다. 막 제조온도는 압출기를 240°C로 하며, 냉각 롤을 80°C로 하여 두께가 15 μm의 무연신 필름을 수득한다. 수득된 무연신 필름을 나무 틀에 고정하여, 열풍 건조기로 온도 160°C, 1분 동안의 열처리를 실시한다.

막 제조 개시 48시간 후에 수득된 무연신 필름을 사용하며, 실시예 8과 동일하게 하여 산소 투과속도를 측정된 바, 1.4ml · 15 μm/m² · day · atm이며, 실시예 8의 연신 필름의 산소 투과속도의 약 3배이다. 또한, 동일하게 하여 수득된 무연신 필름의 막면 상태를 실시예 8과 동일하게 하여 판정한 바, 막면 판정은 A이다.

또한, 실시예 8과 동일하게 하여 3종류 3층의 다층 필름으로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다.

(비교예 12)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 B-3을 사용하는 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여 펠릿을 수득한다. 이러한 펠릿에 관해서 측정된 MFI는 17g/10분(230°C, 2160g)이다.

수득된 펠릿을 실시예 8과 동일하게 하여 막 제조하여 연신하며, 열처리하여 연신 필름을 수득하고 산소 투과속도를 측정된 바, 0.5ml · 15 μm/m² · day · atm이다. 또한, 동일하게 수득된 연신 필름의 막면 상태를 실시예 8과 동일하게 하여 판정한 바, 겔의 발생이 확인되며, 막면 판정은 C이다.

또한, 실시예 8과 동일하게 하여 3종류 3층의 다층 연신 필름으로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화는 확인되지 않지만 겔에 기인하는 데라미가 확인되며, 판정은 B이다.

(비교예 13)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 B-6을 사용하는 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여 펠릿을 수득한다. 이러한 펠릿에 관해서 측정된 MFI는 20g/10분(230°C, 2160g)이다.

수득된 펠릿을 실시예 8과 동일하게 하여 막 제조하여 연신하며, 열처리하여 연신 필름을 수득하고 산소 투과속도를 측정된 바, $0.5\text{ml} \cdot 15\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 또한, 동일하게 하여 수득된 연신 필름의 막면 상태를 실시예 8과 동일하게 하여 판정한 바, 겔의 발생이 현저하게 확인되며, 막면 판정은 D이다.

또한, 실시예 8과 동일하게 하여 3종류 3층의 다층 연신 필름으로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 근소하게 백화가 확인되며, 또한 겔에 기인하는 다수의 데라미가 확인되며, 판정은 B이다.

(비교예 14)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 C-6(우베고산제 나일론 6 「우베 나일론 1011FK」)을 사용하는 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여 펠릿을 수득한다. 이러한 펠릿에 관해서 측정된 MFI는 20g/10분(230°C, 2160g)이다.

수득된 펠릿을 실시예 8과 동일하게 하여 막 제조한 바, 겔이 다수 발생하므로 연신 이후의 조작을 단념한다.

(비교예 15)

비교예 14에서 수득한 펠릿을 중간층으로 하는 이외에는 실시예 10과 동일하게 하여, 전체 두께가 135 μm 의 2종류 3층(나일론층 45 μ /중간층 45 μ /나일론층 45 μ)의 다층 연신 원단을 수득한다. 막 제조 개시 48시간 후에 수득된 원단에는 겔이 다수 확인된다.

이어서, 실시예 10과 동일하게 하여, 동시 2축 연신, 2단계의 열처리를 실시하며 산소 투과속도의 측정과 막면 평가를 실시한다. 다층 연신 필름의 산소 투과속도는 $1.5\text{ml} \cdot 15\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 또한, 동일하게 하여 수득된 연신 필름의 막면 상태를 실시예 8과 동일하게 하여 판정한 바, 대단히 많은 겔의 발생이 확인되며, 막면 판정은 D이다. 이 시점에서 제품가치는 없으므로 파우치의 제작, 열수처리 및 파우치의 표면 평가는 실시하지 않는다.

실시예 9 내지 10, 참조예, 각 비교예에서 수득한 결과를 표 4, 표 5에 아울러 기재한다.

[표 4]

	EVOH (A)	폴리아미드 수지 (B)		A/B (중량비)	MFI (g/10분)
		종류	말단 이미드 구조 비율 (mol%)		
실시예 8	L101	B-1	76	75/25	15
실시예 9	L101	B-2	71	75/25	15
실시예 10	L101	B-1	76	75/25	15
참조예 1	L101	B-1	76	75/25	15
비교예 12	L101	B-3	50	75/25	17
비교예 13	L101	B-6	28	75/25	20
비교예 14	L101	C-6 ^{*1}	0	75/25	20
비교예 15	L101	C-6 ^{*1}	0	75/25	20

*1 우베고산제[우베 나일론 1011FK]

[표 5]

	사용 필름	산소투과속도 (ml·15 μ m /m ² ·일·atm)	막면판정	사용 필름층 구성	레토르트 처리후의 외관 판정
실시예 8	EVOH-PA(B-1)·단층연신	0.5	A	PA/필름/PP	A
실시예 9	EVOH-PA(B-2)·단층연신	0.5	A	PA/필름/PP	A
실시예 10	PA/EVOH-PA(B-1)/PA 공압출공연신	1.5	A	PP/다층 필름	A
참조예 1	EVOH-PA(B-1) 단층(연신없음)	1.4	A	PA/필름/PP	A
비교예 12	EVOH-PA(B-3)·단층연신	0.5	C	PA/필름/PP	B
비교예 13	EVOH-PA(B-6)·단층연신	0.5	D	PA/필름/PP	B
비교예 14	EVOH-PA(C-6) (연신없음)	측정안함	판정안함	작성안함	—
비교예 15	PA/EVOH-PA(C-6)/PA 공압출공연신	1.5	D	작성안함	—

(실시예 11)

EVOH(A)로서 쿠라레제 「에발 F101」 [에틸렌 함유량 32몰%, 비누화도 99.9%, MFI 7.0g/10분(230°C, 2160g)], 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 75:25로 건조 배합하여, 직경 40mm의 단축 압출기에 투입한다. 이외로 6나일론 수지[우베고산제 「1022 FD」, 상대점도 2.8, MFI 5.5g/10분(230°C, 2160g), 용점 220°C]를 직경 40mm의 다른 단축 압출기, 접착성 수지로서 미쓰이가가쿠제 「아도머-QF551」을 30mm 직경의 압출기, 폴리프로필렌[니혼폴리켄사제 「노바텍 PP FW3E」 (MFI 7.0g/10분(230°C, 2160g)]을 65mm 직경의 압출기에 제공하고 피드 블록형 다층 필름 막 제조설비(다이 온도: 250°C)에서 하기의 다층 공압출 필름을 제조한다.

PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP

(두께: 15/10/5/15/5/10/30 μ m)

여기서, PP: 폴리프로필렌, Ad: 접착제, Ny: 나일론, E: (EVOH+폴리아미드 수지) 수지 조성물, PES: 폴리에스테르, Al: 알루미늄이다.

막 제조 개시 48시간 후에 수득된 다층 필름에 관해 OX-TRAN100(MODERN CONTROLS사제)을 사용하며, 20°C-65% RH의 조건으로 산소 투과속도를 측정한 바, 2.0ml/m²·day·atm이다. 이러한 다층 필름의 외관은 양호하다.

동일하게 하여 수득된 다층 필름의 겔(육안으로 확인할 수 있는 약 200 μ m 이상의 것)을 계수하고, 1.0m² 당으로 환산한다. 겔의 개수에 의해 실시예 8과 동일하게 막면 상태를 판정한다.

이러한 다층 필름의 겔수는 대단히 적고 화려하며, 막면 판정은 A이다.

또한, 동일하게 하여 수득된 다층 필름을 구경 12cm, 깊이 2cm의 원형의 금형을 사용하고, 회분식 진공 성형기를 사용하여 180°C에서 열성형 가공하며 수득된 원형의 열성형체의 외관을 관찰한 바, 양호하다.

또한, 동일하게 하여 수득된 다층 필름의 3번을 열 밀봉하여 파우치를 제작하며, 물과 시판하는 식용 셀러드유의 혼합물(중량비 90/10)을 투입한 다음, 나머지 1번을 열 밀봉하여 밀봉한다. 이어서, 실시예 8과 동일하게 하여 열수 처리하여, 동일한 기준에 근거하여 판정한다.

이러한 파우치에서는 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다. 이상의 결과를 표 6에 기재한다.

(실시예 12)

EVOH(A)로서 쿠라레제 「에발 F104」 [에틸렌 함유량 32몰%, 비누화도 99.9%, MFI 20.0g/10분(230°C, 2160g)], 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 90:10으로 건조 배합하고, 직경 40mm, L/D= 24, 압축비 3.8의 풀 플라이트형 스크류를 갖는 단축 압출기에 투입하고 성형온도 240°C에서 펄릿화한 다음, 열풍 건조기로 수분율이 0.15% 이하로 될 때까지 건조한다.

수득된 펄릿을 직경 65mm의 단축 압출기에 투입하고 접착성 수지로서 미쓰이가가쿠제 「아도머 NF538E」를 45mm 직경의 압출기에 투입하고 40 μ m 두께의 폴리프로필렌(니혼폴리켄사제 「노바텍 PP FW3E」)가 피복된 400 μ m

두께의 백색 보드(종이) 및 40 μm 두께의 폴리프로필렌(니혼폴리켄사제 「노바텍 PP FW3E」)가 피복된 16 μm 두께의 알루미늄박 사이에 피드 블록형 다층 필름제 막 설비(다이 온도: 250°C)에서 다층 공압출 피복을 실시하여, 하기의 다층 공압출 필름을 막 제조한다.

PP/종이/Ad/E/Ad/A1박/PP

(두께: 40/400/5/15/5/16/40 μm)

막 제조 개시 48시간 후에 수득된 다층 필름에 관해 실시예 11과 동일하게 하여 산소 투과속도를 측정한 바, 0.9 $\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름의 외관은 양호하다. 또한, 동일하게 하여 수득된 다층 필름의 겔(육안으로 확인할 수 있는 약 200 μm 이상의 것)을 계수하고 실시예 11과 동일하게 하여 막면 상태를 판정한 바, 막면 판정은 A이다.

또한, 실시예 11과 동일하게 하여 다층 필름으로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다.

(실시예 13)

EVOH(A)로서 실시예 11에서 사용하는 EVOH 「에발 F101」, 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 75:25로 건조 배합하고, 실시예 12와 동일하게 하여 펠릿을 수득한다.

수득된 펠릿을 직경 65mm의 단축 압출기에 투입하고 그 외에 실시예 11에서 사용하는 6나일론 수지 「1022 FD」를 직경 40mm의 다른 단축 압출기에 제공하며, 피드 블록형 다층 필름 막 제조설비(다이 온도: 250°C)에서 Ny/E/Ny(두께: 30/15/30 μm)의 구성을 갖는 다층 공압출 필름을 막 제조한다.

또한, 막 제조 개시 48시간 후에 수득된 다층 필름과 무연신 폴리프로필렌 필름(도셀로제 「RXC-7」, 두께 60 μm)를 사용하며, 여기에 건조 라미네이트용 접착제(2액형, 우레탄계)로서 다케다야쿠히고교제 「다케네이트 A-385/A-50」을 고형분으로서 4g/ m^2 도포하여, 80°C에서 용제를 증발시킨 후에 필름끼리 접합시키며 40°C에서 5일 동안 에이징을 실시하여 적층체를 수득한다.

수득된 적층체에 관해 실시예 11과 동일하게 하여 산소 투과속도를 측정한 바, 2.0 $\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 적층체의 외관은 양호하다. 또한, 동일하게 하여 수득된 적층체의 겔(육안으로 확인할 수 있는 약 200 μm 이상의 것)을 계수하고 실시예 11과 동일하게 하여 막면의 상태를 판정한 바, 막면 판정은 A이다.

또한, 동일하게 하여 수득된 적층체를 실시예 11과 동일하게 하여 열성형가공하며, 수득된 성형체의 외관을 관찰한 바, 양호하다.

또한, 실시예 11과 동일하게 하여 적층체로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다.

(실시예 14)

EVOH(A)로서 실시예 12에서 사용하는 「에발 F104」, 폴리아미드 수지(B)로서 B-1을 사용하며, 이들을 중량비 75:25로 건조 배합하여, 직경 90mm의 단축 막 제조기에 투입하고 다이 온도 250°C에서 두께 15 μm 의 단층 필름을 막 제조한다.

또한, 2축 연신 폴리에스테르 필름(도레이제 「루미러 P60」, 두께 12 μm)을 외층, 막 제조 개시 48시간 후에 수득된 단층 필름을 중간층, 무연신 폴리프로필렌 필름(도셀로제 「RXC-7」, 두께 60 μm)을 내층로 하여, 여기에 건조 라미네이트용 접착제(2액형, 우레탄계)로서 다케다야쿠히고교제 「다케네이트 A-385/A-50」을 고형분으로서 4g/ m^2 도포하여, 80°C에서 용제를 증발시킨 후에 필름끼리 접합시키며 40°C에서 5일 동안 에이징을 실시하여 다층 필름을 수득한다.

수득된 다층 필름에 관해 실시예 11과 동일하게 하여 산소 투과속도를 측정한 바, 2.0 $\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름의 외관은 양호하다. 또한, 동일하게 하여 수득된 다층 필름의 겔(육안으로 확인할 수 있는 약 200 μm 이상의 것)을 계수하고 실시예 11과 동일하게 하여 막면 상태를 판정한 바, 막면 판정은 A이다.

또한, 실시예 11과 동일하게 하여 적층체로부터 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 백화나 데라미는 확인되지 않으며, 판정은 A이다.

(비교예 16)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 C-1을 사용하는 이외에는 실시예 11과 동일하게 하여 막 제조하여 다층 필름을 수득하고 산소 투과속도를 측정한 바, $2.5\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름의 표면에는 스트리크가 확인된다. 또한, 다층 필름의 막면 상태를 실시예 11과 동일하게 하여 판정한 바, 겔이 현저하게 확인되며, 막면 판정은 D이다. 또한, 실시예 11과 동일하게 하여 열성형체를 수득하고 이의 외관을 관찰한 바, 성형체는 파열되어 있다.

그리고 다시, 실시예 11과 동일하게 하여 파우치를 제작하여, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 판정은 C이다.

(비교예 17)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 B-3을 사용하는 이외에는 실시예 11과 동일하게 하여 막 제조하여 다층 필름을 수득하고 산소 투과속도를 측정한 바, $2.5\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름의 표면에는 스트리크가 확인된다. 또한, 다층 필름의 막면 상태를 실시예 11과 동일하게 하여 판정한 바, 겔이 다수 확인되며, 막면 판정은 C이다. 또한, 실시예 11과 동일하게 하여 열성형체를 수득하고 이의 외관을 관찰한 바, 성형체는 파열되어 있다.

다시, 실시예 11과 동일하게 하여 파우치를 제작하며, 열수 처리하여 파우치의 표면을 평가한 바, 판정은 B이다.

(비교예 18)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 C-1을 사용하는 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 막 제조하여 다층 필름을 수득한 다음, 적층체를 수득하여 산소 투과속도를 측정한 바, $2.5\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름은 곳곳에 크기 $700\mu\text{m}$ 정도의 겔이 확인되며, 그 부분에서는 층간 박리(라미 부유)가 보인다. 또한, 다층 필름의 막면 상태를 실시예 11과 동일하게 하여 판정한 바, 겔이 현저하게 확인되며, 막면 판정은 D이다. 또한, 실시예 11과 동일하게 하여 열성형체를 수득하고 이의 외관을 관찰한 바, 상기한 층간 박리(라미 부유)가 더욱 확대된다. 막면을 판정하는 시점에서 제품 가치는 전무한 것이 판명되므로 파우치의 제작, 열수처리 및 파우치의 표면 평가는 실시하지 않는다.

(비교예 19)

폴리아미드 수지로서 B-1을 대신하여 C-1을 사용하는 이외에는 실시예 14와 동일하게 하여 막 제조하여 단층 필름을 수득한 다음, 다층 필름을 수득하여 산소 투과속도를 측정한 바, $2.5\text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이러한 다층 필름은 곳곳에 크기 $700\mu\text{m}$ 정도의 겔이 확인되며, 그 부분에서는 층간 박리(라미 부유)가 보인다. 또한, 다층 필름의 막면 상태를 실시예 11과 동일하게 하여 판정한 바, 겔이 현저하게 확인되며, 막면 판정은 D이다. 막면을 판정하는 시점에서 제품 가치는 전무한 것이 판명되므로 파우치의 제작, 열수처리 및 파우치의 표면 평가는 실시하지 않는다.

이상의 실시예 11 내지 14 및 각 비교예로부터 수득된 결과를 표 6에 기재한다.

[표 6]

	필름 구성	산화투과속도 ($\text{ml/m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{atm}$)	필름 외관	막면 (겔) 판정	열성형체 외관	외관 판정
실시예 11	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.0	양호	A	양호	A
실시예 12	PP/지/Ad/E/Ad/Al 막/PP	0.9	양호	A	—	A
실시예 13	Ny/E/Ny/Ad/PP	2.0	양호	A	양호	A
실시예 14	PES/Ad/E/Ad/PP	2.0	양호	A	—	A
비교예 16	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	스트리크	D	파괴됨	C
비교예 17	PP/Ad/Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	스트리크	C	파괴됨	B
비교예 18	Ny/E/Ny/Ad/PP	2.5	라미부유	D	라미부유	—
비교예 19	PES/Ad/R/Ad/PP	2.5	라미부유	D	—	—

PP: 폴리프로필렌 Ad: 접착제 Ny: 나일론 E: (EVOH+ 폴리아미드수지) 수지 조성물
PES: 폴리에스테르 Al: 알루미늄

발명의 효과

본 발명에 따라, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(EVOH)와 폴리아미드 수지를 함유하며, 용융 성형시의 용런성, 외관 및 내열수성(내레토르트성)이 우수한 수지 조성물이 제공된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)와 폴리아미드 수지(B)를 함유하며 폴리아미드 수지(B)의 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 이미드 구조를 함유하는 단위의 적어도 일부가 환상 이미드 구조를 함유하는 단위인 수지 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 환상 이미드 구조를 함유하는 단위의 적어도 일부가 프탈이미드 구조 또는 석신이미드 구조를 함유하는 단위인 수지 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)의 말단 아미노기의 양이 $10 \mu\text{eq/g}$ 이하인 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)를 구성하는 단위의 75몰% 이상이 카프로아미드 단위인 수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)의 에틸렌 함유량이 10 내지 65몰%이고 비누화도가 90몰% 이상인 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)에 대한 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)의 중량비가 95/5 내지 50/50인 수지 조성물.

청구항 8.

에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)와 폴리아미드 수지(B)를 혼합하는 공정을 포함하며, 당해 폴리아미드 수지(B)의 전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 수지 조성물의 제조방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)의 상대점도가 2.0 내지 7.0인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)를, 전체 말단의 75몰% 이상이 아미노기인 폴리아미드 수지(C)와 아미노기와 이미드 구조를 형성할 수 있는 말단 봉쇄제(D)를 반응시켜 수득하는 공정을 추가로 포함하는 수지 조성물의 제조방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 폴리아미드 수지(C)를 구성하는 단위의 75몰% 이상이 카프로아미드 단위인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 폴리아미드 수지(C)의 상대점도가 2.0 내지 7.0인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 13.

제10항에 있어서, 말단 봉쇄제(D)가 환상 산 무수물인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 환상 산 무수물의 적어도 일부가 무수 프탈산 또는 무수 석신산인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 15.

제8항에 있어서, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)의 에틸렌 함유량이 10 내지 65몰%이고 비누화도가 90몰% 이상인 수지 조성물의 제조방법.

청구항 16.

제8항에 있어서, 폴리아미드 수지(B)에 대한 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)의 중량비(A/B)가 95/5 내지 50/50로 되도록 에틸렌-비닐 알콜 공중합체(A)와 폴리아미드 수지(B)를 혼합하는 수지 조성물의 제조방법.

청구항 17.

전체 말단의 70몰% 이상이 이미드 구조를 함유하는 단위로 봉쇄되어 있는 폴리아미드 수지.

청구항 18.

제1항에 따르는 수지 조성물을 포함하는 필름.

청구항 19.

제1항에 따르는 수지 조성물을 포함하는 구조체.