



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월20일
(11) 등록번호 10-0958688
(24) 등록일자 2010년05월11일

- (51) Int. Cl.
B32B 27/18 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7028420(분할)
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년12월20일
심사청구일자 2008년12월19일
- (85) 번역문제출일자 2008년11월20일
- (65) 공개번호 10-2008-0108160
- (43) 공개일자 2008년12월11일
- (62) 원출원 특허 10-2004-7010041
원출원일자(국제출원일자) 2002년12월20일
심사청구일자 2007년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2002/013388
- (87) 국제공개번호 WO 2003/055680
국제공개일자 2003년07월10일
- (30) 우선권주장
JP-P-2001-392301 2001년12월25일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020000062720 A*
KR1020010015230 A*
WO0183318 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도요 세이칸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1-3-1
- (72) 발명자
고토 히로아키
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 오카자와쵸 22-4 도요 세이칸 그룹 소고갱큐소나이
이시하라 다카유키
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 오카자와쵸 22-4 도요 세이칸 그룹 소고갱큐소나이
무라카미 시게노부
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 오카자와쵸 22-4 도요 세이칸 그룹 소고갱큐소나이
- (74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 5 항

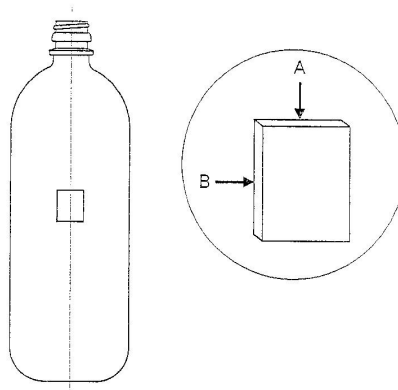
심사관 : 김용일

(54) 기체 차단성이 우수한 다층 구조체

(57) 요약

본 발명의 목적은 우수한 가공성이나 기계적 강도를 유지하면서, 습열시에 있어서의 산소 투과 계수를 낮은 값으로 억제한 기체 차단층 부착 다층 구조물을 제공하는 것에 있다.

대표도 - 도5



(30) 우선권주장

JP-P-2002-178022 2002년06월19일 일본(JP)

JP-P-2002-335315 2002년11월19일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

기체 차단층을 갖는 다층 구조체에 있어서, 상기 기체 차단층이 20℃ 및 0% RH에 있어서의 산소 투과 계수가 10^{-12} cc · cm/cm²/sec/cmHg 이하인 에틸렌/비닐 알콜 공중합체에 전이 금속 촉매와 평균 산가가 5 내지 21 KOHmg/g인 산화성 유기 성분을 배합한 수지 조성물로 이루어지고, 상기 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서의 면적법으로 구한 상기 산화성 유기 성분의 평균 분산 입자 직경이 1 μm 이하이고, 또한 상기 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 분산 입자에 의해 차지하는 면적율이 1% 이상인 것을 특징으로 하는 다층 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서 기체 차단층의 두께 방향을 단축으로 하고, 두께 방향과 수직 방향을 장축으로 했을 때, 장축 방향의 길이/단축 방향의 길이로 나타내는 상기 산화성 유기 성분 분산 입자의 종횡비의 최대치가 2 이상인 것을 특징으로 하는 다층 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서, 산화성 유기 성분이 폴리엔케 중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다층 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서, 산화성 유기 성분이 작용기를 갖는 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다층 구조체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 산화성 유기 성분이 카르복실산기 또는 카르복실산 무수물기를 갖는 수지로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다층 구조체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 내습열성이 우수한, 특히 고습도하에 있어서의 산소 내투과성이 우수한 기체 차단 부재를 갖춘 다층 구조물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 포장 용기로서는 금속캔, 유리병, 각종 플라스틱 용기 등이 사용되고 있지만, 용기내에 잔류하는 산소나 용기벽을 투과하는 산소에 의한 내용물의 변질이나 맛의 저하가 문제가 되고 있다.

[0003] 특히, 금속캔이나 유리병에서는 용기벽을 통한 산소 투과가 제로이며, 용기내에 잔류하는 산소만이 문제인 데 반하여, 플라스틱 용기의 경우에는 용기벽을 통한 산소 투과를 무시할 수 없을 정도로 발생하고, 내용물의 보존성 관점에서 문제가 되고 있다.

[0004] 이것을 방지하기 위해서, 플라스틱 용기에서는 용기벽을 다층 구조로 하고, 그 안의 적어도 일층으로서 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 산소 내투과성을 갖는 수지를 이용하는 것이 행해지고 있다.

[0005] 용기내의 산소를 제거하기 위해서 탈산소제의 사용도 전부터 행해지고 있으며, 이것을 용기벽에 적용한 예로서는 특허 공고 소62(1987)-1824호 공보의 발명이 있는데, 이것에 의하면 산소 투과성을 갖는 수지에 철분 등의 환원성 물질을 주체로 하는 탈산소제를 배합하여 이루어지는 층과, 산소 기체 차단성을 갖는 층을 적층함으로써 포장용 다층 구조물이 얻어진다.

[0006] 본 출원인의 제안에 따른 특허 공개 평1(1989)-278344호 공보에는 20℃ 및 0% RH에서의 산소 투과 계수가 10^{-12} cc · cm/cm²/sec/cmHg 이하이며, 또한 20℃ 및 100% RH에서의 수분 흡착량이 0.5% 이상인 기체 차단성의 열가소성 수지에 전이 금속의 유기 금속 착체를 배합한 수지 조성물을 중간층으로 하고, 상기 중간층의 양측에 내습성

열가소성 수지의 층을 설치한 적층 구조물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 다층 용기가 기재되어 있다.

[0007] 특허公报 평2(1990)-500846호 공보에는 중합체로 이루어지고 산소 포집 특성을 갖는 조성물 또는 상기 조성물의 층을 함유하는 포장용 장벽에 있어서, 조성물이 산화 가능한 유기 성분의 금속 촉매 산화에 의해 산소를 포집하는 것을 특징으로 하는 포장용 장벽이 기재되어 있으며, 산화 가능한 유기 성분으로서는 폴리아미드, 특히 크실릴렌기 함유 폴리아미드가 사용되는 것도 기재되어 있다.

[0008] 기체 차단성이 우수한 수지, 예컨대 에틸렌/비닐 알콜 공중합체(EVOH)는 저습도 조건하에서는 매우 우수한 산소 차단성을 나타내지만, 고습도 조건하에서는 산소에 대한 투과성이 매우 커진다고 하는 문제를 갖고 있다.

[0009] 한편, 내용물의 보존성을 향상시키기 위해서 상기 기체 차단성 수지는 탕(hot-water) 살균, 보일(boil) 살균, 레토르트(retort) 살균 등의 가열 살균 포장 기법과 조합하여 이용하는 경우가 많지만, 이 가열 살균시에는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체(EVOH)는 고습도 조건하에 놓이기 때문에 산소 투과성이 큰 상태가 될 뿐만 아니라, EVOH가 갖는 보수성 때문에 살균 종료후에도 산소 투과성이 큰 상태가 계속되어, 소정의 기체 차단성을 얻을 수 없다.

[0010] 에틸렌/비닐 알콜 공중합체가 갖는 높은 산소 차단성은 이 공중합체가 갖는 고도한 수소 결합에 기인한 것이다. 그러나, 수산기에 기초하는 수소 결합에 의한 차단 효과는 수분(습도)이 고도로 작용하는 조건에서는 완만해지는 경향이 있고, 이 성질은 본질적인 것으로, 이것을 개선하는 것은 쉽지 않다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 본 발명자들은 전이 금속 촉매와 산화 가능한 산화성 유기 성분을 특정 기체 차단성 수지에 배합하여 기체 차단층을 형성시키는 동시에, 이 기체 차단층의 두께 방향 단면에 있어서의 산화성 유기 성분의 분산 구조 및 분포 구조를 특정 범위로 제어하면 우수한 가공성이나 기계적 강도를 유지하면서 이 다층 구조물의 습열시에 있어서의 산소 투과 계수를 현저히 개선할 수 있다는 것을 발견하게 되었다.

[0012] 즉, 본 발명의 목적은 우수한 가공성이나 기계적 강도를 유지하면서 습열시에 있어서의 산소 투과 계수를 낮은 값으로 억제한 기체 차단층 부착 다층 구조물을 제공하는 것에 있다.

[0013] 본 발명에 의하면, 기체 차단층을 갖는 다층 구조체에 있어서, 상기 기체 차단층이 20℃ 및 0% RH에서의 산소 투과 계수가 $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 이하인 열가소성 수지에 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분을 배합한 수지 조성물로 이루어지고, 상기 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서의 면적법으로 구한 상기 산화성 유기 성분의 평균 분산 입자 직경이 1 μm 이하이며, 또한 상기 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 분산 입자에 의해 차지하는 면적율이 1% 이상인 것을 특징으로 하는 기체 차단성이 우수한 다층 구조체가 제공된다.

과제 해결수단

[0014] 본 발명의 다층 구조체에 있어서는,

[0015] 1. 상기 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서, 기체 차단층의 두께 방향을 단축으로 하고, 두께 방향과 수직 방향을 장축으로 했을 때, 장축 방향의 길이/단축 방향의 길이로 나타내는 상기 산화성 유기 성분 분산 입자의 종횡비(asepct ratio)의 최대치가 2 이상인 것,

[0016] 2. 상기 산화성 유기 성분이 폴리엔계 중합체로 이루어지는 것,

[0017] 3. 상기 산화성 유기 성분이 작용기를 갖는 수지로 이루어지는 것,

[0018] 4. 상기 산화성 유기 성분이 카르복실산기 또는 카르복실산 무수물기를 갖는 수지로 이루어지는 것, 및

[0019] 5. 상기 열가소성 수지가 에틸렌/비닐 알콜 공중합체인 것

[0020] 이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 기체 차단층을 갖춘 다층 구조체는 20℃ 및 0% RH에 있어서의 산소 투과 계수가 $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}$ 이하인 열가소성 수지를 베이스 수지로서 선택하고, 이것에 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성

분을 배합한 수지 조성물로 기체 차단층을 형성시킨 것과 이 기체 차단층의 두께 방향 단면에 있어서의 산화성 유기 성분의 분산 구조 및 분포 구조를 특정 범위로 제어한 것이 특징이다.

- [0022] 본 발명에 이용하는 열가소성 수지는 기체 차단성 수지 조성물의 주된 성분, 즉 매트릭스가 되는 것이지만, 이 열가소성 수지가 상기 범위의 산소 투과 계수를 갖는 것에 의해, 이에 따라 우수한 기체 차단성을 얻을 수 있는 것이다.
- [0023] 본 발명에서는 또한 산화성 유기 성분을 이용한다. 이 산화성 유기 성분은 후술하는 전이 금속 촉매의 작용에 의해 오로지 산화되는 것에 의해 산소를 흡수하는 작용을 나타내는 것이다.
- [0024] 산화성 유기 성분에서는 수지중의 활성인 탄소 원자의 위치에서 수소 원자의 방출이 용이하게 행해지고, 이것에 의해 라디칼이 발생한다고 생각된다. 전이 금속 촉매와 상기 산화성 유기 성분을 함유하는 조성물에서의 산소 흡수는 당연히 이 유기 성분의 산화를 경유하여 행해지는 것이고, 이 산화는 (1) 전이 금속 촉매에 의한 탄소 원자로부터의 수소 원자의 방출에 의한 라디칼의 발생, (2) 이 라디칼로서의 산소 분자의 부가에 의한 피옥시 라디칼의 발생, (3) 피옥시 라디칼에 의한 수소 원자의 방출의 각 개별 반응을 통해서 생긴다고 생각된다.
- [0025] 본 발명에 이용하는 기체 차단성 수지 조성물에서는 이상 설명한 대로 기체 차단성 열가소성 수지가 실질적으로 산화되는 일 없이 기체 차단성에 도움이 되고, 한편 산화성 유기 성분이 산화에 의한 산소의 흡수에 도움이 되며, 기체 차단성과 산소 흡수성이 분리된 기능 분담으로 행해지는 것이 현저한 특징이다.
- [0026] 이미 지적한 대로, 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 기체 차단성 수지는 일단 습열 이력을 거치면, 기체 차단성이 크게 손상된다고 하는 문제가 있다. 이것에 대하여, 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분을 에틸렌/비닐 알콜 공중합체에 배합하여, 미세한 분산 구조와 다층 분포 구조를 형성시킨 기체 차단층에서는 습열 경시후의 산소 투과 계수를 우수한 수준으로 유지할 수 있다고 하는 예상밖의 효과가 있다.
- [0027] 첨부 도면의 도 1은 폴리프로필렌/기체 차단층(두께 20~25 μm)/폴리프로필렌의 다층 구조를 갖는 병에 관해서, 보일링 처리한 후 30℃(병 내부 100 % RH, 병 외부 80% RH)로 유지시켰을 때, 경시 일수와 용기내 산소 농도 증가량%와의 관계를 플롯한 것이다.
- [0028] 이 결과에 의하면, 기체 차단층으로서 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 그 것을 이용한 병에서는 보일링 처리한 직후의 산소 농도의 급격한 증대가 있으며, 더욱 그 후의 경시에 의해서도 산소 농도가 계속 증가하는 데 대하여, 기체 차단층으로서 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분을 에틸렌/비닐 알콜 공중합체에 배합하여, 미세한 분산 구조와 다층 분포 구조를 형성시킨 것을 이용한 것에서는 보일링 처리한 직후의 산소 농도의 증대가 억제되고, 더욱 그 후의 경시에 의한 산소 농도의 증가도 억제되는 것으로, 본 발명에 의한 예상밖의 작용 효과가 분명하다.
- [0029] 특히, 기체 차단성 열가소성 수지가 연속상(매트릭스)으로서 존재하고 또한 산화성 유기 성분이 분산상으로서 존재하는 분산 구조에서는 분산상인 산화성 유기 성분의 표면적이 증대하고 있기 때문에 산소의 흡수가 능률적으로 행해지는 동시에, 분산층의 산화가 진행한 후에도 기체 차단성 열가소성 수지가 연속상으로서 남기 때문에 우수한 기체 차단성이나 기계적 강도가 유지된다고 하는 이점이 있다. 또한, 산화성 유기 성분이 기체 차단성 열가소성 수지의 연속상으로 덮여 있기 때문에 위생적 특성도 우수하다고 하는 이점도 있다.
- [0030] 기체 차단층에 있어서의 산화성 유기 성분의 분산 및 분포 구조는 기체 차단층의 두께 방향 단면에 있어서의 면적법으로 평균 분산 입자 직경과, 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 분산 입자에 의해 차지하는 면적율을 구함으로써 정량적인 취급을 행하는 것이 가능해진다.
- [0031] 본 발명에 있어서의 기체 차단층의 두께 방향 단면은 도 5에 도시한 바와 같이, 예컨대 다층 구조체가 병 형상 등의 용기의 본체부이면 그 높이 방향에 수직한 방향의 단면(화살표 A 방향), 또는 평행한 방향의 단면(화살표 B 방향) 중 어느 것이라도 좋다.
- [0032] 또한, 다층 구조체가 시이트나 필름인 경우는 그 권취 방향에 수직한 방향, 또는 평행한 방향의 단면 중 어느 것이라도 좋다.
- [0033] 또한, 기체 차단층은 연신되면 연신 방향에 평행하고 수직한 방향으로 분산 입자 직경이나 분산 입자에 의해 차지하는 면적이 다르지만, 본 발명에 있어서의 연신 방향에 평행 또는 수직한 방향 중 어느 한쪽의 단면에서, 산화성 중합체의 평균 분산 입자 직경이 1 μm 이하, 또한 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 분산 입자에 의해 차지하는 면적율이 1% 이상으로 되어 있으면 우수한 차단성이나 기계적 강도가 유지된다.

- [0034] 기체 차단층의 단면에 관해서 산화성 유기 성분만을 선택적으로 염색할 수 있는 염료를 이용함으로써 기체 차단층 중에 분산상으로서 포함되는 산화성 유기 성분을 염색할 수 있다.
- [0035] 염색후의 기체 차단층 단면에 관해서 주사형 전자 현미경(SEM) 사진을 촬영하고, 이 SEM 사진의 화상을 스캐너에 의해 얻어, 퍼스널 컴퓨터 화면상에서 화상 처리 소프트웨어에 의해 산화성 유기 성분과 그 이외의 부분을 식별하고, 소정 면적(So) 중에 존재하는 산화성 유기 성분 분산 입자의 면적(S)과 분산 입자수(n)를 측정한다. 정밀도를 높이기 위한 조작을 복수의 시야에 관해서 행하고, 각각의 시야에 있어서 구한 S와 n으로부터 ΣS 와 Σn 을 산출하여, 하기 식(1)으로부터 면적 평균 입자 직경(d)을 구한다.
- [0036]
$$d=(\Sigma S/\Sigma n)^{1/2} \quad (1)$$
- [0037] 또한, 복수의 시야에 관해서 각각 구한 상기 So와 S로부터 하기 식(2)에 의해 분산 입자가 차지하는 면적을(a)을 구한다.
- [0038]
$$a=100 \times \Sigma S/\Sigma So \quad (2)$$
- [0039] 첨부 도면의 도 2는 본 발명의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 일례의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체이고, 분산상이 말레산 무수물 변성 폴리부타디엔이다.
- [0040] 도 3은 본 발명 범위밖의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 다른 예의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 분산상이 폴리부타디엔이다.
- [0041] 도 4는 본 발명 범위밖의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 더욱 다른 예의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체이고, 분산상이 OH 변성 폴리이소프렌이다.
- [0042] 이들 주사형 전자 현미경 사진을 참조하면, 본 발명에서는 예외적으로 미세한 분산 입자 직경을 달성하고 있다고 하는 예상밖의 사실이 분명해진다.
- [0043] 본 발명에서는 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서의 산화성 유기 성분의 면적법에 의한 평균 분산 입자 직경을 1 μm 이하로 하고, 또한 상기 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 상기 분산 입자에 의해 차지하는 면적을 1% 이상으로 함으로써 고습도 조건하에 있어서의 산소 투과량을 낮은 값으로 억제할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기한 분산 및 분포 구조의 기체 차단층을 갖춘 다층 구조물은 성형성이 양호하고, 더구나 형성되는 구조물의 조직 및 외관이 한결같고, 두께가 균일하며, 평활성이 우수하다고 하는 이점을 갖고 있다.
- [0045] 또한, 산화성 유기 성분이 상기 분산 구조로 존재함으로써 분자 형태로 존재하는 경우에 비해, 기체 차단성 수지 자체의 결정화도나 분자간 응집력에의 악영향이 적고, 산화성 유기 성분의 활성화 상실 후에도 기체 차단성 수지 자체의 차단 성능이 유지되기 쉬운 것이다.
- [0046] 상기 분산 구조의 제어 방법은 그 자체 공지의 방법이 이용할 수 있는데, 예를 들면 산화성 유기 성분을 상용화제에 의해 미분산시키는 방법이나, 산화성 유기 재료 자체에 후술하는 바와 같이 특정한 작용기를 갖게 함으로써 산화성 유기 성분의 미분산화를 달성해도 좋다. 요는, 산화성 유기 성분을 상기 분산 구조로 제어함으로써 우수한 기체 차단성을 실현할 수 있는 것이다.
- [0047] 본 발명의 다층 구조체에 있어서는 상기 기체 차단층의 두께 방향의 단면에 있어서 기체 차단층의 두께 방향을 단축으로 하고, 두께 방향과 수직 방향을 장축으로 했을 때, 장축 방향의 길이/단축 방향의 길이로 나타내는 상기 산화성 유기 성분 분산 입자의 종횡비의 최대치를 2 이상으로 함으로써 고습도 조건하에 있어서의 산소 투과량을 더욱 낮은 수준으로 억제하는 것이 가능해진다.
- [0048] 또, 종횡비의 측정은 진술한 SEM 사진을 확대하여, 기체 차단층의 두께 방향(단축 방향)과 그것에 수직한 방향(장축 방향)의 선을 그어, 분산 입자의 장축 방향의 길이와 단축 방향의 길이를 구하고, 종횡비(장축 방향의 길이/단축 방향의 길이)를 구하여, 분산 입자의 최대 종횡비를 구할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 이용하는 상기 산화성 유기 성분은 카르복실산 또는 카르복실산 무수물에 의해 변성된 수지를 함유하는 것이 바람직하며, 카르복실산 또는 카르복실산 무수물로 변성된 산화성 유기 성분을 이용함으로써 산화성 유기 성분의 기체 차단성 수지 중에서의 분산 및 분포를 미세하고 또한 균일한 것으로 하여, 산소 투과량을 낮은 값으로 억제하고, 다층 구조물의 두께나 표면의 균일성을 향상시킬 수 있다.

- [0050] 또한, 양호한 분산성을 얻기 위한 산화성 유기 성분의 산가는 산화성 유기 성분의 수평균 분자량에 따라 다른 경향이 있고, 수평균 분자량이 커질수록 작은 산가로 양호한 분산성을 얻을 수 있다. 적합한 산가는 수평균 분자량에 따라서 조정하면 좋지만, 5 KOHmg/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0051] **[기체 차단성의 열가소성 수지]**
- [0052] 본 발명에서는 기체 차단층의 베이스 수지로서 20℃ 및 0% RH에 있어서의 산소 투과 계수가 10^{-12} cc · cm/cm²/sec/cmHg 이하인 열가소성 수지를 이용한다.
- [0053] 상기 조건을 만족하는 한, 임의의 열가소성 수지를 이용할 수 있지만, 특히 적합한 것으로서 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 폴리아미드 및 그 공중합체, 차단성 폴리에스테르 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0054] 본 발명에서는 산소나 향기 성분에 대한 차단성이 특히 우수한 수지로서 에틸렌/비닐 알콜 공중합체를 이용하는 것이 바람직하다. 에틸렌/비닐 알콜 공중합체로서는 그 자체 공지된 임의의 것을 이용할 수 있지만, 예컨대 에틸렌 함유량이 20 내지 60 몰%, 특히 25 내지 50 몰%인 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체를 비누화도가 96 몰% 이상, 특히 99 몰% 이상이 되도록 비누화하여 얻어지는 공중합체 비누화물이 사용된다.
- [0055] 이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 비누화물은 필름을 형성할 수 있을 만한 분자량을 가져야 하며, 일반적으로 페놀:물의 중량비 85:15의 혼합 용매 중 30℃에서 측정하여 0.01 dL/g 이상, 특히 0.05 dL/g 이상의 점도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0056] 폴리아미드 수지로서는 (a) 디카르복실산 성분과 디아민 성분으로부터 유도된 지방족, 지환족 또는 반방향족 폴리아미드, (b) 아미노카르복실산 또는 그 락탐으로부터 유도된 폴리아미드, 또는 이들의 코폴리아미드 또는 이들의 블렌드를 들 수 있다.
- [0057] 디카르복실산 성분으로서는 예컨대 숙신산, 아디프산, 세바크산, 데칸디카르복실산, 운데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산 등의 탄소수 4 내지 15의 지방족 디카르복실산이거나 테레프탈산 및 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0058] 또한, 디아민 성분으로서는 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸 등의 탄소수 4~25, 특히 6~18의 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬렌디아민이나, 비스(아미노메틸)시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 특히 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 등의 지환족 디아민이나, m-크실릴렌디아민 및/또는 p-크실릴렌디아민 등의 방향지방족 디아민을 들 수 있다.
- [0059] 아미노카르복실산 성분으로서 지방족 아미노카르복실산, 예컨대 ω-아미노카프론산, ω-아미노옥탄산, ω-아미노운데칸산, ω-아미노도데칸산이나, 예컨대 파라-아미노메틸안식향산, 파라-아미노페닐아세트산 등의 방향지방족 아미노카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0060] 이들 폴리아미드 중에서도 크실릴렌기 함유 폴리아미드가 바람직하며, 구체적으로는, 폴리메타크실릴렌 아디파미드, 폴리메타크실릴렌 세바크아미드, 폴리메타크실릴렌 수베리아미드, 폴리파라크실릴렌 피멜아미드, 폴리메타크실릴렌 아제라미드 등의 단독 중합체, 및 메타크실릴렌/파라크실릴렌 아디파미드 공중합체, 메타크실릴렌/파라크실릴렌 피멜아미드 공중합체, 메타크실릴렌/파라크실릴렌 세바크아미드 공중합체, 메타크실릴렌/파라크실릴렌 아제라미드 공중합체 등의 공중합체, 또는 이들의 단독 중합체 또는 공중합체의 성분과 헥사메틸렌디아민과 같은 지방족 디아민, 피페라진과 같은 방향족 디아민, 파라-비스(2-아미노에틸)벤젠과 같은 방향족 디아민, 테레프탈산과 같은 방향족 디카르복실산, ε-카프로락탐과 같은 락탐, 7-아미노헵탄산과 같은 ω-아미노카르복실산, 파라-아미노메틸안식향산과 같은 방향족 아미노카르복실산 등을 공중합한 공중합체를 들 수 있지만, m-크실릴렌 디아민 및/또는 p-크실릴렌 디아민을 주성분으로 하는 디아민 성분과, 방향족 디카르복실산 및/또는 방향족 디카르복실산으로부터 얻어지는 폴리아미드를 특히 적합하게 이용할 수 있다.
- [0061] 이들 크실릴렌기 함유 폴리아미드는 다른 폴리아미드 수지에 비하여 산소 차단성이 우수하여, 본 발명의 목적에 바람직한 것이다.
- [0062] 본 발명에서는 폴리아미드 수지의 말단 아미노기 농도가 4 eq/10⁶ g 이상, 더욱 적합하게는 말단 아미노기 농도 50 eq/10⁶ g을 넘는 폴리아미드 수지인 것이 폴리아미드 수지의 산화 열화를 억제하는 점에서 바람직하다.
- [0063] 폴리아미드 수지의 산화 열화, 즉 산소 흡수와, 폴리아미드 수지의 말단 아미노기 농도는 밀접한 관계가 있다.

즉, 폴리아미드 수지의 말단 아미노기 농도가 전술한 비교적 높은 범위에 있는 경우에는 산소 흡수 속도는 거의 제로이나 제로에 가까운 값으로 억제되는 데 대하여, 폴리아미드 수지의 말단 아미노기 농도가 상기 범위를 하회하게 되면 폴리아미드 수지의 산소 흡수 속도가 증대하는 경향이 있다.

[0064] 이들 폴리아미드도 필름을 형성할 만한 분자량을 가져야 하며, 진한 황산 중 1.0 g/dl의 농도로 또한 30℃의 온도에서 측정된 상대 점도(η_{rel})가 1.1 이상, 특히 1.5 이상인 것이 바람직하다.

[0065] 열가소성 수지로서 테레프탈산이나 이소프탈산과 같은 방향족 디카르복실산과 에틸렌 글리콜과 같은 디올류로부터 유도된 열가소성 폴리에스테르를 이용할 수 있다.

[0066] 기체 차단성이 우수한 것으로서 이른바 기체 차단성 폴리에스테르를 이용할 수 있다. 이 기체 차단성 폴리에스테르는 중합체쇄 중에 테레프탈산 성분(T)과 이소프탈산 성분(I)을

[0067] T:I = 95:5 내지 5:95

[0068] 특히 75:25 내지 25:75

[0069] 의 몰비로 함유하며, 또한 에틸렌 글리콜 성분(E)과 비스(2-히드록시에톡시)벤젠 성분(BHEB)을,

[0070] E:BHEB = 99.999:0.001 내지 2.0:98.0

[0071] 특히 99.95:0.05 내지 40:60

[0072] 의 몰비로 함유한다. BHEB로서는 1,3-비스(2-히드록시에톡시)벤젠이 바람직하다.

[0073] 이 폴리에스테르는 적어도 필름을 형성할 수 있을 만한 분자량을 가져야 하며, 일반적으로 페놀과 테트라클로로 에탄과의 60:40의 중량비의 혼합 용매 중, 30℃의 온도에서 측정하여, 0.3 내지 2.8 dl/g, 특히 0.4 내지 1.8 dl/g의 고유 점도 $[\eta]$ 를 갖는 것이 바람직하다.

[0074] 폴리글리콜산을 주체로 하는 폴리에스테르 수지, 또는 폴리에스테르 수지와 상기 방향족 디카르복실산과 디올류로부터 유도된 폴리에스테르 수지를 블렌딩 처리한 폴리에스테르 수지를 이용할 수도 있다.

[0075] **[산화성 유기 성분]**

[0076] 본 발명에서는 상기 기체 차단성 수지에 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분을 배합한다.

[0077] 이러한 산화성 유기 성분으로서는 수소의 방출을 용이하게 행하는 활성인 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하며, 이러한 활성 탄소 원자로서는 이것에 반드시 한정되지 않지만, 탄소-탄소 이중결합에 인접하는 탄소 원자, 탄소 측쇄가 결합한 제3급 탄소 원자, 활성 메틸렌기를 들 수 있다.

[0078] 산화성 유기 성분으로서는 폴리엔계 중합체를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 폴리엔계 중합체에 이용하는 폴리엔으로서의 탄소 원자수 4~20의 폴리엔, 쇠형 내지 환형 공역 내지 비공역 폴리엔으로부터 유도된 단위를 포함하는 올리고머 내지 폴리머가 적합하게 사용된다.

[0079] 이들 단량체로서는, 예컨대 부타디엔, 이소프렌 등의 공역 디엔; 1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4,5-디메틸-1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등의 쇠형 비공역 디엔; 메틸테트라히드로인텐, 5-에틸리텐-2-노르보넨, 5-메틸렌-2-노르보넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보넨, 5-비닐리텐-2-노르보넨, 6-클로로메틸-5-이소프로페닐-2-노르보넨, 디시클로펜타디엔 등의 환형 비공역 디엔; 2,3-디이소프로필리텐-5-노르보넨, 2-에틸리텐-3-이소프로필리텐-5-노르보넨, 2-프로페닐-2,2-노르보르나디엔 등의 트리엔, 클로로프렌 등을 들 수 있다.

[0080] 이들 폴리엔은 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용하거나, 또는 다른 단량체와의 조합으로 사용하여, 단독 중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등의 형태로 혼입된다.

[0081] 폴리엔과의 조합으로 이용되는 단량체로서는 탄소 원자수 2~20의 α -올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센, 12-에틸-1-테트라데센을 들 수 있고, 그 외에 스티렌, 비닐톨루엔, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트 등의 단량체도 사용할 수 있다.

[0082] 폴리엔계 중합체로서는 구체적으로는 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸 고무(IIR), 천연 고무, 니트릴-부타디엔 고무(NBR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-이소프렌 고무(SIR), 클로로프렌 고무(CR), 에틸렌-

프로필렌-디엔 고무(EPDM) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

- [0083] 중합체 중에 있어서의 탄소-탄소 이중결합은 특별히 한정되지 않고, 비닐렌기의 형태로 주쇄 중에 존재하더라도 좋으며, 또한 비닐기의 형태로 측쇄에 존재하고 있더라도 좋고, 요는 산화 가능한 것이면 좋지만, 비닐기의 형태인 것이 산화 속도가 빠르다는 관점에서 바람직하다.
- [0084] 본 발명에 이용하는 산화성 유기 성분은 작용기를 갖는 것이 바람직하다. 작용기로서는 카르복실산기, 카르복실산 무수물기, 카르복실산 에스테르기, 카르복실산 아미드기, 에폭시기, 수산기, 아미노기, 카르보닐기 등을 들 수 있지만, 카르복실산기, 카르복실산 무수물기가 상용성 등의 관점에서 특히 바람직하다. 이들 작용기는 수지의 측쇄에 존재하고 있더라도 좋고, 말단에 존재하고 있더라도 좋다.
- [0085] 산화성 유기 성분이 폴리엔계 중합체인 경우, 이들 작용기를 도입하는 데 이용되는 단량체로서는 상기한 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를 들 수 있다.
- [0086] 폴리엔계 중합체에 카르복실산기 또는 카르복실산 무수물기를 도입하기 위해서 이용하는 단량체로서는 불포화 카르복실산 또는 이것의 유도체를 이용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라히드로프탈산 등의 α, β -불포화 카르복실산, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-5,6-디카르복실산 등의 불포화 카르복실산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물 등의 α, β 불포화 카르복실산 무수물, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-5,6-디카르복실산 무수물 등의 불포화 카르복실산의 무수물을 들 수 있다.
- [0087] 폴리엔계 중합체의 산 변성은 폴리엔계 중합체를 베이스 중합체로 하고, 이 베이스 중합체에 불포화 카르복실산 또는 그 유도체를 그 자체 공지의 수단으로 그라프트 공중합시킴으로써 제조되지만, 전술한 폴리엔계 중합체와 불포화 카르복실산 또는 그 유도체를 랜덤 공중합시키는 것에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0088] 이들 카르복실산기 또는 카르복실산 무수물기를 갖는 산화성 유기 성분을 이용하는 것에 의해 산화성 유기 성분 of 에틸렌/비닐 알콜 공중합체로의 분산이 양호해지는 동시에, 산소의 흡수도 원활히 행해진다.
- [0089] 본 발명에 이용하는 산화성 유기 성분은 폴리엔계 중합체의 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 변성체로서, 산 내지 산 무수물로 변성된 상태로 액상 수지인 것이 기체 차단성 수지에 대한 분산성 관점에서 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 이용하는 산화성 유기 성분은 전이 금속 촉매의 존재하에, 산화성 유기 성분 1 g당 상온에서 2×10^{-3} mol 이상, 특히 4×10^{-3} mol 이상의 산소를 흡수할 능력을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 산소 흡수 능력이 상기 값보다 작은 경우, 양호한 산소 차단성을 발현시키기 위해서는 다량의 산화성 유기 성분을 기체 차단성 수지에 배합할 필요가 생기는데, 이는 결과적으로 배합한 수지 조성물의 가공성이나 성형성의 저하를 초래하는 경향이 있다.
- [0091] **[전이 금속 촉매]**
- [0092] 본 발명에 이용하는 전이 금속 촉매로서는 철, 코발트, 니켈 등의 주기율표 VIII족 금속 성분이 바람직하지만, 그 외에도 구리, 은 등의 I족 금속 성분, 주석, 티탄, 지르코늄 등의 IV족 금속 성분, 바나듐 등의 V족 금속 성분, 크롬 등의 VI족 금속 성분, 망간 등의 VII족 금속 성분을 들 수 있다. 이들 금속 성분 중에서도 코발트 성분은 산소 흡수 속도가 크고, 본 발명의 목적에 특히 적합한 것이다.
- [0093] 전이 금속 촉매는 상기 전이 금속의 저가수의 무기산염, 유기산염 또는 착염의 형태로 일반적으로 사용된다.
- [0094] 무기산염으로서의 염화물 등의 할라이드, 황산염 등의 황의 옥시산염, 질산염 등의 질소의 옥시산염, 인산염 등의 인옥시산염, 규산염 등을 들 수 있다.
- [0095] 한편 유기산염으로서 카르복실산염, 술폰산염, 포스포산염 등을 들 수 있지만, 카르복실산염이 본 발명의 목적에 적합하며, 그 구체예로서는 아세트산, 프로피온산, 이소프로피온산, 부탄산, 이소부탄산, 펜탄산, 이소펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 이소헵탄산, 옥탄산, 2-에틸헥산산, 노난산, 3,5,5-트리메틸헥산산, 데칸산, 네오데칸산, 운데칸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 아라키산(arachic acid), 린데르산, 츠주산(tsuzuic acid), 페트로셀린산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산, 포름산, 옥살산, 슬파민산, 나프텐산 등의 전이 금속염을 들 수 있다.
- [0096] 한편, 전이 금속의 착체로서는 β -디케톤 또는 β -케토산 에스테르와의 착체가 사용되고, β -디케톤 또는 β -케토산 에스테르로서는 예컨대, 아세틸아세톤, 에틸 아세토아세테이트, 1,3-시클로헥사디온, 메틸렌비스-1,3-시클

로헥사디온, 2-벤질-1,3-시클로헥사디온, 아세틸테트라론, 팔미토일테트라론, 스테아로일테트라론, 벤조일테트라론, 2-아세틸시클로헥사논, 2-벤조일시클로헥사논, 2-아세틸-1,3-시클로헥산디온, 벤조일-p-클로로벤조일메탄, 비스(4-메틸벤조일)메탄, 비스(2-히드록시벤조일)메탄, 벤조일아세톤, 트리벤조일메탄, 디아세틸벤조일메탄, 스테아로일벤조일메탄, 팔미토일벤조일메탄, 라우로일벤조일메탄, 디벤조일메탄, 비스(4-클로로벤조일)메탄, 비스(메틸렌-3,4-디옥시벤조일)메탄, 벤조일아세틸페닐메탄, 스테아로일(4-메톡시벤조일)메탄, 부타노일아세톤, 디스테아로일메탄, 아세틸아세톤, 스테아로일아세톤, 비스(시클로헥사노일)-메탄 및 디피발로일메탄 등을 이용할 수 있다.

[0097] [수지 조성물]

[0098] 본 발명에 있어서는 산화성 유기 성분을 기체 차단층의 두께 방향 단면중의 분산 입자가 차지하는 면적율이 1% 이상, 특히 2% 이상이 되는 비율로 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등에 배합하는 것이 바람직하다. 면적율의 상한은 기체 차단성 수지가 연속층이 되고, 산화성 유기 성분이 분산층이 되는 구조를 기체 차단층이 취하고 있으면 특별하게 없지만, 분산 구조의 안정성 관점에서 30% 이하, 특히 20% 이하인 것이 바람직하다.

[0099] 또한, 이 경우, 산화성 유기 성분의 배합량을 수지 조성물 중 30 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하로 하는 것이 수지 조성물의 가공성, 성형성 관점에서 바람직하다.

[0100] 또한, 이 수지 조성물에 있어서는 전이 금속 촉매가 기체 차단성 수지와 산화성 유기 성분의 함계량에 대하여 전이 금속량으로서 100 내지 1000 ppm, 특히 200 내지 500 ppm의 양으로 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0101] 산화성 유기 성분의 면적율이 상기 범위를 하회하면, 상기 범위내에 있는 경우에 비하여 산소 차단성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0102] 또한, 전이 금속 촉매의 양이 상기 범위를 하회하면, 상기 범위내에 있는 경우에 비하여 기체 차단성이 저하하는 경향이 있으며, 한편 이 양이 상기 범위를 상회하면, 수지 조성물의 혼련 성형시에 있어서의 열화 경향이 증대하기 때문에 역시 바람직하지 못하다.

[0103] 전이 금속 촉매 및 산화성 유기 성분을 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등에 배합하기 위해서는 여러 가지의 수단을 이용할 수 있다. 이 배합에는 각별한 순서는 없고, 임의의 순서로 블렌딩 처리를 행해도 좋다.

[0104] 그러나, 상기 각 성분의 블렌딩을 균일하게 행하고, 더구나 사용전에 있어서의 쓸데없는 산화를 가급적으로 방지하기 위해서는 전이 금속 촉매는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지에 비하여 소량이기 때문에 블렌딩을 균질하게 행하기 위해서 일반적으로 전이 금속 촉매를 유기 용매에 용해하고, 이 용액과 분말상 또는 입상 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지를 혼합하며, 필요에 따라 이 혼합물을 불활성 분위기하에 건조하는 것이 좋다.

[0105] 한편, 산화성 유기 성분은 상기 전이 금속 촉매를 담지시킨 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지에 용융 블렌딩 처리에 의해 배합하는 것이 좋고, 이렇게 함으로써 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분과의 부반응이나 전반응을 방지할 수 있다.

[0106] 전이 금속 촉매를 용해시키는 용매로서는 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 알콜계 용매, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매, n-헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소계 용매를 이용할 수 있으며, 일반적으로 전이 금속 촉매의 농도가 5 내지 90 중량%가 되는 농도로서 이용하는 것이 좋다.

[0107] 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지, 산화성 유기 성분 및 전이 금속 촉매의 혼합, 및 그 후의 보존은 조성물의 전단계에서의 산화가 생기지 않도록 비산화성 분위기중에서 행하는 것이 좋다. 이러한 목적으로 감압하에서 또는 질소기류 중에서의 혼합 또는 건조가 바람직하다.

[0108] 이러한 혼합 및/또는 건조는 벤트형(vent-type) 또는 건조기 부착형 압출기나 사출기를 이용하여 성형 공정의 전단계에서 행할 수 있다.

[0109] 본 발명의 가장 적합한 양태로서는 사이드 피드를 구비한 이축 압출기를 이용하여, 전이 금속 촉매를 칠한 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지를 미리 용융 혼련하고, 이 용융 혼련된 혼합물 중에 산화성 유기 성분을 제공하여, 균일한 혼련을 달성한다.

[0110] 상기 이축 압출기를 이용하는 혼련 방식에서는 혼련을 낮은 온도 및 압력에서 행하는 것이 가능하고, 겔 등의 발생을 방지하면서 균일한 혼련 생성물을 얻을 수 있다.

- [0111] 본 발명에서 이용하는 기체 차단층에는 일반적으로 필요하지 않지만, 소망에 따라 그 자체 공지의 활성화제를 배합할 수 있다. 활성화제의 적당한 예는 이것에 한정되지 않지만, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌·메타크릴산 공중합체, 및 각종 아이오노머 등의 수산기 및/또는 카르복실기 함유 중합체이다.
- [0112] 이들 수산기 및/또는 카르복실기 함유 중합체는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 100 중량부 당 30 중량부 이하, 특히 0.01 내지 10 중량부의 양으로 배합할 수 있다.
- [0113] 본 발명에 이용하는 산소 흡수층에는 충전제, 착색제, 내열안정제, 내후안정제, 산화방지제, 노화방지제, 광안정제, 자외선흡수제, 대전방지제, 금속비누, 왁스 등의 윤활제, 개질용 수지 및 고무 등의 공지의 수지 배합제를 그 자체 공지의 처방에 따라 배합할 수 있다.
- [0114] 예컨대, 윤활제를 배합함으로써 스크류로의 수지의 침투가 개선된다. 윤활제로서는 스테아르산마그네슘, 스테아르산칼슘 등의 금속비누; 유동, 천연 또는 합성파라핀, 마이크로왁스, 폴리에틸렌 왁스, 염소화 폴리에틸렌 왁스 등의 탄화수소계의 것; 스테아르산, 라우르산 등의 지방산계의 것; 스테아르산 아미드, 팔미트산 아미드, 올레산 아미드, 에루크산(erucic acid) 아미드, 메틸렌비스스테아로아미드, 에틸렌비스스테아로아미드 등의 지방산 모노아미드계 또는 비스아미드계의 것; 부틸 스테아레이트, 경화 피마자유, 에틸렌 글리콜 모노스테아레이트 등의 에스테르계의 것; 세틸알콜, 스테아릴알콜 등의 알콜계의 것; 및 이들의 혼합계가 일반적으로 이용된다. 윤활제의 첨가량은 열가소성 기준으로 50 내지 1000 ppm의 범위가 적당하다.
- [0115] 본 발명의 수지 조성물은 용융 블렌딩 처리한 후에는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 등의 베이스 수지가 연속상(매트릭스)으로서 존재하고, 산화성 유기 성분이 분산상으로서 존재하고 있다.
- [0116] **[다층 구조물]**
- [0117] 본 발명에서는 상기 기체 차단 부재의 적어도 1층을, 필요에 따라 다른 수지층의 적어도 1층과 조합하여, 컵, 트레이, 병, 튜브 용기, 파우치 등의 형태의 플라스틱 다층 구조물로 한다.
- [0118] 일반적으로, 기체 차단층은 용기 등의 외표면에 노출하지 않도록 용기 등의 외표면보다도 내측에 설치하는 것이 바람직하며, 또한 내용물과의 직접적인 접촉을 피하는 목적으로 용기 등의 내표면보다 외측에 설치하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여, 다층의 수지 용기의 적어도 1개의 중간층으로서 기체 차단층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0119] 다층 구성의 용기의 경우, 기체 차단층과 조합하는 다른 수지층으로서는 올레핀계 수지나 열가소성 폴리에스테르 수지 등의 내습성 수지나 다른 기체 차단성 수지 등을 들 수 있다.
- [0120] 올레핀 수지로서는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 선형 초저밀도 폴리에틸렌(LULDPE) 등의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부텐-1, 에틸렌/부텐-1 공중합체, 프로필렌/부텐-1 공중합체, 에틸렌/프로필렌/부텐-1 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 이온 가교 올레핀 공중합체(아이오노머) 또는 이들의 블렌드 등을 들 수 있다.
- [0121] 또한, 열가소성 폴리에스테르 수지로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리글리콜산을 주체로 하는 폴리에스테르 수지 또는 이것의 공중합 폴리에스테르, 또는 이들의 블렌드 등을 들 수 있다.
- [0122] 또한, 차단성 수지의 다른 예로서는 환형 올레핀계 공중합체(COC), 특히 에틸렌과 환형 올레핀과의 공중합체, 특히 미쓰이 화학사 제조의 APEL 등을 이용할 수 있다.
- [0123] 용기 적층 구조의 적당한 예는 산소 차단성 수지 조성물의 층(이하, 단순히 산소 차단층이라고 칭함)을 OBR로서 나타내는데, 다음과 같다. 또한, 어느 쪽의 층을 내면층으로 할 것인지는 목적에 따라서 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0124] 이층 구조: PET/OBR, PE/OBR, PP/OBR,
- [0125] 삼층 구조: PE/OBR/PET, PET/OBR/PET, PE/OBR/PP, EVOH/OBR/PET, PE/OBR/COC,
- [0126] 사층 구조: PE/PET/OBR/PET, PE/OBR/EVOH/PET, PET/OBR/EVOH/PET, PE/OBR/EVOH/COC, PE/OBR/COC/PE
- [0127] 오층 구조: PET/OBR/PET/OBR/PET, PE/PET/OBR/EVOH/PET, PET/OBR/EVOH/COC/PET, PET/OBR/PET/COC/PET, PE/OBR/EVOH/COC/PET,

- [0128] 육층 구조: PET/OBR/PET/OBR/EVOH/PET, PE/PET/OBR/COC/EVOH/PET, PET/OBR/EVOH/PET/COC/PET,
- [0129] 칠층 구조: PET/OBR/COC/PET/EVOH/OBR/PET
- [0130] 등이다.
- [0131] 상기 적층체의 제조에 있어서, 각 수지층 사이에 필요에 따라 접착제 수지를 개재시킬 수도 있다.
- [0132] 이러한 접착제 수지로서는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산염, 카르복실산 아미드, 카르복실산 에스테르 등에 기초하는 카르보닐(-CO-)기를 주쇄 또는 측쇄에 1 내지 700 밀리그램 당량(meq)/100 g 수지, 특히 10 내지 500 meq/100 g 수지의 농도로 함유하는 열가소성 수지를 들 수 있다. 접착제 수지의 적당한 예는 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 이온 가교 올레핀 공중합체, 말레산 무수물 그래프트화 폴리에틸렌, 말레산 무수물 그래프트화 폴리프로필렌, 아크릴산 그래프트화 폴리올레핀, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 공중합 폴리에스테르, 공중합 열가소성 등의 1종 또는 2종 이상의 조합이다. 이들 수지는 공압출법 또는 샌드위치 라미네이션법 등에 의한 적층에 유용하다.
- [0133] 또한, 미리 형성된 기체 차단성 수지 필름과 내습성 수지 필름과의 접착 적층에는 이소시아네이트계 또는 에폭시계 등의 열경화형 접착제 수지도 사용된다.
- [0134] 본 발명의 다층 구조물에 있어서 기체 차단층의 두께는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 3 내지 100 μm , 특히 5 내지 50 μm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 즉, 기체 차단층의 두께가 주어진 범위보다도 얇아지면 기체 차단능이 열화하고, 또한 주어진 범위보다도 두꺼워지더라도 기체 차단성 관점에서는 각별한 이점이 없고, 수지량이 증대할수록 경제성 관점, 재료의 가요성이나 유연성의 저하 관점에서는 불리해지기 때문이다.
- [0135] 본 발명의 다층 구조물에 있어서, 전체의 두께는 용도에 따라서도 다르지만, 일반적으로 30 내지 7000 μm , 특히 50 내지 5000 μm 에 있는 것이 좋고, 한편 산소 차단성 중간층의 두께는 전체 두께의 0.5 내지 95%, 특히 50%의 두께로 하는 것이 적당하다.
- [0136] 본 발명의 다층 구조물은 전술한 기체 차단층을 이용하는 점을 제외하고는 그 자체 공지의 방법으로 제조가 가능하다.
- [0137] 예컨대, 필름, 시이트 또는 튜브의 형태는 상기 수지 조성물을 압출기로 용융 혼련한 후, T-다이, 서클 다이(링 다이) 등을 통해서 소정의 형상으로 압출하는 것에 의해 행해지며, T-다이 필름, 인플레이션 필름 등을 얻을 수 있다. T 다이 필름은 이것을 이축 연신함으로써 이축 연신 필름이 형성된다.
- [0138] 또한, 상기 수지 조성물을 사출기로 용융 혼련한 후, 사출 금형중에 사출함으로써 용기나 용기 제조용 예비형상(preform)을 제조한다.
- [0139] 더욱, 상기 수지 조성물을 압출기를 통해서 일정한 용융 수지 괴상으로 압출하고, 이것을 금형으로 압축 성형함으로써 용기나 용기 제조용 예비형상을 제조한다.
- [0140] 성형물은 필름, 시이트, 병 또는 튜브 형성용 패리슨(parison) 또는 파이프, 병 또는 튜브 성형용 예비형상 등의 형상을 취할 수 있다.
- [0141] 패리슨, 파이프 또는 예비형상으로부터의 병의 형성은 압출물을 한 쌍의 분할 금형(slitting mold)으로 핀칭-오프(pinching-off) 처리하고, 그 내부에 유체를 취입함으로써 쉽게 행해진다.
- [0142] 또한, 파이프 또는 예비형상을 냉각한 후, 연신 온도로 가열하고, 축방향으로 연신하는 동시에, 유체압에 의해서 주위 방향에 블로우-연신함으로써 연신 블로우 병 등을 얻을 수 있다.
- [0143] 또한, 필름 내지 시이트를 진공 성형, 압공 성형(air molding), 장출 성형(inflation molding), 플러그 보조 성형(plug assisted molding) 등의 수단에 의함으로써 컵형, 트레이형 등의 포장 용기 및 필름 또는 시이트로 이루어지는 커버 부재를 얻을 수 있다.
- [0144] 필름 등의 포장 재료는 각종 형태의 포장용 백(bag)로서 이용할 수 있고, 그 제조는 그 자체 공지된 제조법으로 행할 수 있으며, 삼방 또는 사방 시일의 통상의 파우치류, 거셋(gusset) 부착 파우치류, 스탠딩 파우치류, 필로우(pillow)-포장용 백 등을 들 수 있지만, 이 예에 한정되지 않는다.
- [0145] 다층 압출 성형체의 제조에서는 그 자체 공지의 공압출 성형법을 이용할 수 있는데, 예컨대 수지의 종류에 따른 수의 압출기를 이용하여 다층 다중 다이를 이용하는 것 이외는 상기와 동일한 방식으로 하여 압출 성형을 행하

면 좋다.

- [0146] 또한, 다층 사출 성형체의 제조에는 수지의 종류에 따른 수의 사출 성형기를 이용하여, 공 사출법 또는 순차 사출법에 의해 다층 사출 성형체를 제조할 수 있다.
- [0147] 또, 다층 필름이나 다층 시이트의 제조에는 압출 코트법 또는 샌드위치 라미네이션법을 이용할 수 있으며, 또한, 예비 형성된 필름의 드라이 라미네이션법에 의해서 다층 필름 또는 시이트를 제조할 수도 있다.
- [0148] 본 발명의 다층 용기는 산소에 의한 내용물의 향미 저하를 방지할 수 있는 용기로서 유용하다.
- [0149] 충전할 수 있는 내용물에 있어서, 음료로서는 맥주, 와인, 과일 주스, 탄산 소프트 드링크 등을, 식품으로서는 과일, 너트, 야채, 육제품, 유아 식품, 커피, 잼, 마요네즈, 케찹, 식용유, 드레싱, 소스류, 조림 반찬류, 유제품 등을, 그 외로는 의약품, 화장품, 가솔린 등을, 산소 존재하에서 열화를 일으키기 쉬운 내용물 등을 들 수 있지만, 이들 예에 한정되지 않는다.

효 과

- [0150] 본 발명에 의하면 전이 금속 촉매와 산화성 유기 성분을 특징한 기체 차단성 수지에 배합하여 기체 차단층을 형성시키는 동시에, 이 기체 차단층의 두께 방향 단면에 있어서의 산화성 유기 성분의 분산 구조 및 분포 구조를 특징한 범위로 제어하면 우수한 가공성이나 기계적 강도를 유지하면서 이 다층구조물의 습열시에 있어서의 산소 투과 계수를 현저히 개선할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0151] 본 발명을 다음의 예로 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들의 예에 한정되는 것이 아니다.
- [0152] **[분산 입자 직경, 분산 입자의 종횡비 및 분산 입자가 차지하는 면적율의 측정]**
- [0153] 다층 병, 다층 컵, 필름 적층체 등으로부터 절단한 다층 구조체를 전자 현미경용의 에폭시/아민계 포매 수지중에 매립하고, 포매 수지를 경화시켰다. 계속해서, 상기 다층 구조체의 두께 방향의 단면(다층 구조체가 병 또는 컵 형상의 용기의 본체이면 그 높이 방향에 수직인 방향의 단면, 또는 다층 구조체가 시이트나 필름 형상의 경우에는 그 인출 방향에 수직인 방향의 단면)이 생기도록 포매 시료를 마이크로톰(2050 SUPERCUT: 라이카사)으로 연마한 후, 포매 시료를 오스뮴산 중에 하루 종일 침지하고, 폴리엔계 중합체의 탄소-탄소 이중결합 부분을 염색하였다. 또 염색후의 포매 시료를 울트라마이크로톰(REIHERT URLTRACUTS: 라이카사)을 이용하여 마무리 연마하고, 주사형 전자 현미경(JSM-6300F: 니혼덴시(주))에 의해 3,000~20,000배의 배율로 관찰하여, SEM 사진을 촬영하였다.
- [0154] SEM 사진의 화상을 스캐너(GT-7600U: 세이코 엡손(주))에 의해 얻고, 퍼스널 컴퓨터 화면상에서 화상 처리 소프트웨어에 의해 폴리엔계 중합체 부분과 그 이외의 부분을 식별하여, 소정 면적(So) 중에 존재하는 폴리엔계 중합체 분산 입자의 면적(S)과 분산 입자수(n)를 측정하였다. 정밀도를 높이기 위해 이 조작을 복수의 시야에 관해서 행하고, 각각의 시야에 관해서 구한 S와 n으로부터 ΣS 와 Σn 을 산출하고, 하기 식(1)으로부터 면적 평균 입자 직경(d)을 구하였다.
- [0155]
$$d = (\Sigma S / \Sigma n)^{1/2} \quad (1)$$
- [0156] 또한, 복수의 시야에 관해서 구한 상기 So와 S로부터 하기 식(2)에 의해 분산 입자가 차지하는 면적율(a)을 구하였다.
- [0157]
$$a = 100 \times \Sigma S / \Sigma So \quad (2)$$
- [0158] 더욱 상기 SEM 사진을 확대하여, 기체 차단층의 두께 방향(단축 방향)과 그것에 수직인 방향(장축 방향)의 선을 그어, 분산 입자의 장축 방향의 길이와 단축 방향의 길이를 구하고, 종횡비(장축 방향의 길이/단축 방향의 길이)를 구하여, 분산 입자의 최대 종횡비를 얻었다.
- [0159] **[산가의 측정]**
- [0160] 시료를 적당한 용매에 완전히 용해한 후, 알칼성 0.1N-KOH 용액으로 적정하여, 시료의 전체 산가를 구하였다.
- [0161] **[수평균 분자량의 측정]**
- [0162] 시료를 클로로포름에 용해하고, 광산란 검출기, 굴절 검출기, 점도 검출기를 갖춘 검출 시스템(TriSEC302TDA 검

출기: 아사히 테크네이온(주))을 접속한 겔 투과 크로마토그래피(컬럼: TSK G5000HHR + 4000HHR: 토소(주))를 이용하여, 수평균 분자량을 측정하였다.

[0163] **[다층 구조체의 산소 투과 성능의 측정]**

[0164] 산소 투과 계수 측정 장치(OX-TRAN 2/20: 모던컨트롤사)를 사용하였다. 샘플이 투과셀의 면적(면적 50 cm²의 원형)에 차지 않는 경우에는 이하의 방법을 이용하였다. 두께 50 μm의 알루미늄박에 두께 50 μm의 이축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 접착제로 접착한 적층체를 10 cm 각으로 절단내고, 중앙에 직경 25 또는 50 mm의 구멍을 형성하였다. 이 적층체의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 구멍의 부분까지 박리하여, 상기 개공부를 막도록 측정하고 싶은 시료를 접착제에 붙였다. 이때, 기포가 측정 시료와 접착제의 사이에 들어가지 않도록 충분히 주의하였다. 계속해서, 박리한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 기포가 들어가지 않도록 주의하여 덮음으로써 상기 개공부에 피측정 시료를 붙인 홀더를 제작하였다. 이 홀더를 상기 OX-TRAN에 장착하여, 측정 시료의 면적 보정을 행함으로써 산소 투과량을 구하였다. 산소 투과량의 측정은 30℃-80% RH의 온도 습도 조건에 있어서 한쪽 셀에 순산소, 또 한쪽 셀에 질소 기체(수소 기체 1% 배합품)를 유동시켜서 행하였다.

[0165] **[다층 용기의 산소 투과 성능의 측정]**

[0166] 진공 글로브 박스 안을 질소 기체로 치환하였다. 이 박스내에서 다층 용기에 증류수 1 cc를 넣고, 개구부에 알루미늄박을 차단 부재로 한 올레핀용 커버 부재를 히트 시일하였다. 이 용기를 레토르트 스톤 안에서 열수등압 조건에 의해 85℃-30분간 보일링 처리하고, 처리후 30℃-80% RH의 분위기하에 보존하고, 하루후의 투과 산소량을 기체 크로마토그래피(GC-3BT: 시마즈 제작소(주), 검출기: TCD(60℃), 컬럼: 분자체(Molecular Sieve) 5A(100℃), 담체 기체: 아르곤)에 의해 측정하였다.

[0167] **[실시예 1]**

[0168] 32몰%의 에틸렌을 공중합한 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 펠릿(EP-F101B: (주)쿠라레이)과 코발트 함유율 14 wt%의 네오데칸산코발트(DICNATE 5000: 다이니혼인크 화학 공업(주))를 텀블러에서 혼합하여, 코발트량으로 350 ppm의 네오데칸산코발트를 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 펠릿 표면에 균일하게 부착시켰다.

[0169] 이어서, 출구 부분에 스트랜드 다이를 장착한 이축 압출기(TEM-35B: 도시바 기계(주))를 이용하여 스크류 회전수 100 rpm의 낮은 정도로 배기하면서, 액체 공급기에 의해 수평균 분자량 5800, 산가 20 KOHmg/g의 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔(M-2000-20: 일본 석유 화학(주))을 코발트를 부착시킨 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 970 중량부에 대하여 30 중량부가 되도록 적하하고, 성형 온도 200℃에서 스트랜드를 당겨, 펠릿을 제작하였다. 펠릿중의 말레산 무수물 변성 폴리부타디엔의 배합량은 3 wt%이었다.

[0170] 제작한 펠릿을 이용하여 셀 직경 15 mm, 코어 직경 13 mm의 조건으로 3중 5층의 다층 패리슨(LDPE/접착제/기체 차단층/접착제/LDPE)을 압출하고, 다이렉트 블로우 성형법에 의해 구 직경 44 mm, 내용적 125 cc의 단지(jar)형상의 광구(wide-mouth) 다층 병을 제작하였다. 다층 병중의 각 수지의 중량비는 LDPE가 92 중량%, 접착제가 4 중량%, 기체 차단층이 4 중량%이 되도록 설정하였다. 다층 병의 가장 얇은 부분의 두께는 0.7 mm였다. 이 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정할 결과, 면적 평균 입자 직경은 0.30 μm이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 3.5이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.2 cc/m²/일/atm이며, 우수한 차단성을 나타내었다.

[0171] 또한, 이 다층 병을 보일링 처리하여, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정할 결과, 투과 산소량은 병당 0.02 cc였다. 이와 같이, 본 발명의 다층 구조체는 보일링 처리 등의 가혹한 처리를 하더라도 우수한 기체 차단성을 나타내었다.

[0172] **[실시예 2]**

[0173] 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔을, 코발트를 부착시킨 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 950 중량부에 대하여 50 중량부가 되도록 적하하는 것 이외는 실시예 1과 같이 하여 펠릿을 제작하였다. 펠릿중의 말레산 무수물 변성 폴리부타디엔의 배합량은 5 wt%이었다.

[0174] 제작한 펠릿을 이용하여 셀 직경 15 mm, 코어 직경 13 mm의 조건으로 3중 5층의 다층 패리슨(PP/접착제/기체 차단층/접착제/PP)을 압출하고, 다이렉트 블로우 성형법에 의해 직경 44 mm, 내용적 125 cc의 단지형상의 광구 다층 병을 제작하였다. 다층 병중의 각 수지의 중량비는 PP가 92 중량%이고, 접착제가 4 중량%이며, 기체 차단층이 4 중량%이 되도록 설정하였다. 다층 병의 가장 얇은 부분의 두께는 0.7 mm였다. 이 가장 얇은 부분 주변을

절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정 한 결과, 면적 평균 입자 직경은 0.28 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 4.9이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.1 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 우수한 차단성을 나타내었다.

[0175] 또한, 이 다층 병을 보일링 처리하여, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정한 결과, 투과 산소량은 병당 0.015 cc였다. 이와 같이, 본 발명의 다층 구조체는 보일링 처리 등의 가혹한 처리를 하더라도 우수한 기체 차단성을 나타내었다.

[0176] **[실시예 3]**

[0177] 실시예 2에서 제작한 펠릿을 기체 차단층으로 하는 두께 1.2 mm의 3중 5층의 다층 시이트(PP/접착제/기체 차단층/접착제/PP: 550 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}/60 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}/550 \mu\text{m}$)를 제작하였다. 이 다층 시이트를 이용하여 고상 성형법에 의해 H/D비(높이/구 직경 비)가 0.8이고, 내용적이 125 cc인 구형 컵을 성형하였다. 컵의 가장 얇은 부분의 두께는 0.36 mm였다. 이 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정한 결과, 면적 평균 입자 직경은 0.27 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 5.1이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.2 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 양호한 기체 차단성을 나타내었다.

[0178] 또한, 이 다층 컵을 보일링 처리하고, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정한 결과, 투과 산소량은 컵당 0.004 cc였다. 이와 같이, 본 발명의 다층 구조체는 보일링 처리 등의 가혹한 처리를 하더라도 우수한 기체 차단성을 나타내었다.

[0179] **[실시예 4]**

[0180] 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔을, 코발트를 부착시킨 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 990 중량부에 대하여 10 중량부가 되도록 적하하는 것 이외는 실시예 3과 동일한 방식으로 하여 다층 컵을 제작하였다. 컵의 가장 얇은 부분의 두께는 0.36 mm였다. 이 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정한 결과, 면적 평균 입자 직경은 0.29 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 1.0이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 1.1 cc이며, 양호한 기체 차단성을 나타내었다.

[0181] 또한, 이 다층 컵을 보일링 처리하여, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정한 결과, 투과 산소량은 컵당 0.02 cc였다. 이와 같이, 본 발명의 다층 구조체는 보일링 처리 등의 가혹한 처리를 하더라도 우수한 기체 차단성을 나타내었다.

[0182] **[실시예 5]**

[0183] 실시예 1에서 제작한 펠릿을 기체 차단층으로 하는 두께 0.6 mm의 3중 5층의 다층 시이트(PP/접착제/기체 차단층/접착제/PP: 280 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}/10 \mu\text{m}/280 \mu\text{m}$)를 제작하였다. 이 다층 시이트를 절단하고, 두께 방향, 즉 인출 방향과 수직 방향의 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정한 바, 면적 평균 입자 직경은 0.21 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 3.1%, 또한 분산 입자의 최대 중횡비는 1.1이었다.

[0184] 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.2 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 양호한 기체 차단성을 나타내었다.

[0185] **[실시예 6]**

[0186] 실시예 1의 펠릿을 기체 차단층으로 하는 두께 0.84 mm의 3중 5층의 다층 시이트(PP/접착제/기체 차단층/접착제/PP: 390 $\mu\text{m}/16 \mu\text{m}/28 \mu\text{m}/16 \mu\text{m}/390 \mu\text{m}$)를 제작하였다. 이 다층 시이트에 관해서 인출 방향에 대하여 수직 인 방향으로 연신 처리를 하고, 두께 0.6 mm의 시이트를 얻었다. 이 시이트보다 균일하게 연신이 가해진 부분을 절단하고, 상기 연신 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정한 바, 면적 평균 입자 직경은 0.21 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 3.0%이며, 또한 분산 입자의 최대 중횡비는 2.0이었다.

[0187] 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.1 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 최대 중횡비가 커지도록 조작성 함으로써 차단성이 실시예 5보다 향상된 다층 시이트를 얻을 수 있었다.

[0188] **[실시예 7]**

[0189] 수평균 분자량 6300, 산가 20 KOHmg/g의 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔을 제작하였다. 이 수지를 이용

하고 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 다층 병을 제작하였다. 이 다층 병의 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정된 결과, 면적 평균 입자 직경은 1.0 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 3.3%이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 0.4 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 우수한 차단성을 나타내었다.

[0190] 또한, 이 다층 병을 보일링 처리하여, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정된 결과, 투과 산소량은 병당 0.06 cc 였다. 이와 같이, 본 발명의 다층 구조체는 보일링 처리 등의 가혹한 처리를 하더라도 우수한 기체 차단성을 나타내었다.

[0191] **[비교예 1~3]**

[0192] 실시예 1, 3, 5와 동일 조건으로 기체 차단층에 폴리엔계 중합체와 전이 금속 촉매를 포함하지 않는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지를 이용하여 다층 구조체를 제작하여, 그 산소 투과량을 측정하였다. 그 결과, 다층 병, 다층 컵, 다층 시이트로부터 각각 얻은 다층 구조체의 산소 투과량은 각각 4.1 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$, 4.8 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$, 5.0 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 실시예 1, 3, 5의 폴리엔계 중합체를 배합한 기체 차단층을 갖는 다층 구조체에 비해 10배 이상 차단성이 뒤떨어져 있었다.

[0193] **[비교예 4]**

[0194] 실시예 2와 동일 조건으로 기체 차단층에 폴리엔계 중합체와 전이 금속 촉매를 포함하지 않는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지를 이용하여 다층 병을 제작하고, 실시예 2와 동일한 방식으로 하여 다층 구조체를 얻었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 4.0 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 실시예 2의 다층 구조체에 비하여 10배 이상 차단성이 뒤떨어져 있었다.

[0195] 또한, 이 다층 병을 보일링 처리하여, 보일링 처리 1일 후의 산소 투과량을 측정된 결과, 투과 산소량은 병당 0.26 cc 이며, 실시예 2의 다층 병에 비교하여 습열시의 산소 차단성이 매우 나빴다.

[0196] **[비교예 5]**

[0197] 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔을 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 수지 993 중량부에 대하여 7 중량부 배합하는 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 다층 병을 제작하였다. 실시예 1과 동일한 방식으로 다층 병의 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정된 결과, 면적 평균 입자 직경은 0.29 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 0.7%이었다. 이 다층 구조체의 산소 투과량은 2.3 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{일}/\text{atm}$ 이며, 차단성이 불충분하였다.

[0198] **[비교예 6]**

[0199] 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔 대신에 폴리부타디엔(B-2000: 일본 석유 화학(주))을 이용하는 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 다층 병을 제작하였다. 얻어진 다층 병은 기체 차단층의 성형 불량에 기인하여 병이 매우 거칠고, 외관이 매우 불량이었다. 실시예 1과 동일한 방식으로 다층 병의 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정된 결과, 면적 평균 입자 직경은 1.5 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 1.5%이었다.

[0200] **[비교예 7]**

[0201] 말레산 무수물 변성 액상 폴리부타디엔 대신에 말단 수산기 변성 폴리이소프렌(poly ip: 이데미쓰 석유 화학(주))을 이용하는 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 다층 병을 제작하였다. 이 경우도 비교예 6과 같이 병이 매우 거칠고, 외관이 매우 불량이었다. 실시예 1과 같이 다층 병의 가장 얇은 부분 주변을 절단하여 얻은 다층 구조체에 관해서 기체 차단층의 두께 방향 단면의 폴리엔계 중합체 분산 입자 직경을 측정된 결과, 면적 평균 입자 직경은 2.3 μm 이고, 분산 입자가 차지하는 면적율은 1.8%이었다.

[0202] 이상의 결과를 표 1a 및 1b에 정리하였다.

표 1a

[0203]

실시예 및 비교예	산화성 유기 성분				성형체의 종류	분산 입자의 면적 평균 직경(μm)
	종류	평균 산가 (KOH mg/g)	수평균 분자량	배합량 (중량%)		
실시예 1	말레산 무수물 변성 폴리부타디엔	20	5800	3	다층 병	0.30
실시예 2	상기와 동일	20	5800	5	다층 병	0.28
실시예 3	상기와 동일	20	5800	5	다층 컵	0.27
실시예 4	상기와 동일	20	5800	1	다층 컵	0.29
실시예 5	상기와 동일	20	5800	3	다층 시이트	0.21
실시예 6	상기와 동일	20	5800	3	다층 시이트	0.21
실시예 7	상기와 동일	20	6300	3	다층 병	1.0
비교예 1	-	-	-	-	다층 병	-
비교예 2	-	-	-	-	다층 컵	-
비교예 3	-	-	-	-	다층 시이트	-
비교예 4	-	-	-	-	다층 병	-
비교예 5	말레산 무수물 변성 폴리부타디엔	20	5800	0.7	다층 병	0.29
비교예 6	폴리부타디엔	-	측정 불가능	3	다층 병	1.5
비교예 7	말단 OH 변성 폴리이소프렌	-	측정 불가능	3	다층 병	2.3

표 1b

[0204]

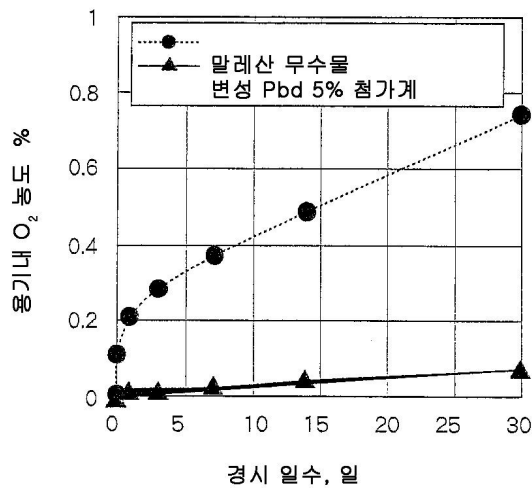
실시예 및 비교예	분산 입자가 차지하는 면적율 (%)	분산 입자의 최대 종횡비	다층 구조체의 산소 투과량 (CC/m ² /일/atm)	다층 용기의 산소 투과량 (CC/용기)	비고
실시예 1	3.5	측정 불가능	0.2	0.02	차단성 양호
실시예 2	4.9	측정 불가능	0.1	0.015	상기와 동일
실시예 3	5.1	측정 불가능	0.2	0.004	상기와 동일
실시예 4	1.0	측정 불가능	1.1	0.02	상기와 동일
실시예 5	3.1	1.1	0.2	-	상기와 동일
실시예 6	3.0	2.0	0.1	-	최대 종횡비가 2 이상이고, 차단성이 실시예 5보다 더 우수함
실시예 7	3.3	측정 불가능	0.4	0.06	기체 차단성 양호
비교예 1	-	-	4.1	측정 불가능	산소 투과량이 실시예 1보다 10배 이상 더 큼
비교예 2	-	-	4.8	측정 불가능	산소 투과량이 실시예 3보다 10배 이상 더 큼
비교예 3	-	-	5.0	-	산소 투과량이 실시예 5보다 10배 이상 더 큼
비교예 4	-	-	4.0	0.26	산소 투과량이 실시예 2보다 10배 이상 더 큼
비교예 5	0.7	측정 불가능	2.3	측정 불가능	산소 투과량이 실시예 1보다 10배 이상 더 큼
비교예 6	1.5	측정 불가능	측정 불가능	측정 불가능	분산 입자가 너무 조잡하여 성형된 병은 거친 표면과 불량한 외관을 나타냄
비교예 7	1.8	측정 불가능	측정 불가능	측정 불가능	상기와 동일

도면의 간단한 설명

- [0205] 도 1은 폴리프로필렌/기체 차단층(두께 20~25 μm)/폴리프로필렌의 다층 구조를 갖는 병에 관해서, 보일링한 후 30 $^{\circ}\text{C}$ (병 내부 100% RH, 병 외부 80% RH)로 경시시켰을 때, 경시 일수와 용기내 산소 농도 증가량%와의 관계를 플롯한 그래프이다.
- [0206] 도 2는 본 발명의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 일례의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체이고, 분산상이 말레산 무수물 변성 폴리부타디엔이다.
- [0207] 도 3은 본 발명 범위밖의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 다른 예의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체이고, 분산상이 폴리부타디엔이다.
- [0208] 도 4는 본 발명 범위밖의 분산 및 분포 구조를 갖는 기체 차단층의 더욱 다른 예의 두께 방향 단면에 있어서의 주사형 전자 현미경 사진으로서, 연속상이 에틸렌/비닐 알콜 공중합체이고, 분산상이 0H 변성 폴리이소프렌이다.
- [0209] 도 5는 본 발명에 있어서의 기체 차단층의 두께 방향 단면을 설명하기 위한 도면이다.

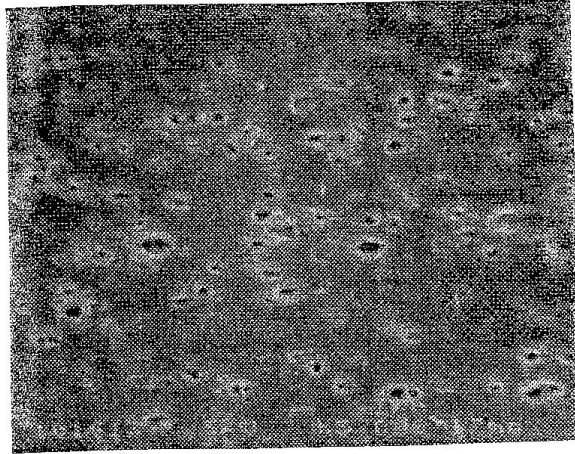
도면

도면1



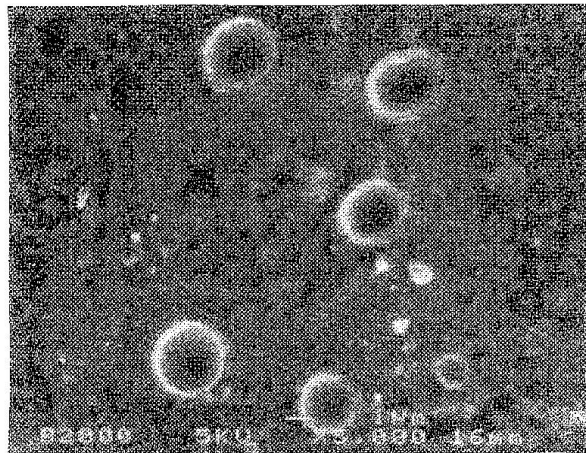
말레산 무수물 변성 폴리부타디엔이 분산되어 있는 에틸렌/알콜 공중합체를 기체 차단층으로 사용함으로써 얻어지는 보일링 처리 후 다층 용기의 O₂ 차단 특성

도면2



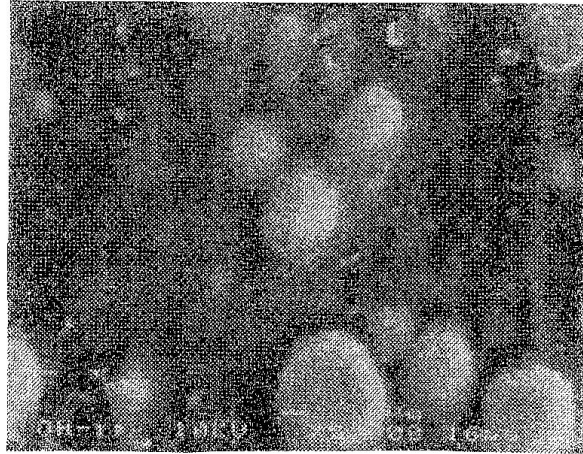
말레산 무수물 변성 폴리부타디엔이
분산되어 있는 기체 차단층의 토포그래피

도면3



폴리부타디엔이 분산되어 있는
기체 차단층의 토포그래피

도면4



히드록실기 변성 폴리이소프렌이 분산되어
있는 기체 차단층의 토포그래피

도면5

