(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월31일
(11) 등록번호 10-1456272
(24) 등록일자 2014년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B65D 81/26* (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018546(분할)
(22) 출원일자(국제) 2006년02월15일
심사청구일자 2013년08월14일
(85) 번역문제출일자 2013년07월15일
(65) 공개번호 10-2013-0094851
(43) 공개일자 2013년08월26일
(62) 원출원 특허 10-2007-7021236
원출원일자(국제) 2006년02월15일
심사청구일자 2011년02월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/005216
(87) 국제공개번호 WO 2006/088889
국제공개일자 2006년08월24일
(30) 우선권주장
60/652,888 2005년02월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06057013 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
프라스틱팩 팩키징, 인코퍼레이티드
미국, 미시건 48170, 플리머스, 앤 아버 로드 41605
(72) 발명자
데쉬판데 기리쉬 닐칸트
미국 일리노이 60527 윌로우브룩 #2622 애스콧 레인 72
고빈다라잔 벤카트
미국 일리노이 60564 네이퍼빌 타라 벨 파크웨이 1562
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

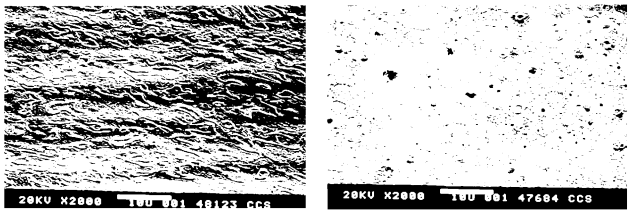
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **산소 포집용 조성물 및 상기 조성물을 포함하는 패키징**

(57) 요 약

본 발명은 양성 산화 상태에서 베이스 폴리머, 식 E-(L-E)$_x$로 표시되는 1종 이상의 화합물 [식 중, E는 화학식 (I) 또는 화학식 (II)이고, L은 연결기임]; 및 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 조성물로 된 벽을 함유하는 패키지, 이러한 패키지의 형성 방법, 및 이러한 패키지에서 산소에 민감한 물품을 포장하기 위한 방법에 관한 것이기도 하다.

대 표 도 - 도1



3 % 모노머 3% 나일론

(72) 발명자

로스트 존

미국 일리노이 60467 올랜드 파크 포인트 드라이브 17221

실버만 알란

미국 펜실바니아 18977 워싱턴 크로싱 반 아츠달렌 드라이브 54

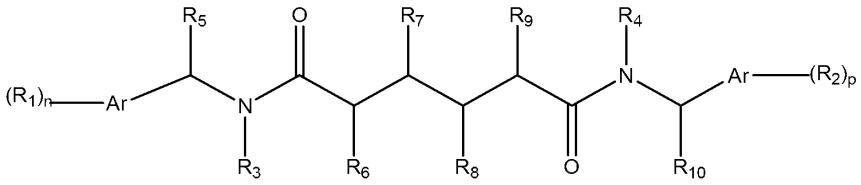
특허청구의 범위

청구항 1

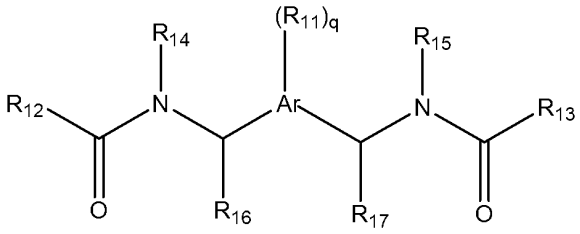
장벽 벽에 사용하기에 적합한 비폴리머계 산소 포집 물질로서 그의 산화가능한 분해 산물이 독성학적으로 무독한 알데하이드를 1종 이상 함유하고,

상기 산소 포집 물질은 하기 화학식 $E-(L-E)_x$의 화합물을 1종 이상 포함하되:

여기서 E는:



(I) 또는



(II);

식 중,

L은 식 $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u--$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O)_s-O-$의 연결기로서, 여기서, L은 화학식 (I)의 Ar의 탄소 원자에 부착되거나, 또는 화학식 (II)의 R_{12} 또는 R_{13}은 L이고;

x는 0, 1, 또는 2;

Ar은 아릴 또는 헤테로아릴;

R_1, R_2, 및 R_{11}은 각각 독립적으로, H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시, 히드록시, C_2-C_6 알케닐, $NR_{19}R_{20}$, 아세틸, 니트로, 글리세릴, 탄수화물, -C(=O)H, L이거나, 또는 두개의 R_1기 또는 두개의 R_2기는 식 $-O-R_{18}-O-$의 기를 형성할 수 있으며;

R_3, 및 R_4, R_{14}, 및 R_{15}는 각각 H;

R_5 내지 R_{10}, R_{16}, 및 R_{17}은 각각, 독립적으로, H 또는 C_1-C_3 알킬;

R_{12} 및 R_{13}은 각각, 독립적으로, H, C_6-C_{20} 아릴, C_1-C_6 알콕시, 또는 L;

R_{18}은 C_2-C_6 알킬;

R_{19} 및 R_{20}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, 또는 C_6-C_{20} 아릴;

R_{21} 및 R_{24}는 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬;

R_{22}, R_{23}, R_{25} 및 R_{26}은 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴;

n 및 p는 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수;

q는 0 또는 1 내지 4의 정수;

s 및 z는, 독립적으로 1, 2, 또는 3;

t 및 u는, 독립적으로 1 또는 2

인 것인 비폴리머계 산소 포집 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 알데하이드는 적어도 1종의 벤즈알데하이드, 바닐린, 3-에톡시-2-히드록시벤즈알데하이드, 4-히드록시-3-메틸벤즈알데하이드, 4-히드록시-3,5-디메톡시벤즈알데하이드, 4-히드록시벤즈알데하이드-3-술폰산 나트륨염, (1,1'-비페닐)-4-카르복스알데하이드, 2-메톡시벤즈알데하이드 4-니트로페닐히드라존, 3,4,5-트리아세톡시벤즈알데하이드, 2-히드록시-5-메톡시벤즈알데하이드, 3-벤족시-4-메톡시벤즈알데하이드, 2-포르밀벤젠술폰산 나트륨염, 4-도데실옥시벤즈알데하이드, 벤즈알데하이드-p-술폰산 나트륨염, 3-벤족시벤즈알데하이드, 3-페톡시벤즈알데하이드, 5-니트로바닐린, 에틸 바닐린 베타-D-글루코피라노사이드, 1,4-벤조디옥산-6-카르복스알데하이드, 3,4-디데실옥시벤즈알데하이드, 4-벤질옥시-3-메톡시벤즈알데하이드, N-에틸-N-히드록시에틸-2-메틸-4-아미노벤즈알데하이드, 2,4-디니트로벤즈알데하이드, 4-메톡시벤즈알데하이드-3-술폰산 나트륨염, 4-벤질옥시벤즈알데하이드, 4-(4-니트로벤질옥시)벤즈알데하이드, 4-옥틸벤즈알데하이드, 2-헥실옥시벤즈알데하이드, 3,4-디도데실옥시벤즈알데하이드, 3,4-디옥틸옥시벤즈알데하이드, 3,5,-디-3차-부틸-4-히드록시벤즈알데하이드, 및 3-(4-3차-부틸페톡시)벤즈알데하이드를 포함하는 것인 산소 포집 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 알데하이드는 벤즈알데하이드인 산소 포집 물질.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련 출원

[0002] [0001] 본 발명은 2005년 2월 15일 출원된 미국특허출원 제60/652,888호에 기초한 우선권주장 출원으로 상기 출원의 내용은 본 발명에 병합되어있다.

[0003] [0002] 본 발명은 베이스 폴리머, 산화가능한 유기 성분 및 전이 금속을 포함하는 실제로 투명한 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산소에 민감한 물질을 포장하기 위한 구조물에 있어서의 이러한 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

배 경 기 술

[0004] [0003] 당해 기술분야에서는 산소에 민감한 물질을 보호하기 위해 포장재에 산소 포집제(oxygen scavenger)를 포함시키는 것이 알려져 있다. 이러한 포집제는 패키지 중에 포집된 산소 또는 패키지의 외부로부터 침투한 산소와 반응하여, 패키지 내용물의 수명을 연장시키는 것으로 믿어진다. 이러한 패키지로는 필름, 병, 용기 등을 들 수 있다. 식품, 음료 (예컨대 맥주 및 과즙 음료), 화장품, 의약품 등은 산소 노출에 특히 민감하기 때문에 패키지 내용물의 신선도를 유지하고 향, 조직감 및 색상의 변화를 피하기 위해 산소에 대한 높은 장벽 특성을 요구한다.

[0005] [0004] 이 때 특정한 폴리아미드를 전이 금속과 조합하여 사용할 경우 산소 포집 물질로서 유용한 것으로 알려져 있다. 한가지 특히 유용한 폴리아미드는 폴리머 사슬에 메타-자일렌 잔기를 함유하는 MXD6이다. 예컨대, 미국특허 5,639,815호; 5,049,624호; 및 5,021,515호 참조.

[0006] [0005] 다른 산소 포집제로는 아황산칼륨 (미국특허 4,536,409호), 불포화 탄화수소 (미국특허 5,211,875호) 및 아스코르브산 유도체 (미국특허 5,075,362호)를 들 수 있다.

[0007] [0006] PET와 같은 베이스 폴리머 수지와 산소 포집 물질과의 혼합물로부터 만들어진 포장용 벽(packaging walls)의 장벽층에서는, 다음과 같은 인자들, 즉: 포집 물질과 베이스 폴리머 수지와의 비혼화성, 및 기계적 블렌딩 수단에 의해서는 장벽층을 통과하는 빛의 경로를 간섭하지 못할 정도로 작은 분산상 도메인을 만들어내지 못한다는 것; 및 PET 베이스 수지의 결정화 양태에 미치는 포집 물질의 악영향으로 인해 혼탁함이 일어날 수 있

다. 이러한 혼탁함을 최소화하는 한가지 접근법으로는 포집 물질의 분산성을 향상시킴으로 해서, 실제로 혼탁함을 제거하지는 못한다고 해도 감소시키기 위해, 그리고 상기 결정화에 대한 악영향을 최소화하기 위하여 베이스 수지를 신중하게 선택하는 것을 들 수 있다. 이러한 접근법은 베이스 폴리머 수지의 선택폭을 바람직하지 못하게 좁히는 것일 수 있다. 또 다른 접근법은 혼탁함을 감소시키기 위해 상용화제(compatibilizer) 역할을 하는 조성물을 사용하는 것이다. 이러한 접근 방식은 층 제작 비용을 높이고 상용화제는 식품과의 접촉 안정성 평가를 받아야만 하는 부가 물질의 사용을 필요로 한다. 따라서, 산소 포집능이 높고, 전술한 수단이 없이도 실질적으로 투명한 장벽 재료가 기술 분야에 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

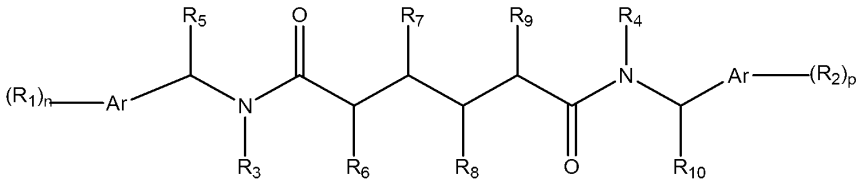
[0008] 발명의 요약

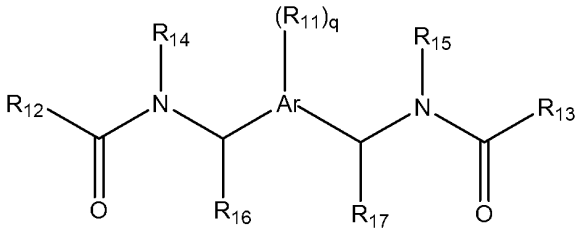
[0009] *[0007] 본 발명은 다음을 포함하여 이루어지는 조성물에 관한다:

[0010] (a) 1종 이상의 베이스 폴리머;

[0011] (b) 화학식 $E-(L-E)_x$의 화합물을 1종 이상 포함하는 성분으로서, 조성물에 대해 약 0.10 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 비폴리머계의 산화가능한 유기 성분 1종 이상;

[0012] 여기서 E는:

[0013] 
(I) 또는

[0014] 
(II);

[0015] 식 중, L은 식 $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$의 연결기로서, 여기서, L은 화학식 (I)의 Ar의 탄소 원자에 부착되거나 (예컨대, Ar의 H 원자를 대체함) 또는 화학식 (II)의 R_{12} 또는 R_{13}은 L이다;

[0016] x는 0, 1, 또는 2;

[0017] Ar은 아릴 또는 헤테로아릴;

[0018] R_1, R_2, 및 R_{11}은 각각 독립적으로, H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시, 히드록시, C_2-C_6 알케닐, $NR_{19}R_{20}$, 아세틸, 니트로, 글리세릴, 탄수화물, -C(=O)H, L이거나, 또는 두개의 R_1기 또는 두개의 R_2기는 식 $-O-R_{18}-O-$의 기를 형성할 수 있다;

[0019] R_3, R_4, R_{14}, 및 R_{15}는 각각 H;

[0020] R_5 내지 R_{10}, R_{16}, 및 R_{17}은 각각, 독립적으로, H 또는 C_1-C_3 알킬;

[0021] R_{12} 및 R_{13}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_1-C_6 알콕시, 또는 L;

[0022] R_{18}은 C_2-C_6 알킬;

[0023] R_{19} 및 R_{20}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, 또는 C_6-C_{20} 아릴;

[0024] R_{21} 및 R_{24}는 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬;

[0025] R_{22}, R_{23}, R_{25} 및 R_{26}은 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴;

[0026] n 및 p는 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수;

[0027] q는 0 또는 1 내지 4의 정수;

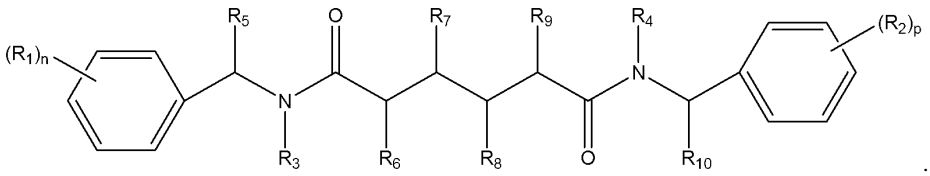
[0028] s 및 z는, 독립적으로 1, 2, 또는 3;

[0029] t 및 u는, 독립적으로 1 또는 2이다; 및

[0030] (c) 양의 산화 상태로 존재하며 조성물 중 10 내지 400 ppm의 양으로 존재하는 전이 금속 1종 이상.

[0031] [0008] 어떤 화합물들에서 R_1, R_2 및 R_{11}은 C_1-C_6 알킬이다.

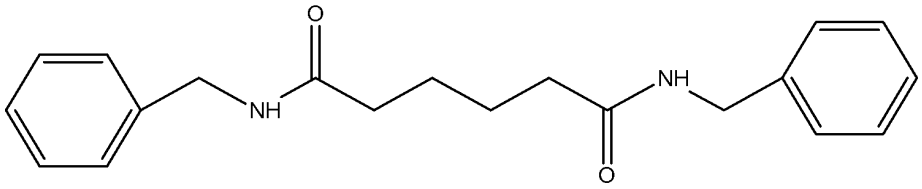
[0032] [0009] 몇몇 구체예에서, 본 발명의 조성물은 다음 식을 갖는다:

[0033] 

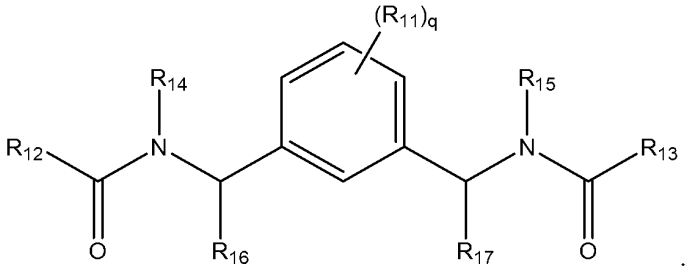
[0034] [0010] 몇몇 화합물에서, n 및 p는 각각 0, 1, 또는 2이다. 어떤 화합물에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, 히드록시, C_1-C_3 알콕시, 또는 탄수화물이다. 몇몇 조성물들에 있어서, R_1 및 R_2은 각각 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 히드록시, 메톡시, 에톡시, 또는 글루코스이다.

[0035] [0011] 몇몇 구체예에서, R_5 내지 R_{10}은 H이다. 특정 구체예에서, R_1 및 R_2는 각각 H이다.

[0036] [0012] 몇몇 조성물은 다음 식을 갖는다:

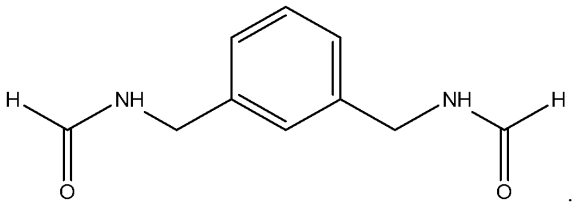
[0037] 

[0038] [0013] 본 발명은 또한 다음 식으로 표시되는 조성물에 관한 것이기도 하다:

[0039] 

[0040] [0014] 몇몇 구체예에서, R_{16} 및 R_{17}은 H이다. 특정 구체예에서, 각각의 R_{11}은 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, 히드록시, 또는 C_1-C_3 알콕시, 또는 탄수화물이다. 몇몇 조성물에서, 각각의 R_{11}은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 히드록시, 메톡시, 또는 에톡시이다.

[0041] [0015] 몇몇 화합물들은 다음 식을 갖는다:

[0042] 

.

[0043] [0016] 몇가지 바람직한 구체예에서 전이 금속의 농도는 30 내지 150 ppm이다. 몇몇 구체예에서는 코발트가 전이 금속이다. 특정 구체예에서, 적어도 1종의 전이 금속은 코발트와 아연을 포함하여 이루어진다.

[0044] [0017] 몇가지 바람직한 구체예에서, 베이스 폴리머는 폴리에스테르 폴리머를 포함한다. 이러한 특정 구체예에서, 폴리에스테르 폴리머는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.

[0045] [0018] 몇몇 구체예에서는 조성물 중량에 대해 산화가능한 유기 성분을 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 함유한다. 또 다른 구체예에서는, 산화가능한 유기 성분이 조성물 중량에 대해 약 1 내지 약 5 중량%의 양으로 함유되어 있다. 또 다른 구체예에서는, 산화가능한 유기 성분을 조성물 중량에 대해 약 1 내지 약 3 중량%의 양으로 함유한다.

[0046] [0019] 조성물은 또한 예컨대 1종 이상의 착색제, 충전제, 결정화조제, 완충재, 표면 윤활제, 분리제(denesting agent), 안정화제, 자외선 흡수제 또는 염료를 부가적으로 함유할 수 있다.

[0047] [0020] 몇가지 구체예에서, 본 발명은 포장용 벽(wall)에 관한 것으로 이 벽은 다음을 포함하는 조성물, 즉:

[0048] - 1종 이상의 베이스 폴리머;

[0049] - 조성물 중량에 대해 약 0.10 내지 10 중량%의 양으로 존재하며 본 명세서에 설명된 화합물을 1종 이상 함유하는 산화가능한 비폴리머계 유기 성분 1종 이상; 및

[0050] - 조성물 중 10 내지 400 ppm의 양으로 존재하는 양의 산화 상태의 전이 금속 1종 이상을 포함하는 조성물로 만들어진다. 몇몇 조성물에서, 벽은 단층이다. 또 다른 구체예에서, 벽은 다층구조이다. 후자의 경우, 제1층은 산화가능한 유기 성분을 함유하는 제2층의 외부에 방사형으로 배치될 수 있다.

[0051] [0021] 또 다른 구체예에서, 본 발명은

[0052] (a) - 베이스 폴리머;

[0053] - 조성물 중량에 대해 약 0.10 내지 10 중량%의 양으로 존재하며 본 명세서에 설명된 화합물을 1종 이상 함유하는 산화가능한 비폴리머계 유기 성분 1종 이상; 및

[0054] - 조성물 중 10 내지 400 ppm의 양으로 존재하는 양의 산화 상태의 전이 금속 1종 이상

[0055] 을 포함하는 조성물로 된 벽을 포함하는 포장재를 제조하는 단계; 및

[0056] (b) 산소에 민감한 물질을 포장재에 도입하는 단계; 및

[0057] (c) 포장재를 밀봉하는 단계

[0058] 를 포함하여 이루어지는, 산소에 민감한 물질을 포장하는 방법에 관한 것이다.

[0059] [0022] 또 다른 구체예에서, 본 발명은

[0060] (a) 조성물 중에 약 0.10 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 존재하며 본 명세서에 설명된 화합물을 1종 이상 함유하는 산화가능한 비폴리머계 유기 성분 1종 이상을 함유하는 1종 이상의 베이스 폴리머를 함유하는 폴리머 혼합물을 제공하는 단계; 여기서 상기 혼합물은 조성물 중에 10 내지 400 ppm의 양으로 존재하는 양의 산화 상태의 전이 금속을 1종 이상 함유함;

[0061] (b) (a) 단계의 생성물을 벽이 되도록 성형하는 단계; 및

[0062] (c) 벽을 포함하는 용기를 성형하는 단계

[0063] 를 포함하여 이루어지는 산소 장벽 특성을 갖는 벽을 갖는 용기의 제조 방법에 관한 것이다.

[0064] [0023] 또 다른 구체예에서, 본 발명은

[0065] (a) 다음 성분들을 용융 가공 대역(melt processing zone)에서 결합시킴으로써 용융물을 형성하는 단계;

[0066] -- 베이스 폴리머;

[0067] -- 조성물 중 약 0.10 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 존재하고 본 명세서에 설명된 화합물을 1종 이상 함유하는 산화가능한 비폴리머계 유기 성분;

[0068] -- 조성물 중에 10 내지 400 ppm의 양으로 존재하는, 양의 산화 상태의 전이 금속 1종 이상; 및

[0069] (b) 상기 용융물로부터 물품을 성형하는 단계

[0070] 를 포함하여 이루어지는, 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0071] [0024] 특정 구체예에서, 상기 물품은 프리폼(preform), 시트, 필름, 컵, 단지, 또는 보틀이다.

[0072] [0025] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 명세서에 설명된 조성물은 단층형 보틀 (monolayer bottles)에 사용된다. 이러한 조성물은 단층으로 사용되는 시판중인 다른 산소 포집제와 비교할 때, 그러한 조성물 중의 혼탁함을 실질적으로 제거한다는 장점을 지닌다. 또 다른 구체예에서, 본 발명의 조성물은 다층벽 포장재의 하나 이상의 층에 사용됨으로 해서, 벽을 혼탁하게 만드는 일 없이 산소로부터 내용물을 보호하여 줄 수 있다.

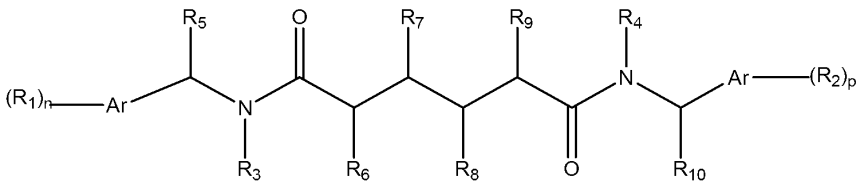
과제의 해결 수단

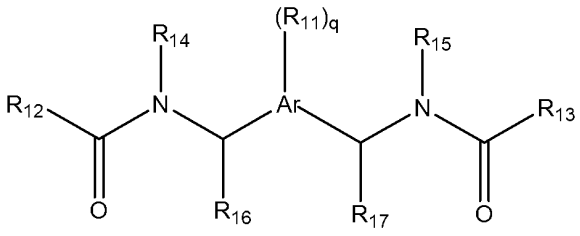
[0073] [0041] 본 발명은 산소 민감성 물질용 포장재를 제조하는데 유용한 조성물에 관한 것이다. 몇가지 구체예에서, 본 발명은, 산소 포집 성능이 우수할 뿐만 아니라 MXD6 나일론을 함유하는 산소 포집제, 또는 Amosorb사의 폴리부타디엔 올리고머를 함유하는 O_2 포집제를 함유하는 시판 중인 PET 조성물과 비교할 때 실질적으로 혼탁함이 감소된 폴리에스터 폴리머 조성물, 프리폼 및 블로우 성형된 용기에 관한 것이다.

[0074] [0042] 본 발명의 산화가능한 비폴리머계 유기 성분은 폴리에스테르에 대한 친화도가 매우 높다.

[0075] [0043] 바람직한 특정 구체예에서, 본 발명은 베이스 폴리머, 양의 산화 상태의 전이 금속, 및 조성물 중에 약 0.10 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 존재하면서 화학식 $E-(L-E)_x$를 갖는 화합물을 1종 이상 함유하는, 산화가능한 비폴리머계 유기 성분 1종 이상을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

[0076] 여기서 E는:

[0077] 
(I) 또는

[0078] 
(II);

[0079] 식 중, L은 식 $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O)_s-O-$의 연결기로서, 여기서, L은 화학식 (I)의 Ar의 탄소 원자에 부착되거나 (예컨대, Ar의 H 원자를 대체함) 또는 화학식 (II)의 R_{12} 또는 R_{13}은 L이다;

[0080] x는 0, 1, 또는 2;

[0081] Ar은 아릴 또는 헤테로아릴;

[0082] R_1, R_2, 및 R_{11}은 각각 독립적으로, H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시, 히드록시, C_2-C_6 알케닐, $NR_{19}R_{20}$, 아세틸, 니트로, 글리세릴, 탄수화물, -C(=O)H, L이거나, 또는 두개의 R_1기 또는 두개의 R_2기는 식 -O-R_{18}-O의 기를 형성할 수 있다;

[0083] R_3, R_4, R_{14}, 및 R_{15}는 각각 H;

[0084] R_5 내지 R_{10}, R_{16}, 및 R_{17}은 각각, 독립적으로, H 또는 C_1-C_3 알킬;

[0085] R_{12} 및 R_{13}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_1-C_6 알콕시, 또는 L;

[0086] R_{18} is C_2-C_6 알킬;

[0087] R_{19} 및 R_{20}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, 또는 C_6-C_{20} 아릴;

[0088] R_{21} 및 R_{24}는 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬;

[0089] R_{22}, R_{23}, R_{25} 및 R_{26}은 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴;

[0090] n 및 p는 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수;

[0091] q는 0 또는 1 내지 4의 정수;

[0092] s 및 z는, 독립적으로 1, 2, 또는 3;

[0093] t 및 u는, 독립적으로 1 또는 2이다;

[0094] [0044] "알킬"이라는 용어는 치환되거나 치환되지 않은 지방족 탄화수소 사슬을 가리킨다. 알킬기는 직쇄 및 분지쇄를 갖는다. 몇몇 구체예에서, 알킬은 달리 명확히 언급되지 않는 않는 한, 1 내지 12개의 탄소 원자, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, i-부틸 및 t-부틸을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 특히 "알킬"이라는 정의에는 임의로 치환된 지방족 탄화수소 사슬이 포함된다.

[0095] [0045] 본 명세서에서 "알콕시"라는 용어는 R-O-를 가리키며, 여기서 R은 전술한 바와 같이 정의된 알킬기이다.

[0096] [0046] 본 명세서에서 "아릴"이라는 용어는 탄소 원자 20개 이하의 방향족 카르보시클릭 부분으로 정의된다. 몇가지 구체예에서, 아릴기는 6 내지 20개의 탄소 원자, 또는 6 내지 14개의 탄소 원자를 갖는다. 아릴은 단일 고리 (모노시클릭) 또는 서로 융합되거나 공유적으로 연결된 복수개의 고리 (바이시클릭, 3개 이하의 고리)로 이루어질 수 있다. 아릴 부분의 적절한 고리 위치는 정의된 화학 구조에 공유적으로 연결될 수 있다. 아릴기로는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 디히드로나프틸, 테트라히드로나프틸, 바이페닐, 안트릴, 페난트릴, 플루오레닐, 인다닐, 바이페닐레닐, 아세나프텔레닐 및 아세나프틸레닐을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 몇가지 구체예에서, 페닐이 바람직한 아릴이다. 아릴기는 또한 임의로 하나 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.

[0097] [0047] "아릴옥시"라는 용어는 -O-Ar기를 가리키며 여기서 Ar은 전술한 바와 같은 아릴기이다.

[0098] [0048] "헤테로아릴"이라는 용어는 단일 고리 (모노시클릭) 또는 서로 융합되거나 공유적으로 연결된 복수개의 고리 (바이시클릭, 3개 이하의 고리)일 수 있으며 예컨대 5 내지 20원 고리로 된 방향족 헤테로사이클릭 고리계를 가리킨다. 고리는 질소(N), 산소(O), 또는 황(S) 중에서 선택된 1 내지 4개의 헤테로 원자를 함유할 수 있으며, 여기서 질소 또는 황 원자(들)은 임의로 산화되거나 또는 질소 원자(들)은 임의로 치환 (예컨대 메틸과 같은 알킬에 의해 치환)되거나 4급화될 수 있다. 헤테로아릴 부분의 적절한 고리 위치는 정의된 화학 구조에 공유적으로 연결될 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 피릴, 퓨릴, 피리딜, 피리딘-N-옥사이드, 1,2,4-티아디아졸릴, 피리미딜, 티에닐, 이소티아졸릴, 이미다졸릴, 테트라졸릴, 피라지닐, 피리미딜, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 티오페닐, 벤조티에닐, 이소벤조퓨릴, 피라졸릴, 인돌릴, 퓨리닐, 카르바졸릴, 벤즈이미다졸릴 및 이속사졸릴을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0099] [0049] 알킬, 알케닐, 아릴 또는 헤테로아릴기의 임의적인 치환기는 기술 분야에 잘 알려져 있다. 이러한 치환기로는 알킬, 알콕시, -SR_{19}, 아릴옥시, 히드록시, $NR_{19}R_{20}$, 아세틸, 시아노, 니트로, 글리세릴 및 카르보히드레이트를 들 수 있으며, 또는 두개의 치환기가 함께 -알킬렌-기로서 연결되어 고리를 형성할 수 있다. R_{19} 및 R_{20}은

정의된 바와 같다.

[0100] [0050] 특정 환경하에서, 어떤 조성물은 분해시 일정량의 벤질알데하이드 유도체를 생산할 수 있는 것으로 믿어지고 있다. 그렇다면, 아릴기 상의 치환기는 튀는 향이나 맛을 내지 않는 것이 바람직하다. 이러한 조성은 당업자라면 어렵지 않게 결정할 수 있으며 아릴기에 대한 치환기를 선택할 때 고려할 수 있다.

[0101] [0051] 벤질 아미드를 포함하는 이러한 몇몇 산소 포집 물질의 산소 포집 반응의 한가지 놀라운 결과는 본 발명에 따른, 양의 산화 상태의 전이 금속에 의한 촉매적 산화로부터 야기되는 분해 산물 (몇몇 분해 산물은 이 물질의 용융 가공으로부터 결과될 수도 있음)이 독성학적으로 볼 때 무독한 벤질 알데하이드라는 것이다. 모노머 I의 산화적 분해로부터 얻어지는 벤즈알데하이드는 천연 향료로서, 일반적으로 식품에 사용하거나 식품과 접촉하는 포장재로 사용하는데 안전한 것으로 인식되고 있다. 이러한 무독성은 식품 포장에 매우 바람직하다. 분해 산물이 무독성인 알데하이드인 다른 벤질 아민들도 선택될 수 있다. 여기에는 3-메톡시-4-히드록시벤즈알데하이드 (바닐알데하이드 또는 바닐린이라고도 알려져 있음), 3-에톡시-2-히드록시벤즈알데하이드, 4-히드록시-3-메틸벤즈알데하이드, 4-히드록시-3,5-디메톡시벤즈알데하이드, 4-히드록시벤즈알데하이드-3-술폰산 나트륨염, (1,1'-바이페닐)-4-카르복스알데하이드, 2-메톡시벤즈알데하이드 4-니트로페닐히드라존, 3,4,5-트리아세톡시벤즈알데하이드, 2-히드록시-5-메톡시벤즈알데하이드, 3-벤족시-4-메톡시벤즈알데하이드, 2-포르밀벤젠술폰산 나트륨염, 4-도데실옥시벤즈알데하이드, 벤즈알데하이드-p-술폰산 나트륨염, 3-벤족시벤즈알데하이드, 3-페녹시벤즈알데하이드, 5-니트로바닐린, 에틸 바닐린 베타-D-글루코피라노사이드, 1,4-벤조디옥산-6-카르복스알데하이드, 3,4-디데실옥시벤즈알데하이드, 4-벤질옥시-3-메톡시벤즈알데하이드, N-에틸-N-히드록시에틸-2-메틸-4-아미노벤즈알데하이드, 2,4-디니트로벤즈알데하이드, 4-메톡시벤즈알데하이드-3-술폰산 나트륨염, 4-벤질옥시벤즈알데하이드, 4-(4-니트로벤질옥시)벤즈알데하이드, 4-옥틸벤즈알데하이드, 2-헥실옥시벤즈알데하이드, 3,4-디도데실옥시벤즈알데하이드, 3,4-디옥틸옥시벤즈알데하이드, 3,5-디-3차-부틸-4-히드록시벤즈알데하이드, 및 3-(4-3차-부틸페톡시)벤즈알데하이드가 포함된다. 산소 포집제로서 포장에 사용되는 경우의 효능은 치환된 벤질 아민의 종류마다 다소 다를 것이지만, 감각 검출 한계(sensory detection limit)가 감소된 알데하이드 분해 산물의 장점은 훌륭한 교환 조건이 될 수 있고, 이것은 포장될 제품에 대한 테스트와 적절한 실험을 통해 결정될 수 있다.

[0102] [0052] 일반적으로, 벤즈알데히드와 그의 염은 크기가 클수록 향은 약한 것으로 믿어진다. 또한 슈가 치환기를 1개 이상 갖는 벤즈알데하이드는 치환되지 않은 동족체보다 향이 덜한 것으로 여겨진다. 적절한 슈가의 예로는 글루코스, 수크로스 및 락토스를 들 수 있다.

[0103] [0053] 본 명세서에서 "탄수화물"이라 함은 단당류, 이당류 및 삼당류를 가리킨다. 적절한 탄수화물로는 글루코스, 수크로스 및 락토스를 들 수 있다. 탄수화물 치환기는 적절한 위치에 결합될 수 있다.

[0104] [0054] "알케닐"이라는 용어는 본 명세서에서 1가불포화 또는 다가불포화된 알칸 또는 알켄으로부터 유래된 (C_2-C_{20}) 직쇄 또는 분지쇄 이가 탄화수소 부분으로서 정의된다. 이러한 기에는 E 배열이나 Z 배열 및 E와 Z 배열의 가능한 모든 조합의 것들이 포함된다. 바람직한 알킬렌 사슬은 2-7개의 탄소 원자를 갖는다.

[0105] [0055] 본 발명의 정의에서 사용되는 탄소수는 탄소 골격과 탄소 가지에 대한 것이며 임의의 치환기에 함유된 것까지 포함하는 것은 아니다.

[0106] [0056] 본 발명의 조성물은 베이스 폴리머를 함유한다. 몇가지 구체예에서, 베이스 폴리머는 폴리에스테르이다. 어떤 구체예에서, 본 발명의 폴리에스테르 폴리머는 열가소성이기 때문에, 조성물 형태에는 제한이 없고, 무정형 펠렛으로서, 고상 폴리머로서, 반결정질 입자로서, 용융 가공 대역의 원하는 조성물로서, 보틀 프리폼으로서, 또는 스트렛치 블로우 몰드형 보틀 형태로서 또는 다른 물품으로서 용융상 중합 조성물을 포함할 수 있다. 바람직한 특정 구체예에서, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)인 것이 좋다.

[0107] [0057] 적절한 폴리에스테르 폴리머의 예로는 누적량 약 15 mole % 미만, 또는 약 10 mole % 이하, 또는 약 8 mole % 이하의 1종 이상의 폴리카르복실산 변형제로 변형되거나, 또는 약 60 mol % 미만 또는 약 50 mole % 미만, 또는 약 40 mole % 미만, 또는 약 15 mole % 미만, 또는 약 10 mole % 미만, 또는 약 8 mole % 미만의 1종 이상의 히드록실 화합물 변형제(hydoxyl commpound modifiers)로 변형된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 호모폴리머 및 코폴리머 (이하, 집합적으로 "PET"라 약칭함) 및 누적량 기준으로 약 15 mole % 미만, 또는 약 10 mole % 이하, 또는 약 8 mole % 이하의 1종 이상의 폴리카르복실산 변형제로 변형되거나 또는, 약 60 mol % 미만, 또는 약 50 mole % 미만, 또는 약 40 mole % 미만, 또는 약 15 mole % 미만, 또는 약 10 mole % 이하, 또는 약 8 mole % 이하의 양의 1종 이상의 히드록실 화합물 변형제로 변형된 폴리에틸렌 나프탈레이트 호모폴리머 및 코폴

리머 (이하, 집합적으로 "PEN"이라 약칭함), 및 PET와 PEN의 블렌드를 들 수 있다. 폴리카르복실산 화합물 변형제 또는 히드록실 화합물 변형제는 약 85 mole% 이상의 양으로 함유된 화합물 이외의 화합물이다. 바람직한 폴리에스테르 폴리머는 폴리알킬렌 테레프탈레이트이고 가장 바람직하기로는 PET이다.

[0108] [0058] 폴리에스테르 조성물은 에스테르화와 다중축합을 일으키는데 충분한 공지 중합 공정에 의해 제조할 수 있다. 폴리에스테르 용융상 제조 공정은 임의로 에스테르화 촉매 존재 하, 에스테르화 대역에서 디카르복실산을 디올로 직접 축합시킨 다음, 다중축합 촉매의 존재 하에 마무리 대역에서 프리폴리머를 다중축합시키는 공정; 또는 대개 에스테르 교환 대역에서 에스테르교환 촉매 존재 하에, 에스테르 교환시킨 다음, 다중축합 촉매 존재 하에 예비 중합 및 마무리시키는 공정에 의해 제조할 수 있으며, 각각은 공지 방법에 따라 고체상일 수 있다.

[0109] [0059] 다른 베이스 폴리머를 본 발명에 사용할 수도 있다. 그 한가지 예는 폴리프로필렌이다.

[0110] [0060] 본 발명 조성물에 사용되는 전이 금속은 양의 산화 상태의 금속이다. 이러한 금속을 1종 이상 사용할 수 있음을 고려하여야 한다. 몇몇 구체예에서, 코발트는 +2 또는 +3의 산화 상태로 첨가된다. 또 다른 구체예에서는 코발트를 +2 산화 상태로 사용하는 것이 좋다. 특정 구체예에서, +2 산화 상태의 구리를 사용한다. 어떤 구체예에서는 +2 산화 상태의 로듐을 사용한다. 특정 구체예에서, 아연 역시 조성물에 첨가할 수 있다. 바람직한 아연 화합물에는 양의 산화 상태의 것들이 포함된다.

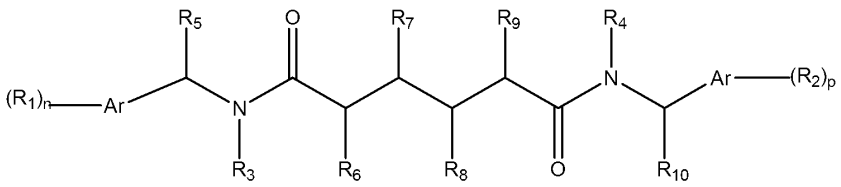
[0111] [0061] 전이 금속 양이온에 적절한 카운터 이온으로는 카르복실레이트, 예컨대 네오데카노에이트, 옥타노에이트, 아세테이트, 락테이트, 나프탈레이트, 말레이트, 스테아레이트, 아세틸아세토네이트, 리놀레이트, 올리에이트, 팔미테이트, 2-에틸헥사노에이트, 또는 에틸렌 글리콜레이트; 또는 이들의 산화물, 붕산염, 탄산염, 염화물, 이산화물, 수산화물, 질산염, 인산염, 황산염 또는 규산염을 특히 들 수 있다.

[0112] [0062] 몇가지 구체예에서, 적어도 약 10 ppm, 또는 적어도 약 50 ppm, 또는 적어도 약 100 ppm의 금속을 사용하여 적절한 산소 포집 수준을 얻을 수 있다. 전이 금속의 정확한 사용량은 본 발명이 속한 기술 분야의 당업자에게 잘 알려진 방법을 시도함으로써 측정할 수 있다. 벽의 사용례와 관련된 몇가지 구체예에서는 (촉매를 더 많이 사용하는 마스터 뱃치 사용례와 대조되는 예로서), 금속의 양을 약 300 ppm 미만으로, 바람직하게는 약 250 ppm 이하로 유지시키는 것이 바람직하다. 마스터 뱃치 조성물에서는, 전이 금속의 양은 약 1000 내지 약 10,000 ppm 범위일 수 있다. 바람직한 몇가지 구체예에서, 그 사용량 범위는 약 2000 내지 약 5000 ppm이다.

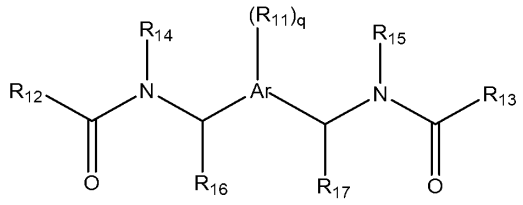
[0113] [0063] 전이 금속 또는 금속들은 단독으로 또는 담체 (예컨대 액상 또는 왁스상)에 담지시켜 압출기나 기타 물품 제조용 장치 내로 첨가될 수 있으며, 또는 금속은 산화가능한 유기 성분과 함께 농축물이나 담체 중에, 베이스 폴리머와 함께 농축물이나 담체 중에, 또는 베이스 폴리머/산화가능한 유기 성분 혼합물과 함께 농축물이나 담체 중에 존재할 수 있다. 또는, 전이 금속의 적어도 일부분은 베이스 폴리머 (몇몇 구체예에서 폴리에스테르 폴리머)제조를 위한 용융상 반응에 중합 촉매로서 첨가되어, 프리폼이나 시트와 같은 물품 제조를 위해 용융 대역 (예컨대, 압출 또는 사출 성형 대역) 내로 폴리머가 주입 될 때 잔류 금속으로서 존재할 수 있다. 전이 금속의 첨가에 의해 용융 가공 대역 중 금속의 고유 점도 (It.V: intrinsic viscosity)가 실질적으로 증가하지 않을 것이 요망된다. 따라서, 전이 금속 또는 금속들은 두개 이상의 단계에서 첨가될 수 있으며, 예컨대, 한번은 폴리에스테르 폴리머 생산을 위한 용융상에서 첨가하고 또 한번은 물품 제조를 위한 용융 대역에서 다시 첨가할 수 있다.

[0114] [0064] 본 발명의 조성물은 조성물에 대해 약 0.10 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 산화가능한 비폴리머계 유기 성분을 1종 이상 함유하며, 여기서 상기 성분은 화학식 $E-(L-E)_x$의 화합물을 1종 이상 포함한다:

[0115] E는

[0116] 

(I) 또는

[0117]  (II);

[0118] 식 중, L은 식 $-(O-R_{21})_z-O-$, $-(NH-R_{21})_z-NH-$, $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH$, $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$, $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O)_s-O-$의 연결기로서, 여기서, L은 화학식 (I)의 Ar의 탄소 원자에 부착되거나 (예컨대, Ar의 H 원자를 대체함) 또는 화학식 (II)의 R_{12} 또는 R_{13}은 L이다;

[0119] x는 0, 1, 또는 2;

[0120] Ar은 아릴 또는 헤테로아릴;

[0121] R_1, R_2, 및 R_{11}은 각각 독립적으로, H, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{20} 아릴옥시, 히드록시, C_2-C_6 알케닐, $NR_{19}R_{20}$, 아세틸, 니트로, 글리세릴, 탄수화물, -C(=O)H, L이거나, 또는 두개의 R_1기 또는 두개의 R_2기는 식 $-O-R_{18}-O$의 기를 형성할 수 있다;

[0122] R_3, R_4, R_{14}, 및 R_{15}는 각각 H;

[0123] R_5 내지 R_{10}, R_{16}, 및 R_{17}은 각각, 독립적으로, H 또는 C_1-C_3 알킬;

[0124] R_{12} 및 R_{13}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_1-C_6 알콕시, 또는 L;

[0125] R_{18} is C_2-C_6 알킬;

[0126] R_{19} 및 R_{20}은 각각, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬, 또는 C_6-C_{20} 아릴;

[0127] R_{21} 및 R_{24}는 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬;

[0128] R_{22}, R_{23}, R_{25} 및 R_{26}은 각각, 독립적으로, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{20} 아릴;

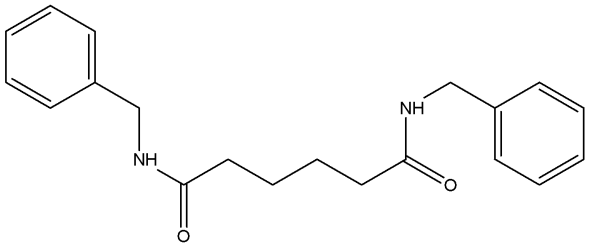
[0129] n 및 p는 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수;

[0130] q는 0 또는 1 내지 4의 정수;

[0131] s 및 z는, 독립적으로 1, 2, 또는 3;

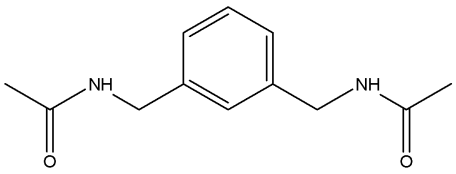
[0132] t 및 u는, 독립적으로 1 또는 2이다.

[0133] [0065] 몇가지 구체예에서, 본 발명의 조성물은 다음 화학식을 갖는 모노머를 적어도 하나 포함한다:



(모노머 – I)

또는



[0134] (모노머 – II).

[0135] [0066] 본 명세서에 설명된 이들 모노머들 중 적어도 한가지는 대개 조성물 중량에 기초할 때 물품의 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트의 양으로 사용된다. 바람직한 몇가지 구체예에서, 모노머(들)은 조성물 중량에 대해 약 1 내지 약 5 중량 퍼센트의 양으로 존재한다. 또 다른 구체예에서, 모노머(들)은 조성물 중량에 대해 약 1 내지 약 3 중량 퍼센트의 양으로 존재한다.

[0136] [0067] 마스터 뱃치 용액에서 모노머의 양은 일반적으로 조성물 중량에 대해 약 10 내지 약 90 중량 퍼센트의 양으로 존재할 것이다. 바람직한 몇가지 구체예에서, 모노머의 양은 조성물 중량에 대해 약 20 내지 약 80 중량 퍼센트가 될 것이다.

[0137] [0068] 모노머 I 및 II를 비롯하여, 본 발명에 설명된 화합물들은 당업자에게 알려진 표준 합성법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 아디프산과 벤질 아민을 반응시킴으로써 모노머-I을 유도할 수 있다. 모노머-II는 m-자일렌 디아민을 포름산 유도체와 반응시킴으로써 만들 수 있다.

[0138] [0069] 또한, 전술한 문단에서 언급된 모노머에 부가하여. 본 발명의 조성물은 부가적인 산소 포집 물질을 1종 이상 함유할 수 있다. 이러한 물질은 사실상 폴리머계, 올리고머계 또는 모노머계일 수 있다. 적절한 한가지 물질은 미국특허 제 5,639,815호에 설명된 폴리아미드인 MXD6이다. 다른 적절한 물질은 블렌드된 물질로서 첨가될 수 있거나 또는 베이스 폴리머 부분 중의 한 유닛으로서 첨가될 수 있는 폴리올레핀이다. 예컨대 미국특허 제 6,083,585호 참조.

[0139] [0070] 본 발명의 조성물은 또한 안료, 충전제, 결정화조제, 충격완화제, 표면윤활제, 분리제, 안정화제, 자외선흡수제, 금속 불활성화제, 핵형성제, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 포스페이트 안정화제 및 염료와 같은 다른 성분들을 함유할 수도 있다. 다른 부가적인 성분들은 당업자에게 익히 알려져 있으며 조성물 성능에 부정적인 영향을 미치지 않는 한, 기존 조성물에 첨가될 수 있다. 특히, 어떤 금속 이온들은 본 발명에 설명된 전이 금속 촉매들의 촉매 효과에 해롭기 때문에 회피된다. 일반적으로, 이러한 성분들의 총량은 조성물 전체 중량에 대해 약 10 중량% 미만이다. 몇몇 구체예에서, 이들 임의 성분들의 양은 조성물 총 중량에 대해 약 5 중량% 미만이다.

[0140] [0071] 스트렛치 블로우 성형 보틀 제조에 사용되는 폴리에스테르 폴리머 조성물 제조에 사용되는 일반적인 첨가제는 재가열 첨가제인데 , 이는 이 조성물로부터 만들어진 프리폼은 스트렛치 블로우되어 보틀로 성형되기 전에 재가열되어야 하기 때문이다. 통상적인 재가열 첨가제이면 어느 것이든 사용가능하며, 이러한 첨가제로는 카본 블랙, 활성탄, 흑색 산화철, 유리상 탄소, 및 실리콘 카바이드와 같은 다양한 유형의 흑색 입자(black particles); 안티몬과 같은 회색 입자, 및 실리카, 적색 산화철 등과 같은 다른 재가열 첨가제를 들 수 있다.

[0141] [0072] 많은 적용례에서, 산소 유입에 민감한 포장 내용물 뿐만 아니라, 내용물도 UV 광선에 영향을 받는다. 과일 쥬스및 의약품은 그러한 내용물의 두 가지 예이다. 따라서, 몇몇 구체예에서는, 공지의 UV 흡수 화합물을 이들 화합물이 부정적인 영향을 나타내지 않는 한, 포장된 내용물을 보호하는데 효과적인 양으로 폴리에스테르 조성물 내로 첨가하는 것이 요망된다.

[0142] [0073] 본 발명의 조성물은 베이스 폴리머 (예컨대, PET)를 산화 가능한 유기 성분 및 전이 금속 조성물과 혼합함으로써 만들 수 있다. 이러한 조성물은 본 발명이 속한 분야의 당업자에게 알려진 여하한 방법으로 만들어질 수 있다. 특정 구체예에서, 전이 금속의 일부는 혼합에 앞서 베이스 폴리머 중에 존재할 수 있다. 이러한 잔류 금속은, 예컨대, 베이스 폴리머의 제조 공정시부터 존재할 수 있다. 어떤 구체예에서, 베이스 폴리머, 산화가능한 유기 성분 및 전이 금속은 호퍼 내에서 텀블링 시킴으로써 혼합시킨다. 다른 임의 성분들은 이 혼합 공정 중에 첨가하거나 또는 전술한 혼합 후에 혼합물에 첨가하거나, 또는 전술한 혼합 공정에 앞서 개개 성분에 첨가할 수 있다.

[0143] [0074] 본 발명의 조성물은 또한 각각의 성분들을 개별적으로 첨가하여 만들 수도 있으며 조성물을 용융 가공하기 전에 이들 성분을 혼합하여 물품을 형성한다. 몇몇 구체예에서, 혼합은 용융 가공 대역에 들어가기 직전에 행할 수도 있다. 다른 구체예에서, 한가지 이상의 성분들을 모든 성분들을 함께 혼합하기 전에 개별 단계에서 예비혼합할 수도 있다.

[0144] [0075] 산화가능한 유기 성분은 순수한 형태로 첨가하거나 또는 사출 성형 공정시 투여 편의를 위해 저분자량 유기 왁스형 화합물로 처리하여 프릴 또는 비드 모양의 물질을 만들 수 있다.

[0145] [0076] 몇가지 구체예에서, 본 발명은 본 명세서에서 산소 민감성 물질을 포장하는데 사용되는 벽의 한가지 성분으로서 설명된 조성물의 용도에 관한 것이다. 이러한 포장의 필요한 포집능은 일반적으로 포집 첨가재가 없는 경우 더 잘 침투되는 벽에 대해 더 커야만 할 것이다. 따라서, 본래 침투력이 더 높은 물질을 사용할 경우에는, 층을 폴리머나 기타 물질 층으로 보호하여, 포집 조성물에 도달하는 O_2 플럭스를 감소시키지 않는 한, 상업적으로 유용한 효과를 얻기 어렵다. 이러한 구조는 헤드스페이스의 O_2를 신속히 제거할 것이 요구되거나, 수증기에 대한 침투력이 낮은 벽 역시 요하는 O_2-민감성 제품을 위한 용기에 특히 적합하다.

[0146] [0077] 벽은 뻣뻣한 것일 수도 있고, 탄성 시트이거나, 밀착성 필름일 수 있다. 또한 균질하거나 적층형이거나 또는 다른 폴리머로 피복된 것일 수 있다. 적층형 또는 피복형인 경우에는, 포집 특성은 벽 층에 기인할 것이며, 그 침투성은 포집재 부재시 비교적 더 높고 그 단독으로는 그다지 만족스럽지 않을 것이지만, 투과율이 비교적 낮은 반면 산소 포집 특성이 무시할만하거나 불충분한 하나 이상의 다른 층들과 조합될 경우 만족스런 성능을 나타낼 것이다. 포장재 외부에 이런 층을 한층 사용할 수 있는데, 이는 포장이 충전 및 밀봉되는 경우 이쪽으로 산소가 주로 들어오기 때문이다. 그러나, 포집층의 어느 쪽에 대한 층이든지 이러한 층은 충전 및 밀봉에 앞서 포집능 소모를 감소시킬 것이다.

[0147] [0078] 본 발명 조성물을 벽 또는 벽의 한 층으로 사용할 경우, 조성물의 산소에 대한 투과도는 약 3.0 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 이하, 또는 약 1.7 이하, 또는 약 0.7 이하, 또는 약 0.2 이하, 또는 약 0.03 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 이하인 것이 바람직하다. 본 발명에 의해 제공되는 조성물의 투과도는 산소 포집 특성이 없는 경우의 약 3/4를 넘지 않는 것이 좋다. 몇가지 구체예에서, 투과도는 산소 포집 특성이 없는 경우의 약 1/2 이하, 어떤 구체예에서는 1/10 이하, 다른 구체예에서는 1/25 이하, 또 다른 구체예에서는 1/100 이하이다. 산소 포집 특성이 없는 경우의 투과도는 약 17 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 이하, 또는 약 10 이하, 또는 약 6 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 이하인 것이 바람직하다. 특히 우수한 효과는 이러한 투과도가 약 0.5 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 범위, 또는 약 1.0 내지 10, 또는 6.0 cm^3 mm/(m^2 atm 일) 범위인 경우 달성된다. 산소 투과도의 측정은 예컨대, 미국특허 제5,639,815호에 설명된 방법으로 수행하며, 그 내용 전체가 본 발명에 통합된다.

[0148] [0079] 또 다른 측면에서, 본 발명은 폴리머 또는 폴리머 함유 성분과 함께 블렌딩되기 위한 마스터 뱃치로서 사용될 수 있다. 이러한 조성에서, 전이 금속과 산화가능한 유기 성분의 농도는 최종 혼합 산물이 이들 성분을 적절한 양으로 함유하도록 더 높을 것이다. 마스터 뱃치에는 마스터 뱃치와 혼합될 폴리머를 일정량 함유할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 마스터 뱃치는 마스터 뱃치와 블렌드될 폴리머와 공존가능한 폴리머를 함유할 수 있다.

[0149] [0080] 또 다른 측면에서, 본 발명의 조성물은 주로 산소 포집효과를 제공하는 벽층을 형성하는데 이용되거나 (폴리머를 함유하는 또 다른층은 유의적인 포집효과 없이 가스 장벽 기능을 제공) 또는 헤드스페이스 포집제로서 작용할 수 있다 (포장 내용물과 함께 포장 벽에 의해 완전히 밀봉됨). 이러한 기술은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0150] [0081] 투과도가 유지되는 기간은 물품을 밀폐 용기 내에서 보관하거나 산소 민감성 물질과 함께 사용하기에 앞

서 질소와 같은 불활성 분위기 하에서 보관함으로써 연장시킬 수 있다. 이러한 계획은 프리폼 또는 시트나 필름 롤을 추가적인 포장-변환 공정에 앞서 장기간 보관하고자 할 경우 이로울 수 있다.

[0151] [0082] 또 다른 측면에서, 본 발명은 본 발명에 설명된 조성물로 만들어진 벽을 포함하는, 경성, 반경성, 굴곡성, 뚜껑이 있거나, 또는 유연하거나 이들의 성격을 조합한 포장재를 제공한다. 이러한 포장재는 당업자에게 잘 알려진 방법에 의해 만들어질 수 있다.

[0152] [0083] 물품을 만드는데 사용될 수 있는 기술로는 일반적으로 사출 성형, 스트렛치 블로우 성형, 압출, 열성형, 압출 블로우 성형 및 (특히 다층 구조의 경우) 공압출 및 접착밀착층(adhesive tie layers)을 이용하는 적층 방식을 들 수 있다. 예컨대 스트렛치 블로우 성형에 의한 폴리머의 배향은 공지의 기계적 장점 측면에서 볼 때 프탈레이트 폴리에스테르의 경우 특히 매력적이다.

[0153] [0084] 특별한 물품의 예로는 식품, 음료, 화장품, 약품 및 개인 위생용품과 같이 높은 산소 장벽이 요구되는 제품의 포장을 위한 프리폼, 용기 및 필름을 들 수 있다. 본 발명이 이용되기에 특히 유용한 음료수 용기의 예로는 과즙, 스포츠 드링크, 맥주, 또는 산소가 음료의 맛, 향, 기능 (비타민 분해를 방지) 또는 색상에 악영향을 미치는 경우의 음료를 함유하기 위한 보틀을 들 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 경성 포장재를 만들기 위한 열성형에 적합한 시트로서, 연성-포장 구조에 적합한 필름으로서 특히 유용하다. 경성 포장의 예로는 식품용 트레이 및 뚜껑(lids)을 들 수 있다. 식품용 트레이의 예로는 오븐사용 가능한 이중 식품용 트레이, 냉장 식품용 트레이를 들 수 있고 이들 두가지 모두 베이스 용기와 뚜껑 (열성형 뚜껑 또는 연성 필름일 수 있음) 형태일 수 있는데, 여기서 식품 내용물의 신선도는 산소 유입에 의해 저하될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 화장품 용기 또는 약품이나 의약용 디바이스용 용기를 제작하는데 이용할 수도 있다.

[0154] [0085] 본 발명의 포장 벽은 단층 또는 다층 구조일 수 있다. 다층 벽을 사용하는 몇가지 구체예에서, 외층과 내층은 1 이상의 추가 층을 갖는 구조적인 층일 수 있다. 어떤 층이던지 본 발명의 산소 포집재를 함유할 수 있다. 가장 바람직한 구체예에서는 단층 디자인이 바람직하다. 이러한 디자인은 폴리에스테르 베이스 폴리머의 투명도를 손상시키지 않고도 제조방법이 간단하고 비용도 저렴하기 때문에 유리할 수 있다.

[0155] [0086] 본 명세서에서, 관사 "a", "an", "the" 등은 문맥상 명확한 경우를 제외하고는, 단수와 복수를 모두 가리키는 것이다. 예를 들어 "보틀 (a bottle)"이라 함은 보틀 하나 또는 두개 이상의 보틀을 가리키는 것이다.

[0156] [0087] 또한, 본 명세서에서, 한가지 이상의 방법 단계를 설명한다고 해서, 그 단계 전후에 연결되는 다른 방법의 존재가 배제되는 것은 아니다. 부가적인 단계는 설명된 단계들 사이에 개재하는 단계일 수 있다. 또한, 프로세스 단계 또는 성분들을 나타내는 문자는 불연속적인 작용 또는 성분들을 나타내기 위한 편의상 수단에 불과한 것으로서, 인용된 문자들은 다른 순서로 배열될 수도 있다.

[0157] [0088] 본 명세서에서 수치 범위가 주어질 경우, 이러한 범위에는 언급된 범위의 상한과 하한 사이의 모든 정수와 분수가 포함되는 것으로 이해하여야 한다. 수치 범위는 명시된 종점 미만의 숫자와, 명시된 범위 내에 속하는 숫자들을 모두 포함한다. 예를 들어 1-3 범위에는 정수 1, 2 및 3 뿐만 아니라 이들 정수 사이에 존재하는 분수들도 모두 포함된다.

[0158] [0089] 본 명세서에서, "마스터 뱃치"라 함은 베이스 폴리머, 산화가능한 유기 성분 및 전이 금속의 혼합물로서, 일반적으로 적어도 부가적인 베이스 폴리머에 의해 물품 성형에 앞서 희석된다. 따라서, 산화가능한 유기 성분과 전이 금속의 농도는 제작된 물품에 있어서의 이들의 농도보다 더 높다.

[0159] *[0090] 본 명세서에서 "결합(combining)"이라는 용어에는 결합되는 성분들을 블렌딩하거나 반응시킨다는 의미가 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0160] [0026] 도 1은 PET 중 MXD6 나일론 분산체의 평가를 위해 사용되는 표준 SEM 기술을 이용하여 측정한, PET 매트릭스 중 3% 모노머-1의 분산율(dispersion)을, 3% 명목 부하율로 MXD6(Mitsubishi Gas Chem사가 제조한 나일론)을 함유하는 분산율과 비교하여 도시한 도면이다.

[0027] 도 2 및 도 3은 모노머 I 및 II를 갖는 샘플에 있어서, 바이알 중 경시적인 산소 고갈 %를 나타낸 것이다.

[0028] 도 4는 제작한지 각각 2일 후 및 69일 후에 설치된 모노머-I을 함유하는 보틀의 산소 투과도를 도시한 것이다.

[0029] 도 5는 제작한지 각각 3일 후 및 47일 후에 설치된 모노머-II를 함유하는 보틀의 산소 투과도를 도시한 것이다.

[0030] 도 6은 모노머-I을 함유하는 조성물의 포집 증거를 보여준다.

[0031] 도 7은 포장 적용시 Constar사가 사용하는 일반적인 Monoxbar™ MXD6-Co^{++}-PET 블렌드 조성물과 비교 도시한, 3% 모노머-I 블렌드의 경시적인 산소 농도 감소 효과를 나타낸 도면이다.

[0032] 도 8은 표준 온도 및 압력 (STP) 조건 하에서 텅 빈 상태로 10일간 보관한 후 뜨거운 물질을 충전시킨 16 oz 및 20 oz 용기에 대한 산소 투과율을, 산소 투과도 측정 장치를 이용하여 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

[0033] 도 9는 프리폼으로부터 블로우 성형한 20 oz 보틀을 테스트 전 STP 조건 하에서 25일간 텅 빈 상태로 보관한 후 산소 투과율을 측정한 도면이다.

[0034] 도 10은 압출기에서 모노머-I 분해에 미치는 체류 시간의 효과를 나타내는 열중력 분석(TGA: thermogravimetric analysis) 결과를 나타낸 도면이다.

[0035] 도 11은 중량을 알고 있는 모노머-I을 샘플 팬에 넣고 샘플을 급속히 280℃로 가열 (40℃/분의 가열 속도로 가열함)한 경우의 TGA 분석 결과 도면이다. 샘플 온도는 280℃로 300초간 유지시켰고 (압출기 내의 전형적인 체류 시간을 시뮬레이션하기 위함) 얻어진 TGA 스캔을 기록하였다.

[0036] 도 12 및 도 13은 디아미드 함량 및 코발트 함량 %의 함수로서, 1일 후 바이알에 남아있는 산소 백분율을 나타낸 도면이다.

[0037] 도 14 및 도 15는 디아민 함량과 압출기 온도가 7일 후 바이알에 잔류하는 산소에 미치는 효과를 도시한 것이다.

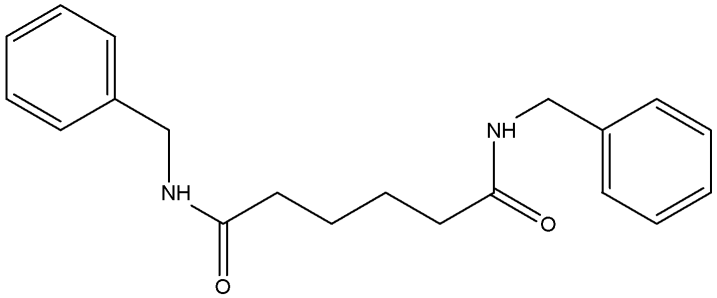
[0038] 도 16 및 도 17은 디아미드 함량, 압출기 온도 및 사출 사이클 시간의 상호반응을 도시한 것이다.

[0039] 도 18은 시간 경과에 다른 산소 포집 성능을 도시한 도면이다.

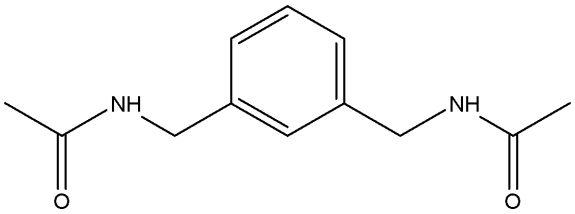
[0040] 도 19는 산소 포집 성능에 미치는 PET 종류의 영향력을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0161] [0091] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명의 범위가 이들 실시예 범위로 국한되는 것은 아니다. N,N'-비스(페닐메틸)헥산 디아미드 (모노머-I이라 칭함, CAS Registry No: 25344-24-5) 및 N,N'-[1,3-페닐렌비스(메틸렌)]비스 아세트아미드 (모노머-II라 칭함, CAS Registry No: 131711-99-4)는 Sigma Aldrich 제조품을 이용하였다.



[0162] 모노머 - I



[0163] 모노머 - II

[0164] 실시예 1

[0165] [0092] oxy-sense™을 이용하여 모노머-I 및 모노머-II에 대한 산소 포집능을 평가하기 위해, 벤치-톱 Killion 압출기 (일반적인 압출기 아웃풋 수율 8-10 lb/시간)를 이용하여 압출 스트립을 제조하였다. 사용된 서로 다른 압출기 대역에 걸친 온도 프로파일은 PET에 대해 사용되는 일반적인 온도(약 525°F)였다. 압출 필름을 절단하여 박편을 만들고 각 포뮬레이션 당 2 g 샘플을 22 mL 유리 바이알에 넣고 밀봉하여 높은 온도 (70℃)에서 보관하였다. 시간 경과에 따른 바이알 내부의 산소 고갈 %를 시판되는 oxy-sense™으로 모니터하였다. 여러가지 포뮬레이션과 이들의 해당 코드명은 다음과 같다:

[0166] 1. PET + 3% 6007 + 100 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **T10**)

[0167] 2. PET + 3% 모노머-I + 100 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-I 3-100**)

[0168] 3. PET + 3% 모노머-I + 200 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-I 3-200**)

[0169] 4. PET + 5% 모노머-I + 100 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-I 5-100**)

[0170] 5. PET + 5% 모노머 - I + 200 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-I 5-200**)

[0171] 6. PET + 3% 모노머-II + 100 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-II 3-100**)

[0172] 7. PET + 3% 모노머-II + 200 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-II 3-200**)

[0173] 8. PET + 5% 모노머-II + 100 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-II 5-100**)

[0174] 9. PET + 5% 모노머-II + 200 ppm Co 카르복실레이트 분말 (Code: **M-II 5-200**)

[0175] [0093] 실질적인 모노머 I 및 모노머 II의 함량 및 압출 스트립 중의 코발트 함량은 측정되지 않았다. 도 2 및 도 3의 그래프는 바이알 중의 경시적인 산소 고갈 %를 보여준다. 모노머-I은 제한적인 포집능을 나타내는 반면, 모노머-II 조성 중 일부는 Monoxbar™ 대조군 샘플 (T10) 정도의 포집능을 나타냄을 알 수 있다.

[0176] [0094] 모노머-I과 모노머-II는 oxy-sense™ 데이터에 의할 때 산소 포집 잠재력이 있는 것이 명백하며 실제 블로우 용기를 제작함으로써 추가 시험을 하였다.

[0177] 실시예 2

[0178] [0095] 2 캐비티 Husky LX160 PET 사출 성형 장치 상에 프리폼을 사출 성형시켰다. 다음 포뮬레이션을 이용하여 프리폼을 만들었다:

[0179] Heat Wave™(Voridian) PET + 3% 모노머-I + 75 ppm Co 카르복실레이트 분말

[0180] Heat Wave PET + 3% 모노머-II + 75 ppm Co 카르복실레이트 분말

[0181] [0096] PET, 모노머-I (분말 형태) 및 코발트 카르복실레이트 혼합물 (코발트 네오데코네이트 (Co NDA, CAS #27253-31-2) 및 코발트 금속 함량이 20.5%인 코발트 프로피오네이트 (CAS# 1560-69-6) 혼합물을 양동이에서 텀블 혼합시키고 호퍼 기기 내로 주입하였다. 프리폼의 실질적인 최종 조성은 확인되지 않았다. 보틀을 유닛 캐비티 Re-heat 및 블로우 랩 장치 상에 불어서 산소 투과율 (OTR)을 측정하고 혼탁도 검사를 하였다.

[0182] **모노머-I 시험 결과:**

[0183] [0097] 프리폼을 블로우 성형하여 20 oz 보틀을 만든 다음 테스트하기에 앞서 공병 상태로 STP 조건 하에 보관하였다. 빈 보틀 두 세트를 McCon Oxtran 분석기와 유사한 산소 투과 측정 장치에 장착하였다. 첫번째 세트(A)

는 제작한지 2일 후에 장착시켰고 두번째 세트(B)는 제작한지 69일 후에 장착하였다. 결과를 도 4에 나타내었으며, 도 4에 사용된 기호는 다음과 같다:

[0184] A. 제작 후 2일 (-◇-)

[0185] B. 제작 후 69일 (-□-)

[0186] **모노머-I 시험 결과 (계속)**

[0187] [0098] PET 중 나일론 분산도를 평가하기 위해 사용되는 표준 SEM 기술을 이용하여 PET 매트릭스 중의 모노머-I 분산도를 측정하였다. 모노머-I/PET 블렌드에 대한 분산도를 MXD6 나일론/PET 블렌드에 대한 분산도 (각각 3% 명목 부하량에 대한 값임)와 비교한 것을 도 1에 나타내었다. MXD6 블렌드와 비교할 때 PET와 모노머 매트릭스 사이에 유의적인 상용성(compatibilization)이 있는 것으로 나타났다. 혼탁계를 이용하여 혼탁도 백분율을 측정하고 모노머-I 블렌드 보틀에 대한 값을 플레인(plain) PET 보틀에 대한 값과 비교하였다.

[0188] [0099] 3% Monoxbar 포뮬레이션에 대한 일반적인 혼탁도 수준은 > 15%이다. 모노머-I을 장벽 물질로 사용한 경우 혼탁도 수준이 유의적으로 개선되었음이 명백하다. 본 발명의 블렌드 포뮬레이션은 플레인 PET 용기와 비교할 때 투명도 측면에서 서로 구별되지 않았다.

조성	혼탁함, % (ASTM D1005)
97%PET, 3% MXD6 블렌드	>15
97% PET, 3% 모노머 –I 블렌드	2.7
대조군 100% PET	3.6

[0189]

[0190] **모노머-II 시험 결과:**

[0191] [0100] Husky 성형 기기를 이용하여 3% 감소율(let down)로 모노머-II 소재를 이용하여 프리폼을 성형하고 RHBL을 이용하여 16 oz 보틀을 블로우 성형하였다. STP 조건하에서 공병 상태로 보관한 후, 두 세트의 보틀을 Mocon Oxtran 분석기와 유사한 산소 투과 측정 장치 상에 장착시켰다. 첫번째 세트(C)는 제작한지 3일 후에 장착하고, 두번째 세트(D)는 제작한지 47일 후에 장착하였다. 결과를 도 5에 나타내었다.

[0192] 실시예 3

[0193] [0101] 다음 포뮬레이션을 이용하여 Husky LX 160 PET, 2 캐비티 기기 상에서 프리폼을 제작하였다: Vitiva™ PET + 3% N,N' 비스(페닐메틸)헥산 디아미드 (모노머-I) + 75 ppm Co. Vitiva PET 및 모노머-I 분말을 양동이에서 텀블 블렌드 시키고 호퍼 기기 내로 주입하였다. 액체 탄화수소 담체 중에 분산된 코발트-NDA를 Color Matrix 브랜드 포지티브 치환 펌프를 이용하여 도입하였다. 프리폼 중의 실질적인 최종 조성을 질소 및 ICP 분석을 수행하여 확인하였다. Sidel SBO-1 기기를 이용하여 유닛 캐비티 16 oz 블로우 형틀 상에 보틀을 블로우 성형하여 만들었다. 보틀을 블로우 성형 제작한지 13일 후에 MoCon Oxtran 분석기와 유사한 산소 투과율 측정 장치 상에 마운트 시켰다.

[0194] 시험 결과:

[0195] [0102] 도 6의 그래프는 OTR 성능을 나타낸다.

[0196] [0103] 도 6의 그래프에 나타난 바와 같이, 포집 효과가 입증되었다. 포집 잠재력을 측정하기 위해, 용기 측벽의 샘플을 20 mL 바이알에 넣고 밀봉한 다음 옥시-센스를 이용하여 경시적인 산소 감소율 %를 측정하였다. 도 7의 그래프는 포장 분야에서 Constar사가 사용하는 일반적인 Monoxbar™ MXD6-Co^{++} PET 블렌드 조성과 비교한, 3% 모노머-I 블렌드의 경시적인 산소 농도 감소 효과를 보여준다.

[0197] 시험 결과:

[0198] [0104] 질소 분석 (Leco법)을 수행함으로써 모노머-I 함량을 측정하는 한편 코발트 함량은 유도적으로 커플링된

플라즈마 방사 분광광도법(ICPES: inductively coupled plasma emission spectroscopy)을 이용하여 측정하였다. 결과는 다음과 같다:

[0199] 디아미드 함량: 2.6-2.7%

[0200] Co 함량: 63-71 ppm

[0201] [0105] 바이알 테스트를 이용하여 관찰된 산소 농도 감소는 베이스 수지로서 PET를 사용한 단층 블렌드 구조물에 있어서 모노머-I이 포집능/잠재능을 가짐을 입증한다. 이는 또한 산소 포집에 프로세싱 조건이 영향을 미칠 수 있음을 시사하는 것이기도 하다.

[0202] 실시예 4

[0203] [0106] Arburg 기기 (다른 플랫폼) 상에서 프리폼을 제작하는데 있어서의 열효과를 평가하여 포집능에 미치는 프로세싱 효과를 확인하기 위하여 추가 시험을 수행하였다. 시험에 사용된 Husky 사출기 및 Arburg 사출기 사이의 차이점을 다음에 요약하였다:

[0204]

	허스키(Husky)	아르버그(Arburg)
스크류 직경	42 mm	25 mm
주입 유닛	P 형	RS 형
핫 러너	Yes	No
샷 회수	12 – 13	2 – 3
사이클 시간	25 – 26 s	37 – 39 s
개략적 체류 시간	250-300 s	80 – 120 s

[0205] 시험 결과:

[0206] [0107] 단일 캐비티, 70 ton Auburg 사출 기기 상에 20 oz 38 g 프리폼 툴링(tooling)을 이용하여 프리폼을 제작하였다. PET 펠렛, 모노머-I 분말 및 코발트 카르복실레이트 분말을 텀블링시킴으로써 프리폼을 만들었다. 다음의 포뮬레이션을 이용하였다:

[0207] 1. PET + 3% 모노머-I + 75 ppm Co

[0208] 2. PET + 5% 모노머-I + 75 ppm Co

[0209] [0108] 프리폼을 변형시켜 16 oz 및 20 oz 핫-필 용기를 만든 다음 STP 조건에서 텅 빈 상태로 10일간 보관한 후 MoCon Oxtran 분석기와 유사한 산소 투과 측정 장치 상에 마운트시켰다. 시험 결과를 도 8의 그래프에 나타내었다.

[0210] [0109] 생산된 보틀의 투명도는 측정된 OTR 결과가 이전의 실시예의 경우 보다 십배나 더 큰만큼 탁월하였으며, 유도기간은 분명치 않았다.

[0211] [0110] 산소 투과 장치 상에서 테스트된 보틀에 대한 모노머-I 함량은 질소 분석 (Leco법)을 수행함으로써 측정하고 코발트 함량은 ICPES 분석을 이용하여 측정하였다. 결과는 다음과 같았다:

[0212]

모노머 %	Co (ppm)	OTR (mL/일) 제 7 일
2.89	72	0.0064
2.66	70	0.0121
4.28	67	0.0011
3.82	56	0.0004

[0213] 실시예 4

[0214] *시험 결과:

[0215] [0111] 4% 모노머-1 함량을 이용하여 프리폼을 제조함으로써 승인 테스트(validation trial)를 실시하였다. 전술한 바와 같이, 단일 캐비티, 70 ton Arburg 사출 기기 상에 20 oz 38 g 프리폼 툴링을 이용하여 프리폼을 제작하였다. PET 펠렛, 모노머-I 분말 및 코발트 카르복실레이트 분말을 텀블링시킴으로써 프리폼을 제조하였다. 다음의 포뮬레이션을 이용하였다: PET + 4% 모노머-I + 75 ppm Co.

[0216] [0112] 프리폼을 블로우 성형하여 20 oz 보틀을 만들고 테스트하기에 앞서 SPT 조건 하에서 공병 상태로 보관하였다. 보틀을 블로우 성형하여 만든 다음 25일 후 MoCon Oxtran 분석기와 유사한 산소 투과 측정 장치 상에 장착하였다. 결과를 도 9에 나타내었다.

[0217] [0113] 전술한 실시예로부터 사출 성형 과정 (압출기 크기, 체류 시간, 스크류 종류, 사출 셋업 등) 중의 프로세싱은 산소 포집능력에 커다란 영향을 미친다는 것이 명백하다. 압출기 중의 모노머-I 분해에 미치는 체류 시간의 영향력을 이해하기 위하여, 열중력계 분석 (TGA)을 실시하였다. 팬 위에 기지(旣知) 중량의 알려진 샘플을 올려 놓고 10 DegC/분의 기지 속도로 샘플을 가열한 다음 중량 손실을 기록하였다. 이 실험을 질소 분위기와 공기 분위기 모두에서 수행하였다. 결과적인 스캔을 도 10에 나타내었다.

[0218] [0114] 모노머-I 물질은 PET 프리폼 제조에 일반적으로 사용되는 사출기 조건에서 어느 정도 열분해를 일으킨다는 것이 명백하다. 이를 보다 잘 이해하기 위하여, 공지 중량의 모노머-I 샘플을 샘플 팬에 넣고 샘플을 280℃로 신속히 가열하였다 (40℃/분 가열 속도). 샘플 온도를 280℃에서 300초간 유지시키고 (사출기 내에서의 전형적인 체류 시간을 시뮬레이션 하기 위함) 결과적인 TGA 스캔을 기록하였다. 스캔을 도 11에 재생하였다.

[0219] [0115] 전술한 실시예에서 얻어진 열중력 분석계로부터 얻은 결과들은, 모노머-I이 부분적으로 열분해를 일으킴으로 해서, 산소 포집 능력에 체류 시간이 부정적인 영향을 미침을 시사한다. 이것은 Husky 및 Arburg 사출 플랫폼에서 관찰되는 포집성능과도 잘 들어맞는다.

[0220] 실시예 5

[0221] [0116] 특히 산소 포집능과 같은 보틀 성능에 미치는 모노머-I의 함량과 프로세스 조건의 영향력을 평가하기 위해 생산 사출 기기 상에서 실험계획법 (DOE: design of experiment)을 실시하였다. 모노머-1 함량, 코발트 함량, 압출기 온도 및 사이클 시간의 4가지 팩터에 대해 총 9 런 팩토리얼 실험을 실시하였다. 앞서의 실험 결과는 물질이 압출기 온도와 체류 시간에 민감함을 보여주며 상이한 팩터들 간의 모든 상호반응 효과 뿐만 아니라 프로세싱 변수의 효과도 연구할 수 있도록 DOE를 계획하였다.

[0222] 테스트 계획-실험 #1

[0223] [0117] 48개의 캐비티 38 g 프리폼 형틀이 구비된 Husky XL 300 PET 기기 상에서 프리폼을 제작하였다. 소망되는 감소율(let-down)의 코발트 NDA를 이용하여 모노머-1 재료를 미리 블렌드시키고 적절한 분말 공급기 (K-tron 공급기)를 이용하여 주입하였다. DOE 매트릭스를 아래의 테이블에 나타내었다. 측정된 반응은 산소 투과율 (Illiop), 잔류 산소 % (oxy-sense), IV, 및 결정화 특성 (onset)이었다.

[0224]

			팩터 1	팩터 2	팩터 3	팩터 4
Std	Run	블록	A: 디아미드	B: 코발트 함량	C: 온도	D: 사이클 시간
			%	ppm	℃	초
7	1	블록 1	1.5	150	285	27
6	2	블록 1	3	50	285	27
1	3	블록 1	1.5	50	265	27
8	4	블록 1	3	150	285	37
2	5	블록 1	3	50	265	37
3	6	블록 1	1.5	150	265	37
5	7	블록 1	1.5	50	285	37
9	8	블록 1	2.25	100	275	32
4	9	블록 1	3	150	265	27

[0225] [0118] 통계 프로그램 (Sta-Ease)을 이용하여 결과를 분석하였다. 도 12는 oxy-sense를 이용하여 제1일 후에 잔류하는 산소 %를 나타낸 것이다. 분석 결과는 디아미드 함량이 증가되면 바이알 중에 잔류하는 산소량은 적어짐을 나타낸다 (즉 포집량 증가). 흥미로운 것은, 코발트 함량을 증가시키면 바이알 중에 잔류하는 산소량이 약간 증가한다는 것이다 (도 13). 이것은 아마도 최고의 포집효과를 위한 최적 코발트 농도가 50 내지 150 ppm임을

가리키는 것이다.

[0226] [0119] 도 14 및 도 15는 7일 후 바이알 중에 잔류하는 산소량에 미치는 압출기 온도와 디아미드 함량의 효과를 도시한 도면이다 (포집 능력). 디아미드 함량이 높아지면 포집 능력도 더 높아진다. 흥미롭게도, 압출기 온도가 높아질수록 바이알에 잔류하는 산소%는 약간 감소한다. 이는 아마도 압출기 내에서 이미 반응한 일부의 디아미드 물질에 기인하는 것일 수 있으며 보틀 제조 후 포집에 이용되는 물질을 감소시키는 결과를 초래한다.

[0227] [0120] 또한 보틀을 Illiop에 장착시켜 실질적인 산소 투과율 (mL/pkg/1일)을 측정하였으며 분석을 위하여 이를 DOE 소프트웨어에 입력시켰다. 디아미드 함량, 압출기 온도 및 사출 사이클 시간 사이에는 상호반응 효과가 있었다. 상호반응 효과의 플롯을 도 16과 도 17에 도시하였다.

[0228] [0121] 압출기 온도와 사이클 시간 (체류 시간)을 모두 증가시키면 OTR이 더 높아짐 (포집이 덜 효과적임)을 알 수 있다. 또한 이것은 물질의 일부가 이미 압출기 내에서 반응하여 보틀 제조 후에는 포집에 이용되는 양이 줄어듬을 시사하는 것이다.

[0229] [0122] 장시간에 걸친 산소 포집 성능을 이해하기 위하여, 일정한 시간 간격으로 Illiop 상에 Run#8 (2.25%) 및 Run#9(3.0%)를 장착시키고 산소 포집 성능을 모니터링하였다 (도 18).

[0230] [0123] PET 유형 (PET-1은 PET 유형 1, PET-2는 PET 유형 2, 및 PET-3은 PET 유형 3)이 포집에 미치는 효과를 이해하기 위해, 다음 포뮬레이션을 이용하여 보틀을 만들었다:

[0231] PET-1 + 2.5 % 모노머-1 + 75 ppm Co @ 270 Deg C 압출기 온도

[0232] PET-1 + 2.5% 모노머-1 + 75 ppm Co @ 290 Deg C 압출기 온도

[0233] PET-2 + 2.5 % 모노머-1 + 75 ppm Co @ 280 Deg C 압출기 온도

[0234] PET-3 + 2.5% 모노머-1 + 75 ppm Co @ 280 Deg C 압출기 온도

[0235] PET-1: UVI/ 재가열 첨가제를 소량 갖는 높은 CHDM 코폴리머 수지

[0236] PET-2: UVI/재가열 첨가제를 갖지 않는 IPA 변형 코폴리머

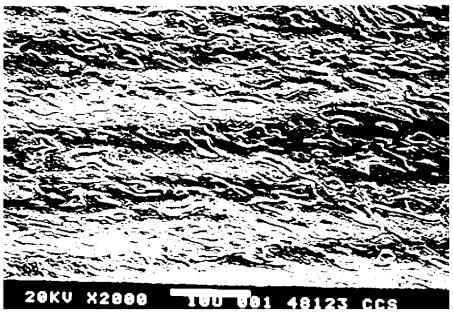
[0237] PET-3: 재가열 첨가제를 많이 함유하는 CHDM 변형 코폴리머

[0238] [0124] 보틀의 측벽으로부터 샘플을 절단하여 20 mL 바이알에 밀봉하고 oxy-sense를 이용하여 포집 성능을 테스트하였다 (도 19). 최적의 산소 포집 성능을 달성하기 위해서는 적절한 PET를 선택하는 것이 중요하다는 것이 명백하다. PET-1은 주어진 포뮬레이션에 대한 최적 성능을 나타내는 가장 바람직한 PET인 것으로 나타났다.

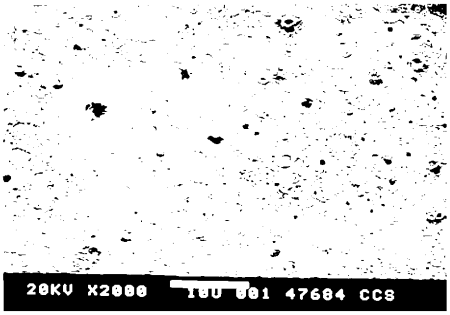
[0239] [0125] 본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허출원 및 공개 문헌은 그 내용 전체가 본 발명에 참고 통합된다.

도면

도면1

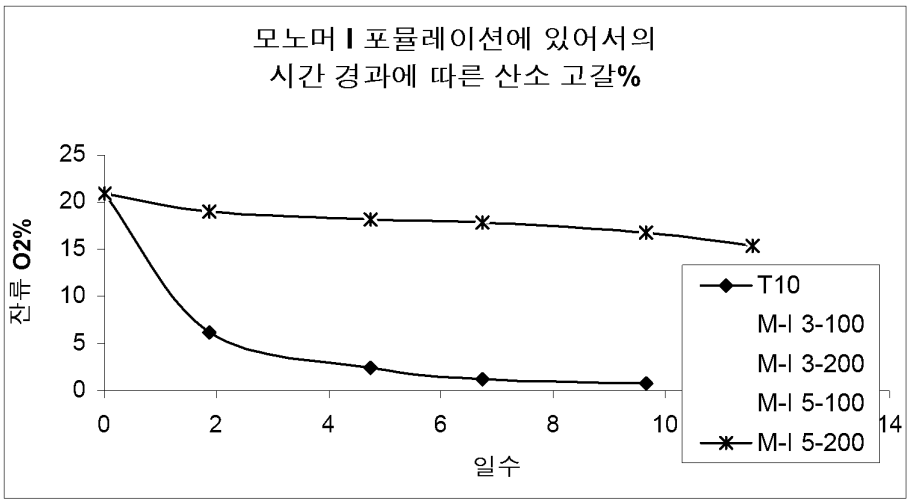


3 % 모노머

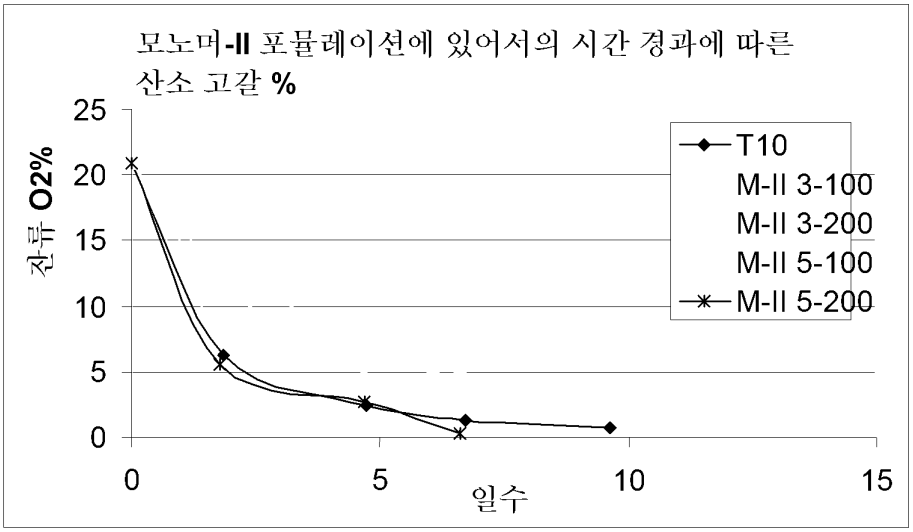


3% 나일론

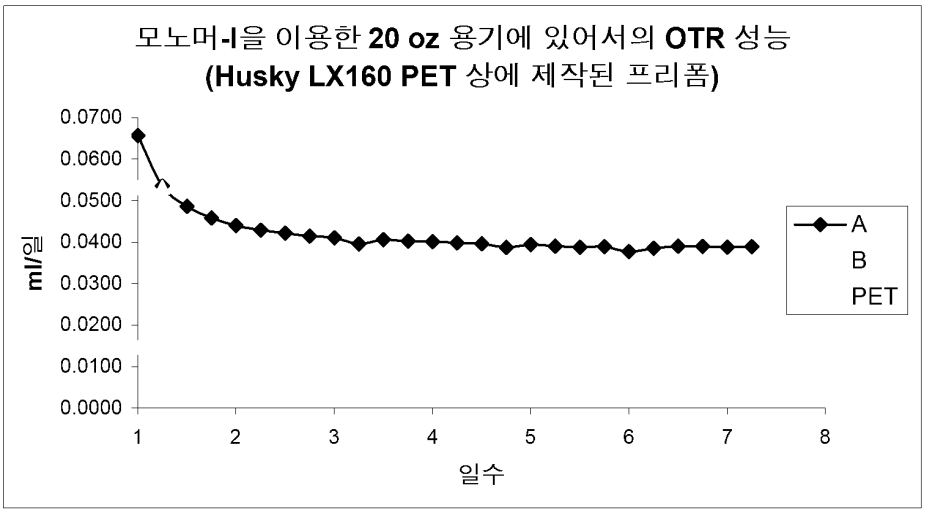
도면2


모노머 I 포뮬레이션에 있어서의
시간 경과에 따른 산소 고갈%
잔류 O2%
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
14
일수
T10
M-I 3-100
M-I 3-200
M-I 5-100
M-I 5-200

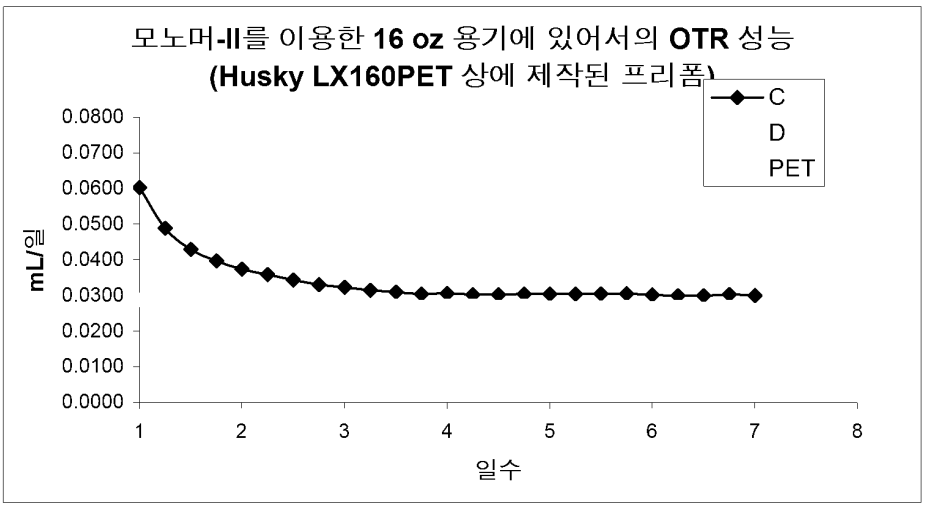
도면3


모노머-II 포뮬레이션에 있어서의 시간 경과에 따른
산소 고갈 %
잔류 O2%
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
일수
T10
M-II 3-100
M-II 3-200
M-II 5-100
M-II 5-200

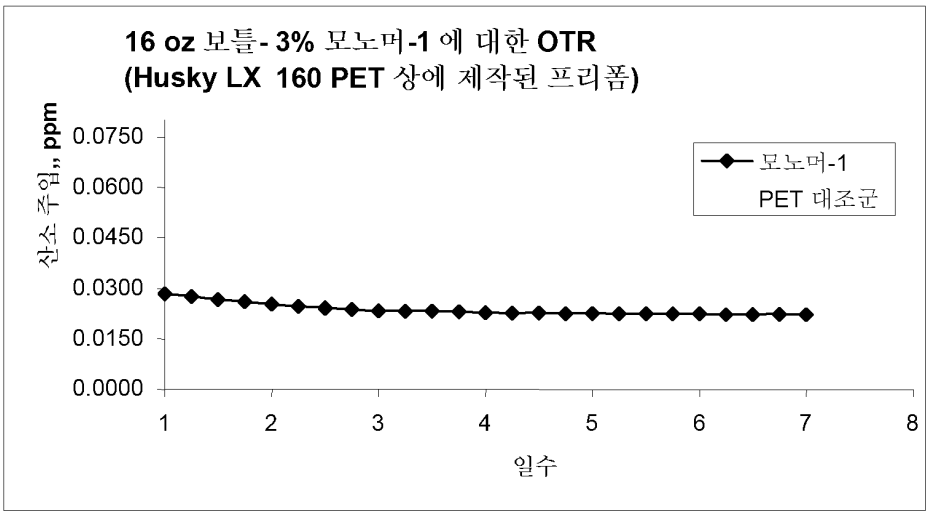
도면4


모노머-I을 이용한 20 oz 용기에 있어서의 OTR 성능
(Husky LX160 PET 상에 제작된 프리폼)
ml/일
0.0700
0.0600
0.0500
0.0400
0.0300
0.0200
0.0100
0.0000
1
2
3
4
5
6
7
8
일수
A
B
PET

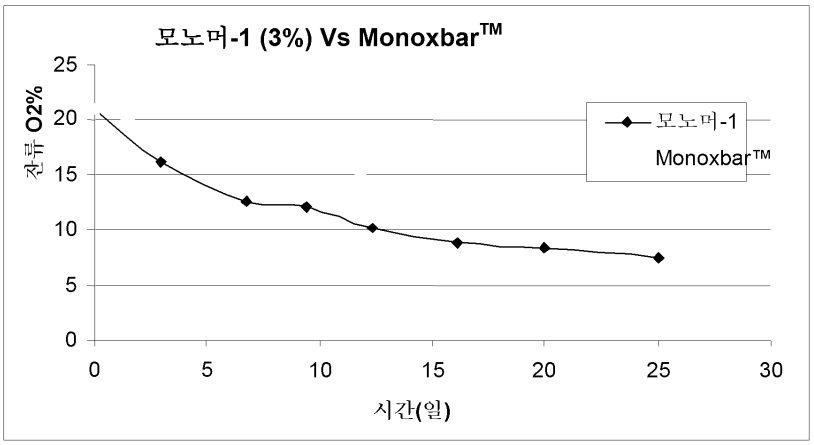
도면5


모노머-II를 이용한 16 oz 용기에 있어서의 OTR 성능
(Husky LX160PET 상에 제작된 프리폼)
mL/일
0.0800
0.0700
0.0600
0.0500
0.0400
0.0300
0.0200
0.0100
0.0000
1
2
3
4
5
6
7
8
일수
C
D
PET

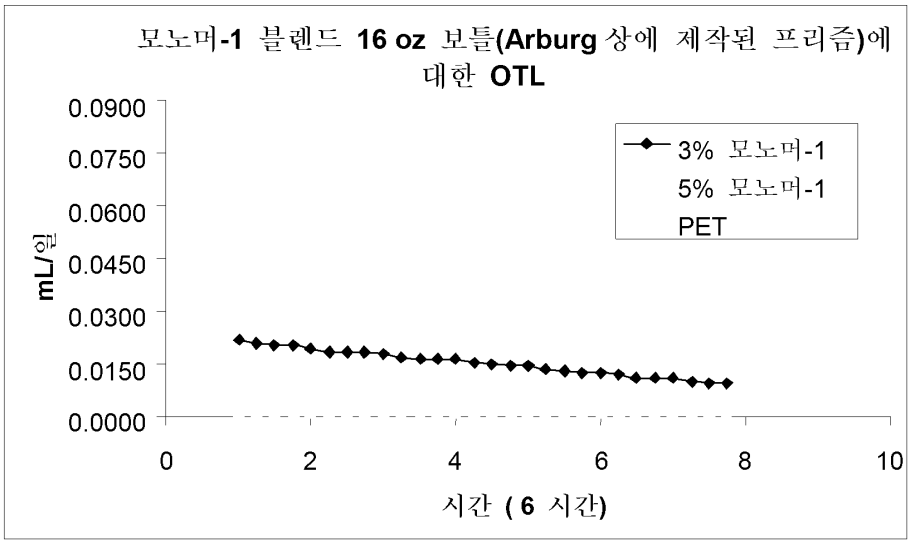
도면6


16 oz 보틀- 3% 모노머-1 에 대한 OTR
(Husky LX 160 PET 상에 제작된 프리폼)
산소 주입, ppm
0.0750
0.0600
0.0450
0.0300
0.0150
0.0000
1
2
3
4
5
6
7
8
일수
모노머-1
PET 대조군

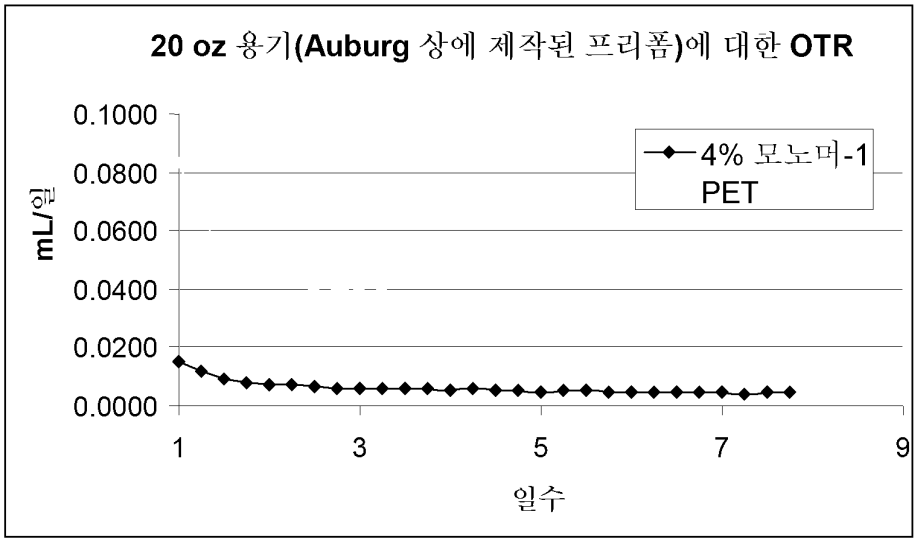
도면7


모노머-1 (3%) Vs Monoxbar™
잔류 O2%
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30
시간(일)
모노머-1
Monoxbar™

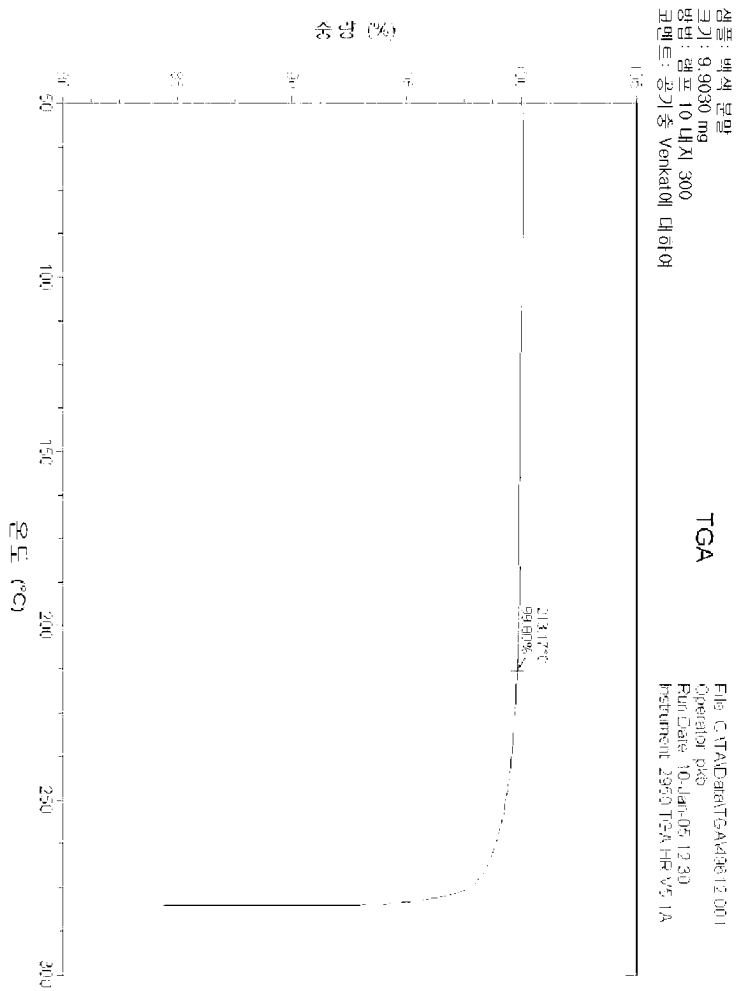
도면8


모노머-1 블렌드 16 oz 보틀(Arburg 상에 제작된 프리즘)에 대한 OTL
mL/일
0.0900
0.0750
0.0600
0.0450
0.0300
0.0150
0.0000
0
2
4
6
8
10
시간 (6 시간)
3% 모노머-1
5% 모노머-1
PET

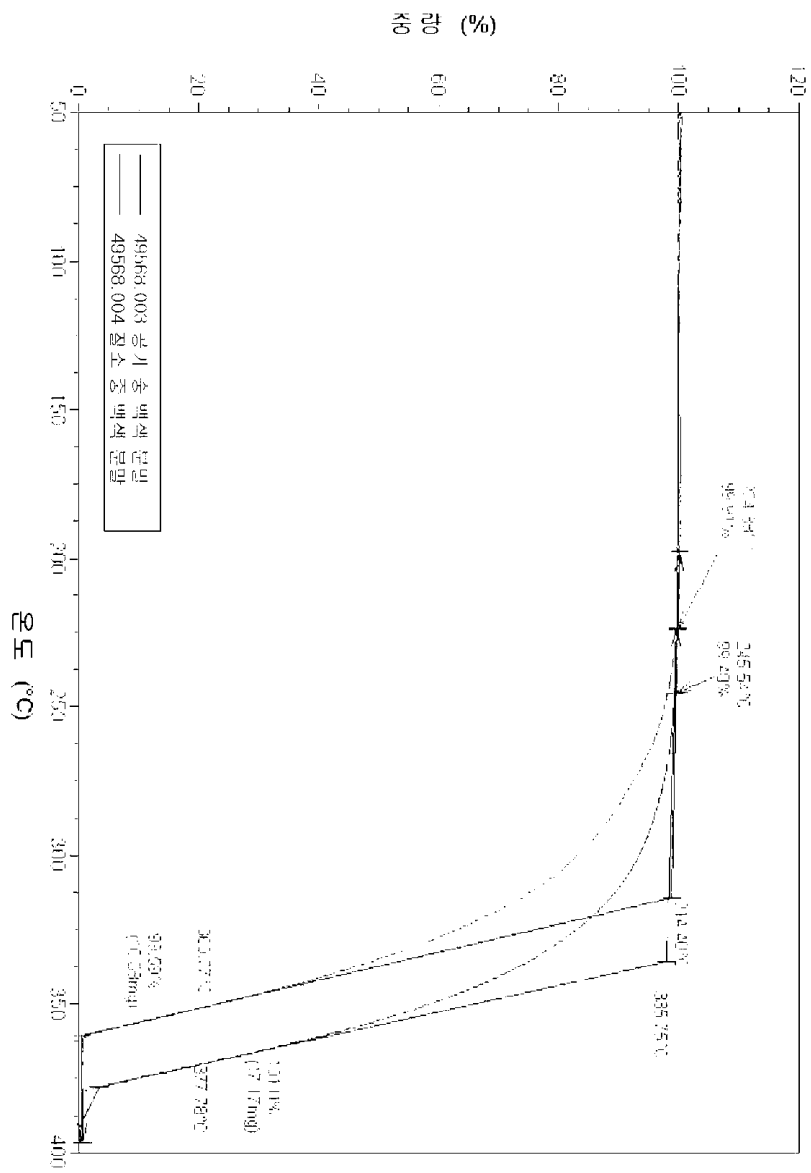
도면9


20 oz 용기(Auburg 상에 제작된 프리폼)에 대한 OTR
mL/일
0.1000
0.0800
0.0600
0.0400
0.0200
0.0000
1
3
5
7
9
일수
4% 모노머-1
PET

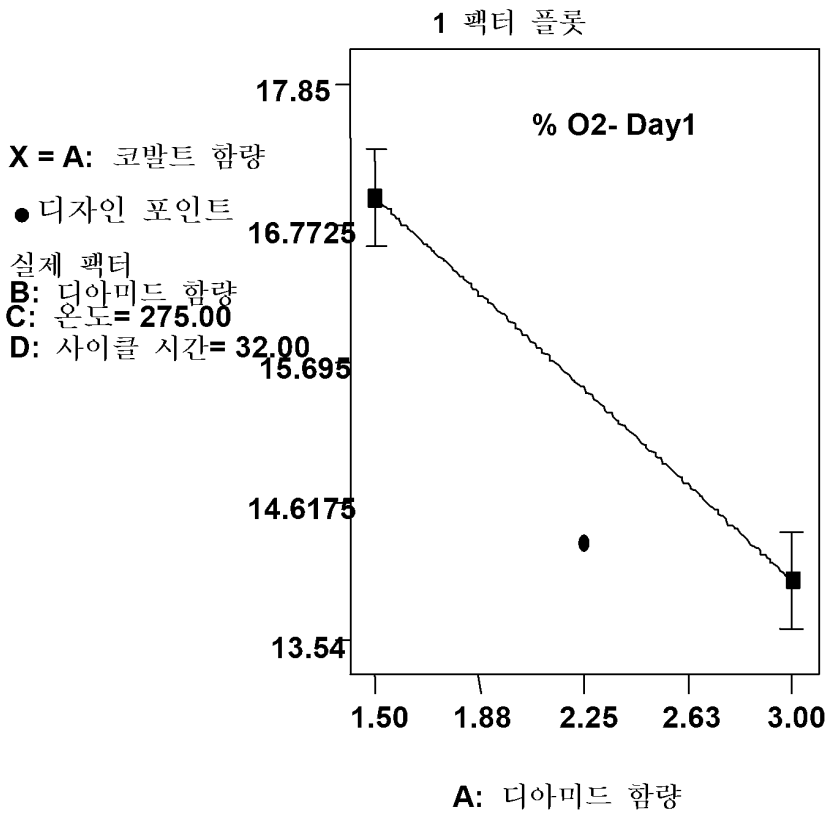
도면10


샘플: 백색 분말
크기: 9.9030 mg
방법: 램프 10 내지 300
코멘트: 공기중 Venkat에 대하여
TGA
File: C:\TA\Data\TGA\49612.001
Operator: pkb
Run Date: 10-Jan-05 12:30
Instrument: 2950 TGA HR V5.1A
중량 (%)
온도 (°C)
213.17°C
99.80%

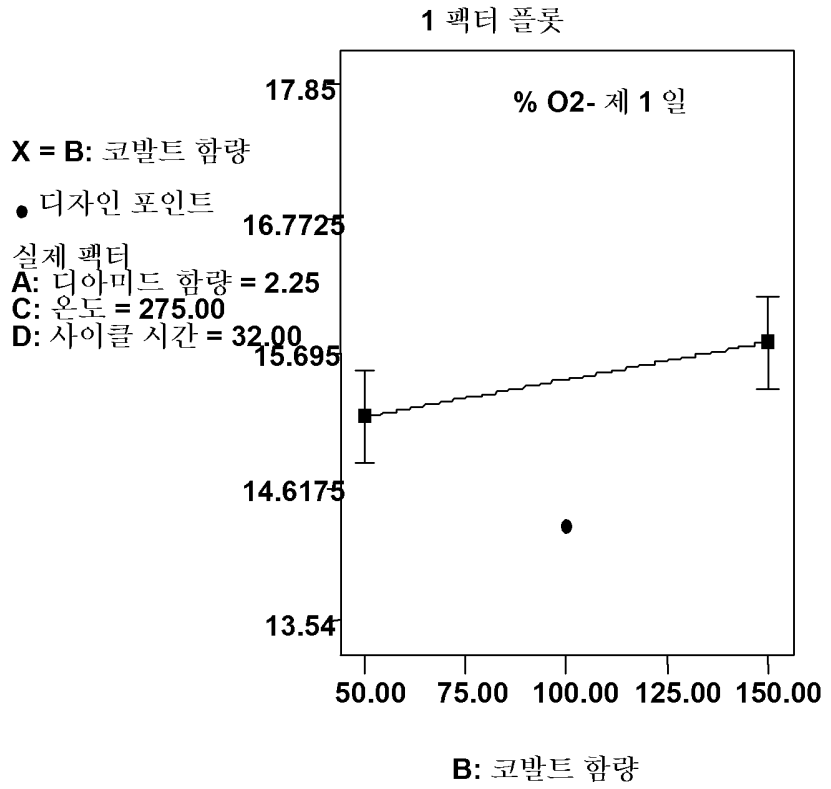
도면11



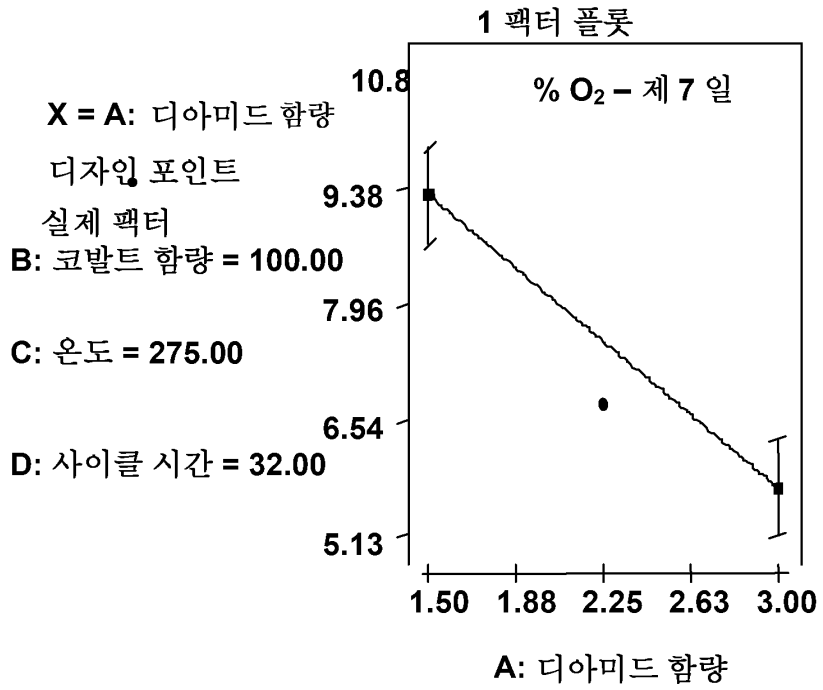
도면12


1 팩터 플롯
% O2- Day1
17.85
16.7725
15.695
14.6175
13.54
X = A: 코발트 함량
디자인 포인트
실제 팩터
B: 디아미드 함량
C: 온도= 275.00
D: 사이클 시간= 32.00
1.50
1.88
2.25
2.63
3.00
A: 디아미드 함량

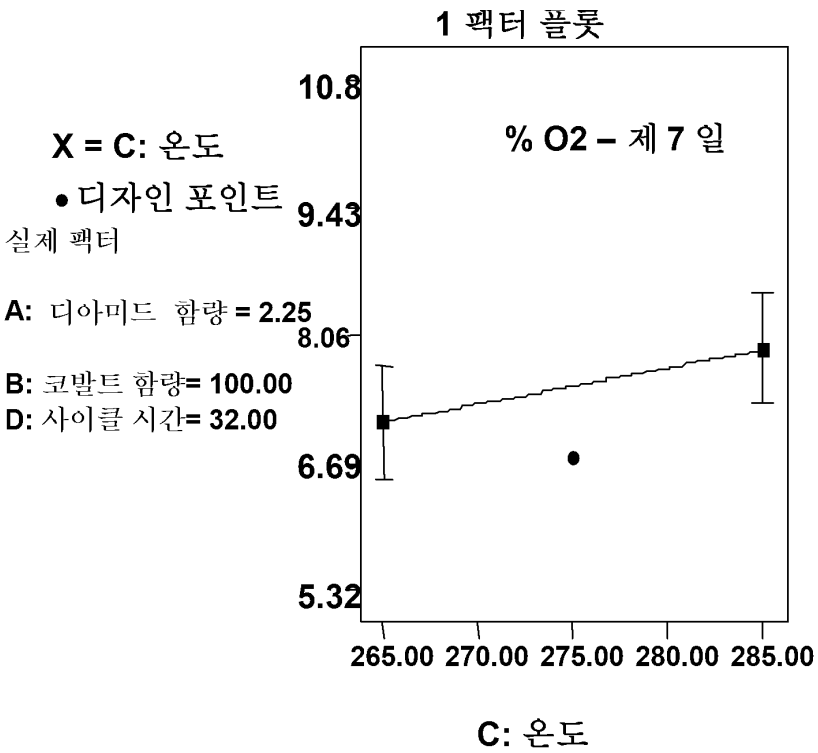
도면13


1 팩터 플롯
% O2- 제 1 일
17.85
16.7725
15.695
14.6175
13.54
X = B: 코발트 함량
디자인 포인트
실제 팩터
A: 디아미드 함량 = 2.25
C: 온도 = 275.00
D: 사이클 시간 = 32.00
50.00
75.00
100.00
125.00
150.00
B: 코발트 함량

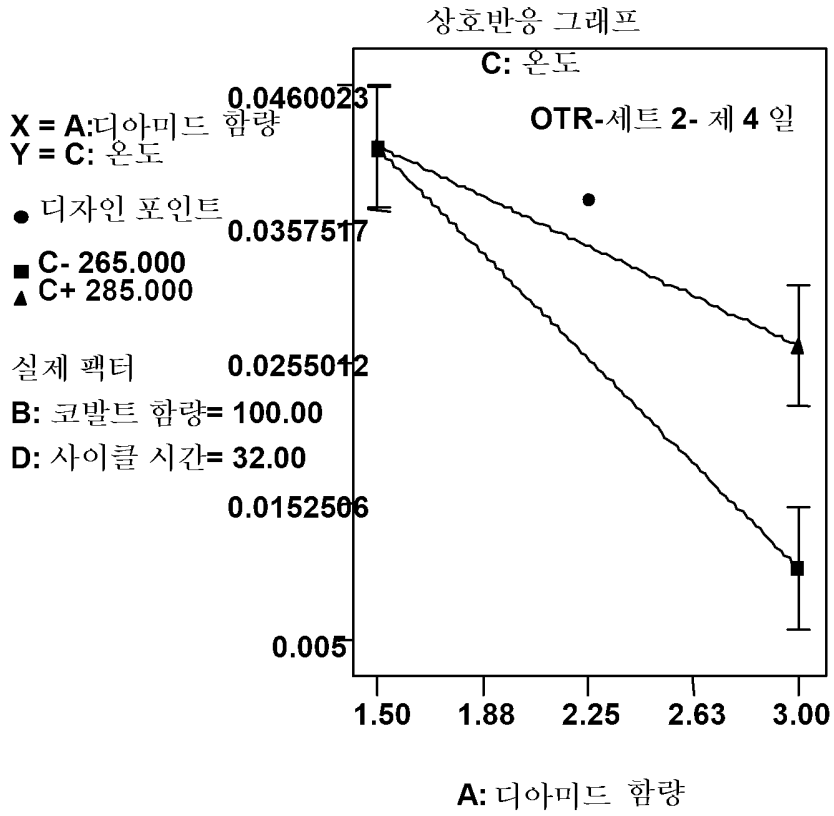
도면14


1 팩터 플롯
% O_2 – 제 7 일
10.8
9.38
7.96
6.54
5.13
1.50
1.88
2.25
2.63
3.00
A: 디아미드 함량
X = A: 디아미드 함량
디자인 포인트
실제 팩터
B: 코발트 함량 = 100.00
C: 온도 = 275.00
D: 사이클 시간 = 32.00

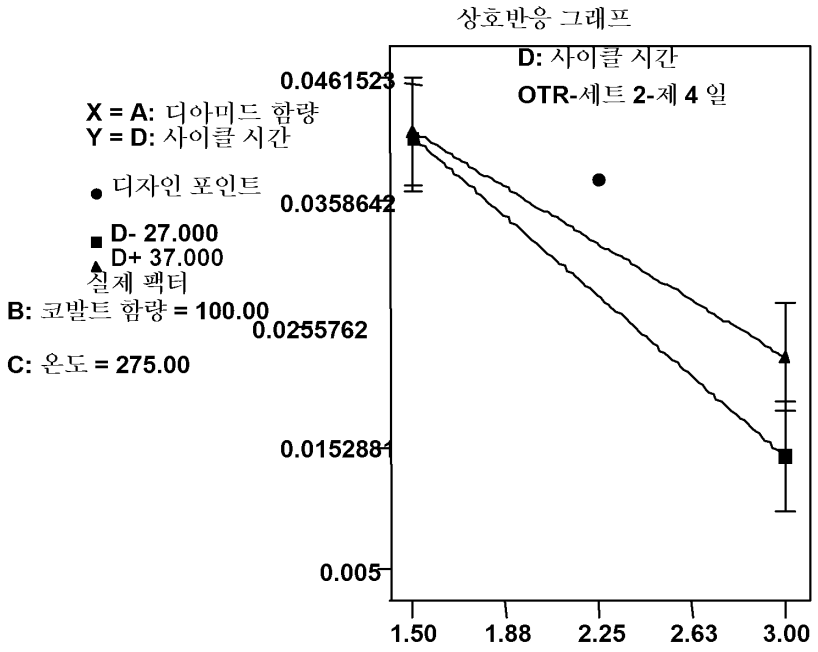
도면15


1 팩터 플롯
% O2 – 제 7 일
10.8
9.43
8.06
6.69
5.32
265.00
270.00
275.00
280.00
285.00
C: 온도
X = C: 온도
• 디자인 포인트
실제 팩터
A: 디아미드 함량 = 2.25
B: 코발트 함량= 100.00
D: 사이클 시간= 32.00

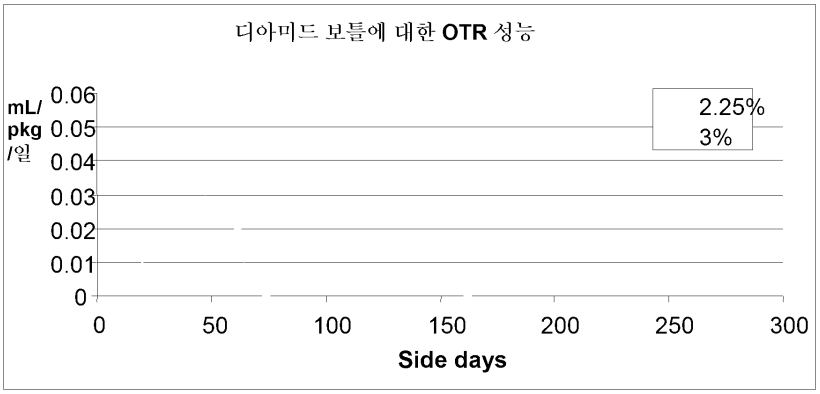
도면16


상호반응 그래프
C: 온도
OTR-세트 2- 제 4 일
X = A:디아미드 함량
Y = C: 온도
● 디자인 포인트
■ C- 265.000
▲ C+ 285.000
실제 팩터
B: 코발트 함량= 100.00
D: 사이클 시간= 32.00
0.0460023
0.0357517
0.0255012
0.0152506
0.005
1.50
1.88
2.25
2.63
3.00
A: 디아미드 함량

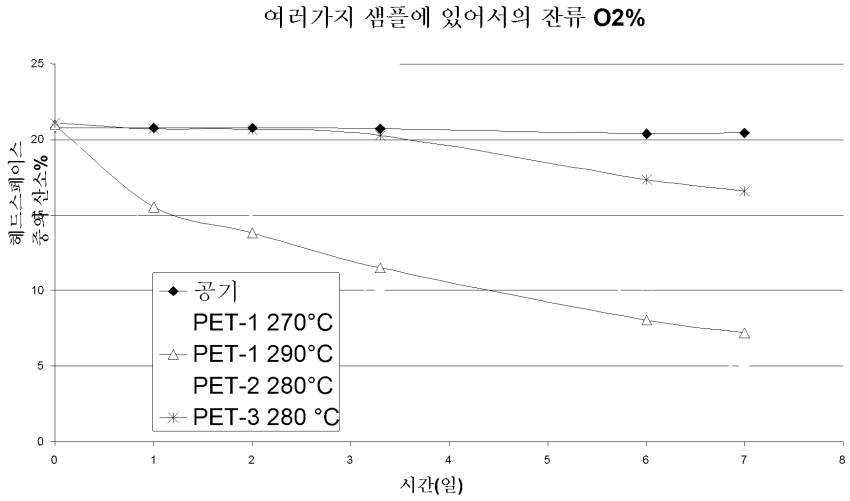
도면17


상호반응 그래프
D: 사이클 시간
OTR-세트 2-제 4 일
X = A: 디아미드 함량
Y = D: 사이클 시간
● 디자인 포인트
■ D- 27.000
▲ D+ 37.000
실제 팩터
B: 코발트 함량 = 100.00
C: 온도 = 275.00
0.0461523
0.0358642
0.0255762
0.0152881
0.005
1.50
1.88
2.25
2.63
3.00

도면18


디아미드 보틀에 대한 OTR 성능
mL/pkg/일
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
2.25%
3%
0
50
100
150
200
250
300
Side days

도면19


여러가지 샘플에 있어서의 잔류 O2%
헤드스페이스 중의 산소%
25
20
10
5
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
공기
PET-1 270°C
PET-1 290°C
PET-2 280°C
PET-3 280 °C
시간(일)