



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년06월04일
C08K 7/10 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0724552
C08K 13/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년05월28일

(21) 출원번호	10-2005-0033527	(65) 공개번호	10-2006-0063569
(22) 출원일자	2005년04월22일	(43) 공개일자	2006년06월12일
심사청구일자	2006년06월02일		

(30) 우선권주장 1020040102214 2004년12월07일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 김명호
대전 유성구 신성동 삼성한울아파트 107동 903호

김민기
대전 유성구 도룡동 381-42 LG화학아파트 5-104

김세현
대전 서구 가장동 55 삼성나르매아파트 107동303호

오영탁
대전 유성구 도룡동 386-4번지 LG화학사원아파트 2동101호

신재용
대전 서구 월평1동 723번지 201호

양영철
대전 서구 둔산2동 파랑새아파트 104동 702호

(74) 대리인 리엔목특허법인
박이주

(56) 선행기술조사문헌
KR 20030057307A KR 20000059818A
JP 2000160024A

심사관 : 장봉호

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 고차단성 물품

(57) 요약

본 발명은 차단성 물품에 관한 것으로, 폴리올레핀계 수지에 차단성수지 나노복합체가 특정 형태로 분산된 성형품 내벽이 불소코팅 처리되어, 기계적 강도가 우수하고 산소차단성, 유기용매차단성 및 습기차단성이 더 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 폴리올레핀 수지 40 내지 96중량부;

(b) 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 차단성수지와 층상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및

(c) 상용화제 1 내지 30중량부가 건조 혼합(dry-blending)된 조성물로부터 제조되고, 물품의 내벽이 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 차단성 나노복합체중 차단성수지와 층상점토화합물의 중량비는 58.0: 42.0 내지 99.9: 0.1인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 층상점토화합물이 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 카올린나이트, 마이카, 헥토라이트, 불화헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트,논트로나이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 할로사이트, 볼콘스코이트, 석코나이트, 마가다이트 및 케냐라이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 차단성 나노복합체중 층상점토화합물이 층상점토화합물내에 1 내지 45중량%의 유기화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 유기화제가 1내지 4차 암모늄, 포스포늄, 말레에이트, 석시네이트, 아크릴레이트, 벤질릭 하이드로젠, 옥사졸린 및 디메틸디스테아릴암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 작용기를 포함하는 유기물인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 에틸렌-비닐알코올 공중합체중 에틸렌 함량이 10 내지 50몰%인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 폴리아미드가 1) 나일론4.6, 2) 나일론6, 3) 나일론6.6, 4) 나일론6.10, 5) 나일론 7, 6) 나일론 8, 7) 나일론 9, 8) 나일론 11, 9) 나일론 12, 10)나일론 46, 11) MXD6, 12) 무정형 폴리아미드 13) 1)~12)의 폴리아미드중 2 이상의 성분을 갖는 공중합 폴리아미드, 또는 14) 1)~12)의 폴리아미드중 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 불소 코팅된 차단성 물품.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 무정형 폴리아미드의 유리전이 온도가 약 80°C 내지 130°C인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 9.

제 7항에 있어서, 상기 무정형 폴리아미드가 헥사메틸렌디아민 이소프탈아미드, 이소프탈산/테레프탈산의 비율이 99/1 내지 60/40인 헥사 메틸렌디아민 이소프탈아미드/테레프탈아미드 삼원 공중합체, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드의 혼합물, 및 이소프탈산 또는 테레프탈산, 또는 이의 혼합물과 헥사메틸렌디아민 또는 2-메틸헥사메틸렌디아민의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 무정형 폴리아미드의 이소프탈산/테레프탈산 비율이 약 70/30인 헥사메틸렌디아민 이소프탈아미드/테레프탈아미드 삼원공중합체인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 이오노머가 용융 지수 0.1 내지 10g/10분(190°C, 2,160g)의 범위인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 상기 상용화제가 에틸렌-무수에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 무수말레산 변성(그래프트)고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트)선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-알킬메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 상기 물품이 용기, 필름, 파이프 또는 시이트인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 14.

제 1항에 있어서, 상기 불소 코팅이 0.02 μ m 내지 11 μ m의 두께인 것을 특징으로 하는 불소코팅된 차단성 물품.

청구항 15.

- (a) (i) 폴리올레핀 수지 40 내지 96중량부; (ii) 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올 중에서 선택된 1종 이상의 차단성수지와 층상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및 (iii) 상용화제 1 내지 30중량부를 건조 혼합하여 차단성 나노복합체 조성물을 형성하는 단계;
- (b) 상기 조성물을 성형하는 단계; 및
- (c) 상기 성형된 용기 내벽에 불소 코팅하는 단계를 포함하는 제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 차단성 물품의 제조 방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 상기 불소 코팅이 고온 취입성형 방법으로 행해지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 15항에 있어서, 상기 성형 단계가 중공성형, 압출 성형, 압공 성형 또는 사출 성형으로 행해지는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리올레핀 수지 매트릭스에, 층상점토화합물과 차단성수지의 나노복합체가 특정 형태로 분산된 성형용기 내벽에 불소코팅 처리된 고차단성 물품에 관한 것이다.

폴리에틸렌과 폴리프로필렌과 같은 범용 수지는 우수한 성형성과 기계적 물성 및 수분차단성 때문에 여러 분야에 사용되고 있다. 그러나 이들은 산소차단성이 요구되는 식품 포장이나 내화학적차단성이 요구되는 농약 용기 등의 적용에 있어서는 한계를 가지고 있다. 따라서 공압출(co-extrusion), 라미네이션 또는 코팅 등을 통하여 다른 수지와 다층으로 사용되어 왔다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체 또는 폴리아미드계 수지는 우수한 가스차단성과 투명성으로 인해 다층 성형 플라스틱 제품에 사용되고 있다. 그러나 상기 에틸렌-비닐알코올 공중합체 또는 폴리아미드계 수지는 범용 수지에 비해 고가이므로, 이들을 적게 사용하고서도 우수한 차단성을 얻을 수 있는 수지 조성물에 대한 요구가 끊임없이 있어 왔다.

한편, 고분자 화합물에 나노 크기의 층상점토화합물을 혼합하여 완전박리(fully exfoliated) 부분박리(partially exfoliated), 층간 삽입(intercalated), 부분삽입(partially intercalated) 형태의 나노복합체를 형성하면, 그러한 모폴로지로 인해 차단성이 향상되므로 이를 이용한 차단성 물품이 주목받고 있다.

그런데, 상기와 같은 나노복합체는 성형과정 후에도 완전박리(fully exfoliated), 부분박리(partially exfoliated), 층간삽입(intercalated), 부분삽입(partially intercalated) 형태 중 선택된 모폴로지를 유지하는 것이 무엇보다 중요하며, 바람직하게는 완전박리(fully exfoliated) 형태를 가지는 것이 차단성을 향상시키는 데 유리하다. 특히 이러한 나노복합체와 고분자 매트릭스의 조성물로부터 성형품을 제조하는 경우 상기 나노복합체가 상기 고분자 매트릭스에 분산된 형태 또한 차단성을 향상시키는 데 중요하다.

한편, 차단성 용기로 사용되는 폴리에틸렌 및 다른 중합체 물질의 용매 및 증기침투에 대한 저항을 향상시키기 위해 성형품 내벽을 불소 코팅처리하여 차단성을 높이는 방법이 널리 사용되고 있다. 초기 연구는 미국 특허 제 A-2,811,468호(조퍼) 및 미국 특허 제 A-3,862,284호(딕슨 외 다수)에 의해 발표되었다. 미국 특허 제 A-2,811,468호에는 폴리에틸렌 물질을 조기에 실온에서 플루오르화하여 차단특성을 향상시키기 위해 따라 상기 물질을 식료품 및 폐기성 물질의 포장물질로서 개선시키고 용융된 폴리에틸렌 예비성형체 모양을 금형에 맞추기 위해 반응 불소함유체를 사용하는 취입성형 방식으로 용기를 제조하는 방법이 밝혀졌다. 조퍼는 폴리에틸렌 표면과 불소함유 기체를 실온에서 20내지 150분동안 접촉시켜 불소 농도가 폴리에틸렌 중량을 기준으로 0.03내지 3.5중량%가 되도록 하여 챔버내에서 폴리에틸렌 필름 및 용기벽을 불소화하였다. 미국 특허 제 A-3,862,284호에는 취입성형방식으로 많은 중합체 물질을 플루오르화하여 그것의 차단특성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 불활성 기체중의 0.1 내지 10부피 %의 불소를 함유한 처리기체를 예비성형체내에 주입하여 반응기체를 사용하여 일정 모양으로 팽창시켰다. 고온상태이므로 취입기간은 약 5초로 하였고, 이때 예비성형체를 냉각하여 반응기체 및 용기를 회수하였다. 탄화수소 침투에 대한 내성이 우수한 시판되는 연료탱크는 Airopak(상표명)으로 판매되는데, 상기 연료탱크는 취입성형방법을 사용하여 제조하였다. 이들 방법에서는 불활성기체로 예비성형체를 팽창시킨후 예비성형체를 비우고, 이어서 0.1내지 10중량 %의 불소를 함유한 반응기체를 상기 예비성형체에 주입하여 바람직한 모양으로 성형하였다. 이어서, 예비성형체로부터 상기 반응기체를 제거하여, 회수한 후 금형으로부터 용기를 빼내었다. 딕슨 외 다수의 고온 취입성형방법이 밝혀진 이래로 많은 우수한 취입 성형방법이 밝혀졌으며, 이는 미국 특허 제 A-4,830,810호, 미국 특허 제 4,617,077호, 미국 특허 제 4,869,859에 발표되었다. 이러한 불소 코팅은 용기표면에 코팅된 불소에 의해서 내용물에 대한 차단효과가 있으므로 용기의 차단성을 향상시킬 수 있다. 그러나 폴리에틸렌에 불소코팅하는 방식으로 나온 차단성 용기의 차단능이 점점 강화되는 환경규제를 달성하기위해서 코팅 두께를 점점 두껍게 하는 추세에 있으나, 불소코팅막이 두꺼워지면 반복적으로 내용물을 교체하는 연료탱크나 필터 파이프 등에 적용할 경우 장기간 반복적으로 내용물 교체시 불소코팅면이 점차적으로 얇아져 차단성이 감소하는 경향이 있다. 이러한 문제점이 공지되어 최근에는 자동차 연료탱크나 필터 파이프의 용도에서는 급격히 적용사례가 감소하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 용기자체를 차단성이 우수한 조성물로 제조함과 동시에 불소코팅막을 얇게 적용함으로써 장기간 사용 후 불소코팅막이 벗겨지더라도 용기내벽 자체의 차단성이 우수하기 때문에 내용물의 침투 및 투과 억제기능을 유지할 수 있는, 기계적 강도가 우수하고, 산소차단성, 유기용매차단성 및 습기차단성이 우수하며, 성형 후에도 나노복합체가 박리 형태의 모폴로지를 유지하고, 고분자 매트릭스에 특정 형태로 분산되어 있으며, 불소코팅된 고차단성 물품 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 제 1 구현예에서는

- (a) 폴리올레핀 수지 40 내지 96중량부;
- (b) 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상의 차단성수지와 증상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및
- (c) 상용화제 1 내지 30중량부가 건조 혼합된 조성물로부터 제조되고, 물품의 내벽이 불소 코팅된 차단성 물품을 제공한다.

또한 본 발명의 제 2 구현예에서는

- (a) (i) 폴리올레핀 수지 40 내지 96중량부; (ii) 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상의 차단성수지와 증상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및 (iii) 상용화제 1 내지 30중량부를 건조 혼합하여 차단성 나노복합체 조성물을 제조하는 단계;
- (b) 상기 조성물을 성형하는 단계; 및
- (c) 상기 성형된 용기 내벽에 불소 코팅하는 단계를 포함하는 고차단성 물품의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시 태양에 의하면 상기 폴리올레핀 수지가 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌_프로필렌 공중합체, 메탈로센 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 폴리프로필렌은 프로필렌의 호모폴리머, 코폴리머, 메탈로센 폴리프로필렌, 및 상기 호모폴리머 또는 코폴리머에 탈크, 난연제 등을 첨가하여 일반 폴리프로필렌의 물성을 강화한 복합 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

본 발명의 다른 실시 태양에 의하면, 상기 층상점토화합물이 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 카올리나이트, 마이카, 헥토라이트, 불화헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 노트로나이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 할로사이트, 볼콘스코이트, 석코나이트, 마가다이트 및 케냐라이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시 태양에 의하면, 상기 폴리아미드가 1) 나일론4.6, 2) 나일론6, 3) 나일론6.6, 4) 나일론6.10, 5) 나일론 7, 6) 나일론 8, 7) 나일론 9, 8) 나일론 11, 9) 나일론 12, 10)나일론 46, 11) MXD6, 12) 무정형 폴리아미드, 13) 1)~12)의 폴리아미드중 2 이상의 성분을 갖는 공중합 폴리아미드, 또는 14) 1)~12)의 폴리아미드중 2이상의 혼합물을 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시 태양에 의하면, 상기 이오노머가 용융 지수 0.1 내지 10g/10분(190℃, 2,160g)의 범위일 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시 태양에 의하면, 상기 상용화제가 에틸렌-무수에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 무수말레산 변성(그래프트)고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트)선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-알킬메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 및 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시 태양에 따르면 상기 불소 코팅은 0.01mm 내지 8mm 의 두께일 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시 태양에 따르면 상기 불소 코팅은 고온 취입 성형방법으로 행해질 수 있다.

이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 차단성 물품은 (a) 폴리올레핀 수지 40 내지 95중량부; (b) 에틸렌_비닐알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 차단성수지와 층상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및 (c) 상용화제 1 내지 30중량부가 건조 혼합된 조성물로부터 제조되고, 물품의 내벽이 불소코팅된 것을 특징으로 한다.

상기 폴리올레핀계 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, high density polyethylene), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, low density polyethylene), 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE, linear low density polyethylene), 에틸렌_프로필렌 공중합체, 메탈로센 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 폴리프로필렌은 프로필렌의 호모폴리머, 코폴리머, 메탈로센 폴리프로필렌, 및 호모폴리머 또는 코폴리머에 탈크, 난연제 등을 첨가하여 일반 폴리프로필렌의 물성을 강화한 복합 수지로 이루어지는 군으로부터 1종 이상이 선택되어 사용될 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지는 40 내지 96 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70 내지 85 중량부로 포함되는 것이다. 상기 폴리올레핀 수지가 40 중량부 미만이면 성형이 용이하지 않고 96중량부를 초과하면 차단성 향상효과가 떨어져서 바람직하지 못하다.

본 발명의 차단성 나노복합체는 층상점토화합물(clay)을 에틸렌-비닐 알코올 공중합체(EVOH), 폴리아미드, 이오노머(ionomer) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중에서 선택된 1종 이상인 차단성수지와 혼합하여 제조할 수 있다. 제조된 차단성 나노복합체는 완전박리(fully exfoliated), 부분박리(partially exfoliated), 층간삽입(intercalated), 및 부분삽입(partially intercalated) 형태로부터 선택되는 모폴로지를 취하게 된다.

상기 차단성 나노복합체중 차단성수지와 층상점토화합물의 중량비는 58.0: 42.0 내지 99.9: 0.1이며, 바람직하게는 85.0: 15.0 내지 99.0: 1.0이다. 상기 차단성수지의 중량비가 58.0 미만이면 층상점토화합물의 뭉침 현상이 발생하여 분산이 적절하게 이루어지지 못하고, 차단성수지의 중량비가 99.9를 초과하면 차단성 상승효과가 미미해서 바람직하지 못하다.

상기 층상점토화합물은 유기화제가 층상점토화합물의 층간에 개재되어 있는 유기화된 층상점토화합물인 것이 바람직하다. 상기 층상점토화합물 내의 유기화제 함량은 1 내지 45중량%인 것이 바람직하다. 유기화제 함량이 1중량% 미만이면 층상점토화합물과 차단성 수지와 상용성이 떨어지고, 45중량%를 초과하면 차단성 수지 사슬의 층간 삽입이 용이하지 못해서 바람직하지 못하다.

상기 층상점토화합물은 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite), 카올리나이트(kalinite), 마이카(mica), 헥토라이트(hectorite), 불화헥토라이트(fluorohectorite), 사포나이트(saponite), 베이델라이트(beidelite), 논트로나이트(nontronite), 스티븐사이트(stevensite), 버미큘라이트(vermiculite), 할로사이트(hallosite), 볼콘스코이트(volkonskoite), 석코나이트(suconite), 마가다이트(magadite), 및 케냐라이트(kenyalite)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것이 바람직하며, 유기화제는 1차(primary)내지 4차 암모늄(quaternary ammonium), 포스포늄(phosphonium), 말레에이트(maleate), 석시네이트(succinate), 아크릴레이트(acrylate), 벤질릭 하이드로젠(benzylic hydrogens), 옥사졸린(oxazoline) 및 디메틸디스테아릴암모늄(Disteayldimethyl ammonium)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 작용기를 포함하는 유기물인 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 에틸렌_비닐알코올 공중합체의 에틸렌 함량은 10 내지 50몰%인 것이 바람직하다. 상기 에틸렌의 함량이 10몰% 미만일 경우에는 가공성이 저하되어 용융성형이 어려우며, 50몰% 초과할 경우에는 산소 차단성 및 액체 차단성이 충분하지 않다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 폴리아미드는 1) 나일론4.6, 2) 나일론6, 3) 나일론6.6, 4) 나일론6.10, 5) 나일론 7, 6) 나일론 8, 7) 나일론 9, 8) 나일론 11, 9) 나일론 12, 10)나일론 46, 11) MXD6, 12) 무정형 폴리아미드, 13) 1)~12)의 폴리아미드중 2 이상의 성분을 갖는 공중합 폴리아미드, 또는 14) 1)~12)의 폴리아미드중 2 이상의 혼합물이 선택되어 사용될 수 있다.

상기 무정형 폴리아미드는 차동 주사 열량계(DSC)로 측정하였을 때(ASTM D_3417, 10°C/분) 흡열 결정질 융점 피크가 없는, 결정성이 부족한 폴리아미드를 의미한다.

일반적으로 폴리아미드는 디아민과 디카르복실산으로부터 제조될 수 있다. 디아민의 예로는 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)이소프로필리딘, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 메타-크실릴렌디아민, 1,5-디아미노펜탄, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노프로판, 2-에틸디아미노부탄, 1,4-디아미노메틸시클로헥산, 메탄-크실릴렌디아민, 알킬 치환 또는 비치환 m-페닐렌디아민 및 p-페닐렌디아민 등이 있다. 디카르복실산의 예로는 알킬 치환 또는 비치환 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 세박산, 부탄디카르복실산 등이 있다.

지방족 디아민과 지방족 디카르복실산으로부터 제조되는 폴리아미드는 전통적인 반결정질 폴리아미드(결정질 나일론으로도 칭함)이고 무정형 폴리아미드가 아니다. 방향족 디아민과 방향족 디카르복실산으로부터 제조되는 폴리아미드는 통상적인 용융 가공조건 하에서는 처리하기 곤란한 점이 있다.

따라서 무정형 폴리아미드는 디아민과 디카르복실산 중 어느 한 쪽이 방향족이고 나머지 다른 한쪽이 지방족인 경우에 바람직하게 제조될 수 있다. 이 때 무정형 폴리아미드의 지방족 기들은 바람직하게는 탄소수 1 내지 15의 지방족 또는 탄소수 4 내지 8의 지환족 알킬이다. 무정형 폴리아미드의 방향족 기들은 탄소수 1 내지 6의 치환기를 갖는 모노 또는 비시클릭 방향족기인 것이 바람직하다. 그러나, 상기와 같은 무정형 폴리아미드가 본 발명에 반드시 적합한 것은 아닌데, 예를 들면, 메타크실렌디아민 아디프아미드는 열성형 작업에 전형적인 가열 조건하에서 쉽게 결정화되며, 또한 배향시킬 때에도 결정화되므로 바람직하지 못하다.

본 발명에 적합한 무정형 폴리아미드의 구체적인 예로는 헥사메틸렌디아민 이소프탈아미드, 이소프탈산/테레프탈산의 비율이 99/1 내지 60/40인 헥사메틸렌 디아민 이소프탈아미드/테레프탈아미드 삼원 공중합체, 2,2,4- 와 2,4,4,-트리메틸헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드의 혼합물, 이소프탈산 또는 테레프탈산, 또는 이들의 혼합물과 헥사메틸렌디아민 또는 2-메틸펜타메틸렌디아민의 공중합체를 포함한다. 테레프탈산 함량이 높은 헥사메틸렌디아민 이소프탈아미드/테레프탈아미드를 기재로 하는 폴리아미드 또한 유용할 수 있으나, 가공처리 가능한 무정형 폴리아미드를 생성하기 위해 2-메틸디아미노펜탄과 같은 제 2의 디아민이 혼합되어야 한다.

상기 무정형 폴리아미드는 상기 단량체만을 기재로 하는 중합체가 카프로락탐 또는 라우릴 락탐과 같은 소량의 락탐 종들을 공단량체로서 함유할 수 있다. 중요한 것은 폴리아미드가 전체로서 무정형이어야 하는 것이다. 그러므로 소량의 상기

공단량체들은 폴리아미드에 결정성을 부여하지 않는 한 혼입될 수 있다. 또한 글리세롤, 솔비톨 또는 툴루엔술폰아미드(센티사이저(Santicizer)8몬산토)와 같은 액체 또는 고체 가소제가 약 10중량% 이하로 무정형 폴리아미드에 함께 포함될 수 있다. 대부분의 적용에 있어서 무정형 폴리아미드의 Tg(건조한 상태, 즉 약 0.12중량% 이하의 수분을 함유하는 상태에서 측정됨)는 약 70°C 내지 약 170°C, 바람직하게는 약 80°C 내지 160°C 범위 내이어야 한다. 상기와 같이 특정 블렌딩되지 않는 무정형 폴리아미드는 건조시 대략 125°C의 Tg를 갖는다. Tg의 하한은 명확하지 않으며 70°C가 대략적인 하한이다. Tg의 상한 역시 명확하지 않다. 그러나 약 170°C 이상의 폴리아미드를 사용하면 쉽게 열성형 할 수 없다. 그러므로 산 및 아민 부분 둘 다 방향족기를 갖는 폴리아미드는 Tg가 너무 높아 열성형시킬 수 없으며 따라서 본 발명의 목적에는 일반적으로 부적합하다.

상기 b)의 폴리아미드 성분은 또한 1종 이상의 반결정질 폴리아미드를 포함한다. 이 용어는 전통적인 반결정질 폴리아미드를 말하는 데, 이는 일반적으로 나일론6 또는 나일론 11과 같은 락탐 또는 아미노산으로 제조되거나, 헥사메탈렌디아민과 같은 디아민을 숙신산, 아디프산, 또는 세박산과 같은 이염기산과 축합하여 제조된다. 상기 폴리아미드의 공중합체 및 삼원공중합체, 예를 들면 헥사메탈렌디아민/아디프산과 카프로락탐(나일론 6,66)의 공중합체가 모두 포함된다. 2 이상의 결정질 폴리아미드의 혼합물도 사용될 수 있다. 반 결정질 및 무정형 폴리아미드는 모두 당업자들에게 잘 알려진 축합합에 의해 제조된다.

본 발명에 사용되는 이오노머는 아크릴산과 에틸렌의 공중합체인 것이 바람직하며, 용융지수는 0.1 내지 10 g/10min (190 °C, 2,160 g)의 범위인 것이 바람직하다.

상기 차단성 나노복합체는 0.5 내지 60 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4 내지 30 중량부로 포함되는 것이다. 차단성 나노복합체가 0.5중량부 미만이면 차단성 향상효과가 적고, 60중량부를 초과하면 가공이 용이하지 못해서 바람직하지 못하다.

차단성 나노복합체에서 증상점토화합물이 불연속상인 차단성수지 내부에 미세하게 박리될수록 뛰어난 차단 효과를 발휘한다. 이는 차단성수지 내부에 미세하게 박리된 증상점토화합물이 차단막을 형성하게 되어 나노복합체 자체의 차단성 및 기계적 물성을 향상시키는 역할을 하게 되며, 궁극적으로 성형 물품의 차단성 및 기계적 물성을 향상시키는 효과까지 얻는 것이다. 따라서, 본 발명에서는 차단성수지와 증상점토화합물을 혼련하여 차단성수지내에 증상점토화합물을 나노 크기로 분산시켜 고분자 사슬과 증상점토화합물과의 접촉 면적을 최대화하여 가스투과 억제 및 액체투과 억제 기능을 극대화한다.

본 발명에 사용되는 상용화제는 상기 폴리오레핀계 수지와 차단성 나노복합체와의 상용성을 향상시켜 안정한 구조의 조성물을 형성시키도록 하는 작용을 한다.

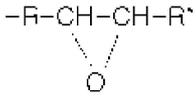
상기 상용화제는 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 극성기를 함유하는 탄화수소계 중합체를 사용할 경우, 중합체의 베이스로 이루어지는 탄화수소 중합체 부분에 의해 상용화제와 폴리오레핀 수지, 및 상용화제와 차단성 나노복합체와의 친화성이 양호하게 되어, 결과적으로 얻어지는 성형 물품에 안정한 구조를 형성시킨다.

상기 상용화제는 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체, 에틸렌-무수에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 무수말레산 변성(그래프트)고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트)선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-알킬메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 및 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐아세테이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물, 또는 이들의 변성물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 상용화제는 1 내지 30중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3 내지 15중량부로 포함되는 것이다. 상기 상용화제가 1중량부 미만이면 조성물의 성형시 성형물의 기계적 물성이 나쁘고, 30중량부를 초과하면 조성물의 성형 가공이 용이하지 못하여 바람직하지 못하다.

상기 에폭시 변성 폴리스티렌 공중합체를 상용화제로 사용할 경우에는 스티렌 70 내지 99 중량부, 및 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시 화합물 1 내지 30 중량부를 포함하는 주쇄와 화학식 2의 아크릴계 단량체 1 내지 80 중량부로 이루어지는 가지를 포함하는 공중합체가 바람직하다:

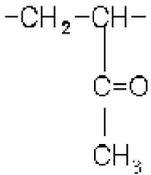
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R 및 R'는 각각 독립적으로 분자구조의 말단에 이중결합기를 갖는 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족 화합물의 잔기이다.

[화학식 2]



또한, 상기 무수말레산 변성(그래프트)고밀도 폴리에틸렌, 무수말레산 변성(그래프트)선형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 무수말레산 변성(그래프트)에틸렌-비닐아세테이트 공중합체는 각각 주쇄 100 중량부에 대하여 무수말레산 0.1 내지 10 중량부로 이루어지는 가지로 구성되는 것이 바람직하다. 무수말레산 함량이 0.1중량부 미만이면 상용화제로서 성능발휘가 어렵고 10중량부를 초과하면 조성물을 성형할 시 냄새가 많이 나서 바람직하지 못하다.

본 발명의 조성물 제조시 건조 혼합(dry-blending)하게 되는데, 이는 펠릿 형태의 차단성 나노복합체, 상용화제 및 폴리오레핀계 화합물을 일정한 조성비로 펠릿 혼합기에 동시 투입하여 혼합하는 것을 의미한다.

상기와 같이 건조혼합 조성물을 성형하고 물품의 내벽을 불소 코팅함으로써 본 발명에 따른 차단성 물품을 얻게 된다.

즉, (a) (i) 폴리오레핀 수지 40 내지 96중량부; (ii) 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리아미드, 이오노머 및 폴리비닐알코올로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 차단성수지와 증상점토화합물의 차단성 나노복합체 0.5 내지 60중량부; 및 (iii) 상용화제 1 내지 30중량부를 건조 혼합하여 차단성 나노복합체 조성물을 형성하는 단계; (b) 상기 조성물을 성형하는 단계; 및 (c) 상기 성형된 용기 내벽에 불소 코팅하는 단계를 포함한다.

상기 조성물로부터 차단성 물품을 제조하는 방법은, 건조혼합된 조성물을 압출성형기내에서 용융 혼합한 후 성형하고, 성형품의 내벽을 불소 코팅하게 된다. 이 때 성형방법은 중공성형, 압출성형, 압공성형 및 사출성형을 비롯하여 통상적인 성형방법을 이용할 수 있다.

차단성 물품으로는 용기, 시이트, 필름, 파이프 등을 들 수 있다

불소 코팅은 고온취입성형법(고유타카후키코미 성형법)으로 행할 수 있으며, 0.02 μ m 내지 11 μ m의 두께인 것이 바람직하다. 불소 코팅을 함으로써 용기내에 충전한 내용물의 투과가 용기의 주성분인 차단성 나노복합체 조성물에 접촉하기 전에 불소코팅벽에 의해서 대부분 걸러지게 되고 불소코팅벽을 뚫고 투과된 내용물도 차단성 나노복합체 조성물로 구성된 용기 외벽에 가로막혀 투과가 억제되므로 차단성이 뛰어나게 된다.

이하 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명할 것이나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

실시예

이하 실시예에서 사용한 재료는 다음과 같다:

EVOH: Kuraray사(Japan) 제품 E105B 사용

나일론 6: KP 케미칼즈 제품 EN 500 사용

HDPE-g-MAH: 상용화제, 크램프톤(CRAMPTON) 제품 PB3009 사용

폴리올레핀계 수지: 고밀도 폴리에틸렌(BDO 390 (주)LG화학, 용융지수: 0.3g/10min, 밀도: 0.949g/cm³) 사용

클레이: SCP 제품 Closite 30B 사용

열안정제: 송원산업의 제품 IR 1098 사용

제조예 1(EVOH-층상점토화합물 나노복합체 제조)

에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH, E-105B(에틸렌 함유율 44 몰%), 일본 Kuraray사, 용융지수: 5.5 g/10min, 밀도: 1.14 g/cm³) 97 중량%를 이축압출기(SM 플라텍 동방향 회전 이축 압출기, Φ40)의 주호퍼에 투입하고, 층상점토화합물로 유기화된 몬트모릴로나이트(Southern 층상점토화합물 Products, 미국 C2OA) 3 중량% 및 상기 에틸렌-비닐알코올 공중합체와 유기화된 몬트모릴로나이트를 합한 양 100중량부에 대하여 열안정제 IR 1098 0.1중량부를 사이드 피더에 분리투입한 후, 에틸렌-비닐알코올 공중합체/층상 점토화합물 나노복합체를 펠릿 형태로 제조하였다. 이때 압출 온도는 180-190-200-200-200-200-200 °C이고, 스크류 속도는 300 rpm이고, 토출조건은 40 kg/hr였다.

제조예 2(나일론 6-층상점토화합물 나노 복합체 제조)

폴리아미드(나일론 6) 97 중량%를 이축압출기(SM 플라텍 동방향 회전 이축 압출기, Φ40)의 주호퍼에 투입하고, 층상점토화합물로 유기화된 몬트모릴로나이트 3 중량% 및 상기 폴리아미드와 유기화된 몬트모릴로나이트를 합한 양 100중량부에 대하여 열안정제 IR 1098 0.1중량부를 사이드 피더에 분리투입한 후, 폴리아미드/층상점토화합물 나노복합체를 펠릿 형태로 제조하였다. 이때 압출 온도는 220-225-245-245-245-245-245 °C이고, 스크류 속도는 300 rpm이고, 토출조건은 40 kg/hr였다.

제조예 3(이오노머-층상점토화합물 나노 복합체 제조)

이오노머 97 중량%를 이축압출기(SM 플라텍 동방향 회전 이축 압출기, Φ40)의 주호퍼에 투입하고, 층상점토화합물로 유기화된 몬트모릴로나이트 3 중량% 및 상기 이오노머와 유기화된 몬트모릴로나이트를 합한 양 100중량부에 대하여 열안정제 IR 1098 0.1중량부를 사이드 피더에 분리투입한 후, 이오노머/층상점토화합물 나노복합체를 펠릿 형태로 제조하였다. 이때 압출 온도는 220-225-245-245-245-245-245 °C이고, 스크류 속도는 300 rpm이고, 토출조건은 40 kg/hr였다.

실시예 1

상기 제조예 1에서 제조한 EVOH 나노복합체 25중량부, 상용화제 6중량부, 및 고밀도 폴리에틸렌 69중량부를 덤블 믹서기(dumble mixer)내에서 건조 혼합한 다음, 증공성형기(SMC blow machine 60phi)에서 190-205-205-205°C의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이 때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parsion)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성 가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응 가스를 배기하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응 가스를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2μm 두께로 불소코팅되었다.

실시예 2

상기 제조예 2에서 제조한 나일론6 나노복합체 25중량부, 상용화제 6중량부, 및 고밀도 폴리에틸렌 69중량부를 건조 혼합기(명우분체 시스템 Double cone mixer, MYDCM-100) 내에 투입하여 30분간 혼합한 다음, 증공성형기(SMC blow

machine 60phi)에서 190-205-205-205℃의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응기체를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

실시예 3

상기 제조예 2에서 제조한 나일론6 나노복합체 4중량부, 상용화제 2중량부, 및 고밀도 폴리에틸렌 94중량부를 건조 혼합기(명우분체 시스템 Double cone mixer, MYDCM-100) 내에 투입하여 30분간 혼합한 다음, 중공성형기(SMC blow machine 60phi)에서 190-205-205-205℃의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응기체를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

실시예 4

상기 제조예 2에서 제조한 나일론6 나노복합체 40중량부, 상용화제 18중량부, 및 고밀도 폴리에틸렌 42중량부를 건조 혼합기(명우분체 시스템 Double cone mixer, MYDCM-100) 내에 투입하여 30분간 혼합한 다음, 중공성형기(SMC blow machine 60phi)에서 190-205-205-205℃의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응기체를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

실시예 5

상기 제조예 3에서 제조한 이오노머 나노복합체 25중량부, 상용화제 6중량부, 및 고밀도 폴리에틸렌 69중량부를 건조 혼합기(명우분체 시스템 Double cone mixer, MYDCM-100) 내에 투입하여 30분간 혼합한 다음, 중공성형기(SMC blow machine 60phi)에서 190-205-205-205℃의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성가스(질소)를 일정한 압력 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응 가스를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초 동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

실시예 6

상기 제조예 2에서 제조한 나일론6 나노복합체 15중량부는 벨트형 피더(K-TRON 1호기), 상용화제 7중량부는 벨트형 피더(K-TRON 2호기), 고밀도 폴리에틸렌 78중량부는 벨트형 피더(K-TRON 3호기)로 중공 성형기(SMC blow machine 60phi)의 주호퍼내로 건조 혼합상태로 동시투입하여 190-205-205-205℃의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨

(parison)내에 불활성가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig(0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응기체를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

비교예 1

층상점토화합물인 유기화된 몬트모릴로나이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 차단성 용기를 제작하였다.

비교예 2

층상점토화합물인 유기화된 몬트모릴로나이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 차단성 용기를 제작하였다.

비교예 3

폴리에틸렌 (BD0390, LG화학)을 중공성형기(SMC blow machine 60phi)에서 185-195-195-195 $^{\circ}$ C의 가공온도에서 압출성형을 실시하였다. 이때 블로우 성형기 다이 끝에서 나온 예비성형품(parison)을 1000ml 농약용기 형상의 몰드(mold)내에 장입하고, 그 패리슨(parison)내에 불활성가스(질소)를 6초동안 100psig의 압력으로 제 1회째의 가압을 행하고 그 뒤 1.5초간 용기의 압력을 내리고 용기중의 질소가스를 배기하였다. 뒤이어 그 용기를 질소 가스중에 불소 가스를 1내지 10% 포함하는 반응성 가스로 6초간 약 100psig (0.7Mpa)의 압력으로 제2회째의 가압을 행하고, 그 뒤 1.5초간 압력개방을 행하고 용기중의 반응가스를 배제하였다. 뒤이어 용기를 6초간 불활성 질소로써 약 100psig(0.7Mpa)로 다시 재가압하였다. 이어서 1.5초간 용기로부터 압력을 해제하여 불활성 질소 또는 반응 가스를 방출시켰다. 불활성 질소로써 6초동안 약 100psig로 다시 재가압하였다. 최종적으로, 용기를 대기압 상태로 하여 금형으로부터 제거하였다. 이때 성형된 용기의 내벽에 0.2 μ m 두께로 불소코팅되었다.

차단성 시험

1) 액체 차단성

톨루엔, 제초제인 데시스(deltametrine 1%+ 유화제, 안정제, 용제, 경농(㉿)), 살충제인 밧사(BPMC 50% + 유화제, 용제 50%) 및 물을 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 용기에 채운 후 50 $^{\circ}$ C의 강제 배기환경에서 30일동안 내용물의 중량 변화율을 측정하였다. 톨루엔에 대해서는 상온에서의 중량 변화율도 측정하였다.

2) 가스차단성(cc/m², 일, 기압)

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 용기를 1일 동안 23 $^{\circ}$ C의 온도 및 50%의 상대습도 조건에서 방치한 후 가스투과율 측정기(Mocon OX-TRAN 2/20, U.S.A)를 이용하여 측정하였다.

[표 1]
실시예 및 비교예의 기체 차단성

	산소투과도 (cm ² /m ² .24hrs.atm)	수분투과도 (g/m ² .24hrs)
실시예 1	5.3	1.04
실시예 2	2.5	1.05
실시예 3	9.6	0.98
실시예 4	1.83	1.01
실시예 5	11.1	1.02

실시예 6	1.96	1.02
비교예 1	35.4	1.32
비교예 2	34.8	1.26
비교예 3	56.4	2.03

[표 2]
실시예 및 비교예의 액체차단성

구분	액체차단성 (%)				
	상온(25℃)에서의 증량변화율	고온(50℃)에서의 증량변화율			
	톨루엔	톨루엔	데시스	뱃사	물
실시예 1	0.023	0.323	0.105	0.017	0.0011
실시예 2	0.008	0.088	0.061	0.019	0.0013
실시예 3	0.017	0.185	0.091	0.038	0.0010
실시예 4	0.003	0.056	0.052	0.009	0.0012
실시예 5	0.036	0.530	0.094	0.083	0.0013
실시예 6	0.003	0.057	0.054	0.011	0.012
비교예 1	0.430	4.593	1.126	0.414	0.0021
비교예 2	0.623	5.279	1.312	0.235	0.0029
비교예 3	0.925	6.304	1.638	0.598	0.0031

상기 표 1과 표 2에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 내지 6의 용기는 비교예 1 내지 비교예 3의 용기에 비하여 액체차단성 및 기체차단성이 우수한 것으로 나타났다.

발명의 효과

본 발명의 차단성 물품은 기계적 강도가 우수하고, 산소차단성, 유기용매차단성 및 습기차단성의 내화학적차단성이 우수할 뿐 아니라 성형성이 뛰어나다.