(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 3/00

(11) 공개번호 특2000-0068724
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호 10-1999-7002999
(22) 출원일자 1999년04월07일
번역문제출일자 1999년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/04521 (87) 국제공개번호 WO 1999/07769
(86) 국제출원출원일자 1998년07월20일 (87) 국제공개일자 1999년02월18일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 케냐 가나 짐바브웨 감비아

EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쏘

국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀랜드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르

(30) 우선권주장 97-214232 1997년08월08일 일본(JP)
(71) 출원인 엘프 아토켐 소시에떼아노님

프랑스 에프-92800 뿌또-오뜨-드-센느 꾸르 미셸레 4-8 라 데팡스 10

(72) 발명자 마이예제롬

일본교또후시모교꾸쥬도지아와타쵸1교또겡뀨고엔가가꾸센터빌딩3엘프아토켐 일본교또기쥬쓰센터

이시노기요따까

일본교또후시모교꾸쥬도지아와타쵸1교또겡뀨고엔가가꾸센터빌딩3엘프아토켐 일본교또기쥬쓰센터

구라쓰지다까또시

일본교또후시모교꾸쥬도지아와타쵸1교또겡뀨고엔가가꾸센터빌딩3엘프아토켐 일본교또기쥬쓰센터

부이유알렝

프랑스에프-27300베르네뤼뒤뽕드레땅4

(74) 대리인 이윤민, 김윤배

심사청구 : 없음

(54) 열가소성 수지 조성물 및 성형품의 제조 방법

요약

본 발명의 목적은 안정한 수지 압출성 및 균일한 성능을 가지는 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

열가소성 수지 조성물을 제조하는 방법은 구조 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 및 폴리올레핀 (B) 를 혼합할 때, 구조 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 를 먼저 비닐 화합물 및 불포화 디카르복실산 또는 그의 유도체의 공중합체 (C) 및/또는 상용화제 (D) 와 용융 블렌드하고, 그 후 폴리올레핀 (B) 를 블렌드하는 것을 특징으로 하며, 성형품과 함께 또는 성형된 포장 재료를 이러한 방법으로 수득한다.

명세서

기술분야

본 발명은 열가소성 수지 조성물의 제조 방법 및 이의 성형품에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 현저한 압출 성형성 및 넓은 범위에 걸쳐 조절될 수 있는 수증기 투과도를 가지면서 균일한 성능, 투명성, 정전기방지성 및 높은 기체 투과도를 유지하는 수지 조성물의 제조 방법 및; 성형품과 함께 또는 그로부터 형성된 포장 재료를 제공하는데 있다.

배경기술

지금까지, 이들의 조작의 용이성 및 균형을 이루는 특성으로 인해, 폴리올레핀과 같은 열가소성 수지는 다양한 종류의 적용에 널리 사용되어 왔고, 이들은 또한 포장 재료로서 유용하다. 그러한 환경에서, 특정 물질에 따라 높은 기체 투과도를 가지는 투과성 필름에서부터 낮은 투과도를 가지는 장애 물질에 이르기까지 특정한 목적에 따라 여러가지 물질이 고안되고 사용되어 왔으나, 높은 수증기 투과도가 부여된 것은 거의 없었다. 예를 들면, 높은 투과도의 물질 및 낮은 투과도의 물질을 블렌딩 또는 적층하는 기술이 공지되어 있다. 그러나, 식료품의 저장에 사용될 경우, 내부에 수증기가 응축되어 물방울이 부착 형성되어 그 내용물을 보기가 어려워지거나, 또는 응축된 수분이 내용물의 손실을 재촉하고 부패가 쉽게 일어나게 하는 문제점이 발생한다. 또한, 더 오랜 기간 저장을 하게되는 경우, 기체 투과성의 제어에 한계가 있다.

그러한 어려움을 해결하기 위해, 바늘 등을 사용하여 기계적으로 또는 레이저등을 사용하여 물리화학적으로 필름에 미세한 구멍을 도입하여, 투과도를 구멍의 직경 및 존재하는 구멍의 밀도에 의해 조절하는 것이 공지되어 있다 (예를 들면, 일본 특허 공개 공보 제 47-23478, 62-148247 및 2-85181 호 등을 참고). 또한, 구멍을 도입하지 않고 필름을 국소적으로 매우 얇게 함으로써 수증기 투과도를 높이는 것도 제안되었다. 그러나, 이러한 방법으로는 구멍이 있는 구역과 그 밖의 구역 사이의 투과도에 있어 많은 차이가 있으며, 전체 필름에 걸쳐 균일성을 수득하기 어려울 뿐만 아니라 필름 강도가 저하되고 기체 투과도의 선택성이 감소되는 단점도 있다.

이제, 필름 자체의 투과도를 높이는 개념을 포기하고, 대신에 대사 작용을 조절하는 기체를 내부에 봉해 넣거나, 또는 유해한 기체 및 수분의 흡수제를 도입하는 방법이 또한 제안되었다 (예를 들면, 일본 특허 공개 공보 제 3-14480 호 등을 참고). 그러나, 이러한 방법의 효과는 시간이 걸릴 뿐만 아니라 전혀 적합하지 않다.

한편, 폴리올레핀 및/또는 작용성 폴리올레핀과 함께 폴리에테르를 함유하는 블록 폴리아미드 등을 포함하는 조성물이 공지되었다 (예를 들면, 일본 특허 공개 공보 제 1-163234 호, 및 유럽 특허 제 459862, 475963, 559284, 657502 및 675167 호 등을 참고). 그의 효과로서, 수분 투과도, 높은 충격성 및 정전기방지성 등이 기술되어 있다. 그러나, 폴리에테르를 함유하는 블록 폴리아미드 및 폴리올레핀을 포함하는 이들 조성물은 상용화제를 혼입하는 경우에서조차도 성형성이 형편없으며, 안정한 생성물의 품질을 갖는 제품을 수득하기가 어렵다.

[본 발명이 해결하고자하는 문제점]

높은 기체 투과도를 보유하고, 또한 균일한 성능, 예를 들면 투명성 또는 정전기방지성을 수득하면서 우수한 재생산성을 가지는 원하는 범위내로 수증기 투과도를 조절하려는 목적의 강도높은 연구의 결과로서, 본 발명자들은 이러한 목적이 고농도의 반응성 화합물을 먼저 블렌드하고, 그후 단계적으로 희석 및 반응을 수행하는 소위 마스터 배치 방법을 사용하여 이루어질 수 있다는 것을 알아냈다. 본 발명은 이러한 발견을 기초로 한다.

[문제를 해결하기 위한 방법]

본 발명은, 구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A)와 폴리올레핀 (B)를 블렌드할 때, 구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A)를 우선 비닐 화합물 및 불포화 디카르복실산 또는 이의 유도체의 공중합체 (C) 및/또는 상용화제 (D)와 용융 블렌드하고, 그후 폴리올레핀 (B)를 혼합하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법 및 성형품 및 이 방법으로 수득된 포장 재료에 관한 것이다.

중합체 (A)를 (C)만으로 또는 (D)만으로 또는 (C) 및 (D)와 함께 먼저 용융 블렌드하는 것이 명백하다.

본 발명에서, '구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체(A)'는 폴리옥시알킬렌 사슬 및 기타 중합체 사슬이 서로 결합된 블록 공중합체 또는 폴리옥시알킬렌 사슬이 커플링 영역을 통해 서로 결합된 중합체를 의미한다. 폴리옥시알킬렌 사슬의 예로는, 폴리옥시에틸렌, 폴리(1,2- 및 1,3-옥시프로필렌), 폴리옥시테트라메틸렌, 폴리옥시-헥사메틸렌, 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 블록 또는 랜덤 공중합체, 및 에틸렌 옥시드 및 테트라-히드로푸란 블록 또는 랜덤 공중합체를 인용할 수 있다. 특히, 알킬렌 부분이 C_{2-4} 인 폴리옥시알킬렌이 바람직하고, 폴리옥시에틸렌이 가장 바람직하다. 폴리옥시알킬렌의 수평균 분자량은 200 내지 6000 이고, 바람직하게는 300 내지 4000 이다.

본 발명에서, 바람직하게 사용되는 '구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A)'의 예로는, 폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체, 폴리에테르폴리에스테르 블록 공중합체 및 폴리에테르우레탄을 들 수 있다. 이들 중에서, 폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체가 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용된 '폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체'는 탄소수 6 이상의 락탐 또는 아미노카르복실산의 중합체 또는 탄소수 6 이상의 디아민과 디카르복실산의 염의 중합체를 포함하는 폴리아미드 사슬 (b) 및 폴리옥시알킬렌 사슬 (a) 이 함께 결합된 블록 공중합체이다. (a) 및 (b)가 C_{4-20} 디카르복실산

을 통하여 교차 결합되어 있을 때, 공중합체는 일반적으로 폴리에테르에스테라미드를 말하고, 이들은 또한 본 발명에 포함된다. 여기에서, '탄소수 6 이상의 락탐 또는 아미노카르복실산, 또는 탄소수 6 이상의 디아민과 디카르복실산의 염의 중합체'로서, 11-아미노운데카노산, 12-아미노도데카노산, 카프로락탐, 라우로락탐, 헥사메틸렌디아민/아디프산염, 헥사메틸렌디아민/세박산염 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 성분 (a) 및 (b)에 있어서, 2 이상의 형태를 서로 결합하여 사용할 수 있다.

이러한 중합체는, 예컨대, 일본 특허 공개 제 56-45419 호에 기재된 방법으로 제조된다. 본 발명에서 사용된 블록 공중합체 중 폴리에테르 및 폴리아미드 성분의 유형 및 양을 목적 및 용도에 따라 선택한다. 수증기 투과도, 내수성 및 이러한 조작 특성 등의 관점에서, 폴리에테르/폴리아미드 비는 바람직하게는 4/1 내지 1/4 이다.

본 발명에서 사용된 '폴리에테르폴리에스테르 블록 공중합체'는 탄소수 6 이상의 히드록시카르복실산 또는 탄소수 2 이상의 디히드록시 화합물과 방향족 디카르복실산의 중합체를 포함하는 폴리옥시알킬렌 사슬(a) 및 폴리에스테르 사슬(b)이 함께 결합된 것이다. 또, 이들 (a) 및 (b) 성분에 있어서, 2 이상의 형태를 결합하여 사용할 수 있다. 이러한 공중합체는 예컨대 미국 특허 4,739,012 호에 기재된 방법으로 제조된다. 본 발명에서 사용된 블록 공중합체 중 상기 (a) 및 (b) 성분의 중량비는 목적 및 용도에 따라 결정한다. 이들은 열가소성 엘라스토머와 유사하지만, 폴리에스테르-폴리에스테르 블록 공중합체의 영향은 거의 없다.

본 발명에서 사용된 '폴리에테르우레탄'은 이에 유연성을 부여하는 분절로써 폴리에테르를 사용하는 열가소성 폴리우레탄이지만, 이들이 또한 폴리우레탄이더라도 폴리에스테르형 또는 카프로락탐형에 거의 영향받지 않는다. 특히, 폴리우레탄은 통상 유기 디이소시아네이트 및 분자량 500 내지 6000 의 폴리에테르의 반응으로 수득되고, 어떤 경우에 있어서는, 촉매의 존재 하에 사슬 확장이 수행된다. 디이소시아네이트로서, 톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 등이 바람직하게 사용되고, 폴리에테르로서 폴리테트라메틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 등이 바람직하게 사용된다.

이들 폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체, 폴리에테르-폴리에스테르 블록 공중합체 및 폴레에테르우레탄을 단독 또한 혼합물로 사용할 수 있거나, 또는 유연 분절(soft segment) 및 경화 분절(hard segment)을 각각 구성하는 수지의 상이한 형태 및 상이한 비율을 갖는 2 이상의 블록 공중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 목적이 실현되는 범주 내에서, 이들을 기타 수지와 혼합할 수 있다. 이들 중에서, 폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체가 특히 바람직하다.

본 발명에서, '폴리올레핀(B)' 는 올레핀 성분, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐-1 과 같은 성분을 함유하는 중합체를 의미하고, 하기를 예로써 인용할 수 있다.

1) 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌과 α-올레핀과의 공중합체, 이들 중합체에 말레산 무수물과 같은 불포화 카르복실산 무수물 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 불포화 에폭시드를 그라프트할 수 있다.

2) (i) 불포화 카르복실산 및 이의 염 및 에스테르, (ii) 포화 카르복실산 비닐 에스테르, (iii) 불포화 디카르복실산 및 이의 염, 에스테르, 헤미에스테르 및 무수물, 및 (iv) 불포화 에폭시드로 구성되는 군으로부터 선택된 화합물의 하나 이상의 형태 및 에틸렌과의 공중합체, 이들 에틸렌 공중합체에 불포화 디카르복실산 무수물 또는 불포화 에폭시드를 그라프트할 수 있다.

3) 임의 말레산-개질 스티렌/에틸렌/부텐/스티렌 (SE BS) 블록 공중합체.

이들 올레핀의 2 이상의 유형의 혼합물 또한 사용할 수 있다.

본 발명에서 '비닐 화합물 및 불포화 디카르복실산 또는 이의 유도체의 공중합체 (C)'을 구성하는 '비닐 화합물'은, C_{2-8} α-올레핀(예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 이소아밀렌 및 n-헥센), 바람직하게는 C_{4-6} α-올레핀, 또는 방향족 비닐 화합물 또는 이의 유도체(예컨대, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌 및 클로로스티렌)이다. 또한, (C)를 구성하는 '불포화 디-카르복실산 또는 이의 유도체'는 말레산, 푸마르산 등, 또는 이의 무수물, 에스테르, 헤미에스테르 또는 염이다. 이들은 통상적인 라디칼 중합반응 조건 하에서 중합된다.

이들 중에서, 스티렌 또는 이의 유도체, 및 말레산 또는 이의 무수물 또는 에스테르를 포함하는 공중합체가 바람직하다. 이러한 조건에서, 말레산 또는 이의 유도체에 대한 스티렌 또는 이의 유도체의 몰비는 1:1 내지 4:1 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 4:1 이다.

본 발명에서 사용된 '상용화제(compatibilizing agent) (D)'는 구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 및 폴리올레핀 (B)의 혼화성을 향상시키기 위한 중합체이고, '불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산 무수물 또는 불포화 에폭시드로 그라프트 또는 공중합된, (메트)아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트와의 이의 공중합체 또는 폴리올레핀'을 포함하는 군의 하나 이상의 원이다. 특히, 말레산-무수물-그라프트된 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 에틸렌/말레산 무수물 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트/말레산 무수물 삼중합체 및 에틸렌/알킬 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 삼중합체 등을 인용할 수 있다.

구조적 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A), 비닐 화합물과 불포화 디카르복실산 또는 이의 유도체의 공중합체 (C), 및/또는 상용화제 (D)의 블렌딩 중량비는 A/C/D = 50 내지 95/0 내지 20/0 내지 40, 바람직하게는 50 내지 90/0.1 내지 10/1 내지 30 이다(단, A + C + D = 100).

A, C 및/또는 D 성분을 먼저 용융 블렌딩한 후 폴리올레핀 (B)를 블렌딩한다. B 성분이 동시에 블렌드될 때는, 본 발명의 목적인 안정한 성형성 및 균일한 성능이 수득되지 않는다. 또, B 성분의 혼합비는 목적하는 성능에 따라 다를 것이고, 특정 용도에 따라 A/B = 1/99 내지 99/1 의 범위 내에서 선택된다. 표시된 호흡을 지니는 아이템의 저장에 사용할 때는, A/B = 99 내지 55/1 내지 45, 바람직하게는 95 내지 60/5 내지 40 을 추천하고, 비교적 건조된 아이템을 저장할 때는 A/B = 45 내지 1/55 내지 99, 바람직하게는 40 내지 5/60 내지 95 를 추천한다. 이러한 조건에서, 압출 안정성은 또한 용융 점도에 다소 의존하고, 전자의 경우에는 A 성분의 점도가 낮은 것이 바람직한 반면, 후자의 경우에는 B 성분의

점도가 낮은 것이 바람직하다. 이들 혼합물을 상기 비율로 혼합함으로써 높은 기체 투과도를 유지하면서 수증기 투과도가 넓은 범위에 걸쳐 조절되는 성형품을 안정하고 우수한 재생산성으로 수득할 수 있다.

이러한 수지 조성물의 블렌딩 방법의 예를 제공하기 위하여, 수지 A, C 및/또는 D 를 각각 임의로 건조하고, 이후 전술한 비로 직접 용융 압출하거나, 미리 제조한 건조 블렌드로부터 용융압출하고, 펠렛(마스터 펠렛)으로 성형한다. 이후, 이들 마스터 펠렛을 필요한 경우 건조하고 비율적으로 공급하거나 또는 전술한 비율로 폴리올레핀 (B) 와 혼합하고 용융 압출하고, 이후 첫번째 펠렛화를 수행하거나 또는 수행하지 않은채, 상기 조성물을 T-다이 또는 블로운 필름 다이를 통과시켜 필름을 제조한다. 용융 혼합에 있어서는, 통상의 단일축 또는 2축 압출기 등을 사용하고, 용융 온도는 수지의 유형 및 그들의 블렌딩 비율에 좌우되는데 통상적으로 120 내지 250 ℃ 이다.

본 발명의 수지 조성물 중에서, 본 발명의 특성이 손상되지 않는 범주 내에서, 통상적으로 공지된 항산화제, 열분해 보존제, 자외선 흡수제, 가수분해 방지 향상제, 착색제(염료, 안료), 정전기 방지제, 전기전도성 제제, 결정화 핵제(crystallization nucleating agent), 결정화 촉진제, 가소제, 기성 슬립제(ready-slip agent), 윤활제, 방출제, 난연제, 난연보조제 등을 마음대로 포함할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 시트, 필름 및 튜브 등과 같은 압출 성형품, 또는 용기 등과 같은 사출 성형품을 제조하는데 사용할 수 있으며, 기타 열가소성 수지와 혼합하여 사용할 수도 있다. 압출 성형품을 제조할 때, T-다이 시스템 등, 뿐만 아니라 블로운 필름 압출과 같은 다양한 방법을 사용할 수 있다.

실시예

하기에서, 본 발명을 몇 개의 실시예로 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 단지 이에 한정되는 것은 아니다. 이제, 실시예에서, 다양한 특성의 수치를 하기 방법으로 측정하였다.

(1) MFI (단위 : g/10 분)

190 ℃에서, 2.16 kg 의 하중으로, ASTM D1238 에 따라 측정한다.

(2) 수분 투과도 (수증기 투과도) (단위 : g/m^2.일)

JIS Z0208 에 따라 조건 B(40 ℃, 상대습도 90 %)에서 필름을 측정한다.

(3) 기체 투과도 (단위 : ml/㎡.일.기압 또는 %)

시차압력법으로 측정한다. 특정 조건은 하기와 같다.

장치 : 가스 투과 측정 장치 모델 GTR-10XE, Yanako Bunseki Kogyo (K.K.)사제.

시험 면적 : 15.2 cm^2 (44 mm 직경)

시험 방법 : 부착된 TCD 로 가스 크로마토그래피한 검정곡선 시스템.

온도, 상대 습도 : 25 ℃, 0 % RH

캐리어 가스: 헬륨, 70 Kpa

확산 가스 : $CO_2/O_2/N_2/C_2H_4$ (30.0/30.0/39.12/0.88 부피 %)

(4) 투명도 (단위 : %)

ASTM D1003 에 따라 헤이즈를 측정한다.

(5) 정전기방지성 (단위 : ohm/sq)

표면 저항력을 ASTM D 257 에 따라 측정한다.

또한 사용된 수지는 하기와 같다.

A-1 : 폴리옥시에틸렌 사슬 및 폴리아미드 12 사슬(중량비 40/60)을 함유하는 폴리에테르에스테르폴리아미드 블록 공중합체

A-2 : 폴리옥시에틸렌 사슬 및 폴리아미드 12 사슬(중량비 50/50)을 함유하는 폴리에테르에스테르폴리아미드 블록 공중합체

B-1 : 9 중량 % 메틸 아크릴레이트를 공중합시키는 MFI 2 의 폴리에틸렌

B-2 : 메탈로센 촉매를 사용하여 중합화에 의해 수득된 MFI 1.6 및 밀도 0.895 의 폴리에틸렌

C-1 : 스티렌/말레산 부분 에스테르(몰비 2/1) 를 포함하는 공중합체 [산가 220]

C-2 : 스티렌/말레산 무수물 (몰비 3/1) 공중합체

D-1 : 6 중량 % 의 공단량체(comonomer) 및 3 중량 % 의 말레산 무수물을 함유하는 에틸렌/아크릴레이트/말레산 무수물 삼중합체

D-2 : 8 중량 % 의 글리시딜 메타크릴레이트를 함유하는 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체

[실시예 1, 비교예 1]

수지 A-1, C-1 및 D-1 을 A/C/D = 80/2.4/17.6 의 중량비로 함께 혼합하고, 이어서 160 - 180 ℃ 로 고정된 2축 압출기로 용융 압출을 수행하고, 펠렛화하여, 마스터 펠렛을 수득한다(M1 으로 한다). 이들

펠렛을 80 ℃ 에서 건조시키고 그 후 수지 B-1 과 함께, 꼭대기에 180 ℃ 로 고정된 T-다이가 설치된 단일축 압출기를 사용하여 80/20 (M1/B1) 의 중량비로 비례적인 주입을 수행하고, 두께가 25 μ 인 필름을 수득한다. 압출 압력은 8.5 MPa 이고 축 토크 (torque)는 35 Nm 에서 안정하다. 압출 방향 및 그에 대한 오른쪽 각도에서의 방향에서 수득한 필름의 두께에 있어서 그 편차는 ± 0.1 μ 이다 (이는 필름 1; 실시예 1 로 한다).

또한, A-1, B-1, C-1 및 D-1 은 상기와 동일한 비율, 즉 A/B/C/D = 64/20/1.92/14.08 중량비로 직접 건조 혼합되고, T-다이가 장착된 동일한 단일축 압출기를 사용하여 생성된 필름의 두께는 25 μ 이다. 평균 압출 압력은 8.0 MPa 이고 평균 축 토크는 33 Nm 이지만, 둘 다 상당히 변동하며, 필름 두께의 편차는 ± 0.5 μ 로 5 배 더 크다 (이는 필름 1'; 비교예 1 로 한다).

필름 1 의 수분 투과성은 1200 g/㎡.일이고 헤이즈 (haze) 는 8 % 이며 표면 저항력은 5 × 10 E(11) ohm/sq 이고, 이는 필름 1' 의 수치 (각각 1250 g/㎡.일 및 7 % 및 9 × 10 E(11) ohm/sq) 보다 전혀 열등하지 않다.

[실시예 2, 비교예 2 및 3]

실시예 1 에서 제조한 마스터 펠렛 (M1) 을 40/60 의 중량비로 B-2 와 건조 혼합하고, 그후 직경 15 cm 및 슬릿 폭 0.6 mm 인 블로운 필름 다이가 장착된 단일축 압출기를 사용하여, 블로우-업 (blow-up) 비율 1.5 에서 두께가 30 μ 인 블로운 필름을 제조한다 (필름 2). 두께의 편차는 ± 0.5 μ 이고, 수분 투과성은 118 g/㎡.일이며 헤이즈는 11 % 이다 (실시예 2).

비교를 위해, 4 개의 수지를 동일한 비율 (A-1/B-2/C-1/D-1 = 32/60/0.96/7.04) 로 건조 혼합하고, 동일한 장치를 이용하여, 약 30 μ 두께의 블로운 필름을 제조한다. 수분 투과성은 120 g/㎡.일이며 헤이즈는 10 % 로 거의 동일하지만, 마스터 배치 방법을 기준으로 필름 2 와 비교했을때 두께의 편차는 ± 1 μ 로 두배이다 (비교예 2).

또한, 상기 실시예의 C-1 성분을 사용하지 않는 것을 제외하고 비교예 2 와 정확히 동일한 방식으로 블로운 필름을 제조하는 경우, 압출된 필름은 불안정하고, 동시에, 상기 필름은 다이로부터 돌출되어 있는 냉각 링과 접촉하게 되어, 매우 나쁜 표면 상태의 필름만을 수득하게 된다 (비교예 3).

[실시예 3 및 4]

A-2/C-2/D-1 = 75/20/5 및 A-1/C-1/D-2 = 80/18/2 의 비율로 함유하고 있는 마스터 펠렛 (M2 및 M3) 을 실시예 1 과 동일한 방식으로 제조한다. 각각 M2/B-1 = 85/15 및 M3/B-2 = 30/70 의 비율로 이들을 비례적으로 주입하고 실시예 2 에서와 동일한 장치를 사용함으로써, 블로운 필름을 제조한다. 필름 제조 방법은 안정하고 오랜 기간에 걸쳐 균일한 필름을 수득할 수 있다 (필름 3 및 4).

[실시예 5 및 6, 비교예 4]

필름 1 및 필름 4 를 각각 A4 크기로 절단하고 각각의 두 시트를 포개어 놓고 세 개의 가장자리를 열봉합함으로써 백을 제조한다 (백 1 내지 4). 백 1 에 복숭아 (243 g) 을 넣고 나서, 마지막 가장자리를 열봉합하고 상기 백을 실온 (평균 23 ℃) 에서 저장한다. 1 주일 후, 백 내의 가스 농도는 이산화 탄소가 7 % 이고 산소가 7 % 이다. 상기 백을 개봉한 후 복숭아를 검사했을때, 복숭아는 여전히 신선하고 그 맛은 좋았다 (실시예 5).

비교를 위해, 복숭아를 시판중인 25 μ 저밀도 폴리에틸렌 백을 사용하여 동일한 방식으로 포장하여 열봉합하고, 그후 실온에서 1 주 동안 저장했을때, 복숭아에서 알코올의 냄새가 났고 곰팡이가 생겼다 (비교예 4).

또한, 세 개의 발렌시아 (Valencia) 오렌지를 백 4 에 넣고난 후, 나머지 가장자리를 열봉합하고 상기 백을 실온에서 3 개월 동안 저장하였다. 3 개월 후에도 오렌지의 외관과 맛이 좋았다 (실시예 6).

[발명의 효과]

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서 반응성 화합물을 폴리에테르 사슬을 가지는 중합체와 규정된 비율로 블렌드하고, 그후 순차적인 방식으로, 블렌딩 및 폴리올레핀에 의한 희석, 그리고 성형을 실시하며, 이런 식으로 목적하는 넓은 범위에 걸친 수증기 투과도를 가지면서 높은 기체 투과도도 여전히 유지하는 균일한 성형품을 안정하고 우수한 재생산성으로 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

구조 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 와 폴리올레핀 (B) 를 블렌드할때, 구조 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 를 비닐 화합물 및 불포화 디카르복실산 또는 그의 유도체의 공중합체 및/또는 상용화제 (D) 와 미리 용융 블렌드하고, 그후 폴리올레핀 (B) 를 블렌드하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 구조 단위로서 폴리에테르 사슬을 함유하는 중합체 (A) 가 폴리에테르폴리아미드 블록 공중합체, 폴리에테르폴리에스테르 블록 공중합체 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 유형임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 비닐 화합물 및 불포화 디카르복실산 또는 그의 유도체의 공중합체 (C) 가 스티렌 또는 그의 유도체 및 말레산 또는 그의 유도체로 구성되고, 스티렌 또는 그의 유도체 대 말레산 또는 그의

유도체의 몰비가 1/1 내지 4/1 의 범위인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상용화제 (D) 는 폴리올레핀 또는 (메트)아크릴레이트 또는 비닐 아세테이트와의 그의 공중합체를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 유형이고, 이는 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산 무수물 또는 불포화 에폭시드와 그라프트 또는 공중합됨을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 폴리올레핀 (B) 를 블렌딩하기 전 (A) 플러스 (C) 및/또는 (D) 를 함유하는 조성물 중, (A)/(C)/(D) 의 블렌딩 중량비는 50 내지 95/0 내지 20/0 내지 40 [A + C + D = 100] 임을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항의 조성물을 함유하는 성형품.

청구항 7

제 6 항의 성형품이 필름, 시트, 백 등인 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 8

제 7 항의 성형품을 함유하는 포장 재료.