



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 33/02 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0022159
(43) 공개일자 2007년02월23일

(21) 출원번호 10-2007-7001202

(22) 출원일자 2007년01월17일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/010923

(87) 국제공개번호 WO 2005/123248

국제출원일자 2005년06월15일

국제공개일자 2005년12월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00181176 2004년06월18일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시키가이샤 구라레
일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621

(72) 발명자 쓰지 요시히사
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045-1
고다니 미에
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 1621
야마나카 마사요시
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045-1
와타나베 도모유키
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 1621
이와사키 히데하루
일본 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045-1

(74) 대리인 이범래
장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 산소 흡수성 조성물 및 포장재

(57) 요약

본 발명의 산소 흡수성 조성물은 가스 차단성 수지, 당해 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염 및 산소 흡수 촉진제를 포함한다. 불포화 카복실산의 염을 구성하는 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이다. 산소 흡수 촉진제는 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다. 불포화 카복실산의 분자량은 3,000 이하이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

가스 차단성 수지, 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염 및 산소 흡수 촉진제를 함유하고,

불포화 카복실산의 염을 구성하는 양이온이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이며,

산소 흡수 촉진제가 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고,

불포화 카복실산의 분자량이 3,000 이하인, 산소 흡수성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 불포화 카복실산이 팔미트올레산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 페리나린산(parinaric acid), 이량체산, 도코사헥사엔산, 에이코사펜타엔산, 어유 지방산, 아마인유 지방산, 대두유 지방산, 오동나무 기름 지방산, 당유 지방산(sugar oil fatty acid), 참기름 지방산, 면실유 지방산, 유채유 지방산 및 톨유 지방산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인, 산소 흡수성 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 가스 차단성 수지가 폴리비닐 알콜계 수지를 포함하는, 산소 흡수성 조성물.

청구항 4.

산소 흡수성 조성물로 이루어진 부분을 포함하는 포장재에 있어서,

산소 흡수성 조성물이 가스 차단성 수지, 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염 및 산소 흡수 촉진제를 포함하고,

불포화 카복실산의 염을 구성하는 양이온이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이며,

산소 흡수 촉진제가 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고,

불포화 카복실산의 분자량이 3,000 이하인 포장재.

청구항 5.

제4항에 있어서, 불포화 카복실산이 팔미트올레산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 페리나린산, 이량체산, 도코사헥사엔산, 에이코사펜타엔산, 어유 지방산, 아마인유 지방산, 대두유 지방산, 오동나무 기름 지방산, 당유 지방산, 참기름 지방산, 면실유 지방산, 유채유 지방산 및 톨유 지방산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 포장재.

청구항 6.

제4항에 있어서, 가스 차단성 수지가 폴리비닐 알콜계 수지를 포함하는 포장재.

청구항 7.

제4항에 있어서, 산소 흡수성 조성물로 이루어진 부분이 산소 흡수성 조성물로 이루어진 층인 포장재.

청구항 8.

제7항에 있어서, 산소 흡수성 조성물로 이루어진 층과 당해 층에 적층된 다른 층을 포함하는 포장재.

명세서**기술분야**

본 발명은 산소 흡수성 조성물 및 포장재에 관한 것이다.

배경기술

식품 등과 같이 산소에 의한 열화가 큰 물품을 안정적으로 보존하기 위해서는 산소가 적은 환경하에 보존하는 것이 중요하다. 이러한 보존을 할 수 있게 하기 위해서는 종래부터 다양한 산소 흡수제가 제안되어 있다. 예를 들면, 포장의 내부에 봉입되는 산소 흡수제가 제안되어 있다[예: 일본 공개특허공보 제(소)63-198962호]. 이러한 산소 흡수제는 분체, 정제 또는 시트 등의 형태로 사용된다. 그러나, 산소에 의한 열화가 큰 물품을 보존하는 경우, 이의 포장재의 재료 자체가 산소 흡수능을 갖는 것이 바람직한 경우가 있다. 이러한 요구에 응하기 위해 산소 흡수능을 갖는 조성물 등이 제안되어 있다[예: 일본 공개특허공보 제(평)5-115776호]. 일본 공개특허공보 제(평)5-115776호의 조성물은 산화되는 화합물(이하, 「피산화 화합물」이라고 하는 경우가 있다)인 에틸렌성 불포화 탄화수소와 전이금속 촉매를 포함한다. 탄소-탄소 이중결합은 전이금속 촉매의 존재하에 산소와 반응하여 산소를 흡수한다.

그러나, 산소 흡수능을 갖는 종래의 조성물에서는 충분한 특성이 획득되지 않는 경우가 있다. 예를 들면, 피산화 화합물을 수지중에 분산시킨 조성물의 경우, 이것을 사용하여 포장재를 제작하면, 피산화 화합물에서 유래하는 성분이 수지로부터 용출된다는 문제 및 이와 동시에 악취가 발생되기도 한다는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명**발명의 개시**

따라서, 본 발명은 피산화 화합물이 수지로부터 용출되기 어려우며 산소 흡수능 등의 특성이 높은 산소 흡수성 조성물 및 이를 사용하는 포장재를 제공하는 것을 목적의 하나로 한다.

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 산소 흡수성 조성물은 가스 차단성 수지, 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염 및 산소 흡수 촉진제를 함유하고, 불포화 카복실산의 염을 구성하는 양이온이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이며, 산소 흡수 촉진제가 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, 불포화 카복실산의 분자량이 3,000 이하이다.

본 발명의 조성물에서는 불포화 카복실산이 팔미트올레산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 페리나린산, 이랑체산, 도코사헥사엔산, 에이코사펜타엔산, 어유 지방산, 아마인유 지방산, 대두유 지방산, 오동나무 기름 지방산, 당유 지방산, 참기름 지방산, 면실유 지방산, 유채유 지방산 및 들유 지방산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

본 발명의 조성물에서는 가스 차단성 수지가 폴리비닐 알콜계 수지를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 포장재는, 산소 흡수성 조성물로 이루어진 부분을 포함하는 포장재에 있어서, 산소 흡수성 조성물이 가스 차단성 수지, 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염 및 산소 흡수 촉진제를 포함하고, 불포화 카복실산의 염을 구성하는 양이온이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이며, 산소 흡수 촉진제가 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이고, 불포화 카복실산의 분자량이 3,000 이하이다. 이러한 포장재는 상기한 본 발명의 산소 흡수성 조성물로 이루어진 부분을 포함한다.

본 발명의 포장재에서는 상기 부분이 산소 흡수성 조성물로 이루어진 층일 수 있다.

본 발명의 포장재에서는 상기 층과 당해 층에 적층된 다른 층을 포함할 수 있다.

본 발명의 산소 흡수성 조성물은 피산화 화합물로서 특정한 불포화 카복실산염을 사용하고 있다. 본 발명에서 사용되고 있는 불포화 카복실산염은 유기 용매나 물에 대한 용해도가 낮고 또한 증기압이 낮으므로, 수지로부터 유출되기 어려우며, 장기간에 걸쳐 안정적인 포장재를 형성할 수 있다. 또한, 이러한 불포화 카복실산염을 사용함으로써 착색이 적은 산소 흡수층을 형성할 수 있게 된다.

본 발명의 포장재는 산소에 의한 열화의 영향이 큰 물품, 예를 들면, 식품, 의약, 의료 기재, 기계 부품, 의류 등의 포장재로서 사용할 수 있고, 특히 고온이나 고습도의 조건하에 사용되는 포장재로서 바람직하다.

실시예

이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 우선, 하기 방법으로, 불포화 카복실산염을 제조한다.

(리놀렌산칼슘)

리놀렌산 24.00g, 수산화칼슘 3.19g 및 톨루엔 100ml를 혼합하여, 4시간 동안 공비 탈수한 후, 톨루엔을 증류 제거한다. 수득된 생성물을 방냉한 후, 감압 건조하여 리놀렌산칼슘을 수득한다.

(리놀렌산나트륨)

리놀렌산 24.00g, 수산화나트륨 3.45g 및 톨루엔 100ml를 혼합하여, 4시간 동안 공비 탈수한 후, 톨루엔을 증류 제거한다. 수득된 생성물을 방냉한 후, 감압 건조하여 리놀렌산나트륨을 수득한다.

(리놀렌산알루미늄)

리놀렌산 24.00g, 수산화나트륨 3.45g 및 톨루엔 100ml를 혼합하여, 4시간 동안 공비 탈수한 후, 톨루엔을 증류 제거한다. 수득된 생성물을 방냉한 후, 감압 건조하여 리놀렌산나트륨을 수득한다. 건조시킨 리놀렌산나트륨염 12.86g을 물 230ml에 용해시킨 수용액에 황산알루미늄(14 내지 18수화물) 2.44g을 물 20ml에 용해시킨 수용액을 30분에 걸쳐 첨가한다. 침전된 생성물을 인출하고, 60℃에서 진공 건조함으로써 12.00g의 리놀렌산알루미늄(담황색)을 수득한다.

(에이코사펜타엔산칼슘)

에이코사펜타엔산에틸에스테르(가부시키가이샤 교와테크노스제) 28.3g, 수산화칼슘 3.19g 및 톨루엔 100ml를 혼합하여, 3시간 동안 공비한 후, 톨루엔을 증류 제거한다. 수득된 생성물을 방냉한 후, 감압 건조하여 에이코사펜타엔산칼슘(EPA-Ca)를 수득한다.

(에이코사펜타엔산나트륨)

수산화나트륨 1.26g(31.5mmol)을 에탄올 45.0g에 용해시킨 후, 에이코사펜타엔산에틸에스테르(가부시키가이샤 교와테크노스제) 10.00g(30.3mmol)을 첨가하여, 4시간 동안 환류시킨다. 반응액을 증발기로 농축하여, 감압 건조함으로써 에이코사펜타엔산나트륨(EPA-Na)를 수득한다.

(에이코사펜타엔산바륨)

수산화나트륨 1.26g(31.5mmol)을 에탄올 45.0g에 용해시킨 후, 에이코사펜타엔산에틸에스테르(가부시키가이샤 교와테크노스제) 10.00g(30.3mmol)를 첨가하여, 4시간 동안 환류시킨다. 반응액을 증발기로 농축하여, 감압 건조함으로써 에이코사펜타엔산나트륨을 수득한다. 건조시킨 에이코사펜타엔산나트륨 10.00g을 물 200ml에 용해시킨 수용액에 염화바륨 3.2g을 물 30ml에 용해시킨 수용액을 30분에 걸쳐 첨가한다. 침전된 생성물을 인출하고, 60℃에서 진공 건조함으로써 9.5g의 에이코사펜타엔산바륨(EPA-Ba)를 수득한다.

(도코사헥사엔산나트륨)

에이코사펜타엔산에틸에스테르 대신에 도코사헥사엔산에틸에스테르(가부시키가이샤 교와테크노스제)를 사용하는 이외에는 상기와 동일한 방법으로 도코사헥사엔산나트륨(DHA-Na)를 수득한다.

(엘레오스테아르산)

냉각관, 적가 깔때기 및 질소 도입 라인을 장착한 3리터-분리식 플라스크에 오동나무 기름 500g을 가하여, 질소 치환한다. 100℃까지 승온한 후, 20% 수산화칼륨 수용액 723g을 적가한다. 적가 종료후, 100℃에서 4시간 동안 교반을 실시한다. 반응액을 냉각한 다음, 톨루엔 1kg을 가하여 용해하고, 염산 260g, 순수 260g을 가하여 균일 용액으로 한다. 용액을 496.7g까지 농축한 후, 석출한 고체를 분리식 플라스크로 옮기며, 헥산을 가하고, 70℃에서 3시간 동안 교반하여, 균일한 용액으로 한다. 이러한 용액을 0℃까지 냉각한 다음, 철야 방치하는 것으로 고체를 석출시킨다. 석출된 고체를 흡인 여과한 후, 냉 헥산 1리터로 2회 세정한다. 이어서, 실온에서 진공 건조함으로써 엘레오스테아르산 233g을 수득한다.

(엘레오스테아르산나트륨)

냉각관, 적가 깔때기 및 질소 도입 라인을 장착한 3리터-분리식 플라스크에 상기 수법으로 제작한 엘레오스테아르산 116.5g과 수산화나트륨 16.73g을 투입하고, 질소 치환한 후, 순수 155g을 가하여, 95℃에서 3시간 동안 교반한다. 생성한 고체를 흡인 여과하여, 순수 2리터로 3회 세정한다. 이어서, 80℃에서 진공 건조함으로써 엘레오스테아르산나트륨 107g을 수득한다.

(리놀렌산철)

리놀렌산 25.13g, 수산화나트륨 3.61g(물 10g에 용해) 및 톨루엔 100ml를 혼합하여, 2시간 동안 공비 탈수한 후, 톨루엔을 증류 제거한다. 수득된 생성물을 감압 건조하고, 21.55g의 리놀렌산나트륨을 수득한다. 이러한 리놀렌산나트륨 10.00g과 물 90g을 질소 분위기하에 혼합하여, 욕조 온도 50℃의 욕조에서 승온한다. 이러한 혼합물에 황산제일철(7수화물) 4.63g을 물 18ml(질소 버블링 종료)에 용해시킨 수용액을 30분에 걸쳐 가한다. 수용액을 가하면, 시간의 경과와 함께 침전물이 흑색으로 착색하며, 황산제일철 수용액을 첨가하고 나서 30분 경과 후에는 진흑(眞黑)색으로 된다. 이것은 철(II)이 철(III)으로 산화되기 때문이라고 생각된다. 이와 같이, 리놀렌산의 전이금속염을 사용하는 비교 샘플에서는 산화 열화가 심하므로, 취급성이 나쁘다는 문제 및 착색된다는 문제가 있다.

(리놀렌산망간)

황산제일철(7수화물) 대신에 황산망간(5수화물)을 사용하는 이외에는 상기와 동일한 방법으로 리놀렌산망간을 수득한다.

(샘플 1 내지 3의 제작)

상기한 방법으로 합성한 리놀렌산의 각종 금속염 7g, 스테아르산코발트 0.59g(Co의 양은 약 800ppm) 및 EVOH 63g을 건조 배합한 다음, 200℃에서 5분 동안 용융 배합한다. 용융 배합은 분위기를 질소로 퍼징하면서 실시한다. 이어서, 수득된 각종 조성물을 200℃로 가열하여 프레스하고, 약 200 μ m 두께의 필름을 수득한다. 이와 같이 하여, 리놀렌산칼슘을 포함하는 필름(샘플 1), 리놀렌산나트륨을 포함하는 필름(샘플 2) 및 리놀렌산알루미늄을 포함하는 필름(샘플 3)을 제작한다. 이들 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 리놀렌산의 각종 금속염은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다. 특히, 리놀렌산알루미늄은 보다 미세 분산되어 있으며, 분산성은 대단히 양호하다.

(샘플 4 내지 6의 제작)

리놀렌산염 7g 대신에 에이코사펜타엔산의 각종 금속염 7g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로, 에이코사펜타엔산칼슘을 포함하는 필름(샘플 4), 에이코사펜타엔산나트륨을 포함하는 필름(샘플 5) 및 에이코사펜타엔산바륨을 포함하는 필름(샘플 6)을 제작한다. 이들 필름(두께 약 200 μ m)의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 에이코사펜타엔산의 금속염은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 7의 제작)

리놀렌산염 7g 대신에 도코사헥사엔산나트륨 7g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 샘플 7의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 도코사헥사엔산나트륨은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 8의 제작)

리놀렌산염 7g 대신에 엘레오스테아르산나트륨 7g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 샘플 8의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 엘레오스테아르산나트륨은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 9의 제작)

EVOH 63g 대신에 폴리카프로아미드(나일론-6, 우베고산가부시킴이샤제, 상품명: 1030B) 63g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 5와 동일한 방법으로 샘플 9의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 에이코사펜타엔산의 금속염은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 10의 제작)

EVOH 63g 대신에 폴리아크릴로니트릴(미쓰이가가쿠가부시킴이샤제, 상품명: 바렉스 1000) 63g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 5와 동일한 방법으로 샘플 10의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다.

(샘플 11의 제작)

EVOH 63g 대신에 폴리염화비닐(세키스이가가쿠고교가부시킴이샤제, 상품명: 에스메디카 V6142E) 63g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 5와 동일한 방법으로 샘플 11의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다.

(샘플 12의 제작)

스테아르산코발트 대신에 이산화티타늄 분말(니혼아에로질가부시킴이샤제, 상품명: P-25(아나타제형 73.5%, 루타일형 26.5%)를 포함한다)을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 5와 동일한 방법으로 샘플 12의 필름을 제작한다. 구체적으로는, 우선, 에이코사펜타엔산나트륨 7g, 이산화티타늄 0.70g 및 EVOH 63g을 건조 배합한 다음, 200 $^{\circ}$ C에서 5분 동안 용융 배합한다. 용융 배합은 분위기를 질소로 퍼징하면서 실시한다. 이어서, 수득된 조성물을 200 $^{\circ}$ C로 가열하여 프레스하며, 약 200 μ m 두께의 필름(샘플 12)을 수득한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 에이코사펜타엔산나트륨은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 13의 제작)

물/메탄올(= 30/70중량%) 혼합 용액 40.5g과 EVOH 4.5g을 비커에 채취하고, 잘 교반하면서 80 $^{\circ}$ C까지 가열하며, 10중량% 농도의 EVOH 용액을 제조한다. 이러한 용액에 에이코사펜타엔산나트륨 0.5g 및 N-하이드록시프탈산이미드(NHPI) 0.05g을 가하여, 질소 분위기하에 실온에서 균일하게 용해시킨다. 수득된 용액을 코로나 처리를 실시한 시판하는 PET 필름 위에 바 피복으로 도포한 다음, 진공 건조기로써 용매를 제거한다. 이와 같이 하여, 약 10 μ m 두께의 도포막이 형성된 필름(샘플 13)을 수득한다. 이러한 필름의 도포막 부분의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 에이코사펜타엔산나트륨은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(샘플 14의 제작)

N-하이드록시프탈이미드 대신에 아세트산코발트를 사용하는 것을 제외하고, 샘플 13과 동일한 방법으로 샘플 14의 필름을 제작한다. 구체적으로는, 물/메탄올(= 30/70중량%) 혼합 용액 40.5g과 EVOH 4.5g을 비커에 채취하고, 잘 교반시키면서 80℃까지 과열하며, 10중량% 농도의 EVOH 용액을 제조한다. 이러한 용액에 에이코사펜타엔산나트륨 0.5g 및 아세트산코발트 0.85g(Co의 양은 약 400ppm)을 가하여, 질소 분위기하에 실온에서 균일하게 용해시킨다. 수득된 용액을 코로나 처리를 실시한 시판하는 PET 필름 위에 바 피복으로 도포한 다음, 진공 건조기로써 용매를 제거한다. 이와 같이 하여, 약 10 μ m 두께의 도포막이 형성된 필름(샘플 14)을 수득한다. 이러한 필름의 도포막 부분의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 에이코사펜타엔산나트륨은 1 μ m 정도의 입자직경으로 분산되어 있으며, 분산성은 양호하다.

(비교 샘플 1)

리놀렌산염 7g 대신에 리놀렌산 7g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 비교 샘플 1의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 리놀렌산은 입자직경이 5 μ m 이상인 크기로 분산되어 있으며, 분산성은 좋지 않다.

(비교 샘플 2)

리놀렌산염 7g 대신에 엘레오스테아르산 7g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 비교 샘플 2의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 엘레오스테아르산은 입자직경이 5 μ m 이상인 크기로 분산되어 있으며, 분산성은 좋지 않다.

(비교 샘플 3)

EVOH 63g 대신에 저밀도 폴리에틸렌(니혼폴리에틸렌가부시키가이샤제, 상품명: 노바텍 LA320) 63g을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 비교 샘플 2의 필름(두께 약 200 μ m)을 제작한다. 이러한 필름의 단면을 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 리놀렌산염은 입자직경이 5 μ m 이상인 크기로 분산되어 있으며, 분산성은 좋지 않다.

(비교 샘플 4 및 5)

리놀렌산나트륨 대신에 리놀렌산철 또는 리놀렌산망간을 사용하는 것을 제외하고, 샘플 1 내지 3과 동일한 방법으로 비교 샘플 4 및 5의 필름을 제작한다. 그러나 양쪽 샘플 모두 착색도 심하고, 아름다운 필름을 제작할 수 없다.

[산소 흡수능의 평가]

(샘플 1 내지 3 및 비교 샘플 1의 산소 흡수능의 평가)

샘플 1 내지 3 및 비교 샘플 1의 필름 1.0g을 각각, (1) 23℃에서 50% RH의 실내 또는 (2) 23℃에서 100% RH의 실내에서 용량 260cc의 병에 투입하여 병을 밀봉한다. 또한, 상기 필름 1.0g을 각각, (3) 60℃에서 50% RH의 실내 또는 (4) 60℃에서 100% RH의 실내에서, 용량 260cc의 병에 물 5cc와 동시에 투입하여 병을 밀폐한다. 그리고, 일정 기간마다 병중의 산소 농도를 측정하여, 흡수된 산소의 양을 산출한다. 이 때, (1) 및 (2)의 조건의 병은 23℃에서 보관하며, (3) 및 (4)의 병은 60℃에서 보관한다. 측정결과를 도 1 내지 4에 도시한다. 도 1 내지 4에 도시된 바와 같이 리놀렌산나트륨을 사용하는 샘플 2는 고습도하에서 산소 흡수능이 낮다. 리놀렌산칼슘을 사용하는 샘플 1은 측정시의 온도/습도의 영향을 크게 받지만, 최대로 31cc/g(60℃ 및 100% RH에서 38일 후)의 산소 흡수를 달성한다. 리놀렌산알루미늄을 사용하는 샘플 3은 샘플 1과 동일하게 측정시의 온도/습도의 영향을 크게 받지만, 최대로 30cc/g(60℃ 및 100% RH에서 38일 후)의 산소 흡수를 달성한다. 한편, 비교 샘플 1의 필름은 산소 흡수를 거의 나타내지 않는다.

(샘플 4 내지 8 및 비교 샘플 2의 산소 흡수능의 평가)

샘플 4 내지 8 및 비교예 2의 필름의 산소 흡수능을 상기와 동일한 수법에 의해 평가한다. 샘플 4 내지 6의 측정결과를 도 5 내지 8에 도시한다. 샘플 7의 측정결과를 도 9에 도시한다. 샘플 8 및 비교 샘플 2의 측정결과를 도 10 내지 13에 도시한다.

(샘플 9 내지 14 및 비교 샘플 3의 산소 흡수능의 평가)

샘플 9 내지 14 및 비교 샘플 3의 필름의 산소 흡수능을 상기와 동일한 수법에 따라 평가한다. 그 결과, 어떤 샘플도 산소 흡수를 나타낸다.

(비교 샘플 3의 산소 흡수능의 평가)

비교 샘플 3의 필름의 산소 흡수능을 상기와 동일한 수법에 따라 평가한다. 그 결과, 비교 샘플 3의 필름은 산소 흡수를 나타낸다.

(비교 샘플 4 및 5의 산소 흡수능의 평가)

비교 샘플 4 및 5의 필름의 산소 흡수능을 상기와 동일한 수법에 따라 평가한다. 그 결과, 양쪽 샘플 모두 열안정성이 좋지 않으므로, 착색이 심하고, 거의 산소 흡수를 나타내지 않는다.

(악취 평가)

샘플 1 내지 8 및 비교 샘플 1 내지 3의 필름 1g을 정밀하게 칭량하고, 시트 성형의 5시간 후에 물상으로 권취하여, 23℃, 50% RH의 공기를 채운 내부 용량 85ml의 병에 투입한다. 이러한 병에 물을 1ml 가하고, 알루미늄층을 포함하는 다층 시트와 예폭시 수지를 사용하여 병의 입구를 밀봉하고 나서, 60℃에서 2주 동안 방치한다. 이어서, 패널리스트 5명이 시료의 헤드 스페이스 가스를 평가한다. 그 결과, 비교 샘플 1 및 3에서는 물고기 냄새가 나며, 비교 샘플 2에서는 고무 냄새가 난다. 한편, 샘플 1 내지 8은 비교 샘플과 비교하여 악취가 낮다.

(취산 억제 효과의 평가)

샘플 1 내지 8 및 비교 샘플 1과 동일하게 각종 금속염 또는 리놀렌산과, 스테아르산코발트 및 EVOH를 건조 배합한 다음, 200℃에서 5분 동안 용융 배합한다. 용융 배합은 불순물을 제거하기 위해 벤트부에서 진공 펌프를 사용하여 탈기하여 배합장치 내부가 266Pa(2mmHg)로 되도록 감압하면서 실시한다. 이와 같이 하여 제조한 조성물을 사용하여 필름을 제작하고, 산소 흡수능을 측정한다. 그 결과, 리놀렌산을 사용하는 비교 샘플 1은 용융 배합할 때에 벤트부에서 리놀렌산이 휘발하므로, 충분한 산소 흡수능을 나타내지 않는다. 한편, 금속염에서는 이러한 휘발이 없으며, 금속염을 사용하는 샘플은 질 소로 퍼징하면서 용융 배합하여 제작한 샘플과 동등한 산소 흡수능을 나타낸다.

(용출시험)

샘플 1 내지 8 및 비교 샘플 1 및 2의 필름의 양면에 두께 20 μ m의 연신 폴리프로필렌 필름(도셀로가부시키가이샤제 OP-#20 U-1)을, 접착제를 사용하여 적층한다. 접착제는 우레탄계 접착제(도요모톤제, 상품명: AD335A)와 경화제(도요모톤제, 상품명: Cat-10)와, 톨루엔/메틸에틸케톤 혼합 용액(중량비 1:1)의 혼합물을 사용한다. 이와 같이 하여, 연신 폴리프로필렌 필름층/우레탄계 접착제층/수지 조성물층(산소 흡수성 필름층)/우레탄계 접착제층/연신 폴리프로필렌 필름층이라는 층 구성의 적층 시트를 제작한다.

이어서, 수득된 적층 시트 2장을 중첩하여 열밀봉하며, 30cm×30cm의 파우치를 제작한다. 파우치 내부에는 물을 투입한다. 이러한 파우치를 60일 동안, 30℃에서 80% RH의 분위기하에 보관한 후, 파우치 내부의 물을 가스 크로마토그래피 질량분석법(GC-MS)으로 분석한다. 그 결과, 리놀렌산을 사용하는 비교 샘플 1의 경우에는 리놀렌산의 용출이 확인되며, 엘레오스테아르산을 사용하는 비교 샘플 2의 경우에는 엘레오스테아르산의 용출이 확인된다. 한편, 각종 금속염을 사용하는 샘플에서는 이러한 용출은 확인되지 않는다.

각 샘플의 구성을 표 1에 기재한다.

[표 1]

	불포화 카복실산	산소 흡수 촉진제	수지
샘플 1	리놀렌산Ca	스테아르산Co	EVOH
샘플 2	리놀렌산Na	스테아르산Co	EVOH
샘플 3	리놀렌산Si	스테아르산Co	EVOH

샘플 4	EPA-Ca	스테아르산Co	EVOH
샘플 5	EPA-Na	스테아르산Co	EVOH
샘플 6	EPA-Ba	스테아르산Co	EVOH
샘플 7	DHA-Na	스테아르산Co	EVOH
샘플 8	엘레오스테아르산Na	스테아르산Co	EVOH
샘플 9	EPA-Na	스테아르산Co	나일론-6
샘플 10	EPA-Na	스테아르산Co	폴리아크릴로니트릴
샘플 11	EPA-Na	스테아르산Co	폴리염화비닐
샘플 12	EPA-Na	이산화티탄	EVOH
샘플 13	EPA-Na	NHPI	EVOH
샘플 14	EPA-Na	아세트산Co	EVOH
비교 샘플 1	리놀렌산	스테아르산Co	EVOH
비교 샘플 2	엘레오스테아르산	스테아르산Co	EVOH
비교 샘플 3	리놀렌산Na	스테아르산Co	폴리에틸렌
비교 샘플 4	리놀렌산Fe	스테아르산Co	EVOH
비교 샘플 5	리놀렌산Mn	스테아르산Co	EVOH

각 샘플의 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[표 2]

	산소 흡수능	악취	취산 억제 효과	용출 시험	분산성
샘플 1	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 2	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 3	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 4	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 5	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 6	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 7	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 8	있음	낮음	취발 없음	용출 없음	약 1 μ m
샘플 9	있음	-	-	-	약 1 μ m
샘플 10	있음	-	-	-	-
샘플 11	있음	-	-	-	-
샘플 12	있음	-	-	-	약 1 μ m
샘플 13	있음	-	-	-	약 1 μ m
샘플 14	있음	-	-	-	약 1 μ m
비교 샘플 1	전혀 없음	물고기 냄새	취발 있음	용출 있음	5 μ m 이상
비교 샘플 2	있음	고무 냄새	-	용출 있음	5 μ m 이상
비교 샘플 3	있음	물고기 냄새	-	-	5 μ m 이상
비교 샘플 4	전혀 없음	-	-	-	-
비교 샘플 5	전혀 없음	-	-	-	-

또한, 분산성은 수지에 분산되어 있는 카복실산 또는 카복실산염의 입자직경으로 평가한다. 이러한 입자직경이 작을수록 분산성이 양호한 것을 나타낸다. 비교 샘플 3의 결과에 기재된 바와 같이, 수지로서 가스 차단성 수지가 아닌 폴리에틸렌을 사용하는 경우, 산소 흡수 촉진제의 분산성이 저하된다. 이것은, 가스 차단성 수지와 비교하여, 폴리에틸렌과 같은 탄화수소계 중합체는 산소 함유 관능기를 갖는 카복실산염과의 친화성이 떨어지기 때문이라고 생각된다.

표 2에 기재된 바와 같이, 불포화 카복실산을 사용하는 비교 샘플 1 및 2에서는 물고기 냄새나 고무 냄새가 발생한다. 또한, 비교 샘플 1 및 2에서는 불포화 카복실산의 분산성이 낮다. 동일하게, 수지로서 폴리에틸렌을 사용하는 비교 샘플 3에서는 물고기 냄새가 발생한다. 불포화 카복실산염으로서 전이금속염을 사용하는 비교 샘플 4 및 5에서는 착색이 심하고, 산소 흡수능도 낮다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 산소 흡수성 조성물 및 이들을 사용하는 포장재에 적용할 수 있다. 특히, 산소에 의한 열화의 영향이 큰 물품, 예를 들면, 식품, 의약, 의료기재, 기계부품, 의류 등의 포장재로서 적절하게 사용된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 리놀렌산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 일례를 도시하는 그래프이다.

도 2는 리놀렌산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 다른 일례를 도시하는 그래프이다.

도 3은 리놀렌산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 4는 리놀렌산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 5는 에이코사펜타엔산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 일례를 도시하는 그래프이다.

도 6은 에이코사펜타엔산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 다른 일례를 도시하는 그래프이다.

도 7은 에이코사펜타엔산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 8은 에이코사펜타엔산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 9는 도코사헥사엔산나트륨을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 10은 엘레오스테아르산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물 및 엘레오스테아르산을 사용하는 비교예의 산소 흡수성 조성물의 특성의 일례를 도시하는 그래프이다.

도 11은 엘레오스테아르산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물 및 엘레오스테아르산을 사용하는 비교예의 산소 흡수성 조성물의 특성의 다른 일례를 도시하는 그래프이다.

도 12는 엘레오스테아르산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물 및 엘레오스테아르산을 사용하는 비교예의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

도 13은 엘레오스테아르산염을 사용하는 본 발명의 산소 흡수성 조성물 및 엘레오스테아르산을 사용하는 비교예의 산소 흡수성 조성물의 특성의 기타 일례를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명의 실시 형태에 관해서 설명한다. 또한, 하기의 설명에서 특정한 기능을 발현하는 물질로서 구체적인 화합물을 예시하는 경우가 있지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 또한, 예시되는 재료는, 특별한 기재가 없는 한, 단독으로 사용할 수도 있으며, 조합하여 사용할 수도 있다.

(실시 형태 1)

실시 형태 1에서는 본 발명의 산소 흡수성 조성물에 관해서 설명한다. 실시 형태 1의 산소 흡수성 조성물은 가스 차단성 수지, 가스 차단성 수지에 분산된 불포화 카복실산의 염[이하, 카복실산염(A)라고 하는 경우가 있다] 및 산소 흡수 촉진제를

함유한다. 카복실산염(A)를 구성하는 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 양이온이다. 또한, 산소 흡수 촉진제는 전이금속염, 라디칼 발생제 및 광촉매 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이다. 그리고, 불포화 카복실산의 분자량은 3,000 이하이다.

이하, 카복실산염(A)에 관해서 설명한다. 카복실산염(A)를 구성하는 알칼리 금속으로서는 나트륨이나 칼륨을 들 수 있다. 카복실산염(A)를 구성하는 알칼리 토금속으로서는, 예를 들면, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬을 들 수 있다. 알칼리 토금속을 사용하는 카복실산염(A)는 알칼리 금속을 사용하는 카복실산염(A)와 비교하여 수용성이 낮으므로 카복실산염(A)의 물에 대한 용출을 억제할 수 있다. 이중에서도 칼슘은 안전 위생상 무해하다는 점에서 바람직하다.

알루미늄을 사용하는 카복실산염(A)는 칼슘을 사용하는 카복실산염(A)보다 물에 대한 용해도가 낮고 또한 증기압이 낮으므로 카복실산염(A)의 물에 대한 용출이나 수지로부터의 유출을 한층 더 억제할 수 있다. 또한, 알루미늄과 같은 중성 금속을 사용함으로써 카복실산염(A)의 탈탄산 분해를 억제할 수 있고, 장기간에 걸쳐 안정적인 포장재를 형성할 수 있다.

본 발명에서 카복실산염(A)를 구성하는 카복실산은 분자량이 작은 것이 바람직하다. 카복실산염(A)를 구성하는 카복실산의 분자량은 3,000 이하이고, 바람직하게는 500 이하이며, 예를 들면, 100 내지 400이다. 분자량이 3,000 이하인 카복실산에서 유래하는 카복실산염(A)는 용이하게 수지에 분산시킬 수 있다. 또한, 2가의 양이온에 의해 형성되는 카복실산염(A)의 화학식량은 카복실산의 분자량의 2배 정도가 되며, 3가의 양이온에 의해 형성되는 카복실산염(A)의 화학식량은 카복실산의 분자량의 3배 정도가 된다.

카복실산염(A)는 탄소-탄소 이중결합을 포함한다. 카복실산염(A)는 모노카복실산의 염일 수 있고, 디카복실산 등의 폴리 카복실산의 염일 수 있다. 카복실산염(A)는 직쇄 또는 쇄식의 비환식 화합물일 수 있고, 불포화의 지환식 구조를 갖는 환식 화합물일 수 있다. 측쇄를 갖는 불포화 카복실산을 사용하는 경우, 산소 흡수에 따라 측쇄 부분이 분해하여 저분자 물질(약 취 물질)이 발생하는 경우가 있다. 산소 흡수에 따르는 저분자 물질의 발생을 억제하기 위해서는 직쇄의 불포화 카복실산염 또는 지환식 구조를 갖는 불포화 카복실산염을 사용하는 것이 바람직하다. 카복실산염(A)를 구성하는 불포화 카복실산으로서는, 예를 들면, 팔미트올레산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키돈산, 페리나린산, 이랑체산, 도코사헥사엔산, 에이코사펜타엔산, 어유 지방산, 아마인유 지방산, 대두유 지방산, 오동나무 기름 지방산(주로 엘레오스테아르산), 당유 지방산, 참기름 지방산, 면실유 지방산, 유채유 지방산 및 톨유 지방산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 이들 중에서도, 분자내에 다수의 이중결합을 갖는 리놀렌산, 도코사헥사엔산, 에이코사펜타엔산을 사용함으로써 산소 흡수능력이 높은 조성물이 수득된다.

카복실산염(A)에서 전체 탄소수 Nc에 대한 탄소-탄소 이중결합의 수 Nd의 비, Nd/Nc의 값은 통상적으로 0.005 내지 0.5의 범위이며, 예를 들면, 0.05 내지 0.3의 범위이다. Nd/Nc의 범위를 0.15 이상으로 함으로써 산소 흡수능력이 높은 조성물이 수득된다.

카복실산염(A)의 예로서는 알칼리 금속염에서는 팔미트올레산나트륨, 올레산나트륨, 리놀산나트륨, 리놀렌산나트륨, 아라키돈산나트륨, 페리나린산나트륨, 이랑체산나트륨, 도코사헥사엔산나트륨, 에이코사펜타엔산나트륨, 어유 지방산나트륨, 아마인유 지방산나트륨, 대두유 지방산나트륨, 엘레오스테아르산나트륨, 팔미트올레산칼륨, 올레산칼륨, 리놀산칼륨, 리놀렌산칼륨, 아라키돈산칼륨, 페리나린산칼륨, 이랑체산칼륨, 도코사헥사엔산칼륨, 에이코사펜타엔산칼륨, 어유 지방산칼륨, 아마인유 지방산칼륨, 대두유 지방산칼륨, 엘레오스테아르산칼륨 등을 들 수 있다.

또한, 알칼리 토금속을 함유하는 카복실산염(A)로서는 팔미트올레산칼슘, 올레산칼슘, 리놀산칼슘, 리놀렌산칼슘, 아라키돈산칼슘, 페리나린산칼슘, 이랑체산칼슘, 도코사헥사엔산칼슘, 에이코사펜타엔산칼슘, 어유 지방산칼슘, 아마인유 지방산칼슘, 대두유 지방산칼슘, 엘레오스테아르산칼슘, 팔미트올레산마그네슘, 올레산마그네슘, 리놀산마그네슘, 리놀렌산마그네슘, 아라키돈산마그네슘, 페리나린산마그네슘, 이랑체산마그네슘, 도코사헥사엔산마그네슘, 에이코사펜타엔산마그네슘, 어유 지방산마그네슘, 아마인유 지방산마그네슘, 대두유 지방산마그네슘, 엘레오스테아르산마그네슘, 팔미트올레산바륨, 올레산바륨, 리놀산바륨, 리놀렌산바륨, 아라키돈산바륨, 페리나린산바륨, 이랑체산바륨, 도코사헥사엔산바륨, 에이코사펜타엔산바륨, 어유 지방산바륨, 아마인유 지방산바륨, 대두유 지방산바륨, 엘레오스테아르산바륨 등을 들 수 있다.

또한, 알루미늄을 함유하는 카복실산염(A)로서는, 예를 들면, 팔미트올레산알루미늄, 올레산알루미늄, 리놀산알루미늄, 리놀렌산알루미늄, 아라키돈산알루미늄, 페리나린산알루미늄, 이랑체산알루미늄, 도코사헥사엔산알루미늄, 에이코사펜타엔산알루미늄, 어유 지방산알루미늄, 아마인유 지방산알루미늄, 대두유 지방산알루미늄, 엘레오스테아르산알루미늄 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 산소 흡수능력이 우수하고 카복실산염(A)의 물에 대한 용출을 억제할 수 있으며 또한 안전 위생상 무해한 것을 고려하면, 리놀렌산칼슘, 도코사헥사엔산칼슘, 에이코사펜타엔산칼슘, 어유 지방산칼슘이 바람직하다. 또한, 카복실산염(A)의 탈탄산 분해를 억제할 수 있으며 장기간에 걸쳐 안정적인 포장재를 형성할 수 있는 것도 고려하면, 리놀렌산알루미늄, 도코사헥사엔산알루미늄, 에이코사펜타엔산알루미늄, 어유 지방산알루미늄이 보다 바람직하다.

카복실산염(A)는 조성물에 분산성이 양호하게 분산되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 상태의 조성물로 이루어진 각종 성형품에 있어서는 산소 흡수성 및 가스 차단성이 유지되기 쉽고, 가스 차단성 수지가 갖는 기능을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 투명성도 양호하다. 이 때, 분산되어 있는 카복실산염(A) 입자의 평균 입자직경은 10 μ m 이하인 것이 적절하다. 평균 입자직경이 10 μ m를 초과하는 경우에는 카복실산염(A)와 카복실산염(A) 이외의 수지와와의 계면 면적이 작아지며, 산소가스 차단성이 저하되는 동시에 산소 흡수 성능이 저하되는 경우가 있다. 조성물을 사용하는 다층 용기 등의 성형품의 산소 흡수성, 가스 차단성 및 투명성의 관점에서, 분산되어 있는 카복실산염(A) 입자의 평균 입자직경은 5 μ m 이하가 보다 바람직하고, 2 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 여기서, 평균 입자직경이란, 주사형 전자현미경으로 조성물의 단면을 3000배의 배율로 촬영하고, 시야에 존재하는 전체 입자의 입자직경을 평균한 것을 의미한다.

산소 흡수 촉진제는 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 카복실산염(A)의 산화를 촉진시키기 위한 물질이다. 카복실산염(A)가 산화됨으로써 분위기 중의 산소가 소비된다. 산소 흡수 촉진제로서 전이금속염을 사용함으로써 특히 높은 산소 흡수능이 수득된다.

전이금속염을 구성하는 전이금속으로서는, 예를 들면, 철, 니켈, 구리, 망간, 코발트, 로듐, 티타늄, 크롬, 바나듐 및 루테튬을 들 수 있다. 이들 중에서도, 철, 니켈, 구리, 망간 및 코발트가 바람직하다. 전이금속염을 구성하는 음이온으로서는, 예를 들면, 유기산 또는 염화물 유래의 음이온을 들 수 있다. 유기산으로서는, 예를 들면, 아세트산, 스테아르산, 디메틸디티오카바민산, 팔미트산, 2-에틸헥산산, 네오데칸산, 리놀산, 톨산, 올레산, 수지산, 카프르산 및 나프텐산을 들 수 있다. 전이금속염은 산소 흡수 촉진제로서 사용하는 것을 목적으로 하여 첨가되므로, 이것을 구성하는 유기산은 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 것일 수도 있고, 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않는 것일 수도 있다. 대표적인 전이금속염으로서는, 예를 들면, 2-에틸헥산산코발트, 네오데칸산코발트, 나프텐산코발트 및 스테아르산코발트를 들 수 있다. 또한, 전이금속염으로서는 이오노머(ionomer)를 사용할 수 있다.

라디칼 발생제로서는, 예를 들면, N-하이드록시석신산이미드, N-하이드록시말레산이미드, N,N'-디하이드록시사이클로헥산테트라카복실산디이미드, N-하이드록시프탈산이미드, N-하이드록시테트라클로로프탈산이미드, N-하이드록시테트라브로모프탈산이미드, N-하이드록시헥사하이드로프탈산이미드, 3-설포닐-N-하이드록시프탈산이미드, 3-메톡시카보닐-N-하이드록시프탈산이미드, 3-메틸-N-하이드록시프탈산이미드, 3-하이드록시-N-하이드록시프탈산이미드, 4-니트로-N-하이드록시프탈산이미드, 4-클로로-N-하이드록시프탈산이미드, 4-메톡시-N-하이드록시프탈산이미드, 4-디메틸아미노-N-하이드록시프탈산이미드, 4-카복시-N-하이드록시헥사하이드로프탈산이미드, 4-메틸-N-하이드록시헥사하이드로프탈산이미드, N-하이드록시HET산이미드, N-하이드록시하이믹산이미드, N-하이드록시트리멜리트산이미드, N,N-디하이드록시피로멜리트산디이미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, N-하이드록시석신산이미드, N-하이드록시말레산이미드, N-하이드록시헥사하이드로프탈산이미드, N,N'-디하이드록시사이클로헥산테트라카복실산디이미드, N-하이드록시프탈산이미드, N-하이드록시테트라브로모프탈산이미드, N-하이드록시테트라클로로프탈산이미드가 특히 바람직하다.

광촉매 입자는 빛의 조사에 의해 카복실산염(A)의 산화반응의 촉매로서 기능하는 입자이다. 광촉매 입자로서는, 예를 들면, 이산화티타늄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화세륨, 티타늄산스트론튬, 니오브산칼륨의 입자를 들 수 있다. 이들은 통상적으로 분말의 형태로 사용된다. 이들 중에서도, 광촉매 기능이 높고 식품 첨가물로서 인정되고 있으며 안전하고 또한 염가인 점으로부터, 이산화티타늄이 바람직하다. 이산화티타늄은 아나타제형인 것이 바람직하고, 이산화티타늄 분말의 30중량% 이상(보다 바람직하게는 50중량% 이상)이 아나타제형 이산화티타늄인 것이 바람직하다. 아나타제형 이산화티타늄을 사용함으로써 높은 광촉매 작용이 수득된다.

가스 차단성 수지는 조성물의 용도에 따라 선택된다. 가스 차단성 수지로서는, 예를 들면, 폴리비닐 알콜계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아크릴로니트릴계 수지 등의 합성 수지를 들 수 있다. 이들의 어느 하나를 단독으로 사용할 수도 있고, 이들의 하나 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 수지는 산소 차단성이 높으므로, 이들 수지를 사용함으로써 산소에 의한 열화가 문제로 되는 물품의 포장재료에 적합한 조성물이 수득된다. 이의 수지 중에서도, 폴리비닐 알콜계 수지는 카복실산염(A)의 분산성이 양호하므로 바람직하다. 가스 차단성 수지의 산소 투과도는 500ml \cdot 20 μ m/(m² \cdot day \cdot atm)(20 $^{\circ}$ C, 65%

RH) 이하(이것은 20℃, 상대습도 65%의 환경하에 측정할 때에 1기압의 산소의 압력 차이가 있는 상태에서 면적 1m², 20 μm 두께의 필름을 1일에 투과하는 산소의 부피가 500ml 이하인 것을 의미한다.)인 것이 바람직하고, 예를 들면, 20ml·20 μm/(m²·day·atm) 이하이다.

또한, 본 발명의 산소 흡수성 조성물은 상기 이외의 수지를 포함할 수 있다. 이러한 수지로서, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리4-메틸-1-펜텐, 폴리1-부텐 등의 폴리올레핀을 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트를 사용할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트라는 폴리에스테르를 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 단량체와의 공중합체를 사용할 수 있다. 다른 단량체로서는, 예를 들면, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 비닐부틸레이트, 비닐옥타노에이트, 비닐도데카노에이트, 비닐스테아레이트, 비닐아라키도네이트 등의 카복실산비닐에스테르류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설펜산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류를 들 수 있다.

폴리비닐 알콜계 수지는 비닐에스테르의 단독중합체 또는 비닐에스테르와 다른 단량체와의 공중합체(특히 비닐에스테르와 에틸렌과의 공중합체)를 알칼리 촉매 등을 사용하여 비누화함으로써 수득된다. 비닐에스테르로서는, 예를 들면, 아세트산비닐을 들 수 있지만, 기타 지방산 비닐 에스테르(프로피온산비닐, 피발산비닐 등)를 사용할 수 있다.

폴리비닐 알콜계 수지의 비닐에스테르 성분의 비누화도는 바람직하게는 90몰% 이상이고, 예를 들면, 95몰% 이상이다. 비누화도를 90몰% 이상으로 함으로써 고습도하에서 가스 차단성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 비누화도가 상이한 2종류 이상의 폴리비닐 알콜계 수지를 사용할 수 있다. 폴리비닐 알콜계 수지의 비누화도는 핵자기공명(NMR)법에 의해 구할 수 있다.

폴리비닐 알콜계 수지의 적절한 용융유동율[210℃, 2160g 하중하, 일본 공업규격(JIS) K7210에 근거한다]은 0.1 내지 100g/10분, 보다 적합하게는 0.5 내지 50g/10분, 더욱 적합하게는 1 내지 30g/10분이다. 용융유동율이 0.1g 내지 100g/10분의 범위로부터 벗어나는 경우, 용융성형을 실시할 때의 가공성이 나빠지는 경우가 많다.

에틸렌-비닐알콜 공중합체(EVOH) 등의 폴리비닐 알콜계 수지를 사용하는 경우, 카복실산염(A)에는 알루미늄염을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 카복실산염(A)를 사용함으로써 본 발명의 조성물의 착색을 경감할 수 있다.

폴리비닐 알콜계 수지 중에서도, 에틸렌-비닐알콜 공중합체(EVOH)는 용융성형을 할 수 있고 고습도하에서 가스 차단성이 양호하다는 특징을 갖는다. EVOH의 전체 구조단위에서 차지하는 에틸렌 단위의 비율은, 예를 들면, 5 내지 60몰%(바람직하게는 10 내지 55몰%)의 범위이다. 에틸렌 단위의 비율을 5몰% 이상으로 함으로써 고습도하에서 가스 차단성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 에틸렌 단위의 비율을 60몰% 이하로 함으로써 높은 가스 차단성이 수득된다. 에틸렌 단위의 비율은 핵자기공명(NMR)법에 의해 구할 수 있다. 또한, 에틸렌 단위의 비율이 상이한 2종류 이상의 EVOH의 혼합물을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 효과가 수득되는 한, EVOH는 공중합 성분으로서 소량의 다른 단량체를 함유할 수 있다. 이러한 단량체의 예로서는, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α-올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산이나 이의 유도체; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리(β-메톡시-에톡시)실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설펜산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류를 들 수 있다. EVOH가 공중합 성분으로서 비닐실란 화합물 0.0002 내지 0.2몰%를 함유하는 경우에는 공압출 성형 또는 공사출 성형에 의해 성형을 실시하는 경우에 균질한 성형물의 제조가 용이해진다. 비닐실란계 화합물로서는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란이 적합하게 사용된다.

또한, EVOH에 붕소 화합물을 첨가할 수 있다. 이에 따라, 공압출 성형 또는 공사출 성형에 의해 성형을 하는 경우에 균질한 성형물의 제조가 용이해진다. 붕소 화합물로서는, 예를 들면, 붕산류(예: 오르토붕산), 붕산에스테르, 붕산염, 수소화붕소류를 들 수 있다. 또한, EVOH에 알칼리 금속염(예: 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 인산나트륨)을 첨가할 수 있다. 이에 따라, 층간 접착성이나 상용성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 또한, EVOH에 인산 화합물(예: 인산 2수소나트륨, 인산 2수소칼륨, 인산수소2나트륨, 인산수소2칼륨)을 첨가할 수 있다. 이에 따라, EVOH의 열안정성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 붕소 화합물, 알칼리 금속염 및 인 화합물 등의 첨가제가 첨가된 EVOH는 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

폴리아미드계 수지의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 폴리카프로아미드(나일론-6), 폴리운데칸아미드(나일론-11), 폴리라우릴락탐(나일론-12), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6), 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론-6,10) 등의 지방족 폴리아미드 단독중합체; 카프로락탐/라우로락탐 공중합체(나일론-6/12), 카프로락탐/아미노운데칸산 공중합체(나일론-6/11), 카프로락탐/ ω -아미노노난산 공중합체(나일론-6/9), 카프로락탐/헥사메틸렌아디파미드 공중합체(나일론-6/6,6), 카프로락탐/헥사메틸렌아디파미드/헥사메틸렌세바카미드 공중합체(나일론-6/6,6/6,10) 등의 지방족 폴리아미드 공중합체; 폴리메타크실릴렌아디파미드(MX-나일론), 헥사메틸렌테레프탈아미드/헥사메틸렌이소프탈아미드 공중합체(나일론-6T/6I) 등의 방향족 폴리아미드를 들 수 있다. 이들 폴리아미드 수지는 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 폴리카프로아미드(나일론-6) 및 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6)이 바람직하다.

폴리아크릴로니트릴계 수지로서는 아크릴로니트릴의 단독중합체나, 아크릴산에스테르 등의 단량체와 아크릴로니트릴과의 공중합체를 들 수 있다.

실시 형태 1의 조성물은, 본 발명의 효과가 수득되는 한, 산화방지제, 가소제, 열안정제(용융안정제), 광개시제, 탈취제, 자외선흡수제, 대전방지제, 윤활제, 착색제, 필러, 충전제, 안료, 염료, 가공 조제, 난연제, 방담(防曇)제 및 건조제 등의 첨가제 하나 이상을 함유할 수 있다.

실시 형태 1의 조성물에 함유되는 카복실산염(A) 및 산소 흡수 촉진제의 양에 특별한 한정은 없으며, 각 성분의 종류나 목적에 따라 조정된다. 카복실산염(A)가 불포화 모노카복실산염이고 산소 흡수 촉진제가 전이금속염인 경우의 조성물의 일례에서는, 예를 들면, 가스 차단성 수지 100중량부에 대해 카복실산염(A)의 양은 1중량부 내지 30중량부(예: 5중량부 내지 10중량부)의 범위이며, 산소 흡수 촉진제의 양은 카복실산염(A) 100중량부에 대하여 10^{-4} 중량부 내지 100중량부(예: 10^{-2} 중량부 내지 0.1중량부)의 범위이다. 또한, 카복실산염(A)가 불포화 모노카복실산염 이외의 카복실산염인 경우에도, 동일한 비율로 할 수 있다.

또한, 산소 흡수 촉진제로서 광촉매를 사용하는 경우에는 카복실산염(A) 100중량부에 대해 광촉매의 양을 0.1중량부 내지 100중량부의 범위(예: 0.5중량부 내지 10중량부의 범위)로 해도 좋다.

또한, 산소 흡수 촉진제로서 라디칼 발생제를 사용하는 경우에는, 카복실산염(A) 100중량부에 대해, 라디칼 발생제의 양을 0.1중량부 내지 100중량부의 범위(예: 0.5중량부 내지 10중량부의 범위)로 해도 좋다.

본 발명의 조성물은 가스 차단성 수지, 카복실산염(A), 산소 흡수 촉진제 및 첨가제 등의 성분을 혼합함으로써 형성할 수 있다. 각 성분을 혼합하는 방법 및 혼합의 순서에 특별한 한정은 없고, 전부의 성분을 동시에 혼합할 수도 있으며, 각 성분을 임의의 순서로 혼합할 수 있다. 예를 들면, 카복실산염(A)와 산소 흡수 촉진제를 미리 혼합한 다음, 다른 성분과 혼합할 수 있다. 또한, 카복실산염(A) 및 첨가제를 혼합한 후에 산소 흡수 촉진제 및 수지와 혼합할 수 있다. 또한, 산소 흡수 촉진제 및 수지를 혼합한 후에 카복실산염(A) 및 첨가제와 혼합할 수 있다. 또한, 카복실산염(A), 수지 및 첨가제를 혼합한 후에 산소 흡수 촉진제와 혼합할 수 있다. 또한, 산소 흡수 촉진제 및 첨가제를 혼합한 후에 카복실산염(A) 및 수지와 혼합할 수 있다. 또한, 카복실산염(A), 수지 및 첨가제를 혼합하여 수득한 혼합물과, 산소 흡수 촉진제 및 수지를 혼합하여 수득한 혼합물을 혼합할 수 있다.

혼합의 구체적인 방법으로서, 예를 들면, 각 성분을 용매에 용해시켜 복수의 용액을 제조하고, 이들 용액을 혼합한 후에 용매를 증발시키는 방법이나, 용융한 수지에 다른 성분을 첨가하여 혼련하는 방법을 들 수 있다.

혼련은, 예를 들면, 리본 배합기, 고속 믹서, 코니더, 믹싱 롤, 압출기 또는 인텐시브 믹서를 사용하여 실시할 수 있다.

본 발명의 조성물은 다양한 형태, 예를 들면, 필름, 시트, 용기 등으로 성형할 수 있다. 이들 성형물은 포장재나 탈산소제로서 사용할 수 있다. 또한, 포장 용기의 일부로서 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 적층체의 일부 층을 구성하는 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물을 일단 펠렛으로 하고 나서 성형할 수 있으며, 조성물의 각 성분을 건조 배합하여, 직접 성형할 수 있다.

(실시 형태 2)

실시 형태 2에서는 본 발명의 포장재에 대해 설명한다. 본 발명의 포장재는 실시 형태 1에서 설명한 산소 흡수성 조성물로 이루어진 부분을 포함한다. 이 부분은 어떠한 형상이라도 양호하며, 예를 들면, 층상, 병 모양 또는 캡 모양 등의 형상일 수 있다. 이러한 포장재는 실시 형태 1의 조성물을 다양한 형상으로 가공함으로써 형성할 수 있다.

실시 형태 1의 조성물은, 예를 들면, 용융압출 성형법에 의해 필름, 시트 및 파이프 등의 형상으로 성형될 수 있다. 또한, 사출 성형법에 의해 용기 형상으로 성형할 수 있다. 또한, 증공 성형법에 의해 병 등의 증공 용기로 성형될 수 있다. 증공 성형으로서, 예를 들면, 압출 증공 성형이나 사출 증공 성형을 적용할 수 있다.

실시 형태 2의 포장재는 실시 형태 1의 조성물로 이루어진 층[이하, 층(A)라고 하는 경우가 있다]만으로 구성될 수도 있으며, 다른 재료로 이루어진 다른 층[이하, 층(B)라고 하는 경우가 있다]과의 적층체일 수도 있다. 적층체로 함으로써 기계적 특성, 수증기 차단성, 산소 차단성 등의 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 층(B)의 재료 및 수는 포장재에 요구되는 특성에 따라 선택된다.

적층체의 구조는 특별한 한정은 없다. 층(A)와 층(B) 사이에는 양자를 접착하기 위한 접착성 수지층[이하, 층(C)라고 하는 경우가 있다]을 배치할 수 있다. 적층체의 구성은, 예를 들면, 층(A)/층(B), 층(B)/층(A)/층(B), 층(A)/층(C)/층(B), 층(B)/층(C)/층(A)/층(C)/층(B), 층(B)/층(A)/층(B)/층(A)/층(B) 및 층(B)/층(C)/층(A)/층(C)/층(B)/층(C)/층(A)/층(C)/층(B)를 들 수 있다. 적층체가 복수의 층(B)를 포함하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 적층체의 각 층의 두께는 특별히 한정되지 않는다. 적층체 전체의 두께에 대한 층(A) 두께의 비율을 2 내지 20%의 범위로 함으로써 성형성 및 비용의 점에서 유리해지는 경우가 있다.

층(B)는, 예를 들면, 열가소성 수지나 금속이나 종이 등으로 형성할 수 있다. 층(B)에 사용되는 금속으로서, 예를 들면, 스틸이나 알루미늄 등을 들 수 있다. 층(B)에 사용할 수 있는 종이로서는 백판지, 마닐라 볼, 밀크 카톤 원지, 컵 원지, 아이보리지 등을 들 수 있다. 층(B)에 사용되는 열가소성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 층(A)에 관해서 예시한 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리4-메틸-1-펜텐, 폴리1-부텐 등의 폴리올레핀을 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 에틸렌-비닐알콜 공중합체를 사용할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르를 사용할 수 있다. 또한, 폴리카프로아미드, 폴리헥사메틸렌아디파미드, 폴리메타크릴렌아디파미드 등의 폴리아미드를 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 단량체의 공중합체를 사용할 수 있다. 다른 단량체로서는, 예를 들면, 1-부텐, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α -올레핀; 이타콘산, 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카복실산, 이의 염, 이의 부분 또는 완전 에스테르, 이의 니트릴, 이의 아미드, 이의 무수물; 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 비닐부틸레이트, 비닐옥타노에이트, 비닐도데카노에이트, 비닐스테아레이트, 비닐아라키도네이트 등의 카복실산비닐에스테르류; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 설폰산 또는 이의 염; 알킬티올류; 비닐피롤리돈류를 들 수 있다.

층(A) 및 층(B)는 무연신의 것일 수 있으며, 1축 또는 2축으로 연신 또는 압연되어 있는 것일 수 있다.

층(C)에 사용되는 접착성 수지는 각 층간을 접착할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리우레탄계나 폴리에스테르계의 1액형 또는 2액형의 경화성 접착제나, 불포화 카복실산 또는 이의 무수물(무수 말레산 등)을 올레핀계 중합체에 공중합 또는 그래프트 변성한 것(카복실산 변성 폴리올레핀 수지)을 사용할 수 있다. 층(A) 및 층(B)가 폴리올레핀 수지를 포함하는 경우에는 카복실산 변성 폴리올레핀 수지를 사용함으로써 높은 접착성을 실현할 수 있다. 카복실산 변성 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 공중합 폴리프로필렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 및 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체 등의 중합체를 카복실산 변성하여 수득되는 수지를 들 수 있다.

적층체를 구성하는 층의 1층 이상에 탈취제를 배합할 수 있다. 탈취제에는, 예를 들면, 실시 형태 1에서 예시한 탈취제를 사용할 수 있다.

실시 형태 2의 적층체의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 공지된 방법으로 형성할 수 있다. 예를 들면, 압출 라미네이트법, 드라이 라미네이트법, 용매 유연법, 공사출 성형법, 공압출 성형법 등의 방법을 적용할 수 있다. 공압출 성형법으로서, 예를 들면, 공압출 라미네이트법, 공압출 시트 성형법, 공압출 인플레이션 성형법, 공압출 블로우 성형법을 적용할 수 있다.

본 발명의 포장재가 다층 구조를 갖는 용기인 경우, 실시 형태 1의 조성물로 이루어진 층을 용기의 내면에 가까운 층, 예를 들면, 최내층에 배치함으로써 용기내의 산소를 빠르게 흡수할 수 있게 된다.

본 발명은 다층 용기 중에서도 전층의 두께가 300 μm 이하인 다층 용기 또는 압출 블로우 성형법에 의해 제조되는 다층 용기에 적합하게 사용된다.

전층의 두께가 300 μm 이하인 다층 용기는 다층 필름과 같은 비교적 얇은 다층 구조체로 이루어진 용기이며, 통상적으로 파우치 등의 형태로 사용된다. 플렉시블하고 제조도 간편하며, 또한 가스 차단성이 우수하며, 또한 지속적인 산소 흡수기능을 가지므로, 산소에 대하여 감수성이 높으며 열화되기 쉬운 제품의 포장에 매우 유용하다. 전층 두께를 300 μm 이하로 함으로써 높은 플렉시블성이 수득된다. 전층의 두께를 250 μm 이하, 특히 200 μm 이하로 함으로써 보다 높은 플렉시블성이 수득된다. 또한, 기계적 강도를 고려하면, 전층 두께는 10 μm 이상인 것이 바람직하며, 20 μm 이상인 것이 보다 바람직하다.

이러한 다층 용기를 밀봉하기 위해, 다층 필름의 적어도 한쪽 표면층은 열밀봉할 수 있는 수지로 이루어진 층인 것이 바람직하다. 이러한 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 들 수 있다. 자루 모양으로 가공된 다층 필름에 내용물을 충전하여 열밀봉함으로써 다층 용기가 수득된다.

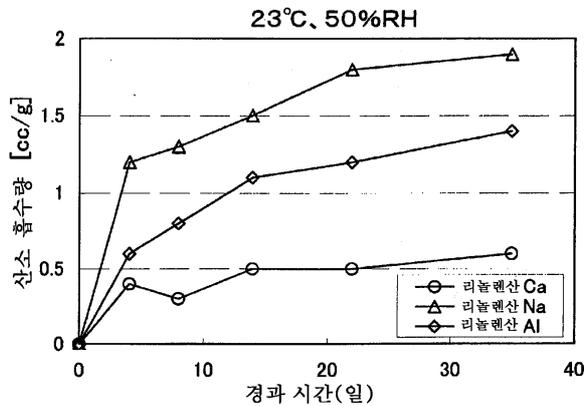
한편, 압출 블로우 성형법에 의해 제조되는 다층 용기는 통상적으로 병 등의 형태로 사용된다. 생산성이 높은 동시에 가스 차단성이 우수하며, 또한 지속적인 산소 흡수기능을 가지므로, 산소에 대하여 감수성이 높으며 열화되기 쉬운 제품의 포장에 매우 유용하다.

보틀형의 용기의 몸통부 두께는 일반적으로는 100 내지 2000 μm 의 범위이며, 용도에 따라 선택된다. 이 경우, 실시 형태 1의 조성물로 이루어진 층의 두께는, 예를 들면, 2 내지 200 μm 의 범위로 할 수 있다.

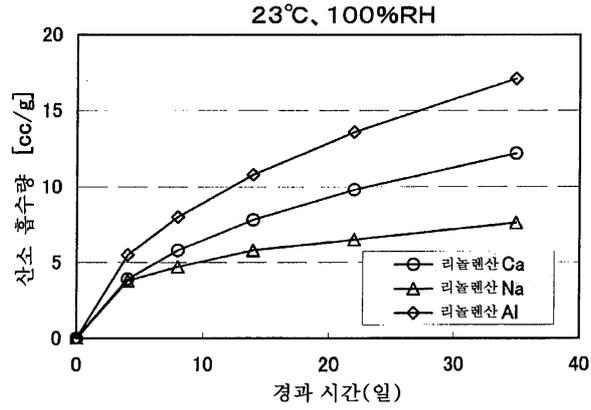
본 발명의 포장재는 용기용의 패킹(가스켓), 특히 용기 캡용의 가스켓일 수 있다. 이 경우, 실시 형태 1의 조성물에 의해 가스켓이 형성된다.

도면

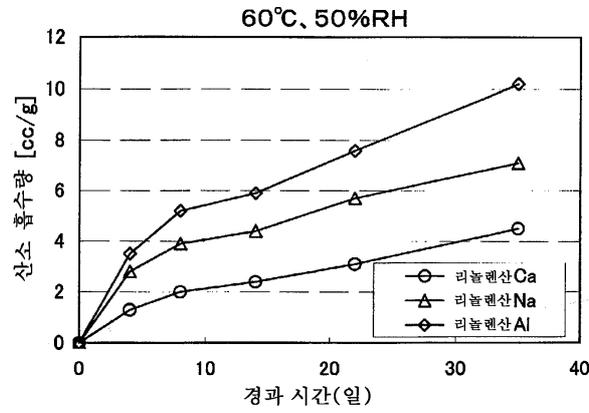
도면1



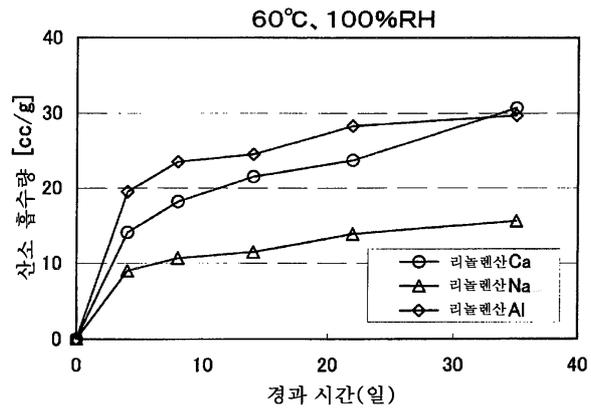
도면2



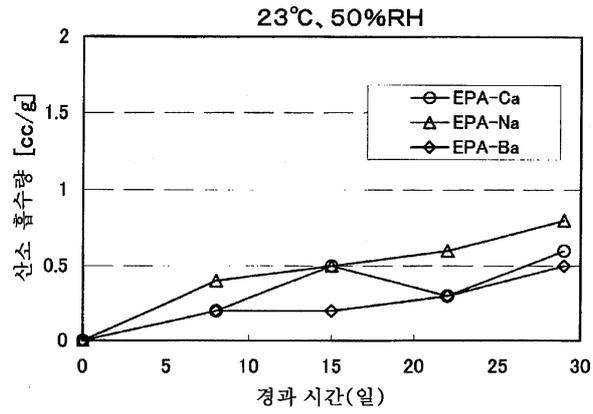
도면3



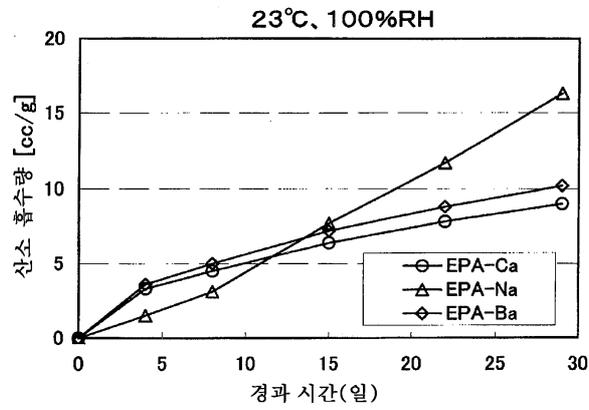
도면4



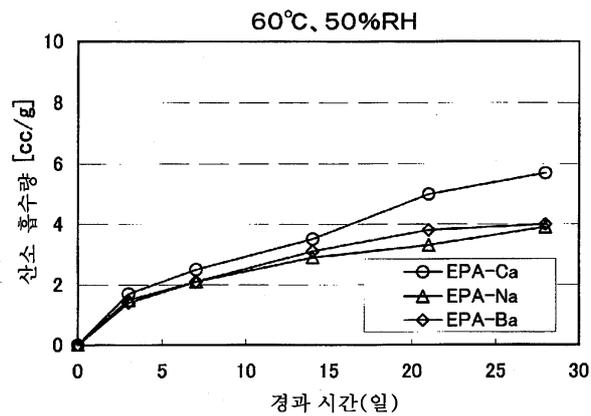
도면5



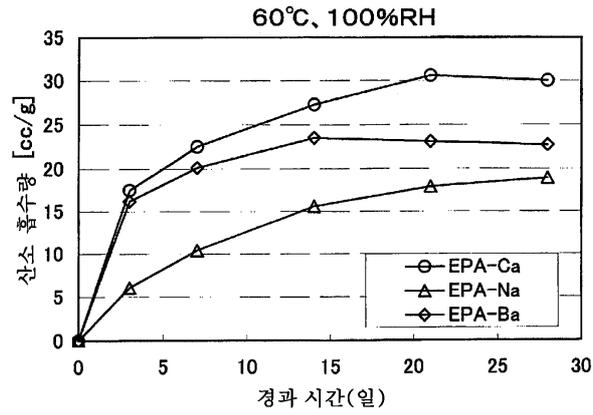
도면6



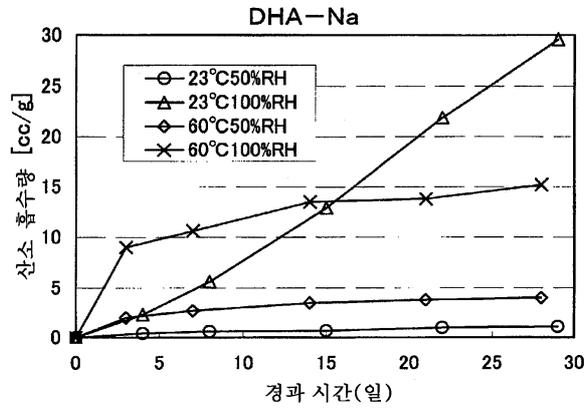
도면7



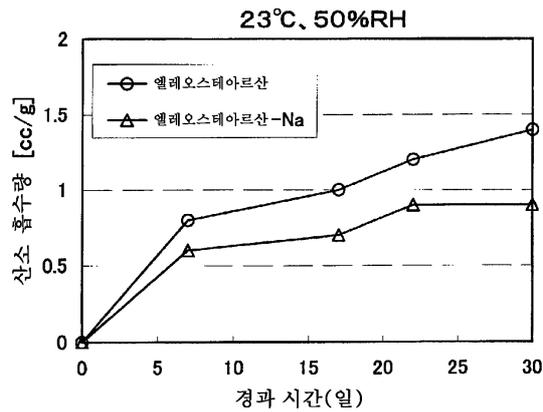
도면8



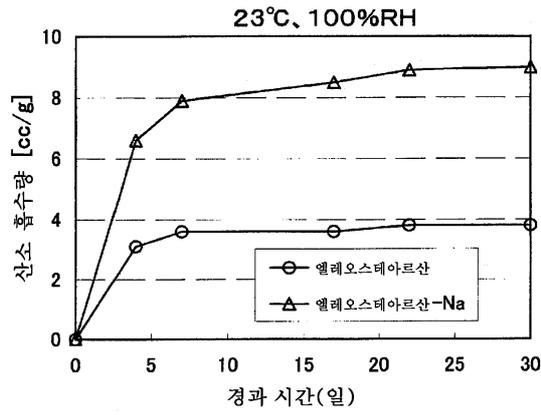
도면9



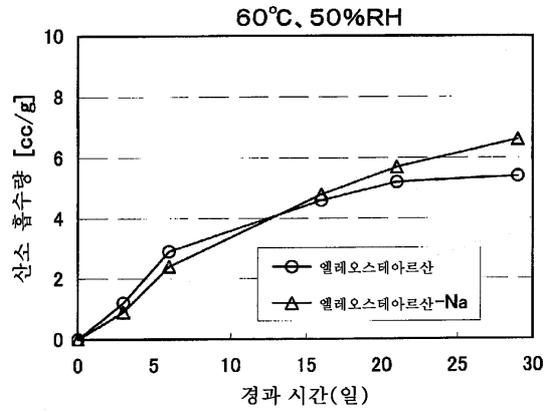
도면10



도면11



도면12



도면13

