



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월06일

(11) 등록번호 10-2053473

(24) 등록일자 2019년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/30* (2006.01) *B32B 15/082* (2006.01)  
*B65D 65/40* (2006.01) *F16L 59/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7024765

(22) 출원일자(국제) 2013년02월20일  
 심사청구일자 2018년02월06일

(85) 번역문제출일자 2014년09월03일

(65) 공개번호 10-2014-0133841

(43) 공개일자 2014년11월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/054138

(87) 국제공개번호 WO 2013/125564  
 국제공개일자 2013년08월29일

(30) 우선권주장  
 JP-P-2012-034073 2012년02월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2009501095 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 주식회사 쿠라레  
 일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621

(72) 발명자  
 노나카 야스히로  
 일본 오카야마켄 구라시킴시 다마시마오토시마  
 7471반치 가부시킴가이샤 구라레 나이  
 가와이 히로시  
 일본 오카야마켄 구라시킴시 다마시마오토시마  
 7471반치 가부시킴가이샤 구라레 나이  
 야마코시 사토시  
 일본 오카야마켄 구라시킴시 다마시마오토시마  
 7471반치 가부시킴가이샤 구라레 나이

(74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

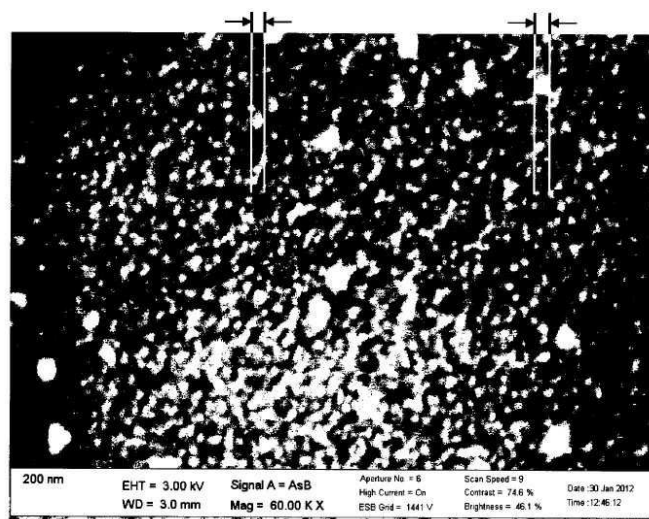
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 폴리비닐알코올계 증착 필름

## (57) 요약

라미네이션 등의 증착 필름 가공시의 굴곡에 의한 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하여, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있는 증착 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 기재 필름과, 이 기재 필름에 적층되는 금속 증착층을 구비하는 증착 필름으로서, 상기 금속 증착층의 전자 현미경으로 측정되는 평균 입자직경이 150 nm 이하인 것을 특징으로 한다. 상기 금속 증착층의 평균 두께로는 30 nm 이상 100 nm 이하가 바람직하다.

## 대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 기재 필름과,  
이 기재 필름에 적층되는 금속 증착층을 구비하는 증착 필름으로서,  
상기 금속 증착층의 전자 현미경으로 측정되는 평균 입자직경이 150 nm 이하이고,  
상기 폴리비닐알코올계 중합체가, 에틸렌 단위 함유량이 10 ~ 60 몰% 인 에틸렌-비닐알코올 공중합체인 것을 특징으로 하는 증착 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 에틸렌 단위 함유량이 32 ~ 60 몰% 인 증착 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 증착층의 평균 두께가 30 nm 이상 100 nm 이하인 증착 필름.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 기재 필름이 무기 산화물을 추가로 함유하는 증착 필름.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 증착층에 적층되는 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 수지 코트층을 추가로 구비하는 증착 필름.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
폴리비닐알코올계 중합체 이외의 열가소성 수지를 함유하는 층을 추가로 구비하는 증착 필름.

#### 청구항 7

제 1 항에 기재된 증착 필름을 갖는 포장 재료.

#### 청구항 8

제 1 항에 기재된 증착 필름을 갖는 진공 단열체.

#### 청구항 9

제 1 항에 기재된 증착 필름의 제조 방법으로서, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량이 1.1 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 증착 필름의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 기재된 증착 필름의 제조 방법으로서, 증착시의 기재 필름의 표면 온도가 60 ℃ 이하인 것을 특징으로 하는 증착 필름의 제조 방법.

## 청구항 11

제 1 항에 기재된 증착 필름의 제조 방법으로서, 증착 전 기재 필름의 표면을 플라즈마 처리하는 것을 특징으로 하는 증착 필름의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리비닐알코올계 증착 필름에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 종래, 냉장고용 단열재나 주택 단열벽용 단열 패널, 저장 탱크의 단열재 등으로서, 폴리우레탄 폼을 사용한 단열체가 사용되어 왔다. 이것을 대신하는 보다 우수한 재료로서, 고습도하에서도 가스 배리어성을 갖는 라미네이트 필름과 심재(芯材)로 구성되는 진공 단열체가 사용되기 시작하고 있다. 이 경우의 가스 배리어재로는 주로 알루미늄박이 사용되고 있지만, 알루미늄이 열의 양도체이기 때문에, 필름 중의 알루미늄 부분을 통과하는 열량이 크고, 단열 성능이 저하된다는 결점이 있었다. 이 결점을 해소하기 위하여, 알루미늄박 대신에 얇은 알루미늄 증착층을 갖는 폴리에스테르 필름이나 에틸렌-비닐알코올 공중합체(이하, EVOH 라고 약칭하는 경우가 있다) 필름, 실리카 증착 필름 등의 고가스 배리어 필름이 검토되고 있다.

[0003] 그러나, 이들 증착층은, 수십 nm 의 얇은 층이기 때문에, 라미네이트 필름 제작 공정이나 진공 단열체 제작 공정에서의 굴곡에 의해 가스 배리어성이 저하되는 문제가 있다. 이 해결책으로서, 가스 배리어성 수지에 필러를 함유시킴으로써, 내핀홀성을 향상시키는 기술이 알려져 있다(일본 공개특허공보 2002-310385호 참조). 또, 기재 필름의 표면 처리를 실시함으로써, 안정적으로 배리어성을 발현시키는 기술도 검토되어 있다(일본 공개특허공보 2005-290108호 참조).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-310385호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-290108호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 그러나, 이와 같은 기술을 사용해도, 굴곡에 의해 증착층에 핀홀이나 크랙을 발생시켜, 가스 배리어성이 저하되기 때문에, 라미네이션 등의 가공시에 있어서의 증착층의 내굴곡성의 향상이 요망되고 있었다.

[0006] 본 발명의 목적은 라미네이션 등의 증착 필름 가공시의 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하여, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있는 증착 필름을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 기재 필름과,

[0008] 이 기재 필름에 적층되는 금속 증착층을 구비하는 증착 필름으로서,

[0009] 상기 금속 증착층의 전자 현미경으로 측정되는 평균 입자직경이 150 nm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 금속 증착층의 평균 두께로는 30 nm 이상 100 nm 이하가 바람직하고, 상기 기재 필름이 무기 산화물을 추가로 함유하고 있는 것이 바람직하고, 상기 금속 증착층에 적층되는 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 수지 코트층을 추가로 구비하고 있어도 되고, 폴리비닐알코올계 중합체 이외의 열가소성 수지를 함유하는 층을 추가로 구비하고 있어도 된다.

[0011] 또, 본 발명에는, 당해 증착 필름을 갖는 포장 재료 및 당해 증착 필름을 갖는 진공 단열체도 포함된다.

[0012] 나아가 본 발명에는, 당해 증착 필름의 제조 방법으로서, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량이 1.1 질량% 이하인 것, 증착시의 기재 필름의 표면 온도가 60 ℃ 이하인 것, 증착 전 기재 필름의 표면을 플라즈마 처리하는 것을 특징으로 하는 증착 필름의 제조 방법도 포함된다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명의 증착 필름은 라미네이션 등의 증착 필름 가공시의 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하여, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, 당해 증착 필름은 포장 재료나 진공 단열체의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1 은 실시예 2 의 증착 필름의 주사형 전자 현미경 사진이다. 도면의 가로폭은 1.94  $\mu\text{m}$  에 상당한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] [증착 필름]

[0016] 본 발명의 증착 필름은,

[0017] 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 기재 필름과,

[0018] 이 기재 필름에 적층되는 금속 증착층을 구비하고, 상기 금속 증착층의 전자 현미경으로 측정되는 평균 입자직경이 150 nm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0019] 이하, 기재 필름, 금속 증착층의 순서로 설명한다.

[0020] <기재 필름>

[0021] 상기 기재 필름에 함유되는 폴리비닐알코올계 중합체는, 비닐에스테르 단독 중합체, 또는 비닐에스테르를 40 몰% 이상 함유하는 다른 단량체와의 공중합체를, 알칼리 촉매 등을 사용하여 비누화하여 얻어진다. 상기 비닐에스테르로는, 아세트산비닐이 대표적인 것으로서 예시되지만, 그 밖의 지방산 비닐에스테르(프로피온산비닐, 피발산비닐 등)도 사용할 수 있다. 또, 상기 폴리비닐알코올계 중합체는, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위이면, 다른 단량체, 예를 들어, 에틸렌; 프로필렌, 부틸렌, 이소부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의  $\alpha$ -올레핀; (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산 또는 그 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란계 화합물; 불포화 술폰산 또는 그 염; N-비닐피롤리돈 등의 비닐피롤리돈 화합물 등의 1종 또는 복수 종을 공중합시킨 것이어도 된다. 이들 중에서도, 공중합시키는 단량체로는, 얻어지는 폴리비닐알코올계 중합체의 용융 성형이 용이해지는 관점에서, 에틸렌이 바람직하다. 상기 다른 단량체가 에틸렌인 경우, 상기 폴리비닐알코올계 중합체를 구성하는 전체 단위에 대한 에틸렌 단위의 함유량으로서는, 3 몰% ~ 60 몰% 이고, 10 몰% ~ 60 몰% 가 바람직하고, 20 몰% ~ 55 몰% 가 보다 바람직하다.

[0022] 상기 기재 필름에 함유되는 폴리비닐알코올계 중합체의 제조는 공지된 방법으로 실시할 수 있다. 제조시에 연쇄 이동제를 사용해도 되며, 연쇄 이동제로는, 예를 들어, 알킬티올류 등을 들 수 있다.

[0023] 또, 상기 폴리비닐알코올계 중합체의 비누화도(비닐알코올 단위 및 비닐에스테르 단위의 합계에 대한 비닐알코올 단위의 비율(몰%))로는, 90 몰% 이상이 바람직하고, 95 몰% 이상이 보다 바람직하고, 99 몰% 이상이 더욱 바람직하다. 비누화도가 90 몰% 미만이면, 당해 증착 필름의 고습도하에서의 가스 배리어성이 저하될 우려가 있다. 폴리비닐알코올계 중합체가 비누화도가 상이한 2 종류 이상의 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 경우에는, 각각의 폴리비닐알코올계 중합체의 함유 질량비에 의해 산출되는 평균값을 비누화도로 한다. 상기 폴리비닐알코올계 중합체의 비누화도는 핵자기 공명(NMR)법에 의해 구할 수 있다.

[0024] 상기 기재 필름의 20 ℃ - 65 %RH 로 측정되는 산소 투과 계수로는, 50  $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이하가 바람직하고, 10  $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이하가 보다 바람직하고, 5  $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이하가 더욱 바람직하고, 1  $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이하가 특히 바람직하다. 산소 투과 계수가 상기 상한 이하이면, 진공 단열체로 했을 때에 배리어 필름의 두께를 얇게 할 수 있어, 비용도 저감할 수 있다.

[0025] 여기서, 「20 ℃ - 65 %RH」란, 20 ℃ 에 있어서 상대 습도 65 % 인 것을 나타내고, 「50  $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot$

atm」이란, 필름 두께 20  $\mu\text{m}$  로 환산했을 때에, 필름 1  $\text{m}^2$ , 산소 가스 1 기압의 압력차에 기초하여, 1 일당 50 ml 의 산소가 투과되는 것을 나타낸다.

[0026] 상기 기재 필름의 평균 두께로는 특별히 한정되지 않지만, 30  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 25  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 20  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 또, 상기 평균 두께로는, 5  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 7  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고, 10  $\mu\text{m}$  이상이 더욱 바람직하다.

[0027] 상기 기재 필름의 제조 방법으로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 캐스트법을 들 수 있고, 무연신 및 연신 중 어느 것이어도 된다. 필름의 연신 방법으로는, 2 축 연신, 1 축 연신 및 인플레이션 중 어느 것이어도 된다.

[0028] 연신을 실시하는 방법으로는 특별히 한정되지 않으며, 동시 연신, 축차 연신 중 어느 방식도 가능하다. 연신 배율로는, 면적 배율로서 12 배 이하가 바람직하고, 11 배 이하가 보다 바람직하다. 또, 연신 배율로는, 면적 배율로서 8 배 이상이 바람직하고, 9 배 이상이 보다 바람직하다. 면적 배율을 8 ~ 12 배로 하는 것이, 얻어지는 필름 두께의 균일성, 가스 배리어성 및 기계적 강도 면에서 바람직하다. 면적 배율이 8 배 미만이면, 연신 불균일이 남기 쉬워지는 경우가 있고, 또 12 배를 초과하면, 연신시에 필름의 파단이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.

[0029] 또, 연신 전의 원반(原反)에 미리 함수시켜 두는 것에 의해, 연속 연신이 용이해진다. 연신 전 원반의 수분율로는 2 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 연신 전 원반의 수분율로는 30 질량% 이하가 바람직하고, 25 질량% 이하가 보다 바람직하고, 20 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 수분율이 2 질량% 미만인 경우, 연신 불균일이 남기 쉽고, 또 특히 텐터로 연신하는 경우, 그림에 가까운 부분의 연신 배율이 높아지기 때문에, 그림 부근에서의 찢어짐이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, 수분율이 30 질량% 를 초과하는 경우, 연신된 부분의 탄성률이 낮고, 미연신 부분과의 차이가 충분하지 않아, 연신 불균일이 남기 쉬워지는 경우가 있다.

[0030] 연신 온도로는, 연신 전 원반의 수분율에 따라 다소 상이하기도 하지만, 일반적으로 50  $^{\circ}\text{C}$  ~ 130  $^{\circ}\text{C}$  의 범위가 사용된다. 특히 동시 2 축 연신에 있어서는, 70  $^{\circ}\text{C}$  ~ 100  $^{\circ}\text{C}$  의 범위에 있어서, 두께 불균일이 적은 2 축 연신 필름이 얻어지기 쉽고, 축차 2 축 연신에 있어서는, 롤에서의 길이 방향의 연신에 있어서는 70  $^{\circ}\text{C}$  ~ 100  $^{\circ}\text{C}$ , 텐터에서의 폭방향의 연신에 있어서는 80  $^{\circ}\text{C}$  ~ 120  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에 있어서, 두께 불균일이 적은 2 축 연신 필름이 얻어지기 쉽다.

[0031] 상기 폴리비닐알코올계 중합체는 무기 산화물을 함유해도 된다. 이 무기 산화물로는 특별히 한정되지 않지만, 산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화세륨, 산화텅스텐, 산화몰리브덴 및 이들의 복합체 등이 사용된다. 이들 무기 산화물 중에서는, 산화규소, 산화규소-산화마그네슘이 바람직하고, 산화규소가 보다 바람직하다.

[0032] 상기 무기 산화물의 함유량으로는, 폴리비닐알코올계 중합체 100 질량% 에 대하여, 0.001 질량% 이상이 바람직하고, 0.005 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.01 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또, 무기 산화물의 함유량으로는, 1 질량% 이하가 바람직하고, 0.75 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 무기 산화물의 함유량이 1 질량% 를 초과하면 겔, 피시 아이 등이 발생하기 쉬워져, 증착 누락 등에 의해 가스 배리어성이 저하되는 경우가 있다.

[0033] 상기 무기 산화물의 레이저 회절 산란법으로 측정되는 평균 입자직경으로는, 2  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 2.5  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하다. 또, 산화물의 평균 입자직경으로는, 10  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 5  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 3.5  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 무기 산화물의 평균 입자직경이 10  $\mu\text{m}$  를 초과하면, 겔, 피시 아이 등이 발생하기 쉬워진다. 또, 2  $\mu\text{m}$  미만이면, 가스 배리어성이 저하되는 경우가 있다. 무기 산화물의 첨가 방법으로는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 폴리비닐알코올계 중합체의 제조시에, 수분산액으로서 첨가하고 나서 응고욕으로 석출하여 건조시키는 방법, 압출기 등으로 용융 혼련하는 방법, 드라이 블렌드하는 방법, 마스터 배치를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0034] 또, 상기 폴리비닐알코올계 중합체에는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 산화 방지제, 가소제, 열안정제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 착색제, 필러 등을 블렌드할 수도 있다.

[0035] <금속 증착층>

[0036] 본 발명의 금속 증착 필름은 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 기재 필름에 적층되는 금속 증착층을 갖는다.

증착되는 금속으로는, 알루미늄이 가볍고 유연성 및 광택성이 풍부하다는 이점을 갖기 때문에 바람직하다.

이 금속 증착층의 평균 입자직경으로는 150 nm 이하이고, 125 nm 이하가 바람직하고, 100 nm 이하가 보다 바람직하고, 75 nm 이하가 더욱 바람직하고, 50 nm 이하가 특히 바람직하다. 또, 상기 금속 증착층의 평균 입자직경으로는, 하한은 특별히 한정은 없지만, 10 nm 이상이 바람직하고, 15 nm 이상이 보다 바람직하고, 20 nm 이상이 더욱 바람직하다. 이 금속 증착층의 입자직경은 주사형 전자 현미경 등의 전자 현미경으로 측정되는 것이며, 상기 금속 증착층이 금속 입자로 형성되어 있는 경우에는 이 금속 입자의 입자직경을, 금속 입괴(粒塊)로 형성되어 있는 경우에는 이 입괴를 부여하는 금속 입자의 입자직경을 의미한다. 또, 금속 증착층의 평균 입자직경은 전자 현미경으로 관찰되는 금속 입자 등의 동일 방향에 대한 각각의 최대 길이를 개수 평균한 것을 의미한다.

[0037] 상기 금속 증착층의 평균 두께로는, 100 nm 이하가 바람직하고, 90 nm 이하가 보다 바람직하고, 80 nm 이하가 더욱 바람직하다. 또, 상기 금속 증착층의 평균 두께로는, 15 nm 이상이 바람직하고, 20 nm 이상이 보다 바람직하고, 30 nm 이상이 더욱 바람직하다. 평균 두께가 100 nm 를 초과하면, 진공 단열체에 있어서 히트 브리지가 발생하기 쉬워져, 단열 효과가 저하될 우려가 있다. 평균 두께가 15 nm 미만이면, 가스 배리어성이 불충분해질 우려가 있다. 또한, 상기 금속 증착층의 평균 두께란, 전자 현미경에 의해 측정되는 금속 증착층 단면의 임의의 10 점에 있어서의 두께의 평균값이다.

[0038] 상기 금속 증착층의 평균 입자직경을 150 nm 이하로 하는 방법으로는, 증착 필름의 제조에 있어서, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 1.1 질량% 이하로 하는 것, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 60 ℃ 이하로 하는 것, 증착 전 기재 필름의 표면을 플라즈마 처리하여 개질하는 것 등의 방법을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량으로는, 1.1 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.3 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또, 상기 휘발분의 함유량으로는, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.03 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 여기서, 휘발분의 함유량은 105 ℃ 에 있어서의 건조 전후의 질량 변화로부터 하기 식에 의해 구해진다.

[0040] 휘발분의 함유량(질량%) = [(건조 전 질량 - 건조 후 질량)/건조 후 질량] × 100

[0041] 금속 증착을 실시할 때의 기재 필름의 표면 온도로는, 60 ℃ 이하가 바람직하고, 55 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 50 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또, 증착시의 기재 필름의 표면 온도로는, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0 ℃ 이상이 바람직하고, 10 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 20 ℃ 이상이 더욱 바람직하다.

[0042] 증착 전 기재 필름의 표면을 플라즈마 처리하는 방법으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있지만, 이 중에서도 대기압 플라즈마 처리가 바람직하다. 대기압 플라즈마 처리에 있어서는, 방전 가스로서, 질소 가스, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈 등이 사용된다. 이 중에서도, 질소, 헬륨, 아르곤이 바람직하게 사용되고, 특히 질소가 비용을 저감할 수 있어, 바람직하게 사용된다.

[0043] 본 발명의 증착 필름은 상기 금속 증착층에 적층되는 폴리비닐알코올계 중합체를 함유하는 수지 코트층을 추가로 가져도 된다. 수지 코트층을 추가로 가짐으로써, 당해 증착 필름 제조에 있어서 일어날 수 있는, 후공정의 라미네이션 등의 필름 가공에 있어서의 굴곡에 의한 가스 배리어성의 저하를 추가로 억제할 수 있다. 수지 코트층의 재료로는, 수용성 또는 수분산성 폴리머, 즉, 상온에서 물을 주성분으로 하는 용매에 완전히 용해 또는 미분산 가능한 고분자인 것이 바람직하다. 이와 같은 폴리머로는, 특별히 한정되지 않지만, 기재 필름에 사용할 수 있는 폴리비닐알코올계 중합체로서 예시한 것 중, 수용성 또는 수분산성 등을 갖는 폴리머를 들 수 있다.

[0044] 상기 수지 코트층에는, 팽윤성 무기 층상 규산염을 분산시켜도 된다. 수지 코트층 중의 폴리비닐알코올계 중합체에 대한 상기 팽윤성 무기 층상 규산염의 함유량으로는 특별히 한정되지 않지만, 고형분 환산으로, 0.5 질량% ~ 55 질량% 가 바람직하다. 55 질량% 를 초과하면, 수지 코트층의 유연성이 저하되어 크랙 등의 결점을 발생시키기 쉬워진다. 팽윤성 무기 층상 규산염의 함유량으로는, 1 질량% ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 3 질량% ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하고, 5 질량% ~ 20 질량% 가 특히 바람직하다.

[0045] 상기 금속 증착층에 상기 수지 코트층을 적층하는 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 금속 증착층 상에, 수지 조성물의 도포액을 기재 필름층의 표면에 도포, 건조 및 열처리를 실시하여 코팅하는 방법, 금속 증착층에 수지 코트층을 라미네이트하는 방법이 바람직하다. 또, 금속 증착층과 수지 코트층의 계면은 코로나 처리, 앵커 코트제 등에 의한 처리 등이 되어 있어도 된다. 상기 코팅하는 방법으로는, 다이렉트 그라비아법이나 리

버스 그라비아법, 마이크로 그라비아법, 2 개 롤 비트 코팅법, 보텀 피드 3 개 리버스 코팅법 등의 롤 코팅법 ; 닥터 나이프법, 다이 코팅법, 딥 코팅법, 바 코팅법 및 이들을 조합한 코팅법 등을 들 수 있다. 수지 코트층의 평균 두께로는, 특별히 한정되지 않지만, 10  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 2  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다. 수지 코트층의 평균 두께로는, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 효과적인 가스 배리어성을 얻기 위해서는 0.001  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 증착 필름은 폴리비닐알코올계 중합체 이외의 열가소성 수지를 함유하는 층을 추가로 갖고 있어도 된다. 상기 열가소성 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 연신되어 있어도 된다. 상기 열가소성 수지로 이루어지는 층은 당해 증착 필름의 기재 필름, 금속 증착층 및 수지 코트층 중 어느 것에 적층되어 있어도 되고, 이들 층과 접착층을 개재하고 있어도 된다.

[0047] 당해 증착 필름은, 상기 서술한 바와 같이, 증착 가공시의 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하여, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있고, 단열성 및 가스 배리어성이 모두 우수하므로, 포장 재료나 진공 단열체의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0048] 실시예

[0049] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] [증착 필름의 제조]

[0051] <실시예 1>

[0052] 카부시키키가이샤 쿠라레 제조 에틸렌-비닐알코올 공중합체 F101A (에틸렌 함유량 32 몰%, 비누화도 99.9 %) 100 질량부에 대하여, 무기 산화물로서, 후지 실리시아 화학 주식회사 제조 합성 실리카 (「사일리시아」 310P, 레이저법으로 측정된 평균 입자직경 2.7  $\mu\text{m}$ ) 를 0.03 질량부가 되도록 텀블러를 사용하여 드라이 블렌드를 실시한 후, 240  $^{\circ}\text{C}$  에서 용융하고, 다이로부터 캐스팅롤 상에 압출함과 동시에 에어 나이프를 사용하여 공기를 풍속 30 m/초로 분사하여, 두께 170  $\mu\text{m}$  의 미연신 필름을 얻었다. 이 필름을 80  $^{\circ}\text{C}$  의 온수에 10 초 접촉시키고, 텐터식 동시 2 축 연신 설비에 의해 90  $^{\circ}\text{C}$  에서 세로 방향으로 3.2 배, 가로 방향으로 3.0 배 연신하고, 나아가 170  $^{\circ}\text{C}$  로 설정한 텐터 내에서 5 초간 열처리를 실시하여, 두께 12  $\mu\text{m}$ , 전체 폭 3.6 m 의 연신 열처리 필름을 얻었다. 이 필름을 되감으면서, 필름 전체 폭에 있어서의 중앙 위치를 중심으로 하여 폭 80 cm 를 슬릿하여, 4,000 m 길이의 롤을 얻었다.

[0053] 상기 롤의 전체 폭 80 cm 에 있어서의 중앙부로부터, 휘발분 측정용 소편을 잘라내고, 열풍 건조기를 사용하여 105  $^{\circ}\text{C}$  에서 3 시간 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 하기 식에 의해 휘발분의 함유량을 구하였다.

[0054] 휘발분의 함유량 (질량%) = [(건조 전 질량 - 건조 후 질량)/건조 후 질량]  $\times$  100

[0055] 실시예 1 의 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량은 0.15 질량% 였다. 제조한 2 축 연신 필름은, 막제조 후, 흡습을 방지하기 위하여, 신속하게 알루미늄박 라미네이트 필름으로 곤포하였다.

[0056] 상기 필름을 기재 필름으로 하여, 넷폰 진공 기술사 제조 배치식 증착 설비 EWA-105 를 사용하고, 기재 필름의 표면 온도 38  $^{\circ}\text{C}$ , 필름 주행 속도 200 m/분으로, 필름 편측에 알루미늄을 증착시켜 증착 필름을 얻었다. 증착된 알루미늄의 두께 (금속 증착층의 평균 두께) 는 70 nm 였다.

[0057] 알루미늄 증착층의 평균 입자직경은 알루미늄 증착층의 표면측으로부터, SEM (주사형 전자 현미경) 을 사용하여 직접 관찰에 의해 결정하였다. 또한, 여기서 말하는 평균 입자직경이란, 도 1 에 나타내는 SEM 사진 (배율 : 60,000 배, 측정 하한값 : 10 nm) 에 있어서의  $n = 100$  의 평균값을 말한다. SEM 관찰은 에스·아이·아이 나노테크놀로지 주식회사 제조 ZEISS ULTRA 55 로 측정을 실시하였다. 검출기로는, 반사 전자 검출기를 사용하였다. 실시예 1 에 있어서의 알루미늄 증착층의 평균 입자직경은 35 nm 였다.

[0058] 수지 코트층으로서, 폴리에틸렌-아세트산비닐 중합체의 비누화에 의해 얻어진 폴리에틸렌-비닐알코올 공중합체인 카부시키키가이샤 쿠라레 제조 「EXCEVAL」 RS-3110 (에틸렌 함유량 6 몰%, 비누화도 98 % 이상) 33.75 g 을, 이온 교환수 326.5 g 에 첨가하고, 90  $^{\circ}\text{C}$  로 가열하면서 1 시간 교반하여 수용액을 얻었다. 이 수용액을 실온에까지 냉각시킨 후, 용액의 안정성 향상을 위해, 50 질량% 의 이소프로필알코올 수용액 64.75 g 을 첨가하였다. 나아가 이 용액에 토피 공업 주식회사 제조 NHT-줄B2 (합성 핵토라이트의 수분산액, 고형분 농도 5 질

량%, 평균 입자직경 3.8  $\mu\text{m}$ , 표준 편차 2.2  $\mu\text{m}$ ) 76 g 을 첨가하고, 팽윤성 무기 층상 규산염을 함유하는 500 g 의 수지 조성물을 얻었다. 액 중의 고형분 농도는 7.5 질량%, 고형분 중의 팽윤성 무기 층상 규산염의 함유량은 10 질량% 였다. 이 수지 조성물을 상기 얻어진 증착 필름의 알루미늄 증착층측에 코트하고, 열풍 건조기로 100  $^{\circ}\text{C}$  에서 20 초 건조를 실시하였다. 건조 후의 수지 코트층 (상기 에틸렌-비닐알코올 공중합체와 팽윤성 무기 층상 규산염의 조성물로 형성된 층) 의 평균 두께는 1.5  $\mu\text{m}$  였다.

[0059] 상기 얻어진 수지 코트층을 구비하는 증착 필름 (코트 필름) 을 사용하여, 산소 투과도 (OTR) 의 평가를 실시하였다. OTR 은, 시료 필름의 일부를 잘라내고, MOCON INC. 제조 산소 투과율 측정 장치 OX-TRAN2/20 형 (검출 한계값 0.01  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) 을 사용하여 코트 필름의 수지 코트층측의 습도 90 %RH, 기재 필름측의 습도 0 %RH, 온도 40  $^{\circ}\text{C}$  의 조건하에서 JIS K7126 (등압법) 에 기재된 방법에 준하여 측정하였다. 실시예 1 의 코트 필름의 산소 투과도는 0.08  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이었다. 여기서 산소 투과도는 시료 필름을 투과하는 산소의 단위 면적 ( $\text{m}^2$ ), 단위 시간 (day) 및 시료 필름 양면 간의 단위 압력차 (atm) 당 체적을 나타낸다.

[0060] 상기 코트 필름에, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 무연신 폴리프로필렌 필름 (미즈이 화학 토셀로 주식회사 제조, RXC-21) 과, 두께 15  $\mu\text{m}$  의 폴리에스테르 연신 필름 (토레이 주식회사 제조 「루미러」 P60) 을, 접착제를 사용하여 드라이 라미네이트에 의해 적층하여, 다층 필름을 얻었다. 이 다층 필름의 층 구성은 폴리에스테르 연신 필름/코트 필름/무연신 폴리프로필렌 필름이고, 상기 코트 필름의 수지 코트층측이 폴리에스테르 연신 필름측이 되도록 적층하였다. 접착제로서, 미즈이 화학 주식회사 「타케락」 A-385/ 「타케네이트」 A-50 을 사용하고, 도포량을 고형분 4  $\text{g}/\text{m}^2$  로 하여, 50  $^{\circ}\text{C}$  에서 5 초간 건조시켰다. 또, 건조 후 추가로 40  $^{\circ}\text{C}$  에서 3 일간 에이징하였다.

[0061] 상기 다층 필름을 사용하여, 산소 투과도의 평가를 실시하였다. 산소 투과도는 0.09  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이었다. 즉, 라미네이션 가공에 의한 산소 투과도의 상승은 0.01  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이었다.

[0062] <실시예 2>

[0063] 실시예 1 에서 얻어진 수지 코트층 형성 전의 증착 필름을 사용하여, 실시예 1 에 기재된 층 구성과 조건으로 라미네이션을 실시하여, 다층 필름을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 조건으로 산소 투과도의 측정을 실시한 결과, 증착 필름의 산소 투과도 (라미네이트 전 OTR) 는 0.07  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ , 다층 필름 (라미네이트 후 OTR) 의 산소 투과도는 0.11  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이었다. 즉, 라미네이션 가공에 의한 산소 투과도의 상승은 0.04  $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  이었다.

[0064] <실시예 3, 4 및 5>

[0065] 실시예 1 에 있어서, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 43  $^{\circ}\text{C}$  (실시예 3), 48  $^{\circ}\text{C}$  (실시예 4), 53  $^{\circ}\text{C}$  (실시예 5) 로 각각 변경하고, 수지 코트층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 실시예의 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0066] <실시예 6, 7 및 8>

[0067] 실시예 5 에 있어서, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 0.45 질량% (실시예 6), 0.70 질량% (실시예 7), 0.95 질량% (실시예 8) 로 한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 실시예의 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0068] <실시예 9>

[0069] 실시예 1 에 있어서, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 1.05 질량% 로 하고, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 38  $^{\circ}\text{C}$  로 하고, 수지 코트층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0070] <실시예 10, 11 및 12>

[0071] 실시예 1 에 있어서, 증착한 알루미늄의 두께 (금속 증착층의 평균 두께) 를 95 nm (실시예 10), 50 nm (실시예 11), 25 nm (실시예 12) 로 하고, 수지 코트층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 실시예의 어

는 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0072] <실시에 13>

[0073] 실시예 9 에 있어서, 증착 전 기재 필름에, 방전 가스로서 헬륨을 사용하여, 출력 700 W, 방전량 212 W·min/m<sup>2</sup>, 라인 스피드 100 m/min 으로 플라즈마 처리를 실시하고, 또, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 53 ℃ 로 한 것 이외에는 실시예 9 와 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0074] <실시에 14>

[0075] 실시예 13 에 있어서, 기재 필름의 제조에 있어서의 EVOH 의 용융 전에 합성 실리카를 첨가하지 않고, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 38 ℃ 로 한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 성능이 확인되었다.

[0076] <비교예 1>

[0077] 실시예 1 에 있어서, 기재 필름의 제조에 있어서의 EVOH 의 용융 전에 합성 실리카를 첨가하지 않고, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 1.15 질량% 로 하고, 수지 코트층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였다. 얻어진 증착 필름의 금속 증착층의 평균 입자직경은 155 nm 이고, 증착 필름의 산소 투과도는 0.16 ml/m<sup>2</sup>·day·atm, 다층 필름의 산소 투과도는 0.28 ml/m<sup>2</sup>·day·atm 이며, 가스 배리어성의 악화가 보이고, 성능이 불충분하였다.

[0078] <비교예 2>

[0079] 실시예 1 에 있어서, 기재 필름의 제조에 있어서의 EVOH 의 용융 전에 합성 실리카를 첨가하지 않고, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 0.15 질량% 로 하고, 수지 코트층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였지만, 가스 배리어성의 악화가 보이고, 성능이 불충분하였다.

[0080] <비교예 3>

[0081] 실시예 2 에 있어서, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 62 ℃ 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였지만, 라미네이트 전후의 가스 배리어성의 악화 (OTR 악화) 가 크고, 성능이 불충분하였다.

[0082] <비교예 4>

[0083] 실시예 13 에 있어서, 증착시의 기재 필름의 표면 온도를 62 ℃ 로 하고, 증착 전 기재 필름에 함유되는 휘발분의 함유량을 0.15 질량% 로 한 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 하여 증착 필름 및 다층 필름을 얻고, 이들의 평가를 실시하였지만, 라미네이트 전후의 가스 배리어성의 악화 (OTR 악화) 가 크고, 성능이 불충분하였다.

[0084] 표 1 에 있어서, 「무기 산화물」, 「플라즈마 처리」 및 「수지 코트층」 란의 「○」 는 그들을 사용한 것, 실시한 것 또는 형성한 것을 나타내고, 「×」 는 그것들을 사용하지 않은 것, 실시하지 않은 것 또는 형성하지 않은 것을 나타낸다. 사용한 「무기 산화물」 은 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 「합성 실리카」 이다.

표 1

|       | 무기 산화물 | 증착 전의<br>기재 필름에<br>함유되는<br>화합물의<br>함유량 | 증착시의<br>기재 필름의<br>표면 온도 | 불안조마<br>처리 | 수지 코트층<br>의 존재 | 금속 증착층<br>의 평균 두께 | 금속 증착층<br>의 평균 입자직경 | 라미네이트 전<br>OTR             | 라미네이트 후<br>OTR             | OTR 차         |
|-------|--------|----------------------------------------|-------------------------|------------|----------------|-------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
|       | O/x    | 질량%                                    | ℃                       | O/x        | O/x            | nm                | nm                  | mL/m <sup>2</sup> ·day·atm | mL/m <sup>2</sup> ·day·atm | 후 OTR - 전 OTR |
| 실시예1  | O      | 0.15                                   | 38                      | x          | O              | 70                | 35                  | 0.08                       | 0.09                       | 0.01          |
| 실시예2  | O      | 0.15                                   | 38                      | x          | x              | 70                | 35                  | 0.07                       | 0.11                       | 0.04          |
| 실시예3  | O      | 0.15                                   | 43                      | x          | x              | 70                | 64                  | 0.09                       | 0.12                       | 0.03          |
| 실시예4  | O      | 0.15                                   | 48                      | x          | x              | 70                | 74                  | 0.09                       | 0.13                       | 0.04          |
| 실시예5  | O      | 0.15                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 95                  | 0.10                       | 0.15                       | 0.05          |
| 실시예6  | O      | 0.45                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 118                 | 0.13                       | 0.18                       | 0.05          |
| 실시예7  | O      | 0.70                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 123                 | 0.15                       | 0.20                       | 0.05          |
| 실시예8  | O      | 0.95                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 142                 | 0.15                       | 0.23                       | 0.08          |
| 실시예9  | O      | 1.05                                   | 38                      | x          | x              | 70                | 92                  | 0.11                       | 0.18                       | 0.07          |
| 실시예10 | O      | 0.15                                   | 38                      | x          | x              | 95                | 42                  | 0.05                       | 0.07                       | 0.02          |
| 실시예11 | O      | 0.15                                   | 38                      | x          | x              | 50                | 55                  | 0.60                       | 0.65                       | 0.05          |
| 실시예12 | O      | 0.15                                   | 38                      | x          | x              | 25                | 72                  | 1.21                       | 1.30                       | 0.08          |
| 실시예13 | O      | 1.05                                   | 53                      | O          | x              | 70                | 102                 | 0.11                       | 0.15                       | 0.04          |
| 실시예14 | x      | 1.05                                   | 38                      | O          | x              | 70                | 143                 | 0.16                       | 0.25                       | 0.09          |
| 비교예1  | x      | 1.15                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 155                 | 0.16                       | 0.28                       | 0.12          |
| 비교예2  | x      | 0.15                                   | 53                      | x          | x              | 70                | 152                 | 0.06                       | 0.17                       | 0.11          |
| 비교예3  | O      | 0.15                                   | 62                      | x          | x              | 70                | 163                 | 0.18                       | 0.32                       | 0.14          |
| 비교예4  | O      | 0.15                                   | 62                      | O          | x              | 70                | 153                 | 0.16                       | 0.28                       | 0.12          |

표 1의 결과로부터 나타나는 바와 같이, 실시예의 증착 필름은 금속 증착층의 전자 현미경으로 측정되는 평균 입자직경이 150 nm 이하이고, 라미네이션 가공 전후로 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하고, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있다. 한편, 비교예의 증착 필름은 평균 입자직경이 150 nm 를 초과하고 있고, 라미네이션 가공 전후로 핀홀이나 크랙이 발생하여, 가스 배리어성이 악화되고 있다.

#### 산업상 이용가능성

본 발명의 증착 필름에 의하면, 라미네이션 등의 증착 필름 가공시에 핀홀이나 크랙의 발생을 억제하여, 가스 배리어성의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, 당해 증착 필름은 포장 재료나 진공 단열체의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

도면

도면1

