



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0054339  
(43) 공개일자 2022년05월02일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08J 7/04</i> (2020.01) <i>B29C 55/12</i> (2006.01)<br/> <i>B32B 27/30</i> (2006.01) <i>B32B 27/32</i> (2006.01)<br/> <i>B65D 81/38</i> (2006.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 29/04</i> (2006.01)<br/> <i>C09D 123/08</i> (2006.01) <i>C09D 129/04</i> (2006.01)<br/> <i>F16L 59/065</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C08J 7/0423</i> (2022.01)<br/> <i>B29C 55/12</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7009549<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2020년08월21일<br/>                 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년03월22일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/031678<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2021/039646<br/>                 국제공개일자 2021년03월04일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 JP-P-2019-152815 2019년08월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 주식회사 쿠라레<br/>                 일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621</p> <p>(72) 발명자<br/>                 이시하라 히사시<br/>                 일본 오카야마켄 7138550 구라시키키시 다마시마오<br/>                 토시마 7471 주식회사 쿠라레 내</p> <p>(74) 대리인<br/>                 장훈</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **다층 구조체, 진공 포장백 및 진공 단열체**

**(57) 요약**

기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 이 순서로 구비하고, 기재(X)가 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름으로 이루어지고, 오버코트층(Z)이 비닐 알코올 단위(a)와 상기 비닐 알코올 단위(a) 이외의 극성기를 갖는 단량체 단위(b)를 갖는 변성 폴리비닐 알코올(A)을 포함하고, 오버코트층(Z)의 두께가 0.003 $\mu$ m 이상 5 $\mu$ m 이하인, 다층 구조체.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/306* (2013.01)

*B32B 27/32* (2021.01)

*B65D 81/38* (2013.01)

*C08J 5/18* (2021.05)

*C08L 23/0861* (2013.01)

*C08L 29/04* (2013.01)

*C09D 123/0861* (2013.01)

*C09D 129/04* (2013.01)

*F16L 59/065* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 이 순서로 구비하고,  
 기재(X)가 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름으로 이루어지고,  
 오버코트층(Z)이 비닐 알코올 단위(a)와 상기 비닐 알코올 단위(a) 이외의 극성기를 갖는 단량체 단위(b)를 갖는 변성 폴리비닐 알코올(A)을 포함하고,  
 오버코트층(Z)의 두께가 0.003 $\mu$ m 이상 5 $\mu$ m 이하인, 다층 구조체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 변성 폴리비닐 알코올(A)을 구성하는 전 단량체 단위 중의, 극성기를 갖는 단량체 단위(b)의 비율이 0.05몰% 이상 30몰% 이하인, 다층 구조체.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 극성기가, 카복시기, 에스테르기 및 실라놀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 다층 구조체.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 이하의 순서 (1) 내지 (3)으로 구해지는 최대 강도 비  $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 가 1.20 이상인, 다층 구조체.

(1) 오버코트층(Z)의 표면의 임의로 선택되는 5개 지점에서 TOF-SIMS에 의한 깊이 방향의 분석을 행한다.

(2) 검출되는 프래그먼트마다, 각 측정 지점에서의 프래그먼트의 최대 강도의 평균 값(I(B)), 및 각 측정 지점에서의 측정 개시점과 최대 강도의 측정점과의 중간의 측정점에서의 강도의 평균 값(I(C))을 구하고, 이들의 비를 강도 비  $(I(B)/I(C))$ 라고 한다.

(3) 구해진 프래그먼트마다의 강도 비  $(I(B)/I(C))$  중에서 최대의 것을 최대 강도 비  $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 라고 한다.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z) 이외의 다른 층(J)을 추가로 구비하는, 다층 구조체.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다른 층(J)을 적어도 2층 구비하고, 상기 적어도 2층의 다른 층(J)의 사이에 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 구비하는, 다층 구조체.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름이, 에틸렌 단위 함유량이 10몰% 이상 65몰% 이하이고 비누화도가 90몰% 이상인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 주성분으로 하는 이축 연신 필름인, 다층 구조체.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM F 392에 준거한 겔보 플렉스 시험에서 반복 왕복동을 3회 행한 후의, 40 $^{\circ}$ C, 0% RH(캐리어 가스측), 90% RH(산소 공급측)의 조건하에 JIS K7126에 준거하여 측정된 산소 투과도가 2.0ml/(m<sup>2</sup>·day·atm) 이하인, 다층 구조체.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 다층 구조체를 포함하는, 진공 포장백.

**청구항 10**

제9항에 기재된 진공 포장백과, 상기 진공 포장백의 내부에 배치된 심재를 구비하고, 상기 내부가 감압되어 있는, 진공 단열체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다층 구조체, 진공 포장백 및 진공 단열체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 냉장고, 주택 단열벽, 저장 탱크 등에 사용되는 단열체로서, 폴리우레탄 폼이 널리 사용되고 있었다. 최근, 이를 대신하는 단열체로서 진공 단열체도 사용되고 있다. 진공 단열체는, 우레탄 폼으로 이루어진 단열체에 의한 단열 특성과 동등한 단열 특성을 보다 얇고 보다 가벼운 형태로 달성하는 것을 가능하게 한다. 진공 단열체는 히트 펌프 응용 기기 등의 열이동 기기, 축열 기기, 거주 공간, 차량내 공간 등을 단열하기 위해 사용하는 단열체로서, 그 용도와 수요를 확대하고 있다.

[0003] 진공 단열체로는, 예를 들어, 진공 포장백과 당해 진공 포장백으로 에워싸인 내부에 배치된 심재를 구비하는 구성을 들 수 있고, 진공 포장백에 요구되는 특성의 하나는 배리어성이다. 이 때문에, 배리어성을 높은 진공 포장백 및 이것에 사용하는 배리어성 필름이 제안되어 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는 가스 배리어성을 높은 진공 포장백에 사용되는 필름으로서, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 필름의 한 면에 증착막과, 당해 증착막과 인접하도록 폴리비닐 알코올에 무기물을 포함한 코트층을 갖는 가스 배리어성 필름이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2008-114520호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 하지만, 상기 종래의 가스 배리어 필름에서는, 예를 들어, 진공 단열체 등의 제조 과정에서 연신이나 굴곡 등의 물리적 스트레스를 받았을 때에, 배리어성이 저하되는 경우가 있다.

[0007] 본 발명의 목적은, 굴곡 등의 물리적 스트레스를 받았을 때에도 높은 배리어성을 유지할 수 있는 다층 구조체, 진공 포장백 및 진공 단열체를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 즉, 본 발명은

[0009] [1] 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 이 순서로 구비하고, 기재(X)가 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름으로 이루어지고, 오버코트층(Z)이 비닐 알코올 단위(a)와 상기 비닐 알코올 단위(a) 이외의 극성기를 갖는 단량체 단위(b)를 갖는 변성 폴리비닐 알코올(A)을 포함하고, 오버코트층(Z)의 두께가 0.003 $\mu$ m 이상 5 $\mu$ m 이하인, 다층 구조체;

[0010] [2] 변성 폴리비닐 알코올(A)을 구성하는 전 단량체 단위 중의, 극성기를 갖는 단량체 단위(b)의 비율이 0.05 몰% 이상 30몰% 이하인, [1]의 다층 구조체;

- [0011] [3] 상기 극성 기가, 카복시기, 에스테르기 및 실라놀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]의 다층 구조체;
- [0012] [4] 이하의 순서 (1) 내지 (3)으로 구해지는 최대 강도 비  $(I(B)/I(C))_{MAX}$ 가 1.20 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 다층 구조체;
- [0013] (1) 오버코트층(Z)의 표면의 임의로 선택되는 5개 지점에서 TOF-SIMS에 의한 깊이 방향의 분석을 행한다.
- [0014] (2) 검출되는 프래그먼트마다, 각 측정 지점에서의 프래그먼트의 최대 강도의 평균 값(I(B)), 및 각 측정 지점에서의 측정 개시점과 최대 강도의 측정점과의 중간 측정점에서의 강도의 평균 값(I(C))을 구하고, 이들의 비를 강도 비  $(I(B)/I(C))$ 라고 한다.
- [0015] (3) 요구된 프래그먼트마다의 강도 비  $(I(B)/I(C))$  중에서 최대의 것을 최대 강도 비  $(I(B)/I(C))_{MAX}$ 라고 한다.
- [0016] [5] 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z) 이외의 다른 층(J)을 추가로 구비하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나의 다층 구조체;
- [0017] [6] 상기 기타 층(J)을 적어도 2층 구비하고, 상기 적어도 2층의 다른 층(J)의 사이에 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 구비하는, [5]의 다층 구조체;
- [0018] [7] 상기 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름이, 에틸렌 단위 함유량 10몰% 이상 65몰% 이하, 비누화도 90몰% 이상의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 주성분으로 하는 이축 연신 필름인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나의 다층 구조체;
- [0019] [8] ASTM F 392에 준거한 겔보 플렉스 시험에서, 반복 왕복동을 3회 행한 후의, 40℃, 0% RH(캐리어 가스측), 90% RH(산소 공급측)의 조건하에 JIS K7126에 준거하여 측정된 산소 투과도가 2.0ml/(m<sup>2</sup> · day · atm) 이하인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나의 다층 구조체;
- [0020] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 하나의 다층 구조체를 포함하는, 진공 포장백;
- [0021] [10] [9]의 진공 포장백과, 상기 진공 포장백의 내부에 배치된 심재를 구비하고, 상기 내부가 감압되어 있는 진공 단열체
- [0022] 를 제공함으로써 달성된다.

**발명의 효과**

- [0023] 본 발명에 의해, 굴곡 등의 물리적 스트레스를 받았을 때에도 높은 배리어성을 유지할 수 있는 다층 구조체, 진공 포장백 및 진공 단열체를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] [도 1] 실시예 4의 TOF-SIMS를 사용한 깊이 방향 분석에서의 SiO<sub>2</sub>의 측정 결과의 하나를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 본 명세서에서 「가스 배리어성」은, 특별히 설명이 없는 한, 수증기 이외의 가스를 배리어하는 성능을 의미한다. 또한, 이 명세서에서, 단순히 「배리어성」으로 기재한 경우에는, 가스 배리어성 및 수증기 배리어성의 양쪽 배리어성을 의미한다. 또한, 「굴곡 등의 물리적 스트레스를 받았을 때에도 높은 배리어성을 유지할 수 있는」 성질을 「내굴곡성」으로 표현하는 경우가 있다.
- [0026] (다층 구조체)
- [0027] 본 발명의 다층 구조체는 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 이 순서로 구비하고, 기재(X)가 이축 연신 폴리비닐 알코올계 수지 필름(이하 「이축 연신 PVA계 수지 필름」이라고 약기하는 경우가 있음)으로 이루어지고, 오버코트층(Z)이 비닐 알코올 단위(a)와 상기 비닐 알코올 단위(a) 이외의 극성 기를 갖는 단량체 단위(b)를 갖는 변성 폴리비닐 알코올(A)(이하 「변성 PVA(A)」라고 약기하는 경우가 있음)을 포함하고, 오버코트층(Z)의 두께가 0.003μm 이상 5μm 이하이다. 본 발명의 다층 구조체는, 기재(X) 위에 무기 증착층(Y)을 구비하고, 또한, 변성 PVA(A)를 포함하는 오버코트층(Z)을 특정한 두께로 구비함으로써, 양호한 내굴곡성을 나타내는 경향이 된다. 한편, 당해 다층 구조체에서는, 기재(X)와 무기 증착층(Y)과는 직접 접촉하고 있어도 좋고, 다른 층이

개재하고 있어도 좋다. 마찬가지로, 무기 증착층(Y)과 오버코트층(Z)은 직접 접촉하고 있어도 좋고, 다른 층이 개재하고 있어도 좋지만, 무기 증착층(Y)과 오버코트층(Z)은 직접 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 당해 다층 구조체에서는, 기재(X)의 양측에 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)이 각각 마련되어 있어도 좋다.

- [0028] (기재(X))
- [0029] 본 발명의 다층 구조체는, 이축 연신 PVA계 수지 필름으로 이루어진 기재(X)를 가짐으로써, 우수한 가스 배리어성을 나타낸다. 또한, 기재(X)가 이축 연신 PVA계 수지 필름으로 구성됨으로써, 후술하는 무기 증착층(Y)과의 친화성이 높아지고, 내굴곡성이 향상된다.
- [0030] 이축 연신 PVA계 수지 필름은 PVA계 수지를 주성분으로 하는 이축 연신 필름이다. 주성분이란 질량 기준으로 가장 함유량이 많은 성분을 말한다. 기재(X), 즉 이축 연신 PVA계 수지 필름에서의 PVA계 수지의 함유량으로는 80질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 99질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0031] PVA계 수지로서는, 비닐에스테르 단위가 비누화되어 이루어진 비닐 알코올 단위를 갖는 것이면 좋고, 예를 들어, 폴리비닐 알코올(이하, 「PVA」라고 약기하는 경우가 있음) 수지, 및 에틸렌-비닐 알코올 공중합체(이하, 「EVOH」라고 약기하는 경우가 있음) 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 내굴곡성이 보다 우수한 다층 구조체를 얻을 수 있는 관점에서, PVA계 수지로서는, EVOH 수지가 바람직하다. 즉, 기재(X)는 이축 연신 EVOH 수지 필름으로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0032] PVA 수지로서는, 예를 들어, 아세트산 비닐, 포름산 비닐, 프로피온산 비닐, 발레르산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 스테아르산 비닐, 피발산 비닐 및 버사트산 비닐 등의 비닐에스테르를, 단독으로 중합하고 이어서 비누화한, PVA 수지를 들 수 있다. 또한, 본 발명에서의 PVA 수지는, 공중합 변성 또는 후변성된 변성 PVA 수지라도 좋다. 비닐에스테르의 단독 중합 및 비닐에스테르 단독 중합체의 비누화는 공지의 방법에 의해 행할 수 있다. 또한, 공중합 변성 PVA 수지는, 예를 들어 상기한 비닐에스테르와, 비닐에스테르와 공중합 가능한 불포화 단량체를 공중합시킨 후에 비누화하여 제조되는 것으로, 그 변성량은 통상 10몰% 미만이다.
- [0033] 비닐에스테르와 공중합 가능한 불포화 단량체로는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, α-옥텐, α-도데센, α-옥타데센 등의 올레핀; 3-부텐-1-올, 4-펜텐-1-올, 5-헥센-1-올 등의 하이드록시기 함유 α-올레핀 및 그 아실화물 등의 유도체; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 운데실렌산 등의 불포화산, 이의 염, 모노에스테르, 또는 디알킬에스테르; 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴 등의 니트릴; 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드; 에틸렌설포산, 알릴설포산, 메타알릴설포산 등의 올레핀설포산 또는 이의 염; 알킬비닐에테르, 디메틸알릴비닐케톤, N-비닐피롤리돈, 염화비닐, 비닐에틸렌 카보네이트, 2,2-디알킬-4-비닐-1,3-디옥솔란, 글리세린모노알릴에테르, 3,4-디아세톡시-1-부텐 등의 비닐 화합물; 아세트산 이소프로페닐, 1-메톡시비닐아세테이트 등의 치환 아세트산 비닐; 염화 비닐리텐, 1,4-디아세톡시-2-부텐, 비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0034] 후변성 PVA 수지는, PVA를, 예를 들어 아세토아세트산 에스테르화, 아세탈화, 우레탄화, 에테르화, 크래프트화, 인산 에스테르화, 옥시알킬렌화 등의 방법으로 후변성함으로써 얻을 수 있다.
- [0035] 본 발명에서, PVA 수지의 점도 평균 중합도는 1100 이상이 바람직하고, 1200 이상이 보다 바람직하다. 또한 PVA 수지의 점도 평균 중합도는 4000 이하가 바람직하고, 2600 이하가 보다 바람직하다. PVA 수지의 점도 평균 중합도가 1100 이상이면, 얻어지는 진공 포장백의 기계 강도가 양호해지므로 바람직하다. 한편, 점도 평균 중합도가 4000 이하이면 제막 및 연신 시의 가공성이 양호해지므로 바람직하다. 또한, PVA 수지의 비누화도는 90몰% 이상이 바람직하고, 95몰% 이상이 보다 바람직하고, 99몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, PVA 수지의 비누화도는 100몰% 이하라도, 99.9몰% 이하라도 좋다. 비누화도가 상기 범위이면, 내수성이 향상되어 습도에 대한 가스 배리어성이 양호해지므로 바람직하다. PVA 수지의 점도 평균 중합도 및 비누화도는 JIS K 6726(1994)에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0036] EVOH 수지는, 통상, 에틸렌과 아세트산 비닐, 포름산 비닐, 프로피온산 비닐, 발레르산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 스테아르산 비닐, 피발산 비닐 및 버사트산 비닐 등의 비닐에스테르와의 공중합체를 비누화하여 얻을 수 있다. 에틸렌과 비닐에스테르와의 공중합체의 제조 및 비누화는 공지의 방법으로 행할 수 있다. EVOH 수지의 비닐에스테르 성분의 비누화도는 90몰% 이상이 바람직하고, 95몰% 이상이 보다 바람직하고, 99몰% 이상이 더욱 바람직하다. 비누화도를 90몰% 이상으로 함으로써, 가스 배리어성을 높일 수 있다. EVOH 수지의 비누화도는 100몰% 이하라도, 99.99몰% 이하라도 좋다. EVOH 수지의 비누화도는, 핵 자기 공명(<sup>1</sup>H-NMR) 측정을 행하여, 비닐에스테르 구조에 포함되는 수소 원자의 피크 면적과 비닐 알코올 구조에 포함되는 수소 원자의 피

크 면적을 측정하여 구할 수 있다.

- [0037] EVOH 수지의 에틸렌 단위 함유량은 10몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 보다 바람직하고, 20몰% 이상이 더욱 바람직하고, 25몰% 이상이 보다 더 바람직하다. 또한, EVOH 수지의 에틸렌 단위 함유량은 65몰% 이하가 바람직하고, 55몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 에틸렌 단위 함유량이 10몰% 이상이면, 고습도하에 가스 배리어성 및 내굴곡성을 양호하게 유지할 수 있는 경향이 된다. 한편, 에틸렌 단위 함유량이 65몰% 이하이면, 가스 배리어성을 높일 수 있다. EVOH 수지의 에틸렌 단위 함유량은 NMR법으로 구할 수 있다.
- [0038] 또한, EVOH 수지는, 본 발명의 목적이 저해되지 않는 범위에서, 에틸렌, 비닐에스테르 및 그 비누화물 이외의 다른 단량체 유래의 단위를 갖고 있어도 좋다. EVOH 수지가 상기 다른 단량체 단위를 갖는 경우, EVOH 수지의 전 단량체 단위에 대한 상기 다른 단량체 단위의 함유량은 30몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이하가 보다 바람직하고, 10몰% 이하가 더욱 바람직하고, 5몰% 이하가 특히 바람직하다. 또한, EVOH 수지가 상기 다른 단량체 유래의 단위를 갖는 경우, 그 하한값은 0.05몰%라도 좋고, 0.10몰%라도 좋다. 상기 다른 단량체로는, 예를 들어, 프로필렌, 부틸렌, 펜텐, 헥센 등의 알켄; 3-아실옥시-1-프로펜, 3-아실옥시-1-부텐, 4-아실옥시-1-부텐, 3,4-디아실옥시-1-부텐, 3-아실옥시-4-메틸-1-부텐, 4-아실옥시-2-메틸-1-부텐, 4-아실옥시-3-메틸-1-부텐, 3,4-디아실옥시-2-메틸-1-부텐, 4-아실옥시-1-펜텐, 5-아실옥시-1-펜텐, 4,5-디아실옥시-1-펜텐, 4-아실옥시-1-헥센, 5-아실옥시-1-헥센, 6-아실옥시-1-헥센, 5,6-디아실옥시-1-헥센, 1,3-디아세톡시-2-메틸렌프로판 등의 에스테르기를 갖는 알켄 또는 그 비누화물; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산 등의 불포화산 또는 그 무수물, 염, 또는 모노 혹은 디알킬에스테르 등; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드; 비닐설폰산, 알릴설폰산, 메타알릴설폰산 등의 올레핀설폰산 또는 이의 염; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리(β-메톡시-에톡시)실란, γ-메타크릴옥시프로필메톡시실란 등 비닐실란 화합물; 알킬비닐에테르류, 비닐케톤, N-비닐피롤리돈, 염화비닐, 염화비닐리덴 등을 들 수 있다.
- [0039] 한편, EVOH 수지가, 상이한 2종류 이상의 EVOH 수지의 배합물인 경우에는, EVOH 수지 전체의 평균의 에틸렌 단위 함유량 또는 비누화도를, EVOH 수지의 에틸렌 단위 함유량 또는 비누화도라고 한다.
- [0040] 이층 연신 PVA계 수지 필름은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 예를 들어, 카복실산 화합물, 인산 화합물, 붕소 화합물, 금속염, 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 활제, 착색제, 충전제, 건조제, 각종 섬유 등의 보강제 등의 기타 성분을 함유해도 좋다.
- [0041] 기재(X)로서는, PVA계 수지를 사용하여 제작된 필름을 이용한다. 이러한 필름의 제작 방법은 공지의 방법을 적용할 수 있고, 예를 들어, 드럼, 엔드리스 벨트 등의 금속면 위에, PVA계 수지의 용액을 유연(流延)하여 필름을 형성하는 유연식 성형법, 또는 압출기에 의해 용융 압출하는 용융 성형법 등을 들 수 있다.
- [0042] 이러한 PVA계 수지 필름은, 동시 이층 연신, 축차 이층 연신 등의 공지의 방법에 따라 이층 연신하여 사용된다. 연신 배율로서는, 두께의 균일성, 배리어성, 기계 물성 및 성막성의 관점에서, 종방향(MD 방향)이 2.5배 이상 4.5배 이하, 횡방향(TD 방향)이 2.5배 이상 4.5배 이하, 및 면 연신 배율로서 7배 이상 15배이하의 범위가 바람직하고, 종방향이 2.5배 이상 3.5배 이하, 횡방향이 2.5 이상 3.5배 이하, 면 연신 배율로서 8배 이상 12배 이하가 보다 바람직하다. PVA계 수지 필름이 이층 연신되어 있지 않으면, 내굴곡성 및 가스 배리어성이 저하되는 경우가 있다.
- [0043] 기재(X)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 공업적인 생산성의 관점에서 5μm 이상이 바람직하고, 8μm 이상이 보다 바람직하고, 10μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 기재(X)의 두께는 100μm 이하가 바람직하고, 50μm 이하가 보다 바람직하고, 40μm 이하가 더욱 바람직하고, 30μm 이하가 특히 바람직하다. 한편, 두께는, 임의의 5점에서 측정된 값의 평균 값으로 한다. 이하, 다른 두께에 대해서도 동일하다.
- [0044] (무기 증착층(Y))
- [0045] 무기 증착층(Y)은, 통상, 산소나 수증기에 대한 배리어성을 갖는 층이며, 무기물을 증착함으로써 형성할 수 있다. 무기물로서는, 금속(예를 들어, 알루미늄), 금속 산화물(예를 들어, 산화 규소, 산화 알루미늄), 금속 질화물(예를 들어, 질화규소), 금속 질화산화물(예를 들어, 산질화 규소), 또는 금속 탄화질화물(예를 들어, 탄질화 규소) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알루미늄, 산화 알루미늄, 산화 규소, 산화 마그네슘, 또는 질화 규소가, 굴곡 후의 배리어성이 우수한 관점에서 바람직하고, 알루미늄이 보다 바람직하다.
- [0046] 무기 증착층(Y)의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 진공 증착법(예를 들어, 저항 가열 증착, 전자 빔 증착, 분자선 에피택시법 등), 스퍼터링법이나 이온 플레이팅법 등의 물리 기상 성장법; 열 화학 기상 성장법(예를 들어, 촉매 화학 기상 성장법), 광 화학 기상 성장법, 플라즈마 화학 기상 성장법(예를 들어, 용량 결합

플라즈마, 유도 결합 플라즈마, 표면과 플라즈마, 전자 사이클로트론 공명, 듀얼 마그네트론, 원자층 퇴적법 등), 유기 금속 기상 성장법 등의 화학 기상 성장법을 들 수 있다.

- [0047] 무기 증착층(Y)의 두께는, 무기 증착층(Y)을 구성하는 성분의 종류에 따라 상이하지만, 0.002 $\mu\text{m}$  이상 0.5 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.005 $\mu\text{m}$  이상 0.2 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 0.1 $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 무기 증착층(Y)의 두께가 0.002 $\mu\text{m}$  이상이면, 산소나 수증기에 대한 배리어성이 보다 양호해지는 경향이 된다. 또한, 무기 증착층(Y)의 두께가 0.5 $\mu\text{m}$  이하이면, 굴곡 후의 배리어성이 보다 유지되는 경향이 된다.
- [0048] (오버코트층(Z))
- [0049] 오버코트층(Z)은 변성 PVA(A)을 포함한다. 오버코트층(Z)이 변성 PVA(A)를 포함함으로써, 내굴곡성이 향상되는 경향이 된다. 변성 PVA(A)는, 비닐 알코올 단위(a)와, 극성 기를 갖는 단량체 단위(b)를 갖는다. 단량체 단위(b)에는 비닐 알코올 단위(a)는 포함되지 않는다. 변성 PVA(A)는 비닐 알코올 단위(a) 및 단량체 단위(b)를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않지만, 알킬렌 변성되어 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0050] 비닐 알코올 단위(a)는  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 로 표시되는 단위이다. 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 비닐 알코올 단위(a)의 비율은 50몰% 이상이 바람직하고, 70몰% 이상이 보다 바람직하고, 75몰% 이상이 더욱 바람직하고, 80몰%, 85몰%, 90몰% 또는 95몰% 이상이 보다 더 바람직한 경우도 있다.
- [0051] 단량체 단위(b)는, 비닐 알코올 단위(a) 이외의 단량체 단위로서, 극성 기를 갖는다. 극성 기는 1가의 기라도 좋고 2가 이상의 기라도 좋다. 이 극성 기로서는 특별히 한정되지 않지만, 내굴곡성이 보다 향상되는 관점에서, 카복시기, 에스테르기( $-\text{COO}-$ ) 및 실라놀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 극성 기는, 에스테르기를 포함하는 기로서,  $-\text{COOR}$ (R은, 탄화수소기이다)로 표시되는 기라도 좋다. 상기 R로 표시되는 탄화수소기로서는, 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 보다 바람직하다. 실라놀기는, 규소 원자에 수산기( $-\text{OH}$ )가 결합한 기( $\text{Si}-\text{OH}$ )를 말한다.
- [0052] 변성 PVA(A)는, 상술한 기재(X)에 사용할 수 있는 변성 PVA와 마찬가지로, 공중합 변성이나 후변성 등의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 카복시기를 갖는 단량체 단위(b)는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 운데실렌산 등의 불포화산 등을 불포화 단량체로서 사용함으로써, 변성 PVA(A)에 도입할 수 있다. 에스테르기를 갖는 단량체 단위(b)는, 불포화산의 에스테르 등을 불포화 단량체로서 사용하는 것이나, 비누화도를 조정하는 것 등에 의해 변성 PVA(A)에 도입할 수 있다. 실라놀기를 갖는 단량체 단위(c)는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리( $\beta$ -메톡시-에톡시)실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메톡시실란 등, 불포화 이중 결합과 트리알콕시실릴기를 갖는 화합물을 불포화 단량체로서 사용함으로써, 변성 PVA(A)에 도입할 수 있다. 트리알콕시실릴기는 비누화에 따라 적어도 일부가 실라놀기가 된다.
- [0054] 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의, 극성 기를 갖는 단량체 단위(b)의 비율은 0.05몰% 이상이 바람직하고, 0.10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 극성 기를 갖는 단량체 단위(b)의 비율은 30몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이하가 보다 바람직하다.
- [0055] 변성 PVA(A)가 극성 기로서 카복시기를 포함하는 단량체 단위(b)를 갖는 경우, 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 카복시기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 0.05몰% 이상이 바람직하고, 0.50몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 카복시기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 10몰% 이하가 바람직하고, 5몰% 이하가 보다 바람직하다. 카복시기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율이 상기 범위이면, 내굴곡성이 보다 우수한 경향이 된다.
- [0056] 변성 PVA(A)가 극성 기로서 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)를 갖는 경우, 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 30몰% 이하가 바람직하고, 25몰% 이하가 보다 바람직하다. 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율이 상기 범위이면, 내굴곡성이 보다 우수한 경향이 된다.
- [0057] 변성 PVA(A)가 극성 기로서 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)를 갖는 경우, 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 0.05몰% 이상이 바람직하고, 0.1몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 5몰% 이하가 바람직하고, 2몰% 이하가 보다 바람직하다. 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율이 상기 범위이면, 내굴곡성이 보다 우수한 경향이 된다.

다.

- [0058] 변성 PVA(A)는, 카복시기 또는 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)를 갖고, 추가로 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)를 갖고 있어도 좋다. 이 경우의 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 카복시기 또는 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)의 적합한 비율은, 상기한 카복시기 또는 실라놀기를 포함하는 단량체 단위(b)의 적합한 비율과 동일하다. 한편, 이 경우의 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의 에스테르기를 포함하는 단량체 단위(b)의 비율은 0.1몰% 이상 10몰% 이하가 바람직하고, 0.3몰% 이상 5몰% 이하가 보다 바람직하고, 1몰% 이상 3몰% 이하가 더욱 바람직한 경우도 있다. 각 단량체 단위의 비율이 상기 범위이면, 내굴곡성이 보다 우수한 경향이 된다.
- [0059] 변성 PVA(A)를 구성하는 전 단량체 단위 중의, 비닐 알코올 단위(a)와 극성 기를 갖는 단량체 단위(b)의 합계 함유 비율은 95몰% 이상이 바람직하고, 99몰% 이상이 보다 바람직하고, 99.9몰% 이상이 더욱 바람직한 경우도 있다.
- [0060] 변성 PVA(A)의 점도 평균 중합도는 1000 이상 4000 이하가 바람직하고, 1200 이상 2600 이하가 보다 바람직하다. 변성 PVA(A)의 점도 평균 중합도가 1000 이상이면, 얻어지는 진공 포장백의 기계 강도가 양호해지므로 바람직하다. 한편, 점도평균 중합도가 4000 이하이면 제막성 등이 양호해지므로 바람직하다.
- [0061] 내굴곡성이 향상되는 관점에서 오버코트층(Z)에서의 변성 PVA(A)의 함유율은 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상이 특히 바람직하고, 95질량% 이상이라도 좋고, 오버코트층(Z)은, 실질적으로 변성 PVA(A)만으로부터 구성되어 있어도 좋고, 변성PVA(A)만으로부터 구성되어도 좋다.
- [0062] 오버코트층(Z)은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 변성 PVA(A) 이외의 다른 성분을 함유해도 좋다. 오버코트층(Z)에 포함될 수 있는 다른 성분으로서는, 예를 들어, 탄산염, 염산염, 질산염, 탄산수소염, 황산염, 황산수소염, 붕산염 등의 무기산 금속염, 옥살산염, 아세트산염, 주석산염, 스테아르산염 등의 유기산 금속염, 사이클로펜타디에닐 금속 착체(예를 들어, 티타노센), 시아노 금속 착체(예를 들어, 프러시안 블루) 등의 금속 착체, 충상 점토 화합물, 가교제, 변성 PVA(A) 이외의 고분자 화합물, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 난연제 등을 들 수 있다. 오버코트층(Z)에서의 상기의 다른 성분의 함유율은 50질량% 미만이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하고, 10질량% 미만이 더욱 바람직하고, 5질량% 미만이 특히 바람직하고, 0질량%(다른 성분을 포함하지 않는다)라도 좋다.
- [0063] 오버코트층(Z)의 두께는 0.003 $\mu$ m 이상이고, 0.02 $\mu$ m 이상이 바람직하고, 0.06 $\mu$ m 이상이 보다 바람직하다. 또한, 오버코트층(Z)의 두께는 5 $\mu$ m 이하이고, 1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 0.2 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하고, 0.15 $\mu$ m 이하가 특히 바람직하다. 오버코트층(Z)의 두께가 상기 범위 외이면, 굴곡 후의 배리어성이 저하되는 경향이 된다.
- [0064] 오버코트층(Z)에 관해, 이하의 순서 (1) 내지 (3)으로 구해지는 최대 강도 비  $(I(B)/I(C))_{MAX}$ 가 1.20 이상인 것이 바람직하다.
- [0065] (1) 오버코트층(Z)의 표면의 임의로 선택되는 5개 지점에서 TOF-SIMS(비행 시간형 2차 이온 질량 분석법)에 의한 깊이 방향(무기 증착층(Y) 방향)의 분석을 행한다.
- [0066] (2) 검출되는 프래그먼트마다, 각 측정 지점에서의 프래그먼트의 최대 강도의 평균 값(I(B)), 및 각 측정 지점에서의 측정 개시점(표면)과 최대 강도의 측정점과의 중간 측정점에서의 강도의 평균 값(I(C))을 구하고, 이들의 비를 강도 비  $(I(B)/I(C))$ 라고 한다.
- [0067] (3) 구해진 프래그먼트마다의 강도 비  $(I(B)/I(C))$  중에서 최대의 것을 최대 강도 비  $(I(B)/I(C))_{MAX}$ 라고 한다.
- [0068] TOF-SIMS는 이온 빔(일차 이온)을 시료에 조사하고, 방출된 2차 이온(프래그먼트)을 TOF(Time Of Flight) 방식으로 취득하여 질량 분석하는 분석 수법이며, 깊이 방향의 분석에서는 스피터 이온을 사용하고, 다층 구조체를 스피터하면서 깊이 방향의 분석을 행하는 것이 가능하다. 따라서, TOF-SIMS를 사용한 깊이 방향의 분석에서, 단속적으로 측정점이 얻어지게 된다. 「임의로 선택되는 5개 지점」은, 다층 구조체의 오버코트층(Z) 표면에서 임의로 선택되는 5개 지점을 의미하고, 각 측정 장소에서 분석되는 범위는 250 $\mu$ m $\times$ 250 $\mu$ m의 범위이다. 이러한 임의로 선택되는 5개 지점의 측정 장소 각각에서, 최대 강도가 측정되므로, 그 평균 값을 I(B)라고 하고, 각 측정 장소에서 측정되는 측정 개시점과 최대 강도 측정점과의 중간 측정점의 평균 값을 I(C)라고 한다. 예를 들어, 최대 강도가 11점째의 측정점에서 얻어진 경우에는, 6점째가 중간 측정점이 되고, 최대 강도가 10점째의 측정점

에서 얻어진 경우에는, 5점째와 6점째의 측정점이 중간 측정점이 된다. 또한, I(B) 및 I(C)는, 각 프래그먼트에서 산출되고, 강도 비 (I(B)/I(C))도 각 프래그먼트에서 산출된다. 각 프래그먼트에서의 강도 비 (I(B)/I(C)) 중에서 최대가 되는 것을 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)라고 한다.

- [0069] 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)는, 프래그먼트의 편재 정도를 나타내는 지표로서 사용할 수 있고, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)가 1 부근이면, 균일하게 분포하고 있는 경향이라고 판단할 수 있고, (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)가 크게 편재하고 있는 경향이라고 판단할 수 있다. 본 발명에서는, 오버코트층(Z)과 무기 증착층(Y)과의 계면에, 극성 기가 편재하고 있는 것을 확인하는 지표로서 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)를 사용하고 있고, (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)이 1.20 이상인 경우에는, 최대 강도 I(B)를 나타내는 측정점 부근이 오버코트층(Z)과 무기 증착층(Y)과의 계면이라고 생각된다.
- [0070] 오버코트층(Z)의 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)는 1.20 이상이 바람직하고, 1.40 이상이 보다 바람직하고, 1.70 이상이 더욱 바람직하고, 2.00 이상이 특히 바람직하다. 오버코트층(Z)의 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)가 상이하한 이상이면, 오버코트층(Z) 중의 극성 기가 무기 증착층(Y)과의 계면에 편재하는 경향이 되고, 그 결과, 내굴곡성이 향상되는 경향이 된다. 한편, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)는 5.00 이하라도, 4.00 이하라도, 3.00 이하라도 좋다.
- [0071] TOF-SIMS에서 관측되는 오버코트층(Z)의 프래그먼트는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, SiO<sub>2</sub> 등의 규소계 프래그먼트, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O 등의 알코올계 프래그먼트 등을 들 수 있다. TOF-SIMS를 사용한 오버코트층(Z)의 깊이 방향의 표면 분석은, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0072] (다층 구조체의 제조 방법)
- [0073] 본 발명의 다층 구조체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 기재(X)의 한쪽의 면에 무기 증착층(Y)을 갖는 적층체의 무기 증착층(Y) 위에, 변성 PVA(A) 및 용매를 포함하는 코팅액(S)을 도공하는 공정 (i); 및 도공 후의 코팅액(S)의 용매를 제거하고, 오버코트층(Z)을 형성하는 공정 (ii)를 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0074] 공정 (i)에서 사용되는, 기재(X)의 한쪽 면에 무기 증착층(Y)을 갖는 적층체는, 상술의 무기 증착층(Y)의 형성 방법과 동일한 방법으로 제작할 수 있다. 기재(X)의 한쪽 면에 무기 증착층(Y)을 갖는 적층체는 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0075] 공정 (ii)에서는, 무기 증착층(Y) 위에, 변성 PVA(A) 및 용매를 포함하는 코팅액(S)을 도공한다.
- [0076] 코팅액(S)에 사용하는 용매는 특별히 한정되지 않지만, 물을 주성분으로 하는 것이 바람직하고, 물만이라도 좋다. 물을 주성분으로 한 경우에 사용되는 다른 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류가 바람직하다.
- [0077] 코팅액(S)의 고형분 농도는, 당해 코팅액(S)의 보존 안정성, 무기 증착층(Y)에 대한 도공성, 얻어지는 오버코트층(Z)에서의 극성 기의 편재의 정도의 관점 등에서, 0.01 내지 15질량%가 바람직하고, 0.05 내지 10질량%가 보다 바람직하고, 0.1 내지 5질량%가 더욱 바람직하다. 상기 고형분 농도는, 예를 들어, 코팅액(S)의 용매 증류 제거 후에 잔존한 고형분의 질량을, 처리에 제공한 코팅액(S)의 질량으로 나누어서 산출할 수 있다.
- [0078] 코팅액(S)의 도공 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 캐스트법, 딥핑법, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 스크린 인쇄법, 리버스 코팅법, 스프레이 코팅법, 키스 코팅법, 다이 코팅법, 메탈링 바코팅법, 챔버 닥터 병용 코팅법, 커튼 코팅법, 바 코팅법 등의 공지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0079] 코팅액(S)을 무기 증착층(Y)에 도공한 후 형성된 층(Z)의 두께는, 코팅액(S)의 고형분 농도 혹은 도공 방법에 의해 제어할 수 있다. 예를 들어, 그라비아 코팅법의 경우, 그라비아 롤의 셀 용적을 바꾸면 좋다.
- [0080] 공정 (ii)에서는, 무기 증착층(Y) 위에 도공한 코팅액(S) 중의 용매를 제거함으로써, 상기 무기 증착층(Y) 위에 오버코트층(Z)이 형성된다. 도공 후의 코팅액(S)으로부터의 용매의 제거 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 공지의 건조 방법을 적용할 수 있다. 건조 방법으로서, 예를 들어, 열풍 건조법, 열 롤 접촉법, 적외선 가열법, 마이크로파 가열법 등을 들 수 있다. 건조 온도는, 예를 들어, 80℃ 이상 180℃ 이하라도 좋고, 90℃ 이상 150℃ 이하라도 좋다.

- [0081] 한편, 무기 증착층(Y) 위에 코팅액(S)을 도공 후, 정치시킨 다음 건조를 실시하는 것이 바람직하다. 도공 후, 건조까지의 정치 시간은 예를 들어 1초 이상이고, 2초 이상이 바람직하다. 또한, 정치 시간은 예를 들어 1분 이하라도 좋다. 이와 같이 정치시켜 둬으로써, 형성되는 오버코트층(Z)에서, 극성 기의 무기 증착층(Y)과의 계면 부근으로의 편재화가 촉진되는 경향이 있다. 또한, 상기 편재화의 촉진을 위해, 코팅액(S)의 고형분 농도를 비교적 낮은 범위로 하는 것도 바람직하다. 이와 같이, 무기 증착층(Y) 위에서 코팅액(S)의 유동 상태가 길게 유지되게 함으로써, 상기 편재화가 촉진되는 경향이 있다.
- [0082] (다른 층(J))
- [0083] 본 발명의 다층 구조체는, 다양한 특성(예를 들어, 히트 쉘성, 배리어성, 역학물성 등)을 향상시키기 위해, 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z) 이외의 다른 층(J)을 포함해도 좋다. 이러한 본 발명의 다층 구조체는, 예를 들어, 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 구비하는 적층체에, 추가로 다른 층(J)을 직접 또는 접착층을 개재하여 접착 또는 형성함으로써 제조할 수 있다. 다른 층(J)으로서는, 예를 들어, 잉크층, 폴리올레핀층, 폴리에스테르층, 폴리아미드층, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수지층 등의 열가소성 수지층 등을 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 접착층도 다른 층(J)의 일레이다. 본 발명의 다층 구조체는, 다른 층(J)을 적어도 2층 구비하는 것이 바람직하고, 상기 적어도 2층의 다른 층(J)의 사이에 기재(X), 무기 증착층(Y) 및 오버코트층(Z)을 구비하는 것이 보다 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 다층 구조체는 상품명 또는 무늬 등을 인쇄하기 위해 잉크층을 포함해도 좋다. 잉크층으로는, 예를 들어, 용제에 안료(예를 들어, 이산화티타늄)를 포함한 폴리우레탄 수지를 분산한 액체를 건조한 피막을 들 수 있지만, 안료를 포함하지 않는 폴리우레탄 수지, 그 밖의 수지를 주체로 하는 잉크나 전자 회로 배선 형성용 레지스트를 건조한 피막이라도 좋다. 잉크층의 도공 방법으로는, 그라비아 인쇄법 외에, 와이어 바, 스핀 코터, 다이코터 등 각종의 도공 방법을 들 수 있다. 잉크층의 두께는 0.5 $\mu$ m 이상 10.0 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 1.0 $\mu$ m 이상 4.0 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하다.
- [0085] 본 발명의 다층 구조체의 최표면층을 폴리올레핀층으로 함으로써, 다층 구조체에 히트 쉘성을 부여하거나, 다층 구조체의 역학적 특성을 향상시키거나 할 수 있다. 히트 쉘성이나 역학적 특성의 향상 등의 관점에서, 폴리올레핀은 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌인 것이 바람직하다. 또한, 다층 구조체의 역학적 특성을 향상시키기 위해, 폴리에스테르로 이루어진 필름, 폴리아미드로 이루어진 필름, 및 수산기 함유 폴리머로 이루어진 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 필름을 적층하는 것이 바람직하다. 역학적 특성의 향상의 관점에서, 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 바람직하고, 폴리아미드로서는 나일론-6이 바람직하고, 수산기 함유 폴리머로서는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체가 바람직하다.
- [0086] 다른 층(J)은 압출 코트 라미네이트에 의해 형성된 층이라도 좋다. 본 발명에서 사용할 수 있는 압출 코트 라미네이트법에 특별히 한정은 없고, 공지된 방법을 사용해도 좋다. 전형적인 압출 코트 라미네이트법에서는, 용융한 열가소성 수지를 T 다이에 보내고, T 다이의 플랫 슬릿으로부터 꺼낸 열가소성 수지를 냉각함으로써, 라미네이트 필름이 제조된다.
- [0087] 상기 싱글 라미네이트법 이외의 압출 코트 라미네이트법으로는, 샌드위치 라미네이트법, 탠덤 라미네이트법 등을 들 수 있다. 샌드위치 라미네이트법은, 용융한 열가소성 수지를 제1 기재에 압출하고, 다른 연와인더(권출기)로부터 제2 기재를 공급하여 첩합하여 적층체를 제작하는 방법이다. 탠덤 라미네이트법은, 싱글 라미네이트기를 2대 연결시켜서 한번에 5층 구성의 적층체를 제작하는 방법이다.
- [0088] (접착층(H))
- [0089] 본 발명의 다층 구조체에서, 무기 증착층(Y)은, 기재(X)와 직접 접촉하도록 적층되어 있어도 좋고, 기재(X)와 무기 증착층(Y) 사이에 배치된 접착층(H)을 개재하여 무기 증착층(Y)이 기재(X)에 적층되어 있어도 좋다. 접착층(H)을 개재함으로써, 기재(X)와 무기 증착층(Y)과의 접착성을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 접착층(H) 이외의 다른 층(J)을 적층시킬 때에도 접착층(H)을 개재하여 적층 시킴으로써, 층간의 접착력을 높일 수 있는 경우가 있다. 접착층(H)을 구성하는 접착제로서는, 폴리이소시아네이트 성분과 폴리올 성분을 혼합하여 반응시키는 2액반응형 폴리우레탄계 접착제가 바람직하다. 또한, 공지의 실란 커플링제 등의 소량의 첨가제를 더함으로써, 접착성을 더욱 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 실란 커플링제의 적합한 예로서는, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아미노기, 우레이도기, 머캡토기 등의 반응성기를 갖는 실란 커플링제를 들 수 있다. 기재(X)와 무기 증착층(Y)을 접착층(H)을 개재하여 강하게 접착함으로써, 본 발명의 다층 구조체의 내굴곡성을 보다 높일 수 있다.

- [0090] 기재(X)와 무기 증착층(Y) 사이에 접착층(H)을 배치한 경우, 이러한 접착층(H)의 두께는 0.03 $\mu$ m 이상 0.18 $\mu$ m 이하의 범위가 바람직하다. 접착층(H)의 두께를 이 범위로 함으로써, 본 발명의 진공 단열체에 사용할 수 있는 진공 포장백의 제조 또는 가공시에, 배리어성이나 외관의 악화를 보다 효과적으로 억제할 수 있고, 또한, 본 발명의 진공 단열체의 내충격성을 높일 수 있다. 접착층(H)의 두께는 0.04 $\mu$ m 이상 0.14 $\mu$ m 이하의 범위가 보다 바람직하고, 0.05 $\mu$ m 이상 0.10 $\mu$ m 이하의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 다층 구조체에 대해, ASTM F 392에 준거한 겔보 플렉스 시험에서, 반복 왕복동을 3회 행한 후의, 40 $^{\circ}$ C, 0% RH(캐리어 가스측), 90% RH(산소 공급측)의 조건하에 JIS K7126에 준거하여 측정된 산소 투과도는 2.0ml/(m<sup>2</sup>·day·atm) 이하가 바람직하고, 1.0ml/(m<sup>2</sup>·day·atm) 이하가 보다 바람직하고, 0.5ml/(m<sup>2</sup>·day·atm) 이하가 더욱 바람직하고, 0.40ml/(m<sup>2</sup>·day·atm) 이하가 특히 바람직하다. 여기서, 「40 $^{\circ}$ C, 0% RH(캐리어 가스측), 90% RH(산소 공급측)」는, 40 $^{\circ}$ C에서 캐리어 가스측의 상대 습도가 90% RH, 산소 공급측의 상대 습도가 0%인 것을 나타내고, 「2.0ml/(m<sup>2</sup>·day·atm)」는, 필름 1m<sup>2</sup>, 산소 가스 1기압의 압력차 하에서, 1일당 2.0ml의 산소가 투과하는 것을 나타낸다.
- [0092] (진공 포장백)
- [0093] 본 발명의 다층 구조체는 굴곡 후의 가스 배리어성이 우수하므로, 진공 포장백 등의 제조시 가스 배리어성의 악화를 억제하는데 효과적이다. 본 발명의 진공 포장백은 본 발명의 다층 구조체를 구비한다. 당해 진공 포장백은, 통상, 내부를 감압하여 사용되는 포장백이고, 내부와 외부 사이를 가르는 격벽으로서 전술한 다층 구조체를 포함하는 필름재를 구비한다. 상기 진공 포장백은 상기 다층 구조체를 복수 포함하고 있어도 좋다.
- [0094] 본 발명의 진공 포장백의 표면층을 폴리올레핀층(이하, PO 층이라고 약칭하는 경우가 있음)으로 하는 것이, 히트 셀성의 부여, 혹은 역학적 특성의 향상의 관점에서 바람직하다. 이러한 폴리올레핀층을 구성하는 폴리올레핀 으로서는, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 진공 포장백의 역학적 특성을 보다 향상시키는 것을 중시하는 경우, 다른 층(J)으로서, 이층 연신 폴리프로필렌 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름 및 PVA계 수지 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 필름을 적층하는 것이 바람직하다. 역학적 특성의 향상의 관점에서, 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 바람직하고, 폴리아미드로서는 나일론-6이 바람직하고, PVA계 수지로서는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수지가 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 진공 포장백은, 예를 들어, 진공 단열체의 외측이 되는 층으로부터 내측이 되는 층을 향하여, 이하의 구성을 갖고 있어도 좋다. 여기서, 「/」는, 접착층을 개재하여 또는 직접 적층하고 있음을 의미하고, 「//」는, 접착층을 개재하여 적층하고 있음을 의미한다.
- [0096] (1) 오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0097] (2) 폴리에스테르층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0098] (3) 폴리에스테르층//기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0099] (4) 폴리아미드층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0100] (5) 폴리아미드층//기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0101] (6) PO 층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0102] (7) 오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0103] (8) 폴리에스테르층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0104] (9) 폴리아미드층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0105] (10) PO 층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0106] (11) 폴리에스테르층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0107] (12) 폴리아미드층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0108] (13) PO 층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0109] (14) 폴리아미드층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층
- [0110] (15) PO 층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//PO 층

- [0111] (16) 폴리아미드층//폴리에스테르층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0112] (17) PO 층//폴리에스테르층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0113] (18) 폴리아미드층//폴리에스테르층/산화 알루미늄 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0114] (19) PO 층//폴리에스테르층/산화 알루미늄 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0115] (20) 폴리아미드층//기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0116] (21) PO 층//기재(X)/무기 증착층(Y)/오버코트층(Z)//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0117] (22) 나일론층/무기 증착층/폴리에스테르층//무기 증착층/폴리에스테르층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0118] (23) 폴리에스테르층//나일론층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0119] (24) 나일론층//폴리에스테르층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0120] (25) 폴리에스테르층/폴리에스테르층/무기 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0121] (26) 폴리에스테르층/산화 알루미늄 증착층//폴리에스테르층/산화 알루미늄 증착층//오버코트층(Z)/무기 증착층(Y)/기재(X)//PO 층
- [0122] (진공 단열체)
- [0123] 본 발명의 진공 단열체는, 본 발명의 진공 포장백과, 당해 진공 포장백의 내부에 배치된 심재를 구비하고, 그 내부가 감압되어 있다. 통상, 본 발명의 진공 단열체에서, 진공 포장백의 공간부는 진공 상태에 있다. 여기서 말하는 진공상태는, 반드시 절대적인 진공 상태를 의미하지 않고, 진공 포장백 내의 공간부의 압력이 대기압보다 충분히 낮은 것을 나타낸다. 진공 포장백 내의 공간부의 압력은, 필요한 성능과 제조의 용이성 등으로부터 결정되며, 통상, 저열 전도성능을 발휘시키는 관점에서는 2kPa(약 15Torr) 이하이고, 200Pa 이하가 바람직하고, 20Pa 이하가 보다 바람직하고, 2Pa 이하가 더욱 바람직하다. 진공 포장백 내의 공간부의 압력은 0.001Pa 이상이라도 좋다.
- [0124] 본 발명의 진공 단열체에 사용되는 심재는, 저열 전도성을 갖는 것인 한 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 심재로서, 펄라이트 분말, 실리카 분말, 침강 실리카 분말, 구조토, 규산 칼슘, 글라스 울, 록 울, 및 수지의 발포체(예를 들어 스티렌 폼, 우레탄 폼) 등을 예시할 수 있다. 또한, 심재로서, 수지, 무기 재료체의 중공 용기; 허니컴 형상 구조체 등을 사용해도 좋다. 또한, 필요에 따라, 수증기 혹은 가스 등을 흡착하는 흡착재를 심체에 포함하고 있어도 좋다.
- [0125] 본 발명의 진공 단열체의 제조 직후의 열전도율은 7.0mW/(m·K) 이하가 바람직하고, 6.5mW/(m·K) 이하가 보다 바람직하다. 한편, 상기 제조 직후의 열전도율은 1.0mW/(m·K) 이상이라도 좋다. 상기 열전도율이 7.0mW/(m·K) 이하이면, 진공 단열체의 저열 전도성능이 양호해지는 경향이 된다. 상기 열전도율이 1.0mW/(m·K) 이상이면, 비교적 저비용으로 양호한 저열 전도성능을 갖는 진공 단열체를 얻을 수 있다. 여기서, 「열전도율」은 JIS A 1412-1(1999)에 준거하여 측정되는 값이다.
- [0126] 본 발명의 진공 단열체는 내굴곡성이 우수하므로, 90° 구부린 후의 열전도율이 양호한 값이 되는 경향이 있다. 90° 구부린 후의 열전도율은 7.5mW/(m·K) 이하가 바람직하고, 7.0mW/(m·K) 이하가 보다 바람직하고, 6.5mW/(m·K) 이하가 더욱 바람직하다.
- [0127] 본 발명의 진공 단열체의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 통상 수행되는 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 이하의 방법 1 내지 3에 의해, 사용 목적 등에 따라, 임의의 형상 및 크기의 진공 단열체를 제조할 수 있다.
- [0128] (방법 1) 우선, 적어도 한쪽의 표면에 히트 쉐팅을 갖는 층(예를 들어, 폴리올레핀층)이 배치된, 평면시 사각형의 다층 구조체를 2장 준비한다. 그 2장의 다층 구조체를, 각각의 히트 쉐팅을 갖는 층이 내측이 되도록 포개고, 임의의 3면을 히트 쉐팅하여 포장백을 제작한다. 그 다음에, 상기 포장백의 내부에 심재를 충전한다. 그 다음에, 상기 포장백의 내부의 공간을 진공 상태로 하고, 그대로의 상태에서 마지막의 면을 히트 쉐팅하여 진공 단열체를 얻는다.
- [0129] (방법 2) 우선, 1장의 평면시 사각형의 다층 구조체를 히트 쉐팅을 갖는 층이 내측이 되도록 구부리고, 임의의 2면을 히트 쉐팅하여 포장백을 제작한다. 그 다음에, 상기 포장백의 내부에 심재를 충전한다. 그 다음에, 상기 포

장백의 내부의 공간을 진공 상태로 하고, 그대로의 상태에서 마지막의 변을 히트 쥘하여 진공 단열체를 얻는다.

- [0130] (방법 3) 우선, 2장의 다층 구조체로 심재를 끼우거나, 또는 다층 구조체를 구부리도록 하여 심재를 끼운다. 그 다음에, 다층 구조체가 겹쳐 있는 주변부를, 진공 배기구를 남겨서 히트 쥘하여 내부에 심재가 배치된 포장백을 제작한다. 그 다음에, 상기 포장백의 내부의 공간을 진공 상태로 하고, 그대로의 상태에서 진공 배기구를 히트 쥘하여 진공 단열체를 얻는다.
- [0131] 상술한 바와 같이, 본 발명의 진공 단열체는, 본 발명의 다층 구조체끼리를 히트 쥘하여 얻어지는 양태가 바람직하다. 본 발명의 다층 구조체는 무기 증착층(Y)을 구비하므로, 예를 들어 알루미늄박 등의 금속박을 구비하는 필름으로부터 얻어지는 진공 단열체에 보이는 히트 브릿지(알루미늄박이 열을 전달해 버려, 단열성능이 떨어지는 현상)가 일어나기 어려워, 우수한 단열 성능을 나타내는 경향이 된다. 이러한 히트 브릿지를 억제한다는 관점에서는, 본 발명의 진공 단열체는, 본 발명의 다층 구조체와 금속박을 구비하는 필름을 히트 쥘하여 얻어지는 진공 단열체라도 좋다. 금속박을 구비하는 필름으로서, 예를 들어 폴리아미드층//폴리에스테르층//금속박//PO 층, 폴리아미드층//금속박//PO 층 및 폴리에스테르층//금속박//PO 층 등의 층 구성을 갖는 필름을 들 수 있다.
- [0132] 본 발명의 진공 단열체는, 보냉(保冷) 혹은 보온이 필요한 각종 용도에 사용할 수 있다. 특히, 상기 진공 단열체는, 고온 또는 고습하에 사용되는 경우에도, 저열 전도 성능의 경시적인 열화가 극히 일어나기 어렵고, 단열체로서 충분한 내용 기간을 가지므로, 급탕기용 탱크, 온수 화장실용 탱크, 자동 판매기용 탱크, 연료 전지용 탱크, 자동차용 탱크, 식품 등의 보온용 백, 페트병 또는 캔의 보온용, 세탁기의 드럼의 보온용, 커피, 차 등의 서버, 자 포트(Jar Pot)와 같은 저열 전도성을 필요로 하는 모든 보온 용도에 유용하다.
- [0133] **[실시예]**
- [0134] 이하에, 실시예 등에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다. 한편 실시예에 기재되는 「/」는, 「/」을 끼우는 2층이 직접 적층되어 있는 것을 나타내고, 「//」는, 「//」을 끼우는 2층이 접착제를 개재하여 적층되어 있는 것을 나타낸다.
- [0135] (실시예 및 비교예에서 사용한 재료)
- [0136] · VM-XL: 가부시키가이샤 쿠라레 제조 「에발(등록상표) VM-XL」, 알루미늄 증착 이축 연신 EVOH 필름(EVOH의 에틸렌 단위 함유량 32몰%, EVOH의 비누화도 99.9몰%, 두께 12 $\mu$ m)
- [0137] · VM-PET: 토레 가부시키가이샤 제조 「VM-PET1510」, 알루미늄 증착 PET 필름(두께 12 $\mu$ m)
- [0138] · PET12: 토레 가부시키가이샤 제조 「루미라(등록상표) P60」, PET 필름(두께 12 $\mu$ m)
- [0139] · PE50: 이데미츠 유니텍 가부시키가이샤 제조 「유니락스(등록상표) LS760C」, LLDPE 필름(두께 50 $\mu$ m)
- [0140] · 변성 PVA(1): 점도 평균 중합도 1700, 비누화도 98몰%, 실라놀 변성량(실라놀기를 포함하는 단량체 단위(비닐실란트리올 또는 비닐실란트리올의 수산기의 일부가 알콕시기인 단위)의 비율) 0.2몰%의 폴리비닐 알코올
- [0141] · 변성 PVA(2): 점도 평균 중합도 1700, 비누화도 78몰%(에스테르기를 포함하는 단량체 단위(아세트산 비닐 단위)의 비율 약 22몰%)의 폴리비닐 알코올
- [0142] · 변성 PVA(3): 점도 평균 중합도 1800, 비누화도 98몰%, 이타콘산 변성량(카복시기를 포함하는 단량체 단위(이타콘산 비닐 단위)의 비율) 1.0몰%의 폴리비닐 알코올
- [0143] · PVA(1): 점도 평균 중합도 1700, 비누화도 100몰%의 폴리비닐 알코올
- [0144] · 「타케락(등록상표) A520」(미즈이 카가쿠 가부시키가이샤 제조, 2액계 폴리우레탄 접착제 폴리올 성분)
- [0145] · 「타케네이트(등록상표) A50」(미즈이 카가쿠 가부시키가이샤 제조, 2액계 폴리우레탄 접착제 이소시아네이트 성분)
- [0146] (평가 방법)
- [0147] (1) 오버코트층(Z)의 두께
- [0148] 실시예 및 비교예에서 얻어지는 다층 구조체를 마이크로톰으로 절삭하여, 단면 관찰용의 절편(두께 0.3 $\mu$ m)을 제작하였다. 제작한 절편을 시료 대좌에 카본 테이프고 고정하고, 가속 전압 30kV로 30초간 백금 이온 스퍼터를 행하였다. 다층 구조체의 단면을 전계 방출형 투과형 전자 현미경[장치: 가부시키가이샤 히타치 하이테크놀러지즈 제조 SU8000]으로 관찰하여, 오버코트층(Z)의 두께를 산출하였다. 측정 조건은, 가속 전압: 1kV, 배율:

20,000배였다.

[0149] (2) 굴곡 후의 산소 투과도

[0150] 실시예 및 비교예에서 얻어진 다층 구조체를 20cm×25cm로 잘라내고, 테스터 산교 가부시키가이샤 제조 겔보 플렉스 테스터(BE-1005)를 사용하고, ASTM F 392에 준거하여 겔보 플렉스 시험(굴곡 시험)을 행하였다. 구체적으로는, 잘라낸 다층 구조체를 23℃, 50% RH로 습도를 조절하고, 습도 조절 후의 다층 구조체를 사용하여, 동일 분위기하에, 직경 3.5인치의 원통형상으로 하여, 겔보 플렉스 테스터에 양 끝을 고정하고, 초기 간격 7인치, 최대 굴곡시의 간격 1인치, 스트로크의 최초의 3.5인치에서 440도의 각도의 비틀기를 가하고, 그 후의 2.5인치는 직선 수평동인 동작의 반복 왕복동을 3회 행하였다.

[0151] 굴곡 후의 다층 구조체에 대해, JIS K7126에 준거하여, MOCON OX-TRAN2/20으로 산소 투과도(단위: ml/(m<sup>2</sup>·day·atm))를 측정하였다. 측정은, 산소 공급측에 증착층측이, 캐리어 가스측에 기재측이 향하도록 다층 구조체를 세트하고, 산소공급측이 40℃, 90% RH, 1기압의 조건, 캐리어 가스측이 40℃, 0% RH, 1기압의 조건으로 행하였다. 캐리어 가스로서는 2체적%의 수소 가스를 포함하는 질소 가스를 사용하였다. 또한, 이하의 평가 기준에 기초하여 굴곡 후의 산소 투과도를 평가하였다.

[0152] A: 0.2 초과 0.3 이하

[0153] B: 0.3 초과 0.4 이하

[0154] C: 0.4 초과 0.5 이하

[0155] D: 0.5 초과 0.6 이하

[0156] E: 0.6 초과 0.8 이하

[0157] F: 0.8 초과

[0158] 상기 수치의 단위는 「ml/(m<sup>2</sup>·day·atm)」이다.

[0159] (3) 진공 단열체의 열전도율

[0160] 실시예 4 및 비교예 1, 2에서 얻어진 다층 구조체 (4-2) 및 다층 구조체 (C1-2), (C2-2)의 각각을 사용하여, 진공 단열체를 제작하였다. 구체적으로는, 다층 구조체를 20cm×25cm로 재단하여, 피복재를 각각 2장 얻었다. 얻어진 각각의 2장의 피복재를 PE층끼리가 내면이 되도록 포개고, 3면을 10mm 폭으로 히트 쥘하여 삼면백인 포장백을 제작하였다. 얻어진 포장백의 개구부로부터 저열 전도성의 심재 및 흡착제로서 산화칼슘이 들어간 작은 백을 충전하고, 진공 단열 패널 제조 장치(가부시키가이샤 엔피씨 제조, KT-500RD형)를 사용하여 온도 20℃에서 내부 압력 1.0Pa의 상태에서 포장백을 밀봉하고, 진공 단열체를 제작하였다. 저열 전도성의 심재에는, 160℃의 분위기하에서 4시간 건조한 글라스 파이버를 사용하였다. 얻어진 진공 단열체를, 23℃ 50% RH에서 일정 기간 보관한 후, 열전도율 측정 장치(에코 세키 가부시키가이샤 제조, FOX314형)를 사용하고, 진공 단열체의 한쪽의 측을 38℃로 하고, 다른 쪽의 면측을 12℃로 하여 진공 단열체의 열전도율(mW/(m·k))을 측정하였다. 측정은, 구부리기 전의 진공 단열체와, 수직(90°)으로 1회 구부린 후의 진공 단열체에 대해 행하였다.

[0161] (4) 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)의 측정

[0162] 실시예 및 비교예에서 얻어진 다층 구조체에 대해, ION-TOF사 제조 「TOF-SIMS5」을 사용하고, 하기 조건으로 TOF-SIMS에 의한 오버코트층 표면의 깊이 방향 분석을 행하였다. 측정 지점을 임의로 5개 선택하고, 각 프래그먼트에서의 최대강도의 평균을 I(B), 각 측정 지점에서의 측정 개시점과 최대 강도의 측정점과의 중간의 측정점의 강도를 평균한 값을 I(C)라고 하고, 각 프래그먼트에서의 강도 비 (I(B)/I(C))를 산출하였다. 각 프래그먼트에서의 강도 비 (I(B)/I(C)) 중에서, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>) 및 그 프래그먼트를 특정하였다.

[0163] <측정 조건>

[0164] 1차 이온원: Bi<sub>3</sub><sup>++</sup> Bu 모드, 25keV에서 0.2pA (10kHz)

[0165] 대전 보정: 전자 충전(Electron Flooding), 산소 충전 없음(No Oxygen Flooding)

[0166] 스퍼터 이온원: Ar<sub>1300+</sub>, 5KeV에서 2nA (100 μ sec)

- [0167] 측정 범위: 500×500 $\mu$ m (스퍼터링)
- [0168] 250×250 $\mu$ m (128×128pix) 분석, 128 스캔
- [0169] 시퀀스: 1 스캔에서, 2 프레임 분석/3 프레임 스퍼터링
- [0170] 해석 소프트웨어: Surface Lab 6 (ION-TOF사 제조)
- [0171] (제조예 1)
- [0172] 변성 PVA(1) 2.5g과 증류수 47.5g을 혼합하고, 90℃에서 1시간 교반 후, 실온으로 되돌려서 5질량% 농도의 PVA 수용액을 얻었다. 그 다음에, 얻어진 PVA 수용액 24.0g과 증류수 8.24g과 메탄올 7.76g을 혼합하고, 실온에서 30분 교반하여 코팅액(S-1)을 제작하였다.
- [0173] (제조예 2 내지 제조예 4)
- [0174] 변성 PVA(1) 대신에 변성 PVA(2)(제조예 2), 변성 PVA(3)(제조예 3) 또는 PVA(1)(제조예 4)을 사용한 것 이외에는, 제조예 1과 동일한 방법으로 코팅액(S-2) 내지 (S-4)를 제작하였다.
- [0175] (제조예 5)
- [0176] 테트라메톡시실란(TMOS) 3.42질량부를 메탄올 4.1질량부에 용해하고, 계속하여  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란 0.68질량부를 용해한 후, 증류수 0.26질량부와 0.1N(0.1 규정)의 염산 0.64질량부를 첨가하여 졸(Sol)을 조제하고, 이를 교반하면서 10℃에서 1시간, 가수분해 및 축합 반응을 행하였다. 얻어진 졸을 증류수 9.25질량부로 희석한 후, PVA(1)의 10질량% 수용액 31.7질량부에 신속하게 첨가하여, 코팅액(S-5)을 제작하였다.
- [0177] (제조예 6)
- [0178] 변성 PVA(1) 2.5g과 증류수 47.5g을 혼합하고, 90℃에서 1시간 교반 후, 실온으로 되돌려서 5질량% 농도의 PVA 수용액을 얻었다. 그 다음에, 얻어진 PVA 수용액 8.0g과 증류수 24.08g과 메탄올 7.92g을 혼합하고, 실온에서 30분 교반하여 코팅액(S-6)을 제작하였다.
- [0179] (제조예 7)
- [0180] 변성 PVA(1) 6.0g과 증류수 44.0g을 혼합하고, 90℃에서 1시간 교반 후, 실온으로 되돌려서 12질량% 농도의 PVA 수용액을 얻었다. 그 다음에, 얻어진 PVA 수용액 30.0g과 증류수 2.72g과 메탄올 7.28g을 혼합하고, 실온에서 30분 교반하여 코팅액(S-7)을 제작하였다.
- [0181] (실시에 1)
- [0182] 「VM-XL」의 알루미늄 증착면에 건조 후의 두께가 30nm이 되도록 바 코터에 의해 코팅액(S-1)을 코트하고, 그 후 3초 정치하였다. 그 후 100℃에서 3분간 건조하여 오버코트층(Z)/알루미늄 증착층/이축 연신 EVOH층의 순으로 적층된 다층 구조체 (1-1)를 제작하였다. 얻어진 3층 구조의 다층 구조체 (1-1)의 오버코트층(Z)에 대해, 상기 평가 방법 (4)에 기재된 방법에 따라, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0183] 「PET12」 및 「PE50」의 한 면의 각각에 2액형의 접착제(「타케라 A-520」 및 「타케네이트 A-50」)를 도포하고, PET12/접착제층/오버코트층(Z)/알루미늄 증착층/이축 연신 EVOH층/접착제층/PE50이란 구성이 되도록 라미네이트하여, 다층 구조체 (1-2)를 제작하였다. 얻어진 7층 구조의 다층 구조체 (1-2)에 대해, 상기 (1) 및 (2)의 방법에 따라, 오버코트층(Z)의 두께 및 굴곡 후의 산소 투과도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0184] (실시에 2 내지 11, 비교예 1 내지 8)
- [0185] 층구성(증착 필름), 코팅액의 종류, 코트 후의 정치 시간, 및 오버코트층(Z)의 두께를 표 1에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 실시예 2 내지 11의 3층 구조의 다층 구조체 (2-1) 내지 (11-1) 및 7층 구조의 다층 구조체 (2-2) 내지 (11-2), 및 비교예 1 내지 8의 3층 구조의 다층 구조체 (C1-1) 내지 (C8-1) 및 7층 구조의 다층 구조체 (C1-2) 내지 (C8-2)를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 4의 TOF-SIMS의 측정에 의해 얻어진 깊이 방향 분석(프래그먼트 SiO<sub>2</sub>)의 측정 결과의 하나를 도 1에 나타낸다. 또한, 실시예 4 및 비교예 1, 2에 대해, 상기 (3)에 기재된 방법에 따라, 진공 단열체의 열전도율을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

	증착 필름		오버코트층 (Z)				TOF-SIMS		코팅 후 산소 투과도		
	재료	기재 (X)	무기 증착층 (Y)	종류	코팅액		두께 (μm)	프래그먼트	I(B) / I(C) <sub>max</sub>	평가	
					변성 PVA(A)	고형분 농도 (질량%)					
실시예 1	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.03	SiO <sub>2</sub>	2.09	0.35	B
실시예 2	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.05	SiO <sub>2</sub>	2.21	0.36	B
실시예 3	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.09	SiO <sub>2</sub>	2.51	0.28	A
실시예 4	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.18	SiO <sub>2</sub>	2.18	0.38	B
실시예 5	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.36	SiO <sub>2</sub>	1.81	0.42	C
실시예 6	VM-XL	EVOH	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.54	SiO <sub>2</sub>	1.58	0.53	D
실시예 7	VM-XL	EVOH	Al	S-6	변성 PVA(1)	1	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.89	0.41	C
실시예 8	VM-XL	EVOH	Al	S-7	변성 PVA(1)	9	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.46	0.58	D
실시예 9	VM-XL	EVOH	Al	S-7	변성 PVA(1)	9	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.32	0.69	E
실시예 10	VM-XL	EVOH	Al	S-7	변성 PVA(1)	9	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.76	0.48	C
실시예 11	VM-XL	EVOH	Al	S-7	변성 PVA(1)	9	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.93	0.43	C
비교예 1	VM-XL	EVOH	Al	-	-	3	-	-	-	1.46	F
비교예 2	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.18	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1.02	1.13	F
비교예 3	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.36	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1.01	1.02	F
비교예 4	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.54	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1.04	1.01	F
비교예 5	VM-PET	PET	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.18	SiO <sub>2</sub>	2.09	3.31	F
비교예 6	VM-PET	PET	Al	S-1	변성 PVA(1)	3	0.36	SiO <sub>2</sub>	1.91	3.92	F
비교예 7	VM-XL	EVOH	Al	S-5	PVA(1)+ 실란 화합물	3	0.18	SiO <sub>2</sub>	1.04	0.93	F
비교예 8	VM-XL	EVOH	Al	S-5	PVA(1)+ 실란 화합물	3	0.36	SiO <sub>2</sub>	1.06	0.87	F

[0186]

표 2

	열전도율 (mW/(m·K))	
	백 제조 직후 (구부리기 전)	90° 구부린 후
실시예 4	4.77	6.06
비교예 1	5.28	7.72
비교예 2	4.96	6.70

[0187]

[0188] (실시예 12 내지 15)

[0189] 코팅액의 종류, 코트 후의 정치 시간, 및 오버코트층(Z)의 두께를 표 3에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 실시예 12 내지 15의 3층 구조의 다층 구조체 (12-1) 내지 (15-1) 및 7층 구조의 다층 구조체 (12-2) 내지 (15-2)를 제작하였다. 얻어진 다층 구조체 (12-2) 내지 (15-2)에 대해, 상기 (1) 및 (2)의 방법에 따라, 오버코트층(Z)의 두께 및 굴곡 후의 산소 투과도를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	증착 필름			오버코트층(Z)					굴곡 후 산소 투과도	
	재료	기재 (X)	무기 증착층 (Y)	코팅액			코트 후의 정치 시간 (초)	두께 (μm)	ml/(m <sup>2</sup> ·day·atm)	평가
				종류	변성 PVA(A)	고형분 농도 (질량%)				
실시예 12	VM-XL	EVOH	Al	S-2	변성 PVA(2)	3	3	0.18	0.45	C
실시예 13	VM-XL	EVOH	Al	S-2	변성 PVA(2)	3	3	0.36	0.54	D
실시예 14	VM-XL	EVOH	Al	S-3	변성 PVA(3)	3	3	0.18	0.33	B
실시예 15	VM-XL	EVOH	Al	S-3	변성 PVA(3)	3	3	0.36	0.44	C

[0190]

[0191]

실시예 1 내지 6 등으로부터, 변성 PVA(A)를 사용한 경우에는 양호한 내굴곡성을 나타내고 있고, 그 중에서도 오버코트층의 두께가 0.09μm인 실시예 3이 현저하게 내굴곡성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4 내지 6, 12 내지 15 등으로부터, 실라놀기, 에스테르기, 또는 카복시기를 갖는 변성 PVA를 사용한 경우에 양호한 내굴곡성을 나타내는 것을 알 수 있다. 비교예 1과 같이 오버코트층(Z)을 마련하지 않은 경우, 내굴곡성이 떨어지고, 비교예 2 내지 4와 같이 비변성 PVA를 사용한 경우에도, 내굴곡성이 떨어지는 결과가 되었다. 또한, 비교예 5, 6과 같이 기재로서 PVA계 수지 필름이 아니라 PET 필름을 사용한 경우에는, 가스 배리어성의 저하가 현저하게 나타나고, 비교예 7 및 8과 같이 PVA와 실란 화합물을 혼합한 코팅액을 사용한 경우라도, 내굴곡성이 불충분해졌다.

[0192]

실시예 4, 7 및 8의 대비로부터, 오버코트층(Z)을 형성하기 위한 코팅액의 고형분 농도가 상이하면, TOF-SIMS의 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)가 상이하고, 내굴곡성에 차가 있음을 파악할 수 있다. 이 결과로부터, 실시예 4와 같이 적당한 고형분 농도이면, 무기 증착층(Y)의 계면에 특성의 극성 기(실시예 4에서는 SiO<sub>2</sub> 프래그먼트의 유래가 되는 기)가 편재하기 쉬워지고, 결과적으로 내굴곡성이 향상되어 있다고 생각할 수 있다.

[0193]

실시예 4, 9 내지 11의 대비로부터, 코팅액을 코트한 후의 정치 시간의 차이에 의해서도, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>) 및 내굴곡성에 차가 있음을 알 수 있다. 실시예 4와 같이, 바 코터에 의해 코팅액(S-1)을 코트한 후, 3초 기다린 다음 건조하는 것이 양호한 내굴곡성을 나타내는 결과가 되었다.

[0194]

도 1은, 실시예 4의 TOF-SIMS를 사용한 깊이 방향 분석의 측정 결과 중, 최대 강도 비 (I(B)/I(C)<sub>MAX</sub>)를 나타낸, 프래그먼트가 SiO<sub>2</sub>인 측정 결과의 하나를 나타낸 그래프이다. 도 1의 그래프에서는, X축(횡축)이 투여량 밀도(깊이 방향의 파라미터이고, 수치가 클수록 깊은 측정점을 의미한다)이고, Y축(종축)이 강도(SiO<sub>2</sub>의 프래그먼트의 강도이고, 수치가 클수록 존재량이 많다)이다. 이 그래프로부터, 오버코트층(Z)과 무기 증착층(Y)과의 계면 영역에서 SiO<sub>2</sub>의 강도가 증대하고 있음을 파악할 수 있으며 계면에 실라놀기가 편재하고 있음을 시사하는 결과가 얻어졌다고 말할 수 있다. 확실하지 않지만, 실시예 4 등에서는, 실라놀기와 무기 증착층(Y)의 성분인 알루미늄과의 상호 작용에 의해, 실라놀기가 계면에 편재하고, 오버코트층(Z)과 무기 증착층(Y)이 강고하게 밀착함으로써, 굴곡에 의한 무기 증착막의 결함의 발생을 억제하고, 그 결과, 굴곡에 의한 배리어성의 저하가 억제되었다고 생각할 수 있다.

도면

도면1

