



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0006021
(43) 공개일자 2025년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/18 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 27/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034090
(22) 출원일자(국제) 2022년04월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/017560
(87) 국제공개번호 WO 2023/199396
국제공개일자 2023년10월19일

(71) 출원인
알엠 토셀로 씨오., 엘티디.
일본 도쿄 1018485, 치요다쿠, 칸다 미토시로초,
7
(72) 발명자
스즈키 신고
일본국 이바라키켄 코가시 키타토네 9반치 알엠
토셀로 가부시카이가이사나이
이이오 타카아키
일본국 이바라키켄 코가시 키타토네 9반치 알엠
토셀로 가부시카이가이사나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인원전

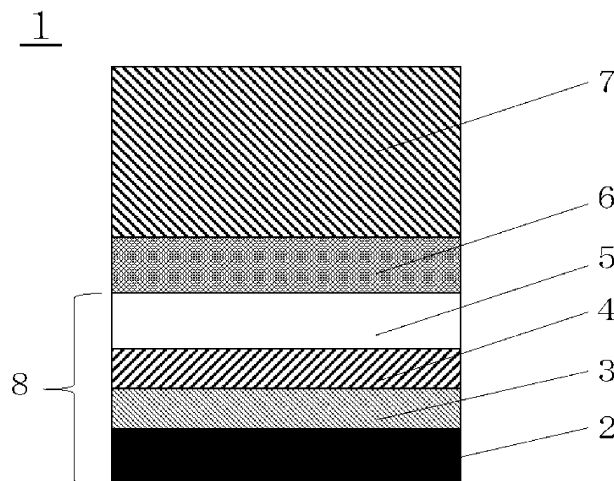
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 발명의 명칭 가스 배리어성 적층체

(57) 요약

기재층과, 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 기재층과 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며, 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며, 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 6×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하로서, 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, N의 조성 비율이 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하이며, 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$ 로 했을 때, $I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 0보다 크고 2 이하인 가스 배리어성 적층체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2021.01)

B32B 2255/205 (2013.01)

B32B 2264/105 (2020.08)

B32B 2307/7242 (2013.01)

B32B 2323/04 (2013.01)

B32B 2439/70 (2013.01)

(72) 발명자

하카마타 토모요시

일본국 이바라키켄 코가시 키타토네 9반치 알렘 토
셀로 가부시키가이샤나이

오다가와 켄지

일본국 치바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰
이가가쿠 가부시키가이샤나이

명세서

청구범위

청구항 1

기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,

상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,

상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,

$$I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$$

의 값이 6×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하로서,

상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, N의 조성 비율이 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하이며,

상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$ 로 했을 때,

$$I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$$

의 값이 0보다 크고 2 이하인 가스 배리어성 적층체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 가스 배리어성 층을 상기 비행 시간형 2차 이온 질량 분석에 의해 측정되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,

$$(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$$

의 값이 0.02 이상 5 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 상기 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인

$$I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$$

의 값이 0.05 이상 1 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, Zn과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 적어도 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 혼합물 중의 상기 인 화합물 또는 그 염의 P 원자의 농도는, 상기 폴리카복실산 1 mol에 대하여, 5×10^{-4} mol 이상 0.3 mol 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 혼합물은, 폴리아민을 더 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 폴리아민이 폴리에틸렌이민인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 8

청구항 4 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 두께가 0.05 μm 이상 10 μm 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 10

기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,

상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석했을 때의 PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $\{I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-)\} / I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 0.02~5이며,

상기 가스 배리어성 층은, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 원소를 포함하며, 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 구해지는, 상기 가스 배리어성 층 중의 상기 금속 원소의 조성 비율은 1~15 atomic%인 가스 배리어성 적층체.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석했을 때의, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $I(\text{CN}^-) / I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 2 이하인 가스 배리어성 적층체.

청구항 12

청구항 10 또는 청구항 11에 있어서,

상기 가스 배리어성 층을 전반사 측정법에 의해 적외 분광 측정함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼에 있어서,

흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상

1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때, 면적 비율 D/A가 0.5 이상인 가스 배리어성 적층체.

청구항 13

청구항 10 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기물층은 상기 기재층과 접하고 있거나, 또는, 상기 무기물층과 상기 기재층 사이에는 언더코트층이 형성되어 있는 가스 배리어성 적층체.

청구항 14

청구항 10 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기물층은, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물을 포함하는 가스 배리어성 적층체.

청구항 15

청구항 10 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 두께가 0.01~15 μm 인 가스 배리어성 적층체.

청구항 16

청구항 10 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의, 상기 무기물층과는 반대의 면측에, 실런트층이 더 형성된 가스 배리어성 적층체.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 실런트층은 상기 가스 배리어성 층과 접하고 있거나, 또는, 상기 가스 배리어성 층과 상기 실런트층은 접착제층에 의해 접착되어 있는 가스 배리어성 적층체.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 가스 배리어성 층과 상기 실런트층 사이에 폴리이미드 함유층이 형성된 가스 배리어성 적층체.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

식품 포장용인 가스 배리어성 적층체.

청구항 20

청구항 10 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

레토르트 식품의 제조에 사용되는 가스 배리어성 적층체.

청구항 21

청구항 10 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체에 의해 구성된 포장용 봉지.

청구항 22

청구항 10 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체에 의해 포장된 식품.

청구항 23

기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층

사이에 형성된 무기물층을 구비하며,

상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,

상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,

$$I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$$

의 값이 7×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하

인 가스 배리어성 적층체.

청구항 24

청구항 23에 있어서,

상기 가스 배리어성 층을 상기 비행 시간형 2차 이온 질량 분석에 의해 측정되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,

$$(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$$

의 값이 0.02 이상 5 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 25

청구항 23 또는 청구항 24에 있어서,

상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 상기 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인

$$I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$$

의 값이 0.05 이상 1 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 26

청구항 23 내지 청구항 25 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, Zn과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 적어도 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 27

청구항 26에 있어서,

상기 혼합물 중의 상기 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염의 농도는, 상기 폴리카복실산 중의 카복실기 1 mol에 대하여, 5×10^{-4} mol 이상 0.3 mol 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 28

청구항 26 또는 청구항 27에 있어서,

상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 29

청구항 23 내지 청구항 28 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 두께가 0.05 μm 이상 10 μm 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 30

기재층과,

상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과,

상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된, 무기물층
을 포함하며,

상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 31

청구항 30에 있어서,

상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 형성된 언더코트층을 더 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 32

청구항 30 또는 청구항 31에 있어서,

상기 무기물층이, 상기 기재층 상에, 혹은, 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 개재층을 갖는 경우에는 상기 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 33

청구항 30 내지 청구항 32 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,

1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고,

1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때,

γ / α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리 카복시기의 비율이, 0.00 이상 1.00 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 34

청구항 30 내지 청구항 33 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,

흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고,

흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고,

흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고,

흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때,

B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며,

C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며,

D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 35

청구항 30 내지 청구항 34 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 두께가 0.01 μm 이상 15 μm 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 36

청구항 30 내지 청구항 35 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다가 금속 화합물이, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금속 화합물인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 37

청구항 30 내지 청구항 36 중 어느 한 항에 있어서,

(상기 혼합물 중의 상기 인 화합물 또는 그 염 유래의 P 원자의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)가 0.001 이상 0.3 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 38

청구항 30 내지 청구항 37 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인 화합물이, 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스폰산 및 이들 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2종 이상인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 39

청구항 30 내지 청구항 38 중 어느 한 항에 있어서,

(상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)가, 0.10 이상 0.80 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 40

청구항 30 내지 청구항 39 중 어느 한 항에 있어서,

(상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)가 0.25 이상 0.65 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 41

청구항 30 내지 청구항 40 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 42

청구항 30 내지 청구항 41 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아민 화합물이 폴리에틸렌이민을 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 43

청구항 30 내지 청구항 42 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층이, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 44

기재층과,

상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과,

상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층

을 포함하며,

상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 45

청구항 44에 있어서,

상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 형성된 언더코트층을 더 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 46

청구항 44 또는 청구항 45에 있어서,

상기 무기물층이, 상기 기재층 상에, 혹은, 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 개재층을 갖는 경우에는 상기 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 47

청구항 44 내지 청구항 46 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기물층이 산화알루미늄에 의해 구성된 산화알루미늄층을 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 48

청구항 44 내지 청구항 47 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,

1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고,

1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때,

γ/α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리 카복시기의 비율이 0.00 이상 1.00 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 49

청구항 44 내지 청구항 48 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,

흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고,

흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고,

흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고,

흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때,

B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며,

C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며,

D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 50

청구항 44 내지 청구항 49 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 배리어성 층의 두께가 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $15\text{ }\mu\text{m}$ 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 51

청구항 44 내지 청구항 50 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다가 금속 화합물이, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금속 화합물인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 52

청구항 44 내지 청구항 51 중 어느 한 항에 있어서,

(상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)가, 0.10 이상 0.80 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 53

청구항 44 내지 청구항 52 중 어느 한 항에 있어서,

(상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)가 0.25 이상 0.75 이하인, 가스 배리어성 적층체.

청구항 54

청구항 44 내지 청구항 53 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 55

청구항 44 내지 청구항 54 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아민 화합물이 폴리에틸렌이민을 포함하는, 가스 배리어성 적층체.

청구항 56

청구항 44 내지 청구항 55 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층이, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는 층인, 가스 배리어성 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가스 배리어성 적층체 및 그 관련 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 수증기 혹은 산소에 대한 가스 배리어성 재료로서, 기재층 상에 가스 배리어성이 있는 무기물층을 형성한 적층체가 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 이 무기물층은 마찰 등에 대하여 약하여, 이와 같은 가스 배리어성 적층체는, 후가공의 인쇄 시, 라미네이트 시 또는 내용물의 충전 시에, 스침이나 늘어남에 의해 무기물층에 크랙이 생겨 가스 배리어성이 저하되는 경우가 있다.

[0004] 그래서 가스 배리어성 층으로서, 예를 들어, 특허문헌 1(국제공개 제2016/017544호)에는, 폴리카복실산, 폴리아민 화합물, 다가 금속 화합물 및 염기를 포함하여, (상기 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)/(상기 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)=100/20~100/90인 가스 배리어용 도재(塗材)가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 이와 같은 가스 배리어용 도재를 사용하면, 저습도하 및 고습도하에서의 쌍방의 조건하에서의 가스 배리어성, 특히 산소 배리어성이 양호한 가스 배리어성 필름, 및 그 적층체를 제공할 수 있는 것이 개시되

어 있다.

- [0006] 또한, 특허문헌 2(국제공개 제03/091317호)에는, 폴리카복실산(A)와 다가 금속 화합물(B)를 원료로 하는 필름으로서, 그 필름의 적외선 흡수 스펙트럼의 피크비(A_{1560}/A_{1700})이 0.25 이상인 필름이 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 2에는, 이와 같은 필름이면, 고습도 분위기에 있어서도 산소 등의 가스 배리어성이 우수하며, 중성의 물, 고온 수증기, 및 열수의 영향으로 외관, 형상, 및 가스 배리어성이 손상되는 경우가 없는 내수성을 가지며, 산 및/또는 알칼리에 용해 용이성인 필름을 얻을 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 3(국제공개 제2016/088534호)에는, 폴리카복실산 및 폴리아민 화합물을 포함하는 혼합물을 가열함으로써 형성된 가스 배리어성 중합체로서, 당해 가스 배리어성 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 했을 때, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.370 이상인 가스 배리어성 중합체가 개시되어 있다.
- [0009] 특허문헌 3에는, 이와 같은 중합체이면, 고습도하 및 보일·레토르트 처리 후에서의 쌍방의 조건하에서의 가스 배리어 성능이 우수하면서, 외관, 치수 안정성, 생산성의 밸런스도 우수한 가스 배리어성 필름 및 가스 배리어 적층체를 실현할 수 있는 가스 배리어성 중합체가 개시되어 있다.
- [0010] 또한, 가스 배리어성 재료에 관한 선행 기술로서, 이하의 특허문헌 4~6도 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2016/017544호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개 제03/091317호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제공개 제2016/088534호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공개공보 2005-225940호
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허공개공보 2013-10857호
(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제공개 제2011/122036호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 가스 배리어성 재료의 각종 특성에 대하여 요구되는 기술 수준은, 점점 높아지고 있다.
- [0013] 본 발명자들의 지견 및 예비적 검토에 의하면, 예를 들어, 특허문헌 1~3에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 가스 배리어성 재료에 관해서는, 이하와 같은 과제가 있다.
- [0014] 특허문헌 1 또는 2에 기재되어 있는 바와 같은, 폴리카복실산과 다가 금속 화합물을 포함하는 계(系)로 이루어지는 가스 배리어성 재료는, 2층 라미네이트 구조로 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 악화되어 버리는 문제가 있다.
- [0015] 또한, 특허문헌 3에 기재되어 있는 바와 같은, 폴리카복실산과 폴리아민 화합물을 포함하는 계로 이루어지는 가스 배리어성 재료는, 3층 라미네이트 구조로 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 악화되어 버리는 문제가 있다.
- [0016] 이와 같이, 본 발명자들은, 특허문헌 1~3에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 가스 배리어성 재료는, 라미네이트 구조로 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 악화되는 문제가 있었다.
- [0017] 즉, 본 발명자들은, 종래의 가스 배리어성 재료에는, 레토르트 처리 후의 배리어 성능이라는 관점에 있어서, 개선의 여지가 있는 것을 알아냈다.
- [0018] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이다. 본 발명의 목적의 하나는, 레토르트 처리 후의 배리어 성능,

예를 들어 2층 라미네이트 구조에 있어서의 수증기 투과율이 양호한 배리어 필름에 사용할 수 있는 배리어성 적층체를 제공하는 것이다.

- [0019] (본 발명의 목적은, 특히, 후술하는 제1 발명에 관계된다.)
- [0020] 가스 배리어성 재료에 있어서는, 수증기 등의 기체의 배리어성을 한층 높이는 것이 요구되고 있다. 예를 들어, 레토르트 식품의 제조 시에는, 레토르트 처리, 즉, 식품을 가스 배리어성 재료로 포장한 후에 가열 처리가 실시되지만, 레토르트 처리 후에도 양호한 배리어성이 얻어지는 것이 요구되고 있다.
- [0021] 본 발명의 목적의 하나는, 수증기 등의 기체의 배리어성이 개선된 가스 배리어성 재료를 제공하는 것이다.
- [0022] (본 발명의 목적은, 특히, 후술하는 제2 발명에 관계된다.)
- [0023] 본 발명자들의 지견에 의하면, 특허문헌 1~3에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 가스 배리어성 재료는, 라미네이트 구조에 따라서는 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 악화되는 문제가 있었다.
- [0024] 본 발명의 목적의 하나는, 라미네이트 구조에 상관없이, 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 양호한 배리어 필름에 사용할 수 있는 배리어성 적층체를 제공하는 것이다.
- [0025] (본 발명의 목적은, 특히, 후술하는 제3 발명에 관계된다.)
- [0026] 본 발명자들의 지견에 의하면, 가스 배리어성 재료에는, 생산성 및 배리어성을 밸런스 좋게 향상시킨다는 관점에 있어서, 여전히 개선의 여지가 있다. 지금까지 배리어 성능의 향상에 착안한 기술은 많이 있었지만, 배리어성과 생산성을 밸런스 좋게 향상시키는 기술은, 지금까지 보고되지 않았다.
- [0027] 본 발명의 목적의 하나는, 생산성 및 배리어성의 밸런스가 우수하며, 다양한 층 구조에 있어서 바람직한 배리어성이 발휘되는 가스 배리어성 재료를 제공하는 것이다.
- [0028] (본 발명의 목적은, 특히, 후술하는 제4 발명에 관계된다.)
- [0029] 가스 배리어성 재료의 각종 특성에 대하여 요구되는 기술 수준은, 점점 높아지고 있다. 본 발명자들의 지견에 의하면, 특허문헌 4 및 5에 기재되어 있는 바와 같은 가스 배리어성 재료는, 폴리카복실산과 폴리아민을 가교시키기 위해, 고온에서 장시간의 가열이 필요해지기 때문에, 생산성이 저하되는 경우가 있다.
- [0030] 또한, 이와 같은 가스 배리어성 재료의 생산성을 향상시키기 위해, 폴리카복실산과 폴리아민을 가교시키기 위한 가열 처리 시간을 짧게 하면, 폴리카복실산과 폴리아민이 가교함으로써 형성되는 아마이드 결합의 비율이 낮아져, 배리어성이 저하되는 경우가 있다.
- [0031] 이러한 점에서, 본 발명자들은, 종래의 가스 배리어성 재료에는, 생산성 및 배리어성을 밸런스 좋게 향상시킨다는 관점에 있어서, 개선의 여지가 있는 것을 알아냈다. 지금까지 배리어 성능의 향상에 착안한 기술은 많이 있었지만, 배리어성과 생산성을 밸런스 좋게 향상시키는 기술은, 지금까지 보고되지 않았다.
- [0032] 본 발명의 목적의 하나는, 생산성 및 배리어성의 밸런스가 우수한 가스 배리어성 재료를 제공하는 것이다.
- [0033] (본 발명의 목적은, 특히, 후술하는 제5 발명에 관계된다.)

과제의 해결 수단

- [0034] 본 발명자들은, 상기 과제 중 적어도 하나를 달성하기 위해 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 예를 들어, X선 광전자 분광(XPS) 분석에 의해, Zn이 특정 조성비의 범위에 있으며, 비행 시간형 2차 이온 질량(TOF-SIMS) 분석에 의해 관측되는 Zn에서 유래하는 특정 피크의 강도비가 어느 범위에 있는 가스 배리어성 층을 구비한 가스 배리어성 적층체로서, XPS 분석에 의해 N의 조성비가 특정 범위에 있으며, TOF-SIMS 분석에 의해 관측되는 N에서 유래하는 특정 피크 강도비가 특정 범위에 있는 가스 배리어성 층을 구비한 적층체가, 레토르트 처리 후의 배리어 성능이 양호한 것을 알아냈다. 그리고 이하의 제1 발명을 완성시켰다.
- [0035] 또한, 본 발명자들은, 이하의 제2 발명, 제3 발명, 제4 발명 및 제5 발명을 완성시켰다.
- [0036] [제1 발명]
- [0037] 1.
- [0038] 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층

사이에 형성된 무기물층을 구비하며,

[0039] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,

[0040] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,

[0041] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$

[0042] 의 값이 6×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하이며,

[0043] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, N의 조성 비율이 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하이며,

[0044] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$ 로 했을 때,

[0045] $I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$

[0046] 의 값이 0보다 크고 2 이하인 가스 배리어성 적층체.

[0047] 2.

[0048] 상기 가스 배리어성 층을 상기 비행 시간형 2차 이온 질량 분석에 의해 측정되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,

[0049] $(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$

[0050] 의 값이 0.02 이상 5 이하인, 1.에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0051] 3.

[0052] 상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 상기 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인

[0053] $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$

[0054] 의 값이 0.05 이상 1 이하인, 1. 또는 2.에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0055] 4.

[0056] 상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, Zn과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 적어도 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 1.~3. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0057] 5.

[0058] 상기 혼합물 중의 상기 인 화합물 또는 그 염의 P 원자의 농도는, 상기 폴리카복실산 1 mol에 대하여, 5×10^{-4} mol 이상 0.3 mol 이하인, 4.에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0059] 6.

[0060] 상기 혼합물은, 폴리아민을 더 포함하는, 4. 또는 5.에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0061] 7.

[0062] 상기 폴리아민이 폴리에틸렌이민인, 6.에 기재된 가스 배리어성 적층체.

[0063] 8.

[0064] 상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에

서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 4.~7. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.

- [0065] 9.
- [0066] 상기 가스 배리어성 층의 두께가 $0.05\ \mu\text{m}$ 이상 $10\ \mu\text{m}$ 이하인, 1.~8. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0067] [제2 발명]
- [0068] 1.
- [0069] 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,
- [0070] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석했을 때의 PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $\{I(\text{PO}_2^-)+I(\text{PO}_3^-)\}/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 $0.02\sim 5$ 이며,
- [0071] 상기 가스 배리어성 층은, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 원소를 포함하며, 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 구해지는, 상기 가스 배리어성 층 중의 상기 금속 원소의 조성 비율은 $1\sim 15\ \text{atomic\%}$ 인 가스 배리어성 적층체.
- [0072] 2.
- [0073] 1.에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0074] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석했을 때의, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 2 이하인 가스 배리어성 적층체.
- [0075] 3.
- [0076] 1. 또는 2.에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0077] 상기 가스 배리어성 층을 전반사 측정법에 의해 적외 분광 측정함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼에 있어서,
- [0078] 흡수대 $1493\ \text{cm}^{-1}$ 이상 $1780\ \text{cm}^{-1}$ 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 $1493\ \text{cm}^{-1}$ 이상 $1598\ \text{cm}^{-1}$ 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때, 면적 비율 D/A가 0.5 이상인 가스 배리어성 적층체.
- [0079] 4.
- [0080] 1.~3. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0081] 상기 무기물층은 상기 기재층과 접하고 있거나, 또는, 상기 무기물층과 상기 기재층 사이에는 언더코트층이 형성되어 있는 가스 배리어성 적층체.
- [0082] 5.
- [0083] 1.~4. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0084] 상기 무기물층은, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물을 포함하는 가스 배리어성 적층체.
- [0085] 6.
- [0086] 1.~5. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0087] 상기 가스 배리어성 층의 두께가 $0.01\sim 15\ \mu\text{m}$ 인 가스 배리어성 적층체.
- [0088] 7.
- [0089] 1.~6. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,

- [0090] 상기 가스 배리어성 층의, 상기 무기물층과는 반대의 면측에, 실런트층이 더 형성된 가스 배리어성 적층체.
- [0091] 8.
- [0092] 7.에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0093] 상기 실런트층은 상기 가스 배리어성 층과 접하고 있거나, 또는, 상기 가스 배리어성 층과 상기 실런트층은 접착제층에 의해 접착되어 있는 가스 배리어성 적층체.
- [0094] 9.
- [0095] 7.에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0096] 상기 가스 배리어성 층과 상기 실런트층 사이에 폴리아마이드 함유층이 형성된 가스 배리어성 적층체.
- [0097] 10.
- [0098] 1.~9. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0099] 식품 포장용인 가스 배리어성 적층체.
- [0100] 11.
- [0101] 1.~10. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체로서,
- [0102] 레토르트 식품의 제조에 사용되는 가스 배리어성 적층체.
- [0103] 12.
- [0104] 1.~11. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체에 의해 구성된 포장용 봉지.
- [0105] 13.
- [0106] 1.~12. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체에 의해 포장된 식품.
- [0107] [제3 발명]
- [0108] 1.
- [0109] 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,
- [0110] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,
- [0111] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,
- [0112] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0113] 의 값이 7×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하
- [0114] 인 가스 배리어성 적층체.
- [0115] 2.
- [0116] 상기 가스 배리어성 층을 상기 비행 시간형 2차 이온 질량 분석에 의해 측정되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,
- [0117] $(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0118] 의 값이 0.02 이상 5 이하인, 1.에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0119] 3.

- [0120] 상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 상기 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인
- [0121] $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$
- [0122] 의 값이 0.05 이상 1 이하인, 1. 또는 2.에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0123] 4.
- [0124] 상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, Zn과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 적어도 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 1.~3. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0125] 5.
- [0126] 상기 혼합물 중의 상기 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염의 농도는, 상기 폴리카복실산 중의 카복실기 1 mol에 대하여, 5×10^{-4} mol 이상 0.3 mol 이하인, 4.에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0127] 6.
- [0128] 상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, 4. 또는 5.에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0129] 7.
- [0130] 상기 가스 배리어성 층의 두께가 0.05 μm 이상 10 μm 이하인, 1.~6. 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0131] [제4 발명]
- [0132] [1]
- [0133] 기재층과,
- [0134] 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과,
- [0135] 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된, 무기물층
- [0136] 을 포함하며,
- [0137] 상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.
- [0138] [2]
- [0139] 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 형성된 언더코트층을 더 포함하는, [1]에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0140] [3]
- [0141] 상기 무기물층이, 상기 기재층 상에, 혹은, 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 개재층을 갖는 경우에는 상기 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성되는, [1] 또는 [2]에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0142] [4]
- [0143] 상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,
- [0144] 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고,
- [0145] 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때,
- [0146] γ/α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리(遊離) 카복시기의 비율이, 0.00 이상 1.00 이하인, [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0147] [5]

- [0148] 상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,
- [0149] 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고,
- [0150] 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고,
- [0151] 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고,
- [0152] 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때,
- [0153] B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며,
- [0154] C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며,
- [0155] D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인, [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0156] [6]
- [0157] 상기 가스 배리어성 층의 두께가 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $15\text{ }\mu\text{m}$ 이하인, [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0158] [7]
- [0159] 상기 다가 금속 화합물이, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금속 화합물인, [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0160] [8]
- [0161] (상기 혼합물 중의 상기 인 화합물 또는 그 염 유래의 P 원자의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 $-\text{COO}-$ 기의 몰수)가 0.001 이상 0.3 이하인, [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0162] [9]
- [0163] 상기 인 화합물이, 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스폰산 및 이들 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2종 이상인, [1]~[8] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0164] [10]
- [0165] (상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 $-\text{COO}-$ 기의 몰수)가, 0.10 이상 0.80 이하인, [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0166] [11]
- [0167] (상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)가 0.25 이상 0.65 이하인, [1]~[10] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0168] [12]
- [0169] 상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0170] [13]
- [0171] 상기 폴리아민 화합물이 폴리에틸렌이민을 포함하는, [1]~[12] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0172] [14]
- [0173] 상기 기재층이, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는, [1]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0174] [제5 발명]
- [0175] [1]

- [0176] 기재층과,
- [0177] 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과,
- [0178] 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층
- [0179] 을 포함하며,
- [0180] 상기 가스 배리어성 층이, 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되는, 가스 배리어성 적층체.
- [0181] [2]
- [0182] 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 형성된 언더코트층을 더 포함하는, [1]에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0183] [3]
- [0184] 상기 무기물층이, 상기 기재층 상에, 혹은, 상기 기재층과 상기 무기물층 사이에 개재층을 갖는 경우에는 상기 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성되는, [1] 또는 [2]에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0185] [4]
- [0186] 상기 무기물층이 산화알루미늄에 의해 구성된 산화알루미늄층을 포함하는, [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0187] [5]
- [0188] 상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,
- [0189] 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고,
- [0190] 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때,
- [0191] γ/α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리 카복시기의 비율이 0.00 이상 1.00 이하인, [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0192] [6]
- [0193] 상기 가스 배리어성 층의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서,
- [0194] 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고,
- [0195] 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고,
- [0196] 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고,
- [0197] 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때,
- [0198] B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며,
- [0199] C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며,
- [0200] D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인, [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0201] [7]
- [0202] 상기 가스 배리어성 층의 두께가 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $15\text{ }\mu\text{m}$ 이하인, [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0203] [8]
- [0204] 상기 다가 금속 화합물이, Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금

속 화합물인, [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.

- [0205] [9]
- [0206] (상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리카복실산 유래의 $-COO-$ 기의 몰수)가 0.10 이상 0.80 이하인, [1]~[8] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0207] [10]
- [0208] (상기 혼합물 중의 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속의 몰수)/(상기 혼합물 중의 상기 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)가 0.25 이상 0.75 이하인, [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0209] [11]
- [0210] 상기 폴리카복실산이, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 및, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체를 포함하는, [1]~[10] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0211] [12]
- [0212] 상기 폴리아민 화합물이 폴리에틸렌이민을 포함하는, [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.
- [0213] [13]
- [0214] 상기 기재층이, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는 층인, [1]~[12] 중 어느 한 항에 기재된 가스 배리어성 적층체.

발명의 효과

- [0215] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체를 제공할 수 있다.
- [0216] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 기체의 배리어성이 개선된 가스 배리어성 재료가 제공된다.
- [0217] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 라미네이트 구조에 상관없이, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체를 제공할 수 있다.
- [0218] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 생산성 및 배리어성의 밸런스가 우수하며, 다양한 층 구조에 있어서 바람직한 배리어성이 발휘되는 가스 배리어성 재료를 제공할 수 있다.
- [0219] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 생산성 및 배리어성의 밸런스가 우수한 가스 배리어성 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0220] 도 1은, 제1 실시형태에 있어서, 2층 라미네이트 구조 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는, 제1 실시형태에 있어서, 3층 라미네이트 구조 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 3은, 제1 실시형태에 있어서, 질량 분석의 데이터 해석에 사용되는 삼각형상 함수 $Y_j(m)$ 에 대하여 설명하기 위한 도면(그래프)이다.
- 도 4는, 제1 실시형태에 있어서, 질량 분석 데이터의 커브 피팅의 예를 나타내는 도면(그래프)이다.
- 도 5는, 제2 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 6은, 제2 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 7은, 제2 실시형태에 있어서, 질량 분석의 데이터 해석에 사용되는 삼각형상 함수 $Y_j(m)$ 에 대하여 설명하기 위한 도면(그래프)이다.
- 도 8은, 제2 실시형태에 있어서, 질량 분석 데이터의 커브 피팅의 예를 나타내는 도면(그래프)이다.
- 도 9는, 제3 실시형태에 있어서, 2층 라미네이트 구조 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 10은, 제3 실시형태에 있어서, 3층 라미네이트 구조 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 11은, 제3 실시형태에 있어서, 질량 분석의 데이터 해석에 사용되는 삼각형상 함수 $Y_j(m)$ 에 대하여 설명하기 위한 도면(그래프)이다.

도 12는, 제3 실시형태에 있어서, 질량 분석 데이터의 커브 피팅의 예를 나타내는 도면(그래프)이다.

도 13은, 제4 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 14는, 제4 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 15는, 제5 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 16은, 제5 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0221] 이하, 제1 발명 내지 제5 발명의 실시형태에 대하여, 도면을 사용하여 설명한다.
- [0222] 제1 발명의 실시형태를 제1 실시형태로, 제2 발명의 실시형태를 제2 실시형태로, 제3 발명의 실시형태를 제3 실시형태로, 제4 발명의 실시형태를 제4 실시형태로, 제5 발명의 실시형태를 제5 실시형태로 각각 기재한다.
- [0223] 모든 도면은 설명용 개략도이며, 실제 치수 비율과는 반드시 일치하는 것은 아니다.
- [0224] 도면 중의 부호에 대하여, 상이한 실시형태 사이에서는, 동일한 부호가 상이한 요소를 나타내는 경우가 있다. 예를 들어, 제1 실시형태에 대하여 설명하기 위한 도면인 도 2에 있어서, 부호 10은 "3층 라미네이트 구조 배리어 필름"을 나타내는 한편, 제4 실시형태에 대하여 설명하기 위한 도면인 도 13에 있어서, 부호 10은 "가스 배리어성 필름"을 나타낸다.
- [0225] 문장 중의 수치 사이에 있는 "~"는, 특별히 언급이 없으면, 이상으로부터 이하를 나타낸다.
- [0226] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 갖는 것 양쪽을 포함하는 것이다. 예를 들어 "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0227] 본 명세서에 있어서의 "(메타)아크릴"이라는 표기는, 아크릴과 메타크릴 양쪽을 포함하는 개념을 나타낸다. "(메타)아크릴레이트" 등의 유사 표기에 대해서도 동일하다.
- [0228] <제1 실시형태>
- [0229] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체는,
- [0230] 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,
- [0231] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,
- [0232] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,
- [0233] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0234] 의 값이 6×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하로서,
- [0235] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, N의 조성 비율이 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하이며,
- [0236] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, CN^- 의 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$ 로 했을 때,

- [0237] $I(CN^-)/I(C_3H_3O_2^-)$
- [0238] 의 값이 0보다 크고 2 이하인 가스 배리어성 적층체이다.
- [0239] X선 광전자 분광함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%인 것은, 가스 배리어성 층에 일정한 농도로 Zn이 포함되는 것을 의미한다.
- [0240] 또한, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층으로부터 $C_3H_3O_2^-$ 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층이, 폴리아크릴산 또는 그 유도체/유사 화합물(폴리아크릴산 등)을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층 중의 카복실기의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0241] 가스 배리어성 층이 일정한 농도로 Zn을 포함하는 점, 또한, 가스 배리어성 적층 중에 카복실기를 가진 폴리카복실산이 존재하는 점에서, 가스 배리어성 층 중의 폴리카복실산은, Zn과 가교체를 형성하고, 기재층과 가스 배리어성 층의 사이에 형성된 무기물층과 함께, Zn 가교체를 형성한 가스 배리어성 층이, 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성을 담당한다고 생각된다.
- [0242] 또한, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층으로부터 $^{64}ZnPO_4H^-$ 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층에, 인산으로 대표되는 인 화합물과 Zn의 결합이 존재하는 것을 의미하며, $I(^{64}ZnPO_4H^-)$ 의 값은, 인 화합물과 Zn의 결합의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다. 그리고, 이 점에서, Zn은 폴리카복실산의 카복실기와 결합하고 있을 뿐만 아니라, 일부의 Zn은 다가의 인산 화합물을 개재하여 Zn끼리 화학적으로 결합하고 있다고 추찰된다.
- [0243] 또한, $I(^{64}ZnPO_4H^-)/I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값은, 폴리카복실산의 카복실기에 대한 인 화합물과 Zn의 결합량(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0244] 그런데, 인산아연은 물에 불용인 화합물로 알려져, 인 화합물과 Zn의 결합은, 레토르트 처리 등에 의한 수화에 대하여 절단되기 어려운 결합이다. 따라서, 가스 배리어성 층에 있어서의 인 화합물과 Zn의 결합의 존재는, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽창·수축하여, 인접하는 무기물층에 손상을 줌으로써, 가스 배리어성이 크게 저하되어 버리는 것을 억제하고 있다고 생각된다.
- [0245] 한편, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층으로부터 CN^- 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층이, 폴리아민을 포함하는 것을 의미한다. X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, N의 조성비가 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하인 점, $I(CN^-)/I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 0보다 크고 2 이하인 점은, 폴리카복실산을 포함하는 가스 배리어성 층 중에 폴리아민도 존재하며, 그것에서 유래하는 아미노기의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0246] 가스 배리어성 층에 어느 정도의 농도로 폴리아민과 폴리카복실산이 존재하는 점에서, 폴리카복실산 유래의 카복실기는, Zn뿐만 아니라, 아미노기와도 결합할 수 있다. 게다가, 카복실기와 아미노기의 탈수축합 반응에 의해, 아마이드 가교를 형성할 수 있다. 폴리카복실산은, Zn이나 폴리아민에 의해, 밸런스 좋게 이온 가교나 아마이드 가교에 의한 가교체를 형성하고, 기재층과 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층과 함께, 금속 가교체를 형성한 가스 배리어성 층이, 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성을 담당하고 있다고 생각된다.
- [0247] 즉, Zn의 조성비가 1~10 atomic%인 것이나, $I(^{64}ZnPO_4H^-)/I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 6×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하인 것, 게다가, N의 조성비가 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하인 것, $I(CN^-)/I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 0보다 크고 2 이하이므로써, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호하게 유지된다.
- [0248] 도 1에, 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 포함하는 2층 라미네이트 구조 배리어 필름의 일례의 개략 단면도를 나타낸다. 2층 라미네이트 구조 배리어 필름(1)은, 가스 배리어성 적층체(8)를 구비한다. 그 가스 배리어성 적층체(8)는 기재층(2)와, 그 기재층(2)의 적어도 한쪽 면에 가스 배리어성 층(5)와, 상기 기재층(2)와 상기 가스 배리어성 층(5) 사이에 무기물층(4)를 구비한다. 또한, 무기물층(4)의 아래, 즉 기재층(2)의 위에 언더코트층(UC층)(3)을 구비해도 된다. 2층 라미네이트 구조 배리어 필름(1)은, 예를 들어, 가스 배리어성 적층체(8)이 접착층(6)을 개재하여 무연신 폴리프로필렌(CPP)(7)과 접착할 수 있다.
- [0249] 또한, 도 2에, 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 포함하는 3층 라미네이트 구조 배리어 필름의

일례의 개략 단면도를 나타낸다. 3층 라미네이트 구조 배리어 필름(10)에서는, 예를 들어, 제1 접착층(61)을 형성한 배리어성 적층체(8)의 제1 접착층(61) 상에 나일론 필름(9)를 접착하고, 이 나일론 필름(9)와 무연신 폴리프로필렌(7)을 제2 접착층(62)를 개재하여 접착할 수 있다.

[0250] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체(8)의 가스 배리어성 층(5)는, X선 광전자 분광(XPS) 분석에 의해, 적어도 아연(Zn)과 질소(N)이 검출되는 층이다. 또한 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(TOF-SIMS) 분석에 의해, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 피크, CN^- 의 피크가 검출된다.

[0251] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 있어서, 내수성이 높은 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크가 검출됨으로써, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체가 된다.

[0252] [XPS 분석]

[0253] 가스 배리어성 층에 포함되는 Zn의 조성은, XPS 분석에 있어서, 1 atomic% 이상, 바람직하게는 1.5 atomic% 이상, 보다 바람직하게는 2 atomic% 이상이다. 또한, 가스 배리어성 층에 포함되는 Zn의 조성은, 10 atomic% 이하, 바람직하게는 8 atomic% 이하, 보다 바람직하게는 7 atomic% 이하이다. 이는, 탄소의 피크 강도에 대한 Zn의 피크 강도, 즉 Zn/C가 0.01 이상 0.2 이하(atomic/atomic%)에 상당한다.

[0254] 이와 같이, Zn이 가스 배리어성 층에 일정량 존재함으로써, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호해진다.

[0255] 또한, 가스 배리어성 층에 포함되는 상기 N의 조성은, XPS 분석에 있어서, 0%보다 크고, 바람직하게는 2 atomic% 이상, 보다 바람직하게는 3 atomic%이다. 또한, 상기 N의 조성은, 12 atomic% 이하, 바람직하게는 10 atomic% 이하, 보다 바람직하게는 9 atomic% 이하이다. 이는, 탄소의 피크 강도에 대한 N의 피크 강도, 즉 N/C가 0 이상 0.2 이하(atomic/atomic%)에 상당한다.

[0256] 이와 같이, 가스 배리어성 층의 N의 조성비가 0 atomic%를 초과하고 12 atomic% 이하인 경우에 있어서, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호해진다.

[0257] 제1 실시형태에 적용 가능한 XPS 분석의 구체적인 조건의 일례를 이하에 나타낸다.

[0258] 분석 장치: KRATOS사 제조 AXIS-NOVA

[0259] X선원: 단색화 Al-K α

[0260] X선원 출력: 15 kV, 10 mA

[0261] 분석 영역: 300×700 μm

[0262] 분석 시 : 대전 보정용 중화총 사용

[0263] XPS 분석에서는, 가스 배리어성 층으로부터 잘라낸 1×1 cm의 측정용 샘플을 사용할 수 있다. 또한, 가스 배리어성 층의 내부를 분석하기 위해, 분석 전에, 가스 배리어성 층의 표면을 스퍼터 에칭하는 것이 바람직하다. 스퍼터 에칭은, 가스 배리어성 층에 대한 데미지를 경감시키기 위해, Ar-가스 클러스터 이온빔(Ar-GCIB)원의 사용이 바람직하다. Ar-가스 클러스터 이온빔은, 검체의 화학 구조를 파괴하지 않아 에칭 수법으로서 알려져 있다.

[0264] XPS 분석에서는, 와이드 스캔에 의해, 검출 원소를 특정하여, 개개의 원소에 대하여 내로(narrow) 스캔으로 스펙트럼을 취득한다. 그리고 얻어진 스펙트럼으로부터, Shirley법에 의해 백그라운드를 어림잡아, 스펙트럼으로부터 백그라운드를 제거한다. 측정된 각 원소에 대하여, 백그라운드를 제거한 스펙트럼을 취득하고, 얻어진 피크 면적으로부터 상대 감도 계수법을 사용하여, 검출 원소의 원자 조성 비율(atomic%)을 산출한다.

[0265] 또한, 일반적인 XPS 분석에 있어서의 원자 조성 비율의 검출 감도는, 0.1 atomic% 정도가 된다. 예를 들어, 가스 배리어성 층 중에 인 화합물이 미량 첨가되어 있는 경우, XPS 분석에서는 P의 함유를 검출할 수 없는 경우가 있다.

[0266] [TOF-SIMS 분석]

[0267] 가스 배리어성 층의 TOF-SIMS 분석에 있어서 검출되는 프래그먼트 중, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$ 로 하고, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 프래그먼트의 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,

- [0268] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0269] 의 값이, 6×10^{-4} 이상, 바람직하게는 7×10^{-4} 이상, 보다 바람직하게는 1×10^{-3} 이상이다. 또한 5×10^{-2} 이하, 바람직하게는 3×10^{-2} 이하, 보다 바람직하게는 2×10^{-2} 이하이다.
- [0270] 이와 같이, 내수성이 높은 결합에서 유래하는 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크가 검출되어, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 상기 범위에 있는 경우, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체가 된다. 또한, $(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 너무 크면, 가스 배리어성 층 중에 인산아연 화합물의 미립자가 성장하여, 가스 배리어성 층에 불균일성을 초래하는 동시에, 레토르트 후의 배리어 성능이 악화되는 경향을 나타낸다.
- [0271] 또한, 가스 배리어성 층의 TOF-SIMS 분석에 있어서 검출되는 프래그먼트 중, CN^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{CN}^-)$ 로 했을 때,
- [0272] $I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0273] 의 값이, 0보다 크고, 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.4 이상이다. 또한, $I(\text{CN}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은 2 이하, 바람직하게는 1.8 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하이다.
- [0274] 이와 같은 가스 배리어성 층이면, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체가 된다.
- [0275] 제1 실시형태에 적용 가능한 TOF-SIMS 분석의 구체적인 조건의 일례를 이하에 나타낸다.
- [0276] 가스 배리어성 층의 내부를 분석하기 위해, TOF-SIMS 분석 전에, 가스 배리어성 층의 표층을 TOF-SIMS 분석 장치에 부대하는 Ar-가스 클러스터 이온빔(Ar-GCIB)에 의해, 스퍼터 에칭하는 것이 바람직하다. Ar-GCIB의 사용은, 가스 배리어성 층에 대한 데미지를 저감시킬 수 있다.
- [0277] 제1 실시형태에 적용 가능한 Ar-GCIB의 구체적인 조건의 일례를 나타낸다.
- [0278] GCIB: 5 kV, 5 μA
- [0279] GCIB 처리 시간: TOF-SIMS의 스펙트럼 패턴이 변화되지 않게 된 시점
- [0280] TOF-SIMS 분석은, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.
- [0281] 분석 장치: 얼박·파이사 제조 PHI nano-TOFII
- [0282] 1차 이온: Bi_3^{2+}
- [0283] 1차 이온원 출력: 30 kV, 0.5 μA
- [0284] 분석 영역: $300 \times 300 \mu\text{m}$ (1차 이온빔의 주사 영역)
- [0285] 분석 시, 장치에 부착된 저에너지 전자선 및 저에너지 Ar 이온 조사에 의해, 대전 중화를 실시할 수 있다. 또한, TOF-SIMS 분석에서는, XPS 분석과 동일하게, 가스 배리어성 층으로부터 잘라낸 $1 \times 1 \text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 사용할 수 있다.
- [0286] 이 때, 가스 배리어성 층에 대한 TOF-SIMS 분석에 의해 관측되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,
- [0287] $(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0288] 의 값이, 0.02 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.05 이상, 더 바람직하게는 0.07 이상이다. 또한, $I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 더 바람직하게는 2.5 이하이다.

- [0289] PO_2^- 나 PO_3^- 의 질량 피크가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층이, 인산으로 대표되는 P-OH기를 1개 이상 포함하는 인 화합물을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $(I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-))/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층 중의 폴리카복실산의 카복실기에 대한 인 화합물의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0290] 이 때, 상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인
- [0291] $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$
- [0292] 의 값이, 0.05 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.08 이상, 더 바람직하게는 0.1이다. 또한, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값이 1 이하, 바람직하게는 0.9 이하, 보다 바람직하게는 0.8 이하이다.
- [0293] TOF-SIMS 분석에 있어서, PO_2^- 와 PO_3^- 의 질량 피크가 검출된다는 것은, 인산(H_3PO_4) 등으로 대표되는 P-OH기를 1개 이상 포함하는 인 화합물이 포함되는 것을 의미하며, 그 비율인 $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 는, 인계 화합물의 종류를 반영한 값이 된다.
- [0294] 가스 배리어성 층 중의 인산아연 결합의 양(농도)을 반영한 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 는, 인 화합물의 종류에 영향을 미친다. 즉, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값에도 관계된다. 상기 $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값이 0.05 이상 1 이하라는 것은, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값을 적합한 범위로 하여, 제1 실시형태의 가스 배리어성 적층체의 레토르트 후의 배리어 성능을 양호하게 유지할 수 있다.
- [0295] TOF-SIMS에서 얻은 데이터의 해석 방법은, 이하와 같이 실시할 수 있다.
- [0296] 상세한 스펙트럼 해석을 실시하기 위해, 제1 실시형태에서는, 양과 음의 각 2차 이온에 대하여, 질량수 m_i 와, 그것에 대응하는 카운트 수 c_i 를 페어로 하는 생(生)데이터열 및 Total Ion Counts(C_T)를 분석 장치에 의해 취득한다. 여기서, $i=0, 1, 2, \dots, N$ 이며, 생데이터열은 m_i 에 대하여 오름차순으로 나열되어 있는 것으로 한다. 또한, C_T 는, 검출기에서 검출된 2차 이온의 총 카운트 수이다.
- [0297] 주목하는 질량 스펙트럼 피크 주변의 질량수의 범위를 $i=n_1, n_1+1, \dots, n_2$ 로 한다. 분석에서 얻은, 이 범위의 카운트 수의 데이터 c_i 를, 다음 식과 같은 y_i 로 근사한다. 구체적으로는, 백그라운드 레벨 b_0 과, K개의 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 사용한 커브 피팅에 의해, c_i 를 근사한다. 여기서, b^0 은 정수이다.

수학식 1

$$y_i = b^0 + \sum_{j=1}^K Y_j(m_i)$$

[0298]

[0299] $Y_j(m_i)$ 는, 도 3에 나타내는 바와 같은 질량수 x_j^0 일 때에 피크값 Y_j^0 를 갖는 함수이며, 다음 식으로 나타낸다.

수학식 2

$$Y_j(m_i) = \begin{cases} 0 & m_i \leq x_j^0 - B_j^- \\ \frac{Y_j^0}{B_j^-} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 - B_j^- < m_i \leq x_j^0 \\ -\frac{Y_j^0}{B_j^+} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 < m_i \leq x_j^0 + B_j^+ \\ 0 & x_j^0 + B_j^+ < m_i \end{cases}$$

[0300]

[0301]

여기서, b^0 , x_j^0 , Y_j^0 , B_j^- , B_j^+ 가 피팅 파라미터가 된다. 또한, j 는, $j=1, \dots, K$ 이다. 예를 들어, 스펙트럼의 백그라운드가 일정치가 아니라, m_i 에 대하여 직선적으로 변화되는 경우는, b^0 과 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 조합하여, 백그라운드를 근사한다. 주목하는 질량 스펙트럼 피크가 싱글 피크인 경우는, 백그라운드를 제거하여, 1개의 삼각형상 함수로 근사하는 것으로 하고, 그 외의 질량 피크와 근접하고 있는 경우는, 그 외의 질량 피크도 포함하여 복수의 삼각형상 함수를 사용하여 근사하는 것으로 한다. 근사한 주목하는 질량 스펙트럼 피크가, K 개의 삼각형상 함수 중, $j=k$ 번째의 피크라고 하면, 피크 강도 I 는, $i=n_1, \dots, n_2$ 까지의 $Y_k(m_i)$ 의 총합을, Total Ion Counts(C_T)로 규격화한 수치로 나타내고, 다음 식에서 구한다.

수학식 3

$$I = \frac{\sum_{i=n_1}^{n_2} Y_k(m_i)}{C_T}$$

[0302]

[0303]

질량 스펙트럼 피크에 테일 부분이 존재하면, 카운트해야 할 질량수의 범위를 정의하는 것이 곤란해진다. 제1 실시형태에서는, 이를 회피하기 위해, 질량 스펙트럼 피크를 삼각형상 함수로 근사하였다. 이로써, 질량 스펙트럼 피크의 테일 부분의 카운트 수는 무시하게 된다. 질량 스펙트럼 피크의 중앙 부분이, 삼각형상 함수에 맞도록 커브 피팅을 실시하는 것으로 한다.

[0304]

또한, 타깃으로 하는 피크 성분과 겹치는 다른 성분(예를 들어, 동일한 질량수의 다른 종의 질량 피크)이 관측되는 경우가 있다. 이와 같은 경우, 타깃으로 하는 피크 성분과 겹치는 다른 성분을 삼각형상 함수로 근사함으로써 타깃으로 하는 피크 성분을 구한다.

[0305]

제1 실시형태에 있어서 주목하고 있는 프래그먼트의 질량수를 계산하여 이하에 나타내어 둔다. 동위원체의 원자량 수는, <http://physics.nist.gov>에 의거하였다.

표 1

		원자수				
동위체	원자 질량	PO ₂	PO ₃	C ₃ H ₃ O ₂	CN	⁶⁴ ZnPO ₄ H
¹ H	1.007825			3		1
¹² C	12			3	1	
¹⁴ N	14.00307				1	
¹⁶ O	15.99492	2	3	2		4
³¹ P	30.97376	1	1			1
⁶⁴ Zn	63.92914					1
질량수		62.9636	78.9585	71.0133	26.0031	159.89039

[0306]

[0307] [⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크 강도의 산출]

[0308] Zn은 5개의 동위체가 알려지며, TOF-SIMS 분석에서는, 그 중 ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn에 관련된 프래그먼트가 주로 검출된다. 제1 실시형태에서는, 가장 존재 비율이 높은 ⁶⁴Zn에 착안하였다. ⁶⁴Zn과 P-OH를 함유하는 인 화합물의 결합을 나타내는 프래그먼트에는, ⁶⁴ZnPO₄H⁻, ⁶⁴ZnP₂O₆H⁻, ⁶⁴ZnP₂O₇H⁻, ⁶⁴ZnP₃O₉⁻ 등이 검출되지만, 비교적 질량 피크 강도가 큰 ⁶⁴ZnPO₄H⁻에 착안하였다.

[0309] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=159.5~160.3의 범위에 착안하여, ⁶⁴Zn³¹P¹⁶O₄¹H⁻에 상당하는 159.890 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T로 규격화한 값을 ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크 강도로 한다.

[0310] 커브 피팅의 예를 도 4에, 그 때에 사용한 파라미터와 카운트 수의 총합의 계산 결과를 표 2에 나타낸다. 도 4에 나타낸 예에서는, 타깃인 ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터 얻은 카운트 수의 총합이 1514이다. 이 때의 음의 2차 이온의 Total Ion Counts(C_T)=8571746이므로, ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크 강도 I(⁶⁴ZnPO₄H⁻)는,

[0311] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-) = 1514/8571746 = 1.77 \times 10^{-4}$

[0312] 가 된다.

표 2

	b^0	$Y_j(m_j)$		
j		0	1	2(=target)
b^0	2			
x^0		159.934	159.934	159.885
B^+		0.11	0.035	0.03
B^-		0.11	0.035	0.03
Y^0		20	50	62
sum		1791	1424	1514

[0313]

[0314]

커브 피팅의 예를 나타내는 도 4에 대하여 보충을 한다.

[0315]

(i) 타깃으로 하는 피크 위치 근방의 측정 데이터 c_i 를 재현하는 근사 곡선 y_i 를 얻기 위해서는, "백그라운드 b^0 "과 "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_j)$ "의 곡선이 필요하다.

[0316]

(ii) 도 4의 예에서는, 질량수(m/z)가 159.7~160.2에 있어서, 측정 데이터 c_i 를 재현한 "근사 곡선 y_i "를 얻기 위해, "백그라운드 b^0 "과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_j)$ "의 곡선(표 2에 있어서, $j=2$)과, "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선 2개(표 2에 있어서, $j=0, 1$)를 사용하였다.

[0317]

[$C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도의 산출]

[0318]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=70.7~71.4의 범위에 착안하여, 커브 피팅으로부터 얻은 $^{12}C_3^{16}O_2^-$ 에 상당하는 71.013 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수 $Y_k(m_i)$ 와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 $C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도 $I(C_3H_3O_2^-)$ 로 한다.

[0319]

[PO_2^- 의 질량 피크 강도의 산출]

[0320]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=62.5~63.3의 범위에 착안하여, $^{31}P^{16}O_2^-$ 에 상당하는 62.964 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 PO_2^- 의 질량 피크 강도 $I(PO_2^-)$ 로 한다.

[0321]

[PO_3^- 의 질량 피크 강도의 산출]

[0322]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=78.5~79.3의 범위에 착안하여, $^{31}P^{16}O_3^-$ 에 상당하는 78.959 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 PO_3^- 의 질량 피크 강도 $I(PO_3^-)$ 로 한다.

[0323]

[CN^- 의 질량 피크 강도의 산출]

- [0324] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=25.5~26.3의 범위에 착안하여, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ 에 해당하는 26.003 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_1 로 규격화한 값을 CN^- 의 질량 피크 강도 $I(\text{CN}^-)$ 로 한다.
- [0325] 가스 배리어성 층은, 폴리카복실산과, Zn과, 인산(H_3PO_4)로 대표되는 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 형성되는 것이 바람직하다.
- [0326] 이들 성분을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 형성된 가스 배리어성 층이면, 폴리카복실산 유래의 카복실기는 Zn을 개재하여 금속 이온 가교를 형성하고, 또한 Zn은 P-OH기를 포함하는 인 화합물과도 반응하여, 내수성이 있는 결합을 형성한다. 상세한 메커니즘은 불명확하지만, 이들 Zn을 개재한 금속 이온 가교나 Zn과 인 화합물의 결합이, 가스 배리어성 층 중에 균일하게 적량 존재함으로써, 치밀한 가스 배리어성 층을 형성하는 동시에, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽창·수축하는 것을 억제하고 있다고 생각된다.
- [0327] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 층의 Zn의 조성비 및 TOF-SIMS에 있어서의 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값, $I(\text{PO}_2^-)+I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층의 제조 조건을 적절히 조절함으로써 제어하는 것이 가능하다.
- [0328] 제1 실시형태에 있어서는, 예를 들어, 폴리카복실산에 대한 인산의 농도가, 상기 Zn 조성비와 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값을 제어하기 위한 인자의 하나로서 들 수 있다.
- [0329] 제1 실시형태에 적용 가능한, 폴리카복실산, 아연 또는 그 화합물, 인 화합물, 그 외에 첨가할 수 있는 성분에 대하여 이하에 상세하게 기술한다.
- [0330] (폴리카복실산)
- [0331] 폴리카복실산은, 분자 내에 2개 이상의 카복시기를 갖는 것이다. 구체적으로는, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산, 3-헥센산, 3-헥센산 등의 α, β -불포화 카복실산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 α, β -불포화 카복실산과, 에틸에스터 등의 에스테르류, 에틸렌 등의 올레핀류 등의 공중합체여도 된다.
- [0332] 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체가 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 중합체인 것이 보다 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 것이 더 바람직하며, 아크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산의 단독 중합체에서 선택되는 적어도 1종의 중합체인 것이 특히 바람직하다.
- [0333] 여기서, 제1 실시형태에 있어서, 폴리아크릴산이란, 아크릴산의 단독 중합체, 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리아크릴산은, 중합체 100 질량% 중에, 아크릴산 유래의 구성 단위를, 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0334] 또한, 제1 실시형태에 있어서, 폴리메타크릴산이란, 메타크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리메타크릴산은, 중합체 100 질량% 중에, 메타크릴산 유래의 구성 단위를, 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0335] 폴리카복실산은 카복실산 모노머가 중합된 중합체이며, 폴리카복실산의 분자량으로는, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서 500~2,500,000이 바람직하며, 5,000~2,000,000이 보다 바람직하며, 10,000~1,500,000이 보다 바람직하며, 100,000~1,200,000이 더 바람직하다.
- [0336] 여기서, 폴리카복실산의 분자량은 폴리에틸렌옥사이드 환산의 중량 평균 분자량이며, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0337] 폴리카복실산을 휘발성 염기로 중화함으로써, 후술하는 아연이나 폴리아민과 폴리카복실산을 혼합할 때에, 겔화가 일어나는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 폴리카복실산에 있어서, 겔화 방지의 관점에서 휘발성 염기에 의해

카복시기의 부분 중화물 또는 완전 중화물로 하는 것이 바람직하다. 중화물은, 폴리카복실산의 카복시기를 휘발성 염기로 부분적으로 또는 완전히 중화함(즉, 폴리카복실산의 카복시기를 부분적 또는 완전히 카복실산염으로 함)으로써 얻을 수 있다. 이 점에 의해, 폴리아민이나 아연을 첨가할 때, 겔화를 방지할 수 있다.

- [0338] 부분 중화물은, 폴리카복실산 중합체의 수용액에 휘발성 염기를 첨가함으로써 조제하지만, 폴리카복실산과 휘발성 염기의 양비를 조절함으로써, 원하는 중화도로 할 수 있다. 제1 실시형태에 있어서는 폴리카복실산의 휘발성 염기에 의한 중화도는, 폴리아민의 아미노기와 중화 반응에 기인하는 겔화를 충분히 억제하는 관점에서, 30~100 당량%가 바람직하며, 50~100 당량%가 보다 바람직하다.
- [0339] 휘발성 염기로는, 임의의 수용성 염기를 사용할 수 있다.
- [0340] 휘발성 염기로는, 예를 들어, 암모니아, 모폴린, 알킬아민, 2-다이메틸아미노에탄올, N-메틸모노폴린, 에틸렌다이아민, 트라이에틸아민 등의 3급 아민 또는 이들의 수용액, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 암모니아 수용액이 바람직하다.
- [0341] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 구성하는 혼합물은 탄산계 암모늄염을 더 포함하는 것이 바람직하다. 탄산계 암모늄염은, 후술하는 아연을, 탄산아연암모늄 착체의 상태로 하여, 아연의 용해성을 향상시키고, 아연을 포함하는 균일한 용액을 조제하기 위해 첨가하는 것이다.
- [0342] 탄산계 암모늄염으로는, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 등을 들 수 있다. 휘발되기 쉬워, 얻어지는 가스 배리어성 층에 잔존하기 어려운 점에서, 탄산 암모늄이 바람직하다.
- [0343] (아연)
- [0344] 아연(Zn)은, 인 화합물과 내수성이 있는 인산Zn 결합을 형성할 수 있으며, TOF-SIMS 분석에 의해, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 로 나타내는 질량 피크를 검출할 수 있다. 또한, 가스 배리어성 층에 폴리카복실산을 포함하는 경우, 폴리카복실산과 염을 형성한다. Zn은, 가스 배리어성 층을 형성하는 혼합물 중에 첨가할 수 있는 아연이나 아연 화합물이면 되며, 예를 들어, 금속 아연, 산화아연(ZnO), 아연 화합물 등을 사용할 수 있다. 아연의 첨가량은, 상기 폴리카복실산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.1 mol 이상 0.5 mol 이하로 할 수 있다.
- [0345] (인 화합물)
- [0346] 전술한 바와 같이, 배리어성 층을 질량 분석했을 때, 바람직하게는 PO_2^- 및/또는 PO_3^- 가 검출된다. 이와 같은 배리어성 층을 형성하기 위해서는, 경화 전의 혼합물은 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0347] 인 화합물 또는 그 염에 있어서의 인 화합물은, 분자 구조 중에 1개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 인 화합물은 염으로서 혼합물에 배합되어도 된다.
- [0348] 레토르트 처리 후의 수증기 배리어성을 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은, 바람직하게는 2개 이상의 -P-OH기를 포함하며, 보다 바람직하게는 3개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 또한, 생산성의 관점에서, 인 화합물 중의 -P-OH기의 수는, 예를 들어 10개 이하여도 된다.
- [0349] 인 화합물의 구체예로서, 인산, 아인산, 포스폰산, 차아인산, 폴리인산, 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0350] 폴리인산은, 구체적으로는, 분자 구조 중에 2 이상의 인산의 축합 구조를 가지며, 예를 들어, 이인산(피로인산), 삼인산, 4개 이상의 인산이 축합된 폴리인산 등을 들 수 있다.
- [0351] 유도체의 구체예로서, 인산화전분, 인산가교전분 등의 상술한 인 화합물의 에스터; 염화물 등의 할로겐화물; 십산화사인산 등의 무수물; 및 나이트릴로트리스(메틸렌포스폰산), N,N,N',N'-에틸렌다이아민테트라키스(메틸렌포스폰산) 등의 인 원자에 결합하는 수소 원자가 알킬기로 치환된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0352] 배리어성 및 생산성의 밸런스를 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은, 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스폰산 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 보다 바람직하게는 인산 및 아인산, 포스폰산 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0353] 또한, 인 화합물의 염에 있어서의, 염의 구체예로서, 나트륨, 칼륨 등의 1가의 금속염; 암모늄염을 들 수 있다. 배리어성의 관점에서, 인 화합물의 염은 바람직하게는 암모늄염이다.
- [0354] 인 화합물의 P 원자의 농도는, 혼합물 중에 있어서의 상기 폴리카복실산의 카복실기 1 mol에 대하여, 전형적인

로는 5×10^{-4} mol 이상, 바람직하게는 1×10^{-3} mol 이상, 보다 바람직하게는 3×10^{-3} mol 이상이며, 또한 전형적으로는 0.3 mol 이하, 바람직하게는 0.1 mol 이하, 보다 바람직하게는 0.05 mol 이하이다. 인산과 같이 화학식 중에 P 원자가 1개 포함되는 인 화합물은, P 원자의 몰수와 인 화합물의 몰수는 동일한 의미가 된다.

[0355] 이와 같은 농도의 인 화합물 또는 그 염 유래의 인 화합물이면, 내수성이 있는 인 화합물과 Zn 결합을 확실하게 형성함으로써, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽창·수축하는 것을 억제하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성을 보다 향상시킬 수 있다고 생각된다. 인 화합물과 Zn 결합의 존재는, 전술한 TOF-SIMS 분석에서 얻어지는 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크에 반영되어 있다.

[0356] (폴리아민)

[0357] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 구성하는 혼합물은, 폴리아민을 더 포함하는 것이 바람직하다. 폴리아민을 포함함으로써, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 배리어성을 향상시킬 수 있는 동시에, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 층간 접착성을 향상시킬 수 있어, 내박리성을 양호하게 할 수 있다.

[0358] 폴리아민은, 주쇄(主鎖) 혹은 측쇄(側鎖) 혹은 말단에 아미노기를 2개 이상 갖는 폴리머이다. 구체적으로는, 폴리알릴아민, 폴리바닐아민, 폴리에틸렌이민, 폴리(트라이메틸렌이민) 등의 지방족계 폴리아민류; 폴리라이신, 폴리아르기닌과 같이 측쇄에 아미노기를 갖는 폴리아마이드류; 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기의 일부를 변성한 폴리아민이어도 된다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 폴리에틸렌이민이 보다 바람직하다. 폴리아민의 첨가량은, 상기 폴리카복실산 중에 포함되는 카복실기 1 mol에 대하여, 0 mol 이상 0.9 mol 이하로 할 수 있다.

[0359] 폴리아민의 중량 평균 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 50~2,000,000이 바람직하며, 100~1,000,000이 보다 바람직하며, 1,500~500,000이 더 바람직하며, 1,500~100,000이 보다 더 바람직하며, 1,500~50,000이 보다 더 바람직하며, 3,500~20,000이 보다 더 바람직하며, 5,000~15,000이 보다 더 바람직하며, 7,000~12,000이 특히 바람직하다.

[0360] 여기서, 제1 실시형태에 있어서, 폴리아민의 분자량은 비점 상승법이나 점도법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0361] (가스 배리어성 층의 제조 방법)

[0362] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 층은, 예를 들어, 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0363] 우선, 폴리카복실산을 구성하는 카복시기의 완전 또는 부분 중화 용액을 조제한다.

[0364] 폴리카복실산에, 휘발성 염기를 첨가하여, 폴리카복실산의 카복시기가 완전 중화 또는 부분 중화된다. 당해 폴리카복실산의 카복시기를 중화함으로써, 후공정에 있어서, 아연이나 폴리아민의 첨가 시에 폴리카복실산을 구성하는 카복시기와, 아연이나 폴리아민을 구성하는 아미노기가 반응함으로써 발생하는 겔화를 효과적으로 방지하여, 균일한 가스 배리어용 도재(塗材) 중간체를 얻는다.

[0365] 이어서, 상기 중간체에 아연염 화합물 및 탄산계 암모늄염을 첨가, 용해시켜, 생성된 아연 이온에 의해 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기라는 아연염을 형성한다. 이 때 아연 이온과 염을 형성하는 -COO-기는 상기 염기와 중화되지 않은 카복시기 및 염기에 의해 중화된 -COO-기 쌍방을 말한다. 염기와 중화된 -COO-기의 경우는 상기 아연 유래의 아연 이온이 교체되어 배위하여 -COO-기의 아연염을 형성한다. 그리고, 아연염을 형성한 후, 인산을 첨가함으로써, 가스 배리어용 도재(혼합물)를 얻을 수 있다. 이 때, 폴리아민을 더 첨가할 수 있다.

[0366] 이와 같이 제조된 가스 배리어용 도재(혼합물)를 후술하는 무기물층 상에 도포하여, 건조·경화시킴으로써, 가스 배리어성 층을 형성한다. 가스 배리어용 도재를 기재층에 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 메이어바 코터, 에어 나이프 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 그라비아 오프셋, 아크 그라비아 코터, 그라비아 리버스 및 제트 노즐 방식 등의 그라비아 코터, 톱피드 리버스 코터, 보텀 피드 리버스 코터 및 노즐피드 리버스 코터 등의 리버스롤 코터, 5본 롤 코터, 립 코터, 바 코터, 바 리버스 코터, 다이 코터 등 각종 공지된 도공기를 사용하여 도공하는 방법을 들 수 있다.

[0367] 가스 배리어용 도재(혼합물)의 도공량(웨트 두께)은, 0.05 μm 이상이 바람직하며, 1 μm 이상이 보다 바람직하다. 또한, 도공량은, 바람직하게는 300 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이하이다.

[0368] 또한, 건조·경화 후의 가스 배리어성 층의 평균 두께는 0.05 μm 이상 10 μm 이하가 바람직하며, 0.08 μm 이상

5 μm 이하가 보다 바람직하며, 0.1 μm 이상 1 μm 이하가 더 바람직하다. 상기 상한치 이하이면, 얻어지는 가스 배리어성 적층체나 가스 배리어성 필름이 컬(curl)되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 상기 하한치 이상이면, 얻어지는 가스 배리어성 적층체나 가스 배리어성 필름의 배리어 성능을 보다 양호한 것으로 할 수 있다.

[0369] 건조 및 열처리는, 건조 후, 열처리를 실시해도 되며, 건조와 열처리를 동시에 실시해도 된다.

[0370] 건조, 가열 처리하는 방법은, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 가스 배리어용 도재를 경화하는 것, 경화된 가스 배리어용 도재를 가열할 수 있는 방법이면 된다. 예를 들어, 오븐, 드라이어 등의 대류 전열에 의한 것, 가열 물 등의 전도 전열에 의한 것, 적외선, 원적외선·근적외선의 히터 등의 전자파를 사용하는 복사 전열에 의한 것, 마이크로파 등 내부 발열에 의한 것을 들 수 있다. 건조, 가열 처리에 사용하는 장치로는 제조 효율의 관점에서 건조와 가열 처리 쌍방을 실시할 수 있는 장치가 바람직하다. 그 중에서도 구체적으로는 건조, 가열, 어닐링 등의 여러 목적으로 이용할 수 있다는 관점에서 열풍 오븐을 사용하는 것이 바람직하며, 또한, 필름으로의 열전도 효율이 우수하다는 관점에서 가열 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 건조, 가열 처리에 사용하는 방법을 적절히 조합해도 된다. 열풍 오븐과 가열 물을 병용해도 되며 예를 들어, 열풍 오븐으로 가스 배리어용 도재를 건조 후, 가열 물로 가열 처리를 실시하면 가열 처리 공정이 단시간으로 되어 제조 효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 열풍 오븐만으로 건조와 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0371] 예를 들어, 가열 처리 온도는 80~250℃, 가열 처리 시간은 1초~10분, 바람직하게는 가열 처리 온도가 120~240℃, 가열 처리 시간이 1초~1분, 보다 바람직하게 가열 처리 온도가 170℃~230℃, 가열 처리 시간이 1초~30초로 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한 상술한 바와 같이 가열 물을 병용함으로써 단시간으로의 가열 처리가 가능하게 된다. 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간은 가스 배리어용 도재의 웨트 두께에 따라 조정하는 것이 중요하다.

[0372] 가스 배리어용 도재(혼합물)는, 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기의 아연염이 금속 가교와 내수성이 있는 인산 Zn 결합(전술한 TOF-SIMS 분석에서 얻어지는 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크에 반영)을 형성하고, 건조, 열처리됨으로써, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층이 얻어진다.

[0373] (무기물층)

[0374] 무기물층(4)를 구성하는 무기물은, 예를 들어, 배리어성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 산질화물 등을 들 수 있다.

[0375] 무기물층(4)를 구성하는 무기물로는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 주기표 2A족 원소; 타이타늄, 지르코늄, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨 등의 주기표 4족 원소; 아연 등의 주기표 10족 원소; 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 등의 주기표 13족 원소; 규소, 게르마늄, 주석 등의 주기표 14족 원소; 셀레늄, 텔루륨 등의 주기표 16족 원소 등의 단체(單體), 산화물, 질화물, 불화물, 또는 산질화물 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0376] 또한, 제1 실시형태에서는, 주기표의 족명은 구(舊)CAS식으로 나타내고 있다.

[0377] 또한, 상기 무기물 중에서도, 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 무기물이 바람직하며, 산화알루미늄이 보다 바람직하다.

[0378] 또한, 산화규소에는, 이산화규소 외에, 일산화규소, 아산화규소가 함유되어 있어도 된다.

[0379] 무기물층은 상기 무기물에 의해 형성되어 있다. 무기물층(4)는 단층의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 복수의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 무기물층(4)가 복수의 무기물층으로 구성되어 있는 경우에는 동일 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 상이한 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다.

[0380] 무기물층(4)의 두께는 배리어성, 밀착성, 취급성 등의 밸런스의 관점에서, 통상적으로 1 nm 이상 1000 nm 이하, 바람직하게는 1 nm 이상 500 nm 이하이다.

[0381] 제1 실시형태에 있어서, 무기물층의 두께는, 투과형 전자 현미경이나 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 화상에 의해 구할 수 있다.

[0382] 무기물층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법(CVD법), 플라즈마 CVD법, 졸겔법 등에 의해 기재층(2)의 편면 또는 양면에 무기물층(4)를 형성할 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 화학 기상 증착법

(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 CVD법 등의 감압하에서의 막 제조가 바람직하다. 이로써, 질화규소나 산화질화규소 등의 규소를 함유하는 화학적으로 활성화한 분자종이 재빠르게 반응함으로써, 무기물층(4)의 표면의 평활성이 개량되어, 구멍을 적게 할 수 있는 것으로 예상된다.

[0383] 이들 결합 반응을 신속하게 실시하기 위해서는, 그 무기 원자나 화합물이 화학적으로 활성화한 분자종 혹은 원자 종인 것이 바람직하다.

[0384] (기재층)

[0385] 기재층(2)는, 가스 배리어용 도재의 용액을 도공할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 사용할 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지, 또는 종이 등의 유기질 재료, 유리, 도자기, 세라믹, 산화규소, 산화 질화규소, 질화규소, 시멘트, 알루미늄, 산화알루미늄, 철, 구리, 스테인리스 등의 금속 등의 무기질 재료, 유기질 재료끼리 또는 유기질 재료와 무기질 재료의 조합으로 이루어지는 다층 구조의 기재층 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 예를 들어, 포장 재료나 패널 등의 각종 필름 용도의 경우, 열경화성 수지, 열가소성 수지를 사용한 플라스틱 필름, 또는 종이 등의 유기질 재료가 바람직하다.

[0386] 열경화성 수지로는, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 페놀 수지, 유레아·멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 등을 들 수 있다.

[0387] 열가소성 수지로는, 공지된 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등), 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리뷰틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아마이드(나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등), 폴리염화바이닐, 폴리이미드, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체 혹은 그 비누화물, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 아이오노머, 불소 수지 혹은 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0388] 이들 중에서도, 투명성을 양호하게 하는 관점에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지가 바람직하며, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등이 우수한 관점에서, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지가 바람직하다.

[0389] 또한, 열가소성 수지로 이루어지는 기재층(2)는, 가스 배리어성 적층체(8)의 용도에 따라, 단층이거나, 2종 이상의 층이어도 된다.

[0390] 또한, 상기 열경화성 수지, 열가소성 수지에 의해 형성된 필름을 적어도 일방향, 바람직하게는 2축 방향으로 연신하여 기재층으로 해도 된다.

[0391] 제1 실시형태에 관련되는 기재층(2)로는, 투명성, 강성(剛性), 내열성이 우수한 관점에서 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이 바람직하며, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이 보다 바람직하다.

[0392] 또한, 기재층(2)의 표면에 폴리염화바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 에틸렌·바이닐알코올 공중합체, 아크릴 수지, 우레탄계 수지 등이 코팅되어 있어도 된다.

[0393] 또한, 기재층(2)는 접착성을 개량하기 위해서, 표면 처리를 실시해도 된다. 구체적으로는, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 코트 처리 등의 표면 활성화 처리를 실시해도 된다.

[0394] 기재층(2)의 두께는, 양호한 필름 특성을 얻는 관점에서, 1~1000 μm 가 바람직하며, 1~500 μm 가 보다 바람직하며, 1~300 μm 가 더 바람직하다.

[0395] 기재층(2)의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 시트 또는 필름 형상, 트레이, 컵, 중공체 등의 형상을 들 수 있다.

[0396] (언더코트층)

[0397] 가스 배리어성 적층체(8)에 있어서, 기재층(2)과 무기물층(4)의 접착성을 향상시키는 관점에서, 기재층(2)의 표면에 언더코트층(3)을 형성할 수 있다. 언더코트층은, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물 또는 우레탄(메타)아

크릴레이트계 화합물에 의해 형성하는 층인 것이 바람직하다.

- [0398] 상기 언더코트층(3)으로는, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물 및 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물에서 선택되는 적어도 1종을 경화하여 이루어지는 층이 바람직하다.
- [0399] 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물로는, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비스페놀 S형 에폭시 화합물, 페놀노블락형 에폭시 화합물, 크레졸노블락형 에폭시 화합물, 지방족 에폭시 화합물 등의 에폭시 화합물과 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 게다가 상기 에폭시 화합물을 카복실산 또는 그 무수물과 반응시켜 얻어지는 산변성 에폭시(메타)아크릴레이트가 예시된다. 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물은, 광중합 개시제 및 필요에 따라 다른 광중합 개시제 혹은 열반응성 모노머로 이루어지는 희석제와 함께, 기재층의 표면에 도포되고, 그 후 자외선 등을 조사하여 가교 반응에 의해 언더코트층이 형성된다.
- [0400] 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물로는, 예를 들어, 폴리올 화합물과 폴리아이소사이아네이트 화합물로 이루어지는 올리고머(이하, 폴리우레탄계 올리고머라고도 부른다.)를 아크릴레이트화한 것 등을 들 수 있다.
- [0401] 폴리우레탄계 올리고머는, 폴리아이소사이아네이트 화합물과 폴리올 화합물의 축합 생성물로부터 얻을 수 있다. 구체적인 폴리아이소사이아네이트 화합물로는, 메틸렌·비스(p-페닐렌다이아이소사이아네이트), 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트·헥세인트라이올의 부가체, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트, 톨릴렌다이아이소사이아네이트, 톨릴렌다이아이소사이아네이트트라이메틸올프로페인의 어덕트체, 1,5-나프틸렌다이아이소사이아네이트, 싸이오프로필다이아이소사이아네이트, 에틸벤젠-2,4-다이아이소사이아네이트, 2,4-톨릴렌다이아이소사이아네이트 2량체, 수소 첨가 자일릴렌다이아이소사이아네이트, 트리스(4-페닐아이소사이아네이트)싸이오포스페이트 등을 예시할 수 있으며, 또한, 구체적인 폴리올 화합물로는, 폴리옥시테트라메틸렌글라이콜 등의 폴리에터계 폴리올, 폴리아디페이트폴리올, 폴리카보네이트폴리올 등의 폴리에스터계 폴리올, 아크릴산에스터류와 하이드록시에틸메타아크릴레이트의 코폴리머 등이 있다. 아크릴레이트를 구성하는 단량체로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0402] 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물, 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, 필요에 따라 병용된다. 또한, 이들을 중합시키는 방법으로는, 공지된 여러 가지 방법, 구체적으로는 전리성 방사선을 포함하는 에너지선의 조사 또는 가열 등에 의한 방법을 들 수 있다.
- [0403] 언더코트층을 자외선으로 경화하여 형성하는 경우는, 아세토페논류, 벤조페논류, 미힐러벤조일벤조에이트, α -아밀록심에스터 또는 싸이옥산톤류 등을 광중합 개시제로서, 또한, n-뷰틸아민, 트라이에틸아민, 트라이n-뷰틸포스핀 등을 광중합제로서 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 제1 실시형태에서는, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물과 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, 병용하는 것도 실시된다.
- [0404] 또한, 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물이나 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, (메타)아크릴계 모노머로 희석하는 것이 실시된다. 이와 같은 (메타)아크릴계 모노머로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 다관능 모노머로서 트라이메틸올프로페인트라이(메타)아크릴레이트, 헥세인다이올(메타)아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0405] 그 중에서도 언더코트층으로서 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물을 사용한 경우는, 얻어지는 가스 배리어성 적층체(8)의 산소 가스 배리어성이 더 개량된다.
- [0406] 제1 실시형태의 언더코트층의 두께는, 코트량으로서, 통상적으로, 0.01~100 g/m², 바람직하게는 0.05~50 g/m²의 범위에 있다.
- [0407] (접착제층)
- [0408] 또한, 가스 배리어성 층(5) 상에 접착제층(6)을 형성해도 된다. 접착제층(6)은, 공지된 접착제를 포함하는 것이면 된다. 접착제로는, 유기 타이타늄계 수지, 폴리에틸렌이민계 수지, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 실리콘 수지 및 알킬타이타네이트, 폴리에스터계 폴리부타다이엔 등으로 조성되어 있는 라미네이트 접착제, 또는 1액형, 2액형의 폴리올과 다가 아이소사이아네이트,

수계 우레탄, 아이오노머 등을 들 수 있다. 또는, 아크릴계 수지, 아세트산바이닐계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스터 수지 등을 주원료로 한 수성 접착제를 사용해도 된다.

[0409] 또한, 가스 배리어성 적층체(8)의 용도에 따라, 접착제에 경화제, 실란 커플링제 등의 다른 첨가물을 첨가해도 된다. 가스 배리어성 적층체의 용도가, 레토르트 등의 열수 처리에 사용되는 것인 경우, 내열성이나 내수성의 관점에서, 폴리우레탄계 접착제로 대표되는 드라이 라미네이트용 접착제가 바람직하며, 용체계의 2액 경화 타입의 폴리우레탄계 접착제가 보다 바람직하다.

[0410] 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체(8)은, 레토르트 후의 가스 배리어 성능이 우수하여, 포장 재료, 특히 높은 가스 배리어성이 요구되는 내용물의 식품 포장 재료를 비롯하여, 의료 용도, 공업 용도, 일상 잡화 용도 등 다양한 포장 재료로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0411] 또한, 제1 실시형태의 가스 배리어성 적층체(8)은, 예를 들어, 높은 배리어 성능이 요구되는, 진공 단열용 필름; 일렉트로루미네선스 소자, 태양 전지 등을 봉지하기 위한 봉지용 필름; 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0412] <제2 실시형태>

[0413] 도 5는, 제2 실시형태의 가스 배리어성 적층체의 구성의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0414] 가스 배리어성 적층체(100)은, 기재층(101)과, 기재층(101)의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층(103)과, 기재층(101)과 가스 배리어성 층(103) 사이에 형성된 무기물층(102)를 포함한다.

[0415] 가스 배리어성 층(103)을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(TOF-SIMS)했을 때의, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(PO_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(PO_3^-)$, $C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $I(C_3H_3O_2^-)$ 로 했을 때, $\{I(PO_2^-) + I(PO_3^-)\} / I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값은, 0.02~5, 바람직하게는 0.05~3이다.

[0416] 또한, 가스 배리어성 층(103)은 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 원소를 포함하며, 가스 배리어성 층(103)을 X선 광전자 분광 분석함으로써 구해지는, 가스 배리어성 층(103) 중의 상기 금속 원소의 조성 비율은 1~15 atomic%, 바람직하게는 1.5~12 atomic%이다.

[0417] $\{I(PO_2^-) + I(PO_3^-)\} / I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 0.02~5라는 점이나, 가스 배리어성 층(103) 중의 상기 금속 원소의 조성 비율이 1~15 atomic%인 점은, 이하와 같이 의미 부여된다.

[0418] 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층(103)으로부터 PO_2^- 나 PO_3^- 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층(103)이, 인산을 대표예로 하는 인 화합물을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $I(PO_2^-) + I(PO_3^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층(103) 중의 인 화합물의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.

[0419] 또한, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층(103)으로부터 $C_3H_3O_2^-$ 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층(103)이, 폴리아크릴산 또는 그 유도체/유사 화합물(폴리아크릴산 등)의 폴리카복실산을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층(103) 중에 포함되는 폴리카복실산의 카복실기의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.

[0420] 본 발명자들의 지견·검토에 의하면, 인산을 대표예로 하는 인 화합물은 Zn, Ca, Mg, Ba, Al 등의 다가 금속과 상호 작용하여, 가스 배리어성 층(103) 중에서 인산-다가 금속 결합을 형성할 수 있다. 상세한 내용은 불분명하지만, 이 인산-다가 금속의 결합은, 수화에 의해 절단되기 어려운 결합이기 때문에, 레토르트 처리 등에 내성이 있으며, 인산-다가 금속의 결합의 존재에 의해, 레토르트 처리 후에 있어서도 양호한 가스 배리어성이 얻어진다고 생각된다.

[0421] $\{I(PO_2^-) + I(PO_3^-)\} / I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 0.02~5라는 것은, 가스 배리어성 층(103) 중에, 폴리카복실산 등을 기준으로 하여 상대적으로 충분한 양의 인 화합물이 포함되어 있는 것을 의미한다.

[0422] 또한, 가스 배리어성 층(103) 중의 상기 금속 원소의 조성 비율은 1~15 atomic%인 것은, 가스 배리어성 층

(103) 중에, 인산 등과 가교하는 다가 금속이 적량 포함되어 있는 것을 의미한다.

[0423] 즉, 가스 배리어성 층(103)의 $\{I(PO_2^-) + I(PO_3^-)\} / I(C_3H_3O_2^-)$ 의 값이 0.02~5이며, 가스 배리어성 층(103) 중의 상기 금속 원소의 조성 비율이 1~15 atomic%라는 것은, 가스 배리어성 층(103) 중에, 충분한 양의 인산-다가 금속의 결합(레토르트 처리 등에 내성이 있음)이 존재하는 것에 대응하고 있다.

[0424] 덧붙여 말하면, 본 발명자들의 지견에 의하면, 가스 배리어성 층(103)이 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al 중 어느 1종 이상의 금속 원소를 포함함으로써, 가스 배리어성 층(103)에는, 예를 들어, 폴리아크릴산 등이 갖는 카복시기와 금속 원소 사이에서 형성될 수 있는 -COO...M...OOC-와 같은 가교 구조가 도입된다고 생각된다. 배리어성 층(103)이 이와 같은 가교 구조를 포함함으로써, 배리어성이 한층 높아진다고 생각된다.

[0425] 만일을 위해 기술해 두면, "가스 배리어성 층(103) 중의 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al의 조성 비율"이란, 가스 배리어성 층(103)이 복수종의 금속 원소를 포함하는 경우에는 그들 합계의 비율을 나타낸다.

[0426] TOF-SIMS에 의한 가스 배리어성 층(103)의 분석에 대하여 보충해 둔다.

[0427] 가스 배리어성 층(103)의 내부를 분석하기 위해, 분석 전에, 가스 배리어성 층(103)의 표층을 TOF-SIMS 분석 장치에 부대하는 Ar-가스 클러스터 이온빔(Ar-GCIB)에 의해 스퍼터 에칭하여, 가스 배리어성 층(103)의 내부를 노출시키는 것이 바람직하다. Ar-GCIB의 사용은, 에칭에 의한 가스 배리어성 층(103)의 데미지를 경감시킨다.

[0428] Ar-GCIB 에칭의 구체적인 조건의 일례를 나타낸다.

[0429] GCIB 출력: 5 kV, 5 μ A

[0430] GCIB 처리 시간: TOF-SIMS의 스펙트럼 패턴이 변화되지 않게 된 시점

[0431] 또한, TOF-SIMS 분석의 구체적인 조건의 일례를 나타낸다.

[0432] 분석 장치: 일박·파이사 제조 PHI NaNo TOF II

[0433] 1차 이온: Bi_3^{++}

[0434] 1차 이온원 출력: 30 kV, 0.5 μ A

[0435] 분석 영역: $300 \times 300 \mu m$ (1차 이온빔의 주사 영역으로서)

[0436] 분석 시에 장치에 부착된 저에너지 전자선 및 저에너지 Ar 이온 조사에 의해, 대전 중화를 실시

[0437] TOF-SIMS에서 얻은 데이터의 해석 방법에 대하여 기재해 둔다.

[0438] 상세한 질량 스펙트럼 해석을 실시하기 위해, 양과 음의 각 2차 이온에 대하여, 질량수 m_i 와, 그것에 대응하는 카운트 수 c_i 를 페어로 하는 생데이터열, 및 Total IoN CouNts(C_T)를 분석 장치로부터 취득하는 것이 바람직하다. 여기서, $i=0, 1, \dots, N$ 이다. 생데이터열은, m_i 에 대하여 오름차순으로 나열되어 있는 것으로 한다. C_T 는, 검출기에서 검출된 2차 이온의 총 카운트 수이다.

[0439] 주목하는 질량 스펙트럼 피크 주변의 질량수 범위를 $i=N_1, N_1+1, \dots, N_2$ 로 한다. 분석에서 얻은, 이 범위의 카운트 수의 데이터 c_i 를, 다음 식과 같은 y_i 로 근사한다. 구체적으로는, 백그라운드 레벨 b^0 과, K개의 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 사용한 커브 피팅에 의해 c_i 를 근사한다.

수학식 4

$$y_i = b^0 + \sum_{j=1}^K Y_j(m_i)$$

[0440]

[0441] 상기 수식에 있어서, b^0 은 정수이다. $Y_j(m_i)$ 는, 도 7에 나타내는 바와 같은 질량수 x_j^0 일 때에 피크값 Y_j^0 를 갖는 함수(삼각형상 함수)이며, 다음 식으로 나타낸다.

수학식 5

$$Y_j(m_i) = \begin{cases} 0 & m_i \leq x_j^0 - B_j^- \\ \frac{Y_j^0}{B_j^-} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 - B_j^- < m_i \leq x_j^0 \\ -\frac{Y_j^0}{B_j^+} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 < m_i \leq x_j^0 + B_j^+ \\ 0 & x_j^0 + B_j^+ < m_i \end{cases}$$

[0442]

[0443] 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 의 반치폭은, $(B_j^- + B_j^+)/2$ 가 된다.

[0444] b^0 , x_j^0 , Y_j^0 , B_j^- , B_j^+ 가 피팅 파라미터가 된다. j 는, $j=1, \dots, K$ 이다.

[0445] 예를 들어, 스펙트럼의 백그라운드가 일정치가 아니라, m_i 에 대하여 직선적으로 변화되는 경우는, b^0 과 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 조합하여, 백그라운드를 근사한다.

[0446] 주목하는 질량 스펙트럼 피크가 싱글 피크인 경우는, 백그라운드를 제거하여, 1개의 삼각형상 함수로 근사하는 것으로 하고, 그 외의 질량 피크와 근접하고 있는 경우는, 그 외의 질량 피크도 포함하여 복수의 삼각형상 함수를 사용하여 근사하는 것으로 한다.

[0447] 근사한 주목하는 질량 스펙트럼 피크가, K개의 삼각형상 함수 중, $j=k$ 번째의 피크라고 하면, 피크 강도(I)는, $i=N_1, \dots, N_2$ 까지의 $Y_k(m_i)$ 의 총합을 Total IoN CouNts(C_T)로 규격화한 수치로 나타내고, 다음 식으로부터 구한다.

수학식 6

$$I = \frac{\sum_{i=N_1}^{N_2} Y_k(m_i)}{C_T}$$

[0448]

[0449] 질량 스펙트럼 피크에 테일 부분이 존재하면, 카운트해야 할 질량수의 범위를 정의하는 것이 곤란해진다. 따라서, 상기에서는 이를 회피하기 위해, 질량 스펙트럼 피크를 삼각형상 함수로 근사하였다. 이로써, 질량 스펙트럼 피크의 테일 부분의 카운트 수는 무시한다. 질량 스펙트럼 피크의 중앙 부분이, 삼각형상 함수에 맞도록 커브 피팅을 실시하는 것으로 한다.

[0450] 제2 실시형태에 있어서 주목하고 있는 프래그먼트의 질량수를 계산하여 이하에 나타내어 둔다. 동위원체의 원자 질량은, <https://physics.nist.gov/>에 의거하였다.

표 3

		원자수			
동위체	원자 질량	PO ₂	PO ₃	C ₃ H ₃ O ₂	CN
¹ H	1.0078 2 5			3	
¹² C	1 2			3	1
¹⁴ N	14.003074				1
¹⁶ O	15.994915	2	3	2	
³¹ P	30.97376 2	1	1		
질량수		6 2.96359	78.95851	71.01331	2 6.00307

[0451]

[0452] 제2 실시형태에 있어서 주목하고 있는 프래그먼트의 질량 피크 강도의 산출에 대하여 보충해 둔다.

[0453] (PO₂⁻의 질량 피크 강도의 산출)

[0454] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=62.5~63.3의 범위에 착안하여, ³¹P¹⁶O₂⁻에 해당하는 62.964 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T로 규격화한 값을 PO₂⁻의 질량 피크 강도 I(PO₂⁻)로 한다.

[0455] 커브 피팅의 예를 도 8에, 그 때에 사용한 파라미터와 카운트 수의 총합의 계산 결과를 아래 표에 나타낸다. 타깃인 PO₂⁻의 질량 피크 형상을 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터 얻은 카운트 수의 총합이 436이다. 이 때 음의 2차 이온의 Total IoN CouNts(CT)=6838528이므로, PO₂⁻의 질량 피크 강도 I(PO₂⁻)는, 이하와 같이 된다.

[0456] $I(PO_2^-)=436/6838528=5.48 \times 10^{-5}$

표 4

J	b ⁰	Y _j (m _i)	
		0	1(=target)
b ⁰	3		
x ⁰		63.0 2 5	6 2.964
B ⁺		0.06	0.01 2
B ⁻		0.06	0.01 2
Y ⁰		1 2	2 8
Sum	1533	934	436

[0457]

[0458] 커브 피팅의 예를 나타내는 도 8에 대하여 보충해 둔다.

[0459] (i) 타깃으로 하는 피크 위치 근방의 측정 데이터 c_i를 재현하는 근사 곡선 y_i를 얻기 위해서는, "백그라운드

b^0 "과 "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ "의 곡선이 필요하다.

[0460] (ii) 도 8의 예에서는, 질량수(m/z)가 62.94~62.98 근방에 있어서, 측정 데이터 c_i 를 재현한 "근사 곡선 y_i "를 얻기 위해서, "백 그라운드 b^0 "과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ "의 곡선(표 2에 있어서, $j=1$)과, "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선(표 2에 있어서, $j=0$)을 사용하였다.

[0461] (iii) m/z 가 63~63.05 부근의 큰 피크를 삼각형상 함수로 근사하고 있지 않은 것은, 타깃으로 하는 피크 성분과 분명히 겹쳐져 있지 않기 때문이다.

[0462] (PO_3^- 의 질량 피크 강도의 산출)

[0463] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=78.5~79.3의 범위에 착안하여, $^{31}P^{16}O_3^-$ 에 해당하는 78.959 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 PO_3^- 의 질량 피크 강도 $I(PO_3^-)$ 로 한다.

[0464] ($C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도의 산출)

[0465] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=70.7~71.4의 범위에 착안하여, 커브 피팅으로부터 얻은 $^{12}C^{14}H_3^{16}O_2^-$ 에 해당하는 71.013 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수 $Y_k(m_i)$ 와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 $C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도 $I(C_3H_3O_2^-)$ 로 한다.

[0466] (CN^- 의 질량 피크 강도의 산출)

[0467] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=70.7~71.4의 범위에 착안하여, 커브 피팅으로부터 얻은 $^{12}C^{14}N^-$ 에 해당하는 26.003 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수 $Y_k(m_i)$ 와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 CN^- 의 질량 피크 강도 $I(CN^-)$ 로 한다.

[0468] X선 광전자 분광법에 의한 가스 배리어성 층(103)의 분석에 대하여 보충해 둔다.

[0469] 분석의 구체적인 조건의 일례를 나타낸다.

[0470] 분석 장치: KRATOS사 제조 AXIS-NOVA

[0471] X선원: 단색화 Al-K α

[0472] X선원 출력: 15 kV, 10 mA

[0473] 분석 영역: 300×700 μm

[0474] 분석 시에 대전 보정용 중화 전자총 사용

[0475] 가스 배리어성 층(103)의 내부를 분석하기 위해, 분석 전에, 가스 배리어성 층의 표층을 스퍼터 에칭하는 것이 바람직하다. 단, 에칭에 의한 가스 배리어성 층에 대한데미지를 경감시키기 위해, Ar-가스 클러스터 이온빔원에 의한 에칭이 바람직하다.

[0476] 와이드 스캔에 의해, 검출 원소를 특정하고, 개개의 원소에 대하여 내로 스캔으로 스펙트럼을 취득한다. 그리고, 얻어진 스펙트럼으로부터, Shirley법으로 구한 백그라운드를 제거하고, 얻어진 피크 면적으로부터 상대 감도 계수법을 이용하여, 검출 원소의 원자 조성 비율(atomic%)을 산출한다.

[0477] 덧붙여서, 일반적인 XPS 분석에 있어서의 원자 조성 비율의 검출 감도는, 0.1 atomic% 정도로 되어 있다. 예를 들어, 가스 배리어성 층 중에 인 화합물이 미량 첨가되어 있는 경우, XPS 분석에서는 P의 함유를 검출할 수 없는 경우가 있다.

[0478] 다른 관점으로서, 가스 배리어성 층(103)은, 어느 정도 많은 카복실산염 구조를 포함하는 것(그리고, 그 결과로

서, 프리 카복실기의 양이 적은 것)이 바람직하다. 이 점은, 가스 배리어성 층(103)이, 예를 들어 금속-카복시기의 가교 구조를 어느 정도 포함하는 것을 나타낸 것이라고 할 수 있다. 가스 배리어성 층(103)이 어느 정도 많은 카복실산염 구조를 포함함으로써, 가스 배리어성을 한층 높일 수 있다.

[0479] 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)을 전반사 측정법에 의해 적외 분광 측정함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼에 있어서, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때, 면적 비율 D/A는 0.5 이상이 바람직하며, 0.58 이상이 보다 바람직하며, 0.6 이상이 보다 바람직하다. D/A의 상한치는, 예를 들어 0.8 이하이다.

[0480] 적외 분광법의 과거 지견이나 본 발명자들의 지견에 의하면, 프리 카복실산의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 1700 cm^{-1} 부근인 점이나, 카복실산염의 $\nu\text{(C=O)}$ 에 기초하는 흡수가 $1540\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 부근인 점에서, D/A를, 가스 배리어성 층(103)이 포함하는 카복실산염 구조의 양의 지표로 할 수 있다. 덧붙여서, 후술하는 바와 같이, 가스 배리어성 층(103) 중에 폴리아민을 포함한 경우, 아마이드 결합의 $\nu\text{(C=O)}$ 에 기초하는 흡수가 $1630\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지는 경우가 있다.

[0481] 전반사 측정법에 의해 적외 분광 측정은, 구체적으로는 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.

[0482] 우선, 가스 배리어성 층(103)으로부터 $1\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 잘라낸다.

[0483] 이어서, 그 가스 배리어성 층(103)의 표면의 적외선 흡수 스펙트럼을 적외선 전반사 측정(ATR법)에 의해 얻는다.

[0484] 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼 중, 1493 cm^{-1} 에 있어서의 측정점과 1780 cm^{-1} 에 있어서의 측정점을 직선(베이스라인: N)으로 연결하고, 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼과 N의 차이 스펙트럼을 얻어 이것을 스펙트럼(S_{BN})으로 한다. 단, 가스 배리어성 층(103)의 두께가 대략 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 경우, 측정된 적외선 흡수 스펙트럼에 가스 배리어성 층보다도 하층의 영향을 포함한다.

[0485] 그 경우는, 가스 배리어성 층이 없는 하층만으로 구성되는 기재도 측정 샘플로서 준비하고, 동일하게 기재 표면의 ATR-IR 스펙트럼을 얻어, 베이스 라인 N과의 차이 스펙트럼을 구하고, 이것을 스펙트럼(S_{SN})으로 한다. 1493 cm^{-1} 내지 1780 cm^{-1} 의 파수 범위에 있어서, 분명한 흡수 피크를 나타내는 경우에는, 다음 식에 따른 차이 스펙트럼 해석을 실시하여, 기재의 영향을 제거한 스펙트럼(S_{BN}')을 얻는다.

[0486] $\langle\text{스펙트럼}(S_{BN}')\rangle = \langle\text{스펙트럼}(S_{BN})\rangle - \alpha * \langle\text{스펙트럼}(S_{SN})\rangle$

[0487] 여기서, α 는 기재의 영향을 제거하기 위한 계수이며, $0 \leq \alpha < 1$ 이다.

[0488] 얻어진 차이 스펙트럼(S_{BN}')에 있어서, 1493 cm^{-1} 내지 1780 cm^{-1} 의 파수 범위의 스펙트럼 면적을 전체 피크 면적 A로 하고, 1493 cm^{-1} 내지 1598 cm^{-1} 의 파수 범위의 스펙트럼의 면적을 전체 피크 면적 D로 한다.

[0489] 여기서, 구체예로서, 기재층이 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름인 경우에 대하여, 기재층이나 무기층 등으로 구성되는 기재의 영향을 제거하기 위한 계수 α 의 결정 방법에 대하여 보충한다.

[0490] PET는, 1700 cm^{-1} 근방에 큰 흡수 피크를 가지기 때문에, 1493 cm^{-1} 내지 1780 cm^{-1} 의 파수 범위에 있어서의 피크 면적의 계산에 영향을 미친다. 이 영향을 제거하기 위해, 일반적인 차이 스펙트럼 해석법을 이용하였다. 예를 들어, 1493 cm^{-1} 내지 1780 cm^{-1} 의 파수 범위에 인접하고, 가스 배리어성 층의 흡수 피크와 겹치지 않는 PET의 예리한 흡수 피크로서 1340 cm^{-1} 근방의 흡수 피크를 선택하고, 이것을 기준 피크로 한다. 상술한 차이 스펙트럼 해석으로 얻은 스펙트럼(S_{BN}')에 있어서, 1340 cm^{-1} 근방의 기준 피크가 없어지도록 계수 α 를 조절함으로써, 1700 cm^{-1} 근방의 PET의 흡수 피크의 영향이 제거된 스펙트럼(S_{BN}')을 얻을 수 있다.

[0491] 또한, 계수 α 는, 다음과 같이 적외선 흡수 스펙트럼의 면적비로서 구할 수도 있다.

[0492] 가스 배리어성 층의 표면에서 측정된 적외선 흡수 스펙트럼과, 가스 배리어성 층이 없는 하층만으로 구성되는

기재의 적외선 흡수 스펙트럼에 대하여, 1325 cm^{-1} 에 있어서의 측정점과 1355 cm^{-1} 에 있어서의 측정점을 직선(베이스 라인: M)으로 연결하고, $1325\text{ cm}^{-1}\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ 의 파수 범위에 있어서, 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼과 베이스 라인 M의 차이 스펙트럼을 얻어, 각각 스펙트럼(S_{BM}), 스펙트럼(S_{SM})으로 한다. 스펙트럼(S_{BM}) 및 스펙트럼(S_{SM})에 대하여, 1325 cm^{-1} 이상 1355 cm^{-1} 이하의 피크 면적을 각각 면적(A_{BM}), 면적(A_{SM})으로 하면, 계수 α 는 다음 식으로부터 구해진다.

[0493] $\alpha = A_{BM}/A_{SM}$

[0494] 적외선 흡수 스펙트럼의 측정(적외선 전반사 측정: ATR법)은, 예를 들어, 일본 분광사 제조 IRT-5200 장치를 사용하고, PKM-GE-S(Germanium) 결정을 장착하여 입사 각도 45도, 실온, 분해능 4 cm^{-1} , 적산 횟수 100회의 조건으로 실시할 수 있다.

[0495] 도 6은, 가스 배리어성 적층체의 다른 구성예를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0496] 도 6의 가스 배리어성 적층체(110)의 기본 구성은, 도 5의 가스 배리어성 적층체(100)과 동일하지만, 기재층(101)과 무기물층(102)가 직접적으로는 접하고 있지 않아, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 형성된 언더코트층(104)를 더 포함하는 점에서 상이하다.

[0497] 가스 배리어성 적층체(110)에 있어서도, 가스 배리어성 적층체(100)과 동일한 효과가 얻어진다. 더하여, 가스 배리어성 적층체(110)에서는, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 언더코트층(104)를 형성함으로써, 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0498] 제2 실시형태의 가스 배리어성 적층체는, 적절한 소재를 적량 사용하여, 적절한 제조 방법·제조 조건을 선택함으로써 제조할 수 있다. 이들의 상세에 대해서는 추후 기술하지만, 가교 구조의 형성이라는 점에서는, 소재의 종류나 양에 더하여, 예를 들어 가스 배리어성 층(103)의 형성 시의 제조 조건(후술하는 가열 처리의 온도나 시간)을 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

[0499] 이하, 가스 배리어성 적층체가 포함할 수 있는 층에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0500] (가스 배리어성 층)

[0501] 가스 배리어성 층(103)은, 예를 들어, 폴리아크릴산 등의 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성된다. 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 상기 경화물에 의해 구성된 필름(가스 배리어성 필름(10))이다.

[0502] 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 예를 들어, 무기물층(102) 등의 가스 배리어성 층(103)의 바로 아래 배치되는 층에, 경화 전의 혼합물(가스 배리어용 도재)을 도포한 후, 건조, 열처리를 실시하고, 가스 배리어용 도재를 경화시켜 얻을 수 있다.

[0503] 이하, 경화 전의 혼합물(가스 배리어용 도재)이 포함할 수 있는 성분에 대하여 설명한다. 이들 성분의 종류나 양을 적절히 선택하여 가스 배리어성 층(103)을 형성함으로써, 제2 실시형태의 가스 배리어성 적층체를 제조할 수 있다.

[0504] · 폴리카복실산

[0505] 폴리카복실산은, 분자 내에 2개 이상의 카복시기를 갖는 것이다. 구체적으로는, (메타)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산, 3-헥센산, 3-헥센산 등의 α, β -불포화 카복실산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 α, β -불포화 카복실산과, 에틸에스터 등의 에스테르류, 에틸렌 등의 올레핀류 등의 공중합체여도 된다.

[0506] 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체가 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체인 것이 보다 바람직하며, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산에서 선택되는 적어도 일종의 중합체인 것이 더 바람직하며, 아크릴산의 단독 중합체 및 메타크릴산의 단독 중합체에서 선택되는 적어도 1개의 중합체인 것이 보다 더 바람직하다.

[0507] 여기서, 제2 실시형태에 있어서, 폴리아크릴산이란, 아크릴산의 단독 중합체, 아크릴산과 다른 모노머의 공중합

체 양쪽을 포함한다. 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체인 경우, 폴리아크릴산은, 중합체 100 질량% 중에, 아크릴산 유래의 구성 단위를, 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.

- [0508] 또한, 제2 실시형태에 있어서, 폴리메타크릴산이란, 메타크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체인 경우, 폴리메타크릴산은 중합체 100 질량% 중에 메타크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0509] 폴리카복실산은 카복실산 모노머가 중합된 중합체이다. 폴리카복실산의 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 500~2,500,000이 바람직하며, 5,000~2,000,000이 보다 바람직하며, 10,000~1,500,000이 보다 바람직하며, 100,000~1,200,000이 더 바람직하다.
- [0510] 여기서, 제2 실시형태에 있어서, 폴리카복실산의 분자량은 폴리에틸렌옥사이드 환산의 중량 평균 분자량이며, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0511] 폴리카복실산은, 휘발성 염기에 의해 적어도 일부가 중화되어 있어도 된다. 휘발성 염기로 폴리카복실산을 중화함으로써, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물과 폴리카복실산을 혼합할 때에, 겔화가 일어나는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 폴리카복실산에 있어서, 겔화 방지의 관점에서 휘발성 염기에 의해 카복시기의 부분 중화물 또는 완전 중화물로 하는 것이 바람직하다. 중화물은, 폴리카복실산의 카복시기를 휘발성 염기로 부분적으로 또는 완전히 중화하는, 즉, 폴리카복실산의 카복시기를 부분적 또는 완전히 카복실산염으로 함으로써 얻을 수 있다. 이 점에 의해, 폴리아민 화합물이나 다가 금속 화합물을 첨가할 때, 겔화를 방지할 수 있다.
- [0512] 부분 중화물은, 폴리카복실산 중합체의 수용액에 휘발성 염기를 첨가함으로써 조제하지만, 폴리카복실산과 휘발성 염기의 양비를 조절함으로써, 원하는 중화도로 할 수 있다. 제2 실시형태에 있어서는 폴리카복실산의 휘발성 염기에 의한 중화도는, 폴리아민 화합물의 아미노기와의 중화 반응에 기인하는 겔화를 충분히 억제하는 관점에서, 70~300 당량%가 바람직하며, 90~250 당량%가 보다 바람직하며, 100~200 당량%가 더 바람직하다.
- [0513] 휘발성 염기로는, 임의의 수용성 염기를 사용할 수 있다.
- [0514] 휘발성 염기로는, 예를 들어, 암모니아, 모폴린, 알킬아민, 2-다이메틸아미노에탄올, N-메틸모노폴린, 에틸렌다이아민, 트라이에틸아민 등의 3급 아민 또는 이들의 수용액, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 암모니아 수용액이 바람직하다.
- [0515] · 폴리아민 화합물
- [0516] 경화 전의 혼합물은, 바람직하게는 폴리아민 화합물을 포함한다. 폴리아민 화합물은, 폴리카복실산과 반응하여 가교 구조(아마이드 결합)를 형성할 수 있다. 이로써, 가스 배리어성을 한층 높일 수 있다.
- [0517] 폴리아민 화합물은, 주쇄 혹은 측쇄 혹은 말단에 아미노기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 바람직하게는 폴리머이다. 구체적으로는, 폴리알릴아민, 폴리바이닐아민, 폴리에틸렌이민, 폴리(트라이메틸렌이민) 등의 지방족 폴리아민류; 폴리라이신, 폴리아르기닌과 같이 측쇄에 아미노기를 갖는 폴리아마이드류; 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기의 일부를 변성한 폴리아민이어도 된다.
- [0518] 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 폴리아민 화합물은 바람직하게는 폴리에틸렌이민을 포함하며, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌이민이다.
- [0519] 폴리아민 화합물의 수평균 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 50~2,000,000이 바람직하며, 100~1,000,000이 보다 바람직하며, 1,500~500,000이 더 바람직하며 1,500~100,000이 보다 더 바람직하며, 1,500~50,000이 보다 더 바람직하며, 3,500~20,000이 보다 더 바람직하며, 5,000~15,000이 보다 더 바람직하며, 7,000~12,000이 보다 한층 바람직하다.
- [0520] 폴리아민 화합물의 분자량은, 비점 상승법이나 점도법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0521] (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.20 이상이며, 보다 바람직하게는 0.25 이상, 더 바람직하게는 0.30 이상, 보다 더 바람직하게는 0.35 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.40 이상이다.

- [0522] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.90 이하이며, 보다 바람직하게는 0.85 이하, 더 바람직하게는 0.80 이하, 보다 더 바람직하게는 0.75 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.70 이하이다.
- [0523] 이러한 이유의 상세한 것은, 분명하지 않지만, 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기에 의한 아마이드 가교와, 폴리카복실산과 다가 금속의 염을 구성하는 다가 금속에 의한 금속 가교가 밸런스 좋게 치밀한 구조를 형성함으로써, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능이 우수한 가스 배리어성 층(103) 및 이것을 갖는 가스 배리어성 적층체를 얻을 수 있다고 생각된다.
- [0524] 폴리아민 화합물에 관련하여, 가스 배리어성 층(103)을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석했을 때의, CN^- 의 피크 강도를 $\text{I}(\text{CN}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 피크 강도를 $\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때, $\text{I}(\text{CN}^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은, 2 이하, 바람직하게는 1.8 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하이다. $\text{I}(\text{CN}^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값의 하한은, 예를 들어 0, 바람직하게는 0.2, 더 바람직하게는 0.4이다. 비행 시간형 2차 이온 질량 분석의 상세한 것에 대해서는 전술한 바와 같다.
- [0525] 질량 분석에서 검출되는 CN^- 는, 폴리아민에서 유래한다고 생각된다. 따라서, $\text{I}(\text{CN}^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 적당한 수치인 것은, 상기한 "폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기에 의한 아마이드 가교와, 폴리카복실산과 다가 금속의 염을 구성하는 다가 금속에 의한 금속 가교가 밸런스 좋게 치밀한 구조를 형성하는 것"에 대응하고 있다고 생각된다.
- [0526] · 금속
- [0527] 전술한 바와 같이, 가스 배리어성 층(103)은 바람직하게는 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속 원소를 포함한다. 따라서, 경화 전의 혼합물은, 이들 금속 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 레토르트 식품의 포장에 대한 적용을 감안하면, Mg 함유 화합물 및 Zn 함유 화합물이 바람직하며, Zn 함유 화합물이 보다 바람직하다.
- [0528] 금속 화합물로는, 상기 금속의 산화물, 수산화물, 할로젠화물, 탄산염, 인산염, 아인산염, 차아인산염, 황산염, 아황산염 등을 들 수 있다. 내수성이나 불순물 등의 관점에서는, 금속의 산화물 혹은 금속 수산화물이 바람직하다.
- [0529] 바람직하게 사용 가능한 금속 화합물로는, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨, 산화아연, 수산화마그네슘 등의 산화물 및 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화아연 등의 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이며, 보다 바람직하게는 산화아연 및 수산화아연 중 적어도 1개이며, 더 바람직하게는 산화아연이다.
- [0530] 제2 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.13 이상, 더 바람직하게는 0.15 이상, 보다 더 바람직하게는 0.18 이상이다.
- [0531] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.80 이하, 보다 바람직하게는 0.70 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.55 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.50 이하이다.
- [0532] 제2 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.25 이상, 보다 바람직하게는 0.35 이상, 더 바람직하게는 0.40 이상이다.
- [0533] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 바람직하게는 0.75 이하, 보다 바람직하게는 0.60 이하, 더 바람직하게는 0.55 이하이다.
- [0534] · 인 화합물 또는 그 염
- [0535] 전술한 바와 같이, 배리어성 층(103)을 질량 분석했을 때, PO_2^- 및/또는 PO_3^- 가 검출된다. 이와 같은 배리어성 층(103)을 형성하기 위해서는, 경화 전의 혼합물은, 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0536] 인 화합물 또는 그 염에 있어서의 인 화합물은, 분자 구조 중에 1개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 인 화합물은 염으로서 혼합물에 배합되어도 된다.

- [0537] 레토르트 처리 후의 수증기 배리어성을 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은 바람직하게는 2개 이상의 -P-OH기를 포함하며, 보다 바람직하게는 3개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 또한, 생산성의 관점에서, 인 화합물 중의 -P-OH기의 수는, 예를 들어 10개 이하여도 된다.
- [0538] 인 화합물의 구체예로서, 인산, 아인산, 포스폰산, 차아인산, 폴리인산, 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0539] 폴리인산은, 구체적으로는, 분자 구조 중에 2 이상의 인산의 축합 구조를 가지며, 예를 들어, 이인산(피로인산), 삼인산, 4개 이상의 인산이 축합된 폴리인산 등을 들 수 있다.
- [0540] 유도체의 구체예로서, 인산화전분, 인산 가교 전분 등의 상술한 인 화합물의 에스터; 염화물 등의 할로겐화물; 십산화사인 등의 무수물; 및 나이트릴로트리스(메틸렌포스폰산), N,N,N',N'-에틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스폰산) 등의 인 원자에 결합하는 수소 원자가 알킬기로 치환된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0541] 배리어성 및 생산성의 밸런스를 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스폰산 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 보다 바람직하게는 인산 및 아인산, 포스폰산 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다.
- [0542] 또한, 인 화합물의 염에 있어서의 염의 구체예로서, 나트륨, 칼륨 등의 1가의 금속염; 암모늄염을 들 수 있다. 배리어성의 관점에서, 인 화합물의 염은 바람직하게는 암모늄염이다.
- [0543] 제2 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 인 화합물 또는 그 염 유래의 인 화합물의 P 원자의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)는, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.0005 이상, 보다 바람직하게는 0.001 이상, 더 바람직하게는 0.003 이상, 보다 더 바람직하게는 0.005 이상이다. 인산과 같이 화학식 중에 P 원자가 1개 포함되는 인 화합물에 있어서는, P 원자의 몰수와 인 화합물의 몰수는 동일한 의미가 된다.
- [0544] 또한, 배리어성 및 생산성(도액(塗液)의 안정성, 도막(塗膜)의 균일성/외관)의 관점에서, (혼합물 중의 인 화합물 또는 그 염 유래의 인 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.3 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 이하, 더 바람직하게는 0.08 이하, 보다 더 바람직하게는 0.05 이하이다.
- [0545] · 그 외의 성분
- [0546] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함해도 된다.
- [0547] 예를 들어, 혼합물은 탄산계 암모늄염을 더 포함하는 것이 바람직하다. 탄산계 암모늄염은, 다가 금속 화합물을 탄산 다가 금속 암모늄 착체 상태로 하여, 다가 금속 화합물의 용해성을 향상시키고, 다가 금속 화합물을 포함하는 균일한 용액을 조제하기 위해 첨가하는 것이다. 경화 전의 혼합물이 탄산계 암모늄염을 포함함으로써, 다가 금속 화합물의 용해량을 증가시킬 수 있으며, 그 결과, 다가 금속 화합물이 배합된 혼합물을 더 균질한 것으로 할 수 있다.
- [0548] 탄산계 암모늄염으로서, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 등을 들 수 있으며, 휘발되기 쉬워, 얻어지는 가스 배리어성 층에 잔존하기 어려운 점에서, 탄산암모늄이 바람직하다.
- [0549] (혼합물 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(혼합물 중의 금속 화합물의 몰수)는, 다가 금속 화합물의 용해성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 0.05 이상이 바람직하며, 0.10 이상이 보다 바람직하며, 0.25 이상이 더 바람직하며, 0.50 이상이 보다 더 바람직하며, 0.75 이상이 특히 바람직하다.
- [0550] 또한, 가스 배리어용 도재로서의 도공성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 금속 화합물의 몰수)는, 10.0 이하가 바람직하며, 5.0 이하가 보다 바람직하며, 2.0 이하가 더 바람직하며, 1.5 이하가 보다 더 바람직하다.
- [0551] 또한, 경화 전의 혼합물은, 가스 배리어용 도재로서 도포할 때에 크레이터링이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 계면 활성제를 더 포함한다.
- [0552] 계면 활성제의 첨가량은, 혼합물의 고형분 전체를 100 질량%로 했을 때, 0.01~3 질량%가 바람직하며, 0.01~1 질량%가 보다 바람직하다.
- [0553] 계면 활성제로는, 예를 들어, 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제, 양이온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등을 들 수 있으며, 양호한 도공성을 얻는 관점에서, 비이온성 계면 활성제가 바람직하며, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류가 보다 바람직하다.

- [0554] 비이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시알킬렌알킬아릴에터류, 폴리옥시알킬렌알킬에터류, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스터류, 술티탄 지방산 에스터류, 실리콘계 계면 활성제, 아세틸렌알코올계 계면 활성제, 함불소 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0555] 폴리옥시알킬렌알킬아릴에터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에터 등을 들 수 있다.
- [0556] 폴리옥시알킬렌알킬에터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌라우릴에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬에터류를 들 수 있다.
- [0557] 폴리옥시알킬렌 지방산 에스터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레산에스터, 폴리옥시에틸렌라우르산에스터, 폴리옥시에틸렌다이스테아르산에스터 등을 들 수 있다.
- [0558] 술티탄 지방산 에스터류로는, 예를 들어, 술티탄라우레이트, 술티탄모노스테아레이트, 술티탄모노올리에이트, 술티탄세스퀴올리에이트, 폴리옥시에틸렌모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0559] 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 다이메틸폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0560] 아세틸렌알코올계 계면 활성제로는, 예를 들어, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-다이올, 3,6-다이메틸-4-옥틴-3,6-다이올, 3,5-다이메틸-1-헥신-3올 등을 들 수 있다.
- [0561] 함불소계 계면 활성제로는, 예를 들어, 불소알킬에스터 등을 들 수 있다.
- [0562] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 첨가제를 포함해도 된다. 예를 들어, 활제, 슬립제, 안티블로킹제, 대전 방지제, 방담제, 안료, 염료, 무기 또는 유기 충전제 등의 각종 첨가제를 포함해도 된다.
- [0563] 또한, 경화 전의 혼합물의 고형분 농도는, 가스 배리어용 도재로서 도공할 때의 도공성을 향상시키는 관점에서, 0.5~15 질량%로 하는 것이 바람직하며, 1~10 질량%로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0564] · 가스 배리어성 층의 제조 방법
- [0565] 가스 배리어성 층(103)은, 구체적으로는, 경화 전의 혼합물(가스 배리어성용 도재)을 도공하여, 경화함으로써 제조할 수 있다.
- [0566] 혼합물은, 이하와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0567] 우선, 폴리카복실산에, 적절히 휘발성 염기를 첨가함으로써 폴리카복실산의 카복시기를 완전히 또는 부분적으로 중화한다. 다가 금속염 화합물 및 적절히 탄산계 암모늄염을 더 혼합하여, 휘발성 염기와 중화된 상기 폴리카복실산의 카복시기의 전부 또는 일부, 및 휘발성 염기와 중화되지 않은 폴리카복실산의 카복시기에 있어서 금속염을 형성한다.
- [0568] 그 후, 폴리아민 화합물을 더 첨가하고, 마지막으로 인 화합물 또는 그 염을 첨가함으로써, 경화 전의 혼합물이 얻어진다. 이로써, 인 화합물과 다가 금속 화합물 또는 폴리아민의 아미노기에 있어서 염이 형성된다.
- [0569] 이와 같은 순서로 폴리카복실산, 다가 금속염 화합물, 인 화합물 또는 그 염, 적절히 탄산계 암모늄염 및 폴리아민 화합물을 혼합함으로써, 응집물의 생성을 억제할 수 있어, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다. 이로써, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행하는 것이 가능하게 된다.
- [0570] 보다 상세하게는, 이하와 같다. 이하에서는, 휘발성 염기 및 탄산계 암모늄염을 혼합물 중에 배합하는 경우를 예로 설명한다.
- [0571] 우선, 폴리카복실산을 구성하는 카복시기의 완전 또는 부분 중화 용액을 조제한다.
- [0572] 폴리카복실산에 휘발성 염기를 첨가하여, 폴리카복실산의 카복시기가 완전 중화 또는 부분 중화된다. 당해 폴리카복실산의 카복시기를 중화함으로써, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물의 첨가 시에 폴리카복실산을 구성하는 카복실기와, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기가 반응함으로써 발생하는 겔화를 효과적으로 방지하여, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다.
- [0573] 이어서, 다가 금속염 화합물 및 탄산계 암모늄염을 첨가, 용해시켜, 생성된 다가 금속 이온에 의해 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기와 다가 금속염을 형성한다. 이 때 다가 금속 이온과 염을 형성하는 -COO-기는 상기 염기와 중화되지 않은 카복시기 및 염기에 의해 중화된 -COO-기 쌍방을 말한다. 염기와 중화된 -COO-기의 경우는

상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속 이온이 교체되어 배위하여 -COO-기의 다가 금속염을 형성한다.

- [0574] 그리고, 다가 금속염을 형성한 후, 폴리아민 화합물 및 인 화합물 또는 그 염을 더 첨가함으로써, 혼합물을 얻을 수 있다. 이 때, -COO-기에 배위한 다가 금속염이 인 화합물 중의 -P-O⁻기에도 배위하여, -COO- 다가 금속-O-P- 구조가 형성된다. 또한, 폴리아민 중의 -NH₂기와 인 화합물 중의 -P-O⁻기의 사이에 이온 결합이 형성된다.
- [0575] 이와 같이 제조된 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102) 또는 무기물층(102) 상에 형성된 가스 배리어성 층(103)의 기재층 상에 도포하여, 건조, 경화시킴으로써, 가스 배리어성 층(103)을 형성한다. 이 때, 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기의 다가 금속염의 다가 금속이 금속 가교를 형성하고, 폴리아민을 구성하는 아미노기에 의해 아마이드 가교를 형성하고, 인 화합물 중의 -P-O⁻기와 다가 금속 또는 폴리아민 중의 아미노기의 이온 가교를 형성하여, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 얻어진다. 가스 배리어성 층(103)의 보다 상세한 제조 방법에 대해서는 후술한다.
- [0576] 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.01 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05 μm 이상, 더 바람직하게는 0.1 μm 이상이다.
- [0577] 또한, 가스 배리어성 적층체 전체의 박형화의 관점에서, 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 바람직하게는 15 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 5 μm 이하, 더 바람직하게는 1 μm 이하이다.
- [0578] (기재층)
- [0579] 기재층(101)은 단층이거나, 2종 이상의 층이어도 된다. 기재층(101)의 형상은, 한정되지 않지만, 예를 들어, 시트 또는 필름 형상, 트레이, 컵, 중공체 등의 형상을 들 수 있다.
- [0580] 기재층(101)의 재료로는, 기재층(101) 상에 무기물층(102)를 안정적으로 형성할 수 있으며, 또한, 무기물층(102)의 상부에 가스 배리어용 도재의 용액을 도공할 수 있는 것이면 한정되지 않고 사용할 수 있다. 기재층(101)의 재료로서, 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등의 수지나 종이 등의 유기질 재료; 유리, 도자기, 세라믹, 산화규소, 산화질화규소, 질화규소, 시멘트, 알루미늄, 산화알루미늄, 철, 구리, 스테인리스 등의 금속 등의 무기질 재료; 유기질 재료끼리 또는 유기질 재료와 무기질 재료의 조합으로 이루어지는 다층 구조의 기재층 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 예를 들어, 포장 재료나 패널 등의 각종 필름 용도의 경우, 열경화성 수지 및 열가소성 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용한 플라스틱 필름, 또는, 종이 등의 유기질 재료가 바람직하다.
- [0581] 열경화성 수지로는, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 페놀 수지, 유레아·멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [0582] 열가소성 수지로는, 공지된 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리오레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등), 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아마이드(나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등), 폴리염화바이닐, 폴리이미드, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체 혹은 그 비누화물, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 아이오노머, 불소 수지 혹은 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0583] 이들 중에서도, 투명성을 양호하게 하는 관점에서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다.
- [0584] 또한, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등이 우수한 관점에서는, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다. 동일한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는 층이며, 보다 바람직하게는 이들 1 또는 2 이상의 수지층이다.
- [0585] 또한, 기재층(101)에 폴리아마이드 등의 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 기재층(101)이 수분을 흡수하여 팽윤되어, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능, 산성의 내용물을 충전했을 때의 가스 배리어 성능 등이 저하되기 쉽지만, 제2 실시형태에 있어서는, 기재층(101)로서, 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우에도, 가스 배리어성 적층체의 고습도하에서의 가스 배리어 성

능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 적절하게 억제할 수 있다.

- [0586] 또한, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지에 의해 형성된 필름을 적어도 일방향, 바람직하게는 2축 방향으로 연신하여 기재층(101)로 해도 된다.
- [0587] 투명성, 강성 및 내열성이 우수한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이다.
- [0588] 또한, 기재층(101)의 표면에 폴리염화바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 에틸렌·바이닐알코올 공중합체, 아크릴 수지, 우레탄 수지 등이 코팅되어 있어도 된다.
- [0589] 또한, 기재층(101)은 가스 배리어성 층(103)과의 접착성을 개량하기 위해서, 표면 처리가 실시된 것이어도 된다. 구체적으로는, 기재층(101)의 가스 배리어성 층(103)과의 대향면에, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 코트 처리 등의 표면 활성화 처리를 실시해도 된다.
- [0590] 기재층(101)의 두께는, 양호한 필름 특성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 더 바람직하게는 10 μm 이상이며, 또한, 바람직하게는 1000 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 500 μm 이하, 더 바람직하게는 300 μm 이하이다.
- [0591] (언더코트층)
- [0592] 도 6에서 설명한 바와 같이, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에는 언더코트층(104)가 형성되어도 된다. 언더코트층(104)를 형성함으로써 이들의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0593] 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성 향상의 관점에서, 언더코트층(104)의 재료로는, 예를 들어, 폴리우레탄 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린 수지, (메타)아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0594] 폴리우레탄 수지로는, 각종 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄폴리우레아 수지 및 그들의 프리폴리머 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 우레탄 수지의 구체예로는, 톨릴렌다이아미소사이아네이트, 자일렌다이아미소사이아네이트, 다이페닐메탄다이아미소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아미소사이아네이트, 사이클로헥세인다이아미소사이아네이트, 아이소포론다이아미소사이아네이트, 다이사이클로헥실다이아미소사이아네이트 등의 다이아미소사이아네이트 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-부테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀, 폴리에스터다이올, 폴리에터다이올, 폴리카보네이트다이올, 폴리에틸렌글라이콜 등의 다이올 성분과의 반응물; 말단에 아이소사이아네이트기를 갖는 우레탄프리폴리머와, 아미노 화합물, 아미노설폰산염, 폴리하이드록시카복실산, 중아황산 등과의 반응물; 등을 들 수 있다.
- [0595] 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성 및 기재층(101)과 무기물층(102) 사이의 접착성을 더욱 양호하게 하는 관점에서, 언더코트층(104)에 있어서, 폴리우레탄 수지가, 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지에 의해 구성되어 있는 것도 바람직하다. 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄계 수지는, 예를 들어, 폴리에올과 유기 폴리아미소사이아네이트와 쇠 신장제의 반응에 의해 수분산형 폴리우레탄 수지로서 얻을 수 있다. 이로써, 폴리우레탄계 수지의 주쇄에 방향족환 구조를 도입할 수 있다.
- [0596] 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지로서, 더 구체적으로는, 일본 특허공개공보 2018-171827호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0597] 수분산형 폴리우레탄 수지 등의 폴리우레탄 수지에 대해서는, 내열성, 내수성, 및 내가수분해성 등을 향상시킬 목적으로 가교제를 병용해도 된다. 가교제는, 폴리우레탄 수지와는 다른 성분인 외부 가교제여도 되며, 폴리우레탄 수지의 분자 구조 내에 미리 가교 구조가 되는 반응점을 도입하는 내부 가교제여도 된다.
- [0598] 가교제로는, 아이소사이아네이트기, 옥사졸린기, 카보다이어미드기, 에폭시기, 멜라민 수지 및 실란올기 등을 갖는 화합물을 적절하게 사용할 수 있으며, 카보다이어미드기를 갖는 화합물이 더 적합하다. 또한, 카보다이어미드기를 갖는 화합물을 가교제로서 사용하는 경우, 카보다이어미드기를 갖는 화합물의 첨가량은, 폴리우레탄 수지 중의 카복실기 1.0 mol에 대하여, 카보다이어미드기가 바람직하게는 0.1~3.0 mol, 더 바람직하게는 0.2~

2.0 mol, 특히 바람직하게는 0.3~1.0 mol이 되는 양이다.

- [0599] 언더코트층(104)에 사용되는 폴리에스터 수지로는, 각종 폴리에스터 수지 및 그들의 변성물을 예시할 수 있다. 이와 같은 폴리에스터 수지의 구체예로는, 테레프탈산, 프탈산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 피로멜리트산, 2-술포아이소프탈산, 5-술포아이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 석신산, 도데칸이산 등의 다가 카복실산 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-뷰테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오헥틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀 등의 다이올 성분과의 반응물을 들 수 있으며, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등에 의한 변성물도 포함된다.
- [0600] 언더코트층(104)에 옥사졸린 수지를 사용하는 경우, 언더코트층(104)는 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지를 포함하는 옥사졸린계 수지 조성물에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0601] 옥사졸린계 수지 조성물은, 예를 들어, 옥사졸린기 함유량이 6.0~9.0 mmol/g인 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 카복실기 함유량이 0.5~3.5 mmol/g인 수성(메타)아크릴 수지 및 카복실기 함유량이 0.5~2.0 mmol/g인 수성 폴리에스터 수지에 의해 구성되어 있다.
- [0602] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물은, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지의 합계량을 100 질량%로 하여, 예를 들어, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머를 10~55 질량%, 수성(메타)아크릴 수지를 10~80 질량%, 수성 폴리에스터 수지를 10~80 질량% 함유한다.
- [0603] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물에 있어서는, 예를 들어, 옥사졸린기의 몰수와 카복실기의 몰수의 비율[옥사졸린기의 몰수(x mmol)와 카복실기의 몰수(y mmol)의 비(x/y)×100[mol%]로 나타낸다.]이 150~420 mol%이다.
- [0604] 언더코트층(104)에 사용되는 옥사졸린 수지로서, 더 구체적으로는, 국제공개 제2016/186074호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0605] 언더코트층(104)의 두께는, 양호한 접착성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.001 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.005 μm 이상, 더 바람직하게는 0.01 μm 이상, 보다 더 바람직하게는 0.05 μm 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.1 μm 이상, 또한 더 바람직하게는 0.2 μm 이상이다.
- [0606] 또한, 경제적이라는 관점에서 언더코트층(104)의 두께는, 바람직하게는 1.0 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.6 μm 이하, 더 바람직하게는 0.5 μm 이하, 보다 더 바람직하게는 0.1 μm , 보다 한층 바람직하게는 0.05 μm 이하이다.
- [0607] (무기물층)
- [0608] 무기물층(102)를 구성하는 무기물은, 예를 들어, 배리어성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 산질화물 등을 들 수 있다.
- [0609] 무기물층(102)를 구성하는 무기물로는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 주기표 2A족 원소; 타이타늄, 지르코늄, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨 등의 주기표 4족 원소; 아연 등의 주기표 2B족 원소; 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 등의 주기표 3A족 원소; 규소, 게르마늄, 주석 등의 주기표 4A족 원소; 셀레늄, 텔루륨 등의 주기표 6A족 원소 등의 단체, 산화물, 질화물, 불화물, 또는 산질화물 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다(주기표의 족명은 구CAS식으로 나타내고 있다).
- [0610] 또한, 상기 무기물 중에서도 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물이 바람직하며, 산화알루미늄이 보다 바람직하다.
- [0611] 또한, 산화규소에는 이산화규소 외에 일산화규소, 아산화규소가 함유되어 있어도 된다.
- [0612] 무기물층(102)는 상기 무기물에 의해 형성되어 있다. 무기물층(102)는 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 바람직하게는 산화알루미늄에 의해 구성된 산화알루미늄층을 포함한다.
- [0613] 무기물층(102)는 단층의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 복수의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 무기물층(102)가 복수의 무기물층으로 구성되어 있는 경우에는 동일 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 상이한 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다.
- [0614] 무기물층(102)의 두께는, 배리어성 향상 및 취급성 향상의 밸런스의 관점에서, 통상적으로 1 nm 이상이며, 바람직하게는 4 nm 이상이며, 또한, 통상적으로 1000 nm 이하이며, 바람직하게는 500 nm 이하이다.

- [0615] 여기서, 무기물층(102)의 두께는, 예를 들어 투과형 전자 현미경이나 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 화상에 의해 구할 수 있다.
- [0616] 무기물층(102)의 형성 방법은 한정되지 않으며, 예를 들어, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법(CVD법), 플라즈마 CVD법, 졸겔법 등에 의해 기재층(101)의 편면 또는 양면에 무기물층(102)를 형성할 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 화학 기상 증착법(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 CVD법 등의 감압하에서의 막 제조가 바람직하다. 이로써, 질화규소나 산화질화규소 등의 규소를 함유하는 화학적으로 활성인 분자종이 신속하게 반응함으로써, 무기물층(102)의 표면의 평활성이 개량되어, 구멍을 적게 할 수 있는 것이라고 예상된다. 이들의 결합 반응을 신속히 실시하기 위해서는, 그 무기 원자나 화합물이 화학적으로 활성인 분자종 혹은 원자종인 것이 바람직하다.
- [0617] 또한, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 무기물층(102)는 바람직하게는 증착막이다.
- [0618] 무기물층(102)는, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 기재층(101) 상에, 혹은, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 개재층을 갖는 경우에는 이러한 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성된다.
- [0619] (실런트층)
- [0620] 레토르트 식품의 제조 등의 실용 상의 관점에서, 가스 배리어성 층(103)의, 무기물층(102)와는 반대의 면측에, 실런트층이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0621] 실런트층은 가스 배리어성 층(103)과 접하고 있거나, 또는, 가스 배리어성 층(103)과 실런트층은 접착제층에 의해 접착되어 있다. 접착제층에 대해서는 추후에 설명한다.
- [0622] 실런트층은, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 뷰텐-1, 헥센-1,4-메틸-1-펜텐, 옥텐-1 등의 α -올레핀의 단독 중합체 혹은 공중합체, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌, 호모폴리프로필렌, 프로필렌과 탄소수가 2 또는 4 이상 10 이하인 α -올레핀의 랜덤 공중합체, 저결정성 혹은 비정성(非晶性) 에틸렌·프로필렌 랜덤 공중합체 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되는 층, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체(EVA)를 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되는 층, EVA 및 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물에 의해 형성되는 층 등을 들 수 있다.
- [0623] 이들 중에서도, 히트 시일성의 관점에서, 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 호모폴리프로필렌 및 프로필렌과 탄소수 2 또는 4~10의 α -올레핀의 랜덤 공중합체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0624] 또한, 열가소성 수지의 형태로서, 무연신 또는 연신된 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(연신 LLDPE), 프로필렌과 탄소수가 2 또는 4 이상 10 이하인 α -올레핀의 랜덤 코폴리머 등도 바람직하다.
- [0625] 레토르트 식품의 제조에 대한 적용의 관점에서는, 실런트층은, 무연신의 폴리프로필렌계 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌계 폴리머로는, 프로필렌의 호모폴리머, 프로필렌과 탄소수가 2 또는 4 이상 10 이하인 α -올레핀의 랜덤 코폴리머 등을 들 수 있다.
- [0626] 실런트층은, 열가소성 수지 이외의 성분을 포함해도 된다. 예를 들어, 방담제나 안티블로킹제 등의 첨가제, 우레탄계 수지, 유레아계 수지, 멜라민계 수지, 에폭시계 수지, 알키드계 수지 등의 접착성 수지가 포함되어 있어도 된다.
- [0627] 또한, 실런트층은 접착제로서 형성해도 되며, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 유레아계 수지, 멜라민계 수지, 에폭시계 수지, 알키드계 수지 등의 접착성 수지를 포함하는 접착제를 건조·경화시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0628] 실런트층의 두께는, 바람직하게는 10~100 μm , 보다 바람직하게는 15~80 μm , 더 바람직하게는 20~60 μm 이다. 이 두께로 함으로써, 충분한 히트 시일성을 얻으면서, 필름의 핸들링성을 양호하게 할 수 있다.
- [0629] (접착제층)
- [0630] 가스 배리어성 적층체에는, 접착제층이 더 형성되어도 된다. 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)과 상술한 실런트층은 접착제층에 의해 접착되어 있어도 된다.

- [0631] 접착제층은 공지된 접착제를 포함하는 것이면 된다. 접착제로는, 유기 타이타늄 수지, 폴리에틸렌이민 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 실리콘 수지 및 알킬타이타네이트, 폴리에스터폴리뷰타다이엔 등으로 조성되어 있는 라미네이트 접착제, 또는 1액형, 2액형의 폴리올과 다가 아이소시아나이드, 수계 우레탄, 아이오노머 등을 들 수 있다. 또는, 아크릴 수지, 아세트산바이닐 수지, 우레탄 수지, 폴리에스터 수지 등을 주원료로 한 수성 접착제를 사용해도 된다.
- [0632] 또한, 가스 배리어성 적층체의 용도에 따라, 접착제에 경화제, 실란 커플링제 등의 다른 첨가물을 첨가해도 된다. 가스 배리어성 적층체의 용도가, 레토르트 등의 열수 처리에 사용되는 것인 경우, 내열성이나 내수성의 관점에서, 폴리우레탄 접착제로 대표되는 드라이 라미네이트용 접착제가 바람직하며, 용제계의 2액 경화 타입의 폴리우레탄 접착제가 보다 바람직하다.
- [0633] (폴리아마이드 함유층)
- [0634] 가스 배리어성 층(103)과 실런트층 사이에는, 폴리아마이드 함유층(예를 들어, 나일론층)이 형성되어도 되고, 형성되어 있지 않아도 된다. 폴리아마이드 함유층을 형성함으로써 필름 자체의 강도를 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 포장체의 낙하 시에 봉지가 파손되기 어려워진다.
- [0635] 폴리아마이드 함유층은, 예를 들어, 나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등 중 1 또는 2 이상을 포함할 수 있다.
- [0636] 폴리아마이드 함유층을 형성하는 경우, 그 두께는 8~100 μm 가 바람직하며, 10~50 μm 가 보다 바람직하며, 13~30 μm 가 특히 바람직하다.
- [0637] (가스 배리어성 적층체의 제조 방법)
- [0638] 제2 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체(100)의 제조 방법은, 기재층(101)을 준비하는 공정과, 기재층(101) 상에 무기물층(102)을 형성하는 공정과, 무기물층(102)이 형성된 기재층(101)의 상부에 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0639] 무기물층(102)을 형성하는 공정 후로서 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정 전에, 무기물층(102) 상에 언더코트층(104)을 형성하는 공정을 더 포함해도 된다.
- [0640] 기재층(101) 상에 무기물층(102)을 형성하는 공정에 대해서는, 무기물층(102)의 형성 방법으로서 전술한 바와 같다.
- [0641] 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정은, 예를 들어, 경화 전의 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102)에 도공하고, 이어서, 건조시킴으로써 도공층을 얻는 공정과, 상기 도공층을 가열하여, 폴리카복실산에 포함되는 카복실기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기를 탈수축합 반응시킴으로써, 아마이드 결합을 갖는 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0642] 가스 배리어용 도재를 무기물층(102)에 도포하는 방법은, 한정되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 메이어바 코터, 에어나이프 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 그라비아 오프셋, 아크 그라비아 코터, 그라비아 리버스 및 제트 노즐 방식 등의 그라비아 코터, 톱피드 리버스 코터, 보텀피드 리버스 코터 및 노즐피드 리버스 코터 등의 리버스를 코터, 5본 롤 코터, 립 코터, 바 코터, 바 리버스 코터, 다이 코터 등, 공지된 도공기를 사용하여 도공하는 방법을 들 수 있다.
- [0643] 도공량(웨트 두께)은, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 배리어 성능을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서, 바람직하게는 0.05 μm 이며, 보다 바람직하게는 1 μm 이상이다.
- [0644] 또한, 얻어지는 가스 배리어성 적층체가 켜지는 것을 억제하는 관점 및 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행시키는 관점에서, 웨트 두께는, 바람직하게는 300 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이하이다.
- [0645] 건조 및 열처리에 대해서는, 건조 후, 열처리를 실시해도 되며, 건조와 열처리를 동시에 실시해도 된다.
- [0646] 건조, 가열 처리하는 방법은, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면 한정되지 않으며, 가스 배리어용 도재를 경화하는 것, 경화된 가스 배리어용 도재를 가열할 수 있는 방법이면 된다. 예를 들어, 오븐, 드라이어 등의 대류 전열에 의한 것, 가열 롤 등의 전도 전열에 의한 것, 적외선, 원적외선·근적외선의 히터 등의 전자파를 사용하는 복사 전열에 의한 것, 마이크로파 등 내부 발열에 의한 것을 들 수 있다. 건조, 가열 처리에 사용하는 장치

로는 제조 효율의 관점에서 건조와 가열 처리 쌍방을 실시할 수 있는 장치가 바람직하다. 그 중에서도 구체적으로는 건조, 가열, 어닐링 등의 여러 가지 용도로 이용할 수 있다는 관점에서 열풍 오븐을 사용하는 것이 바람직하며, 또한, 필름으로의 열전도 효율이 우수하다는 관점에서 가열 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 건조, 가열 처리에 사용하는 방법을 적절히 조합해도 된다. 구체적으로는, 열풍 오븐과 가열 물을 병용해도 되며, 예를 들어, 열풍 오븐으로 가스 배리어용 도재를 건조 후, 가열 물로 가열 처리를 실시하면, 가열 처리 공정이 단 시간으로 되어 제조 효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 열풍 오븐만으로 건조와 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0647] 가열 처리 조건에 대해서는, 예를 들어, 가열 처리 온도가 80~250℃, 가열 처리 시간이 1초~10분이며, 바람직하게는 가열 처리 온도가 120~240℃, 가열 처리 시간이 1초~1분, 보다 바람직하게는 가열 처리 온도가 170℃~230℃, 가열 처리 시간이 1초~30초, 더 바람직하게는 가열 처리 온도가 200℃~220℃, 가열 처리 시간이 1초~10초이다. 또한, 상술한 바와 같이 가열 물을 병용함으로써 단시간으로의 가열 처리가 가능해진다.

[0648] 또한, 가교 구조의 형성(예를 들어, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 아마이드 결합 형성)을 효과적으로 진행시키는 관점에서, 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간은 가스 배리어용 도재의 웨트 두께에 따라 조정하는 것이 중요하다. 적절한 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간을 선택함으로써, 적절한 가교 구조가 형성된다.

[0649] 가스 배리어용 도재가 건조, 열처리됨으로써, 폴리카복실산의 카복실기가 폴리아민이나 다가 금속 화합물과 반응하여, 공유 결합 및/또는 이온 가교됨으로써, 레토르트 처리 후에 있어서도 양호한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 형성된다.

[0650] (층 구성의 구체예)

[0651] 제2 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체를 포함하여 구성되는 적층 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0652] (적층 구조예 1)

[0653] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층

[0654] (적층 구조예 2)

[0655] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층

[0656] (적층 구조예 3)

[0657] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착제층/폴리올레핀층

[0658] (적층 구조예 4)

[0659] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착제층/폴리올레핀층

[0660] 여기서, 적층 구조 중에, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등의 폴리올레핀에 의해 구성되는 폴리올레핀층을 포함함으로써, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등을 양호하게 하면서, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 보다 한층 억제할 수 있다.

[0661] (용도)

[0662] 제2 실시형태의 가스 배리어성 적층체는, 가스 배리어 성능이 우수하여, 예를 들어, 포장 재료, 그 중에서도 높은 가스 배리어성이 요구되는 내용물의 식품 포장 재료를 비롯하여, 의료 용도, 공업 용도, 일상 잡화 용도 등 다양한 포장 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 제2 실시형태의 가스 배리어성 적층체는, 특히, 식품 포장 용도에 적용되는 것이 바람직하며, 레토르트 식품의 제조에 적용되는 것이 보다 바람직하다.

[0663] 또한, 제2 실시형태에 있어서의 가스 배리어성 적층체는, 높은 배리어 성능이 요구되는, 진공 단열용 필름; 일렉트로루미네선스 소자, 태양 전지 등을 봉지하기 위한 봉지용 필름; 등으로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0664] (가스 배리어성 적층체에 의해 구성된 포장용 봉지, 가스 배리어성 적층체에 의해 포장된 식품)

- [0665] 상술한 가스 배리어성 적층체에 의해 포장용 봉지를 구성할 수 있다. 이 포장용 봉지는, 예를 들어 레토르트 식품의 제조에 바람직하게 사용된다. 즉, 가스 배리어성 적층체에 의해 포장된 식품(레토르트 식품)을 제조할 수 있다.
- [0666] 포장용 봉지를 구성하는 가스 배리어성 적층체에 있어서는, 통상적으로, 기재층이 있는 층이 외표면측, 가스 배리어성 층이 있는 층이 내표면측이 된다. 실런트층이 있는 경우에는 실런트층이 있는 층이 내표면측이 된다.
- [0667] 레토르트 식품의 제조 방법은, 당해 분야에 있어서의 통상적인 방법을 채용할 수 있다. 포장용 봉지로 히트 시 일한 식품을, 100℃ 이상의 가압 열수·증기에 의해 습열 살균함(예를 들어 130℃에서 30분간 정도)으로써, 장기 상온 보존 가능한 식품을 제조할 수 있다.
- [0668] <제3 실시형태>
- [0669] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체는,
- [0670] 기재층과, 상기 기재층의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층과, 상기 기재층과 상기 가스 배리어성 층 사이에 형성된 무기물층을 구비하며,
- [0671] 상기 가스 배리어성 층을 X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는, Zn의 조성비가 1~10 atomic%이며,
- [0672] 상기 가스 배리어성 층을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석함으로써 측정되는, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도를 $\text{I}(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 질량 피크 강도를 $\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,
- [0673] $\text{I}(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0674] 의 값이 7×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하
- [0675] 인 가스 배리어성 적층체이다.
- [0676] X선 광전자 분광 분석함으로써 측정되는 Zn의 조성비가 1~10 atomic%인 것은, 가스 배리어성 층에 일정한 농도로 Zn이 포함되는 것을 의미한다.
- [0677] 또한, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층으로부터 $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층이, 폴리아크릴산 또는 그 유도체/유사 화합물(폴리카복실산 등)을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층 중에 포함되는 폴리카복실산의 카복실기의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0678] 가스 배리어성 층이 일정한 농도로 Zn을 포함하는 점, 또한 가스 배리어성 층 중에 카복실기를 가진 폴리카복실산이 존재하는 점에서, 가스 배리어성 층 중의 폴리카복실산은, Zn과 가교체를 형성하고, 기재층과 가스 배리어성 층의 사이에 형성된 무기물층과 함께, Zn 가교체를 형성한 가스 배리어성 층이, 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성을 담당한다고 생각된다.
- [0679] 또한, 질량 분석에 의해 가스 배리어성 층으로부터 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층에, 인산으로 대표되는 인 화합물과 Zn의 결합이 존재하는 것을 의미하며, $\text{I}(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$ 의 값은, 인 화합물과 Zn의 결합량(농도)과 상관된 값이라고 생각된다. 그리고, 이 점에서, Zn은 폴리카복실산의 카복실기와 결합하고 있을 뿐만 아니라, 다가의 인 화합물을 개재하여 일부의 Zn끼리가 화학적으로 결합하고 있는 것이 추측된다.
- [0680] 또한, $\text{I}(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은, 폴리카복실산의 카복실기에 대한, 인산과 Zn의 결합량(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.
- [0681] 그런데, 인산아연은 물에 대하여 불용인 화합물로서 알려져, 인 화합물과 Zn의 결합은, 레토르트 처리 후에서의 배리어성 저하의 원인 중 하나인, 물에 의해 절단되기 어려운 결합이다. 따라서, 가스 배리어성 층에 있어서의 인 화합물과 Zn의 결합의 존재는, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽윤·수축하여, 인접한 무기물층에 손상을 줌으로써, 가스 배리어성이 크게 저하되어 버리는 것을 억제하고 있다고 생각된다.

- [0682] 즉, Zn의 조성비가 1~10 atomic%인 것이나, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 7×10^{-4} 이상 5×10^{-2} 이하임으로써, 레토르트 후의 배리어 성능을 양호하게 유지할 수 있다.
- [0683] 도 9에, 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 포함하는 2층 라미네이트 구조 배리어 필름의 일례의 개략 단면도를 나타낸다. 2층 라미네이트 구조 배리어 필름(1)은, 가스 배리어성 적층체(8)를 구비한다. 그 가스 배리어성 적층체(8)은 기재층(2)와, 그 기재층(2)의 적어도 한쪽 면에 가스 배리어성 층(5)와, 상기 기재층(2)와 상기 가스 배리어성 층(5) 사이에 무기물층(4)를 구비한다. 또한, 무기물층(4)의 아래, 즉 기재층(2) 위에 언더코트층(UC층)(3)을 구비해도 된다. 2층 라미네이트 구조 배리어 필름(1)은, 예를 들어, 가스 배리어성 적층체(8)이 접착층(6)을 개재하여 무연신 폴리프로필렌(CPP)(7)과 접촉할 수 있다.
- [0684] 또한, 도 10에, 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 포함하는 3층 라미네이트 구조 배리어 필름의 일례의 개략 단면도를 나타낸다. 3층 라미네이트 구조 배리어 필름(10)에서는, 예를 들어, 제1 접착층(61)을 형성한 배리어성 적층체(8)의 제1 접착층(61) 상에 나일론 필름(9)를 접착하고, 이 나일론 필름(9)와 무연신 폴리프로필렌(7)을 제2 접착층(62)를 개재하여 접착할 수 있다.
- [0685] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체(8)의 가스 배리어성 층(5)는, X선 광전자 분광(XPS) 분석에 의해, 적어도 아연(Zn)이 검출되는 층이다. 또한, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(TOF-SIMS) 분석에 의해, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 피크가 검출된다.
- [0686] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 있어서, 내수성이 높은 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크가 검출됨으로써, 라미네이트 구조에 상관없이 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체가 된다.
- [0687] [XPS 분석]
- [0688] 가스 배리어성 층에 포함되는 Zn의 조성은, XPS 분석에 있어서, 1 atomic% 이상, 바람직하게는 2 atomic% 이상, 보다 바람직하게는 3 atomic% 이상이다. 또한, 가스 배리어성 층에 포함되는 Zn의 조성은, 10 atomic% 이하, 바람직하게는 9.5 atomic% 이하, 보다 바람직하게는 9 atomic% 이하이다. 이는, 탄소의 피크 강도에 대한 Zn의 피크 강도, 즉 Zn/C가 0.01 이상 0.2 이하(atomic/atomic%)에 상당한다.
- [0689] 이와 같이, Zn이 가스 배리어성 층에 일정량 존재함으로써, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호해진다.
- [0690] 제3 실시형태에 적용 가능한 XPS 분석의 구체적인 조건의 일례를 이하에 나타낸다.
- [0691] 분석 장치: KRATOS사 제조 AXIS-NOVA
- [0692] X선원: 단색화 Al-K α
- [0693] X선원 출력: 15 kV, 10 mA
- [0694] 분석 영역: $300 \times 700 \mu\text{m}$
- [0695] 분석 시 : 대전 보정용 중화총 사용
- [0696] XPS 분석에서는, 가스 배리어성 층으로부터 잘라낸 $1 \times 1 \text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 사용할 수 있다. 또한, 가스 배리어성 층의 내부를 분석하기 위해, 분석 전에, 가스 배리어성 층의 표면을 스퍼터 에칭하는 것이 바람직하다. 스퍼터 에칭은, 가스 배리어성 층에 대한 데미지를 경감시키기 위해, Ar-가스 클러스터 이온빔(Ar-GCIB)원의 사용이 바람직하다. Ar-가스 클러스터 이온빔 에칭은, 검체의 화학 구조를 파괴하지 않고 에칭이 가능한 수법으로 알려져 있다.
- [0697] XPS 분석에서는, 와이드 스캔에 의해, 검출 원소를 특정하여, 개개의 원소에 대하여 내로 스캔으로 스펙트럼을 취득한다. 그리고 얻어진 스펙트럼으로부터, Shirley법에 의해 백그라운드를 어림잡아, 스펙트럼으로부터 백그라운드를 제거한다. 측정된 각 원소에 대하여, 백그라운드를 제거한 스펙트럼을 취득하고, 얻어진 피크 면적으로부터 상대 감도 계수법을 이용하여, 검출 원소의 원자 조성 비율(atomic%)을 산출한다.
- [0698] 또한, 일반적인 XPS 분석에 있어서의 원자 조성 비율의 검출 감도는 0.1 atomic% 정도로 되어 있다. 예를 들어, 가스 배리어성 층 중에 인 화합물이 미량 첨가되어 있는 경우, XPS 분석에서는 P의 함유를 검출할 수 없는 경우가 있다.

- [0699] [TOF-SIMS 분석]
- [0700] 가스 배리어성 층의 TOF-SIMS 분석에 있어서 검출되는 프래그먼트 중, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 피크 강도를 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)$ 로 하고, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 프래그먼트의 피크 강도를 $I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 로 했을 때,
- [0701] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0702] 의 값이 7×10^{-4} 이상, 바람직하게는 1×10^{-3} 이상, 보다 바람직하게는 2×10^{-3} 이상이다. 또한 5×10^{-2} 이하, 바람직하게는 3×10^{-2} 이하, 보다 바람직하게는 2×10^{-2} 이하이다.
- [0703] 이와 같이, 내수성이 높은 결합에서 유래하는 프래그먼트인 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크가 검출되어, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 상기 범위에 있는 경우, 라미네이트 구조에 상관없이, 레토르트 후의 배리어 성능이 양호한 가스 배리어성 적층체가 된다. 또한, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이 너무 크면, 가스 배리어성 층 중에 인산아연 결합의 미립자가 성장하여, 가스 배리어성 층에 불균일성을 초래하는 동시에, 가스 배리어 성능이 악화되는 경향이 있다.
- [0704] 제3 실시형태에 적용 가능한 TOF-SIMS 분석의 구체적인 조건의 일례를 이하에 나타낸다.
- [0705] 가스 배리어성 층의 내부를 분석하기 위해, TOF-SIMS 분석 전에, 가스 배리어성 층의 표층을 TOF-SIMS 분석 장치에 부대하는 Ar-가스 클러스터 이온빔(Ar-GCIB)에 의해, 스퍼터 에칭하는 것이 바람직하다. Ar-GCIB의 사용은, 가스 배리어성 층에 대한 데미지를 저감시킬 수 있다.
- [0706] 제3 실시형태에 적용 가능한 Ar-GCIB의 구체적인 조건의 일례를 나타낸다.
- [0707] GCIB: 5 kV, 5 μA
- [0708] GCIB 처리 시간: TOF-SIMS의 스펙트럼 패턴이 변화되지 않게 된 시점
- [0709] TOF-SIMS 분석은, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.
- [0710] 분석 장치: 열박·파이사 제조 PHI nano-TOFII
- [0711] 1차 이온: Bi_3^{2+}
- [0712] 1차 이온원 출력: 30 kV, 0.5 μA
- [0713] 분석 영역: $300 \times 300 \mu\text{m}$ (1차 이온빔의 주사 영역)
- [0714] 분석 시, 장치에 부속된 저에너지 전자선 및 저에너지 Ar 이온 조사에 의해, 대전 중화를 실시할 수 있다. 또한, TOF-SIMS 분석에서는, XPS 분석과 동일하게, 가스 배리어성 층으로부터 잘라낸 $1 \times 1 \text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 사용할 수 있다.
- [0715] 이 때, 가스 배리어성 층에 대한 TOF-SIMS 분석에 의해 관측되는, PO_2^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_2^-)$, PO_3^- 의 질량 피크 강도를 $I(\text{PO}_3^-)$ 로 했을 때,
- [0716] $I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$
- [0717] 의 값이 0.02 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.07 이상, 더 바람직하게는 0.1 이상이다. 또한, $I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값이, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더 바람직하게는 3 이하이다.
- [0718] PO_2^- 나 PO_3^- 의 질량 피크가 검출된다는 것은, 가스 배리어성 층이, 인산으로 대표되는 P-OH기를 1개 이상 포함하는 인 화합물을 포함하는 것을 의미한다. 그리고, $I(\text{PO}_2^-) + I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층 중의 폴

리카복실산의 카복실기에 대한 인 화합물의 양(농도)과 상관된 값이라고 생각된다.

[0719] 이 때, 상기 $I(\text{PO}_2^-)$ 와 $I(\text{PO}_3^-)$ 의 강도비인

[0720] $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$

[0721] 의 값이 0.05 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.08 이상, 더 바람직하게는 0.1이다. 또한, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값이 1 이하, 바람직하게는 0.9 이하, 보다 바람직하게는 0.8 이하이다.

[0722] TOF-SIMS 분석에 있어서, PO_2^- 와 PO_3^- 의 질량 피크가 검출된다는 것은, 인산(H_3PO_4) 등의 인 화합물이 포함되는 것을 의미하며, 그 비율인 $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 는, P-OH기를 포함하는 인 화합물의 종류를 반영한 값이 된다.

[0723] 인산아연 결합의 양(농도)을 반영한 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 는, 인 화합물의 종류에 영향을 미친다. 즉, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값에도 관계된다. 상기 $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값이 0.05 이상 1 이하인 것은, $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값을 적합한 범위로 하여, 제3 실시형태의 가스 배리어성 적층체의 레토르트 후의 배리어 성능을 양호하게 유지할 수 있다.

[0724] TOF-SIMS 분석에서 얻은 데이터의 해석 방법은, 이하와 같이 실시할 수 있다.

[0725] 상세한 스펙트럼 해석을 실시하기 위해, 제3 실시형태에서는, 양과 음의 각 2차 이온에 대하여, 질량수 m_i 와, 그것에 대응하는 카운트 수 c_i 를 페어로 하는 생데이터열 및 Total Ion Counts(C_T)를 분석 장치에 의해 취득한다. 여기서, $i=0, 1, 2, \dots, N$ 이며, 생데이터열은 m_i 에 대하여 오름차순으로 나열되어 있는 것으로 한다. 또한, C_T 는, 검출기에서 검출된 2차 이온의 총 카운트 수이다.

[0726] 주목하는 질량 스펙트럼 피크 주변의 질량수 범위를 $i=n_1, n_1+1, \dots, n_2$ 로 한다. 분석에서 얻은, 이 범위의 카운트 수의 데이터 c_i 를, 다음 식과 같은 y_i 로 근사한다. 구체적으로는, 백그라운드 레벨 b^0 과, K개의 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 사용한 커브 피팅에 의해 c_i 를 근사한다. 여기서, b^0 은 정수이다.

수학식 7

$$y_i = b^0 + \sum_{j=1}^K Y_j(m_i)$$

[0727]

[0728] $Y_j(m_i)$ 는, 도 11에 나타내는 바와 같은 질량수 x_j^0 일 때에 피크값 Y_j^0 를 갖는 함수이며, 다음 식으로 나타낸다.

수학식 8

$$Y_j(m_i) = \begin{cases} 0 & m_i \leq x_j^0 - B_j^- \\ \frac{Y_j^0}{B_j^-} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 - B_j^- < m_i \leq x_j^0 \\ -\frac{Y_j^0}{B_j^+} (m_i - x_j^0) + Y_j^0 & x_j^0 < m_i \leq x_j^0 + B_j^+ \\ 0 & x_j^0 + B_j^+ < m_i \end{cases}$$

[0729]

[0730] 여기서, b^0 , x_j^0 , Y_j^0 , B_j^- , B_j^+ 가 피팅 파라미터가 된다. 또한, j 는, $j=1, \dots, K$ 이다. 예를 들어, 스펙트럼의 백그라운드가 일정치가 아니라, m_i 에 대하여 직선적으로 변화되는 경우는, b^0 과 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ 를 조합하여, 백그라운드를 근사한다. 주목하는 질량 스펙트럼 피크가 싱글 피크인 경우는, 백그라운드를 제거하여, 1개의 삼각형상 함수로 근사하는 것으로 하고, 그 외의 질량 피크와 근접하고 있는 경우는, 그 외의 질량 피크도 포함하여 복수의 삼각형상 함수를 사용하여 근사하는 것으로 한다. 근사한 주목하는 질량 스펙트럼 피크가, K 개의 삼각형상 함수 중, $j=k$ 번째의 피크라고 하면, 피크 강도 I 는, $i=n_1, \dots, n_2$ 까지의 $Y_k(m_i)$ 의 총합을, Total Ion Counts(C_T)로 규격화한 수치로 나타내고, 다음 식으로부터 구한다.

수학식 9

$$I = \frac{\sum_{i=n_1}^{n_2} Y_k(m_i)}{C_T}$$

[0731]

[0732] 질량 스펙트럼 피크에 테일 부분이 존재하면, 카운트해야 할 질량수의 범위를 정의하는 것이 곤란해진다. 제3 실시형태에서는, 이를 회피하기 위해, 질량 스펙트럼 피크를 삼각형상 함수로 근사하였다. 이로써, 질량 스펙트럼 피크의 테일 부분의 카운트 수는 무시하게 된다. 질량 스펙트럼 피크의 중앙 부분이, 삼각형상 함수에 맞도록 커브 피팅을 실시하는 것으로 한다.

[0733] 또한, 타깃으로 하는 피크 성분과 겹치는 다른 성분(예를 들어, 동일한 질량수의 다른 종의 질량 피크)이 관측되는 경우가 있다. 이와 같은 경우, 타깃으로 하는 피크 성분과 겹치는 다른 성분을 삼각형상 함수로 근사함으로써 타깃으로 하는 피크 성분을 구한다.

[0734] 제3 실시형태에 있어서 주목하고 있는 프래그먼트의 질량수를 계산하여 이하에 나타내어 둔다. 동위원체의 원자량 수는, <http://physics.nist.gov/>에 의거하였다.

표 5

		원자수				
동위체	원자 질량	PO ₂	PO ₃	C ₃ H ₃ O ₂	CN	⁶⁴ ZnPO ₄ H
¹ H	1.007825			3		1
¹² C	12			3	1	
¹⁴ N	14.00307				1	
¹⁶ O	15.99492	2	3	2		4
³¹ P	30.97376	1	1			1
⁶⁴ Zn	63.92914					1
질량수		62.9636	78.9585	71.0133	26.0031	159.89039

[0735]

[0736] [⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크 강도의 산출]

[0737] Zn은 5개의 동위체가 알려지며, TOF-SIMS 분석에서는, 그 중 ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn에 관련된 프래그먼트가 주로 검출된다. 제3 실시형태에서는, 가장 존재 비율이 높은 ⁶⁴Zn에 착안하였다. ⁶⁴Zn과 P-OH를 함유하는 인 화합물의 결합을 나타내는 프래그먼트에는, ⁶⁴ZnPO₄H⁻, ⁶⁴ZnP₂O₆H⁻, ⁶⁴ZnP₂O₇H⁻, ⁶⁴ZnP₃O₉H⁻ 등이 검출되지만, 비교적 질량 피크 강도가 큰 ⁶⁴ZnPO₄H⁻에 착안한다.

[0738] 음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=159.5~160.3의 범위에 착안하여, ⁶⁴Zn³¹P¹⁶O₄H⁻에 해당하는 158.890 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T로 규격화한 값을 ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크 강도 I(⁶⁴ZnPO₄H⁻)로 한다.

[0739] 커브 피팅의 예를 도 12에, 그 때에 사용한 파라미터와 카운트 수의 총합의 계산 결과를 표 6에 나타낸다. 도 12에 나타낸 예에서는, 타깃인 ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i의 데이터로부터 얻은 카운트 수의 총합이 1514이다. 이 때 음의 2차 이온의 Total Ion Counts(C_T)=8571746이므로, ⁶⁴ZnPO₄H⁻의 피크 강도 I(⁶⁴ZnPO₄H⁻)는,

[0740] $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)=1514/8571746=1.77\times 10^{-4}$

[0741] 가 된다.

표 6

	b^0	$Y_j(m_i)$		
j		0	1	2(=target)
b^0	2			
x^0		159.934	159.934	159.885
B^+		0.11	0.035	0.03
B^-		0.11	0.035	0.03
Y^0		20	50	62
sum		1791	1424	1514

[0742]

[0743]

커브 피팅의 예를 나타내는 도 12에 대하여 보충을 한다.

[0744]

(i) 타깃으로 하는 피크 위치 근방의 측정 데이터 c_i 를 재현하는 근사 곡선 y_i 를 얻기 위해서는, "백그라운드 b^0 "과 "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ "의 곡선이 필요하다.

[0745]

(ii) 도 12의 예에서는, 질량수(m/z)가 159.7~160.2에 있어서, 측정 데이터 c_i 를 재현한 "근사 곡선 y_i "를 얻기 위해, "백그라운드 b^0 "과, "타깃으로 하는 삼각형상 함수 $Y_j(m_i)$ "의 곡선(표 2에 있어서, $j=2$)과, "다른 성분의 삼각형상 함수 근사"의 곡선 2개(표 6에 있어서, $j=0,1$)를 사용하였다.

[0746]

[$C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도의 산출]

[0747]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=70.7~71.4의 범위에 착안하여, 커브 피팅으로부터 얻은 $^{12}C_3^{16}O_2^-$ 에 상당하는 71.013 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수 $Y_k(m_i)$ 와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 $C_3H_3O_2^-$ 의 질량 피크 강도 $I(C_3H_3O_2^-)$ 로 한다.

[0748]

[PO_2^- 의 질량 피크 강도의 산출]

[0749]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=62.5~63.3의 범위에 착안하여, $^{31}P^{16}O_2^-$ 에 상당하는 62.964 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 PO_2^- 의 질량 피크 강도 $I(PO_2^-)$ 로 한다.

[0750]

[PO_3^- 의 질량 피크 강도의 산출]

[0751]

음의 2차 이온 스펙트럼의 질량수=78.5~79.3의 범위에 착안하여, $^{31}P^{16}O_3^-$ 에 상당하는 78.959 근방의 질량 피크를 근사한 삼각형상 함수와 m_i 의 데이터로부터, 카운트 수의 총합을 계산하여, C_T 로 규격화한 값을 PO_3^- 의 질량 피크 강도 $I(PO_3^-)$ 로 한다.

[0752]

가스 배리어성 층은 폴리카복실산과, Zn과, 인산(H_3PO_4)로 대표되는 1개 이상의 P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

- [0753] 이들 성분을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 형성된 가스 배리어성 층이면, 폴리카복실산 유래의 카복실기는 Zn을 개재하여 금속 이온 가교를 형성하고, 또한 Zn은 P-OH기를 포함하는 인 화합물과도 반응하여, 내수성이 있는 결합을 형성한다. 상세한 메커니즘은 불분명하지만, 이들 Zn을 개재한 금속 이온 가교나 Zn과 인 화합물의 결합이 가스 배리어층 중에 균일하게 적량 존재함으로써, 치밀한 가스 배리어성 층을 형성하는 동시에, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽윤·수축하는 것을 억제하고 있다고 생각된다.
- [0754] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 층의 Zn의 조성비 및 TOF-SIMS에 있어서의 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값, $I(\text{PO}_2^-)+I(\text{PO}_3^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값, $I(\text{PO}_2^-)/I(\text{PO}_3^-)$ 의 값은, 가스 배리어성 층의 제조 조건을 적절히 조절함으로써 제어하는 것이 가능하다.
- [0755] 제3 실시형태에 있어서는, 예를 들어, 폴리카복실산에 대한 인산의 농도가, 상기 Zn 조성비와 $I(^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-)/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값을 제어하기 위한 인자의 하나로 들 수 있다.
- [0756] 제3 실시형태에 적용 가능한 폴리카복실산, 아연 또는 그 화합물, 인 화합물, 그 외에 첨가할 수 있는 성분에 대하여 이하에 상술한다.
- [0757] (폴리카복실산)
- [0758] 폴리카복실산은, 분자 내에 2개 이상의 카복시기를 갖는 것이다. 구체적으로는, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산, 3-헥센산, 3-헥센산 등의 α, β -불포화 카복실산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 α, β -불포화 카복실산과, 에틸에스터 등의 에스테르류, 에틸렌 등의 올레핀류 등의 공중합체여도 된다.
- [0759] 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체가 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 중합체인 것이 보다 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산에서 선택되는 적어도 일종의 중합체인 것이 더 바람직하며, 아크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산의 단독 중합체에서 선택되는 적어도 일종의 중합체인 것이 특히 바람직하다.
- [0760] 여기서, 제3 실시형태에 있어서, 폴리아크릴산이란, 아크릴산의 단독 중합체, 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리아크릴산은, 중합체 100 질량% 중에, 아크릴산 유래의 구성 단위를, 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0761] 또한, 제3 실시형태에 있어서, 폴리메타크릴산이란, 메타크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리메타크릴산은, 중합체 100 질량% 중에 메타크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0762] 폴리카복실산은 카복실산 모노머가 중합된 중합체이며, 폴리카복실산의 분자량으로는, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서 500~2,500,000이 바람직하며, 5,000~2,000,000이 보다 바람직하며, 10,000~1,500,000이 보다 바람직하며, 100,000~1,200,000이 더 바람직하다.
- [0763] 여기서, 폴리카복실산의 분자량은 폴리에틸렌옥사이드 환산의 중량 평균 분자량이며, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0764] 폴리카복실산을 휘발성 염기로 중화함으로써, 후술하는 아연과 폴리카복실산을 혼합할 때에, 겔화가 일어나는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 폴리카복실산에 있어서, 겔화 방지의 관점에서 휘발성 염기에 의해 카복시기의 부분 중화물 또는 완전 중화물로 하는 것이 바람직하다. 중화물은, 폴리카복실산의 카복시기를 휘발성 염기로 부분적으로 또는 완전히 중화함(즉, 폴리카복실산의 카복시기를 부분적 또는 완전히 카복실산염으로 함)으로써 얻을 수 있다. 이 점에 의해, 아연을 첨가할 때, 겔화를 방지할 수 있다.
- [0765] 부분 중화물은, 폴리카복실산 중합체의 수용액에 휘발성 염기를 첨가함으로써 조제하지만, 폴리카복실산과 휘발성 염기의 양비를 조절함으로써, 원하는 중화도로 할 수 있다. 제3 실시형태에 있어서는 폴리카복실산의 휘발성 염기에 의한 중화도는, 30~100 당량%가 바람직하며, 50~100 당량%가 보다 바람직하다.

- [0766] 휘발성 염기로는, 염의 수용성 염기를 사용할 수 있다.
- [0767] 휘발성 염기로는, 예를 들어, 암모니아, 모폴린, 알킬아민, 2-다이메틸아미노에탄올, N-메틸모노폴린, 에틸렌다이아민, 트라이에틸아민 등의 3급 아민 또는 이들의 수용액, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 암모니아 수용액이 바람직하다.
- [0768] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체를 구성하는 혼합물은 탄산계 암모늄염을 더 포함하는 것이 바람직하다. 탄산계 암모늄염은, 후술하는 아연을, 탄산아연암모늄 착체의 상태로 하여, 아연의 용해성을 향상시켜, 아연을 포함하는 균일한 용액을 조제하기 위해 첨가하는 것이다.
- [0769] 탄산계 암모늄염으로는, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 등을 들 수 있다. 휘발되기 쉬워, 얻어지는 가스 배리어성 층에 잔존하기 어려운 점에서, 탄산암모늄이 바람직하다.
- [0770] (아연)
- [0771] 아연(Zn)은, 인 화합물과 내수성이 있는 인산Zn 결합을 형성할 수 있어, TOF-SIMS 분석에 의해, $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 로 나타내는 질량 피크를 검출할 수 있다. 또한, 가스 배리어성 층에 폴리카복실산을 포함하는 경우, 폴리카복실산과 염을 형성한다. Zn은, 가스 배리어성 층을 형성하는 혼합물 중에 첨가할 수 있는 아연이나 아연 화합물이면 되며, 예를 들어, 금속 아연, 산화아연(ZnO), 아연 화합물 등을 사용할 수 있다. 아연의 첨가량은, 상기 폴리카복실산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.1 mol 이상 0.5 mol 이하로 할 수 있다.
- [0772] (인 화합물)
- [0773] 전술한 바와 같이, 가스 배리어성 층을 질량 분석했을 때, 바람직하게는 PO_2^- 및/또는 PO_3^- 가 검출된다. 이와 같은 가스 배리어성 층을 형성하기 위해서는, 경화 전의 혼합물은, 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0774] 인 화합물 또는 그 염에 있어서의 인 화합물은, 분자 구조 중에 1개 이상의 $-\text{P}-\text{OH}$ 기를 포함한다. 인 화합물은 염으로서 혼합물에 배합되어도 된다.
- [0775] 레토르트 처리 후의 수증기 배리어성을 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은, 바람직하게는 2개 이상의 $-\text{P}-\text{OH}$ 기를 포함하며, 보다 바람직하게는 3개 이상의 $-\text{P}-\text{OH}$ 기를 포함한다. 또한, 생산성의 관점에서, 인 화합물 중의 $-\text{P}-\text{OH}$ 기의 수는, 예를 들어, 10개 이하여도 된다.
- [0776] 인 화합물의 구체예로, 인산, 아인산, 포스폰산, 차아인산, 폴리인산 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0777] 폴리인산은, 구체적으로는, 분자 구조 중에 2 이상의 인산의 축합 구조를 가지며, 예를 들어, 이인산(피로인산), 삼인산, 4개 이상의 인산이 축합된 폴리인산 등을 들 수 있다.
- [0778] 유도체의 구체예로서, 인산화전분, 인산 가교 전분 등의 상술한 인 화합물의 에스터; 염화물 등의 할로겐화물; 십산화사인산 등의 무수물; 및 나이트릴로트리스(메틸렌포스폰산), N,N,N',N'-에틸렌다이아민테트라키스(메틸렌포스폰산) 등의 인 원자에 결합하는 수소 원자가 알킬기로 치환된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0779] 배리어성 및 생산성의 밸런스를 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스폰산 및 이들 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 보다 바람직하게는 인산 및 아인산, 포스폰산 및 이들 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다.
- [0780] 또한, 인 화합물의 염에 있어서의 염의 구체예로서, 나트륨, 칼륨 등의 1가의 금속염; 암모늄염을 들 수 있다. 배리어성의 관점에서, 인 화합물의 염은 바람직하게는 암모늄염이다.
- [0781] 인 화합물의 P 원자의 농도는, 화합물 중에 있어서의 상기 폴리카복실산 중의 카복실기 1 mol에 대하여, 전형적으로는 5×10^{-4} mol 이상, 바람직하게는 1×10^{-3} mol 이상, 보다 바람직하게는 5×10^{-3} mol 이상이며, 또한 전형적으로는 0.3 mol 이하, 바람직하게는 0.15 mol 이하, 보다 바람직하게는 0.1 mol 이하이다. 인산과 같이 화학식 중에 P 원자가 1개 포함되는 인 화합물은, P 원자의 몰수와 인 화합물의 몰수는 동일한 의미가 된다.
- [0782] 이와 같은 농도의 인 화합물 또는 그 염에서 유래하는 인 화합물이면, 내수성이 있는 인 화합물과 Zn 결합을 확실하게 형성함으로써, 레토르트 처리 등으로 가스 배리어성 층이 과도하게 팽윤·수축하는 것을 억제하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성을 보다 향상시킬 수 있다고 생각된다. 인 화합물과 Zn

결합의 존재는, 전술한 TOF-SIMS 분석에서 얻어지는 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크에 반영되어 있다.

[0783] (그 외의 성분)

[0784] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 층을 구성하는 혼합물은, 그 외의 성분으로서, 예를 들어 폴리아민을 포함해도 되고, 포함하지 않아도 된다. 폴리아민을 포함하는 경우, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 배리어성을 향상시킬 수 있는 동시에, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 층간 접착성을 향상시킬 수 있어, 내박리성을 양호하게 할 수 있다.

[0785] 또한, TOF-SIMS 분석에 있어서 검출되는 프래그먼트는, 독립적으로 검출되기 때문에, TOF-SIMS 분석 결과를 해석하여 얻어지는 $\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$, $(\text{I}(\text{PO}_2^-)+\text{I}(\text{PO}_3^-))/\text{I}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$, $\text{I}(\text{PO}_2^-)/\text{I}(\text{PO}_3^-)$ 의 값은, 폴리아민의 유무에 좌우되지 않는다.

[0786] 폴리아민은, 주쇄 혹은 측쇄 혹은 말단에 아미노기를 2개 이상 갖는 폴리머이다. 구체적으로는, 폴리아릴아민, 폴리바닐아민, 폴리에틸렌아민, 폴리(트라이메틸렌아민) 등의 지방족계 폴리아민류; 폴리아민, 폴리아르기닌과 같이 측쇄에 아미노기를 갖는 폴리아마이드류; 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기의 일부를 변성한 폴리아민이어도 된다. 폴리아민의 첨가량은, 상기 폴리카복실산 중에 포함되는 카복실기 1 mol에 대하여, 폴리아민 중의 활성 수소가 0 mol 이상 0.9 mol 이하가 되는 양으로 할 수 있다.

[0787] 폴리아민의 중량 평균 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 50~2,000,000이 바람직하며, 100~1,000,000이 보다 바람직하며, 1,500~500,000이 더 바람직하며 1,500~100,000이 보다 더 바람직하며, 1,500~50,000이 보다 더 바람직하며, 3,500~20,000이 보다 더 바람직하며, 5,000~15,000이 보다 더 바람직하며, 7,000~12,000이 특히 바람직하다.

[0788] 여기서, 제3 실시형태에 있어서, 폴리아민의 분자량은 비점 상승법이나 점도법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0789] (가스 배리어성 층의 제조 방법)

[0790] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 층은, 예를 들어, 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0791] 우선, 폴리카복실산을 구성하는 카복시기의 완전 또는 부분 중화 용액을 조제한다.

[0792] 폴리카복실산에 휘발성 염기를 첨가하여, 폴리카복실산의 카복시기가 완전 중화 또는 부분 중화된다. 당해 폴리카복실산의 카복시기를 중화함으로써, 후 공정에 있어서, 아연의 첨가 시에 폴리카복실산을 구성하는 카복시기가 반응함으로써 발생하는 겔화를 효과적으로 방지하여, 균일한 가스 배리어용 도재 중간체를 얻는다.

[0793] 이어서, 상기 중간체에 아연염 화합물 및 탄산계 암모늄염을 첨가, 용해시켜, 생성된 아연 이온에 의해 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기라는 아연염을 형성한다. 이 때 아연 이온과 염을 형성하는 -COO-기는 상기 염기와 중화되지 않은 카복시기 및 염기에 의해 중화된 -COO-기 쌍방을 말한다. 염기와 중화된 -COO-기의 경우는 상기 아연 유래의 아연 이온이 교체되어 배위하여 -COO-기의 아연염을 형성한다. 그리고, 아연염을 형성한 후, 인산을 첨가함으로써, 가스 배리어용 도재(혼합물)를 얻을 수 있다.

[0794] 이와 같이 제조된 가스 배리어용 도재(혼합물)를 후술하는 무기물층 상에 도포하고, 건조·경화시킴으로써, 가스 배리어성 층을 형성한다. 가스 배리어용 도재를 기재층에 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 메이어바 코터, 에어나이프 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 그라비아 오프셋, 아크 그라비아 코터, 그라비아 리버스 및 제트 노즐 방식 등의 그라비아 코터, 톱피드 리버스 코터, 보텀 피드 리버스 코터 및 노즐피드 리버스 코터 등의 리버스를 코터, 5본 롤 코터, 립 코터, 바 코터, 바 리버스 코터, 다이 코터 등 여러 가지 공지된 도공기를 사용하여 도공하는 방법을 들 수 있다.

[0795] 가스 배리어용 도재(혼합물)의 도공량(웨트 두께)은 0.05 μm 이상이 바람직하며, 1 μm 이상이 보다 바람직하다. 또한, 도공량은 바람직하게는 300 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이하이다.

[0796] 또한, 건조·경화 후의 가스 배리어성 층의 평균 두께는 0.05 μm 이상 10 μm 이하가 바람직하며, 0.08 μm 이상 5 μm 이하가 보다 바람직하며, 0.1 μm 이상 1 μm 이하가 더 바람직하다. 상기 상한치 이하이면, 얻어지는 가스 배리어성 적층체나 가스 배리어성 필름이 켜지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 상기 하한치 이상이면, 얻어지는 가스 배리어성 적층체나 가스 배리어성 필름의 배리어 성능을 보다 양호한 것으로 할 수 있다.

- [0797] 건조 및 열처리는, 건조 후 열처리를 실시해도 되며, 건조와 열처리를 동시에 실시해도 된다.
- [0798] 건조, 가열 처리하는 방법은, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 가스 배리어용 도재를 경화하는 것, 경화된 가스 배리어용 도재를 가열할 수 있는 방법이면 된다. 예를 들어, 오븐, 드라이어 등의 대류 전열에 의한 것, 가열 물 등의 전도 전열에 의한 것, 적외선, 원적외선·근적외선의 히터 등의 전자파를 사용하는 복사 전열에 의한 것, 마이크로파 등 내부 발열에 의한 것을 들 수 있다. 건조, 가열 처리에 사용하는 장치로는 제조 효율의 관점에서 건조와 가열 처리 쌍방을 실시할 수 있는 장치가 바람직하다. 그 중에서도 구체적으로는 건조, 가열, 어닐링 등의 여러 목적으로 이용할 수 있다는 관점에서 열풍 오븐을 사용하는 것이 바람직하며, 또한, 필름으로의 열전도 효율이 우수하다는 관점에서 가열 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 건조, 가열 처리에 사용하는 방법을 적절히 조합해도 된다. 열풍 오븐과 가열 물을 병용해도 되며, 예를 들어, 열풍 오븐으로 가스 배리어용 도재를 건조 후, 가열 물로 가열 처리를 실시하면 가열 처리 공정이 단시간으로 되어 제조 효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 열풍 오븐만으로 건조와 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0799] 예를 들어, 가열 처리 온도는 80~250℃, 가열 처리 시간은 1초~10분, 바람직하게는 가열 처리 온도가 120~240℃, 가열 처리 시간이 1초~1분, 보다 바람직하게 가열 처리 온도가 170℃~230℃, 가열 처리 시간이 1초~30초로 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한 상술한 바와 같이 가열 물을 병용함으로써 단시간으로의 가열 처리가 가능하게 된다. 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간은 가스 배리어용 도재의 웨트 두께에 따라 조정하는 것이 중요하다.
- [0800] 가스 배리어용 도재(혼합물)는, 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기의 아연염이 금속 가교와 내수성이 있는 인산 Zn 결합(전술한 TOF-SIMS 분석에서 얻어지는 $^{64}\text{ZnPO}_3\text{H}^-$ 의 질량 피크에 반영)을 형성하고, 건조, 열처리됨으로써, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층이 얻어진다.
- [0801] (무기물층)
- [0802] 무기물층(4)를 구성하는 무기물은, 예를 들어, 배리어성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 산질화물 등을 들 수 있다.
- [0803] 무기물층(4)를 구성하는 무기물로는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 주기표 2A족 원소; 타이타늄, 지르코늄, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨 등의 주기표 4족 원소; 아연 등의 주기표 10족 원소; 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 등의 주기표 13족 원소; 규소, 게르마늄, 주석 등의 주기표 14족 원소; 셀레늄, 텔루륨 등의 주기표 16족 원소 등의 단체, 산화물, 질화물, 불화물, 또는 산질화물 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0804] 또한, 제3 실시형태에서는, 주기표의 족명은 구CAS식으로 나타내고 있다.
- [0805] 또한, 상기 무기물 중에서도, 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 무기물이 바람직하며, 산화알루미늄이 보다 바람직하다.
- [0806] 또한, 산화규소에는, 이산화규소 외에 일산화규소, 아산화규소가 함유되어 있어도 된다.
- [0807] 무기물층은 상기 무기물에 의해 형성되어 있다. 무기물층(4)는 단층의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 복수의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 무기물층(4)가 복수의 무기물층으로 구성되어 있는 경우에는 동일 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 상이한 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다.
- [0808] 무기물층(4)의 두께는 배리어성, 밀착성, 취급성 등의 밸런스의 관점에서, 통상적으로 1 nm 이상 1000 nm 이하, 바람직하게는 1 nm 이상 500 nm 이하이다.
- [0809] 제3 실시형태에 있어서, 무기물층의 두께는, 투과형 전자 현미경이나 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 화상에 의해 구할 수 있다.
- [0810] 무기물층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법(CVD법), 플라즈마 CVD법, 졸겔법 등에 의해 기체층(2)의 편면 또는 양면에 무기물층(4)를 형성할 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 화학 기상 증착법(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 CVD법 등의 감압하에서의 막 제조가 바람직하다. 이로써, 질화규소나 산화질화규소 등의 규소를 함유하는 화학적으로 활성화된 분자종이 재빠르게 반응함으로써, 무기물층(4)의 표면 평활성이 개량되어, 구멍을 적게 할 수 있는 것으로 예상된다.

- [0811] 이들의 결합 반응을 신속하게 실시하기 위해서는, 그 무기 원자나 화합물이 화학적으로 활성화한 분자종 혹은 원자종인 것이 바람직하다.
- [0812] (기재층)
- [0813] 기재층(2)는, 가스 배리어용 도재의 용액을 도공할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 사용할 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지 또는 종이 등의 유기질 재료, 유리, 도자기, 세라믹, 산화규소, 산화질화규소, 질화규소, 시멘트, 알루미늄, 산화알루미늄, 철, 구리, 스테인리스 등의 금속 등의 무기질 재료, 유기질 재료끼리 또는 유기질 재료와 무기질 재료의 조합으로 이루어지는 다층 구조의 기재층 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 예를 들어, 포장 재료나 패널 등의 각종 필름 용도의 경우, 열경화성 수지, 열가소성 수지를 사용한 플라스틱 필름, 또는 종이 등의 유기질 재료가 바람직하다.
- [0814] 열경화성 수지로는, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 페놀 수지, 유레아·멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [0815] 열가소성 수지로는, 공지된 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리오레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등), 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아마이드(나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등), 폴리염화바이닐, 폴리이미드, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체 혹은 그 비누화물, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴로니이트릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 아이오노머, 불소 수지 혹은 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0816] 이들 중에서도, 투명성을 양호하게 하는 관점에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지가 바람직하며, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등이 우수한 관점에서, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지가 바람직하다.
- [0817] 또한, 열가소성 수지로 이루어지는 기재층(2)는, 가스 배리어성 적층체(8)의 용도에 따라, 단층이거나, 2종 이상의 층이어도 된다.
- [0818] 또한, 상기 열경화성 수지, 열가소성 수지에 의해 형성된 필름을 적어도 일방향, 바람직하게는 2축 방향으로 연신하여 기재층으로 해도 된다.
- [0819] 제3 실시형태에 관련되는 기재층(2)로는, 투명성, 강성, 내열성이 우수한 관점에서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이 바람직하며, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이 보다 바람직하다.
- [0820] 또한, 기재층(2)의 표면에, 폴리염화바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 에틸렌·바이닐알코올 공중합체, 아크릴 수지, 우레탄계 수지 등이 코팅되어 있어도 된다.
- [0821] 또한, 기재층(2)는 접착성을 개량하기 위해서, 표면 처리를 실시해도 된다. 구체적으로는, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 코트 처리 등의 표면 활성화 처리를 실시해도 된다.
- [0822] 기재층(2)의 두께는, 양호한 필름 특성을 얻는 관점에서, 1~1000 μm 가 바람직하며, 1~500 μm 가 보다 바람직하며, 1~300 μm 가 더 바람직하다.
- [0823] 기재층(2)의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 시트 또는 필름 형상, 트레이, 컵, 중공체 등의 형상을 들 수 있다.
- [0824] (언더코트층)
- [0825] 가스 배리어성 적층체(8)에 있어서, 기재층(2)와 무기물층(4)의 접착성을 향상시키는 관점에서, 기재층(2)의 표면에 언더코트층(3)을 형성할 수 있다. 언더코트층은, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물 또는 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물에 의해 형성하는 층인 것이 바람직하다.
- [0826] 상기 언더코트층(3)으로는, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물 및 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물에서 선택되는 적어도 1종을 경화하여 이루어지는 층이 바람직하다.

- [0827] 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물로는, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비스페놀 S형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 지방족 에폭시 화합물 등의 에폭시 화합물과 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 게다가 상기 에폭시 화합물을 카복실산 또는 그 무수물과 반응시켜 얻어지는 산변성 에폭시(메타)아크릴레이트가 예시된다. 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물은, 광중합 개시제 및 필요에 따라 다른 광중합 개시제 혹은 열반응성 모노머로 이루어지는 희석제와 함께, 기재층의 표면에 도포되고, 그 후 자외선 등을 조사하여 가교 반응에 의해 언더코트층이 형성된다.
- [0828] 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물로는, 예를 들어, 폴리올 화합물과 폴리아이소사이아네이트 화합물로 이루어지는 올리고머(이하, 폴리우레탄계 올리고머라고도 부른다.)를 아크릴레이트화한 것 등을 들 수 있다.
- [0829] 폴리우레탄계 올리고머는, 폴리아이소사이아네이트 화합물과 폴리올 화합물의 축합 생성물로부터 얻을 수 있다. 구체적인 폴리아이소사이아네이트 화합물로는, 메틸렌·비스(p-페닐렌다이아이소사이아네이트), 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트·헥세인트라이올의 부가체, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트, 톨릴렌다이아이소사이아네이트, 톨릴렌다이아이소사이아네이트트라이메틸올프로페인의 어덕트체, 1,5-나프틸렌다이아이소사이아네이트, 싸이오프로필다이아이소사이아네이트, 에틸벤젠-2,4-다이아이소사이아네이트, 2,4-톨릴렌다이아이소사이아네이트 2량체, 수소 첨가 자일릴렌다이아이소사이아네이트, 트리스(4-페닐아이소사이아네이트)싸이오포스페이트 등을 예시할 수 있으며, 또한, 구체적인 폴리올 화합물로는, 폴리옥시테트라메틸렌글라이콜 등의 폴리에터계 폴리올, 폴리아디페이트폴리올, 폴리카보네이트폴리올 등의 폴리에스터계 폴리올, 아크릴산에스터류와 하이드록시에틸메타아크릴레이트의 코폴리머 등이 있다. 아크릴레이트를 구성하는 단량체로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0830] 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물, 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, 필요에 따라 병용된다. 또한, 이들을 중합시키는 방법으로는, 공지된 각종 방법, 구체적으로는 전리성 방사선을 포함하는 에너지선의 조사 또는 가열 등에 의한 방법을 들 수 있다.
- [0831] 언더코트층을 자외선으로 경화하여 형성하는 경우는, 아세토펜류, 벤조페논류, 미틸러벤조일벤조에이트, α -아밀록심에스터 또는 싸이옥산톤류 등을 광중합 개시제로서, 또한, n-뷰틸아민, 트라이에틸아민, 트라이n-뷰틸포스핀 등을 광중합제로서 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 제3 실시형태에서는, 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물과 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, 병용하는 것도 실시된다.
- [0832] 또한, 이들 에폭시(메타)아크릴레이트계 화합물이나 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물은, (메타)아크릴계 모노머로 희석하는 것이 실시된다. 이와 같은 (메타)아크릴계 모노머로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 다관능 모노머로서 트라이메틸올프로페인트라이(메타)아크릴레이트, 헥세인다이올(메타)아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0833] 그 중에서도 언더코트층으로서 우레탄(메타)아크릴레이트계 화합물을 사용한 경우는, 얻어지는 가스 배리어성 적층체(8)의 산소 가스 배리어성이 더욱 개량된다.
- [0834] 제3 실시형태의 언더코트층의 두께는, 코트량으로서 통상적으로, $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$, 바람직하게는 $0.05 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 의 범위에 있다.
- [0835] (접착제층)
- [0836] 또한, 가스 배리어성 층(5) 상에 접착제층(6)을 형성해도 된다. 접착제층(6)은, 공지된 접착제를 포함하는 것이면 된다. 접착제로는, 유기 타이타늄계 수지, 폴리에틸렌이민계 수지, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 실리콘 수지 및 알킬타이타네이트, 폴리에스터계 폴리뷰타다이엔 등으로 구성되어 있는 라미네이트 접착제, 또는 1액형, 2액형의 폴리올과 다가 아이소사이아네이트, 수계 우레탄, 아이오노머 등을 들 수 있다. 또는, 아크릴계 수지, 아세트산바이닐계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스터 수지 등을 주원료로 한 수성 접착제를 사용해도 된다.
- [0837] 또한, 가스 배리어성 적층체(8)의 용도에 따라, 접착제에 경화제, 실란 커플링제 등의 다른 첨가물을 첨가해도

된다. 가스 배리어성 적층체의 용도가, 레토르트 등의 열수 처리에 사용되는 것인 경우, 내열성이나 내수성의 관점에서, 폴리우레탄계 접착제로 대표되는 드라이 라미네이트용 접착제가 바람직하며, 용체계의 2액 경화 타입의 폴리우레탄계 접착제가 보다 바람직하다.

[0838] 제3 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체(8)은, 라미네이트 구조에 상관없이 레토르트 후의 가스 배리어 성능이 우수하다. 따라서, 포장 재료, 특히 높은 가스 배리어성이 요구되는 내용물의 식품 포장 재료에 바람직하게 적용된다. 또한, 의료 용도, 공업 용도, 일상 잡화 용도 등 다양한 포장 재료로도 적합하게 사용할 수 있다.

[0839] 또한, 제3 실시형태의 가스 배리어성 적층체(8)은, 예를 들어, 높은 배리어 성능이 요구되는, 진공 단열용 필름; 일렉트로루미네선스 소자, 태양 전지 등을 봉지하기 위한 봉지용 필름; 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0840] <제4 실시형태>

[0841] 도 13은, 제4 실시형태에 있어서의 가스 배리어성 적층체의 구성의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 13에 나타난 가스 배리어성 적층체(100)은, 기재층(101)과, 기재층(101)의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층(103)과, 기재층(101)과 가스 배리어성 층(103) 사이에 형성된 무기물층(102)를 포함한다. 그리고, 가스 배리어성 층(103)이 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성된다. 각 층의 구체적 구성에 대해서는 후술한다.

[0842] 가스 배리어성 적층체(100)에 있어서는, 기재층(101), 무기물층(102) 및 가스 배리어성 층(103)이 이 순서대로 적층되어 있는 동시에, 가스 배리어성 층(103)이 상술한 혼합물의 경화물에 의해 구성되기 때문에, 배리어성 및 생산성의 밸런스가 우수하여, 다양한 층 구조에 있어서 바람직한 배리어성이 발휘되는 것이다.

[0843] 더 구체적으로는, 가스 배리어성 적층체(100)은, 레토르트 처리 후의 산소 배리어성이나 수증기 배리어성 등의 배리어 성능이 우수한 것이다. 또한, 가스 배리어성 적층체(100)에 있어서는, 가스 배리어성 층(103)이, 상술한 혼합물의 경화물에 의해 구성되기 때문에, 예를 들어 가스 배리어성 층(103)을 얻을 때의 경화 시간, 구체적으로는 가열 처리 시간이 짧아도 배리어성이 우수한 가스 배리어성 적층체(100)을 얻을 수 있다.

[0844] 또한, 가스 배리어성 층(103)이 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물과, 1개 이상의 -P-OH기를 포함하는 인 화합물 또는 그 염을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성되기 때문에, 예를 들어, 배리어성 및 내수성이 우수한 가스 배리어성 적층체(100)을 얻는 것도 가능하게 된다.

[0845] 도 14는, 가스 배리어성 적층체의 다른 구성예를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 14에 나타난 가스 배리어성 적층체(110)의 기본 구성은 도 13을 참조하여 전술한 가스 배리어성 적층체(100)과 동일하지만, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 형성된 언더코트층(104)를 더 포함하는 점에서 상이하다.

[0846] 가스 배리어성 적층체(110)에 있어서도, 가스 배리어성 적층체(100)과 동일한 효과가 얻어진다. 더하여, 가스 배리어성 적층체(110)에서는, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 언더코트층(104)를 형성함으로써, 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이하, 가스 배리어성 적층체에 포함되는 층의 구성을 더 구체적으로 설명한다. 우선, 가스 배리어성 층(103)에 대하여 설명한다.

[0847] (가스 배리어성 층)

[0848] 가스 배리어성 층(103)은 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성된다. 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 상기 경화물에 의해 구성된 필름(가스 배리어성 필름(10))이다.

[0849] 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 예를 들어, 무기물층(102) 등의 가스 배리어성 층(103)의 바로 아래 배치되는 층에, 경화 전의 혼합물 즉 가스 배리어용 도재를 도포한 후, 건조, 열처리를 실시하여, 가스 배리어용 도재를 경화시켜 얻어지는 것이다.

[0850] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고, 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때, γ/α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리 카복시기의 비율은, 도공 전의 가스 배리어 도재의

액 안정성의 관점에서, 바람직하게는 0.00 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 더 바람직하게는 0.02 이상이다.

- [0851] 또한, 도공 후에 얻어지는 가스 배리어성 층(103)의 배리어성 향상의 관점에서, 상기 γ/α 는, 바람직하게는 1.00 이하이며, 보다 바람직하게는 0.80 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.40 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.20 이하, 또한 더 바람직하게는 0.10 이하이다.
- [0852] 또한, 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고, 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때, 면적비의 바람직한 예를 이하에 나타낸다.
- [0853] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.200 이상이며, 보다 바람직하게는 0.220 이상, 더 바람직하게는 0.250 이상이다.
- [0854] 또한, 배리어성 및 생산성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 상기 B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율은, 바람직하게는 0.370 이하이며, 보다 바람직하게는 0.350 이하, 더 바람직하게는 0.300 이하이다.
- [0855] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.150 이하이며, 보다 바람직하게는 0.100 이하, 더 바람직하게는 0.080 이하, 보다 더 바람직하게는 0.060 이하이다.
- [0856] 또한, 상기 C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율의 하한은, 한정되지 않지만, 예를 들어 0.000 이상이며, 또한, 예를 들어 0.0001 이상이어도 된다.
- [0857] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 배리어성 및 생산성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.580 이상이며, 보다 바람직하게는 0.600 이상이다.
- [0858] 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 상기 D/A는 바람직하게는 0.800 이하이며, 보다 바람직하게는 0.780 이하, 더 바람직하게는 0.760 이하, 보다 더 바람직하게는 0.740 이하이다.
- [0859] 또한, 가스 배리어성 적층체의 생산성 및 배리어성의 밸런스를 더 바람직한 것으로 하는 관점에서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며, D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인 것도 바람직하다.
- [0860] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율에 대한 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 1.2 이상이며, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 보다 바람직하게는 2.0 이상이다.
- [0861] 또한, 레토르트 후의 배리어성 향상의 관점에서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율에 대한 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 바람직하게는 4.0 이하이며, 보다 바람직하게는 3.5 이하, 보다 더 바람직하게는 3.0 이하이다.
- [0862] 여기서, 가스 배리어성 층(103)에는, 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 미반응 카복실산의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 1700 cm^{-1} 부근에서 보여지고, 가교 구조인 아마이드 결합의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 $1630\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지고, 카복실산염의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 $1540\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지고, 착체를 형성하고 있는 암모니아의 $\delta\text{N-H}$ 에 기초하는 흡수가 $1300\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여진다.
- [0863] 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이 α 는, 착체를 형성하고 있는 암모니아 존재량의 하나의 지표를 나타내며, 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 최대 피크 높이 γ 는, 유리된, 즉, 미반응 카복실산 존재량의 하나의 지표를 나타내고 있다고 생각된다.

- [0864] 제4 실시형태에 있어서, 상기 최대 피크 높이 α 및 γ 는, 구체적으로는 이하의 순서로 측정할 수 있다. 즉, 가스 배리어성 층(103)으로부터 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 잘라낸다. 이어서, 그 가스 배리어성 층(103)의 표면의 적외선 흡수 스펙트럼을 적외선 전반사 측정(ATR법)에 의해 얻는다. 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 900 cm^{-1} 의 흡광도와 1900 cm^{-1} 의 흡광도를 직선으로 연결한 선을 베이스 라인으로 하여, 각 흡광도의 범위에 있어서의 최대 피크 높이를 구한다.
- [0865] 또한, 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 A는, 카복실산과 아마이드 결합과 카복실산염의 합계량의 하나의 지표를 나타내며, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 B는, 아마이드 결합의 존재량의 하나의 지표를 나타낸다고 생각된다. 또한, 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 C는, 미반응 카복실산 존재량의 하나의 지표를 나타내며, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 D는, 카복실산염 존재량의 하나의 지표를 나타내고 있다고 생각된다.
- [0866] 제4 실시형태에 있어서, 상기 전체 피크 면적 A~D는, 구체적으로는 이하의 순서로 측정할 수 있다.
- [0867] 우선, 가스 배리어성 층(103)으로부터 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 잘라낸다. 이어서, 그 가스 배리어성 층(103)의 표면의 적외선 흡수 스펙트럼을 적외선 전반사 측정(ATR법)에 의해 얻는다. 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼으로부터, 이하의 순서 (1)~(4)로 상기 전체 피크 면적 A~D를 산출한다.
- [0868] (1) 1780 cm^{-1} 과 1493 cm^{-1} 의 흡광도를 직선(N)으로 연결하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위의 흡광 스펙트럼과 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 A로 한다.
- [0869] (2) 1690 cm^{-1} 의 흡광도(Q)로부터 수직으로 직선(O)를 내리고, N과 O의 교차점을 P로 하고, 1598 cm^{-1} 의 흡광도(R)로부터 수직으로 직선(S)를 내려, N과 S의 교차점을 T로 하고, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 직선 S, 점 T, 직선 N, 점 P, 직선 O, 흡광도 Q, 흡광도 R로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 B로 한다.
- [0870] (3) 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 흡광도 Q, 직선 O, 점 P, 직선 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 C로 한다.
- [0871] (4) 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 흡광도 R, 직선 S, 점 T, 직선 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 D로 한다.
- [0872] 이어서, 상기한 방법으로 구한 면적으로부터 면적비 B/A, C/A, D/A를 구한다.
- [0873] 또한, 제4 실시형태에 있어서, 적외선 흡수 스펙트럼의 측정(적외선 전반사 측정: ATR법)은, 예를 들어, 일본 분광사 제조 IRT-5200 장치를 사용하고, PKM-GE-S(Germanium) 결정을 장착하여 입사 각도 45° , 실온, 분해능 4 cm^{-1} , 적산 횟수 100회의 조건으로 실시할 수 있다.
- [0874] 가스 배리어성 층(103)의 최대 피크 높이 α 및 γ , 그리고, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율 및 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 가스 배리어성 층(103)의 제조 조건을 적절하게 조절함으로써 제어하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 폴리카복실산, 폴리아민 화합물, 다가 금속 화합물 및 인 화합물의 배합 비율, 경화 전의 혼합물의 조제 방법, 혼합물의 가열 처리의 방법·온도·시간 등이, 가스 배리어성 층(103)의 최대 피크 높이 α 및 γ , 그리고, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율 및 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율을 제어하기 위한 인자로 들 수 있다.
- [0875] 다음에, 경화 전의 혼합물(가스 배리어용 도재)에 포함되는 성분에 대해서 설명한다.
- [0876] (폴리카복실산)
- [0877] 폴리카복실산은, 분자 내에 2개 이상의 카복시기를 갖는 것이다. 구체적으로는, (메타)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산, 3-헥센산, 3-헥세인산 등의 α, β -불포화 카복실산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 α, β -불포화 카복실산과, 에틸에스터 등의 에스터류, 에틸렌 등의 올레핀류 등

의 공중합체여도 된다.

- [0878] 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체가 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 중합체인 것이 보다 바람직하며, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산에서 선택되는 적어도 일종의 중합체인 것이 더 바람직하며 및 아크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산의 단독 중합체에서 선택되는 적어도 1개의 중합체인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0879] 여기서, 제4 실시형태에 있어서, 폴리아크릴산이란, 아크릴산의 단독 중합체, 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리아크릴산은 중합체 100 질량% 중에, 아크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0880] 또한, 제4 실시형태에 있어서, 폴리메타크릴산이란, 메타크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리메타크릴산은 중합체 100 질량% 중에, 메타크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [0881] 폴리카복실산은 카복실산 모노머가 중합된 중합체이다. 폴리카복실산의 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 500~2,500,000이 바람직하며, 5,000~2,000,000이 보다 바람직하며, 10,000~1,500,000이 보다 바람직하며, 100,000~1,200,000이 더 바람직하다.
- [0882] 여기서, 제4 실시형태에 있어서, 폴리카복실산의 분자량은 폴리에틸렌옥사이드 환산의 중량 평균 분자량이며, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0883] 폴리카복실산은, 휘발성 염기에 의해 적어도 일부가 중화되어 있어도 된다. 휘발성 염기로 폴리카복실산을 중화함으로써, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물과 폴리카복실산을 혼합할 때에, 겔화가 일어나는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 폴리카복실산에 있어서, 겔화 방지의 관점에서 휘발성 염기에 의해 카복시기의 부분 중화물 또는 완전 중화물로 하는 것이 바람직하다. 중화물은, 폴리카복실산의 카복시기를 휘발성 염기로 부분적으로 또는 완전히 중화하는, 즉, 폴리카복실산의 카복시기를 부분적 또는 완전히 카복실산염으로 함으로써 얻을 수 있다. 이 점에 의해, 폴리아민 화합물이나 다가 금속 화합물을 첨가할 때, 겔화를 방지할 수 있다.
- [0884] 부분 중화물은, 폴리카복실산 중합체의 수용액에 휘발성 염기를 첨가함으로써 조절할 수 있지만, 폴리카복실산과 휘발성 염기의 양비를 조절함으로써, 원하는 중화도로 할 수 있다. 제4 실시형태에 있어서는 폴리카복실산의 휘발성 염기에 의한 중화도는, 폴리아민 화합물의 아미노기와와의 중화 반응에 기인하는 겔화를 충분히 억제하는 관점에서, 70~300 당량%가 바람직하며, 90~250 당량%가 보다 바람직하며, 100~200 당량%가 더 바람직하다.
- [0885] 휘발성 염기로는, 임의의 수용성 염기를 사용할 수 있다.
- [0886] 휘발성 염기로는, 예를 들어, 암모니아, 모폴린, 알킬아민, 2-다이메틸아미노에탄올, N-메틸모노폴린, 에틸렌다이아민, 트라이에틸아민 등의 3급 아민 또는 이들의 수용액, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 암모니아 수용액이 바람직하다.
- [0887] (폴리아민 화합물)
- [0888] 경화 전의 혼합물은, 폴리아민 화합물을 포함한다. 폴리아민 화합물을 포함함으로써, 얻어지는 가스 배리어성 재료의 배리어성을 향상시킬 수 있다.
- [0889] 폴리아민 화합물은, 주쇄 혹은 측쇄 혹은 말단에 아미노기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 바람직하게는 폴리머이다. 구체적으로는, 폴리알릴아민, 폴리바이닐아민, 폴리에틸렌아민, 폴리(트라이메틸렌아민) 등의 지방족 폴리아민류; 폴리아민, 폴리아르기닌과 같이 측쇄에 아미노기를 갖는 폴리아마이드류; 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기의 일부를 변성한 폴리아민이어도 된다.
- [0890] 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 폴리아민 화합물은 바람직하게는 폴리에틸렌아민을 포함하며, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌아민이다.
- [0891] 폴리아민 화합물의 수평균 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 50~2,000,000이 바람직하며, 100~1,000,000이 보다 바람직하며, 1,500~500,000이 더 바람직하며, 1,500~100,000이 보다 더

바람직하며, 1,500~50,000이 보다 더 바람직하며, 3,500~20,000이 보다 더 바람직하며, 5,000~15,000이 보다 더 바람직하며, 7,000~12,000이 보다 한층 바람직하다.

[0892] 여기서, 제4 실시형태에 있어서, 폴리아민 화합물의 분자량은 비점 상승법이나 점도법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0893] (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.20 이상이며, 보다 바람직하게는 0.25 이상, 더 바람직하게는 0.30 이상, 보다 더 바람직하게는 0.35 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.40 이상이다.

[0894] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.90 이하이며, 보다 바람직하게는 0.85 이하, 더 바람직하게는 0.80 이하, 보다 더 바람직하게는 0.75 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.70 이하이다.

[0895] 이러한 이유의 상세한 것은 분명하지 않지만, 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기에 의한 아마이드 가교와, 폴리카복실산과 다가 금속의 염을 구성하는 다가 금속에 의한 금속 가교가 밸런스 좋게 치밀한 구조를 형성함으로써, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능이 우수한 가스 배리어성 층(103) 및 이것을 갖는 가스 배리어성 적층체를 얻을 수 있다고 생각된다.

[0896] (다가 금속 화합물)

[0897] 다가 금속 화합물은, 구체적으로는 주기표의 2~13족에 속하는 금속 및 금속 화합물이며, 더 구체적으로는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 알루미늄(Al) 등의 2가 이상의 금속, 이들 금속의 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 탄산염, 인산염, 아인산염, 차아인산염, 황산염 혹은 아황산염 등을 들 수 있다. 내수성이나 불순물 등의 관점에서 금속의 산화물 혹은 금속 수산화물이 바람직하다.

[0898] 다가 금속 화합물에 있어서의 2가 이상의 금속은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 더욱 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속이며, 보다 바람직하게는 Zn이다.

[0899] 동일한 관점에서, 다가 금속 화합물은 바람직하게는 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금속 화합물이며, 보다 바람직하게는 Zn 화합물이다.

[0900] 동일한 관점에서, 다가 금속 화합물은 바람직하게는 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨, 산화아연, 수산화마그네슘 등의 산화물 및 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화아연 등의 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이며, 보다 바람직하게는 산화아연 및 수산화아연 중 적어도 1개이며, 더 바람직하게는 산화아연이다.

[0901] 제4 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.10 이상이며, 보다 바람직하게는 0.13 이상, 더 바람직하게는 0.15 이상, 보다 더 바람직하게는 0.18 이상이다.

[0902] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.80 이하이며, 보다 바람직하게는 0.70 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.55 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.50 이하이다.

[0903] 제4 실시형태에 있어서 (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.25 이상이며, 보다 바람직하게는 0.35 이상, 더 바람직하게는 0.40 이상이다.

[0904] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 바람직하게는 0.65 이하이며, 보다 바람직하게는 0.60 이하, 더 바람직하게는 0.55 이하이다.

[0905] (인 화합물 또는 그 염)

[0906] 인 화합물 또는 그 염에 있어서의 인 화합물은, 분자 구조 중에 1개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 인 화합물은 염으로서 혼합물에 배합되어도 된다.

- [0907] 레토르트 처리 후의 수증기 배리어성을 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은 바람직하게는 2개 이상의 -P-OH기를 포함하며, 보다 바람직하게는 3개 이상의 -P-OH기를 포함한다. 또한, 가스 배리어 도재의 액 안정성 향상의 관점에서, 인 화합물 중의 -P-OH기의 수는, 예를 들어 2개 이하여도 된다.
- [0908] 인 화합물의 구체예로서, 인산, 아인산, 포스포산, 차아인산, 폴리인산, 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0909] 폴리인산은, 구체적으로는, 분자 구조 중에 2 이상의 인산의 축합 구조를 가지며, 예를 들어, 이인산(피로인산), 삼인산, 4개 이상의 인산이 축합된 폴리인산 등을 들 수 있다.
- [0910] 유도체의 구체예로서, 인산화전분, 인산 가교 전분 등의 상술한 인 화합물의 에스터;
- [0911] 염화물 등의 할로겐화물;
- [0912] 십산화사인 등의 무수물; 및
- [0913] 나이트릴로트리스(메틸렌포스포산), N,N,N',N'-에틸렌다이아민테트라키스(메틸렌포스포산) 등의 인 원자에 결합하는 수소 원자가 알킬기로 치환된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0914] 배리어성 및 생산성의 밸런스를 더욱 향상시키는 관점에서, 인 화합물은 인산, 아인산, 차아인산, 폴리인산, 포스포산 및 이들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 보다 바람직하게는 인산 및 아인산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개이다.
- [0915] 또한, 인 화합물의 염에 있어서의 염의 구체예로서, 나트륨, 칼륨 등의 1가의 금속염; 암모늄염을 들 수 있다. 배리어성 향상의 관점에서, 인 화합물의 염은 바람직하게는 암모늄염이다.
- [0916] 제4 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 인 화합물 또는 그 염 유래의 P 원자의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)는, 배리어성 향상의 관점에서, 예를 들어 0.0001 이상이어도 되며, 바람직하게는 0.001 이상이며, 보다 바람직하게는 0.003 이상, 더 바람직하게는 0.005 이상이다. 인산과 같이 화학식 중에 P 원자가 1개 포함되는 인 화합물에서는, P 원자의 몰수와 인 화합물의 몰수는 동일한 의미가 된다.
- [0917] 또한, 배리어 도재(혼합물)의 액 안정성 향상의 관점에서, (혼합물 중의 인 화합물 또는 그 염 유래의 P 원자의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산 유래의 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.3 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 이하, 더 바람직하게는 0.08 이하, 보다 더 바람직하게는 0.005 이하이다.
- [0918] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함해도 된다.
- [0919] 예를 들어, 혼합물은 탄산계 암모늄염을 더 포함하는 것이 바람직하다. 탄산계 암모늄염은, 다가 금속 화합물을, 탄산 다가 금속 암모늄 착체 상태로 하여, 다가 금속 화합물의 용해성을 향상시켜, 다가 금속 화합물을 포함하는 균일한 용액을 조제하기 위해 첨가하는 것이다. 경화 전의 혼합물이 탄산계 암모늄염을 포함함으로써, 다가 금속 화합물의 용해량을 증가시킬 수 있으며, 그 결과, 다가 금속 화합물이 배합된 혼합물을 더 균질한 것으로 할 수 있다.
- [0920] 탄산계 암모늄염으로서, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 등을 들 수 있으며, 휘발되기 쉬워, 얻어지는 가스 배리어성 층에 잔존하기 어려운 점에서, 탄산암모늄이 바람직하다.
- [0921] (혼합물 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)는, 다가 금속 화합물의 용해성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 0.05 이상이 바람직하며, 0.10 이상이 보다 바람직하며, 0.25 이상이 더 바람직하며, 0.50 이상이 보다 더 바람직하며, 0.75 이상이 보다 한층 바람직하다.
- [0922] 또한, 가스 배리어용 도재로서의 도공성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 다가 금속 화합물의 몰수)는, 10.0 이하가 바람직하며, 5.0 이하가 보다 바람직하며, 2.0 이하가 더 바람직하며, 1.5 이하가 보다 더 바람직하다.
- [0923] 또한, 경화 전의 혼합물은, 가스 배리어용 도재로서 도포할 때에 크레이터링이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 계면 활성제를 더 포함한다.
- [0924] 계면 활성제의 첨가량은, 혼합물의 고형분 전체를 100 질량%로 했을 때, 0.01~3 질량%가 바람직하며, 0.01~1 질량%가 보다 바람직하다.
- [0925] 계면 활성제로는, 예를 들어, 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제, 양이온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등을 들 수 있으며, 양호한 도공성을 얻는 관점에서, 비이온성 계면 활성제가 바람직하며, 폴리옥시알킬

렌알킬에터류가 보다 바람직하며, 폴리옥시에틸렌알킬에터류가 더 바람직하다.

- [0926] 비이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시알킬렌알킬아릴에터류, 폴리옥시알킬렌알킬에터류, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스터류, 술티탄 지방산 에스터류, 실리콘계 계면 활성제, 아세틸렌알코올계 계면 활성제, 함불소 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0927] 폴리옥시알킬렌알킬아릴에터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에터 등을 들 수 있다.
- [0928] 폴리옥시알킬렌알킬에터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌라우릴에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬에터류를 들 수 있다.
- [0929] 폴리옥시알킬렌 지방산 에스터류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레산에스터, 폴리옥시에틸렌라우르산에스터, 폴리옥시에틸렌다이스테아르산에스터 등을 들 수 있다.
- [0930] 술티탄 지방산 에스터류로는, 예를 들어, 술티탄라우레이트, 술티탄모노스테아레이트, 술티탄모노올리에이트, 술티탄세스퀴올리에이트, 폴리옥시에틸렌모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0931] 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 다이메틸폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0932] 아세틸렌알코올계 계면 활성제로는, 예를 들어, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-다이올, 3,6-다이메틸-4-옥틴-3,6-다이올, 3,5-다이메틸-1-헥신-3올 등을 들 수 있다.
- [0933] 함불소계 계면 활성제로는, 예를 들어, 불소알킬에스터 등을 들 수 있다.
- [0934] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 첨가제를 포함해도 된다. 예를 들어, 활제, 슬립제, 안티블로킹제, 대전 방지제, 방담제, 안료, 염료, 무기 또는 유기 충전제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 된다.
- [0935] 또한, 경화 전의 혼합물의 고형분 농도는, 가스 배리어용 도재로서 도공할 때의 도공성을 향상시키는 관점에서, 0.5~15 질량%로 하는 것이 바람직하며, 1~10 질량%로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0936] (가스 배리어성 층의 제조 방법)
- [0937] 가스 배리어성 층(103)은, 구체적으로는, 경화 전의 혼합물(가스 배리어성용 도재)을 도공하여, 경화함으로써 제조할 수 있다.
- [0938] 혼합물은, 이하와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0939] 우선, 폴리카복실산에, 적절히 휘발성 염기를 첨가함으로써 폴리카복실산의 카복시기를 완전히 또는 부분적으로 중화한다. 다가 금속염 화합물 및 적절히 탄산계 암모늄염을 더 혼합하여, 휘발성 염기와 중화된 상기 폴리카복실산의 카복시기의 전부 또는 일부, 및 휘발성 염기와 중화되지 않은 폴리카복실산의 카복시기에 있어서 금속염을 형성한다.
- [0940] 그 후, 폴리아민 화합물을 더 첨가하고, 마지막으로 인 화합물 또는 그 염을 첨가함으로써, 경화 전의 혼합물이 얻어진다. 이로써, 인 화합물과 다가 금속 화합물 또는 폴리아민의 아미노기에 있어서 염이 형성된다.
- [0941] 이와 같은 순서로 폴리카복실산, 다가 금속염 화합물, 인 화합물 또는 그 염, 적절히 탄산계 암모늄염 및 폴리아민 화합물을 혼합함으로써, 응집물의 생성을 억제할 수 있어, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다. 이로써, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행하는 것이 가능하게 된다.
- [0942] 보다 상세하게는, 이하와 같다. 이하에서는, 휘발성 염기 및 탄산계 암모늄염을 혼합물 중에 배합하는 경우를 예로 설명한다.
- [0943] 우선, 폴리카복실산을 구성하는 카복시기의 완전 또는 부분 중화 용액을 조제한다.
- [0944] 폴리카복실산에 휘발성 염기를 첨가하여, 폴리카복실산의 카복시기가 완전 중화 또는 부분 중화된다. 당해 폴리카복실산의 카복시기를 중화함으로써, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물의 첨가 시에 폴리카복실산을 구성하는 카복시기와, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기가 반응함으로써 발생하는 겔화를 효과적으로 방지하여, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다.
- [0945] 이어서, 다가 금속염 화합물 및 탄산계 암모늄염을 첨가, 용해시켜, 생성된 다가 금속 이온에 의해 폴리카복실

산을 구성하는 -COO-기라는 다가 금속염을 형성한다. 이 때 다가 금속 이온과 염을 형성하는 -COO-기는 상기 염기와 중화되지 않은 카복시기 및 염기에 의해 중화된 -COO-기 쌍방을 말한다. 염기와 중화된 -COO-기의 경우는 상기 다가 금속 화합물 유래의 다가 금속 이온이 교체되어 배위하여 -COO-기의 다가 금속염을 형성한다.

[0946] 그리고, 다가 금속염을 형성한 후, 폴리아민 화합물 및 인 화합물 또는 그 염을 더 첨가함으로써, 혼합물을 얻을 수 있다. 이 때, -COO-기에 배위한 다가 금속염이 인 화합물 중의 -P-O⁻기에도 배위하여, -COO-다가 금속-O-P- 구조가 형성된다. 또한, 폴리아민 중의 -NH₂기와 인 화합물 중의 -P-O⁻기의 사이에 이온 결합이 형성된다.

[0947] 이와 같이 제조된 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102) 또는 무기물층(102) 상에 형성된 가스 배리어성 층(103)의 개재층 상에 도포하여, 건조, 경화시킴으로써, 가스 배리어성 층(103)을 형성한다. 이 때, 폴리 카복실산을 구성하는 -COO-기의 다가 금속염의 다가 금속이 금속 가교를 형성하고, 폴리아민을 구성하는 아미노기에 의해 아마이드 가교를 형성하고, 인 화합물 중의 -P-O⁻기와 다가 금속 또는 폴리아민 중의 아미노기의 이온 가교를 형성하여, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 얻어진다. 가스 배리어성 층(103)의 보다 상세한 제조 방법에 대해서는 후술한다.

[0948] 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.01 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05 μm 이상, 더 바람직하게는 0.1 μm 이상이다.

[0949] 또한, 가스 배리어성 적층체 전체의 박형화의 관점에서, 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 바람직하게는 15 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 5 μm 이하, 더 바람직하게는 1 μm 이하이다.

[0950] (기재층)

[0951] 기재층(101)은 단층이거나, 2종 이상의 층이어도 된다. 기재층(101)의 형상은, 한정되지 않지만, 예를 들어, 시트 또는 필름 형상, 트레이, 컵, 중공체 등의 형상을 들 수 있다.

[0952] 기재층(101)의 재료로는, 기재층(101) 상에 무기물층(102)을 안정적으로 형성할 수 있으며, 또한, 무기물층(102)의 상부에 가스 배리어용 도재의 용액을 도공할 수 있는 것이면 한정되지 않고 사용할 수 있다. 기재층(101)의 재료로서, 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등의 수지나 종이 등의 유기질 재료; 유리, 도자기, 세라믹, 산화규소, 산화질화규소, 질화규소, 시멘트, 알루미늄, 산화알루미늄, 철, 구리, 스테인리스 등의 금속 등의 무기질 재료; 유기질 재료끼리 또는 유기질 재료와 무기질 재료의 조합으로 이루어지는 다층 구조의 기재층 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 예를 들어, 포장 재료나 패널 등의 각종 필름 용도의 경우, 열경화성 수지 및 열가소성 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용한 플라스틱 필름, 또는, 종이 등의 유기질 재료가 바람직하다.

[0953] 열경화성 수지로는, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 페놀 수지, 유레아·멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 등을 들 수 있다.

[0954] 열가소성 수지로는, 공지된 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리오레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등), 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리뷰틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아마이드(나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등), 폴리염화바이닐, 폴리이미드, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체 혹은 그 비누화물, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 아이오노머, 불소 수지 혹은 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0955] 이들 중에서도, 투명성을 양호하게 하는 관점에서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다.

[0956] 또한, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등이 우수한 관점에서는, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다. 동일한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는 층이며, 보다 바람직하게는 이들 1 또는 2 이상의 수지층이다.

[0957] 또한, 기재층(101)에 폴리아마이드 등의 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 기재층(101)이 수분을 흡수하여 팽윤되어, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어

성능, 산성의 내용물을 충전했을 때의 가스 배리어 성능 등이 저하되기 쉽지만, 제4 실시형태에 있어서는, 기재층(101)로서, 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우에도, 가스 배리어성 적층체의 고습도하에서의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 적합하게 억제할 수 있다.

[0958] 또한, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지에 의해 형성된 필름을 적어도 일방향, 바람직하게는 2축 방향으로 연신하여 기재층(101)로 해도 된다. 투명성, 강성 및 내열성이 우수한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리뷰틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이다.

[0959] 또한, 기재층(101)의 표면에 폴리염화바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 에틸렌·바이닐알코올 공중합체, 아크릴 수지, 우레탄 수지 등이 코팅되어 있어도 된다.

[0960] 또한, 기재층(101)은 가스 배리어성 층(103)과의 접착성을 개량하기 위해서, 표면 처리가 실시된 것이어도 된다. 구체적으로는, 기재층(101)의 가스 배리어성 층(103)과의 대향면에, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 코트 처리 등의 표면 활성화 처리를 실시해도 된다.

[0961] 기재층(101)의 두께는, 양호한 필름 특성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 더 바람직하게는 10 μm 이상이며, 또한, 바람직하게는 1000 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 500 μm 이하, 더 바람직하게는 300 μm 이하이다.

[0962] (무기물층)

[0963] 무기물층(102)를 구성하는 무기물은, 예를 들어, 배리어성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 산질화물 등을 들 수 있다.

[0964] 무기물층(102)를 구성하는 무기물로는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 주기표 2A족 원소; 타이타늄, 지르코늄, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨 등의 주기표 4족 원소; 아연 등의 주기표 2B족 원소; 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 등의 주기표 3A족 원소; 규소, 게르마늄, 주석 등의 주기표 4A족 원소; 셀레늄, 텔루륨 등의 주기표 6A족 원소 등의 단체, 산화물, 질화물, 불화물, 또는 산질화물 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0965] 또한, 제4 실시형태에서는, 무기물층(102)에 대한 주기표의 족명은 구CAS식으로 나타내고 있다.

[0966] 또한, 상기 무기물 중에서도 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물이 바람직하며, 산화알루미늄이 보다 바람직하다.

[0967] 또한, 산화규소에는 이산화규소 외에 일산화규소, 아산화규소가 함유되어 있어도 된다.

[0968] 무기물층(102)는 상기 무기물에 의해 형성되어 있다. 무기물층(102)는 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 바람직하게는 산화알루미늄에 의해 구성된 산화알루미늄층을 포함한다.

[0969] 무기물층(102)는 단층의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 복수의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 무기물층(102)가 복수의 무기물층으로 구성되어 있는 경우에는 동일 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 상이한 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다.

[0970] 무기물층(102)의 두께는, 배리어성 향상 및 취급성 향상의 밸런스의 관점에서, 통상적으로 1 nm 이상이며, 바람직하게는 4 nm 이상이며, 또한, 통상적으로 1000 nm 이하이며, 바람직하게는 500 nm 이하이다.

[0971] 여기서, 무기물층(102)의 두께는, 예를 들어 투과형 전자 현미경이나 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 화상에 의해 구할 수 있다.

[0972] 무기물층(102)의 형성 방법은 한정되지 않으며, 예를 들어, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법(CVD법), 플라즈마 CVD법, 졸겔법 등에 의해 기재층(101)의 편면 또는 양면에 무기물층(102)를 형성할 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 화학 기상 증착법(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 CVD법 등의 감압하에서의 막 제조가 바람직하다. 이로써, 질화규소나 산화질화규소 등의 규소를 함유하는 화학적으로 활성화한 분자종이 재빠르게 반응함으로써, 무기물층(102)의 표면의 평활성이 개량되어, 구멍을 적게 할 수 있는 것이라고 예상된다. 이들의 결합 반응을 신속히 실시하기

위해서는, 그 무기 원자나 화합물이 화학적으로 활성화한 분자종 혹은 원자종인 것이 바람직하다.

- [0973] 또한, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 무기물층(102)는 바람직하게는 증착막이다.
- [0974] 무기물층(102)는, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 기재층(101) 상에, 혹은, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 개재층을 갖는 경우에는 이러한 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성된다.
- [0975] (언더코트층)
- [0976] 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에는 언더코트층(104)가 형성되어도 되며(도 14), 언더코트층(104)를 형성함으로써 이들의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0977] 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성 향상의 관점에서, 언더코트층(104)의 재료로는, 예를 들어, 폴리우레탄 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린 수지, (메타)아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0978] 폴리우레탄 수지로는, 각종 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄폴리우레아 수지 및 그들의 프리폴리머 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 우레탄 수지의 구체예로는, 톨릴렌다이아아미소사이아네이트, 자일렌다이아아미소사이아네이트, 다이페닐메탄다이아아미소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아아미소사이아네이트, 사이클로헥세인다이아아미소사이아네이트, 아이소프로판다이아아미소사이아네이트, 다이사이클로헥실다이아아미소사이아네이트 등의 다이아아미소사이아네이트 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-부테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀, 폴리에스터다이올, 폴리에터다이올, 폴리카보네이트다이올, 폴리에틸렌글라이콜 등의 다이올 성분과의 반응물; 말단에 아이소사이아네이트기를 갖는 우레탄프리폴리머와, 아미노 화합물, 아미노설폰산염, 폴리하이드록시카복실산, 중아황산 등과의 반응물; 등을 들 수 있다.
- [0979] 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성 및 기재층(101)과 무기물층(102) 사이의 접착성을 더욱 양호하게 하는 관점에서, 언더코트층(104)에 있어서, 폴리우레탄 수지가, 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지에 의해 구성되어 있는 것도 바람직하다. 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄계 수지는, 예를 들어, 폴리오올과 유기 폴리아미소사이아네이트와 쇠 신장제의 반응에 의해 수분산형 폴리우레탄 수지로서 얻을 수 있다. 이로써, 폴리우레탄계 수지의 주쇄에 방향족환 구조를 도입할 수 있다.
- [0980] 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지로서, 더 구체적으로는, 일본 특허공개공보 2018-171827호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0981] 또한, 상술한 수분산형 폴리우레탄 수지에는 내열성, 내수성, 및 내가수 분해성 등을 향상시키는 관점에서, 가교제를 병용해도 된다. 가교제는, 수분산형 폴리우레탄 수지에 대하여, 제3 성분으로서 첨가하는 외부 가교제여도 되며, 또한 수분산형 폴리우레탄 수지의 분자 구조 내에 미리 가교 구조가 되는 반응점을 도입하는 내부 가교제여도 된다.
- [0982] 가교제로는, 아이소사이아네이트기, 옥사졸린기, 카보다이이미드기, 에폭시기, 멜라민 수지 및 실란올기 등을 갖는 화합물을 적합하게 사용할 수 있으며, 카보다이이미드기를 갖는 화합물이 더 적합하다. 또한, 카보다이이미드기를 갖는 화합물을 가교제로서 사용하는 경우, 카보다이이미드기를 갖는 화합물의 첨가량은, 폴리우레탄 수지 중의 카복시기 1.0 mol에 대하여, 카보다이이미드기가 바람직하게는 0.1~3.0 mol, 더 바람직하게는 0.2~2.0 mol, 보다 더 바람직하게는 0.3~1.0 mol이 되는 양이다.
- [0983] 언더코트층(104)에 사용되는 폴리에스터 수지로는, 각종 폴리에스터 수지 및 그들의 변성물을 예시할 수 있다. 이와 같은 폴리에스터 수지의 구체예로는, 테레프탈산, 프탈산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 피로멜리트산, 2-술포아이소프탈산, 5-술포아이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 석신산, 도데칸이산 등의 다가 카복실산 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-부테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀 등의 다이올 성분과의 반응물을 들 수 있으며, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등에 의한 변성물도 포함된다.
- [0984] 언더코트층(104)에 옥사졸린 수지를 사용하는 경우, 언더코트층(104)는 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지를 포함하는 옥사졸린계 수지 조성물에 의해 구성되어 있는 것이 바람

직하다.

- [0985] 옥사졸린계 수지 조성물은, 예를 들어, 옥사졸린기 함유량이 6.0~9.0 mmol/g인 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 카복시기 함유량이 0.5~3.5 mmol/g인 수성(메타)아크릴 수지 및 카복시기 함유량이 0.5~2.0 mmol/g인 수성 폴리에스터 수지에 의해 구성되어 있다.
- [0986] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물은, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지의 합계량을 100 질량%로 하여, 예를 들어, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머를 10~55 질량%, 수성(메타)아크릴 수지를 10~80 질량%, 수성 폴리에스터 수지를 10~80 질량% 함유한다.
- [0987] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물에 있어서는, 예를 들어, 옥사졸린기의 몰수와 카복시기의 몰수의 비율[옥사졸린기의 몰수(x mmol)와 카복시기의 몰수(y mmol)의 비(x/y) $\times 100$ [mol%]로 나타낸다.]이 150~420 mol%이다.
- [0988] 언더코트층(104)에 사용되는 옥사졸린 수지로서, 더 구체적으로는, 국제공개 제2016/186074호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0989] 언더코트층(104)의 두께는, 양호한 접착성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.001 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.005 μm 이상, 더 바람직하게는 0.01 μm 이상, 보다 더 바람직하게는 0.05 μm 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.1 μm 이상, 또한 더 바람직하게는 0.2 μm 이상이다.
- [0990] 또한, 경제적이라는 관점에서 언더코트층(104)의 두께는, 바람직하게는 1.0 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.6 μm 이하, 더 바람직하게는 0.5 μm 이하이며, 또한, 예를 들어 0.1 μm 이하, 또는 예를 들어 0.05 μm 이하여도 된다.
- [0991] (접착제층)
- [0992] 가스 배리어성 적층체에는, 접착제층이 더 형성되어도 된다. 또한, 접착제층에서 언더코트층(104)은 제거된다.
- [0993] 접착제층은, 예를 들어, 가스 배리어성 층(103)과 가스 배리어성 층(103)의 상층 사이에 형성된다. 또한, 상기 상층이 복수의 층으로 형성될 때, 복수의 층 사이에 접착층이 형성되어 있어도 된다. 여기서, 가스 배리어성 층(103)의 상층이란, 가스 배리어성 층(103)의 무기물층(102)과 대향면의 반대측 면에 적층되는 층을 말한다.
- [0994] 접착제층은, 공지된 접착제를 포함하는 것이면 된다. 접착제로는, 유기 타이타늄 수지, 폴리에틸렌이민 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 실리콘 수지 및 알킬타이타네이트, 폴리에스터폴리부타다이엔 등으로 구성되어 있는 라미네이트 접착제, 또는 1액형, 2액형의 폴리올과 다가 아이소시아나이드, 수계 우레탄, 아이오노머 등을 들 수 있다. 또는, 아크릴 수지, 아세트산바이닐 수지, 우레탄 수지, 폴리에스터 수지 등을 주원료로 한 수성 접착제를 사용해도 된다.
- [0995] 또한, 가스 배리어성 적층체(100)의 용도에 따라, 접착제에 경화제, 실란 커플링제 등의 다른 첨가물을 첨가해도 된다. 가스 배리어성 적층체의 용도가, 레토르트 등의 열수 처리에 사용되는 것인 경우, 내열성이나 내수성의 관점에서, 폴리우레탄 접착제로 대표되는 드라이 라미네이트용 접착제가 바람직하며, 용제계의 2액 경화 타입의 폴리우레탄 접착제가 보다 바람직하다.
- [0996] (가스 배리어성 적층체의 제조 방법)
- [0997] 제4 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체(100)의 제조 방법은, 예를 들어, 기재층(101)을 준비하는 공정과, 기재층(101) 상에 무기물층(102)을 형성하는 공정과, 무기물층(102)이 형성된 기재층(101)의 상부에 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함한다. 또한, 무기물층(102)을 형성하는 공정 후, 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정 전에, 무기물층(102) 상에 언더코트층(104)을 형성하는 공정을 더 포함해도 된다.
- [0998] 기재층(101) 상에 무기물층(102)을 형성하는 공정에는, 예를 들어 전술한 무기물층(102)의 형성 방법을 이용할 수 있다.
- [0999] 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정은, 예를 들어, 경화 전의 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102)에 도공하고, 이어서, 건조시킴으로써 도공층을 얻는 공정과, 상기 도공층을 가열하여, 폴리카복실산에 포함되는 카복시기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기를 탈수축합 반응시킴으로써, 아마이드 결합을 갖는 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함한다.
- [1000] 가스 배리어용 도재를 무기물층(102)에 도포하는 방법은, 한정되지 않으며, 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 메이어바 코터, 에어나이프 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 그라비아 오프셋, 아크 그라비아 코터,

그라비아 리버스 및 제트 노즐 방식 등의 그라비아 코터, 톱피드 리버스 코터, 보텀피드 리버스 코터 및 노즐피드 리버스 코터 등의 리버스를 코터, 5본 롤 코터, 립 코터, 바 코터, 바 리버스 코터, 다이 코터 등, 공지된 도공기를 사용하여 도공하는 방법을 들 수 있다.

- [1001] 도공량(웨트 두께)은, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 배리어 성능을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서, 바람직하게는 0.05 μm 이며, 보다 바람직하게는 1 μm 이상이다.
- [1002] 또한, 얻어지는 가스 배리어성 적층체가 켜지는 것을 억제하는 관점 및 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행시키는 관점에서, 웨트 두께는, 바람직하게는 300 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더 바람직하게는 100 μm 이하이다.
- [1003] 건조 및 열처리는, 건조 후, 열처리를 실시해도 되며, 건조와 열처리를 동시에 실시해도 된다.
- [1004] 건조, 가열 처리하는 방법은, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면 한정되지 않으며, 가스 배리어용 도재를 경화하는 것, 경화된 가스 배리어용 도재를 가열할 수 있는 방법이면 된다. 예를 들어, 오븐, 드라이어 등의 대류 전열에 의한 것, 가열 롤 등의 전도 전열에 의한 것, 적외선, 원적외선·근적외선의 히터 등의 전자파를 사용하는 복사 전열에 의한 것, 마이크로파 등 내부 발열에 의한 것을 들 수 있다. 건조, 가열 처리에 사용하는 장치로는 제조 효율의 관점에서 건조와 가열 처리 쌍방을 실시할 수 있는 장치가 바람직하다. 그 중에서도 구체적으로는 건조, 가열, 어닐링 등의 여러 가지 용도로 이용할 수 있다는 관점에서 열풍 오븐을 사용하는 것이 바람직하며, 또한, 필름으로의 열전도 효율이 우수하다는 관점에서 가열 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 건조, 가열 처리에 사용하는 방법을 적절히 조합해도 된다. 구체적으로는, 열풍 오븐과 가열 물을 병용해도 되며, 예를 들어, 열풍 오븐으로 가스 배리어용 도재를 건조 후, 가열 물로 가열 처리를 실시하면, 가열 처리 공정이 단 시간으로 되어 제조 효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 열풍 오븐만으로 건조와 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [1005] 가열 처리 조건에 대해서는, 예를 들어, 가열 처리 온도가 80~250℃, 가열 처리 시간이 1초~10분이며, 바람직하게는 가열 처리 온도가 120~240℃, 가열 처리 시간이 1초~1분, 보다 바람직하게는 가열 처리 온도가 170℃~230℃, 가열 처리 시간이 1초~30초, 더 바람직하게는 가열 처리 온도가 200℃~220℃, 가열 처리 시간이 1초~10초이다. 또한, 상술한 바와 같이 가열 물을 병용함으로써 단시간으로의 가열 처리가 가능하게 된다.
- [1006] 또한, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 효과적으로 진행시키는 관점에서, 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간은 가스 배리어용 도재의 웨트 두께에 따라 조정하는 것이 중요하다. 적절한 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간을 선택함으로써, 적절한 가교 구조가 형성된다.
- [1007] 가스 배리어용 도재가 건조, 열처리됨으로써, 폴리카복실산의 카복시기가 폴리아민이나 다가 금속 화합물과 반응하여, 공유 결합 및 이온 가교됨으로써, 레토르트 처리 후에 있어도 양호한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 형성된다.
- [1008] 제4 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체는, 가스 배리어 성능이 우수하여, 예를 들어, 포장 재료, 그 중에서도 높은 가스 배리어성이 요구되는 내용물의 식품 포장 재료를 비롯하여, 의료 용도, 공업 용도, 일상 잡화 용도 등 다양한 포장 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [1009] 또한, 제4 실시형태에 있어서의 가스 배리어성 적층체는, 예를 들어, 높은 배리어 성능이 요구되는, 진공 단열용 필름; 일렉트로루미네선스 소자, 태양 전지 등을 봉지하기 위한 봉지용 필름; 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [1010] 제4 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체를 포함하여 구성되는 적층 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.
- [1011] (적층 구조예 1)
- [1012] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층
- [1013] (적층 구조예 2)
- [1014] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층
- [1015] (적층 구조예 3)
- [1016] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착

제층/폴리올레핀층

- [1017] (적층 구조예 4)
- [1018] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착제층/폴리올레핀층
- [1019] 여기서, 적층 구조 중에, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등의 폴리올레핀에 의해 구성되는 폴리올레핀층을 포함함으로써, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등을 양호하게 하면서, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 보다 한층 억제할 수 있다.
- [1020] <제5 실시형태>
- [1021] 도 15는, 제5 실시형태에 있어서의 가스 배리어성 적층체의 구성의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 15에 나타난 가스 배리어성 적층체(100)은, 기재층(101)과, 기재층(101)의 적어도 한쪽 면에 형성된 가스 배리어성 층(103)과, 기재층(101)과 가스 배리어성 층(103) 사이에 형성된 무기물층(102)를 포함한다. 그리고, 가스 배리어성 층(103)이 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성된다.
- [1022] 각 층의 구체적 구성에 대해서는 후술한다.
- [1023] 가스 배리어성 적층체(100)에 있어서는, 기재층(101), 무기물층(102) 및 가스 배리어성 층(103)이 이 순서대로 적층되어 있는 동시에, 가스 배리어성 층(103)이 상술한 혼합물의 경화물에 의해 구성되기 때문에, 배리어성 및 생산성의 밸런스가 우수한 것이다.
- [1024] 더 구체적으로는, 가스 배리어성 적층체(100)은, 레토르트 처리 후의 산소 배리어성이나 수증기 배리어성 등의 배리어 성능이 우수한 것이다. 또한, 가스 배리어성 적층체(100)에 있어서는, 가스 배리어성 층(103)이, 상술한 혼합물의 경화물에 의해 구성되기 때문에, 예를 들어 가스 배리어성 층(103)을 얻을 때의 경화 시간, 구체적인 가열 처리 시간이 짧아도 배리어성이 우수한 가스 배리어성 적층체(100)을 얻을 수 있다.
- [1025] 도 16은, 가스 배리어성 적층체의 다른 구성예를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 16에 나타난 가스 배리어성 적층체(110)의 기본 구성은 도 15를 참조하여 전술한 가스 배리어성 적층체(100)과 동일하지만, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 형성된 언더코트층(104)를 더 포함하는 점에서 상이하다.
- [1026] 가스 배리어성 적층체(110)에 있어서는, 가스 배리어성 적층체(100)과 동일한 효과가 얻어진다. 더하여, 가스 배리어성 적층체(110)에서는, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 언더코트층(104)를 형성함으로써, 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [1027] 이하, 가스 배리어성 적층체에 포함되는 층의 구성을 더 구체적으로 설명한다. 우선, 가스 배리어성 층(103)에 대하여 설명한다.
- [1028] (가스 배리어성 층)
- [1029] 가스 배리어성 층(103)은 폴리카복실산과, 폴리아민 화합물과, 다가 금속 화합물을 포함하는 혼합물의 경화물에 의해 구성된다. 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 상기 경화물에 의해 구성된 필름(가스 배리어성 필름(10))이다.
- [1030] 더 구체적으로는, 가스 배리어성 층(103)은, 예를 들어, 무기물층(102) 등의 가스 배리어성 층(103)의 바로 아래 배치되는 층에, 경화 전의 혼합물 즉 가스 배리어용 도재를 도포한 후, 건조, 열처리를 실시하여, 가스 배리어용 도재를 경화시켜 얻어지는 것이다.
- [1031] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 α 로 하고, 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이를 γ 로 했을 때, γ/α 로 나타내는 NH_3 착체에 대한 유리 카복시기의 비율은, 도공 전의 가스 배리어 도재의 액 안정성의 관점에서, 바람직하게는 0.00 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 더 바람직하게는 0.02 이상이다.
- [1032] 또한, 도공 후에 얻어지는 가스 배리어성 층(103)의 배리어성 향상의 관점에서, 상기 γ/α 는, 바람직하게는

1.00 이하이며, 보다 바람직하게는 0.80 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.40 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.20 이하, 또한 더 바람직하게는 0.10 이하이다.

- [1033] 또한, 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 A로 하고, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 B로 하고, 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 C로 하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적을 D로 했을 때, 면적비의 바람직한 예를 이하에 나타낸다.
- [1034] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.200 이상이며, 보다 바람직하게는 0.250 이상, 더 바람직하게는 0.270 이상, 보다 더 바람직하게는 0.290 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.310 이상이다.
- [1035] 또한, 배리어성 및 생산성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 상기 B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율은, 바람직하게는 0.370 이하이며, 보다 바람직하게는 0.360 이하, 더 바람직하게는 0.350 이하이다.
- [1036] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.150 이하이며, 보다 바람직하게는 0.100 이하, 더 바람직하게는 0.080 이하, 보다 더 바람직하게는 0.060 이하이다.
- [1037] 또한, 상기 C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율의 하한은, 한정되지 않지만, 예를 들어 0.000 이상이며, 또한, 예를 들어 0.0001 이상이어도 된다.
- [1038] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 배리어성 및 생산성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.580 이상이며, 보다 바람직하게는 0.600 이상이다.
- [1039] 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 상기 D/A는 바람직하게는 0.800 이하이며, 보다 바람직하게는 0.720 이하, 더 바람직하게는 0.700 이하, 보다 더 바람직하게는 0.680 이하이다.
- [1040] 또한, 가스 배리어성 적층체의 생산성 및 배리어성의 밸런스를 더 바람직한 것으로 하는 관점에서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율이 0.200 이상 0.370 이하이며, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율이 0.150 이하이며, D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율이 0.580 이상 0.800 이하인 것도 바람직하다.
- [1041] 가스 배리어성 층(103)의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율에 대한 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 1.2 이상이며, 보다 바람직하게는 1.6 이상, 보다 바람직하게는 1.8 이상이다.
- [1042] 또한, 레토르트 후의 배리어성 향상의 관점에서, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율에 대한 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 바람직하게는 4.0 이하이며, 보다 바람직하게는 3.5 이하, 보다 더 바람직하게는 3.0 이하, 보다 한층 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [1043] 여기서, 가스 배리어성 층(103)에는, 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 미반응 카복실산의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 1700 cm^{-1} 부근에서 보여지고, 가교 구조인 아마이드 결합의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 $1630\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지고, 카복실산염의 $\nu\text{C=O}$ 에 기초하는 흡수가 $1540\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여지고, 착체를 형성하고 있는 암모니아의 $\delta\text{N-H}$ 에 기초하는 흡수가 $1300\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보여진다.
- [1044] 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 1300 cm^{-1} 이상 1490 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 흡광도의 최대 피크 높이 α 는, 착체를 형성하고 있는 암모니아 존재량의 하나의 지표를 나타내며, 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 최대 피크 높이 γ 는, 유리된, 즉, 미반응 카복실산 존재량의 하나의 지표를 나타내고 있다고 생각된다.
- [1045] 제5 실시형태에 있어서, 상기 최대 피크 높이 α 및 γ 는, 구체적으로는 이하의 순서로 측정할 수 있다. 즉, 가스 배리어성 층(103)으로부터 $1\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 잘라낸다. 이어서, 그 가스 배리어성 층(103)의 표면

의 적외선 흡수 스펙트럼을 적외선 전반사 측정(ATR법)에 의해 얻는다. 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, 900 cm^{-1} 의 흡광도와 1900 cm^{-1} 의 흡광도를 직선으로 연결한 선을 베이스 라인으로 하여, 각 흡광도의 범위에 있어서의 최대 피크 높이를 구한다.

[1046] 또한, 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서의 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 A는, 카복실산과 아마이드 결합과 카복실산염의 합계량의 하나의 지표를 나타내며, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 B는, 아마이드 결합의 존재량의 하나의 지표를 나타낸다고 생각된다. 또한, 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 C는, 미반응 카복실산 존재량의 하나의 지표를 나타내며, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위에 있어서의 전체 피크 면적 D는, 카복실산염 존재량의 하나의 지표를 나타내고 있다고 생각된다.

[1047] 제5 실시형태에 있어서, 상기 전체 피크 면적 A~D는, 구체적으로는 이하의 순서로 측정할 수 있다.

[1048] 우선, 가스 배리어성 층(103)으로부터 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 의 측정용 샘플을 잘라낸다. 이어서, 그 가스 배리어성 층(103)의 표면의 적외선 흡수 스펙트럼을 적외선 전반사 측정(ATR법)에 의해 얻는다. 얻어진 적외선 흡수 스펙트럼으로부터, 이하의 순서 (1)~(4)로 상기 전체 피크 면적 A~D를 산출한다.

[1049] (1) 1780 cm^{-1} 과 1493 cm^{-1} 의 흡광도를 직선(N)으로 연결하고, 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위의 흡광 스펙트럼과 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 A로 한다.

[1050] (2) 1690 cm^{-1} 의 흡광도(Q)로부터 수직으로 직선(O)를 내리고, N과 O의 교차점을 P로 하고, 1598 cm^{-1} 의 흡광도(R)로부터 수직으로 직선(S)를 내려, N과 S의 교차점을 T로 하고, 흡수대 1598 cm^{-1} 이상 1690 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 직선 S, 점 T, 직선 N, 점 P, 직선 O, 흡광도 Q, 흡광도 R로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 B로 한다.

[1051] (3) 흡수대 1690 cm^{-1} 이상 1780 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 흡광도 Q, 직선 O, 점 P, 직선 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 C로 한다.

[1052] (4) 흡수대 1493 cm^{-1} 이상 1598 cm^{-1} 이하의 범위의 흡수 스펙트럼과 흡광도 R, 직선 S, 점 T, 직선 N으로 둘러싸이는 면적을 전체 피크 면적 D로 한다.

[1053] 이어서, 상기한 방법으로 구한 면적으로부터 면적비 B/A, C/A, D/A를 구한다.

[1054] 또한, 제5 실시형태에 있어서, 적외선 흡수 스펙트럼의 측정(적외선 전반사 측정: ATR법)은, 예를 들어, 일본 분광사 제조 IRT-5200 장치를 사용하고, PKM-GE-S(Germanium) 결정을 장착하여 입사 각도 45° , 실온, 분해능 4 cm^{-1} , 적산 횟수 100회의 조건으로 실시할 수 있다.

[1055] 가스 배리어성 층(103)의 최대 피크 높이 α 및 γ , 그리고, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율 및 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율은, 가스 배리어성 층(103)의 제조 조건을 적절하게 조절함으로써 제어하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 폴리카복실산, 폴리아민 화합물 및 다가 금속 화합물의 배합 비율, 경화 전의 혼합물의 조제 방법, 혼합물의 가열 처리의 방법·온도·시간 등이, 가스 배리어성 층(103)의 최대 피크 높이 α 및 γ , 그리고, B/A로 나타내는 아마이드 결합의 면적 비율, C/A로 나타내는 카복실산의 면적 비율 및 D/A로 나타내는 카복실산염의 면적 비율을 제어하기 위한 인자로 들 수 있다.

[1056] 다음에, 경화 전의 혼합물(가스 배리어용 도재)에 포함되는 성분들에 대해서 설명한다.

[1057] (폴리카복실산)

[1058] 폴리카복실산은, 분자 내에 2개 이상의 카복시기를 갖는 것이다. 구체적으로는, (메타)아크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산, 3-헥센산, 3-헥센산 등의 α, β -불포화 카복실산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 또한, 상기 α, β -불포화 카복실산과, 에틸에스터 등의 에스테르류, 에틸렌 등의 올레핀류 등의 공중합체여도 된다.

[1059] 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 계피산의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체가 바람직하며, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체로 이루어지는 군에서

선택되는 1 또는 2 이상의 중합체인 것이 보다 바람직하며, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산에서 선택되는 적어도 일종의 중합체인 것이 더 바람직하며, 아크릴산의 단독 중합체 및 메타크릴산의 단독 중합체에서 선택되는 적어도 1개의 중합체인 것이 보다 더 바람직하다.

- [1060] 여기서, 제5 실시형태에 있어서, 폴리아크릴산이란, 아크릴산의 단독 중합체, 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 아크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리아크릴산은 중합체 100 질량% 중에, 아크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [1061] 또한, 제5 실시형태에 있어서, 폴리메타크릴산이란, 메타크릴산의 단독 중합체, 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체 양쪽을 포함한다. 메타크릴산과 다른 모노머의 공중합체의 경우, 폴리메타크릴산은 중합체 100 질량% 중에, 메타크릴산 유래의 구성 단위를 통상적으로는 90 질량% 이상, 바람직하게는 95 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상 포함한다.
- [1062] 폴리카복실산은 카복실산 모노머가 중합된 중합체이다. 폴리카복실산의 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 500~2,500,000이 바람직하며, 5,000~2,000,000이 보다 바람직하며, 10,000~1,500,000이 보다 바람직하며, 100,000~1,200,000이 더 바람직하다.
- [1063] 여기서, 제5 실시형태에 있어서, 폴리카복실산의 분자량은 폴리에틸렌옥사이드 환산의 중량 평균 분자량이며, 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [1064] 폴리카복실산은, 휘발성 염기에 의해 적어도 일부가 중화되어 있어도 된다. 휘발성 염기로 폴리카복실산을 중화함으로써, 다가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물과 폴리카복실산을 혼합할 때에, 겔화가 일어나는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 폴리카복실산에 있어서, 겔화 방지의 관점에서 휘발성 염기에 의해 카복시기의 부분 중화물 또는 완전 중화물로 하는 것이 바람직하다. 중화물은, 폴리카복실산의 카복시기를 휘발성 염기로 부분적으로 또는 완전히 중화하는, 즉, 폴리카복실산의 카복시기를 부분적 또는 완전히 카복실산염으로 함으로써 얻을 수 있다. 이 점에 의해, 폴리아민 화합물이나 다가 금속 화합물을 첨가할 때, 겔화를 방지할 수 있다.
- [1065] 부분 중화물은, 폴리카복실산 중합체의 수용액에 휘발성 염기를 첨가함으로써 조절할 수 있지만, 폴리카복실산과 휘발성 염기의 양비를 조절함으로써, 원하는 중화도로 할 수 있다. 제5 실시형태에 있어서는 폴리카복실산의 휘발성 염기에 의한 중화도는, 폴리아민 화합물의 아미노기와와의 중화 반응에 기인하는 겔화를 충분히 억제하는 관점에서, 70~300 당량%가 바람직하며, 90~250 당량%가 보다 바람직하며, 100~200 당량%가 더 바람직하다.
- [1066] 휘발성 염기로는, 임의의 수용성 염기를 사용할 수 있다.
- [1067] 휘발성 염기로는, 예를 들어, 암모니아, 모폴린, 알킬아민, 2-다이메틸아미노에탄올, N-메틸모노폴린, 에틸렌다이아민, 트라이에틸아민 등의 3급 아민 또는 이들의 수용액, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 암모니아 수용액이 바람직하다.
- [1068] (폴리아민 화합물)
- [1069] 경화 전의 혼합물은, 폴리아민 화합물을 포함한다. 폴리아민 화합물을 포함함으로써, 얻어지는 가스 배리어성 재료의 배리어성을 향상시킬 수 있다.
- [1070] 폴리아민 화합물은, 주쇄 혹은 측쇄 혹은 말단에 아미노기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 바람직하게는 폴리머이다. 구체적으로는, 폴리알릴아민, 폴리바이닐아민, 폴리에틸렌아민, 폴리(트라이메틸렌아민) 등의 지방족 폴리아민류; 폴리아민, 폴리아르기닌과 같이 측쇄에 아미노기를 갖는 폴리아마이드류; 등을 들 수 있다. 또한, 아미노기의 일부를 변성한 폴리아민이어도 된다.
- [1071] 양호한 가스 배리어성을 얻는 관점에서, 폴리아민 화합물은 바람직하게는 폴리에틸렌아민을 포함하며, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌아민이다.
- [1072] 폴리아민 화합물의 수평균 분자량은, 가스 배리어성 및 취급성의 밸런스가 우수한 관점에서, 50~2,000,000이 바람직하며, 100~1,000,000이 보다 바람직하며, 1,500~500,000이 더 바람직하며, 1,500~100,000이 보다 더 바람직하며, 1,500~50,000이 보다 더 바람직하며, 3,500~20,000이 보다 더 바람직하며, 5,000~15,000이 보다 더 바람직하며, 7,000~12,000이 보다 한층 바람직하다.
- [1073] 여기서, 제5 실시형태에 있어서, 폴리아민 화합물의 분자량은 비점 상승법이나 점도법을 이용하여 측정할 수 있

다.

- [1074] (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.20 이상이며, 보다 바람직하게는 0.25 이상, 더 바람직하게는 0.30 이상, 보다 더 바람직하게는 0.35 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.40 이상이다.
- [1075] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.90 이하이며, 보다 바람직하게는 0.85 이하, 더 바람직하게는 0.80 이하, 보다 더 바람직하게는 0.75 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.70 이하이다.
- [1076] 이러한 이유의 상세한 것은 분명하지 않지만, 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기에 의한 아마이드 가교와, 폴리카복실산과 다가 금속의 염을 구성하는 다가 금속에 의한 금속 가교가 밸런스 좋게 치밀한 구조를 형성함으로써, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능이 우수한 가스 배리어성 층(103) 및 이것을 갖는 가스 배리어성 적층체를 얻을 수 있다고 생각된다.
- [1077] (다가 금속 화합물)
- [1078] 다가 금속 화합물은, 구체적으로는 주기표의 2~13족에 속하는 금속 및 금속 화합물이며, 더 구체적으로는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 알루미늄(Al) 등의 2가 이상의 금속, 이들 금속의 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 탄산염, 인산염, 아인산염, 차아인산염, 황산염 혹은 아황산염 등을 들 수 있다. 내수성이나 불순물 등의 관점에서 금속의 산화물 혹은 금속 수산화물이 바람직하다.
- [1079] 다가 금속 화합물에 있어서의 2가 이상의 금속은, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 더욱 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 금속이며, 보다 바람직하게는 Zn이다.
- [1080] 동일한 관점에서, 다가 금속 화합물은 바람직하게는 Zn, Ca, Mg, Ba 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 2가 이상의 금속 화합물이며, 보다 바람직하게는 Zn 화합물이다.
- [1081] 동일한 관점에서, 다가 금속 화합물은 바람직하게는 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨, 산화아연, 수산화마그네슘 등의 산화물 및 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화아연 등의 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물이며, 보다 바람직하게는 산화아연 및 수산화아연 중 적어도 1개이며, 더 바람직하게는 산화아연이다.
- [1082] 제5 실시형태에 있어서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.10 이상이며, 보다 바람직하게는 0.13 이상, 더 바람직하게는 0.15 이상, 보다 더 바람직하게는 0.18 이상, 또한 더 바람직하게는 0.20 이상, 또한 더 바람직하게는 0.25 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.28 이상이다.
- [1083] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기의 몰수)는, 바람직하게는 0.80 이하이며, 보다 바람직하게는 0.70 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.55 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.50 이하이다.
- [1084] 제5 실시형태에 있어서 (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.25 이상이며, 보다 바람직하게는 0.35 이상, 더 바람직하게는 0.40 이상이다.
- [1085] 동일한 관점에서, (혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)/(혼합물 중의 폴리아민 화합물 유래의 아미노기의 몰수)는, 바람직하게는 0.75 이하이며, 보다 바람직하게는 0.65 이하, 더 바람직하게는 0.60 이하, 보다 더 바람직하게는 0.55 이하이다.
- [1086] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함해도 된다.
- [1087] 예를 들어, 혼합물은 탄산계 암모늄염을 더 포함하는 것이 바람직하다. 탄산계 암모늄염은, 다가 금속 화합물을, 탄산 다가 금속 암모늄 착체의 상태로 하여, 다가 금속 화합물의 용해성을 향상시켜, 다가 금속 화합물을 포함하는 균일한 용액을 조제하기 위해 첨가하는 것이다. 경화 전의 혼합물이 탄산계 암모늄염을 포함함으로써, 다가 금속 화합물의 용해량을 증가시킬 수 있으며, 그 결과, 다가 금속 화합물이 배합된 혼합물을 더 균

질한 것으로 할 수 있다.

- [1088] 탄산계 암모늄염으로서, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 등을 들 수 있으며, 휘발되기 쉬워, 얻어지는 가스 배리어성 층에 잔존하기 어려운 점에서, 탄산암모늄이 바람직하다.
- [1089] (혼합물 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(혼합물 중의 다가 금속 화합물의 몰수)는, 다가 금속 화합물의 용해성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 0.05 이상이 바람직하며, 0.10 이상이 보다 바람직하며, 0.25 이상이 더 바람직하며, 0.50 이상이 보다 더 바람직하며, 0.75 이상이 보다 한층 바람직하다.
- [1090] 또한, 가스 배리어용 도재로서의 도공성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 다가 금속 화합물의 몰수)는 10.0 이하가 바람직하며, 5.0 이하가 보다 바람직하며, 2.0 이하가 더 바람직하며, 1.5 이하가 보다 더 바람직하다.
- [1091] 또한, 경화 전의 혼합물은, 가스 배리어용 도재로서 도포할 때에 크레이터링이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 계면 활성제를 더 포함한다.
- [1092] 계면 활성제의 첨가량은, 혼합물의 고형분 전체를 100 질량%로 했을 때, 0.01~3 질량%가 바람직하며, 0.01~1 질량%가 보다 바람직하다.
- [1093] 계면 활성제로는, 예를 들어, 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제, 양이온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등을 들 수 있으며, 양호한 도공성을 얻는 관점에서, 비이온성 계면 활성제가 바람직하며, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류가 보다 바람직하며, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류가 더 바람직하다.
- [1094] 비이온성 계면 활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시알킬렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르류, 솔비탄 지방산 에스테르류, 실리콘계 계면 활성제, 아세틸렌알코올계 계면 활성제, 함불소 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [1095] 폴리옥시알킬렌알킬아릴에테르류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에터 등을 들 수 있다.
- [1096] 폴리옥시알킬렌알킬에테르류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌라우릴에터 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류를 들 수 있다.
- [1097] 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르류로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌올레산에스터, 폴리옥시에틸렌라우르산에스터, 폴리옥시에틸렌다이스테아르산에스터 등을 들 수 있다.
- [1098] 솔비탄 지방산 에스테르류로는, 예를 들어, 솔비탄라우레이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄세스퀴올리에이트, 폴리옥시에틸렌모노올리에이트, 폴리옥시에틸렌스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [1099] 실리콘계 계면 활성제로는, 예를 들어, 다이메틸폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [1100] 아세틸렌알코올계 계면 활성제로는, 예를 들어, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-다이올, 3,6-다이메틸-4-옥틴-3,6-다이올, 3,5-다이메틸-1-헥신-3올 등을 들 수 있다.
- [1101] 함불소계 계면 활성제로는, 예를 들어, 불소알킬에스터 등을 들 수 있다.
- [1102] 경화 전의 혼합물은, 상술한 성분 이외의 첨가제를 포함해도 된다. 예를 들어, 활제, 슬립제, 안티블로킹제, 대전 방지제, 방담제, 안료, 염료, 무기 또는 유기 충전제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 된다.
- [1103] 또한, 경화 전의 혼합물의 고형분 농도는, 가스 배리어용 도재로서 도공할 때의 도공성을 향상시키는 관점에서, 0.5~15 질량%로 하는 것이 바람직하며, 1~10 질량%로 하는 것이 더 바람직하다.
- [1104] (가스 배리어성 층의 제조 방법)
- [1105] 가스 배리어성 층(103)은, 구체적으로는, 경화 전의 혼합물(가스 배리어성용 도재)을 도공하여, 경화함으로써 제조할 수 있다.
- [1106] 혼합물은, 이하와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [1107] 우선, 폴리카복실산에, 적절히 휘발성 염기를 첨가함으로써 폴리카복실산의 카복시기를 완전히 또는 부분적으로 중화한다. 다가 금속염 화합물 및 적절히 탄산계 암모늄염을 더 혼합하여, 휘발성 염기와 중화된 상기 폴리카복실산의 카복시기의 전부 또는 일부, 및 휘발성 염기와 중화되지 않은 폴리카복실산의 카복시기에 있어서 금속염

을 형성한다.

- [1108] 그 후, 폴리아민 화합물을 더 첨가함으로써, 경화 전의 혼합물이 얻어진다. 이와 같은 순서로 폴리카복실산, 다가가 금속염 화합물, 적절히 탄산계 암모늄염 및 폴리아민 화합물을 혼합함으로써, 응집물의 생성을 억제할 수 있어, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다. 이로써, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행하는 것이 가능하게 된다.
- [1109] 보다 상세하게는, 이하와 같다. 이하에서는, 휘발성 염기 및 탄산계 암모늄염을 혼합물 중에 배합하는 경우를 예로 설명한다.
- [1110] 우선, 폴리카복실산을 구성하는 카복시기의 완전 또는 부분 중화 용액을 조제한다.
- [1111] 폴리카복실산에 휘발성 염기를 첨가하여, 폴리카복실산의 카복시기가 완전 중화 또는 부분 중화된다. 당해 폴리카복실산의 카복시기를 중화함으로써, 다가가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물의 첨가 시에 폴리카복실산을 구성하는 카복시기와, 다가가 금속 화합물이나 폴리아민 화합물을 구성하는 아미노기가 반응함으로써 발생하는 겔화를 효과적으로 방지하여, 보다 균일한 혼합물을 얻을 수 있다.
- [1112] 이어서, 다가가 금속염 화합물 및 탄산계 암모늄염을 첨가, 용해시켜, 생성된 다가가 금속 이온에 의해 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기라는 다가가 금속염을 형성한다. 이 때 다가가 금속 이온과 염을 형성하는 -COO-기는 상기 염기와 중화되지 않은 카복시기 및 염기에 의해 중화된 -COO-기 쌍방을 말한다. 염기와 중화된 -COO-기의 경우는 상기 다가가 금속 화합물 유래의 다가가 금속 이온이 교체되어 배위하여 -COO-기의 다가가 금속염을 형성한다. 그리고, 다가가 금속염을 형성한 후, 폴리아민 화합물을 더 첨가함으로써, 혼합물을 얻을 수 있다.
- [1113] 이와 같이 제조된 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102) 또는 무기물층(102) 상에 형성된 가스 배리어성 층(103)의 개재층 상에 도포하여, 건조, 경화시킴으로써, 가스 배리어성 층(103)을 형성한다. 이 때, 폴리카복실산을 구성하는 -COO-기의 다가가 금속염의 다가가 금속이 금속 가교를 형성하고, 폴리아민을 구성하는 아미노기에 의해 아마이드 가교를 형성하여, 우수한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 얻어진다. 가스 배리어성 층(103)의 보다 상세한 제조 방법에 대해서는 후술한다.
- [1114] 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 배리어성 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.01 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05 μm 이상, 더 바람직하게는 0.1 μm 이상이다.
- [1115] 또한, 가스 배리어성 적층체 전체의 박형화의 관점에서, 건조, 경화 후의 가스 배리어성 층(103)의 두께는, 바람직하게는 15 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 5 μm 이하, 더 바람직하게는 1 μm 이하이다.
- [1116] (기재층)
- [1117] 기재층(101)은 단층이거나, 2종 이상의 층이어도 된다. 기재층(101)의 형상은, 한정되지 않지만, 예를 들어, 시트 또는 필름 형상, 트레이, 컵, 중공체 등의 형상을 들 수 있다.
- [1118] 기재층(101)의 재료로는, 기재층(101) 상에 무기물층(102)를 안정적으로 형성할 수 있으며, 또한, 무기물층(102)의 상부에 가스 배리어용 도재의 용액을 도공할 수 있는 것이면 한정되지 않고 사용할 수 있다. 기재층(101)의 재료로서, 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등의 수지나 종이 등의 유기질 재료; 유리, 도자기, 세라믹, 산화규소, 산화질화규소, 질화규소, 시멘트, 알루미늄, 산화알루미늄, 철, 구리, 스테인리스 등의 금속 등의 무기질 재료; 유기질 재료끼리 또는 유기질 재료와 무기질 재료의 조합으로 이루어지는 다층 구조의 기재층 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 예를 들어, 포장 재료나 패널 등의 각종 필름 용도의 경우, 열경화성 수지 및 열가소성 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용한 플라스틱 필름, 또는, 종이 등의 유기질 재료가 바람직하다.
- [1119] 열경화성 수지로는, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 페놀 수지, 유레아·멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [1120] 열가소성 수지로는, 공지된 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리올레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등), 폴리에스터(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등), 폴리아마이드(나일론-6, 나일론-66, 폴리메타자일렌아디파미드 등), 폴리염화바이닐, 폴리이미드, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체 혹은 그 비누화물, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 아이오노머, 불소 수지 혹은 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [1121] 이들 중에서도, 투명성을 양호하게 하는 관점에서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸

렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다.

- [1122] 또한, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등이 우수한 관점에서, 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지가 바람직하다. 동일한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 수지를 포함하는 층이며, 보다 바람직하게는 이들 1 또는 2 이상의 수지층이다.
- [1123] 또한, 기재층(101)에 폴리아마이드 등의 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 기재층(101)이 수분을 흡수하여 팽윤되어, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능, 산성의 내용물을 충전했을 때의 가스 배리어 성능 등이 저하되기 쉽지만, 제5 실시형태에 있어서는, 기재층(101)로서, 흡습성이 있는 재료를 사용한 경우에도, 가스 배리어성 적층체의 고습도하에서의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 적절하게 억제할 수 있다.
- [1124] 또한, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지에 의해 형성된 필름을 적어도 일방향, 바람직하게는 2축 방향으로 연신하여 기재층(101)로 해도 된다.
- [1125] 투명성, 강성 및 내열성이 우수한 관점에서, 기재층(101)은, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리이미드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리아마이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 열가소성 수지에 의해 형성된 2축 연신 필름이다.
- [1126] 또한, 기재층(101)의 표면에 폴리염화바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 에틸렌·바이닐알코올 공중합체, 아크릴 수지, 우레탄 수지 등이 코팅되어 있어도 된다.
- [1127] 또한, 기재층(101)은 가스 배리어성 층(103)과의 접착성을 개량하기 위해서, 표면 처리가 실시된 것이어도 된다. 구체적으로는, 기재층(101)의 가스 배리어성 층(103)과의 대향면에, 코로나 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리, 프라이머 코트 처리 등의 표면 활성화 처리를 실시해도 된다.
- [1128] 기재층(101)의 두께는, 양호한 필름 특성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 더 바람직하게는 10 μm 이상이며, 또한, 바람직하게는 1000 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 500 μm 이하, 더 바람직하게는 300 μm 이하이다.
- [1129] (무기물층)
- [1130] 무기물층(102)를 구성하는 무기물은, 예를 들어, 배리어성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 산질화물 등을 들 수 있다.
- [1131] 무기물층(102)를 구성하는 무기물로는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 주기표 2A족 원소; 타이타늄, 지르코늄, 루테튬, 하프늄, 탄탈륨 등의 주기표 천이 원소; 아연 등의 주기표 2B족 원소; 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨 등의 주기표 3A족 원소; 규소, 게르마늄, 주석 등의 주기표 4A족 원소; 셀레늄, 텔루륨 등의 주기표 6A족 원소 등의 단체, 산화물, 질화물, 불화물, 또는 산질화물 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [1132] 또한, 제5 실시형태에서는, 무기물층(102)에 대한 주기표의 족명은 구CAS식으로 나타내고 있다.
- [1133] 또한, 상기 무기물 중에서도 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물이 바람직하며, 산화알루미늄이 보다 바람직하다.
- [1134] 또한, 산화규소에는 이산화규소 외에 일산화규소, 아산화규소가 함유되어 있어도 된다.
- [1135] 무기물층(102)는 상기 무기물에 의해 형성되어 있다. 무기물층(102)는 배리어성, 비용 등의 밸런스가 우수한 점에서, 바람직하게는 산화알루미늄에 의해 구성된 산화알루미늄층을 포함한다.
- [1136] 무기물층(102)는 단층의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 복수의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 무기물층(102)가 복수의 무기물층으로 구성되어 있는 경우에는 동일 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 되며, 상이한 종류의 무기물층으로 구성되어 있어도 된다.

- [1137] 무기물층(102)의 두께는, 배리어성 향상 및 취급성 향상의 밸런스의 관점에서, 통상적으로 1 nm 이상이며, 바람직하게는 4 nm 이상이며, 또한, 통상적으로 1000 nm 이하이며, 바람직하게는 500 nm 이하이다.
- [1138] 여기서, 무기물층(102)의 두께는, 예를 들어 투과형 전자 현미경이나 주사형 전자 현미경에 의한 관찰 화상에 의해 구할 수 있다.
- [1139] 무기물층(102)의 형성 방법은 한정되지 않으며, 예를 들어, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 화학 기상 성장법, 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법(CVD법), 플라즈마 CVD법, 졸겔법 등에 의해 기재층(101)의 편면 또는 양면에 무기물층(102)를 형성할 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 화학 기상 증착법(CVD), 물리 기상 증착법(PVD), 플라즈마 CVD법 등의 감압하에서의 막 제조가 바람직하다. 이로써, 질화규소나 산화질화규소 등의 규소를 함유하는 화학적으로 활성화한 분자종이 재빠르게 반응함으로써, 무기물층(102)의 표면의 평활성이 개량되어, 구멍을 적게 할 수 있는 것이라고 예상된다. 이들의 결합 반응을 신속히 실시하기 위해서는, 그 무기 원자나 화합물이 화학적으로 활성화한 분자종 혹은 원자종인 것이 바람직하다.
- [1140] 또한, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 무기물층(102)는 바람직하게는 증착막이다.
- [1141] 무기물층(102)는, 가스 배리어성 적층체의 배리어성과 생산성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 기재층(101) 상에, 혹은, 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에 개재층을 갖는 경우에는 이러한 개재층 상에 형성된 증착막으로서, 산화규소, 산화알루미늄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 무기물에 의해 구성된다.
- [1142] (언더코트층)
- [1143] 기재층(101)과 무기물층(102) 사이에는 언더코트층(104)가 형성되어도 되며(도 16), 언더코트층(104)를 형성함으로써 이들의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [1144] 기재층(101)과 무기물층(102)의 접착성 향상의 관점에서, 언더코트층(104)의 재료로는, 예를 들어, 폴리우레탄 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린 수지, (메타)아크릴 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [1145] 폴리우레탄 수지로는, 각종 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄폴리우레아 수지 및 그들의 프리폴리머 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 우레탄 수지의 구체예로는, 톨릴렌다이아미소사이아네이트, 자일렌다이아미소사이아네이트, 다이페닐메탄다이아미소사이아네이트, 헥사메틸렌다이아미소사이아네이트, 사이클로헥세인다이아미소사이아네이트, 아이소포론다이아미소사이아네이트, 다이사이클로헥실다이아미소사이아네이트 등의 다이아미소사이아네이트 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-부테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀, 폴리에스터다이올, 폴리에터다이올, 폴리카보네이트다이올, 폴리에틸렌글라이콜 등의 다이올 성분과의 반응물; 말단에 아이소사이아네이트기를 갖는 우레탄프리폴리머와, 아미노 화합물, 아미노설포산염, 폴리하이드록시카복실산, 중아황산 등과의 반응물; 등을 들 수 있다.
- [1146] 또한, 레토르트 처리 후에 있어서의 배리어성 및 기재층(101)과 무기물층(102) 사이의 접착성을 더욱 양호하게 하는 관점에서, 언더코트층(104)에 있어서, 폴리우레탄 수지가, 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지에 의해 구성되어 있는 것도 바람직하다. 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄계 수지는, 예를 들어, 폴리에올과 유기 폴리이소사이아네이트와 쇠 신장제의 반응에 의해 수분산형 폴리우레탄 수지로서 얻을 수 있다. 이로써, 폴리우레탄계 수지의 주쇄에 방향족환 구조를 도입할 수 있다.
- [1147] 방향족환 구조를 주쇄에 갖는 폴리우레탄 수지로서, 더 구체적으로는, 일본 특허공개공보 2018-171827호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [1148] 또한, 상술한 수분산형 폴리우레탄 수지에는 내열성, 내수성, 및 내가수 분해성 등을 향상시키는 관점에서, 가교제를 병용해도 된다. 가교제는, 수분산형 폴리우레탄 수지에 대하여, 제3 성분으로서 첨가하는 외부 가교제여도 되며, 또한 수분산형 폴리우레탄 수지의 분자 구조 내에 미리 가교 구조가 되는 반응점을 도입하는 내부 가교제여도 된다.
- [1149] 가교제로는, 아이소사이아네이트기, 옥사졸린기, 카보다이이미드기, 에폭시기, 멜라민 수지 및 실란올기 등을 갖는 화합물을 적합하게 사용할 수 있으며, 카보다이이미드기를 갖는 화합물이 더 적합하다. 또한, 카보다이이미드기를 갖는 화합물을 가교제로서 사용하는 경우, 카보다이이미드기를 갖는 화합물의 첨가량은, 폴리우레탄

수지 중의 카복시기 1.0 mol에 대하여, 카보다이이미드기가 바람직하게는 0.1~3.0 mol, 더 바람직하게는 0.2~2.0 mol, 보다 더 바람직하게는 0.3~1.0 mol이 되는 양이다.

- [1150] 언더코트층(104)에 사용되는 폴리에스터 수지로는, 각종 폴리에스터 수지 및 그들의 변성물을 예시할 수 있다. 이와 같은 폴리에스터 수지의 구체예로는, 테레프탈산, 프탈산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 피로멜리트산, 2-술포아이소프탈산, 5-술포아이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 석신산, 도데칸이산 등의 다가 카복실산 성분과, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-뷰테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오헥틸글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 비스페놀 등의 다이올 성분과의 반응물을 들 수 있으며, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등에 의한 변성물도 포함된다.
- [1151] 언더코트층(104)에 옥사졸린 수지를 사용하는 경우, 언더코트층(104)는 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지를 포함하는 옥사졸린계 수지 조성물에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다.
- [1152] 옥사졸린계 수지 조성물은, 예를 들어, 옥사졸린기 함유량이 6.0~9.0 mmol/g인 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 카복시기 함유량이 0.5~3.5 mmol/g인 수성(메타)아크릴 수지 및 카복시기 함유량이 0.5~2.0 mmol/g인 수성 폴리에스터 수지에 의해 구성되어 있다.
- [1153] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물은, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머, 수성(메타)아크릴 수지 및 수성 폴리에스터 수지의 함계량을 100 질량%로 하여, 예를 들어, 옥사졸린기 함유 수성 폴리머를 10~55 질량%, 수성(메타)아크릴 수지를 10~80 질량%, 수성 폴리에스터 수지를 10~80 질량% 함유한다.
- [1154] 또한, 옥사졸린계 수지 조성물에 있어서는, 예를 들어, 옥사졸린기의 몰수와 카복시기의 몰수의 비율[옥사졸린기의 몰수(x mmol)와 카복시기의 몰수(y mmol)의 비(x/y)×100[mol%]로 나타낸다.]이 150~420 mol%이다.
- [1155] 언더코트층(104)에 사용되는 옥사졸린 수지로서, 더 구체적으로는, 국제공개 제2016/186074호에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [1156] 언더코트층(104)의 두께는, 양호한 접착성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.001 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.005 μm 이상, 더 바람직하게는 0.01 μm 이상, 보다 더 바람직하게는 0.05 μm 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.1 μm 이상, 또한 더 바람직하게는 0.2 μm 이상이다.
- [1157] 또한, 경제적이라는 관점에서 언더코트층(104)의 두께는, 바람직하게는 1.0 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.6 μm 이하, 더 바람직하게는 0.5 μm 이하이며, 또한, 예를 들어 0.1 μm 이하, 또는 예를 들어 0.05 μm 이하여도 된다.
- [1158] (접착제층)
- [1159] 가스 배리어성 적층체에는, 접착제층이 더 형성되어도 된다. 또한, 접착제층에서 언더코트층(104)는 제거된다.
- [1160] 접착제층은, 예를 들어, 가스 배리어성 층(103)과 가스 배리어성 층(103)의 상층 사이에 형성된다. 또한, 상기 상층이 복수의 층으로 형성될 때, 복수의 층 사이에 접착층이 형성되어 있어도 된다. 여기서, 가스 배리어성 층(103)의 상층이란, 가스 배리어성 층(103)의 무기물층(102)과 대향면의 반대측 면에 적층되는 층을 말한다.
- [1161] 접착제층은, 공지된 접착제를 포함하는 것이면 된다. 접착제로는, 유기 타이타늄 수지, 폴리에틸렌이민 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 실리콘 수지 및 알킬타이타네이트, 폴리에스터폴리뷰타다이엔 등으로 구성되어 있는 라미네이트 접착제, 또는 1액형, 2액형의 폴리올과 다가 아이소사이아네이트, 수계 우레탄, 아이오노머 등을 들 수 있다. 또는, 아크릴 수지, 아세트산바이닐 수지, 우레탄 수지, 폴리에스터 수지 등을 주원료로 한 수성 접착제를 사용해도 된다.
- [1162] 또한, 가스 배리어성 적층체(100)의 용도에 따라, 접착제에 경화제, 실란 커플링제 등의 다른 첨가물을 첨가해도 된다. 가스 배리어성 적층체의 용도가, 레토르트 등의 열수 처리에 사용되는 것인 경우, 내열성이나 내수성의 관점에서, 폴리우레탄 접착제로 대표되는 드라이 라미네이트용 접착제가 바람직하며, 용제계의 2액 경화 타입의 폴리우레탄 접착제가 보다 바람직하다.
- [1163] (가스 배리어성 적층체의 제조 방법)
- [1164] 제5 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체(100)의 제조 방법은, 예를 들어, 기재층(101)을 준비하는 공정과, 기재층(101) 상에 무기물층(102)를 형성하는 공정과, 무기물층(102)가 형성된 기재층(101)의 상부에 가

스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함한다. 또한, 무기물층(102)를 형성하는 공정 후, 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정 전에, 무기물층(102) 상에 언더코트층(104)를 형성하는 공정을 더 포함해도 된다.

- [1165] 기재층(101) 상에 무기물층(102)를 형성하는 공정에는, 예를 들어 전술한 무기물층(102)의 형성 방법을 이용할 수 있다.
- [1166] 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정은, 예를 들어, 경화 전의 혼합물을 가스 배리어용 도재로서 무기물층(102)에 도공하고, 이어서, 건조시킴으로써 도공층을 얻는 공정과, 상기 도공층을 가열하여, 폴리카복실산에 포함되는 카복시기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기를 탈수축합 반응시킴으로써, 아마이드 결합을 갖는 가스 배리어성 층(103)을 형성하는 공정을 포함한다.
- [1167] 가스 배리어용 도재를 무기물층(102)에 도포하는 방법은, 한정되지 않으며, 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 메이어바 코터, 에어나이프 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 그라비아 오프셋, 아크 그라비아 코터, 그라비아 리버스 및 제트 노즐 방식 등의 그라비아 코터, 톱피드 리버스 코터, 보텀피드 리버스 코터 및 노즐피드 리버스 코터 등의 리버스를 코터, 5본 롤 코터, 립 코터, 바 코터, 바 리버스 코터, 다이 코터 등, 공지된 도공기를 사용하여 도공하는 방법을 들 수 있다.
- [1168] 도공량(웨트 두께)은, 얻어지는 가스 배리어성 적층체의 배리어 성능을 보다 양호한 것으로 하는 관점에서, 바람직하게는 $0.05\ \mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이상이다.
- [1169] 또한, 얻어지는 가스 배리어성 적층체가 켜지는 것을 억제하는 관점 및 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 보다 효과적으로 진행시키는 관점에서, 웨트 두께는, 바람직하게는 $300\ \mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $200\ \mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $100\ \mu\text{m}$ 이하이다.
- [1170] 건조 및 열처리는, 건조 후, 열처리를 실시해도 되며, 건조와 열처리를 동시에 실시해도 된다.
- [1171] 건조, 가열 처리하는 방법은, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면 한정되지 않으며, 가스 배리어용 도재를 경화하는 것, 경화된 가스 배리어용 도재를 가열할 수 있는 방법이면 된다. 예를 들어, 오븐, 드라이어 등의 대류 전열에 의한 것, 가열 물 등의 전도 전열에 의한 것, 적외선, 원적외선·근적외선의 히터 등의 전자파를 사용하는 복사 전열에 의한 것, 마이크로파 등 내부 발열에 의한 것을 들 수 있다. 건조, 가열 처리에 사용하는 장치로는 제조 효율의 관점에서 건조와 가열 처리 쌍방을 실시할 수 있는 장치가 바람직하다. 그 중에서도 구체적으로는 건조, 가열, 어닐링 등의 여러 가지 용도로 이용할 수 있다는 관점에서 열풍 오븐을 사용하는 것이 바람직하며, 또한, 필름으로의 열전도 효율이 우수하다는 관점에서 가열 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 건조, 가열 처리에 사용하는 방법을 적절히 조합해도 된다. 구체적으로는, 열풍 오븐과 가열 물을 병용해도 되며, 예를 들어, 열풍 오븐으로 가스 배리어용 도재를 건조 후, 가열 물로 가열 처리를 실시하면, 가열 처리 공정이 단 시간으로 되어 제조 효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 열풍 오븐만으로 건조와 가열 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [1172] 가열 처리 조건에 대해서는, 예를 들어, 가열 처리 온도가 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$, 가열 처리 시간이 1초~1분이며, 바람직하게는 가열 처리 온도가 $120\sim 240^{\circ}\text{C}$, 가열 처리 시간이 1초~31분, 보다 바람직하게는 가열 처리 온도가 $170^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$, 가열 처리 시간이 1초~30초, 더 바람직하게는 가열 처리 온도가 $200^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$, 가열 처리 시간이 1초~10초이다. 또한, 상술한 바와 같이 가열 물을 병용함으로써 단시간으로의 가열 처리가 가능하게 된다.
- [1173] 또한, 폴리카복실산에 포함되는 -COO-기와 폴리아민 화합물에 포함되는 아미노기의 탈수축합 반응을 효과적으로 진행시키는 관점에서, 가열 처리 온도 및 가열 처리 시간은 가스 배리어용 도재의 웨트 두께에 따라 조정하는 것이 중요하다.
- [1174] 가스 배리어용 도재가 건조, 열처리됨으로써, 폴리카복실산의 카복시기가 폴리아민이나 다가 금속 화합물과 반응하여, 공유 결합 및 이온 가교됨으로써, 레토르트 처리 후에 있어도 양호한 가스 배리어성을 갖는 가스 배리어성 층(103)이 형성된다.
- [1175] 제5 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체는, 가스 배리어 성능이 우수하여, 예를 들어, 포장 재료, 그 중에서도 높은 가스 배리어성이 요구되는 내용물의 식품 포장 재료를 비롯하여, 의료 용도, 공업 용도, 일상 잡화 용도 등 다양한 포장 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [1176] 또한, 제5 실시형태에 있어서의 가스 배리어성 적층체는, 예를 들어, 높은 배리어 성능이 요구되는, 진공 단열용 필름; 일렉트로루미네선스 소자, 태양 전지 등을 봉지하기 위한 봉지용 필름; 등으로서 적합하게 사용할 수

있다.

- [1177] 제5 실시형태에 있어서, 가스 배리어성 적층체를 포함하여 구성되는 적층 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.
- [1178] (적층 구조예 1)
- [1179] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층
- [1180] (적층 구조예 2)
- [1181] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리올레핀층
- [1182] (적층 구조예 3)
- [1183] 기재층(101)(PET 기재)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착제층/폴리올레핀층
- [1184] (적층 구조예 4)
- [1185] 기재층(101)(PET 기재)/언더코트층(104)/무기물층(102)(알루미나 증착층)/가스 배리어성 층(103)/접착제층/폴리아마이드층/접착제층/폴리올레핀층
- [1186] 여기서, 적층 구조 중에, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(1-뷰텐) 등의 폴리올레핀에 의해 구성되는 폴리올레핀층을 포함함으로써, 가스 배리어성 적층체에 있어서, 내핀홀성, 내균열성 및 내열성 등을 양호하게 하면서, 고습도하의 가스 배리어 성능이나 레토르트 처리 후의 가스 배리어 성능의 저하를 보다 한층 억제할 수 있다.
- [1187] 이상, 도면을 참조하면서 제1~제5 실시형태에 대하여 기술했지만, 이들은 제1~제5 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.

[1188] 실시예

- [1189] ★ 표 번호는 전면적으로 수정 실시예 전에도 표 있음
- [1190] 이하, 제1~제5 실시형태를, 실시예·비교예를 참조하여 상세하게 설명한다. 또한, 제1~제5 실시형태는, 이들 실시예의 기재에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [1191] <제1 실시형태의 실시예>
- [1192] (실시예 1)
- [1193] (1) 가스 배리어용 도재의 제작
- [1194] 폴리아크릴산(PPA) 수용액(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)을 정제수로 희석하여, PPA 농도의 10%의 수용액을 제작하고, 카복실기 1 mol에 대하여, 1.5 mol의 암모니아가 되도록 10%의 암모니아수를 첨가하여, PPA 농도가 7.38%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.
- [1195] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(ZnO: 칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄(칸토 화학사 제조)을 첨가하여 혼합, 교반하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (산화아연)/(PPA의 카복실기)가 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, PPA의 카복실기에 대하여 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 이와 같이 하여 혼합액(A)를 제작하였다.
- [1196] 이어서, 폴리에틸렌이민(PEI: 일본 촉매 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여 PEI의 농도 10%인 수용액으로 한 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.
- [1197] 다음에, 상기 혼합액(A)에, 상기 폴리에틸렌이민 수용액을, (PEI의 질소)/(PAA의 카복실기)가 mol비로 0.55가 되는 비율로 혼합하여, 혼합액(B)를 조제하였다.
- [1198] 또한, 상기 혼합액(B)를 PPA+ZnO+PEI의 고형분 농도가 2%가 되도록 정제수를 첨가하고, 균일 용액이 될 때까지 교반하였다. 또한, 인산수소암모늄((NH₄)₂HPO₄: 칸토 화학사 제조)이 PPA의 카복실기 1 mol에 대하여 1×10^{-3} mol이 되도록 고형분 농도 2%의 인산수소암모늄 수용액을 첨가·교반한 후, 활성제(카오사 제조, 상품명: 에멀젼 120)를 PPA+ZnO+PEI의 고형분에 대하여, 0.3 질량%가 되도록, 고형분 농도 1%의 활성제 수용액을 혼합하여,

가스 배리어용 도재를 조정하였다.

- [1199] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1200] 무기물층으로서 산화알루미늄을 기재층의 12 μm PET 필름에 증착한 투명 증착 필름(미쓰이 화학 토셀로 주식회사 제조, 모델 번호: TL-PET-H)을 준비하였다. 이 필름을 유리판에 붙이고, 어플리케이션으로 건조 후의 막 두께가 0.2 μm 가 되도록 가스 배리어용 도재를 도포하였다. 그리고, 유리판마다 120℃에서 5분, 열풍 건조기로 건조시켰다. 건조시킨 필름의 양단을 고정하여 필름을 중공 상태로 한 다음, 150℃에서 1분의 조건으로 열풍 건조기로 열처리를 실시하였다. 이상에 의해, 투명 증착 필름 상에 가스 배리어성 층을 형성하여, 가스 배리어 적층체를 제작하였다.
- [1201] 가스 배리어성 층의 제작 조건을 표 7에 나타낸다.
- [1202] (3) 가스 배리어성 층의 분석
- [1203] 또한, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다.
- [1204] XPS 분석 조건
- [1205] 분석 장치: KRATOS사 제조 AXIS-NOVA
- [1206] X선원: 단색화 Al-K α
- [1207] X선원 출력: 15 kV, 10 mA
- [1208] 분석 영역: 300×700 μm
- [1209] 분석 시: 대전 보정용 중화층 사용
- [1210] 시료 사이즈: 1×1 cm
- [1211] XPS 분석의 결과를 표 8에 나타낸다.
- [1212] TOF-SIMS 분석 조건
- [1213] 측정 전처리: Ar-GCIB로 표면 에칭
- [1214] GCIB: 5 kV, 5 μA
- [1215] GCIB 처리 시간: TOF-SIMS의 스펙트럼 패턴이 변화되지 않게 된 시점
- [1216] 분석 장치: 얼박·파이사 제조 PHI nano-TOFII
- [1217] 1차 이온: Bi_3^{2+}
- [1218] 1차 이온원 출력: 30 kV, 0.5 μA
- [1219] 분석 영역: 300×300 μm (1차 이온빔의 주사 영역)
- [1220] 분석 시, 장치에 부착된 저에너지 전자선 및 저에너지 Ar 이온 조사에 의해, 대전 중화를 실시하였다. TOF-SIMS 분석에서 얻은 데이터를 상술한 방법에 기초하여 해석한 결과를 표 9에 나타낸다. $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 강도로 규격화한 상대 질량 피크 강도란, 각 프래그먼트의 질량 피크 강도를 $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 강도($I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$)로 나눈 값이다.
- [1221] (4) 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1222] 두께 70 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성면과 맞붙여서, 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 접착제는, 미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케락 A525S를 9 질량부, 아이소사이아네이트계 경화제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케네이트 A50) 1 질량부 및 아세트산에틸을 7.5 질량부 배합한 것을 사용하였다.
- [1223] (5) 2층 라미네이트 구조의 수증기 투과율의 평가

- [1224] (4)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체를 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접어, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 물 70 cc 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하고, 이것을 고온 고압 레토르트 살균 장치로, 130℃에서 30분 레토르트 처리를 실시하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.
- [1225] 상기 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름을 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 겹쳐서 가스 배리어성 적층 필름을 되접고, 2쪽을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 표면적이 0.01 m²가 되도록 봉지를 제작하고, 40℃ 90% RH의 조건에서 300 시간 방치하여, 방치 전후의 중량 변화에 의해, 수증기 투과율[g/(m² · day)]을 측정하였다.
- [1226] 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [1227] (실시에 2)
- [1228] 인산수소암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.01 mol로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 층을 제작하였다. 제작 조건을 표 3에 함께 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 8 및 9에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [1229] (실시에 3)
- [1230] 인산수소암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.1 mol로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 3에 함께 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 8 및 9에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [1231] (실시에 4)
- [1232] 인산수소암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.2 mol로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 3에 함께 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 8 및 9에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [1233] (실시에 5)
- [1234] 실시예 1의 고형분 농도 2%의 인산수소암모늄((NH₄)₂HPO₄) 수용액 대신에, 포스폰산(별명, 아인산)(칸토 화학사 제조, H₃PO₃)을 암모니아수로 중화한, 고형 농도 2%의 포스폰산암모늄염((NH₄)₂HPO₃) 수용액을 준비하고, 포스폰산암모늄염의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.01 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제조 조건을 표 3에 함께 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 8 및 9에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.
- [1235] (비교예 1)
- [1236] 인산수소암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.0001 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 3에 함께 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 8 및 9에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

표 7

	기재층+무기물층	가스 배리어성 층				건조		열처리		두께
		PEI/PPA	ZnO/PPA	인 화합물 /PPA		온도 (°C)	시간(분)	온도 (°C)	시간(분)	
				종류	첨가량					
실시예 1	TL-PET	0.55	0.3	인산	0.001	120	5	150	1	0.2
실시예 2	TL-PET	0.55	0.3	인산	0.01	120	5	150	1	0.2
실시예 3	TL-PET	0.55	0.3	인산	0.1	120	5	150	1	0.2
실시예 4	TL-PET	0.55	0.3	인산	0.2	120	5	150	1	0.2
실시예 5	TL-PET	0.55	0.3	포스폰산	0.01	120	5	150	1	0.2
비교예 1	TL-PET	0.55	0.3	인산	1×10 ⁻⁴	120	5	150	1	0.2

[1237]

표 8

	XPS 측정 결과 (atomic%)				
	C	O	N	Zn	P
실시예 1	64.1	24.4	7.7	3.8	0
실시예 2	63.7	24.8	7.7	3.7	0.1
실시예 3	60.5	27.7	7.3	3.5	1.0
실시예 4	57.4	30.5	6.9	3.4	1.8
실시예 5	63.8	24.7	7.7	3.7	0.1
비교예 1	64.2	24.3	7.6	3.9	0

[1238]

표 9

Total Ion Counts		질량 피크 강도							C ₃ H ₃ O ₂ ⁻ 의 강도로 규격화된 상대 질량 피크 강도					
	양 2차 이온	음 2차 이온	CN ⁻	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	⁶⁴ ZnPO ₄ H ⁻	CN ⁻	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	PO ₂ ⁻ +PO ₃ ⁻	PO ₂ ⁻ /PO ₃ ⁻	⁶⁴ ZnPO ₄ H ⁻
실시예 1	6491689	7747805	0.044	0.034	0.00046	0.0022	3.8 × 10 ⁻⁵	1.3	1.0	0.013	0.065	0.078	0.21	1.1 × 10 ⁻³
실시예 2	6898339	8571746	0.042	0.033	0.0044	0.019	1.8 × 10 ⁻⁴	1.3	1.0	0.13	0.56	0.69	0.23	5.3 × 10 ⁻³
실시예 3	7741692	8556996	0.038	0.038	0.0063	0.030	4.9 × 10 ⁻⁴	0.99	1.0	0.17	0.80	0.96	0.21	1.3 × 10 ⁻²
실시예 4	8510871	9036240	0.031	0.039	0.0078	0.037	8.9 × 10 ⁻⁴	0.81	1.0	0.20	0.95	1.1	0.21	2.3 × 10 ⁻²
실시예 5	6661788	8178350	0.042	0.032	0.0097	0.020	6.9 × 10 ⁻⁵	1.3	1.0	0.30	0.63	0.93	0.47	2.1 × 10 ⁻³
비교예 1	6838528	7950414	0.047	0.038	0.00054	0.0037	2.1 × 10 ⁻⁵	1.2	1.0	0.014	0.097	0.11	0.15	5.4 × 10 ⁻⁴

표 10

	2층 라미네이트 구조
	레토르트 후의 수증기 투과율
	[g/(m ² · day)]
실시예 1	2.1
실시예 2	0.60
실시예 3	0.70
실시예 4	1.3
실시예 5	1.6
비교예 1	5.1

[1240]

[1241] TOF-SIMS 분석에 있어서, 내수성이 높은 결합인 인산-아연 결합의 존재를 나타내는 프래그먼트인 $^{64}\text{ZnPO}_4\text{H}^-$ 의 질량 피크 강도가 작은 비교예에서는, 2층 라미네이트 구조의 레토르트 처리 후의 수증기 배리어성이 낮다. 한편, 제1 실시형태에 관련되는 가스 배리어성 적층체이면, 레토르트 처리 후에 높은 가스 배리어성을 나타내는 가스 배리어성 적층체로 할 수 있었다.

[1242] <제1 실시형태의 추가 실시예: 2층 라미네이트 구조>

[1243] 상기 실시예 1~5, 비교예에서는, 2층 라미네이트 구조의 수증기 투과율에 대하여 평가하였다. 이들에 더하여, 이하와 같이 하여 2층 라미네이트 구조의 산소 투과율, 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작과 평가(산소 투과율 및 수증기 투과율)도 실시하였다.

[1244] (실시예 1')

[1245] (1) 가스 배리어용 도재의 제작

[1246] 실시예 1과 동일하게 하여, 우선, 가스 배리어용 도재를 제작하였다.

[1247] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작

[1248] 가스 배리어용 도재로서, 상기한 것을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여, 2층 라미네이트 구조 레토르트 처리 후의 필름을 얻었다.

[1249] (3) 2층 라미네이트 구조의 수증기 투과율의 평가

[1250] 얻어진 2층 라미네이트 구조 레토르트 처리 후의 필름의 산소 투과율[mL/(m² · day · MPa)]을, 모콘사 제조 OX-TRAN2/1을 사용하여, JIS K 7126에 준하여, 20℃ 90% RH의 조건에서 측정하였다.

- [1251] (4) 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1252] 우선, 두께 60 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 두께 15 μm 의 나일론 필름(유니티카사 제조, 상품명: 엠블렘 ONBC)을 첩합(貼合)한 적층체를 준비하였다.
- [1253] 상기 적층체의 나일론 필름면에 접착제를 도공하고, 실시예 1'의 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 첩합하여, 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 사용한 접착제는, 실시예 1의 (4)와 동일하다. 얻어진 가스 배리어성 적층체를 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 물 70 cc 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하고, 이것을 고온 고압 레토르트 살균 장치로 130℃에서 30분 레토르트 처리를 실시하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.
- [1254] (5) 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성의 평가
- [1255] 실시예 1'에서 얻어진 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 수증기 투과율을, 실시예 1의 수증기 투과율과 동일한 방법으로 평가하였다. 또한, 산소 투과율을 실시예 1'의 (1)과 동일한 방법으로 평가하였다. 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 11에 나타낸다.
- [1256] (실시예 2')
- [1257] 가스 배리어용 도재로서 실시예 2에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 1'와 동일하게 하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성(2층 라미네이트 구조의 산소 투과율, 3층 라미네이트 구조의 산소 투과율 및 수증기 투과율)을 평가하였다. 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 11에 나타낸다.
- [1258] (실시예 3')
- [1259] 가스 배리어용 도재로서 실시예 3에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 1'와 동일하게 하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성(2층 라미네이트 구조의 산소 투과율)을 평가하였다. 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 11에 나타낸다.
- [1260] (실시예 4')
- [1261] 가스 배리어용 도재로서 실시예 5에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 1'와 동일하게 하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성(2층 라미네이트 구조의 산소 투과율, 3층 라미네이트 구조의 산소 투과율 및 수증기 투과율)을 평가하였다. 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 11에 나타낸다.
- [1262] (비교예')
- [1263] 가스 배리어용 도재로서 비교예에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 1'와 동일하게 하여, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성(2층 라미네이트 구조의 산소 투과율, 3층 라미네이트 구조의 산소 투과율 및 수증기 투과율)을 평가하였다. 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

표 11

	2층 라미네이트 구조	3층 라미네이트 구조	
	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율
	[ml/(m ² · day · MPa)]	[ml/(m ² · day · MPa)]	[g/(m ² · day)]
실시에 1'	0.80	0.80	1.1
실시에 2'	0.80	0.70	1.3
실시에 3'	2.5	—	—
실시에 4'	0.90	1.0	1.5
비교예 1	3.6	0.90	1.9

[1264]

[1265] 표 11에 나타내는 바와 같이, 실시예 1'~4'에 있어서도 높은 가스 배리어성을 확인할 수 있었다.

[1266] <제2 실시형태의 실시예>

[1267] (실시에 1)

[1268] (1) 가스 배리어용 도재의 제작

[1269] 폴리아크릴산(PAA) 수용액(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)을 정제수로 희석하여, PAA의 농도 10%인 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 10% 암모니아수를 첨가하였다. 암모니아의 양은 PAA의 카복실기 1 mol에 대하여 1.5 mol의 암모니아가 되도록 하였다. 이와 같이 하여, PAA의 농도가 7.38%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.

[1270] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(ZnO: 칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄(칸토 화학사 제조)을 첨가하여 혼합, 교반하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (산화아연)/(PAA의 카복실기)가 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, PAA의 카복실기에 대하여 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 이와 같이 하여, 혼합액(A)를 제작하였다.

[1271] 이어서, 폴리에틸렌이민(PEI: 일본 촉매사 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여, PEI의 농도 10%인 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.

[1272] 다음에, 상기 혼합액(A)와 상기 폴리에틸렌이민 수용액을, (PEI의 질소)/(PAA의 카복실기)가 mol비로 0.55가 되는 비율로 혼합하여, 혼합액(B)를 조제하였다.

[1273] 또한, 상기 혼합액(B)에, PAA+ZnO+PEI의 고형분 농도가 2%가 되도록 정제수를 첨가하여, 균일 용액이 될 때까지 교반하였다.

[1274] 또한, 인산수소암모늄(칸토 화학사 제조, (NH₄)₂HPO₄)의 양이 PAA의 카복실기 1 mol에 대하여 1×10⁻³ mol이 되도록, 고형분 농도 2%의 인산수소암모늄 수용액을 첨가·교반하였다.

[1275] 그 후, 활성제(카오사 제조, 상품명: 에멀젠 120)의 양이, PAA+ZnO+PEI의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록, 고형분 농도 1%의 활성제 수용액을 혼합하였다.

[1276] 이상과 같이 하여, 가스 배리어용 도재를 조제하였다.

[1277] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작

[1278] 무기물층으로서 산화알루미늄을 기재층의 12 μm PET 필름에 증착한 투명 증착 필름(미쓰이 화학 토셀로 주식회사 제조, 모델 번호: TL-PET-H)을 유리판에 붙였다. 이 투명 증착 필름의 증착면에, 어플리케이션으로 건조 후의 막 두께가 0.2 μm가 되도록 가스 배리어용 도재를 도포하였다. 도포 후, 유리판마다 120℃에서 5분 열풍 건조기로 건조시켰다.

[1279] 건조시킨 필름의 양단을 고정하여 필름을 중공 상태로 한 다음, 150℃에서 시간 1분의 조건으로 열풍 건조기로

열처리를 실시하고, 투명 증착 필름 상에 가스 배리어성 층을 형성하였다. 이와 같이 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다.

[1280] 가스 배리어성 층의 제작 조건을 표 12에 나타낸다.

[1281] (3) 가스 배리어성 층의 분석

[1282] 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, ATR-IR 분석, XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석을 실시하였다.

[1283] (3-1) ATR-IR 분석

[1284] 전술한 기재와 같이 하여, 기재(PET)의 영향을 제거한 스펙트럼을 얻었다. 그리고, 그 스펙트럼에 기초하여, 피크 면적 비율 D/A를 구하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[1285] (3-2) XPS 분석

[1286] 가스 배리어성 적층체를 1×1 cm로 절단한 샘플을 사용하여 분석하였다. 구체적인 분석 조건은 전술한 바와 같이 하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[1287] (3-3) TOF-SIMS 분석

[1288] 우선, 전처리로서, Ar-GCIB 에칭에 의해, 가스 배리어성 층의 내부를 노출시켰다. Ar-GCIB 에칭의 구체적 조건은 전술한 바와 같이 하였다.

[1289] 그 후, TOF-SIMS 분석을 실시하였다. 구체적인 조건은 전술한 바와 같이 하였다.

[1290] TOF-SIMS 분석에서 얻은 데이터를 상술한 방법에 기초하여 해석한 결과를 표 14에 나타낸다. 표 14에 있어서, $C_3H_3O_2^-$ 의 강도로 규격화한 상대 질량 피크 강도란, 각 프래그먼트의 질량 피크 강도를 $C_3H_3O_2^-$ 의 강도: I($C_3H_3O_2^-$)로 나눈 값이다.

[1291] (4) 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작

[1292] 두께 70 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 맞붙여, 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 접착제로는, 미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케락 A525S): 9 질량부, 아이소시아네이트계 경화제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케네이트 A50): 1 질량부 및 아세트산에틸: 7.5 질량부를 배합한 것을 사용하였다.

[1293] (5) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가

[1294] (4)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체를, 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 물을 70 cc 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하였다. 이 봉지를 고온 고압 레토르트 살균 장치를 사용하여, 130℃에서 30분 레토르트 처리하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.

[1295] 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름을, 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 겹쳐서 가스 배리어성 적층 필름을 되접고, 2쪽을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 표면적이 0.01 m^2 가 되도록 봉지를 제작하였다. 이 봉지를 40℃, 90% RH의 조건에서 300시간 방치하였다. 방치 전후의 중량 변화에 의해, 수증기 투과율[g/($m^2 \cdot day$)]을 측정하였다.

[1296] 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

[1297] (실시예 2)

[1298] 인산수소암모늄의 농도를, 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.01 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.

[1299] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

- [1300] (실시예 3)
- [1301] 인산수소암모늄의 농도를, 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.1 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.
- [1302] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.
- [1303] (실시예 4)
- [1304] 인산수소암모늄의 농도를, 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.2 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.
- [1305] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.
- [1306] (실시예 5)
- [1307] 실시예 1의 고형분 농도 2%의 인산수소암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 수용액 대신에, 포스폰산(별명, 아인산)(칸토 화학사 제조, H_3PO_3)을 암모니아수로 중화한, 고형분 농도 2%의 포스폰산암모늄염($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$) 수용액을 사용한 것, 또한, 포스폰산암모늄염의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.01 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.
- [1308] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.
- [1309] (실시예 6)
- [1310] 실시예 1의 고형분 농도 2%의 인산수소암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 수용액 대신에, 포스핀산(별명, 차아인산)(칸토 화학사 제조, H_3PO_2)을 암모니아수로 중화한, 고형분 농도 2%의 포스핀산암모늄염($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_2$) 수용액을 사용한 것, 또한, 포스핀산암모늄염의 농도를 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여, 0.01 mol로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.
- [1311] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 6에 나타낸다.
- [1312] (비교예 1)
- [1313] 인산수소암모늄의 농도를, 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.0001 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 3에 나타낸다.
- [1314] 실시예 1과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 4 및 5에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.
- [1315] (실시예 7)
- [1316] (1) 가스 배리어용 도재의 제작
- [1317] 우선, 폴리아크릴산(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)의 카복실기에 대하여 10% 암모니아수(와코 준야쿠 공업사 제조)의 암모니아가 150 당량%가 되도록 첨가, 정제수를 더 첨가하여 농도가 7.29 질량%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.
- [1318] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄을 첨가하여 혼합, 교반하여 혼합액(A)를 제작하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 0.225가 되는 양으로 하였다. 또한, 탄

산암모늄은, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)가 1.0이 되는 양으로 하였다.

[1319] 이어서, 폴리에틸렌이민(일본 촉매사 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여 10% 용액으로 한 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.

[1320] 또한, 인산수소이암모늄(칸토 화학사 제조($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$))에 정제수를 첨가하여 10% 수용액을 조제하였다.

[1321] 다음에, 상기 혼합액(A), 상기 폴리에틸렌이민 수용액 및 상기 인산수소이암모늄 용액을, (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 0.55, 또한, $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 몰수)/(폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 0.01이 되는 비율로 혼합하여 혼합액(B)를 조제하였다.

[1322] 또한, 상기 혼합액(B)의 고형분 농도가 1.5%가 되도록 정제수를 첨가하여, 균일 용액이 될 때까지 교반하였다. 그리고, 활성화제(카오사 제조, 상품명: 에멀젠 120)를, 혼합액(B)의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록 첨가, 혼합하였다. 이상과 같이 하여 가스 배리어용 도재를 조제하였다.

[1323] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작

[1324] 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사 제조, PET12)의 코로나 처리면에, 이하의 방법으로 언더코트층(UC)를 형성하였다.

[1325] 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사 제조, PET12)을 기재로 하고, 이 편면에 하기 조성의 수지 조성물을 메이어바로 도포하여 건조시켰다. 이로써, 건조 후의 두께가 0.20 μm 인 언더코트(UC)층을 형성하였다.

[1326] (조성)

[1327] 주제(主劑): 폴리우레탄 수지 수분산액(미쓰이 화학사 제조, 제품명: 타케락 WS-4033, 방향족 폴리에스터형 폴리우레탄 수지)

[1328] 가교제: 카보다이이미드기를 갖는 화합물(닛신보 케미컬사 제조, 제품명: 카르보다이트 SV-02)

[1329] 배합비: 주제 중의 폴리우레탄 수지의 카복실기 1.0 mol에 대하여, 가교제 중의 카보다이이미드기가 0.4 mol이 되도록, 주제에 가교제를 배합하였다.

[1330] 다음에, 언더코트층 상에, 이하의 방법으로 알루미늄 증착층을 형성하였다.

[1331] UC층 상에, 고주파 유도 가열 방식에 의해, 알루미늄을 가열 증발시켜, 산소를 도입하면서 증착함으로써, 두께 7 Nm의 산화알루미늄막을 형성하였다. 이로써 산화알루미늄 증착 PET 필름을 얻었다. 이 산화알루미늄 증착 PET 필름의 수증기 투과도는 1.5 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 였다.

[1332] 그리고, 증착층 상에, 상기 (1)에서 제작한 가스 배리어용 도재를, 메이어 바로 건조 후의 도공량이 0.2 μm 가 되도록 도포하고, 열풍 건조기를 사용하여 온도; 130℃, 시간; 6.5초의 조건에서 열처리하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.

[1333] (3) 가스 배리어성 층의 분석

[1334] 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, 실시예 1의 (3)과 동일한 분석을 하였다. 분석 결과를 표 13 및 14에 나타낸다.

[1335] (4) 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작

[1336] 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여, 실시예 1의 (4)와 동일하게 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다.

[1337] (5) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가

[1338] 상기 (4)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체에 대하여, 실시예 1의 (6)과 동일하게 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가를 실시하였다. 결과를 표 15에 나타낸다.

[1339] (실시예 8)

[1340] 인산수소이암모늄의 농도를, 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.03 mol로 한 것 이외에는, 실시예 7과 동일하게 가스 배리어용 도재를 제작하고, 그리고 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 12에 나타낸다.

[1341] 실시예 7과 동일하게, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 13 및 14에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 15에 나타낸다.

표 12

	기재층+무기물층	가스 배리어성 층					건조		열처리		두께 μ m
		PEI/PPA	ZnO/PPA	인 화합물 /PAA		온도 (°C)	시간(분)	온도 (°C)	시간(초)		
				종류	첨가량						
실시예 1	TL-PET-H	0.55	0.3	인산	0.001	120	5	150	60	0.2	
실시예 2	TL-PET-H	0.55	0.3	인산	0.01	120	5	150	60	0.2	
실시예 3	TL-PET-H	0.55	0.3	인산	0.1	120	5	150	60	0.2	
실시예 4	TL-PET-H	0.55	0.3	인산	0.2	120	5	150	60	0.2	
실시예 5	TL-PET-H	0.55	0.3	포스포산(아인산)	0.01	120	5	150	60	0.2	
실시예 6	TL-PET-H	0.55	0.3	포스포산(차아인산)	0.01	120	5	150	60	0.2	
비교예 1	TL-PET-H	0.55	0.3	인산	1 × 10 ⁻⁴	120	5	150	60	0.2	
실시예 7	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	인산	0.01	-	-	130	6.5	0.2	
실시예 8	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	인산	0.03	-	-	130	6.5	0.2	

[1342]

표 13

	XPS 측정 결과 (atomic%)					ATR-IR 분석 결과
	C	O	N	Zn	P	피크 면적 비율 D / A
실시예 1	64.1	24.4	7.7	3.8	0.0	0.67
실시예 2	63.7	24.8	7.7	3.7	0.1	0.67
실시예 3	60.5	27.7	7.3	3.5	1.0	0.63
실시예 4	57.4	30.5	6.9	3.4	1.8	0.61
실시예 5	63.8	24.7	7.7	3.7	0.1	0.69
실시예 6	63.9	24.6	7.6	3.8	0.1	0.69
비교예 1	64.2	24.3	7.6	3.9	0.0	0.67
실시예 7	64.9	24.1	8.1	2.8	0.1	0.75
실시예 8	64.8	24.0	8.0	2.9	0.3	0.76

[1343]

표 14

	Total Ion Counts		질량 피크 강도				C ₃ H ₃ O ₂ ⁻ 의 강도로 규격화된 상대 질량 피크 강도				
	양 2차 이온	음 2차 이온	CN ⁻	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	CN ⁻	C ₃ H ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	PO ₂ ⁻ + PO ₃ ⁻
실시예 1	6491689	7747805	0.0439	0.0341	0.0005	0.0022	1.29	1.00	0.01	0.06	0.08
실시예 2	6898339	8571746	0.0420	0.0335	0.0044	0.0186	1.25	1.00	0.13	0.56	0.69
실시예 3	7741692	8556996	0.0376	0.0380	0.0063	0.0302	0.99	1.00	0.17	0.80	0.96
실시예 4	8510871	9036240	0.0311	0.0386	0.0078	0.0366	0.81	1.00	0.20	0.95	1.15
실시예 5	6661788	8178350	0.0415	0.0323	0.0097	0.0204	1.28	1.00	0.30	0.63	0.93
실시예 6	7099614	9634023	0.0413	0.0346	0.0148	0.0121	1.19	1.00	0.43	0.35	0.78
비교예 1	6838528	7950414	0.0467	0.0379	0.0001	0.0004	1.23	1.00	0.00	0.01	0.01
실시예 7	5786522	8046471	0.0389	0.0351	0.0041	0.0187	1.11	1.00	0.12	0.53	0.65
실시예 8	5129453	7745046	0.0367	0.0318	0.0090	0.0392	1.16	1.00	0.28	1.24	1.52

표 15

가스 배리어성 적층체	2층 라미네이트 구조체
	레토르트 후의 수증기 투과율
	[g/(m ² · day)]
실시예 1	2.1
실시예 2	0.6
실시예 3	0.7
실시예 4	1.3
실시예 5	1.6
실시예 6	3.9
비교예 1	5.1
실시예 7	1.6
실시예 8	1.8

[1345]

[1346] 각 표에 나타내는 정보로부터, $\{I(\text{PO}_2^-)+I(\text{PO}_3^-)\}/I(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-)$ 의 값($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 의 강도로 규격화한 $\text{PO}_2^-+\text{PO}_3^-$ 의 강도) 어느 정도 크고, 또한, 금속 원소(Zn)의 조성 비율이 1~15 atomic%인 가스 배리어성 층을 구비하는 가스 배리어성 적층체(실시예 1~8)는, 레토르트 처리 후에 있어서도 비교적 작은 수증기 투과율을 나타냈다.

[1347] <제2 실시형태의 추가 실시예: 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작과 평가>

[1348] 상기 실시예 1~8에서는, 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하여, 평가하였다.

[1349] 이들에 더하여, 이하와 같이 하여, 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작·평가도 실시하였다.

[1350] (실시예 2')

[1351] (1) 가스 배리어용 도재의 제작

[1352] 실시예 2와 동일하게 하여, 우선, 가스 배리어용 도재를 제작하였다.

[1353] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작

[1354] 가스 배리어용 도재로서 상기한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1의 (2)와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다.

[1355] (3) 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작

[1356] 우선, 두께 60 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 두께 15 μm 의 나일론 필름(유니티카사 제조, 상품명: (엠블렘 ONBC))을 맞붙인 적층체를 준비하였다.

[1357] 상기 적층체의 나일론 필름면에 접착제를 도공하고, (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 맞붙여, 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 사용한 접착제는, 실시예 1의 (4)와 동

일하다.

(4) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가

(3)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체를, 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 물을 70 cc 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하였다. 이 봉지를, 고온 고압 레토르트 살균 장치를 사용하여, 130℃에서 30분 레토르트 처리하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.

상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름의 산소 투과율[$\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]을, 모콘사 제조 OX-TRAN2/21을 사용하여, JIS K 7126에 준하여, 20℃, 90% RH의 조건에서 측정하였다.

또한, 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름을, 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 겹쳐서 가스 배리어성 적층 필름을 되접고, 2쪽을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 표면적이 0.01 m^2 가 되도록 봉지를 제작하였다. 이 봉지를 40℃, 90% RH의 조건에서 300시간 방치하였다. 방치 전후의 중량 변화에 의해, 수증기 투과율[$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]을 측정하였다.

레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 16에 나타낸다.

(실시에 5')

가스 배리어용 도재로서 실시예 5에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 2'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 2'와 동일하게 레토르트 처리 후의 가스 배리어성을 평가하였다. 평가 결과를 표 16에 나타낸다.

(실시에 6')

가스 배리어용 도재로서 실시예 6에서 제작한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 2'와 동일하게 하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 그리고, 실시예 2'와 동일하게 레토르트 처리 후의 가스 배리어성을 평가하였다. 평가 결과를 표 16에 나타낸다.

표 16

가스 배리어성 적층체	3층 라미네이트 구조체	
	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율
	[$\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]	[$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]
실시예2'	0.7	1.3
실시예5'	1.0	1.5
실시예6'	0.8	1.5

표 16에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~8과는 층 구성이 상이한 경우에 있어서도, 레토르트 후의 가스 배리어성은 양호하였다.

<제3 실시형태의 실시예>

(실시에 1)

(1) 가스 배리어용 도재의 제작

폴리아크릴산(PPA) 수용액(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)을 정제수로 희석하여, PPA의 농도 10%인 수용액을 제작하였다. 이 수용액에, PPA 중의 카복실기 1 mol에 대하여 1.5 mol의 암모니아가 되도록 농도 10%의 암모니아수를 첨가하여, PPA의 농도가 7.38%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.

- [1373] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(ZnO)(칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄(칸토 화학사 제조)을 첨가하여 혼합, 교반하여 혼합액을 얻었다. 여기서 산화아연의 첨가량은, (산화아연)/(폴리아크릴산의 카복실기)가 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, 폴리아크릴산의 카복실기에 대하여 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다.
- [1374] 또한, 상기 혼합액에 PPA+ZnO의 고형분 농도가 2%가 되도록 정제수를 첨가하여, 균일 용액이 될 때까지 교반하였다. 또한, 인산수소암모늄((NH₄)₂HPO₄)(칸토 화학사 제조)이 PPA의 카복실기 1 mol에 대하여 0.01 mol이 되도록 고형 성분 농도 2%의 인산수소암모늄 수용액을 첨가·교반하였다. 또한 그 후, 활성제(카오사 제조, 제품명: 에멀젠 120)를 PPA+ZnO의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록 고형분 농도 1%의 활성제 수용액을 혼합하여, 가스 배리어용 도재를 조제하였다.
- [1375] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1376] 무기물층으로서 산화알루미늄을 기재층의 12 μm PET 필름에 증착한 투명 증착 필름(미쓰이 화학 토셀로 주식회사, 모델 번호: TL-PET-H)을 준비하였다. 이 필름을 무기 증착층을 상면으로 하여 유리판에 첩부하고, 어플리케이션으로 건조 후의 막 두께가 0.2 μm가 되도록 가스 배리어용 도재를 도포하였다. 그리고, 유리판마다 120℃에서 5분 열풍 건조기로 건조시켰다. 건조시킨 필름의 양단을 고정하여 필름을 중공 상태로 한 다음, 150℃에서 시간 1분의 조건으로 열풍 건조기로 열처리를 실시하였다. 이상에 의해, 투명 증착 필름 상에 가스 배리어성 층을 형성한 가스 배리어성 적층체를 제작하였다.
- [1377] 표 17에 제작 조건을 정리하여 나타낸다.
- [1378] (3) 가스 배리어성 층의 분석
- [1379] 또한, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다.
- [1380] XPS 분석 조건
- [1381] 분석 장치: KRATOS사 제조 AXIS-NOVA
- [1382] X선원: 단색화 Al-K α
- [1383] X선원 출력: 15 kV, 10 mA
- [1384] 분석 영역: 300×700 μm
- [1385] 분석 시: 대전 보정용 중화층 사용
- [1386] 시료 사이즈: 1×1 cm
- [1387] XPS 분석의 결과를 표 18에 나타낸다.
- [1388] TOF-SIMS 분석 조건
- [1389] 측정 전처리: Ar-GCIB로 표면 에칭
- [1390] GCIB: 5 kV, 5 μA
- [1391] GCIB 처리 시간: TOF-SIMS의 스펙트럼 패턴이 변화되지 않게 된 시점
- [1392] 분석 장치: 얼박·파이사 제조 PHI nano-TOFII
- [1393] 1차 이온: Bi₃²⁺
- [1394] 1차 이온원 출력: 30 kV, 0.5 μA
- [1395] 분석 영역: 300×300 μm(1차 이온빔의 주사 영역)
- [1396] 분석 시, 장치에 부착된 저에너지 전자선 및 저에너지 Ar 이온 조사에 의해, 대전 중화를 실시하였다.
- [1397] TOF-SIMS 분석에서 얻은 데이터를 상술한 방법에 기초하여 해석한 결과를 표 19에 나타낸다. 표 19에 있어서, C₃H₃O₂⁻의 강도로 규격화한 상대 질량 피크 강도란, 프래그먼트의 질량 피크 강도를 C₃H₃O₂⁻의 강도 I(C₃H₃O₂⁻)로

나눈 값이다.

- [1398] (4) 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1399] 두께 70 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명 RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 접합하여, 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 접착제는, 미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케락 A5252S를 9 질량부, 아이소사이아네이트계 경화제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케네이트 A50) 1 질량부 및 아세트산에틸 7.5 질량부를 배합한 것을 사용하였다.
- [1400] (5) 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1401] 우선, 두께 60 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 두께 15 μm 의 나일론 필름(유니티카사 제조, 상품명: 엠블렘 ONBC)을 접합한 적층체를 준비하였다.
- [1402] 상기 적층체의 나일론 필름면에 접착제를 도공하고, 상기 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 접합하여, 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 사용한 접착제는 상기 (4)와 동일하다.
- [1403] (6) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가
- [1404] (4) 및 (5)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체를 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 물을 70 cc 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하였다. 이 봉지를 고온 고압 레토르트 살균 장치로, 130℃에서 30분 처리하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여, 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.
- [1405] 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름의 산소 투과율[$\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]을, 모콘사 제조 OX-TRAN2/21을 사용하여, JIS K 7126에 준하여, 20℃ 90% RH의 조건에서 측정하였다.
- [1406] 또한, 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름을 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 겹쳐서 가스 배리어성 적층 필름을 되접고, 2쪽을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 하였다. 그 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 표면적이 0.01 m^2 가 되도록 봉지를 제작하였다. 그리고, 40℃ 90% RH의 조건에서 300시간 방치하였다. 방치 전후의 중량 변화에 의해, 수증기 투과율[$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]을 측정하였다.
- [1407] 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 20에 나타낸다.
- [1408] (실시예 2)
- [1409] 인산수소암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)을 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.03 mol로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 17에 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 18 및 19에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 20에 나타낸다.
- [1410] (실시예 3)
- [1411] 인산수소암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)을 폴리아크릴산의 카복실기 1 mol에 대하여 0.05 mol로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 17에 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 18 및 19에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 20에 나타낸다.
- [1412] (비교예)
- [1413] 인산암모늄을 첨가하지 않는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 가스 배리어성 적층체를 제작하였다. 제작 조건을 표 17에 나타낸다. 또한, 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, XPS 분석과 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. XPS 분석 및 TOF-SIMS 분석 결과를 표 18 및 19에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 20에 나타낸다. 단, 레토르트 처리 후, 가스 배리어성 적층체에 일부 박리가 발생해 버렸다.

표 17

	기재층+무기물층	가스 배리어성 층			건조		열처리		두께 μm
		ZnO/PPA A	인 화합물 /PPA		온도 (°C)	시간(분)	온도 (°C)	시간(분)	
			종류	첨가량					
실시예 1	TL-PET-H	0.3	인산	0.01	120	5	150	1	0.2
실시예 2	TL-PET-H	0.3	인산	0.03	120	5	150	1	0.2
실시예 3	TL-PET-H	0.3	인산	0.05	120	5	150	1	0.2
비교예	TL-PET-H	0.3	—	—	120	5	150	1	0.2

표 18

	XPS측정 결과 (atomic%)			
	C	O	Zn	P
실시예 1	62.0	32.9	5.0	0.1
실시예 2	61.2	33.5	4.9	0.4
실시예 3	60.2	34.3	4.8	0.7
비교예	62.4	32.5	5.1	0

표 19

	Total Ion Counts		질량 피크 강도				C ₃ H ₃ O ₂ 의 강도로 규격화된 상대 질량 피크 강도					
	양 2차 이온	음 2차 이온	CaH ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	⁶⁴ ZnPO ₄ H ⁻	CaH ₃ O ₂ ⁻	PO ₂ ⁻	PO ₃ ⁻	PO ₂ ⁻ +PO ₃ ⁻	PO ₂ ⁻ /PO ₃ ⁻	⁶⁴ ZnPO ₄ H ⁻
실시예 1	6049843	7508849	3.3×10 ⁻²	4.5×10 ⁻³	1.8×10 ⁻²	1.8×10 ⁻⁴	1.0	1.4×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻¹	6.9×10 ⁻¹	2.5×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻³
실시예 2	6201607	7428275	3.5×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	5.2×10 ⁻²	4.2×10 ⁻⁴	1.0	3.5×10 ⁻¹	1.5	1.8	2.3×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻²
실시예 3	6049843	7585995	3.4×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	6.2×10 ⁻²	7.9×10 ⁻⁴	1.0	4.4×10 ⁻¹	1.8	2.2	2.4×10 ⁻¹	2.4×10 ⁻²
비교예	5922165	6845306	3.8×10 ⁻²	0	0	0	1.0	0	0	0	—	0

표 20

가스 배리어성 적층체	2층 라미네이트 구조		3층 라미네이트 구조	
	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율
	[mL/(m ² · day · MPa)]	[g/(m ² · day)]	[mL/(m ² · day · MPa)]	[g/(m ² · day)]
실시예 1	2.2	1.4	1.8	3.3
실시예 2	1.6	0.7	1.9	2.4
실시예 3	1.7	1.7	3.4	2.9
비교예	133.9	5.1	72.1	5.7

이상과 같이, 인 화합물을 포함하지 않아, ⁶⁴ZnPO₄H⁻ 프래그먼트의 질량 피크가 검출되지 않는 비교예의 가스 배리어성 적층체의 레토르트 처리 후의 가스 배리어성은, 실시예 1~3에 비해 낮았다. 또한, 일부 박리가 발생해 버렸다.

- [1419] <제4 실시형태의 실시예>
- [1420] (실시예 1)
- [1421] (1) 가스 배리어용 도재의 제작
- [1422] 폴리아크릴산(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)의 카복시기에 대하여 10% 암모니아수(와코 준야쿠 공업사 제조)의 암모니아가 150 당량%가 되도록 첨가, 정제수를 더 첨가하여 농도가 7.29 질량%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.
- [1423] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄을 첨가하여 혼합, 교반하여 혼합액(A)를 제작하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 표 1에 있어서의 ZnO/PAA의 난에 나타내는 값이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)가 1.0이 되는 양으로 하였다.
- [1424] 이어서, 폴리에틸렌이민(일본 촉매사 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여 10% 용액으로 한 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.
- [1425] 또한, 인산수소이암모늄(칸토 화학사 제조 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)에 정제수를 첨가하여 10% 수용액을 조제하였다.
- [1426] 다음에, 상기 혼합액(A), 상기 폴리에틸렌이민 수용액 및 상기 인산수소이암모늄 용액을, (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 표 1에 있어서의 PEI/PAA의 난에 나타내는 값, 및 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 몰수)/(폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 표 1에 있어서의 산 화합물/PAA의 난의 첨가량에 나타내는 값이 되는 비율로 혼합하여 혼합액(B)를 조제하였다.
- [1427] 또한, 상기 혼합액(B)의 고형분 농도가 1.5%가 되도록 정제수를 첨가하여, 균일 용액이 될 때까지 교반한 후에, 활성제(카오사 제조, 상품명: 에멀젠 120)를 혼합액(B)의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록 혼합하여, 가스 배리어용 도재를 조제하였다.
- [1428] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1429] 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사 제조, PET12)을 기재로 하고, 이 편면(코로나 처리면)에 이하의 조성의 수지 조성물을 메이어바로 도포하여 건조시킴으로써, 건조 후의 두께가 0.20 μm 인 언더코트(UC)층을 형성하였다.
- [1430] (조성)
- [1431] 주재: 폴리우레탄 수지 수분산액(미쓰이 화학사 제조, 제품명: 타케락 WS-4033, 방향족 폴리에스터형 폴리우레탄 수지)
- [1432] 가교제: 카보다이이미드기를 갖는 화합물(닛신보 케미컬사 제조, 제품명: 카르보다이트 SV-02)
- [1433] 배합비: 주재 중의 폴리우레탄 수지의 카복시기 1.0 mol에 대하여, 가교제 중의 카보다이이미드기가 0.4 mol이 되도록, 주재에 가교제를 배합하였다.
- [1434] 다음에, 언더코트층 상에, 이하의 방법으로 알루미늄 증착층을 형성하였다.
- [1435] UC층 상에 고주파 유도 가열 방식에 의해, 알루미늄을 가열 증발시켜, 산소를 도입하면서 증착함으로써, 두께 7 nm의 산화알루미늄막을 형성시켰다. 이로써 산화알루미늄 증착 PET 필름을 얻었다. 이 산화알루미늄 증착 PET 필름의 수증기 투과도는 1.5 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 였다.
- [1436] 그리고, 증착층 상에, 순서 (1)에서 얻어진 가스 배리어용 도재를, 메이어 바로 건조 후의 도공량이 0.2 μm 가 되도록 도포하고, 열풍 건조기를 사용하여, 표 1에 있어서의 열처리의 난에 나타내는 조건으로 열처리를 하여, 가스 배리어성 적층체를 얻었다. 제작 조건의 일람을 표 21에 나타낸다.
- [1437] (3) 가스 배리어성 층의 분석
- [1438] 또한, 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, 다음에 나타내는 ATR법에 의한 적외선 흡수 스펙트럼 분석을 실시하였다.

- [1439] 적외선 흡수 스펙트럼의 측정(적외선 전반사 측정: ATR법)에는 일본 분광사 제조 IRT-5200 장치를 사용하고, PKM-GE-S(Germanium) 결정을 장착하여 입사 각도 45도, 실온, 분해능 4 cm^{-1} , 적산 횟수 100회의 조건으로 측정하였다. 얻어진 흡수 스펙트럼을 전술한 방법으로 해석하고, 최대 피크 α 및 γ 를 구하는 동시에, 전체 피크 면적 A~D를 산출하였다. 그리고, 전체 피크 면적 A~D로부터 면적비 B/A, C/A, D/A를 구하였다.
- [1440] ATR법에 의한 적외선 흡수 스펙트럼 분석 결과를 표 22에 나타낸다.
- [1441] (4) 2층 라미네이트 구조체의 제작
- [1442] 두께 70 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면(가스 배리어성 층의 측면, 이하 동일하다.)과 맞붙여, 2층 라미네이트 구조의 라미네이트 구조체를 제작하였다. 접착제는, 미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케락 A525S): 9 질량부, 아이소시아나테이트계 경화제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케네이트 A50): 1 질량부 및 아세트산에틸: 7.5 질량부를 배합한 것을 사용하였다.
- [1443] (5) 3층 라미네이트 구조체의 제작
- [1444] 우선, 두께 60 μm 의 무연신 폴리프로필렌(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)의 코로나 방전 처리면에 접착제를 도공하고, 두께 15 μm 의 나일론 필름(유니티카사 제조, 상품명: (엠블렘 ONBC))을 맞붙인 적층체를 준비하였다.
- [1445] 상기 적층체의 나일론 필름면에 접착제를 도공하고, 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어성 적층체의 가스 배리어성 면과 맞붙여, 3층 라미네이트 구조의 라미네이트 구조체를 제작하였다. 사용한 접착제는 상기 순서 (4)와 동일하다.
- [1446] (6) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가
- [1447] 순서 (4) 및 순서 (5)에서 얻어진 라미네이트 구조체를 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 물을 70 mL 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하고, 이것을 고온 고압 레토르트 살균 장치로 130℃에서 30분 레토르트 처리를 실시하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 시일부를 제거하여 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.
- [1448] 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름의 산소 투과율[$\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]을, 모콘사 제조 OX-TRAN2/21을 사용하여, JIS K 7126에 준하여, 20℃ 90% RH의 조건에서 측정하였다.
- [1449] 또한, 상술한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 후의 필름을 무연신 폴리프로필렌이 내면이 되도록 겹쳐 라미네이트 구조체를 되접고, 2쪽을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 표면적이 0.01 m^2 가 되도록 봉지를 제작하고, 40℃, 90% RH의 조건에서 300시간 방치하고, 방치 전후의 중량 변화에 의해, 수증기 투과율[$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]을 측정하였다.
- [1450] 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 23에 나타낸다.
- [1451] (실시에 2~8)
- [1452] 각 실시예에 대하여, 원료의 배합 및 제작 조건을 표 21에 나타내는 수치로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1에 준하여 가스 배리어성 적층체 및 각 라미네이트 구조체를 얻었다.
- [1453] 실시예 1에 준하여, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 22에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 23에 나타낸다.
- [1454] (비교예 1)
- [1455] 산화아연 및 탄산암모늄을 사용하지 않는 것, 및, 인산수소이암모늄 용액을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 1에 준하여 가스 배리어성 적층체 및 3층 라미네이트 구조체를 얻었다.
- [1456] 실시예 1에 준하여, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 22에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 23에 나타낸다.
- [1457] (실시에 9)
- [1458] (1) 가스 배리어용 도재의 제작

- [1459] 폴리아크릴산(PAA) 수용액(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)을 정제수로 희석하여, PAA의 농도 10%인 수용액을 제작하고, 카복시기에 대하여 1.5 mol의 암모니아가 되도록 10%의 암모니아수를 첨가하여, PAA의 농도가 7.38%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.
- [1460] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(ZnO: 칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄(칸토 화학사 제조)을 첨가하여 혼합, 교반하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (산화아연)/(PAA의 카복시기)가 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, PAA의 카복시기에 대하여 mol비로 0.3이 되는 양으로 하였다. 이와 같이 하여, 혼합액(A)를 제작하였다.
- [1461] 이어서, 폴리에틸렌이민(PEI: 일본 촉매사 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여 PEI의 농도 10%인 수용액으로 한 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.
- [1462] 다음에, 상기 혼합액(A)와 상기 폴리에틸렌이민 수용액을, (PEI의 질소)/(PAA의 카복시기)가 mol비로 0.55가 되는 비율로 혼합하여, 혼합액(B)를 조제하였다.
- [1463] 또한, 상기 혼합액(B)를 PAA+ZnO+PEI의 고형분 농도가 2%가 되도록 정제수를 첨가하여, 균일 용액이 될 때까지 교반하였다. 또한, 인산수소이암모늄(칸토 화학사 제조, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)이 PAA의 카복시기 1 mol에 대하여 1×10^{-3} mol이 되도록 고형분 농도 2%의 인산수소이암모늄 수용액을 첨가·교반한 후, 활성제(카오사 제조, 상품명: 엠겔겐 120)를 PAA+ZnO+PEI의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록 고형분 농도 1%의 활성제 수용액을 혼합하여, 가스 배리어용 도재를 조제하였다.
- [1464] (2) 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1465] 무기물층으로서 산화알루미늄을 기재층의 12 μm PET 필름에 증착한 투명 증착 필름(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 모델 번호: TL-PET-H)을 유리판에 붙이고, 어플리케이션기로 건조 후의 막 두께가 0.2 μm 가 되도록, 순서 (1)에서 얻어진 가스 배리어용 도재를 도포하고, 유리판마다 120℃에서 5분 열풍 건조기로 건조시켰다. 건조시킨 필름의 양단을 고정하여 필름을 중공 상태로 한 다음에, 150℃에서 시간 1분의 조건으로 열풍 건조기로 열처리를 실시하고, 투명 증착 필름 상에 가스 배리어성 층을 형성하여 가스 배리어성 적층체를 제작하였다.
- [1466] 가스 배리어성 층의 제작 조건을 표 21에 나타낸다.
- [1467] (3) 가스 배리어성 층의 분석
- [1468] 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대해서, 실시예 1의 순서 (3)과 동일한 분석을 실시하였다. 분석 결과를 표 22에 나타낸다.
- [1469] (4) 2층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1470] 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층을 사용하여, 실시예 1의 순서 (4)와 동일하게 2층 라미네이트 구조체를 제작하였다.
- [1471] (5) 3층 라미네이트 구조의 가스 배리어성 적층체의 제작
- [1472] 상기 순서 (2)에서 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층을 사용하여, 실시예 1의 순서 (5)와 동일하게 3층 라미네이트 구조체를 제작하였다.
- [1473] (6) 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가
- [1474] 상기 순서 (4) 및 순서 (5)에서 얻어진 라미네이트 구조체에 대하여, 실시예 1의 순서 (6)과 동일하게 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가를 실시하였다. 결과를 표 23에 나타낸다.
- [1475] (실시예 10)
- [1476] 인산수소이암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복시기 1 mol에 대하여 0.01 mol로 한 것 이외에는 실시예 9에 준하여 가스 배리어성 적층체 및 각 라미네이트 구조체를 제작하였다. 제작 조건을 표 21에 함께 나타낸다.
- [1477] 실시예 9에 준하여, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 층에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 22에 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 23에 나타낸다.
- [1478] (실시예 11)
- [1479] 인산수소이암모늄의 농도를 폴리아크릴산의 카복시기 1 mol에 대하여 0.03 mol로 한 것 이외에는 실시예 9에 준

하여 가스 배리어성 적층체 및 각 라미네이트 구조체를 제작하였다. 제작 조건을 표 21에 함께 나타낸다.

[1480] 실시예 9에 준하여, 얻어진 가스 배리어 적층체의 가스 배리어성 측에 대하여 실시한 분석의 결과를 표 22에 함께 나타낸다. 또한, 레토르트 처리 후의 가스 배리어성 평가 결과를 표 23에 나타낸다.

표 21

가스 배리어성 적층체	기재층+무기물층	가스 배리어성층					건조		열처리		두께 μm
		PEI/PPA	ZnO/PPA	ZnO/PEI	산 화합물/PAA		온도 (°C)	시간(분)	온도 (°C)	시간(초)	
					종류	첨가량					
실시예 1	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.2	0.36	인산	0.03	-	-	210	6.5	0.2
실시예 2	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.2	0.36	인산	0.03	-	-	130	6.5	0.2
실시예 3	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	0.41	인산	0.03	-	-	130	6.5	0.2
실시예 4	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.175	0.32	인산	0.03	-	-	130	6.5	0.2
실시예 5	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.25	0.45	인산	0.01	-	-	130	6.5	0.2
실시예 6	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	0.41	인산	0.01	-	-	130	6.5	0.2
실시예 7	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	0.41	인산	0.03	-	-	140	6.5	0.2
실시예 8	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0.225	0.41	인산	0.03	-	-	150	6.5	0.2
비교예 1	UC-PET + 산화알루미늄	0.55	0	0.00	—	0	-	-	210	6.5	0.2
실시예 9	TL-PET-H	0.55	0.3	0.55	인산	0.001	120	5	150	60	0.2
실시예 10	TL-PET-H	0.55	0.3	0.55	인산	0.01	120	5	150	60	0.2
실시예 11	TL-PET-H	0.55	0.3	0.55	인산	0.03	120	5	150	60	0.2

표 22

가스 배리어성 적층체	ART법에 의한 적외선 흡수 스펙트럼 분석 결과					
	IR 피크 면적 비율			IR 피크 높이		
	C/A	B/A	D/A	α	γ	γ/α
실시예 1	0.07	0.32	0.62	0.045	0.014	0.32
실시예 2	0.00	0.26	0.74	0.070	0.001	0.01
실시예 3	0.00	0.24	0.76	0.060	0.000	0.00
실시예 4	0.00	0.24	0.76	0.045	0.000	0.00
실시예 5	0.01	0.24	0.75	0.086	0.005	0.06
실시예 6	0.01	0.24	0.75	0.072	0.007	0.10
실시예 7	0.00	0.24	0.76	0.068	0.003	0.04
실시예 8	0.01	0.27	0.72	0.065	0.002	0.03
비교예 1	0.35	0.31	0.34	0.023	0.024	1.07
실시예 9	0.00	0.33	0.67	0.128	0.030	0.23
실시예 10	0.00	0.33	0.67	0.136	0.032	0.23
실시예 11	0.06	0.32	0.62	0.175	0.056	0.32

[1482]

표 23

가스 배리어성 적층체	2층 라미네이트 구조체		3층 라미네이트 구조체	
	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율	레토르트 후의 산소 투과율	레토르트 후의 수증기 투과율
	[ml/(m ² · day · MPa)]	[g/(m ² · day)]	[ml/(m ² · day · MPa)]	[g/(m ² · day)]
실시예 1	0.3	0.8	0.9	0.8
실시예 2	1.8	2	0.8	1.7
실시예 3	1	1.8	1.1	1.5
실시예 4	2.7	2	1.6	1.5
실시예 5	1.6	1.5	0.7	1.4
실시예 6	1.7	1.6	0.8	1.2
실시예 7	1.8	1.9	1.2	1.4
실시예 8	1.7	1.8	0.9	1.4
비교예 1	—	—	42	5.7
실시예 9	0.8	2.1	0.8	1.1
실시예 10	0.8	0.6	0.7	1.3
실시예 11	0.8	1.7	0.9	1.8

[1483]

[1484] 표 21~표 23으로부터, 각 실시예에 있어서는, 2층 라미네이트 적층체 및 3층 라미네이트 적층체 중 어느 것으로 하는 경우에도, 레토르트 처리 후의 배리어성이 우수한 적층체를 생산성 좋게 얻을 수 있었다.

[1485] <제5 실시형태의 실시예>

[1486] (실시예 1)

[1487] (1) 가스 배리어용 도재의 제작

[1488] 폴리아크릴산(토아합성사 제조, 제품명: AC-10H, 중량 평균 분자량: 800,000)의 카복시기에 대하여 10% 암모니아수(와코 준야쿠 공업사 제조)의 암모니아가 150 당량%가 되도록 첨가, 정제수를 더 첨가하여 농도가 7.29 질량%인 폴리아크릴산암모늄 수용액을 얻었다.

[1489] 이어서, 얻어진 폴리아크릴산암모늄 수용액에, 산화아연(칸토 화학사 제조) 및 탄산암모늄을 첨가하여 혼합, 교반하여 혼합액(A)를 제작하였다. 여기서, 산화아연의 첨가량은, (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 표 1에 나타내는 값이 되는 양으로 하였다. 또한, 탄산암모늄은, (가스 배리어용 도재 중의 탄산계 암모늄염의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 산화아

연의 몰수)가 1.0이 되는 양으로 하였다.

- [1490] 이어서, 폴리에틸렌이민(일본 촉매사 제조, 제품명: SP-200, 수평균 분자량: 10,000)에 정제수를 첨가하여 10% 용액으로 한 폴리에틸렌이민 수용액을 얻었다.
- [1491] 다음에, 상기 혼합액(A)와 상기 폴리에틸렌이민 수용액을, (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)가 표 1에 나타내는 값이 되는 비율로 혼합하여 혼합액(B)를 조제하였다.
- [1492] 또한, 상기 혼합액(B)의 고형분 농도가 1.5%가 되도록 정제수를 첨가하고, 균일 용액이 될 때까지 교반한 후에, 활성제(카오사 제조, 상품명: 에멀젠 120)를 혼합액(B)의 고형분에 대하여 0.3 질량%가 되도록 혼합하여, 가스 배리어용 도재를 조제하였다.
- [1493] (2) 가스 배리어성 적층 필름의 제작
- [1494] 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사 제조, PET12)을 기재로 하고, 그 코로나 처리된 면에, 고주파 유도 가열 방식에 의해, 알루미늄을 가열 증발시켜, 산소를 도입하면서 증착함으로써, 두께 7 nm의 산화알루미늄막을 형성시켰다. 이로써 산화알루미늄 증착 PET 필름을 얻었다. 이 산화알루미늄 증착 PET 필름의 수증기 투과도는 1.5 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 였다.
- [1495] 다음에, 증착층 상에, 가스 배리어용 도재를, 메이어바로 건조 후의 도공량이 0.3 μm 가 되도록 도포하고, 열풍 드라이어; 130 $^{\circ}\text{C}$, 시간; 약 6.5초의 열처리를 하여, 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1496] 얻어진 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1497] (실시예 2)
- [1498] (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수) 및 (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)를 표 1에 나타내는 값으로 각각 변경한 것, 및, 열풍 건조기에서의 건조 온도를 표 1에 나타내는 온도로 한 것 이외에는 실시예 1에 준하여 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1499] 얻어진 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1500] (비교예 1)
- [1501] 산화아연 및 탄산암모늄을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 1에 준하여 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1502] 얻어진 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1503] (실시예 3)
- [1504] (1) 가스 배리어용 도재의 제작
- [1505] (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수) 및 (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)를 표 1에 나타내는 값으로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 실시하였다.
- [1506] (2) 가스 배리어성 적층 필름의 제작
- [1507] 두께 12 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(유니티카사 제조, PET12)을 기재로 하고, 이 편면에 이하의 조성의 수지 조성물을 메이어바로 도포하여 건조시킴으로써, 건조 후의 두께가 0.20 μm 인 언더코트(UC)층을 형성하였다.
- [1508] (조성)
- [1509] 주제: 폴리우레탄 수지 수분산액(미쓰이 화학사 제조, 제품명: 타케락 WS-4033, 방향족 폴리에스터형 폴리우레탄 수지)
- [1510] 가교제: 카보다이이미드기를 갖는 화합물(닛신보 케미컬사 제조, 제품명: 카르보디라이트 SV-02)
- [1511] 배합비: 주제 중의 폴리우레탄 수지의 카복시기 1.0 mol에 대하여, 가교제 중의 카보다이이미드기가 0.4 mol이

되도록, 주제에 가교제를 배합하였다.

- [1512] 이어서, UC층 상에 고주파 유도 가열 방식에 의해 알루미늄을 가열 증발시켜, 산소를 도입하면서 증착함으로써, 두께 7 nm의 산화알루미늄막을 형성시켰다. 이로써 산화알루미늄 증착 PET 필름을 얻었다. 이 산화알루미늄 증착 PET 필름의 수증기 투과도는 $1.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 였다.
- [1513] 그리고, 증착층 상에, 가스 배리어용 도재를, 메이어바로 건조 후의 도공량이 $0.3 \mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 열풍 드라이어; 210°C , 시간; 약 6.5초의 열처리를 하여, 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1514] 얻어진 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1515] (실시에 4~11)
- [1516] (가스 배리어용 도재 중의 산화아연의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 $-\text{COO}-$ 기의 몰수) 및 (가스 배리어용 도재 중의 폴리에틸렌이민에 포함되는 아미노기의 몰수)/(가스 배리어용 도재 중의 폴리아크릴산에 포함되는 $-\text{COO}-$ 기의 몰수)를 표 1에 나타내는 값으로 각각 변경한 것, 및, 열풍 드라이어에서의 건조 온도를 표 1에 나타내는 온도로 한 것 이외에는 실시예 3에 준하여 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1517] 얻어진 각 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하고, 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1518] (비교예 2)
- [1519] 산화아연 및 탄산암모늄을 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 3에 준하여 가스 배리어성 적층 필름을 얻었다.
- [1520] 얻어진 가스 배리어성 적층 필름에 대하여, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 24에 나타냈다.
- [1521] (평가 방법)
- [1522] (1) 두께 $15 \mu\text{m}$ 의 나일론 필름(유니티카사 제조, 상품명: 엠블렘 ONBC)의 양면에, 에스터계 접착제(폴리우레탄계 접착제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케락 A525S): 9 질량부, 아이소시아네이트계 경화제(미쓰이 화학사 제조, 상품명: 타케네이트 A50): 1 질량부 및 아세트산에틸: 7.5 질량부)를 도포하였다. 이어서, 접착제를 부여한 나일론 필름의 양면에, 실시예 및 비교예에서 얻어진 가스 배리어성 적층 필름의 배리어면(가스 배리어용 도재를 도포한 면)과, 두께 $60 \mu\text{m}$ 의 무연신 폴리프로필렌 필름(미쓰이 화학 토셀로사 제조, 상품명: RXC-22)을 각각 첩합하여, 레토르트 처리 전의 필름을 얻었다.
- [1523] (2) 레토르트 처리(물 충전)
- [1524] 상기 (1)에서 얻어진 레토르트 처리 전의 필름을 무연신 폴리프로필렌 필름이 내면이 되도록 되접고, 2쪽을 히트 시일하여 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 물을 70 mL 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해 봉지를 제작하고, 이것을 고온 고압 레토르트 살균 장치로 130°C , 30분간의 조건에서 레토르트 처리를 실시하였다. 레토르트 처리 후, 내용물의 물을 빼고, 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 얻었다.
- [1525] (3) 산소 투과도 [$\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]
- [1526] 상기한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 전의 필름 및 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름의 산소 투과도를, 모콘사 제조 OX-TRAN2/21을 사용하여, JIS K 7126에 준하여, 온도 20°C , 습도 90% RH의 조건에서 각각 측정하였다.
- [1527] 레토르트 전 또는 후의 산소 투과도가 $6.0 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 이하인 것을 합격으로 하였다.
- [1528] (4) 수증기 투과도 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]
- [1529] 상술한 방법으로 얻어진 레토르트 처리 전의 필름 및 레토르트 처리 후(물 충전)의 필름을 무연신 폴리프로필렌 필름이 내면이 되도록 겹쳐 가스 배리어성 적층 필름을 되접고, 3방을 히트 시일하여, 봉지 형상으로 한 후, 내용물로서 염화칼슘을 넣고, 다른 한쪽을 히트 시일에 의해, 표면적이 0.01 m^2 가 되도록 봉지를 제작하고, 40°C , 90% RH의 조건에서 300시간 방치하여, 그 중량차로 수증기 투과도를 각각 측정하였다.
- [1530] 레토르트 전 또는 후의 수증기 투과도가 $5.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이하인 것을 합격으로 하였다.
- [1531] (5) IR의 최대 피크, 면적비
- [1532] 각 예에서 얻어진 가스 배리어성 적층 필름의 가스 배리어성 층에 대하여, ATR법에 의한 적외선 흡수 스펙트럼 분석을 실시하였다.
- [1533] 즉, 적외선 흡수 스펙트럼의 측정(적외선 전반사 측정: ATR법)에는 일본 분광사 제조 IRT-5200 장치를

사용하고, PKM-GE-S(Germanium) 결정을 장착하여 입사 각도 45도, 실온, 분해능 4 cm^{-1} , 적산 횟수 100회의 조건으로 측정하였다. 얻어진 흡수 스펙트럼을 전술한 방법으로 해석하고, 최대 피크 α 및 γ 를 구하는 동시에, 전체 피크 면적 A~D를 산출하였다. 그리고, 전체 피크 면적 A~D로부터 면적비 B/A, C/A, D/A를 구하였다.

표 24

기재층/인더코트층/ 부기물층	가 온 온도	가스 배리어성 중										배리어성 평가			
		코트 차양		코트와 IR 피크 높이 [-]				코트와 IR 피크 높이 [-]				레토르트 차인 권		130°C30mm-레토르의 차인 권	
		(폴리아릴렌에 포함되는 이미노기의 몰수/폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)	(신화아연의 몰수/ 폴리아크릴산에 포함되는 -COO-기의 몰수)	(신화아연의 몰수/ 폴리아크릴산에 포함되는 유래의 아미노기의 몰수)	(G/A) (비활성산)	(H/A) (비활성산)	(D/A) (비활성산)	카복실산/ 아민	α (NH ₂ 측면)	γ (NH ₂ 측면)	신소 투과도 [mL/m ² /d/MPa]	수증기 투과도 g/m ² /d	신소 투과도 [mL/m ² /d/MPa]	수증기 투과도 g/m ² /d	
실시예 1	PET/원부이나 중화	0.55	0.300	0.55	0.00	0.29	0.71	2.43	0.07	0.00	0.05	0.0	1.0	0.7	1.9
비교예 1	PET/원부이나 중화	0.55	0.000	0.00	0.00	0.29	0.71	2.43	0.07	0.00	0.05	15	1.5	33	4.0
실시예 3	PET/UC/원부이나 중화	0.55	0.300	0.55	0.00	0.32	0.68	2.13	0.08	0.00	0.02	0.5	0.4	0.8	2.4
실시예 4	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.55	0.200	0.36	0.09	0.32	0.59	1.81	0.04	0.01	0.31	0.6	0.4	1.2
실시예 5	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.55	0.400	0.73	0.00	0.32	0.68	2.08	0.05	0.00	0.00	0.8	0.4	1.6
실시예 6	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.45	0.300	0.67	0.01	0.32	0.67	2.10	0.08	0.00	0.04	0.6	0.4	1.0
실시예 7	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.05	0.300	0.46	0.00	0.33	0.66	1.99	0.05	0.00	0.03	0.7	0.4	1.7
비교예 2	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.55	0.000	0.00	0.35	0.31	0.34	1.09	0.02	0.02	1.07	—	—	42
실시예 2	PET/UC/원부이나 중화	130℃	0.55	0.200	0.38	0.01	0.28	0.71	2.52	0.05	0.00	0.03	4.5	0.9	1.2
실시예 8	PET/UC/원부이나 중화	150℃	0.55	0.200	0.36	0.00	0.29	0.71	2.45	0.08	0.00	0.08	2.0	0.6	0.9
실시예 9	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.45	0.200	0.36	0.04	0.33	0.63	1.92	0.08	0.01	0.20	1.0	0.4	0.8
실시예 10	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.55	0.225	0.41	0.01	0.33	0.66	1.97	0.05	0.01	0.19	0.9	0.4	0.7
실시예 11	PET/UC/원부이나 중화	210℃	0.55	0.175	0.32	0.09	0.31	0.60	1.91	0.05	0.02	0.39	0.8	0.4	0.9

부호의 설명

[제1 실시형태를 설명하기 위한 도 1~4에서 사용되고 있는 부호의 설명]

- 1: 2층 라미네이트 구조 배리어 필름
- 2: 기재층

3: 언더코트층(UC층)

4: 무기물층

5: 가스 배리어성 층(OC층)

6: 접착층

7: 무연신 폴리프로필렌 필름(CCP)

8: 배리어성 적층체

9: 나일론 필름

10: 3층 라미네이트 구조 배리어 필름

61: 제1 접착층

62: 제2 접착층

[제2 실시형태를 설명하기 위한 도 5~8에서 사용되고 있는 부호의 설명]

10: 가스 배리어성 필름

100: 가스 배리어성 적층체

101: 기재층

102: 무기물층

103: 가스 배리어성 층

104: 언더코트층

[제3 실시형태를 설명하기 위한 도 9~12에서 사용되고 있는 부호의 설명]

1: 2층 라미네이트 구조 배리어 필름

2: 기재층

3: 언더코트층(UC층)

4: 무기물층

5: 가스 배리어성 층(OC층)

6: 접착층

7: 무연신 폴리프로필렌 필름(CCP)

8: 배리어성 적층체

9: 나일론 필름

10: 3층 라미네이트 구조 배리어 필름

61: 제1 접착층

62: 제2 접착층

[제4 실시형태를 설명하기 위한 도 13 및 14에서 사용되고 있는 부호의 설명]

10: 가스 배리어성 필름

100: 가스 배리어성 적층체

101: 기재층

102: 무기물층

103: 가스 배리어성 층

104: 언더코트층

110: 가스 배리어성 적층체

[제5 실시형태를 설명하기 위한 도 15 및 16에서 사용되고 있는 부호의 설명]

10: 가스 배리어성 필름

100: 가스 배리어성 적층체

101: 기재층

102: 무기물층

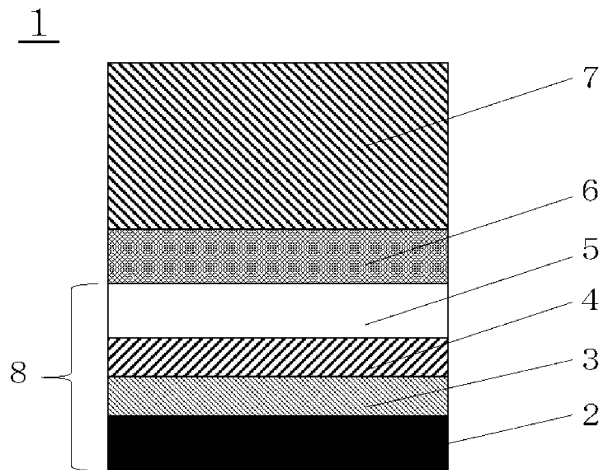
103: 가스 배리어성 층

104: 언더코트층

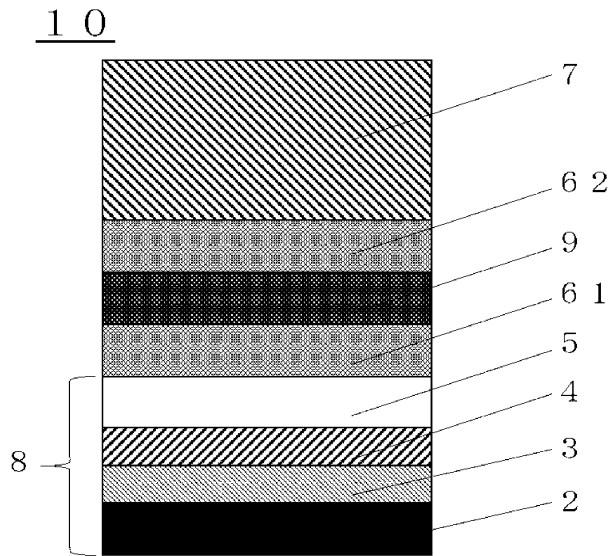
110: 가스 배리어성 적층체

도면

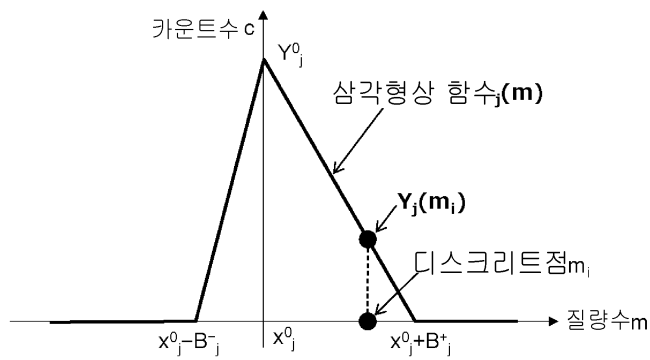
도면1



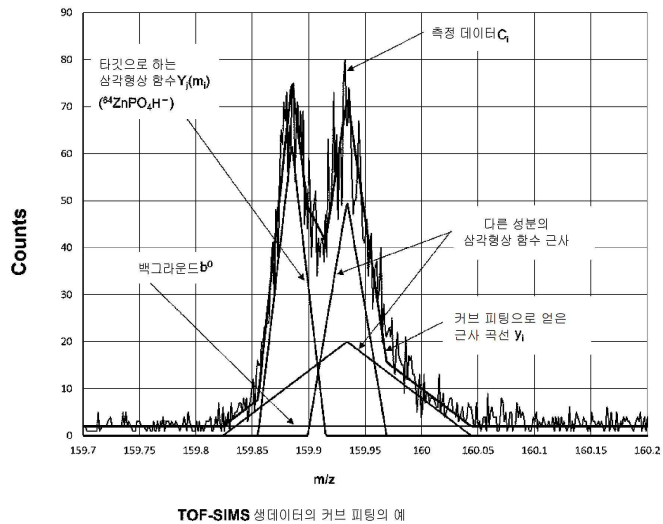
도면2



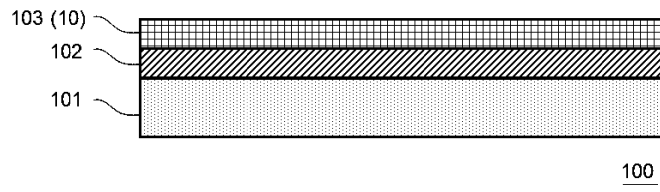
도면3



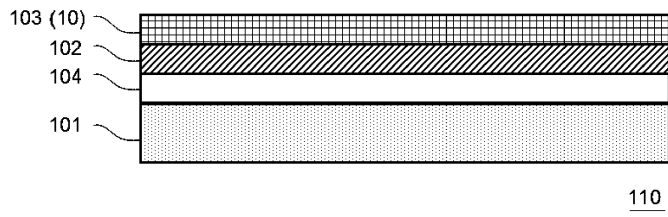
도면4



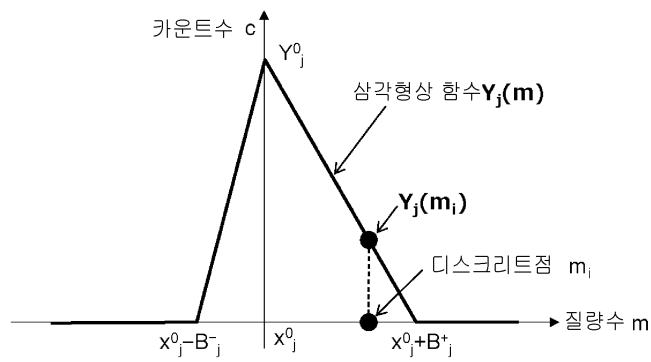
도면5



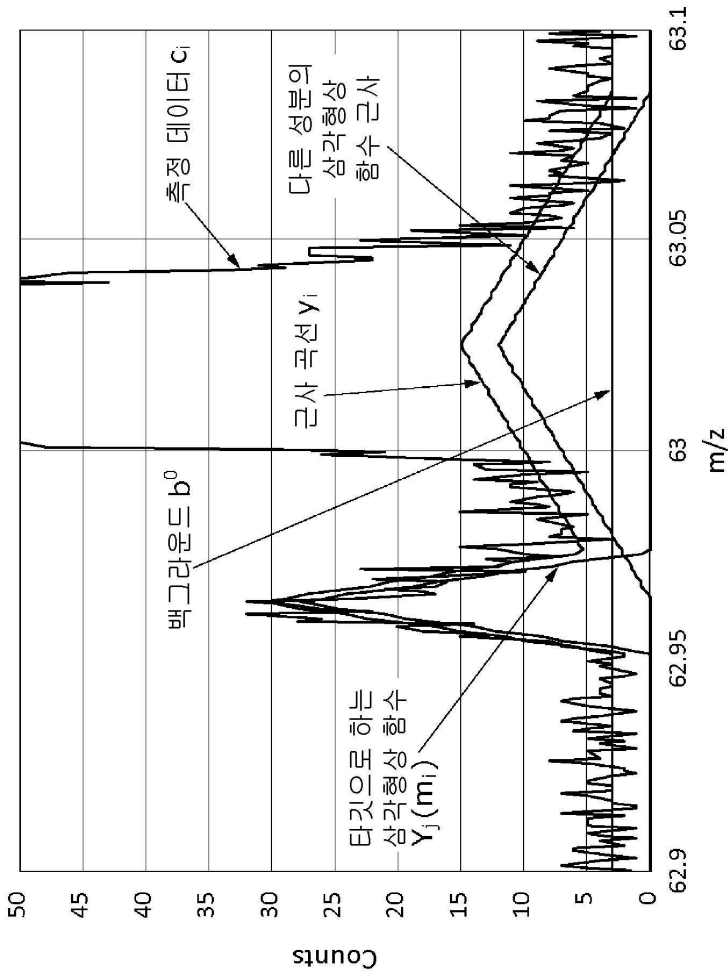
도면6



도면7

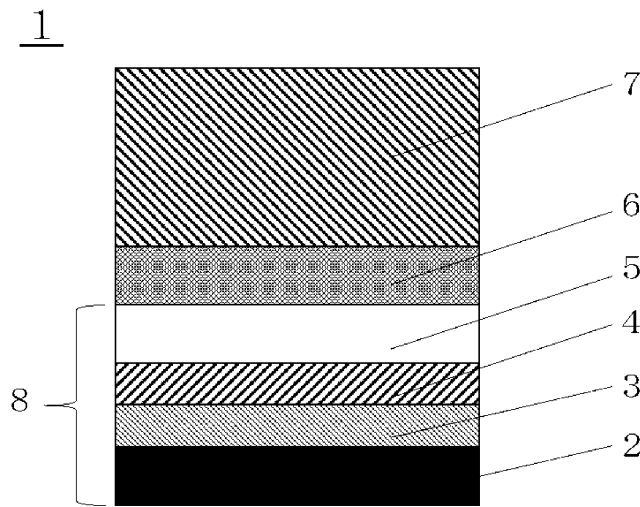


도면8

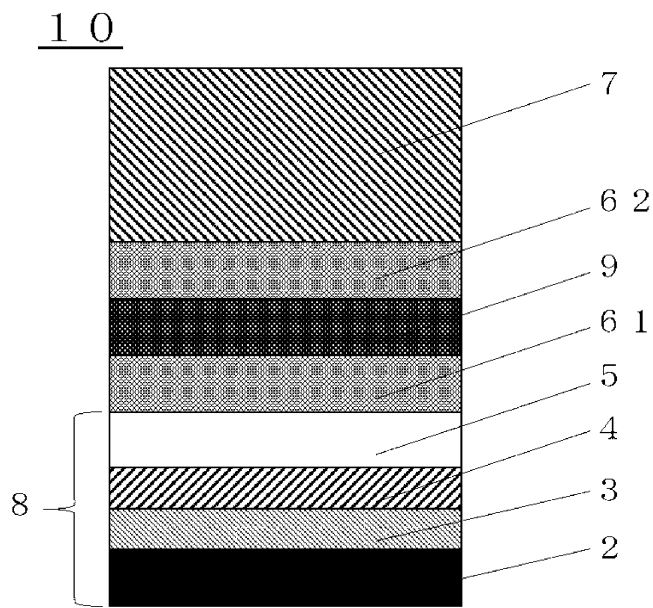


TOF-SIMS 생데이터의 커브 피팅의 예

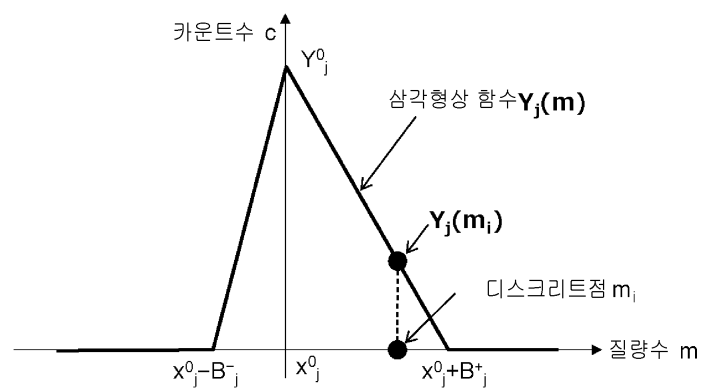
도면9



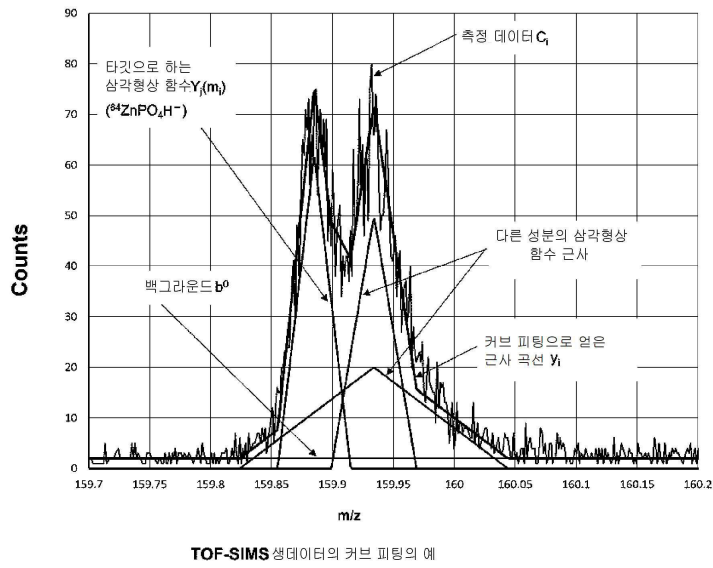
도면10



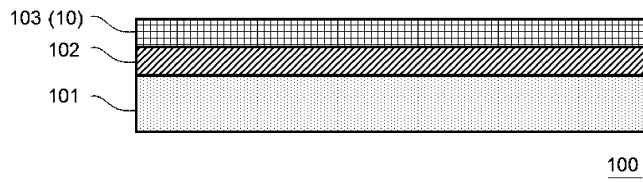
도면11



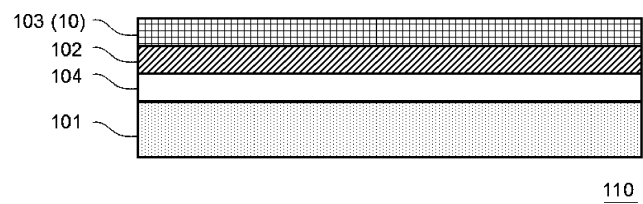
도면12



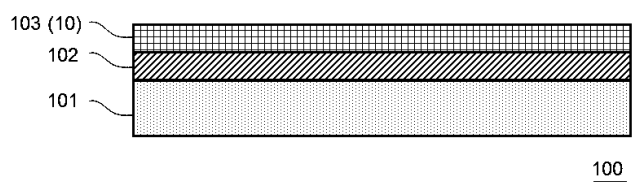
도면13



도면14



도면15



도면16

