



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0035994
(43) 공개일자 2024년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/048 (2020.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01)

(52) CPC특허분류
C08J 7/048 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2024-7000936

(22) 출원일자(국제) 2022년07월06일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년01월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/026881

(87) 국제공개번호 WO 2023/286679
국제공개일자 2023년01월19일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-117277 2021년07월15일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13
반 1고

(72) 발명자
가시와, 미츠히로
일본 4848508 아이치켄 이누야마시 오아자코츠 아
자마에하타 344반치 도요보 가부시키가이샤 내
야마자키, 아츠시
일본 4848508 아이치켄 이누야마시 오아자코츠 아
자마에하타 344반치 도요보 가부시키가이샤 내
나카노, 마히로
일본 4848508 아이치켄 이누야마시 오아자코츠 아
자마에하타 344반치 도요보 가부시키가이샤 내

(74) 대리인
한상옥, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 무기 박막층 형성용의 적층 필름

(57) 요 약

본 발명의 과제는 폴리프로필렌 필름을 주체로 한 환경 부하가 적은 거의 단일의 수지층으로 구성된 라미네이트 구성을 형성할 수 있는 필름임과 함께, 무기 박막층을 적층했을 때, 포장 재료에 요구되는 가스 배리어성을 갖는 적층 필름을 제공하는 것이다. 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 기재층의 적어도 한쪽의 면에, 피복층이 적층된 적층 필름이며, 상기 적층 필름이 이하의 (I) 내지 (III)의 요건을 충족시키는 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름. (I) 상기 적층 필름의 130°C에 있어서의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 10 % 이하이다. (II) 주사형 프로브 현미경에 의해 피복층 층 표면을 측정한 최대 산 높이(R_p)와 최대 골 깊이(R_v)의 합계가 30.0nm 이하이다. (III) 피복층의 부착량이 0.10g/m² 이상 0.50g/m² 이하이다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/042 (2022.01)

C08J 2323/12 (2013.01)

Y02W 30/80 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 기재층의 적어도 한쪽의 면에, 피복층이 적층된 적층 필름이며, 상기 적층 필름이 이하의 (I) 내지 (III)의 요건을 충족시키는 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

- (I) 상기 적층 필름의 130°C에 있어서의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 10% 이하이다
- (II) 주사형 프로브 현미경에 의해 피복층측 표면을 측정한 최대 산 높이(R_p)와 최대 골 깊이(R_v)의 합계가 30.0nm 이하이다
- (III) 피복층의 부착량이 0.10g/m^2 이상 0.50g/m^2 이하이다

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적층 필름의 100°C의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 3% 이하인 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적층 필름의 피복층측으로부터 측정한 전반사 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, $1720\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_1)와 $1070\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_2)의 비(P_2/P_1)가 0.1 이상 30.0 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름의 피복층 상에 무기 박막층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는, 적층 필름.

청구항 5

제4항에 기재된 적층 필름이며, 상기 무기 박막층이 Al 및/또는 Si를 함유하는 것을 특징으로 하는, 적층 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 식품, 의약품, 공업 제품 등의 포장 분야에 사용되는 적층 필름에 관한 것이다. 상세하게는, 리사이클이 용이한 재료를 사용하여, 무기 박막층을 구비한 가스 배리어성 적층 필름으로 했을 때, 우수한 가스 배리어 성능을 발현시킬 수 있는 적층 필름에 관한 것이다.

[0002]

근년, 유럽을 비롯한 세계 각국에 있어서, 1회용 플라스틱 사용 삐감을 향한 규제가 강화되고 있다. 그 배경에는, 자원 순환에 대한 국제적인 의식의 고조나 신흥국에 있어서의 쓰레기 문제의 심각화가 있다. 그 때문에, 식품, 의약품 등에 요구되는 플라스틱제 포장 재료에 대해서도, 3R(recycle, reuse, reduce)의 관점에서 환경 대응형의 제품이 요구되고 있다.

[0003]

전술한 친환경적인 포장 재료에 요구되는 성능으로서, (1) 리사이클하기 쉬운 재료를 포함하는 것, (2) 각종 가스를 차단하여 유효 기한을 연장할 수 있는 가스 배리어 성능을 갖는 것, (3) 환경 부하가 적은 라미네이트 구성을 하는 것(예를 들어, 재료의 사용량 자체가 적은 것, 모노 머티리얼화에 의한 리사이클이 가능한 것) 등을 들 수 있다.

[0004]

근년, 상기 (1), (3)을 가능하게 하기 위해, 폴리프로필렌 필름의 사용에 주목이 쏠리고 있다. 폴리프로필렌 필름은, 식품이나 다양한 상품의 포장용, 전기 절연용, 표면 보호용 필름 등 광범위한 용도로 범용적으로 사용된다. 폴리프로필렌 필름은 그 분자 구조로부터 높은 수증기 배리어성을 발현하는 것이 가능하다. 또한, 표면

기재 필름과 접합하는 실란트로서는, 폴리프로필렌계나 폴리에틸렌계의 히트 시일 수지가 일반적인 점에서, 예를 들어 표면 기재에 폴리프로필렌 필름, 실란트에 미연신 폴리프로필렌 시트를 사용함으로써, 가스 배리어성을 가지면서 포장재 전체적으로서의 모노 머티리얼화를 달성할 수 있어, 리사이클하기 쉬운 등, 친환경적인 포장재 설계가 가능해진다.

[0005] 그러나, 상기 (2)의 가스 배리어성에 관하여, 폴리프로필렌 필름은 수증기 배리어성을 갖기는 하지만, 예를 들어 일반적으로 수증기 배리어성이 우수하다고 여겨지는 투명 무기 중착 폴리에스테르 필름에 비하면 충분한 값은 아니고, 또한 산소 배리어성에 관해서는 매우 나쁘다는 문제점이 있었다.

[0006] 이에 대하여, 폴리에스테르 필름 등의 플라스틱 기재 필름의 표면에, 알루미늄 등을 포함하는 금속 박막, 산화 규소나 산화알루미늄 등의 무기 산화물을 포함하는 무기 박막을 형성한 가스 배리어성 적층체가 일반적으로 사용되고 있다. 그 중에서도, 산화규소나 산화알루미늄, 이것들의 혼합물 등의 무기 산화물의 박막을 형성한 것은, 알루미늄박을 사용할 필요가 없는 것, 투명하여 내용물의 확인이 가능한 것, 나아가 형성막도 매우 얇아 리사이클성을 저해하지 않는 점에서, 널리 사용되고 있다.

[0007] 폴리프로필렌 필름에 있어서도, 무기 박막을 적층하여 가스 배리어성을 부여할 수 있는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문현 1). 그러나, 폴리프로필렌 필름의 표면은 그 문자 구조로부터 요철이 크고, 무기 박막층에 크랙이 많이 존재하여, 충분한 가스 배리어성을 발현할 수 없는 문제가 있었다.

[0008] 이들 문제에 대하여, 폴리프로필렌 필름과 무기 박막층 사이에, 폴리비닐알코올의 고분자 수지 조성물을 사용하여, 무기 박막층의 형성 표면을 평활하게 함으로써 가스 배리어성을 부여할 수 있는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문현 2). 그러나, 폴리비닐알코올의 고분자 수지 조성물을 사용하면, 습도 의존성이 크기 때문에, 고습 하에 있어서 산소 배리어성이 저하되어, 수증기 배리어성도 충분하다고는 할 수 없었다. 또한, 충분한 가스 배리어 성능을 발현시키기 위해, 적어도 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 이상의 질량을 적층할 필요가 있었다. 부착량을 많게 하면, 리사이클할 때의 불순물의 요인이 될 우려가 있어, 리사이클 자체가 곤란해질 가능성이 있었다. 또한 단일 소재에 의한 모노 머티리얼화의 관점에서도 어울리지 않았다. 또한, 부착량을 많게 함으로써, 제조 비용도 높아지는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문현 0001) 국제 공개 제2017/221781호

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 제2021-20392호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기 특허문현 1에서는, 가스 배리어 성능이 불충분했다. 특허문현 2에서는 고습 하에서의 가스 배리어 성능이 불충분하고, 또한 효과를 발현하기 위해 막 두께를 두껍게 할 필요가 있고, 피복층의 박막화에 의한 가공성 개선이나 환경·제조 비용에 대한 배려는 이루어져 있지 않았다. 즉, 상기한 친환경적인 포장 재료에 요구되는 성능으로서의 (1) 리사이클할 수 있는 재료를 구성 재료로서 포함하는 것, (2) 각종 가스를 차단하여 유효 기한을 연장할 수 있는 가스 배리어 성능을 갖는 것, (3) 리사이클하기 쉽고 환경 부하가 적은 라미네이트 구성으로 하는 것(모노 머티리얼화)의 3점을 모두 만족시키는 재료는, 종래는 없었다.

[0011] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 배경으로 이루어진 것이다.

[0012] 즉, 본 발명의 과제는 폴리프로필렌 필름을 주체로 한 환경 부하가 적은 거의 단일의 수지종으로 구성된 라미네이트 구성을 형성할 수 있는 필름임과 함께, 무기 박막층을 적층했을 때, 포장 재료에 요구되는 가스 배리어성을 갖는 적층 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 요구되는 성능에 맞춘 소정의 적층 필름을 설계함으로써, 무기 박막층을 적층했을 때, 양호한

가스 배리어성을 발현하는 필름을 제공할 수 있는 것을 알아내어 본 발명을 완성시키는 데 이르렀다.

[0014] 즉 본 발명은, 이하의 구성을 포함한다.

[0015] 1. 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 기재층의 적어도 한쪽의 면에, 피복층이 적층된 적층 필름이며, 상기 적층 필름이 이하의 (I) 내지 (III)의 요건을 충족시키는 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

[0016] (I) 상기 적층 필름의 130°C에 있어서의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 10% 이하이다.

[0017] (II) 주사형 프로브 현미경에 의해 피복층측 표면을 측정한 최대 산 높이(R_p)와 최대 골 깊이(R_v)의 합계가 30.0nm 이하이다.

[0018] (III) 피복층의 부착량이 0.10g/m^2 이상 0.50g/m^2 이하이다.

[0019] 2. 상기 적층 필름의 100°C의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 3% 이하인 것을 특징으로 하는, 1.에 기재된 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

[0020] 3. 상기 적층 필름의 피복층측으로부터 측정한 전반사 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, $1720\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_1)와 $1070\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_2)의 비(P_2/P_1)가 0.1 이상 30.0 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는, 1. 또는 2.에 기재된 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

[0021] 4. 상기 1. 내지 3.항 중 어느 한 항에 있어서, 적층 필름의 피복층 상에 무기 박막층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는, 적층 필름.

[0022] 5. 상기 4.에 기재된 적층 필름이며, 상기 무기 박막층이 Al 및/또는 Si를 함유하는 것을 특징으로 하는, 적층 필름.

발명의 효과

[0023] 본 발명자들은, 이러한 기술에 의해, 환경을 배려하면서, 무기 박막층을 적층했을 때, 포장 재료에 요구되는 가스 배리어성을 갖기 위한, 적층 필름을 제공하는 것이 가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0025] 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 기재층의 적어도 한쪽의 면에, 피복층이 적층된 적층 필름이며, 상기 적층 필름이 이하의 (I) 내지 (III)의 요건을 충족시키는 것을 특징으로 하는, 무기 박막층 형성용의 적층 필름.

[0026] (I) 상기 적층 필름의 130°C에 있어서의 가열 신장률이 MD 방향, TD 방향 모두 10% 이하이다.

[0027] (II) 주사형 프로브 현미경에 의해 피복층측 표면을 측정한 최대 산 높이(R_p)와 최대 골 깊이(R_v)의 합계가 30.0nm 이하이다.

[0028] (III) 피복층의 부착량이 0.10g/m^2 이상 0.50g/m^2 이하이다.

[0029] 이하, 적층 필름의 각 층에 대하여 설명한다.

[0030] [기재 필름층]

[0031] 본 발명에서 기재 필름으로서 사용하는 프로필렌계 수지 연신 필름은, 2축 연신 필름인 것이 바람직하다. 2축 연신 폴리프로필렌계 수지 필름은, 공지의 2축 연신 폴리프로필렌계 수지 필름을 사용하는 것이 가능하고, 그 원료, 혼합 비율 등은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 폴리프로필렌 호모 폴리머(프로필렌 단독 중합체)인 것 외에, 프로필렌을 주성분으로 하여 에틸렌, 부тен, 펜텐, 헥센 등의 α -올레핀으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 랜덤 공중합체나 블록 공중합체 등, 혹은 이를 중합체를 2종 이상 혼합한 혼합체에 의한 것이어도 된다. 또한 물성 개질을 목적으로 하여 산화 방지제, 대전 방지제, 가소제 등, 공지의 첨가제가 첨가되어 있어도 되고, 예를 들어 석유 수지나 테르펜 수지 등이 첨가되어 있어도 된다.

[0032] 또한, 본 발명에서 사용하는 2축 연신 폴리프로필렌계 수지 필름은, 단층 필름이어도 되고, 혹은 2축 연신 폴리

프로필렌계 수지 필름을 포함하는 복수의 수지 필름이 적층된 적층형 필름이어도 된다. 적층형 필름으로 하는 경우의 적층체의 종류, 적층수, 적층 방법 등은 특별히 한정되지 않고, 목적에 따라 공지의 방법으로부터 임의로 선택할 수 있다.

[0033] 본 발명에 있어서, 기재 필름을 구성하는 폴리프로필렌 수지로서는, 실질적으로 코모노머를 포함하지 않는 프로필렌 단독 중합체가 바람직하고, 코모노머를 포함하는 경우라도, 코모노머양은 0.5몰% 이하인 것이 바람직하다. 코모노머양의 상한은, 보다 바람직하게는 0.3몰%이고, 더욱 바람직하게는 0.1몰%이다. 상기 범위이면 결정성이 향상되고, 고온에서의 치수 변화가 작아져, 즉 어느 온도로 가열했을 때의 신장률(이하, 가열신장률)이 작아져, 내열성이 향상된다. 또한, 결정성을 현저하게 저하시키지 않는 범위 내에 있어서, 미량이면 코모노머가 포함되어 있어도 된다.

[0034] 기재 필름을 구성하는 폴리프로필렌 수지는, 프로필렌 모노머만으로부터 얻어지는 프로필렌 단독 중합체를 포함하는 것이 바람직하고, 프로필렌 단독 중합체여도 되고, 헤드-헤드 결합과 같은 이종 결합을 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0035] 기재 필름을 구성하는 폴리프로필렌 수지의 크실렌 가용분의 하한은, 현실적인 면에서, 바람직하게는 0.1질량%이다. 크실렌 가용분의 상한은, 바람직하게는 7질량%이고, 보다 바람직하게는 6질량%이고, 더욱 바람직하게는 5질량%이다. 상기 범위이면 결정성이 향상되고, 가열 신장률이 더 작아져, 내열성이 향상된다.

[0036] 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌 수지의 멜트 플로 레이트(MFR)(230°C, 2.16kgf)의 하한은 0.5g/10분인 것이 바람직하다. MFR의 하한은, 보다 바람직하게는 1.0g/10분이고, 더욱 바람직하게는 2.0g/10분이고, 특히 바람직하게는 4.0g/10분이고, 가장 바람직하게는 6.0g/10분이다. 상기 범위이면 기계적 부하가 작아, 압출이나 연신이 용이해진다. MFR의 상한은 20g/10분인 것이 바람직하다. MFR의 상한은, 보다 바람직하게는 17g/10분이고, 더욱 바람직하게는 16g/10분이고, 특히 바람직하게는 15g/10분이다. 상기 범위이면 연신이 용이해지거나, 두께 불균일이 작아지거나, 연신 온도나 열 고정 온도가 높아지기 쉽고 가열 신장률이 더 작아져, 내열성이 향상된다.

[0037] 상기 기재 필름은 내열성의 점에서, 긴 변 방향(MD 방향) 혹은 가로 방향(TD 방향)의 1축 연신 필름이어도 되지만, 2축 연신 필름인 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 적어도 1축으로 연신함으로써, 종래의 폴리프로필렌 필름에서는 예상할 수 없었던 고온에서의 열수축률이 낮고, 고도의 내열성을 구비한 필름을 얻을 수 있다. 연신 방법으로서는, 동시 2축 연신법, 축차 이축 연신법 등을 들 수 있지만, 평면성, 치수 안정성, 두께 불균일 등을 양호하게 하는 점에서 축차 이축 연신법이 바람직하다.

[0038] 축차 이축 연신법으로서는, 폴리프로필렌 수지를 단축 또는 2축의 압출기에서 수지 온도가 200°C 이상 280°C 이하가 되도록 하여 가열 용융시켜, T다이로부터 시트 형상으로 하고, 10°C 이상 100°C 이하의 온도의 냉각 롤 상에 압출하여 미연신 시트를 얻는다. 계속해서, 긴 변 방향(MD 방향)으로 120°C 이상 165°C 이하에서, 3.0배 이상 8.0배로 롤 연신하고, 계속해서, 텐터로 예열 후, 가로 방향(TD 방향)으로 155°C 이상 175°C 이하의 온도에서 4.0배 이상 20.0배 이하로 연신할 수 있다. 또한, 2축 연신 후에 165°C 이상 175°C 이하의 온도에서 1% 이상 15% 이하의 릴랙스를 허용하면서, 열 고정 처리를 행할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 사용하는 기재 필름은, 핸들링성(예를 들어, 적층 후의 권축성)을 부여하기 위해, 필름에 입자를 함유시켜 필름 표면에 돌기를 형성시키는 것이 바람직하다. 필름에 함유시키는 입자로서는, 실리카, 카울리나이트, 탈크, 탄산칼슘, 제올라이트, 알루미나 등의 무기 입자, 아크릴, PMMA, 나일론, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 벤조구아나민·포르말린 축합물 등의 내열성 고분자 입자를 들 수 있다. 투명성의 점에서, 필름 중의 입자의 함유량은 적은 것이 바람직하고, 예를 들어 1ppm 이상 1000ppm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 입자의 바람직한 평균 입자경은 1.0 내지 3.0 μm 이고, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.7 μm 이다. 여기서 말하는 평균 입경의 측정법은, 주사 전자 현미경으로 사진 촬영하여, 이미지 애널라이저 장치를 사용하여 수평 방향의 페레(feret) 직경을 측정하고, 그 평균값으로 표시한 것이다. 또한, 투명성의 점에서 사용하는 수지와 굴절률이 가까운 입자를 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 필름에는 필요에 따라 각종 기능을 부여하기 위해, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 색소, 활제, 조핵제, 접착제, 방담제, 난연제, 안티 블로킹제, 무기 또는 유기의 충전제 등을 함유시켜도 된다.

[0040] 본 발명에서 사용되는 폴리프로필렌 수지 이외라도, 기재 필름의 기계 특성 및 상기 가스 배리어성 코트층 상에 적층되는 잉크층이나 접착층과의 접착성 향상 등을 목적으로 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 필름에 함유시켜도 된다. 예를 들어, 상기와 다른 폴리프로필렌 수지, 프로필렌과 에틸렌 및/또는 탄소수 4 이

상의 α -올레핀의 공중합체인 랜덤 코폴리머나, 각종 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서, 기재 필름의 두께는 각 용도에 맞추어 임의로 설정되지만, 하한은 $2\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 이상이다. 한편, 두께의 상한은 $300\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $250\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $200\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $100\mu\text{m}$ 이하이다. 두께가 얇은 경우에는, 핸들링성이 불량해지기 쉽다. 한편, 두께가 두꺼운 경우에는 비용면에서 문제가 있을뿐만 아니라, 를 형상으로 권취하여 보존한 경우에 권취하려는 성질에 의한 평면성 불량이 발생하기 쉬워진다.

[0042] 본 발명의 기재로서 사용하는 폴리프로필렌 필름의 헤이즈는 내용물의 시인성의 관점에서, 투명성이 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는 6% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이하이고, 더욱 바람직하게는 4% 이하이다. 헤이즈는, 예를 들어 연신 온도, 열 고정 온도가 너무 높은 경우, 냉각 롤(CR) 온도가 높고 연신 원단 시트의 냉각 속도가 느린 경우, 저분자량이 너무 많은 경우에 나빠지는 경향이 있으므로, 이것들을 조절함으로써, 상기 범위 내로 제어할 수 있다.

[0043] 또한 본 발명에 있어서의 기재 필름층에는, 본 발명의 목적을 순상시키지 않는 한에 있어서, 코로나 방전 처리, 글로우 방전 처리, 화염 처리, 표면 조면화 처리가 실시되어도 되고, 또한 공지의 앵커 코트 처리, 인쇄, 장식 등이 실시되어도 된다.

[피복층]

[0045] 본 발명에 있어서는, 무기 박막층을 적층했을 때, 충분한 가스 배리어성을 발현시키기 위해 피복층을 갖는다. 피복층을 가짐으로써, 폴리프로필렌 수지로부터의 올리고머나 안티 블로킹제의 표출을 억제할 수 있다. 또한, 피복층 상에 다른 층을 적층할 때, 층 사이의 밀착력을 높일 수도 있다. 특히, 무기 박막층의 형성에 있어서는 밀착력뿐만 아니라, 표면 요철에 의한 돌기 부분에서 박막 형성을 할 수 없어, 가스 배리어성 등이 불량이 되는 문제도 있다. 또한, 피복층 그 자체에도 가스 배리어성을 갖는 재료를 사용함으로써, 적층 필름의 가스 배리어 성능도 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 피복층은 기재로의 열수의 침입을 방지하기 때문에, 결과적으로 보일이나 레토르트 후의 필름 백화도 경감할 수 있다.

[0046] 본 발명에 있어서는, 피복층의 부착량을 0.10 내지 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 도공에 있어서 피복층을 균일하게 제어할 수 있기 때문에, 결과적으로 코팅 불균일이나 결함이 적은 막이 된다. 또한, 피복층이 올리고머 표출 억제에 기여하여, 레토르트 후의 헤이즈가 안정화된다. 피복층의 부착량은, 바람직하게는 $0.15\text{g}/\text{m}^2$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.20\text{g}/\text{m}^2$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.35\text{g}/\text{m}^2$ 이상이고, 바람직하게는 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 이하, 보다 바람직하게는 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 미만, 더욱 바람직하게는 $0.45\text{g}/\text{m}^2$ 이하이다. 피복층의 부착량이 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 를 초과하면, 가스 배리어성은 향상되지만, 피복층 내부의 응집력이 불충분해지고, 피복층의 균일성도 저하되기 때문에, 코팅 외관에 불균일이나 결함이 발생한다. 또한, 가공성이라는 점에서는 막 두께가 두꺼운 것에 의해 블로킹이 발생하거나, 제조 비용이 들 우려도 있다. 나아가, 필름의 리사이클성에 악영향을 미칠 우려가 있다. 한편, 보호층의 막 두께가 $0.10\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면, 충분한 가스 배리어성 및 중간 밀착성을 얻지 못할 우려가 있다.

[0047] 본 발명의 피복층에 사용하는 수지 조성물로서는, 우레탄계, 폴리에스테르계, 아크릴계, 티타늄계, 이소시아네이트계, 이민계, 폴리부타디엔계 등의 수지에, 에폭시계, 이소시아네이트계, 멜라민계 등의 경화제를 첨가한 것을 들 수 있다. 또한 규소계 가교제, 옥사졸린 화합물, 카르보디이미드 화합물, 에폭시 화합물 등의 가교제를 포함할 수 있다.

[0048] 특히 우레탄 수지의 함유는, 우레탄 결합 자체의 높은 응집성에 의한 배리어 성능에 더하여, 극성기가 무기 박막층과 상호 작용함과 함께, 비정질 부분의 존재에 의해 유연성도 갖기 때문에, 굽곡 부하가 가해진 때에도 대미지를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 수지도 마찬가지의 효과를 기대할 수 있기 때문에 적합하다. 본 발명에 있어서는, 폴리에스테르+이소시아네이트를 구성 성분으로 한 폴리우레탄을 함유하는 것이 바람직하고, 또한, 접착성을 향상시킬 수 있다는 관점에서, 규소계 가교제를 첨가하면 보다 바람직하다.

(1) 우레탄 수지

[0050] 본 발명에서 사용하는 우레탄 수지는, 가스 배리어성 향상의 면에서, 방향족 또는 방향 지방족 디이소시아네이트 성분을 주된 구성 성분으로서 함유하는 우레탄 수지를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 메타크릴릴렌디이소시아네이트 성분을 함유하는 것이 특히 바람직하다. 상기 수지를 사용함으로써, 방향환끼리의

스테킹 효과에 의해 우레탄 결합의 응집력을 한층 높일 수 있어, 결과적으로 양호한 가스 배리어성이 얻어진다.

[0051] 본 발명에 있어서는, 우레탄 수지 중의 방향족 또는 방향 지방족 디이소시아네이트의 비율을, 폴리이소시아네이트 성분 100몰% 중, 50몰% 이상(50 내지 100몰%)의 범위로 하는 것이 바람직하다. 방향족 또는 방향 지방족 디이소시아네이트의 합계량의 비율은, 60 내지 100몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 내지 100몰%, 더욱 바람직하게는 80 내지 100몰%이다. 방향족 또는 방향 지방족 디이소시아네이트의 합계량의 비율이 50몰% 미만이면, 양호한 가스 배리어성이 얻어지지 않을 가능성이 있다.

[0052] (2) 가교제

[0053] 본 발명에서 사용하는 우레탄 수지에는, 막의 응집력 향상 및 내습 열 접착성을 향상시킬 목적으로, 가스 배리어성을 손상시키지 않는 범위에서, 각종 가교제를 배합해도 된다. 가교제로서는, 예를 들어 규소계 가교제, 옥사졸린 화합물, 카르보디이미드 화합물, 에폭시 화합물 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 규소계 가교제를 배합함으로써, 특히 무기 박막층과의 내수 접착성을 향상시킬 수 있다는 관점에서, 규소계 가교제가 특히 바람직하다. 그밖에 가교제로서, 옥사졸린 화합물, 카르보디이미드 화합물, 에폭시 화합물 등을 병용해도 된다.

[0054] 규소계 가교제로서는, 무기물과 유기물의 가교라는 관점에서, 실란 커플링제가 바람직하다. 실란 커플링제로서는, 가수 분해성 알콕시실란 화합물, 예를 들어 할로겐 함유 알콕시실란(2-클로로에틸트리메톡시실란, 2-클로로에틸트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란 등의 클로로C2-4알킬트리C1-4알콕시실란 등), 에폭시기를 갖는 알콕시실란[2-글리시딜옥시에틸트리메톡시실란, 2-글리시딜옥시에틸트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란 등의 글리시딜옥시C2-4알킬트리C1-4알콕시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 글리시딜옥시디C2-4알킬디C1-4알콕시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리메톡시실란 등의 (에폭시시클로알킬)C2-4알킬트리C1-4알콕시실란 등], 아미노기를 갖는 알콕시실란[2-아미노에틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노C2-4알킬트리C1-4알콕시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란 등의 아미노디C2-4알킬디C1-4알콕시실란, 2-[N-(2-아미노에틸)아미노]에틸트리메톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필트리메톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필트리에톡시실란 등의 (2-아미노C2-4알킬)아미노C2-4알킬트리C1-4알콕시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필메틸디메톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필메틸디에톡시실란 등의 (아미노C2-4알킬)아미노디C2-4알킬디C1-4알콕시실란 등], 머캅토기를 갖는 알콕시실란(2-머캅토에틸트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란 등의 머캅토C2-4알킬트리C1-4알콕시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디에톡시실란 등의 머캅토디C2-4알킬디C1-4알콕시실란 등), 비닐기를 갖는 알콕시실란(비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐트리C1-4알콕시실란 등), 에틸렌성 불포화 결합기를 갖는 알콕시실란[2-(메트)아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 2-(메트)아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시C2-4알킬트리C1-4알콕시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시디C2-4알킬디C1-4알콕시실란 등) 등을 예시할 수 있다. 이들 실란 커플링제는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 실란 커플링제 중, 아미노기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.

[0055] 규소계 가교제는 피복층 중에, 0.05 내지 4.00질량% 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10 내지 3.50질량%, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 3.00질량%이다. 실란 커플링제의 첨가에 의해, 막의 경화가 진행되어 응집력이 향상, 결과적으로 내수 접착성이 우수한 막이 되어, 올리고머의 표출을 방지하는 효과도 더 기대할 수 있다. 첨가량이 3.00질량%를 초과하면, 막의 경화가 진행되어 응집력이 향상되지만, 일부 미반응 부분도 발생하여, 총 사이의 접착성은 저하될 우려가 있다. 한편, 첨가량이 0.05질량% 미만이면, 충분한 응집력을 얻지 못할 우려가 있다.

[0056] (3) 폴리에스테르 수지

[0057] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르 수지는, 다가 카르복실산 성분과, 다가 알코올 성분을 중축합함으로써 제조된다. 폴리에스테르의 분자량으로서는, 코팅제로서 충분한 막의 인성이나 도공 적성, 용매 용해성을 부여할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없지만 수 평균 분자량으로 1000 내지 50000, 더욱 바람직하게는 1500 내지 30000이다. 폴리에스테르 말단의 관능기로서도 특별히 제한은 없고, 알코올 말단에서도, 카르복실산 말단에서도, 이들 양쪽을 갖고 있어도 된다. 단, 이소시아네이트계 경화제를 병용하는 경우에는, 알코올 말단이 주체인 폴리에스테르폴리올로 할 필요가 있다.

- [0058] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르의 T_g 는 10°C 이상인 것이 바람직하다. 그 이상 온도가 낮으면, 수지가 코팅 조작 후에 점착성을 갖고, 블로킹을 발생시키기 쉬워져, 코팅 후의 권취 조작을 하기 어려워지기 때문이다. T_g 가 10°C 이하로 되면 블로킹 방지재의 첨가에 의해서도 권취 코어 부근의 압력이 높은 상황 하에서도 블로킹 방지 대응이 곤란해지기 때문이다. T_g 의 보다 바람직한 온도는 15°C 이상, 더욱 바람직하게는 20°C 이상이다.
- [0059] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르는, 다가 카르복실산 성분과, 다가 알코올 성분을 중축합하여 사용한다.
- [0060] [다가 카르복실산 성분]
- [0061] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르의 다가 카르복실산 성분은, 오르토 배향 방향족 디카르복실산 또는 그의 무수물 중 적어도 1종을 포함하는 것에 특징을 갖는다. 오르토 배향으로 함으로써 용제에 대한 용해성이 향상되어, 기재에 대하여 균일하게 코팅을 하는 것이 가능해진다. 균일하게 코팅된 피복층은 배리어 성능의 변동이 작아져, 결과적으로 올리고 백화 억제에 기여한다. 또한, 오르토 배향으로 함으로써 유연성이 우수한 막이 되어 계면 접착력이 향상되기 때문에, 습열 처리에 의한 기재에 대한 대미지를 경감할 수 있어, 올리고머의 억제로 이어진다.
- [0062] 카르복실산이 오르토위치에 치환된 방향족 다가 카르복실산 또는 그의 무수물로서는, 오르토프탈산 또는 그의 무수물, 나프탈렌2,3-디카르복실산 또는 그의 무수물, 나프탈렌1,2-디카르복실산 또는 그의 무수물, 안트라퀴논2,3-디카르복실산 또는 그의 무수물 및 2,3-안트라센카르복실산 또는 그의 무수물 등을 들 수 있다. 이를 화합물은, 방향환의 임의의 탄소 원자에 치환기를 갖고 있어도 된다. 해당 치환기로서는, 클로로기, 브로모기, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, 히드록실기, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기, 메틸티오기, 페닐티오기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 프탈이미드기, 카르복실기, 카르바모일기, N-에틸카르바모일기, 페닐기 또는 나프틸기 등을 들 수 있다. 또한, 이를 폴리카르복실산 전성분 100몰%에 대한 함유율이 70 내지 100몰%인 폴리에스테르폴리올이면, 배리어성의 향상 효과가 높은 테다가, 코팅재로서 필수적인 용매 용해성이 우수하다는 점에서 특히 바람직하다.
- [0063] 본 발명에서는 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 다른 다가 카르복실산 성분을 공중합시켜도 된다. 구체적으로는, 지방족 다가 카르복실산으로서는, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디카르복실산 등을, 불포화 결합 함유 다가 카르복실산으로서는, 무수 말레산, 말레산, 푸마르산 등을, 지환족 다가 카르복실산으로서는 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등을, 방향족 다가 카르복실산으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 피로멜리트산, 트리멜리트산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 나프탈산, 비페닐디카르복실산, 디펜산 및 그의 무수물, 1,2-비스(페녹시)에탄-p,p'-디카르복실산 및 이를 디카르복실산의 무수물 혹은 에스테르 형성성 유도체; p-히드록시벤조산, p-(2-히드록시에톡시)벤조산 및 이를 디히드록시카르복실산의 에스테르 형성성 유도체 등의 다염기산을 단독으로 혹은 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 그 중에서도, 유기 용제 용해성과 가스 배리어성의 관점에서 숙신산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈산, 디펜산이 바람직하다.
- [0064] [다가 알코올 성분]
- [0065] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르의 다가 알코올 성분은 가스 배리어 보충의 성능을 나타내는 폴리에스테르를 합성할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디메탄올 및 1,3-비스히드록시에틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 다가 알코올 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 산소 원자간의 탄소 원자수가 적을수록, 분자쇄가 과잉으로 유연해지지 않아, 산소 투과하기 어렵다고 추정되는 점에서, 에틸렌글리콜을 주성분으로서 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0066] 본 발명에서는 상술한 다가 알코올 성분을 사용하는 것이 바람직하지만, 그밖에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 다른 다가 알코올 성분을 공중합시켜도 된다. 구체적으로는, 디올로서는 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 메틸펜탄디올, 디메틸부탄디올, 부틸에틸프로판디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜을, 3가 이상의 알코올로서는, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 특히, 3가의 알코올 중, 글리세롤 및 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트를 병용한 폴리에스테르는, 분지 구조에서 유래하여 가교 밀도도 적절하게 높은 것에 의해 유기 용매 용해성이 양호한 데다가, 배리어 기능도 우수하여, 특히 바람직하게 사용된다.
- [0067] 본 발명의 폴리에스테르를 얻는 반응에 사용되는 촉매로서는, 모노부틸산화주석, 디부틸산화주석 등 주석계 촉

매, 테트라-이소프로필-티타네이트, 테트라-부틸-티타네이트 등의 티타늄계 촉매, 테트라-부틸-지르코네이트 등의 지르코니아계 촉매 등의 산 촉매를 들 수 있다. 에스테르 반응에 대한 활성이 높은, 테트라-이소프로필-티타네이트, 테트라-부틸-티타네이트 등의 상기 티타늄계 촉매와 상기 지르코니아 촉매를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 촉매량은, 사용하는 반응 원료 전체 질량에 대하여 1 내지 1000ppm 사용되고, 보다 바람직하게는 10 내지 100ppm이다. 1ppm을 하회하면 촉매로서의 효과가 얻어지기 어렵고, 1000ppm을 상회하면 이소시아네이트 경화제를 사용하는 경우에 우레탄화 반응을 저해하는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0068] (4) 이소시아네이트계 경화제

본 발명에서는, 피복층을 구성하는 코팅제의 주제로서 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우, 경화제로서는 이소시아네이트계의 것을 사용하여, 우레탄 수지로 할 필요가 있다. 이 경우, 코팅층이 가교계가 되기 때문에 내열성이나, 내마모성, 강성이 향상되는 이점이 있다. 따라서, 보일이나 레토르트 포장에도 사용하기 쉽다. 한편 경화제를 혼합한 후에는 액을 재이용할 수 없어, 도포 시공 후에 경화(에이징) 공정이 필수가 되는 문제점도 있다. 이점으로서 단순한 오버코트 바니시로서 예를 들어, 도공액의 증점의 우려가 없어 도공 제조의 관리가 용이, 코팅액을 회석 재이용 가능하고, 또한 경화 공정(소위 에이징 공정)이 불필요한 점을 예시할 수 있다. 이 때, 사용하는 폴리에스테르의 말단은, 폴리올이든 폴리카르복실산이든, 이 양자의 혼합물이든 문제 없이 사용할 수 있다. 한편, 코팅층의 수지가 직쇄이기 때문에 내열성이나, 내마모성이 충분하지 않은 경우나, 보일이나 레토르트 포장에 사용하기 어려운 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0070] 코팅층에 경화제를 사용하는 경우에는 필름으로의 코팅이기 때문에 필름의 내열성의 관점에서 이소시아네이트 경화제가 바람직하고, 이 경우에는 코팅제의 수지 성분이 폴리에스테르폴리올일 필요가 있다. 한편, 에폭시계 화합물을 경화제로서 사용하는 경우에는 폴리에스테르폴리카르복실산일 필요가 있다. 이들의 경우에는 코팅층이 가교계가 되기 때문에 내열성이나, 내마모성, 강성이 향상되는 이점이 있다. 따라서, 보일이나 레토르트 포장에도 사용하기 쉽다. 한편 경화제를 혼합한 후에는 액을 재이용할 수 없어, 도포 시공 후에 경화(에이징) 공정이 필수가 되는 문제점도 있다.

[0071] 본 발명에서 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물은, 폴리에스테르가 수산기를 갖는 경우, 적어도 일부가 반응하여, 우레탄 구조를 만들고 수지 성분으로서 고극성화되고, 폴리머쇄 사이를 응집시킴으로써 가스 배리어 기능을 더 강화할 수 있다. 또한, 코팅제의 수지가 직쇄형의 수지인 경우에, 3가 이상의 폴리이소시아네이트로 가교합으로써, 내열성이나, 내마모성을 부여할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물로서는 디이소시아네이트, 3가 이상의 폴리이소시아네이트, 저분자 화합물, 고분자 화합물의 어느 것이어도 되지만, 골격의 일부에 방향족환 또는 지방족환을 함유하면 가스 배리어 향상 기능의 관점에서 바람직하다. 예를 들어, 방향족환을 갖는 이소시아네이트로서는, 톨루엔디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 지방족환을 갖는 이소시아네이트로서는, 수소화크실릴렌디이소시아네이트, 수소화톨루엔디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 노르보론디이소시아네이트, 혹은 이들 이소시아네이트 화합물의 3량체 및 이들 이소시아네이트 화합물의 과잉량과, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 소르비톨, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 저분자 활성 수소 화합물 또는 각종 폴리에스테르폴리올류, 폴리에테르폴리올류, 폴리아미드류의 고분자 활성 수소 화합물 등과 반응시켜 얻어지는 말단 이소시아네이트기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0072] 피복층용 수지 조성물의 도공 방식은, 필름 표면에 도공하여 층을 형성시키는 방법이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 그라비아 코팅, 리버스 롤 코팅, 와이어 바 코팅, 다이 코팅 등의 통상의 코팅 방법을 채용할 수 있다.

[0073] 피복층을 형성할 때는, 피복층용 수지 조성물을 도포한 후, 가열 건조하는 것이 바람직하고, 그때의 건조 온도는 100 내지 145°C가 바람직하고, 보다 바람직하게는 110 내지 140°C, 더욱 바람직하게는 110 내지 130°C이다. 건조 온도가 100°C 미만이면, 피복층에 건조 부족이 발생할 우려가 있다. 한편, 건조 온도가 145°C를 초과하면, 필름에 열이 너무 가해져 벼려 필름이 취성으로 되거나, 수축하여 가공성이 나빠지거나 할 우려가 있다. 특히, 도포 직후에 80°C 내지 110°C의 비교적 저온 조건에서 먼저 용매를 휘발시키고, 그 후 120°C 이상에서 건조시키면, 균일한 막이 얻어지기 때문에, 특히 바람직하다. 또한, 건조와는 별도로, 가능한 한 저온 영역에서 추가의 열처리를 가하는 것도, 피복층의 조막을 진행시키는 데, 더 효과적이다.

[0074] [무기 박막층]

[0075] 본 발명의 적층 필름은, 상기 피복층의 표면에 무기 박막층을 가질 수 있다. 무기 박막층은 금속 또는 무기 산

화물을 포함하는 박막이다. 무기 박막층을 형성하는 재료는, 박막으로 할 수 있는 것이라면 특별히 제한은 없지만, 가스 배리어성의 관점에서, 알루미늄, 산화규소(실리카), 산화알루미늄(알루미나), 산화규소와 산화알루미늄의 혼합물 등의 무기 산화물을 바람직하게 들 수 있다. 이 복합 산화물에 있어서, 산화규소와 산화알루미늄의 혼합비는, 금속분의 질량비로 Al이 20 내지 70질량%의 범위인 것이 바람직하다. Al 농도가 20질량% 미만이면, 수증기 배리어성이 낮아지는 경우가 있다. 한편, 70질량%를 초과하면, 무기 박막층이 단단해지는 경향이 있고, 인쇄나 라미네이트와 같은 2차 가공 시에 막이 파괴되어 가스 배리어성이 저하될 우려가 있다. 또한, Al 농도가 100질량%인 경우, 수증기 배리어 성능은 양호해지지만, 단일 재료인 점에서 표면이 평활한 경향이 있고, 미끄럼성이 나빠 가공상의 문제(주름·아크네형 등)가 발생하기 쉬워진다. 또한, 여기서 말하는 산화규소란 SiO_2 나 SiO_2 등의 각종 규소 산화물 또는 그것들의 혼합물이고, 산화알루미늄이란, Al_2O_3 나 Al_2O_3 등의 각종 알루미늄산화물 또는 그것들의 혼합물이다.

[0076] 무기 박막층의 막 두께는, 통상 1 내지 100nm, 바람직하게는 5 내지 50nm이다. 무기 박막층의 막 두께가 1nm 미만이면, 만족스러운 가스 배리어성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있고, 한편, 100nm를 초과하여 과도하게 두껍게 해도, 그것에 상당하는 가스 배리어성의 향상 효과는 얻어지지 않아, 내굴곡성이나 제조 비용의 점에서 오히려 불리해진다.

[0077] 무기 박막층을 형성하는 방법으로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법(PVD법), 혹은 화학 증착법(CVD법) 등, 공지된 증착법을 적절히 채용하면 된다. 이하, 무기 박막층을 형성하는 전형적인 방법을, 산화규소·산화알루미늄계 박막을 예로 들어 설명한다. 예를 들어, 진공 증착법을 채용하는 경우는, 증착 원료로서 SiO_2 와 Al_2O_3 의 혼합물, 혹은 SiO_2 와 Al의 혼합물 등이 바람직하게 사용된다. 이들 증착 원료로서는 통상 입자가 사용되지만, 그때, 각 입자의 크기는 증착 시의 압력이 변화되지 않을 정도의 크기인 것이 바람직하고, 바람직한 입자경은 1nm 내지 5nm이다. 가열에는, 저항 가열, 고주파 유도 가열, 전자 빔 가열, 레이저 가열 등의 방식을 채용할 수 있다. 또한, 반응 가스로서 산소, 질소, 수소, 아르곤, 탄산 가스, 수증기 등을 도입하거나, 오존 첨가, 이온 어시스트 등의 수단을 사용한 반응성 증착을 채용하는 것도 가능하다. 또한, 피증착체(증착에 제공하는 적층 필름)에 바이어스를 인가하거나, 피증착체를 가열 혹은 냉각하는 등, 성막 조건도 임의로 변경할 수 있다. 이러한 증착 재료, 반응 가스, 피증착체의 바이어스, 가열·냉각 등은, 스퍼터링법이나 CVD법을 채용하는 경우에도 마찬가지로 변경 가능하다.

[0078] [보호층]

[0079] 본 발명에 있어서는, 또한 가스 배리어 성능이 필요한 경우나 인쇄 등의 가공이 필요한 경우에 있어서, 상기 무기 박막층 상에 보호층을 가질 수도 있다. 무기 박막층은 완전히 밀(密)한 막은 아니고, 미소한 결손 부분이 점재되어 있다. 무기 박막층 상에 후술하는 특정한 보호층용 수지 조성물을 도공하여 보호층을 형성함으로써, 무기 박막층의 결손 부분에 보호층용 수지 조성물 중의 수지가 침투하여, 결과적으로 가스 배리어성이 안정된다는 효과가 얻어진다. 또한, 보호층 그 자체에도 가스 배리어성을 갖는 재료를 사용함으로써, 적층 필름의 가스 배리어 성능도 크게 향상되게 된다. 단, 보호층을 마련함으로써 공정이 늘어나는 것에 의한 비용 상승이나 사용 재료에 따라서는 환경에 대한 부하가 발생하는 것에 유의할 필요가 있다. 또한, 보호층에 의해 표면 조도 등의 물성값이 변화되는 것에도 유의할 필요가 있다.

[0080] 보호층의 부착량은 0.10 내지 0.50g/m²로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 도공에 있어서 보호층을 균일하게 제어할 수 있기 때문에, 결과적으로 코팅 불균일이나 결함이 적은 막이 된다. 또한 보호층 자체의 응집력이 향상되어, 무기 박막층-보호층 사이의 밀착성도 강고해진다. 보호층의 부착량이 0.50g/m²를 초과하면, 가스 배리어성은 향상되지만, 보호층 내부의 응집력이 불충분해지고, 또한 보호층의 균일성도 저하되기 때문에, 코팅 외관에 불균일이나 결함이 발생하거나, 가스 배리어성·접착성을 충분히 발현할 수 없는 경우가 있다. 한편, 보호층의 막 두께가 0.10g/m² 미만이면, 충분한 가스 배리어성 및 충간 밀착성을 얻지 못할 우려가 있다.

[0081] 본 발명의 적층 필름의 무기 박막층의 표면에 형성하는 보호층에 사용하는 수지 조성물로서는, 비닐알코올계, 우레탄계, 폴리에스테르계, 아크릴계, 티타늄계, 이소시아네이트계, 이민계, 폴리부타디엔계 등의 수지에, 에폭시계, 이소시아네이트계, 멜라민계 등의 경화제를 첨가한 것을 들 수 있다.

[0082] 보호층용 수지 조성물의 도공 방식은, 필름 표면에 도공하여 층을 형성시키는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 그라비아 코팅, 리버스 롤 코팅, 와이어 바 코팅, 다이 코팅 등의 통상의 코팅 방법을 채용할 수 있다.

[0083] [적층 필름]

- [0084] 본 발명의 적층 필름은, 이하와 같은 필름 물성을 나타낸다. 또한, 이하의 각 물성은, 실시예에서 후술하는 방법으로 측정, 평가한다.
- [0085] 본 발명의 적층 필름 전체의 두께는 $9\mu\text{m}$ 이상 $200\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이상 $150\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $12\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $15\mu\text{m}$ 이상 $80\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0086] 또한, 필름 전체의 두께에 대한 전 기재층의 두께는 50% 이상 99% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60 이상 97% 이하, 특히 바람직하게는 70% 이상 95% 이하, 가장 바람직하게는 80% 이상 92% 이하이다.
- [0087] 본 발명의 적층 필름에서는, 피복층의 전반사 적외 흡수 스펙트럼에 있어서의 $1720\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P1)와 $1070\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P2)의 비(P2/P1)가 0.1 이상 30.0 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 바람직하게는 0.1 내지 20.0의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 10.0의 범위이다. $1720\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 피크는, 방향족이나 방향 지방족 에스테르 골격에서 유래되는 C=O 구조 유래의 피크이고, 폴리에스테르 골격의 양을 나타내는 지표가 된다. 또한, $1070\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 C-OH 유래의 피크이고, 피복층 중의 폴리에스테르 유래의 수산기량을 나타내는 지표가 된다. (P2/P1)은 폴리에스테르 골격에 있어서의 수산기의 비율을 나타내고 있고, 본 비율이 상기 범위에 있음으로써, 막의 인성을 손상시키는 일 없이 막이 고극성화되고, 무기 박막층을 적층했을 때, 피복층과 무기 박막층의 밀착력이 높아져, 결과적으로 가스 배리어 성능이 최대한 발휘된다. (P2/P1)이 0.1 미만이면, 피복층 중의 수산기량이 적고, 무기 박막층의 막 형성이 소(疎)가 되어, 가스 배리어성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 한편, (P2/P1)이 30.0을 초과하면, 무기 박막층과의 결합력은 강해지지만 피복층 중의 가교가 진행되지 않고 조막성이 저하되어 취성으로 될 우려가 있다. 피복층의 (P2/P1)의 값을 상기한 소정의 수치 범위로 하기 위해서는, 전술한 재료를 사용하여 전술한 소정의 부착량으로 하고, 나아가 재료의 배합비를 전술한 적성 범위로 하여, 후술하는 건조·열처리 조건과 조합할 필요가 있다.
- [0088] 본 발명의 적층 필름에서는, 100°C 에서의 가열 신장률이, MD 방향, TD 방향 모두 3% 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 무기 박막층의 적층 시에 중발원이나 중착 입자로부터 받는 열에 의해, 기재가 신장되기 어려워, 가스 배리어 성능이나 품위를 더 향상시킬 수 있다. 100°C 에서의 MD 방향 및 TD 방향의 가열 신장률은, 바람직하게는 2.8% 이하, 보다 바람직하게는 2.5% 이하, 하한은 0%가 바람직하다. 100°C 에서의 MD 방향의 가열 신장률이 3%를 초과하면, 무기 박막층의 적층 시에 중발원이나 중착 입자로부터 받는 열에 의해, 적층 필름이 변형되어 가스 배리어성을 저하시키거나, 품위가 저하되는 경우가 있다.
- [0089] 또한, 130°C 에서의 가열 신장률이, MD 방향, TD 방향 모두 10% 이하인 것이 바람직하다. 130°C 에서의 MD 방향 및 TD 방향의 가열 신장률은, 바람직하게는 8% 이하, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 6.5% 이하이고, 하한은 0%가 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 있어서, 가열 신장률은 TMA법으로 측정되는 값이고, 더 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따른다.
- [0091] 본 발명의 적층 필름의 피복층측의 표면의 주사형 프로브 현미경(AFM)에 의한 최대 산 높이(Rp)와 최대 골 깊이(Rv)의 합계는, 0.1nm 이상 30.0nm 이하인 것이 적합하다. 최대 산 높이(Rp) 및 최대 골 깊이(Rv)는, 주사형 프로브 현미경(AFM)을 사용하여, 다이내믹 모드에서 X, Y방향의 측정 길이가 모두 $2\mu\text{m}$ 인 범위에서 측정하고, 얻어진 화상을 보정(기울기, 라인 피트, 노이즈 라인 제거) 후, JIS-B0601(1994)에 기재된 정의에 준하여 구한 것이다.
- [0092] AFM에 의한 한 변이 $2\mu\text{m}$ 인 정사각형 범위의 최대 산 높이(Rp) 및 최대 골 깊이(Rv)는 안티 블로킹제나 활제에 의해 형성된 비교적 큰 산이나 골 이외의 수지 자체의 요철을 나타내는 지표이고, 피복층의 표면에 무기 박막층을 적층할 때, 요철에 의한 무기 박막층의 형성 불량이나, 갈라짐을 유발할 가능성이 있다. 최대 산 높이(Rp)와 최대 골 깊이(Rv)의 합계가 30.0nm 을 초과하는 경우, 표면 요철이 크고, 무기 박막 형성 시에 누락이 발생하여, 배리어성 등이 불량이 된다. 피복층측 표면의 최대 산 높이(Rp)와 최대 골 깊이(Rv)의 합계는 20.0nm 이하가 보다 바람직하고, 10.0nm 이하가 더욱 바람직하고, 7.0nm 이하가 가장 바람직하다.
- [0093] 본 발명의 적층 필름에 무기 박막층을 적층한 경우의, $23^\circ\text{C}\times65\%RH$ 조건 하에 있어서의 산소 투과도가 $15\text{cc}/\text{m}^2/\text{d}/\text{atm}$ 이하가 되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $10\text{cc}/\text{m}^2/\text{d}/\text{atm}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $8\text{cc}/\text{m}^2/\text{d}/\text{atm}$ 이하이다. 산소 투과도의 바람직한 하한은, $0.1\text{cc}/\text{m}^2/\text{d}/\text{atm}$ 이상이다. 또한, $40^\circ\text{C}\times90\%RH$ 조건 하에 있어서의 수증기 투과도가 $3.0\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $2.5\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ 이하, 보다 바람

직하게는 $2.0\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ 이하이다. 수증기 투과도의 바람직한 하한은, $0.1\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ 이상이다.

[0094] [적층체]

본 발명의 적층 필름을 포장 재료로서 사용하는 경우에는, 실란트라고 불리는 히트 시일성 수지층을 형성한 적층체로 하는 것이 바람직하다. 히트 시일성 수지층은 통상, 피복층 또는 무기 박막층에 마련되지만, 기재 필름층의 외측(무기 박막 형성면의 반대측 면)에 마련하는 경우도 있다. 히트 시일성 수지층의 형성은, 통상 압출 라미네이트법 혹은 드라이 라미네이트법에 의해 이루어진다. 히트 시일성 수지층을 형성하는 열가소성 중합체로서는, 실란트 접착성을 충분히 발현할 수 있는 것이면 되지만, 올레핀계의 HDPE, LDPE, LLDPE 등의 폴리에틸렌 수지류, 폴리프로필렌 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 랜덤 공중합체, 아이오노머 수지 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도 내구성, 시일 강도, 가격, 모노 머티리얼화의 관점에서 범용성이 높은 LLDPE 또는 폴리프로필렌 수지가 특히 바람직하다. 실란트층의 두께는 20 내지 $100\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 $90\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 40 내지 $80\mu\text{m}$ 이다. 두께가 $20\mu\text{m}$ 보다 얇으면 충분한 시일 강도가 얻어지지 않는 것이나, 탄력감이 없어 취급하기 어려울 가능성이 있다. 한편, 두께가 $100\mu\text{m}$ 를 초과하면 탄력감이 강하여 주머니로서의 취급성이 저하되는 것 외에, 가격도 고액으로 될 우려가 있다.

[0096] [접착제층]

본 발명에서 사용되는 접착제층은, 범용적인 라미네이트용 접착제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리(에스테르)우레탄계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 에폭시계, 폴리(메트)아크릴계, 폴리에틸렌이민계, 에틸렌-(메트)아크릴산계, 폴리아세트산비닐계, (변성)폴리올레핀계, 폴리부타디엔계, 왁스계, 카제인계 등을 주성분으로 하는 (무)용제형, 수성형, 열용융형의 접착제를 사용할 수 있다. 이 중에서도, 내열성과, 각 기재의 가열 신장에 추종할 수 있는 유연성을 고려하면, 우레탄계 또는 폴리에스테르계가 바람직하다. 상기 접착제층의 적층 방법으로서는, 예를 들어 다이렉트 그라비아 코트법, 리버스 그라비아 코트법, 키스 코트법, 다이 코트법, 롤 코트법, 딥 코트법, 나이프 코트법, 스프레이 코트법, 폰텐 코트법, 그밖의 방법으로 도포할 수 있고, 충분한 접착성을 발현시키기 위해, 건조 후의 도공량은 1 내지 $8\text{g}/\text{m}^2$ 가 바람직하다. 보다 바람직하게는 2 내지 $7\text{g}/\text{m}^2$, 더욱 바람직하게는 3 내지 $6\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 도공량이 $1\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면, 전체면에서 접합하는 것이 곤란해져, 접착력이 저하된다. 또한, $8\text{g}/\text{m}^2$ 이상을 초과하면, 막의 완전한 경화에 시간이 걸려, 미반응물이 남기 쉽고, 접착력이 저하된다.

[0098] [인쇄층]

[0099] 또한, 본 발명의 적층 필름에는, 기재 필름층과 히트 시일성 수지층 사이 또는 그 외측에, 인쇄층이나 다른 플라스틱 기재 및/또는 종이 기재를 적어도 1층 이상 적층해도 된다.

[0100] 인쇄층을 형성하는 인쇄 잉크로서는, 수성 및 용매계의 수지 함유 인쇄 잉크를 바람직하게 사용할 수 있다. 여기서 인쇄 잉크에 사용되는 수지로서는, 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 염화비닐계 수지, 아세트산비닐 공중합 수지 및 이것들의 혼합물이 예시된다. 인쇄 잉크에는, 대전 방지제, 광선 차단제, 자외선 흡수제, 가소제, 활제, 필러, 착색제, 안정제, 윤활제, 소포제, 가교제, 내블로킹제, 산화 방지제 등의 공지의 첨가제를 함유시켜도 된다. 인쇄층을 마련하기 위한 인쇄 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고, 오프셋 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 스크린 인쇄법 등의 공지의 인쇄 방법을 사용할 수 있다. 인쇄 후의 용매 건조에는, 열풍 건조, 열 롤 건조, 적외선 건조 등 공지의 건조 방법을 사용할 수 있다.

[0101] 실시예

[0102] 이어서, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 필름의 평가는 다음의 측정법에 의해 행하였다.

[0103] [측정 방법]

[0104] (1) 적층 필름의 전반사 적외 흡수 스펙트럼의 측정 방법

[0105] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 기재 필름 상에 피복층을 적층한 단계에서 얻어진 각 적층 필름 단체의 피복층의 면에 대하여, 전반사 흡수 적외 분광법으로 전반사 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, $1720\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_1) 및 $1070\pm10\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 흡수 극대를 갖는 피크 강도(P_2)를 구하고, 그 강도비(P_2/P_1)를 산출했다. 각 피크 강도의 산출은, 흡광도 제로의 베이스 라인과, 각 피크 톱을, 수직으로 연결한 산 높이로부터 행하였다.

- [0106] (2) 최대 산 높이(Rp) 및 최대 골 깊이(Rv)(nm)
- [0107] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 적층 필름의 피복층 측면의 최대 산 높이(Rp) 및 최대 골 깊이(Rv)는 주사형 프로브 현미경(시마즈 세이사쿠쇼제 「SPM-9700」)을 사용하여 측정했다. 위상 모드에서 X, Y방향의 측정 길이가 모두 2mm인 범위에서 측정하고, 얻어진 화상을 보정(기울기, 라인 퍼트, 노이즈 라인 제거) 후, JIS-B0601(1994)에 기재된 정의에 준하여 구했다.
- [0108] (3) 피복층의 부착량
- [0109] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 기재 필름 상에 피복층을 적층한 단계에서 얻어진 각 적층 필름을 시료로 하여, 이 시료로부터 100mm×100mm의 시험편을 잘라내어, 아세톤에 의한 피복층의 닦아내기를 행하고, 닦아내기 전후의 필름의 질량 변화로부터 부착량을 산출했다.
- [0110] (4) 가열 신장률(%)
- [0111] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 가열 신장률은, 열 기계 분석 장치(시마즈 세이사쿠쇼제 「TMA-60」)를 사용하여, 온도 변조 TMA 측정에 의해 구했다.
- [0112] MD 방향의 가열 신장률은, 실시예, 비교예의 적층 필름으로부터 MD 방향으로 폭 30mm, TD 방향으로 폭 4mm가 되도록 스트립을 잘라내어 샘플을 제작했다. 측정 조건은, 척간 거리를 10mm, 측정 온도 범위를 30°C 내지 150°C, 승온 속도를 20°C/분, 샘플편에 가하는 인장 하중을 0.39N으로 했다. 노내 온도가 100°C에 도달했을 때의 척간 거리(mm)와 130°C에 도달했을 때의 척간 거리(mm)로부터, 가열 신장률을 구했다.
- [0113] TD 방향의 가열 신장률은, 실시예, 비교예의 적층 필름으로부터 TD 방향으로 폭 30mm, MD 방향으로 폭 4mm가 되도록 스트립을 잘라내어 샘플을 제작했다. 측정 조건은, 척간 거리를 10mm, 측정 온도 범위를 30°C 내지 150°C, 승온 속도를 20°C/분, 샘플편에 가하는 인장 하중을 0.39N으로 했다. 노내 온도가 100°C에 도달했을 때의 척간 거리(mm)와 130°C에 도달했을 때의 척간 거리(mm)로부터, 가열 신장률을 구했다.
- [0114] 100°C에 도달했을 때의 가열 신장률(S100) 및 130°C에 도달했을 때의 가열 신장률(S130)은 각각 이하의 식에 의해 구했다.
- [0115] $(S100) = (100°C \text{로 가열했을 때의 척간 거리} - \text{승온 전의 척간 거리}) / \text{승온 전의 척간 거리} \times 100$
- [0116] $(S130) = (130°C \text{로 가열했을 때의 척간 거리} - \text{승온 전의 척간 거리}) / \text{승온 전의 척간 거리} \times 100$
- [0117] (5) 무기 박막층의 조성 · 막 두께
- [0118] 실시예, 비교예에서 얻어진 적층 필름(박막 적층 후)에 대하여, 형광 X선 분석 장치((주)리가쿠제 「ZSX100e」)를 사용하여, 미리 작성한 검량선에 의해 막 두께 조성을 측정했다. 또한, 여기 X선관의 조건으로서 50kV, 70mA로 했다.
- [0119] (6) 산소 투과도의 평가 방법
- [0120] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층 필름(박막 적층 후)에 있어서, JIS-K7126B법에 준하여, 산소 투과도 측정 장치(MOCON사제 「OX-TRAN(등록 상표) 1/50」)를 사용하여, 온도 23°C, 습도 65%RH의 분위기 하에서 산소 투과도를 측정했다. 또한, 산소 투과도의 측정은, 기재층측으로부터 산소가 투과하는 방향으로 행하였다.
- [0121] (7) 수증기 투과도의 평가 방법
- [0122] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층 필름(박막 적층 후)에 있어서, JIS-K7129B법에 준하여, 수증기 투과도 측정 장치(MOCON사제 「PERMATRAN-W3/33MG」)를 사용하여, 온도 40°C, 습도 90%RH의 분위기 하에서 수증기 투과도를 측정했다. 또한, 수증기 투과도의 측정은, 기재층측으로부터 수증기가 투과하는 방향으로 행하였다.
- [0123] (8) 외관 평가 방법
- [0124] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 피복층을 적층 후에 피복층측 표면의 외관을 눈으로 보아 평가했다.
- [0125] ○: 결점의 발생이 없어 양호
- [0126] ×: 주름, 도공 불균일, 크레이터링의 어느 결점이 발생
- [0127] [기재 필름층의 제작]

[0128] 하기 폴리올레핀 기재 필름 제작에서 사용한 폴리프로필렌계 수지 원료의 상세, 필름 제작 조건, 원료 배합 비율을 표 1 내지 4에 나타낸다.

[0129] [표 1]

폴리프로필렌계 수지	PP-1	PP-2	PP-3
원료 모노머	프로필렌	프로필렌	프로필렌
수지 입체 규칙성 (에소펜타드 분율 (%))	98.7	98.9	98.4
MFR(g / 10분, 230°C, 2.16 kfg)	7.6	1.9	3.0
분자량 (M _n)	67,500	80,000	79,400
분자량 (M _w)	270,000	360,000	312,000
분자량 분포(M _w /M _n)	4.0	4.5	3.9
DSC 용해 퍼크 온도(°C)	168.0	163.3	163.9
DSC 용해 퍼크 면적(J/g)	105.2	94.3	98.6

[0130]

[0131] [표 2]

마스터 배치	A
마스터 배치의 제품명	FTX0627G
마스터 배치 중의 안티 블로킹제	실리카 입자
안티 블로킹제의 평균 입자경 (μm)	2.7
마스터 배치 중의 안티 블로킹제 함유량(중량ppm)	50000
마스터 배치 중의 폴리프로필렌 수지의 MFR(g / 10분, 230°C, 2.16 kgf)	3.0

[0132]

[0133] [표 3]

필름 제작 조건	a	b
용융 수지 온도(°C)	250	250
냉각 둘 온도(°C)	30	30
세로 방향 연신 배율(배)	4.5	4.5
세로 방향 연신 온도(°C)	135	125
폭 방향 연신 배율(배)	8.2	8.2
폭 방향 연신 온도(°C)	173	168
폭 방향 연신 온도(°C)	164	155
열 고정 온도(°C)	171	165
폭 방향 완화율(%)	6.7	6.7

[0134]

[0135]

[표 4]

			OPP-1	OPP-2
기재층 (A)	원료	PP-1	중량%	100.00
		PP-2	중량%	0.00
		PP-3	중량%	0.00
	두께	μm	18	18
표면층 (B)	원료	PP-1	중량%	96.4
		PP-2	중량%	0.0
		PP-3	중량%	0.0
		안티 블로킹제 함유 마스터 배치	중량%	3.6
		마스터 배치종	-	A
	두께	μm	1.0	1.0
표면 처리			코로나 처리	코로나 처리
표면층 (C)	원료	PP-1	중량%	94.0
		PP-2	중량%	0.0
		PP-3	중량%	0.0
		안티 블로킹제 함유 마스터 배치	중량%	6.0
		마스터 배치종	-	A
	두께	μm	1.0	1.0
표면 처리			처리 없음	처리 없음
필름 중의 배합량	PP-1	중량%	99.52	0.00
	PP-2	중량%	0.00	36.00
	PP-3	중량%	0.00	63.52
	안티 블로킹제 함유 마스터 배치	중량%	0.48	0.48
	안티 블로킹제 함유량	ppm	240	240
제막 조건 (표 3 참조)			a	b

[0136]

[0137] (OPP-1)

[0138]

기재층 (A)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-1을 사용했다.

[0139]

또한, 표면층 (B)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-1을 96.4중량%, 표 2에 나타내는 마스터 배치 A를 3.6중량%의 비율로 배합한 것을 사용했다.

[0140]

표면층 (C)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-1을 94.0중량%, 표 2에 나타내는 마스터 배치 A를 6.0중량%의 비율로 배합한 것을 사용했다.

[0141]

기재층 (A)는 45mm 압출기, 표면층 (B)는 25mm 압출기, 표면층 (C)는 20mm 압출기를 사용하여, 각각 원료 수지를 250°C에서 용융하여, T다이로부터 시트 형상으로 공압출하고, 30°C의 냉각 롤에 표면층 (B)가 접촉하도록 냉각 고화한 후, 135°C에서 세로 방향(MD)으로 4.5배로 연신했다. 이어서 텐터 내에서, 필름 폭 방향(TD) 양단을 클립으로 접어, 173°C에서 예열 후, 164°C에서 폭 방향(TD)으로 8.2배로 연신하고, 폭 방향(TD)으로 6.7% 완화시키면서, 171°C에서 열 고정했다. 이때의 제막 조건을 제막 조건 a라고 했다.

[0142]

이렇게 하여, 표면층 (B)/기재층 (A)/표면층 (C)의 구성의 2축 배향 폴리프로필렌계 필름을 얻었다.

[0143]

2축 배향 폴리프로필렌계 필름의 표면층 (B)의 표면을, 소프탈·코로나·엔드·플라스마 GmbH사제의 코로나 처리기를 사용하여, 인가 전류값: 0.75A의 조건에서, 코로나 처리를 실시한 후, 와인더로 권취했다. 얻어진 필름의 두께는 20 μm (표면층 (B)/기재층 (A)/표면층 (C)의 두께가 1.0 μm /18.0 μm /1.0 μm)였다.

[0144]

[OPP-2)

- [0145] 기재층 (A)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-2를 40.0중량%, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-3을 60.0중량% 사용했다.
- [0146] 또한, 표면층 (B)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-3을 96.4중량%, 표 2에 나타내는 마스터 배치 A를 3.6중량%의 비율로 배합한 것을 사용했다.
- [0147] 표면층 (C)에는, 표 1에 나타내는 폴리프로필렌 단독 중합체 PP-3을 94.0중량%, 표 2에 나타내는 마스터 배치 A를 6.0중량%의 비율로 배합한 것을 사용했다.
- [0148] 기재층 (A)은 45mm 압출기, 표면층 (B)은 25mm 압출기, 표면층 (C)은 20mm 압출기를 사용하여, 각각 원료 수지를 250°C에서 용융하고, T다이부터 시트 형상으로 공압출하고, 30°C의 냉각 롤에 표면층 (B)가 접촉하도록 냉각 고화한 후, 125°C에서 세로 방향(MD)으로 4.5배로 연신했다. 이어서 텐터 내에서, 필름 폭 방향(TD) 양단을 클립으로 집어, 168°C에서 예열 후, 155°C에서 폭 방향(TD)으로 8.2배로 연신하고, 폭 방향(TD)으로 6.7% 완화시키면서, 165°C에서 열 고정했다. 이때의 제막 조건을 제막 조건 b라고 했다.
- [0149] 이렇게 하여, 표면층 (B)/기재층 (A)/표면층 (C)의 구성의 2축 배향 폴리프로필렌계 필름을 얻었다.
- [0150] 2축 배향 폴리프로필렌계 필름의 표면층 (B)의 표면을, 소프탈 · 코로나 · 앤드 · 플라스마 GmbH사제의 코로나 처리기를 사용하여, 인가 전류값: 0.75A의 조건에서, 코로나 처리를 실시한 후, 와인더로 권취했다. 얻어진 필름의 두께는 20μm(표면층 (B)/기재층 (A)/표면층 (C)의 두께가 1.0μm/18.0μm/1.0μm)였다.
- [0151] [피복층의 제작]
- [0152] 이하에 각 실시예 및 비교예에서 사용한 피복층의 제작 방법을 기재한다.
- [0153] [폴리에스테르 수지 (A)]
- [0154] 폴리에스테르 성분으로서, 폴리에스테르폴리올(DIC사제 「DF-COAT GEC-004C」 : 고형분 30%)을 사용했다.
- [0155] [폴리이소시아네이트 가교제 (B)]
- [0156] 폴리이소시아네이트 성분으로서, 메타크실릴렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 어덕트체(미츠이 가가쿠사제 「타케네이트 D-110N」 : 고형분 75%)을 사용했다.
- [0157] [실란 커플링제 (C)]
- [0158] 실란 커플링제로서, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(신에쓰 가가쿠사제 「KBM-603」)을 사용했다.
- [0159] [우레탄 수지 (D)]
- [0160] 우레탄 수지로서, 폴리에스테르우레탄 수지의 디스퍼전(DIC사제 「하이드란(등록 상표) AP-201」 ; 고형분 23%)을 사용했다.
- [0161] [우레탄 수지 (E)]
- [0162] 우레탄 수지로서, 폴리에스테르우레탄 수지의 디스퍼전(미츠이 가가쿠사제 「타켈랙(등록 상표) WPB531」 ; 고형분 30%)을 사용했다.
- [0163] [도공액 1]
- [0164] 실란 커플링제 (C)를 아세톤에 용해한 용액(15질량%) 및 이소시아네이트 (B)를 하기 비율로 혼합시켜, 10분간 자기 교반 막대를 사용하여 교반했다. 얻어진 조합액을 메틸에틸케톤 및 1-메톡시-2-프로판올(이하 PGM)로 희석하고, 다시 폴리에스테르 수지 (A)를 첨가하여, 목적으로 하는 도공액 1을 얻었다. 혼합비를 이하에 나타낸다.
- | | |
|-----------------------------|----------|
| [0165] 폴리에스테르 수지 (A) | 10.62질량% |
| [0166] 이소시아네이트 (B) | 4.07질량% |
| [0167] 실란 커플링제 (C) ※아세톤 희석액 | 1.73질량% |
| [0168] 메틸에틸케톤 | 69.55질량% |

- [0169] PGM 14.03질량%
- [0170] [도공액 2]
- [0171] 하기의 도포제를 혼합하여, 도공액 2를 작성했다.
- [0172] 물 43.91질량%
- [0173] 이소프로판올 30.00질량%
- [0174] 우레탄 수지 (D) 26.09질량%
- [0175] [도공액 3]
- [0176] 하기의 도포제를 혼합하여, 도공액 3을 작성했다.
- [0177] 물 46.00질량%
- [0178] 이소프로판올 30.00질량%
- [0179] 우레탄 수지 (E) 24.00질량%
- [0180] [적층 필름의 제작]
- [0181] (실시예 1 및 2)
- [0182] 기재 필름에 OPP-1을 사용하고, 피복층에 도공액 1을 사용하여, 그라비아 롤 코팅법에 의해, 기재 필름의 코로나 처리면 상에 도포하고, 130°C의 드라이 오븐에서 10초간 건조시켰다. 이때의 피복층의 부착량은 0.40g/m²였다. 그 후, 40°C 2일간 후 가열 처리를 실시하여, 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0183] (실시예 3)
- [0184] 피복층으로서, 도공액 2를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0185] (실시예 4)
- [0186] 피복층의 부착량을 0.25g/m²로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0187] (실시예 5)
- [0188] 건조 온도를 110°C로 변경하는 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0189] (실시예 6)
- [0190] 건조 온도를 150°C로 변경하는 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0191] (비교예 1)
- [0192] 실시예 1과 동일한 기재 필름을 사용하고, 피복층을 적층하지 않았다.
- [0193] (비교예 2)
- [0194] 피복층으로서, 도공액 3을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0195] (비교예 3)
- [0196] 기재 필름으로서, OPP-2를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건에서 목적으로 하는 적층 필름을 얻었다.
- [0197] [무기 박막층의 형성]
- [0198] 이하에 각 실시예 및 비교예에서 사용한 무기 박막층의 제작 방법을 기재한다.
- [0199] (M-1; 실시예 1, 비교예 1)
- [0200] 무기 박막층 M-1로서, 피복층 상에, 이산화규소와 산화알루미늄의 복합 산화물층을 전자빔 증착법으로 형성했다. 증착원으로서는, 3㎚ 내지 5㎚ 정도의 입자상 SiO₂(순도 99.9%)와 Al₂O₃(순도 99.9%)을 사용했다. 이렇게 하여 얻어진 필름(무기 박막층/피복층 합유 필름)에 있어서의 무기 박막층(SiO₂/Al₂O₃ 복합 산화물층)의 막

두께는 13nm였다. 또한 이 복합 산화물층의 조성은, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (질량비)=60/40이었다.

[0201] (M-2; 실시예 2 내지 6, 비교예 2 내지 3)

무기 박막층 M-2로서, 피복층 상에 금속 알루미늄의 증착을 행하였다. 소형 진공 증착 장치(알박 기코 가부시 키가이사제, VWR-400/ERH)를 사용하여, 10-3Pa 이하로 감압한 후, 해당 기판의 하부로부터 니라코제 증착원 CF-305W에 순도 99.9%의 알루미늄 호일을 세트하고, 금속 알루미늄을 가열 증발시켜, 필름 상에 두께 40nm의 금속 알루미늄막을 형성했다.

[0203] 이상과 같이 하여 얻어진 적층 필름에 대하여, 각종 평가를 실시한 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5A]

기재 필름	종류	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
			OPP-1	OPP-1	OPP-1	OPP-1	OPP-1	OPP-1
피복층	없음	-						
	1	-	●	●		●	●	●
	2	-			●			
	3	-						
	건조 온도	°C	130	130	130	130	110	150
	건조 시간	초	10	10	10	10	10	10
	부착량	g/m ²	0.40	0.40	0.40	0.25	0.40	0.40
	외관	눈으로 보아 평가	-	○	○	○	○	○
	가열 신장률 100°C	MD 방향 %	1.7	1.7	1.8	1.9	2.3	1.7
	TD 방향 %	1.4	1.4	1.0	1.3	1.0	0.9	
표면 조도	가열 신장률 130°C	MD 방향 %	4.9	4.9	4.5	5.4	6.4	4.2
	TD 방향 %	3.9	3.9	3.1	3.5	3.0	2.6	
	R _p	nm	1.6	1.6	4.2	1.6	0.9	2.8
	R _v	nm	1.4	1.4	2.7	1.6	0.9	2.3
	(R _p +R _v)	nm	3.0	3.0	6.8	3.2	1.7	5.1
	IR 피크	1720±10 cm ⁻¹ (P1)	-	0.02	0.02	0.05	0.01	0.02
무기 박막층	1070±10 cm ⁻¹ (P2)	-	0.06	0.06	0.11	0.03	0.06	0.06
	(P2/P1)	-	2.3	2.3	2.2	5.1	2.5	2.4
	종류	-	M-1	M-2	M-2	M-2	M-2	M-2
	두께	nm	20	40	40	40	40	40
	산소 투과도	cc/m ² ·day	1.7	4.5	5.3	4.9	4.8	6.2
	수증기 투과도	g/m ² ·day	1.0	0.3	0.8	0.4	0.4	0.3

[0205]

[0206]

[표 5B]

		단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3
기재 필름	종류	-	OPP-1	OPP-1	OPP-2
도공액	없음	-	●		
	1	-			●
	2	-			
	3	-		●	
도공 조건	건조 온도	°C	-	130	130
	건조 시간	초	-	10	10
	부착량	g/m ²	-	0.40	0.40
외관	눈으로 보아 평가	-	○	○	×
가열 신장률 100°C	MD 방향	%	1.8	1.5	3.4
	TD 방향	%	1.4	1.3	1.5
가열 신장률 130°C	MD 방향	%	4.5	4.1	10.7
	TD 방향	%	3.4	4.4	4.6
표면 조도	R _p	nm	21.3	20.0	1.5
	R _v	nm	22.4	16.6	1.4
	(R _p +R _v)	nm	43.7	36.7	2.9
IR 피크	1720±10 cm ⁻¹ (P1)	-	0.00	0.01	0.02
	1070±10 cm ⁻¹ (P2)	-	0.00	0.06	0.05
	(P2/P1)	-	-1.4	4.1	3.0
무기 박막층	종류	-	M-1	M-2	M-2
	두께	nm	20	40	40
	산소 투과도	cc/m ² ·day·atm	99.6	15.6	10.2
	수증기 투과도	g/m ² ·day	3.7	0.6	0.8

[0207]

산업상 이용가능성

[0208]

본원 발명에 의하면, 폴리프로필렌 필름을 주체로 한 환경 부하가 적은 거의 단일의 수지종으로 구성된 라미네이트 구성을 형성할 수 있는 필름임과 함께, 무기 박막층을 적층했을 때, 포장 재료에 요구되는 가스 배리어성을 갖는 적층 필름을 제공하는 것이 가능하게 되었다.