(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137639
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 7/12 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027767
(22) 출원일자(국제) 2023년02월21일
심사청구일자 2024년08월20일
(85) 번역문제출일자 2024년08월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006296
(87) 국제공개번호 WO 2023/167060
국제공개일자 2023년09월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-031296 2022년03월01일 일본(JP)
JP-P-2022-062003 2022년04월01일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 츄오쿠 야에스 2쵸메 2방 1고
(72) 발명자
스기하라 도모키
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
후쿠다 가즈유키
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

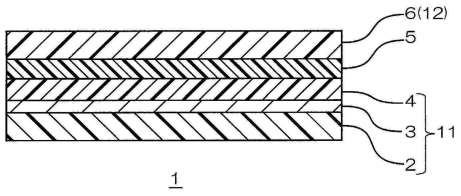
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **적층체**

(57) 요 약

적층체(1)는, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을 순서대로 구비한다. 기재(2)와 무기 증착층(3) 사이, 및/또는 무기 증착층(3)과 접착제층(5) 사이에, 배리어 코트층(4)이 개재되어 있다. 접착제층(5)의 열팽창률이, $100.0\times10^{-5}K^{-1}$ 이하이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 18/10 (2013.01)
C08G 18/3203 (2013.01)
C08G 18/3225 (2013.01)
C08G 18/7642 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2255/26 (2013.01)
B32B 2255/28 (2013.01)
(72) 발명자
나카가와 도시히코
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
고다 지카코
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
시모카와토코 요시키
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재와, 무기 증착층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체이며,

상기 기재와 상기 무기 증착층 사이, 및/또는 상기 무기 증착층과 상기 접착제층 사이에, 배리어 코트층이 개재되어 있고,

상기 접착제층의 열팽창률이, $100.0\times10^{-5}K^{-1}$ 이하인, 적층체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 배리어 코트층이, 폴리유레테인 수지를 포함하는, 적층체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 폴리유레테인 수지는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제의 반응 생성물을 포함하고,

상기 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 포함하는 폴리아이소사이아네이트 성분과, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 및 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 포함하는 활성 수소기 함유 성분의 반응 생성물을 포함하는, 적층체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 접착제층은, 주제 및 경화제를 구비하는 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막이고,

상기 경화제가, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및/또는 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 포함하는, 적층체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 접착제층은, 에스터기를 함유하고,

상기 에스터기의 함유 비율이, 상기 접착제층에 대해서, 7.00mmol/g 이상인, 적층체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 쇄 신장제가, 에틸렌다이아민을 포함하는, 적층체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 배리어 코트층의 열팽창률이 $200\times10^{-5}K^{-1}$ 이하인, 적층체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 폴리유레테인 디스퍼전은, 가교제를 포함하고,

상기 가교제는, 에폭시실레인, 수분산 아이소사이아네이트 및 카보다이이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 포장 재료로서, 가스 배리어성을 갖는 라미네이트 필름이 알려져 있다. 이와 같은 라미네이트 필름은, 예를 들면, 이하의 방법으로 제조된다. 즉, 우선, 폴리에스터 필름의 일방면에, 산화 알루미늄으로 이루어지는 금속 증착층을 적층한다. 이어서, 폴리유레테인 디스퍼전을 포함하는 코팅 조성물을, 금속 증착층에 도포하여, 배리어 코트층을 형성한다. 이어서, 타켈락 A-977(상품명, 미쓰이 화학제)과, 타케네이트 A-3(상품명, 미쓰이 화학제)의 혼합물을, 배리어 코트층에 도포하여, 접착제층을 형성한다. 그 후, 폴리프로필렌 필름을, 접착제층에 라미네이트한다. 이에 의해, 라미네이트 필름이 얻어진다(예를 들면, 특허문헌 1(실시예 1~9, 평가) 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2019-085511호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기의 라미네이트 필름은, 우수한 내습열성(내레토르트성)을 갖는다. 그러나, 라미네이트 필름에는, 더 우수한 내습열성이 요구된다.

[0005] 본 발명은, 내습열성이 우수한 적층체이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명 [1]은, 기재와, 무기 증착층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체이며, 상기 기재와 상기 무기 증착층 사이, 및/또는 상기 무기 증착층과 상기 접착제층 사이에, 배리어 코트층이 개재되어 있고, 상기 접착제층의 열팽창률이, $100.0\times10^{-5}K^{-1}$ 이하인, 적층체를, 포함하고 있다.

[0007] 본 발명 [2]는, 상기 배리어 코트층은, 폴리유레테인 수지를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

[0008] 본 발명 [3]은, 상기 폴리유레테인 수지는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제의 반응 생성물을 포함하고, 상기 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 포함하는 폴리아이소사이아네이트 성분과, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 및 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 포함하는 활성 수소기 함유 성분의 반응 생성물을 포함하는, 상기 [2]에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

[0009] 본 발명 [4]는, 상기 접착제층은, 주제 및 경화제를 구비하는 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막이고, 상기 경화제가, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및/또는 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

[0010] 본 발명 [5]는, 상기 접착제층은, 에스터기를 함유하고, 상기 에스터기의 함유 비율이, 상기 접착제층에 대해서, 7.00mmol/g 이상인, 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

[0011] 본 발명 [6]은, 상기 쇄 신장제가, 에틸렌다이아민을 포함하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 적층체

를, 포함하고 있다.

[0012] 본 발명 [7]은, 상기 배리어 코트층의 열팽창률이 $200\times10^{-5}K^{-1}$ 이하인, 상기 [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

[0013] 본 발명 [8]은, 상기 폴리유레테인 디스퍼전은, 가교제를 포함하고, 상기 가교제는, 에폭시실레인, 수분산 아이소사이아네이트 및 카보다이이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 적층체를, 포함하고 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 적층체에서는, 기재와 무기 증착층 사이, 및/또는 무기 증착층과 접착제층 사이에, 배리어 코트층이 개재되어 있다. 그리고, 접착제층의 열팽창률이, 소정치 이하이다. 그 때문에, 본 발명의 적층체는, 우수한 내습열성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태를 나타내는 개략 구성도이다.

도 2는, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태를 나타내는 개략 구성도이다.

도 3은, 본 발명의 적층체의 제 3 실시형태를 나타내는 개략 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 1. 제 1 실시형태

[0017] 도 1에 있어서, 적층체(1)는, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을, 순서대로 구비하고 있다. 또한, 배리어 코트층(4)이, 무기 증착층(3)과 접착제층(5) 사이에, 개재되어 있다.

[0018] 즉, 도 1에서는, 적층체(1)의 두께 방향을 따라, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 배리어 코트층(4)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)이, 순차적으로 적층되어 있다.

[0019] 보다 구체적으로는, 적층체(1)는, 예를 들면, 기재(2), 무기 증착층(3) 및 배리어 코트층(4)을 구비하는 제 1 필름(11)과, 수지 필름층(6)을 구비하는 제 2 필름(12)을, 접착제층(5)을 개재시켜 접착시키는 것에 의해 형성된다. 이하에 있어서, 제 1 필름(11), 제 2 필름(12) 및 접착제층(5)에 대하여, 상세히 기술한다.

[0020] (1) 제 1 필름(11)

[0021] 제 1 필름(11)은, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 배리어 코트층(4)을, 제 1 필름(11)의 두께 방향을 따라, 순서대로 구비하고 있다. 즉, 제 1 필름(11)은, 기재(2)와, 기재(2)의 일방면에 적층 및 배치되는 무기 증착층(3)과, 무기 증착층(3)의 일방면에 적층 및 배치되는 배리어 코트층(4)을 구비하고 있다.

[0022] 기재(2)로서는, 예를 들면, 플라스틱 기재, 섬유 기재, 금속 기재 및 세라믹 기재를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 기재(2)로서, 바람직하게는, 플라스틱 기재를 들 수 있다.

[0023] 플라스틱 기재는, 예를 들면, 플라스틱으로 이루어지는 필름이다. 플라스틱으로서는, 예를 들면, 열가소성 수지 및 열경화성 수지를 들 수 있고, 바람직하게는, 열가소성 수지를 들 수 있다. 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 폴리올레핀 수지, 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지, 바이닐 수지, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지 및 셀룰로스 수지를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 열가소성 수지로서, 바람직하게는, 폴리올레핀 수지 및 폴리에스터 수지를 들 수 있다. 플라스틱으로 이루어지는 기재(2)로서는, 예를 들면, 무연신 기재, 1축 연신 기재 및 2축 연신 기재를 들 수 있고, 바람직하게는, 2축 연신 기재를 들 수 있다.

[0024] 한편, 기재(2)는, 단층이어도 되고, 복수층이어도 된다. 또한, 기재(2)는, 표면 처리되어 있어도 된다. 표면 처리로서는, 예를 들면, 코로나 방전 처리 및 앵커 코트 처리를 들 수 있다. 기재(2)의 형상은, 예를 들면, 시트상, 보틀상 및 컵상을 들 수 있다.

[0025] 기재(2)의 두께는, 예를 들면, 3㎛ 이상, 바람직하게는, 5㎛ 이상이다. 또한, 기재(2)의 두께는, 예를 들면, 500㎛ 이하, 바람직하게는, 200㎛ 이하이다.

[0026] 기재(2)로서, 바람직하게는, 폴리올레핀 수지를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 모노 머티리얼화(단일 소재

화)의 관점에서, 바람직하게는, 기재(2)의 원료 수지와, 수지 필름층(6)(후술)의 원료 수지는 동일하다. 그래서, 모노 머티리얼화(단일 소재화)의 관점에서, 기재(2)로서, 바람직하게는, 폴리올레핀 수지를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 들 수 있다.

[0027] 무기 증착층(3)은, 기재(2)의 일방면에 있어서, 기재(2)와 접촉하도록 배치된다. 보다 구체적으로는, 무기 증착층(3)은, 기재(2)의 일방면에, 무기 재료를 증착시키는 것에 의해 형성된다.

[0028] 무기 재료로서는, 예를 들면, 금속 및 금속 산화물을 들 수 있다. 금속으로서는, 예를 들면, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 타이타늄, 지르코늄, 알루미늄, 인듐, 규소, 저마늄 및 주석을 들 수 있다. 금속 산화물로서는, 예를 들면, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 타이타늄, 산화 인듐, 산화 규소, 산화 질화 규소, 산화 세륨, 산화 칼슘 및 산화 주석을 들 수 있다. 또한, 무기 재료로서는, 추가로 다이아몬드상 탄소막을 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 무기 재료로서, 가스 배리어성의 관점에서, 바람직하게는, 금속 산화물을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 산화 알루미늄(알루미나) 및 산화 규소(실리카)를 들 수 있으며, 더 바람직하게는, 산화 알루미늄(알루미나)의 단독 사용, 및 산화 규소(실리카)의 단독 사용을 들 수 있다.

[0029] 무기 증착층(3)의 형성 방법으로서는, 예를 들면, 진공 프로세스를 들 수 있다. 진공 프로세스로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 및 화학 기상 증착법(CVD법)을 들 수 있다. 진공 프로세스로서, 바람직하게는, 진공 증착법을 들 수 있다. 진공 증착법에 있어서의 가열 방식으로서는, 예를 들면, 전자빔 가열 방식, 저항 가열 방식 및 유도 가열 방식을 들 수 있다.

[0030] 무기 증착층(3)의 두께는, 무기 재료의 종류에 따라서 적절히 설정된다. 무기 증착층(3)의 두께는, 예를 들면, 1nm 이상, 바람직하게는, 5nm 이상이다. 또한, 무기 증착층(3)의 두께는, 예를 들면, 500nm 이하, 바람직하게는, 200nm 이하이다.

[0031] 배리어 코트층(4)은, 산소 투과도를 저하시키는 성질을 갖는 층이다. 배리어 코트층(4)은, 배리어성 수지를 포함하는 수지층이다. 도 1에 있어서, 배리어 코트층(4)은, 무기 증착층(3)의 일방면에 있어서, 무기 증착층(3)과 접촉하도록 배치된다. 즉, 도 1에 있어서, 배리어 코트층(4)은, 무기 증착층(3)의 오버코트층이다.

[0032] 배리어성 수지를 포함하는 배리어 코트층(4)은, 기재(2) 및 무기 증착층(3)에 적층되고, 및/또는 기재(2) 및 무기 증착층(3) 사이에 개재되는 것에 의해, 기재(2) 및 무기 증착층(3)의 가스 배리어성을 향상시킨다.

[0033] 보다 구체적으로는, 기재(2)(예를 들면, 12μm PET) 및 무기 증착층(3)(예를 들면, 20nm 산화 알루미늄)을 구비하는 2층 시트의 산소 투과량($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)에 대해서, 기재(2)(예를 들면, 12μm PET) 및 무기 증착층(3)(예를 들면, 20nm 산화 알루미늄)과 배리어 코트층(4)(예를 들면, 0.5μm)을 구비하는 3층 시트의 산소 투과량($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)은, 80% 이하, 바람직하게는, 50% 이하이다. 한편, 산소 투과량은, 후술하는 실시예에 준거하여 측정된다.

[0034] 배리어성 수지는, 산소 투과도를 저하시키는 성질을 갖는 수지이다. 배리어성 수지로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 고결정성 수지를 들 수 있다. 고결정성 수지로서는, 예를 들면, 폴리유레테인 수지(폴리아크릴 유레테인 수지를 포함한다.), 폴리바이닐 알코올 수지, 에틸렌-바이닐 알코올 수지, 폴리아크릴로나이트릴 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리에스터 수지, 및 폴리아크릴 수지를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0035] 배리어성 수지로서, 가스 배리어성의 관점에서, 바람직하게는, 폴리유레테인 수지 및 폴리바이닐 알코올 수지를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 폴리유레테인 수지를 들 수 있다. 환언하면, 배리어 코트층(4)은, 바람직하게는, 폴리유레테인 수지 및/또는 폴리바이닐 알코올 수지를 함유하고, 보다 바람직하게는, 폴리유레테인 수지를 함유한다.

[0036] 또한, 배리어성 수지로서, 포트 라이프의 관점에서, 바람직하게는, 폴리유레테인 수지(폴리아크릴 유레테인 수지를 포함한다.)의 단독 사용, 및 폴리유레테인 수지와 폴리바이닐 알코올 수지의 병용을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 폴리유레테인 수지(폴리아크릴 유레테인 수지를 포함한다.)의 단독 사용을 들 수 있으며, 더 바람직하게는, 폴리유레테인 수지(폴리아크릴 유레테인 수지를 제외한다.)의 단독 사용을 들 수 있다.

[0037] 폴리유레테인 수지로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 수계 폴리유레테인 수지, 및 용제계 폴리유레테인 수지를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 폴리유레테인 수지로서, 포트 라이프의 관점에서, 바람직하게는, 수계 폴리유레테인 수지를 들 수 있다. 수계 폴리유레테인 수지는, 예를 들면,

후술하는 방법에 의해 제조된다. 즉, 배리어 코트층(4)은, 바람직하게는, 폴리유레테인 디스퍼전을, 무기 증착층(3)의 일방면에 도포 및 건조시키는 것에 의해, 건조 도막으로서 형성된다.

[0038] 폴리유레테인 디스퍼전은, 폴리유레테인 수지(바람직하게는, 수계 폴리유레테인 수지)를 포함하는 수분산체이다.

[0039] 보다 구체적으로는, 폴리유레테인 수지는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제의 반응에 의해 얻어진다. 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 폴리아이소사이아네이트 성분과, 활성 수소기 함유 성분의 반응에 의해 얻어진다. 즉, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 폴리아이소사이아네이트 성분과, 활성 수소기 함유 성분의 1차 반응 생성물이다. 폴리유레테인 수지는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제의 2차 반응 생성물이다.

[0040] 폴리유레테인 디스퍼전은, 예를 들면, 이하의 방법에 의해 얻을 수 있다. 이 방법에서는, 우선, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 합성한다. 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 분자 말단에, 2개 이상의 유리된 아이소사이아네이트기를 갖는 폴리유레테인 프리폴리머이다. 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 상기한 바와 같이, 폴리아이소사이아네이트 성분과 활성 수소기 함유 성분의 반응에 의해 얻어진다.

[0041] 폴리아이소사이아네이트 성분은, 필수 성분으로서, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 포함하고 있다. 자일릴렌 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체(XDI 단량체) 및 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 유도체(XDI 유도체)를 들 수 있다.

[0042] 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 1,2-자일릴렌 다이아이소사이아네이트, 1,3-자일릴렌 다이아이소사이아네이트 및 1,4-자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 이들 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체로서, 바람직하게는, 1,3-자일릴렌 다이아이소사이아네이트 및 1,4-자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 1,3-자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0043] 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 유도체로서는, 상기한 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체를 공지된 방법으로 변성한 변성체를 들 수 있다. 변성체로서는, 예를 들면, 다량체, 알로파네이트 변성체, 폴리올 변성체, 바이유레트 변성체, 유레아 변성체, 옥사다이아진트라이온 변성체 및 카보다이이미드 변성체를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0044] 이들 자일릴렌 다이아이소사이아네이트는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 자일릴렌 다이아이소사이아네이트로서, 바람직하게는, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 단량체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 1,3-자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0045] 폴리아이소사이아네이트 성분은, 임의 성분으로서, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트를 포함할 수 있다. 그 밖의 폴리아이소사이아네이트는, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 제외한 폴리아이소사이아네이트이다.

[0046] 그 밖의 폴리아이소사이아네이트로서는, 공업적으로 범용되는 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 방향족 폴리아이소사이아네이트, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트(자일릴렌 다이아이소사이아네이트를 제외한다.), 및 지방족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 또한, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트에는, 상기와 동종의 유도체가 포함된다.

[0047] 그 밖의 폴리아이소사이아네이트는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0048] 그 밖의 폴리아이소사이아네이트로서, 바람직하게는, 지방족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 및 지환족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있고, 바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0049] 지환족 폴리아이소사이아네이트로서는, 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체 및 지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있고, 바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체를 들 수 있다. 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 비스(아이소사이아네이토메틸)사이클로헥세인(H_6XDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이아네이트)($H_{12}MDI$), 아이소포론 다이아이소사이아네이트(IPDI) 및 노보네인 다이아이소사이아네이트(NBDI)를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서, 바람직하게는, 비스(아이소사이아네이토메틸)사이클로헥세인(H_6XDI), 및 메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이아네이트)($H_{12}MDI$)를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이아

네이트)($H_{12}MDI$)를 들 수 있다.

[0050] 폴리아이소사이아네이트 성분이, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트를 함유하는 경우, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트의 함유 비율은, 본 발명의 우수한 효과를 해치지 않는 범위에서, 적절히 설정된다.

[0051] 예를 들면, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트와, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트(바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트)가 병용되는 경우, 그들의 총몰에 대해서, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트가, 예를 들면, 50몰% 이상, 바람직하게는, 60몰% 이상, 보다 바람직하게는, 70몰% 이상, 더 바람직하게는, 80몰% 이상이다. 또한, 그들의 총몰에 대해서, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트가, 예를 들면, 99.9몰% 이하, 바람직하게는, 99몰% 이하, 보다 바람직하게는, 95몰% 이하, 더 바람직하게는, 90몰% 이하이다.

[0052] 또한, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트와, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트(바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트)가 병용되는 경우, 그들의 총몰에 대해서, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트(바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트)가, 예를 들면, 0.1몰% 이상, 바람직하게는, 1몰% 이상, 보다 바람직하게는, 5몰% 이상, 더 바람직하게는, 10몰% 이상이다. 또한, 그들의 총몰에 대해서, 그 밖의 폴리아이소사이아네이트(바람직하게는, 지환족 폴리아이소사이아네이트)가, 예를 들면, 50몰% 이하, 바람직하게는, 40몰% 이하, 보다 바람직하게는, 30몰% 이하, 더 바람직하게는, 20몰% 이하이다.

[0053] 활성 수소기 함유 성분으로서는, 활성 수소기로서의 수산기를 복수 갖는 폴리올 성분, 및 활성 수소기로서의 아미노기를 복수 갖는 폴리아민 성분을 들 수 있다. 활성 수소기 함유 성분은, 필수 성분으로서, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올과, 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 포함하고 있다.

[0054] 탄소수 2~6의 단쇄 다이올은, 수산기를 2개 갖고, 탄소수 2~6인 유기 화합물이다. 한편, 단쇄 다이올의 분자량은, 50 이상 650 미만이다. 단쇄 다이올이 분자량 분포를 갖는 경우, 분자량은, GPC 측정에 의한 폴리스타이렌 환산의 수 평균 분자량을 나타낸다.

[0055] 단쇄 다이올로서는, 예를 들면, 탄소수 2~6의 알케인다이올, 탄소수 2~6의 에터 다이올 및 탄소수 2~6의 알켄다이올을 들 수 있다.

[0056] 탄소수 2~6의 알케인다이올로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰틸렌 글라이콜, 1,3-뷰틸렌 글라이콜, 1,2-뷰틸렌 글라이콜, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸 글라이콜, 3-메틸-1,5-펜테인다이올, 1,3-사이클로헥세인다이올 및 1,4-사이클로헥세인다이올을 들 수 있다. 탄소수 2~6의 에터 다이올로서는, 예를 들면, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜 및 다이프로필렌 글라이콜을 들 수 있다. 탄소수 2~6의 알켄다이올로서는, 예를 들면, 1,4-다이하이드록시-2-뷰텐을 들 수 있다. 이들 단쇄 다이올은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 단쇄 다이올로서, 가스 배리어성의 관점에서, 바람직하게는, 탄소수 2~6의 알케인다이올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 에틸렌 글라이콜을 들 수 있다.

[0057] 탄소수 2~6의 단쇄 다이올의 함유 비율은, 활성 수소기 함유 성분의 총량 100질량부에 대해서, 예를 들면, 10질량부 이상, 바람직하게는, 30질량부 이상, 보다 바람직하게는, 50질량부 이상이고, 예를 들면, 90질량부 이하, 바람직하게는, 80질량부 이하, 보다 바람직하게는, 70질량부 이하이다.

[0058] 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물은, 친수성기와, 활성 수소기를 함유하는 화합물이다. 한편, 활성 수소기로서는, 예를 들면, 수산기 및 아미노기를 들 수 있다.

[0059] 또한, 친수성기로서는, 예를 들면, 비이온성기 및 이온성기를 들 수 있다. 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 비이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물, 이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0060] 비이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물은, 1개 이상의 비이온성기와, 2개 이상의 활성 수소기를 병유하는 화합물이다. 비이온성기로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌기를 들 수 있다. 비이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 글라이콜, 편말단 봉쇄 폴리옥시에틸렌 글라이콜, 및 폴리옥시에틸렌 측쇄를 함유하는 폴리올을 들 수 있다.

[0061] 이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로서는, 예를 들면, 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물, 및 양이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 들 수 있다. 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물은, 1개 이상의 음이온성기와, 2개 이상의 활성 수소기를 병유하는 화합물이다. 음이온성기로서는,

예를 들면, 카복시기(카복실산기), 및 설포기(설폰산기)를 들 수 있다. 양이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물은, 1개 이상의 양이온성기와, 2개 이상의 활성 수소기를 병유하는 화합물이다. 양이온성기로서는, 예를 들면, 4급 암모늄기를 들 수 있다.

[0062] 이들 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로서, 바람직하게는, 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0063] 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물에 있어서, 음이온성기로서는, 예를 들면, 카복시기(카복실산기), 및 설포기(설폰산기)를 들 수 있다.

[0064] 가스 배리어성 및 내수성의 관점에서, 음이온성기로서, 바람직하게는, 카복시기를 들 수 있다. 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물에 있어서, 활성 수소기로서는, 예를 들면, 수산기 및 아미노기를 들 수 있고, 바람직하게는, 수산기를 들 수 있다.

[0065] 즉, 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로서, 바람직하게는, 카복시기와 2개의 수산기를 병유하는 유기 화합물을 들 수 있다.

[0066] 카복시기와 2개의 수산기를 병유하는 유기 화합물로서는, 예를 들면, 카복시기 함유 폴리올을 들 수 있다. 카복시기 함유 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리하이드록시알칸산을 들 수 있다. 폴리하이드록시알칸산으로서는, 예를 들면, 2,2-다이메틸올 아세트산, 2,2-다이메틸올 락트산, 2,2-다이메틸올 프로피온산(별명: 다이메틸올 프로피온산), 2,2-다이메틸올 뷰탄산, 2,2-다이메틸올 뷰티르산 및 2,2-다이메틸올 발레르산을 들 수 있다. 이들 카복시기와 2개의 수산기를 병유하는 유기 화합물은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 카복시기와 2개의 수산기를 병유하는 유기 화합물로서, 바람직하게는, 카복시기 함유 폴리올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 폴리하이드록시알칸산을 들 수 있으며, 더 바람직하게는, 2,2-다이메틸올 프로피온산을 들 수 있다.

[0067] 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물의 함유 비율은, 활성 수소기 함유 성분의 총량 100질량부에 대해서, 예를 들면, 10질량부 이상, 바람직하게는, 20질량부 이상이고, 예를 들면, 50질량부 이하, 바람직하게는, 40질량부 이하이다.

[0068] 또한, 활성 수소기 함유 성분은, 임의 성분으로서, 그 밖의 저분자량 폴리올을 추가로 함유할 수 있다. 그 밖의 저분자량 폴리올은, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올과, 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물을 제외한 저분자량 폴리올이다. 저분자량 폴리올은, 분자 중에 수산기를 2개 이상 갖고, 비교적 저분자량인 유기 화합물이다. 한편, 저분자량 폴리올의 분자량은, 50 이상 650 미만, 바람직하게는, 500 이하, 보다 바람직하게는, 400 이하이다. 그 밖의 저분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 탄소수 7 이상의 다이올, 및 3가 이상의 저분자량 폴리올을 들 수 있다.

[0069] 탄소수 7 이상의 다이올로서는, 예를 들면, 알케인(탄소수 7~20)-1,2-다이올, 2,6-다이메틸-1-옥텐-3,8-다이올, 1,3-사이클로헥세인 다이메탄올, 1,4-사이클로헥세인 다이메탄올, 수소화 비스페놀 A 및 비스페놀 A를 들 수 있다. 이들 탄소수 7 이상의 다이올은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0070] 3가 이상의 저분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 3가 알코올 및 4가 알코올을 들 수 있다. 3가 알코올로서는, 예를 들면, 글리세린, 2-메틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로페인다이올, 2,4-다이하이드록시-3-하이드록시메틸펜테인, 1,2,6-헥세인트라이올, 트라이메틸올프로페인 및 2,2-비스(하이드록시메틸)-3-뷰탄올을 들 수 있다. 4가 알코올로서는, 예를 들면, 펜타에리트리톨 및 다이글리세린을 들 수 있다. 이들 3가 이상의 저분자량 폴리올은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0071] 또, 그 밖의 저분자량 폴리올로서는, 수 평균 분자량이 650 미만인 폴리에터 폴리올, 수 평균 분자량이 650 미만인 폴리에스터 폴리올, 및 수 평균 분자량이 650 미만인 폴리카보네이트 폴리올을 들 수 있다.

[0072] 그 밖의 저분자량 폴리올은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 그 밖의 저분자량 폴리올로서, 내수성 및 수분산 안정성의 관점에서, 바람직하게는, 3가 이상의 저분자량 폴리올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 3가 알코올을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는, 트라이메틸올프로페인을 들 수 있다.

[0073] 활성 수소기 함유 성분이, 3가 이상의 알코올을 함유하는 경우, 활성 수소기 함유 성분의 총량에 대해서, 3가 이상의 알코올의 비율이, 예를 들면, 0.1몰% 이상, 바람직하게는, 1몰% 이상, 보다 바람직하게는, 3몰% 이상이고, 예를 들면, 30몰% 이하, 바람직하게는, 15몰% 이하, 보다 바람직하게는, 10몰% 이하이다. 한편, 활성 수소

기 함유 성분에 있어서의 3가 이상의 알코올의 몰 비율은, 수산기 당량(분자량/수산기수) 및 배합량에 기초하여, 공지된 방법으로 산출된다.

[0074] 또한, 활성 수소기 함유 성분이, 그 밖의 저분자량 폴리올을 함유하는 경우, 그 밖의 저분자량 폴리올의 함유 비율은, 활성 수소기 함유 성분의 총량 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.2질량부 이상, 바람직하게는, 1질량부 이상, 보다 바람직하게는, 2질량부 이상이고, 예를 들면, 20질량부 이하, 바람직하게는, 10질량부 이하, 보다 바람직하게는, 8질량부 이하이다.

[0075] 또한, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올과 그 밖의 저분자량 폴리올의 병용 비율은, 그들의 총량 100질량부에 대해서, 그 밖의 저분자량 폴리올이, 예를 들면, 2질량부 이상, 바람직하게는, 5질량부 이상이고, 예를 들면, 20질량부 이하, 바람직하게는, 15질량부 이하, 보다 바람직하게는, 10질량부 이하이다.

[0076] 또한, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올과 그 밖의 저분자량 폴리올의 총량 100질량부에 대해서, 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물이, 예를 들면, 10질량부 이상, 바람직하게는, 20질량부 이상, 보다 바람직하게는, 40질량부 이상이고, 예를 들면, 90질량부 이하, 바람직하게는, 80질량부 이하, 보다 바람직하게는, 70질량부 이하이다.

[0077] 그 밖의 저분자량 폴리올의 함유 비율이 상기 범위이면, 우수한 분산성을 확보할 수 있다.

[0078] 또한, 활성 수소기 함유 성분은, 임의 성분으로서, 고분자량 폴리올을 추가로 함유할 수 있다. 고분자량 폴리올은, 분자 중에 수산기를 2개 이상 갖고, 비교적 고분자량인 유기 화합물(중합물)이다. 한편, 고분자량 폴리올의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 650 이상, 바람직하게는, 1000 이상이고, 예를 들면, 20000 이하이다. 고분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리유레테인 폴리올, 에폭시 폴리올, 식물유 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 아크릴 폴리올 및 바이닐 모노머 변성 폴리올을 들 수 있다. 이들 고분자량 폴리올은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0079] 가스 배리어성의 향상을 도모하는 관점에서, 활성 수소기 함유 성분은, 바람직하게는, 고분자량 폴리올을 함유하지 않는다. 즉, 활성 수소기 함유 성분은, 바람직하게는, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 3가 이상의 저분자량 폴리올, 및 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로 이루어지거나, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 및 친수성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로 이루어진다. 활성 수소기 함유 성분은, 보다 바람직하게는, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 3가 이상의 저분자량 폴리올, 및 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로 이루어지거나, 탄소수 2~6의 단쇄 다이올, 및 음이온성기를 함유하는 활성 수소기 함유 화합물로 이루어진다.

[0080] 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 상기 각 성분을 소정의 당량비로 반응시키는 것에 의해 얻어진다. 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 합성에 있어서, 당량비란, 활성 수소기(수산기)에 대한 아이소사이아네이트기의 당량비(아이소사이아네이트기/활성 수소기)이다. 당량비(아이소사이아네이트기/활성 수소기)는, 예를 들면, 1을 초과하고, 바람직하게는, 1.1 이상이다. 또한, 당량비(아이소사이아네이트기/활성 수소기)는, 예를 들면, 20 이하, 바람직하게는, 10 이하이다.

[0081] 또한, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 합성에서는, 공지된 중합 방법이 채용된다. 중합 방법으로서는, 예를 들면, 벌크 중합 및 용액 중합을 들 수 있다. 중합 방법으로서, 반응성을 조정하는 관점에서, 바람직하게는, 용액 중합이 채용된다. 벌크 중합에서는, 예를 들면, 질소 분위기하, 상기 성분을 배합하여 반응시킨다. 반응 온도는, 예를 들면, 75~85℃이다. 반응 시간은, 예를 들면, 1~20시간이다. 용액 중합에서는, 예를 들면, 질소 분위기하, 상기 성분을, 유기 용매 중에서 배합하여 반응시킨다. 반응 온도는, 예를 들면, 20~80℃이다. 반응 시간은, 예를 들면, 1~20시간이다. 유기 용매로서는, 아이소사이아네이트기에 대해서 불활성인 용제를 들 수 있다.

[0082] 또한, 상기 중합에서는, 필요에 따라서, 촉매를 첨가할 수 있다. 촉매로서는, 예를 들면, 아민계 촉매 및 유기 금속 촉매를 들 수 있다. 이들 촉매는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 한편, 촉매의 첨가량은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0083] 또한, 이 방법에서는, 상기 중합을, 예를 들면, 반응 생성물 중의 아이소사이아네이트기 농도가 후술하는 범위에 도달했을 때에, 종료시킨다. 또한, 이 방법에서는, 공지된 제거 방법으로, 미반응 폴리아이소사이아네이트 성분을 제거할 수 있다. 제거 방법으로서는, 예를 들면, 증류 및 추출을 들 수 있다. 이에 의해, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머가 얻어진다.

[0084] 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 아이소사이아네이트기 농도는, 예를 들면, 4질량% 이상,

바람직하게는, 5질량% 이상, 보다 바람직하게는, 6질량% 이상이다. 또한, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 아이소사이아네이트기 농도는, 예를 들면, 25질량% 이하, 바람직하게는, 20질량% 이하, 보다 바람직하게는, 17질량% 이하, 더 바람직하게는, 15질량% 이하이다.

[0085] 또한, 아이소사이아네이트기의 평균 작용기수는, 예를 들면, 1.5 이상, 바람직하게는, 1.9 이상, 보다 바람직하게는, 2.0 이상이다. 또한, 아이소사이아네이트기의 평균 작용기수는, 예를 들면, 3.0 이하, 바람직하게는, 2.5 이하이다.

[0086] 또한, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 음이온성기가 포함되어 있는 경우에는, 예를 들면, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 중화제를 첨가하여 중화하여, 음이온성기의 염을 형성시킨다. 중화제로서는, 관용의 염기를 들 수 있다. 염기로서, 구체적으로는, 유기 염기 및 무기 염기를 들 수 있다.

[0087] 유기 염기로서는, 예를 들면, 3급 아민 및 2급 아민을 들 수 있다. 3급 아민으로서는, 예를 들면, 트라이알킬아민 및 알칸올아민을 들 수 있다. 트라이알킬아민으로서는, 예를 들면, 탄소수 1~4의 트라이알킬아민을 들 수 있다. 그와 같은 트라이알킬아민으로서는, 예를 들면, 트라이메틸아민 및 트라이에틸아민을 들 수 있다. 알칸올아민으로서는, 예를 들면, 다이메틸에탄올아민, 메틸다이에탄올아민, 트라이에탄올아민 및 트라이아이소프로판올아민을 들 수 있다. 2급 아민으로서는, 예를 들면, 헤테로환식 아민을 들 수 있다. 헤테로환식 아민으로서는, 예를 들면, 모폴린을 들 수 있다. 이들 유기 염기는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0088] 무기 염기로서는, 예를 들면, 암모니아, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염을 들 수 있다. 알칼리 금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화 리튬, 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨을 들 수 있다. 알칼리 토류 금속 수산화물로서는, 예를 들면, 수산화 마그네슘 및 수산화 칼슘을 들 수 있다. 알칼리 금속 탄산염으로서는, 예를 들면, 탄산 나트륨 및 탄산 칼륨을 들 수 있다. 이들 무기 염기는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0089] 이들 중화제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 중화제로서, 바람직하게는, 유기 염기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 3급 아민을 들 수 있고, 더 바람직하게는, 트라이알킬아민을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는, 트라이에틸아민을 들 수 있다.

[0090] 중화제의 첨가량은, 음이온성기 1당량에 대해서, 예를 들면, 0.4당량 이상, 바람직하게는, 0.6당량 이상이다. 또한, 중화제의 첨가량은, 음이온성기 1당량에 대해서, 예를 들면, 1.2당량 이하, 바람직하게는, 1.0당량 이하이다.

[0091] 이어서, 이 방법에서는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머(1차 반응 생성물)와, 쇄 신장제를 반응시켜, 폴리유레테인 수지(2차 반응 생성물)를 얻는다.

[0092] 예를 들면, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제를 물 중에서 반응시키는 것에 의해, 폴리유레테인 디스퍼전이 얻어진다.

[0093] 쇄 신장제는, 복수의 활성 수소기를 갖고 있고, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 쇄 신장 반응시키는 유기 화합물이다. 쇄 신장제로서는, 예를 들면, 폴리아민 및 아미노알코올을 들 수 있다.

[0094] 폴리아민으로서는, 예를 들면, 방향족 폴리아민, 방향지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 지방족 폴리아민, 및 폴리옥시에틸렌기 함유 폴리아민을 들 수 있다. 방향족 폴리아민으로서는, 예를 들면, 4,4'-다이페닐메테인다이아민 및 톨릴렌다이아민을 들 수 있다. 방향지방족 폴리아민으로서는, 예를 들면, 1,3-자일릴렌다이아민 및 1,4-자일릴렌다이아민을 들 수 있다. 지환족 폴리아민으로서는, 예를 들면, 에틸렌다이아민, 3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아민(별명: 아이소포론다이아민), 4,4'-다이사이클로헥실메테인다이아민, 2,5-비스(아미노메틸)바이사이클로[2.2.1]헵테인, 2,6-비스(아미노메틸)바이사이클로[2.2.1]헵테인, 1,4-사이클로헥세인다이아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 다이아미노사이클로헥세인, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5,5]운데케인, 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥세인 및 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인을 들 수 있다. 지방족 폴리아민으로서는, 예를 들면, 프로필렌다이아민, 1,3-프로페인다이아민, 1,4-뷰테인다이아민, 1,5-펜테인다이아민, 1,6-헥사메틸렌다이아민, 하이드라진, 하이드라진 수화물, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인 및 1,3-다이아미노펜테인을 들 수 있다. 폴리옥시에틸렌기 함유 폴리아민으로서는, 예를 들면, 폴리옥시알킬렌 에터다이아민을 들 수 있다. 폴리옥시알킬렌 에터다이아민으로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 에터다이아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, PEG#1000 다이아민(니혼 유지제), 제파민 ED-2003(헌츠맨사제), 제파민 EDR-148(헌츠맨사제), 및 제파민 XTJ-512(헌츠맨사제)를

들 수 있다.

[0095] 아미노알코올로서는, 예를 들면, 2-((2-아미노에틸)아미노)에탄올(별명: N-(2-아미노에틸)에탄올아민) 및 2-((2-아미노에틸)아미노)-1-메틸프로판올(별명: N-(2-아미노에틸)아이소프로판올아민)을 들 수 있다.

[0096] 또한, 쇄 신장제로서는, 제1급 아미노기를 갖는 알콕시실릴 화합물도 들 수 있다. 제1급 아미노기를 갖는 알콕시실릴 화합물로서는, 예를 들면, γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, γ-아미노프로필트라이에톡시실레인 및 N-페닐-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인을 들 수 있다.

[0097] 또한, 쇄 신장제로서는, 제1급 아미노기 및 제2급 아미노기를 갖는 알콕시실릴 화합물도 들 수 있다. 제1급 아미노기 및 제2급 아미노기를 갖는 알콕시실릴 화합물로서는, 예를 들면, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트라이메톡시실레인(별명: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인), N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트라이에톡시실레인(별명: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이에톡시실레인), N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(별명: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인) 및 N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필메틸다이에톡시실레인(별명: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이에톡시실레인)을 들 수 있다.

[0098] 쇄 신장제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 쇄 신장제로서, 가스 배리어성의 관점에서, 바람직하게는, 폴리아민 및 아미노알코올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 에틸렌다이아민, 및 2-((2-아미노에틸)아미노)에탄올을 들 수 있다.

[0099] 또한, 쇄 신장제는, 폴리유레테인 디스퍼전의 저장 안정성의 향상을 도모하는 관점에서, 더 바람직하게는, 에틸렌다이아민을 들 수 있다. 즉, 쇄 신장제는, 바람직하게는, 에틸렌다이아민을 포함하고, 보다 바람직하게는, 에틸렌다이아민으로 이루어진다.

[0100] 쇄 신장 반응에서는, 예를 들면, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇄 신장제를 물 중에서 반응시킨다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 우선, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 수분산시킨다. 이어서, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 수분산액에, 쇄 신장제를 첨가하여, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 쇄 신장제에 의해 쇄 신장시킨다. 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 수분산시키는 방법은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 물을 교반하면서, 물에 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 첨가한다. 이 경우, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 100질량부에 대해서, 물이, 100~1000질량부이다.

[0101] 그 후, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머가 수분산된 물을 교반하면서, 그 물 중에, 쇄 신장제를 적하한다. 이 경우, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 아이소사이아네이트기에 대한 쇄 신장제의 활성 수소기의 당량비(활성 수소기/아이소사이아네이트기)가, 예를 들면, 0.6~1.2이다. 쇄 신장 반응은, 예를 들면, 상온에서 완결된다. 반응 완결까지의 시간은, 예를 들면, 0.1~10시간이다.

[0102] 또한, 이 방법에서는, 고형분 농도를 조정하기 위해서, 반응 완결 후, 유기 용매 및/또는 물을 제거할 수 있다. 또한, 이 방법에서는, 고형분 농도를 조정하기 위해서, 반응 완결 후, 물을 첨가할 수 있다. 또, 이 방법에서는, 고형분 농도를 조정하기 위해서, 용제를 첨가할 수 있다. 용제로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세트산 에틸, 테트라하이드로퓨란, 아세토나이트릴, 톨루엔 및 자일렌을 들 수 있다. 이들 용제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0103] 이에 의해, 수분산된 폴리유레테인 수지가 얻어진다. 즉, 폴리유레테인 수지를 포함하는 폴리유레테인 디스퍼전(PUD)이 얻어진다.

[0104] 폴리유레테인 디스퍼전의 pH는, 예를 들면, 5 이상, 바람직하게는, 6 이상이다. 또한, 폴리유레테인 디스퍼전의 pH는, 예를 들면, 11 이하, 바람직하게는, 10 이하이다.

[0105] 폴리유레테인 디스퍼전의 평균 입자경은, 예를 들면, 10nm 이상, 바람직하게는, 20nm 이상, 보다 바람직하게는, 50nm 이상이다. 또한, 폴리유레테인 디스퍼전의 평균 입자경은, 예를 들면, 500nm 이하, 바람직하게는, 300nm 이하, 보다 바람직하게는, 200nm 이하이다.

[0106] 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 농도는, 예를 들면, 10질량% 이상, 바람직하게는, 15질량% 이상, 보다 바람직하게는, 20질량% 이상이다. 또한, 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 농도는, 예를 들면, 60질량% 이하, 바람직하게는, 50질량% 이하, 보다 바람직하게는, 40질량% 이하이다. 한편, 고형분 농도는, 공지된 방법으로, 적절히 조정된다.

[0107] 또한, 폴리유레테인 디스퍼전은, 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 필러, 실레인 커플링제, 알콕시실레인 화합물, 증점제, 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 대전 방지제, 활제, 블로킹 방지제, 계면활성제, 분산 안정제, 착색제, 안료, 염료, 콜로이달 실리카, 무기 입자, 무기 산화물 입자, 층상 무기 화합물, 레벨링제, 결정핵제 및 가교제를 들 수 있다. 이들 첨가제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0108] 이하에 있어서, 폴리유레테인 수지를 포함하고, 첨가제를 포함하지 않는 폴리유레테인 디스퍼전을, 1차 폴리유레테인 디스퍼전(1차 PUD)이라고 칭하는 경우가 있다. 또한, 폴리유레테인 수지와 첨가제를 포함하는 폴리유레테인 디스퍼전을, 2차 폴리유레테인 디스퍼전(2차 PUD)이라고 칭하는 경우가 있다.

[0109] 2차 폴리유레테인 디스퍼전은, 첨가제를 함유하고, 바람직하게는, 가교제를 함유한다. 가교제로서는, 예를 들면, 에폭시 가교제, 멜라민 가교제, 카보다이이미드 가교제, 아지리딘 가교제, 옥사졸린 가교제, 아이소사이아네이트 가교제 및 반응성 가교제를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0110] 폴리유레테인 수지가, 친수성기로서 카복시기를 함유하는 경우, 가교제로서, 바람직하게는, 에폭시 가교제, 카보다이이미드 가교제 및 아이소사이아네이트 가교제를 들 수 있다.

[0111] 에폭시 가교제는, 에폭시기를 갖는 화합물이다. 에폭시 가교제로서는, 공지된 에폭시 가교제를 들 수 있고, 바람직하게는, 에폭시실레인을 들 수 있다. 2차 폴리유레테인 디스퍼전이, 에폭시 가교제를 포함하고 있으면, 내습열성이 우수한 배리어 코트층(4)이 얻어진다.

[0112] 에폭시실레인으로서는, 예를 들면, 에폭시기를 함유하는 실레인 커플링제를 들 수 있다. 에폭시실레인으로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 3-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글라이시독시프로필트라이에톡시실레인, 3-글라이시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글라이시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인을 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 에폭시실레인으로서, 바람직하게는, 트라이 알콕시실레인을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 3-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인을 들 수 있다.

[0113] 에폭시실레인은, 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, KBM-403(글라이시독시프로필트라이메톡시실레인), KBE-403(3-글라이시독시프로필트라이에톡시실레인), KBM-402(3-글라이시독시프로필메틸다이메톡시실레인), KBE-402(3-글라이시독시프로필메틸다이에톡시실레인), 및 KBM-303(2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인)(이상, 신에쓰 화학사제)을 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0114] 에폭시 가교제(바람직하게는, 에폭시실레인)가 사용되는 경우, 에폭시 가교제의 첨가량은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다. 예를 들면, 폴리유레테인 수지가, 친수성기로서 카복시기를 함유하는 경우, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 에폭시 가교제 중의 에폭시기가, 예를 들면, 0.1몰 이상, 바람직하게는, 0.3몰 이상, 보다 바람직하게는, 0.5몰 이상, 더 바람직하게는, 0.8몰 이상이다. 또한, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 에폭시 가교제 중의 에폭시기가, 예를 들면, 5.0몰 이하, 바람직하게는, 3.0몰 이하, 보다 바람직하게는, 2.1몰 이하, 더 바람직하게는, 1.5몰 이하, 특히 바람직하게는, 1.2몰 이하이다.

[0115] 또한, 2차 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 총량 100질량부에 대해서, 에폭시 가교제가, 예를 들면, 1.0질량부 이상, 바람직하게는, 3.0질량부 이상, 보다 바람직하게는, 5.0질량부 이상이다. 또한, 고형분 총량 100질량부에 대해서, 에폭시 가교제가, 예를 들면, 50.0질량부 이하, 바람직하게는, 40.0질량부 이하, 보다 바람직하게는, 30.0질량부 이하, 더 바람직하게는, 20.0질량부 이하이다.

[0116] 카보다이이미드 가교제는, 카보다이이미드기를 갖는 화합물(카보다이이미드 화합물)이다. 2차 폴리유레테인 디스퍼전이, 카보다이이미드 가교제를 포함하고 있으면, 내습열성이 우수한 배리어 코트층(4)이 얻어진다.

[0117] 카보다이이미드 가교제(카보다이이미드 화합물)가 사용되는 경우, 카보다이이미드 가교제의 첨가량은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다. 예를 들면, 폴리유레테인 수지가, 친수성기로서 카복시기를 함유하는 경우, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 카보다이이미드 가교제 중의 카보다이이미드기가, 예를 들면, 0.05몰 이상, 바람직하게는, 0.1몰 이상, 보다 바람직하게는, 0.3몰 이상, 더 바람직하게는, 0.5몰 이상, 더 바람직하게는, 0.7몰 이상, 특히 바람직하게는, 0.9몰 이상이다. 또한, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 카보다이이미드 가교제 중의 카보다이이미드기가, 예를 들면, 3.0몰 이하, 바람직하게는, 2.0몰 이하, 보다 바람직하게는, 1.5몰 이하, 더 바람직하게는, 1.2몰 이하, 특히 바람직하게는, 1.0몰 이하이다.

[0118] 또한, 2차 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 총량 100질량부에 대해서, 카보다이이미드 가교제가, 예를 들면, 1.0질량부 이상, 바람직하게는, 5.0질량부 이상, 보다 바람직하게는, 9.0질량부 이상, 더 바람직하게는, 13.0질량부 이상, 특히 바람직하게는, 16.0질량부 이상이다. 또한, 고형분 총량 100질량부에 대해서, 카보다이이미드 가교제가, 예를 들면, 70.0질량부 이하, 바람직하게는, 65.0질량부 이하, 보다 바람직하게는, 47.0질량부 이하, 더 바람직하게는, 45.0질량부, 더 바람직하게는, 38.0질량부 이하, 특히 바람직하게는, 32.0질량부 이하이다.

[0119] 카보다이이미드 가교제는, 시판품으로서도 입수 가능하다. 카보다이이미드 가교제의 시판품으로서는, 예를 들면, 카보딜라이트 V-02, 카보딜라이트 V-02-L2, 카보딜라이트 SV-02, 카보딜라이트 V-04, 카보딜라이트 V-10, 카보딜라이트 SW-12G, 카보딜라이트 E-02, 카보딜라이트 E-03A, 카보딜라이트 E-05(이상, 닛신보 케미컬사제), 루프라네이트 MM-103, XTB-3003(이상, BASF사제), 스타박솔 P(스미토모 바이엘 유레테인사제), PICASSIAN XL-701, XL-702, XL-721, XL-725, XL-732, XL-752, XL-755, 및 XL-782(이상, STAHL POLYMERS사제)를 들 수 있다.

[0120] 아이소사이아네이트 가교제로서는, 공지된 아이소사이아네이트 가교제를 들 수 있고, 바람직하게는, 수분산성 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 2차 폴리유레테인 디스퍼전이, 아이소사이아네이트 가교제를 포함하고 있으면, 내습열성이 우수한 배리어 코트층(4)이 얻어진다.

[0121] 수분산성 폴리아이소사이아네이트는, 물에 분산 가능한 폴리아이소사이아네이트이다. 수분산성 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 탄소수 2~3의 알킬렌 옥사이드기를 반복 단위로서 갖는 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0122] 수분산성 폴리아이소사이아네이트는, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드기를 함유하는 폴리아이소사이아네이트를, 공지된 분산제(이온성 분산제, 비이온성 분산제 등)에 의해, 물에 분산시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 수분산성 폴리아이소사이아네이트는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0123] 아이소사이아네이트 가교제가 사용되는 경우, 아이소사이아네이트 가교제의 첨가량은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다. 예를 들면, 폴리유레테인 수지가, 친수성기로서 카복시기를 함유하는 경우, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 아이소사이아네이트 가교제 중의 아이소사이아네이트기가, 예를 들면, 0.1몰 이상, 바람직하게는, 0.5몰 이상, 보다 바람직하게는, 0.8몰 이상, 더 바람직하게는, 1.0몰 이상이다.

[0124] 또한, 폴리유레테인 수지 중의 카복시기 1.0몰에 대해, 아이소사이아네이트 가교제 중의 아이소사이아네이트기가, 예를 들면, 5.0몰 이하, 바람직하게는, 4.0몰 이하, 보다 바람직하게는, 3.0몰 이하, 더 바람직하게는, 2.1몰 이하, 특히 바람직하게는, 1.8몰 이하이다.

[0125] 또한, 2차 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 총량 100질량부에 대해서, 아이소사이아네이트 가교제가, 예를 들면, 1.0질량부 이상, 바람직하게는, 3.0질량부 이상, 보다 바람직하게는, 5.0질량부 이상이다. 또한, 고형분 총량 100질량부에 대해서, 아이소사이아네이트 가교제가, 예를 들면, 50.0질량부 이하, 바람직하게는, 40.0질량부 이하, 보다 바람직하게는, 30.0질량부 이하, 더 바람직하게는, 20.0질량부 이하이다.

[0126] 아이소사이아네이트 가교제는, 시판품으로서도 입수 가능하다. 아이소사이아네이트 가교제의 시판품으로서는, 예를 들면, 타케네이트 WD-720, 타케네이트 WD-725, 타케네이트 WD-220, 타케네이트 XWD-HS7, 타케네이트 XWD-HS30(이상, 미쓰이 화학사제), 아쿠아네이트 100, 아쿠아네이트 110, 아쿠아네이트 200, 아쿠아네이트 210 등(닛폰 폴리유레테인 공업사제), 듀라네이트 WB40-100, 듀라네이트 WT20-100(이상, 아사히 가세이 케미컬즈사제), Bayhydur3100, BayhydurXP2487/1(이상, 바이엘 머티리얼 사이언스사제), BasonatHW100, 및 BasonatHA100(이상, BASF사제)을 들 수 있다.

[0127] 내습열성의 향상을 도모하는 관점에서, 경화제로서, 바람직하게는, 에폭시실레인, 수분산성 폴리아이소사이아네이트 및 카보다이이미드 화합물을 들 수 있다. 환언하면, 2차 폴리유레테인 디스퍼전은, 바람직하게는, 에폭시실레인, 수분산성 폴리아이소사이아네이트 및 카보다이이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 2차 폴리유레테인 디스퍼전이, 이들 경화제를 포함하고 있으면, 내습열성이 우수한 배리어 코트층(4)이 얻어진다.

[0128] 내습열성의 향상을 도모하는 관점에서, 경화제로서, 보다 바람직하게는, 카보다이이미드 화합물을 들 수 있다. 환언하면, 2차 폴리유레테인 디스퍼전은, 보다 바람직하게는, 카보다이이미드 화합물을 포함한다.

[0129] 2차 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 농도는, 예를 들면, 10질량% 이상, 바람직하게는, 15질량% 이상, 보다 바람직하게는, 20질량% 이상이다. 또한, 2차 폴리유레테인 디스퍼전의 고형분 농도는, 예를 들면, 60질량% 이하, 바람직하게는, 50질량% 이하, 보다 바람직하게는, 40질량% 이하이다. 한편, 고형분 농도는, 공지된 방법으로,

적절히 조정된다.

[0130] 또한, 폴리유레테인 수지가, 용제계 폴리유레테인 수지를 포함하는 경우, 바람직하게는, 폴리유레테인 디스퍼전 대신에, 폴리유레테인 수지 용액이 사용된다. 폴리유레테인 수지 용액은, 폴리유레테인 수지를, 용제에 용해시키는 것에 의해, 조제된다. 용제로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세트산 에틸, 테트라하이드로퓨란, 아세토나이트릴, 톨루엔 및 자일렌을 들 수 있다. 이들 용제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 또한, 폴리유레테인 수지 용액은, 상기의 첨가제를, 적절한 비율로 함유할 수 있다.

[0131] 폴리유레테인 수지 용액의 고형분 농도는, 예를 들면, 10질량% 이상, 바람직하게는, 15질량% 이상, 보다 바람직하게는, 20질량% 이상이다. 또한, 폴리유레테인 수지 용액의 고형분 농도는, 예를 들면, 60질량% 이하, 바람직하게는, 50질량% 이하, 보다 바람직하게는, 40질량% 이하이다. 한편, 고형분 농도는, 공지된 방법으로, 적절히 조정된다.

[0132] 폴리유레테인 디스퍼전 및 폴리유레테인 수지 용액은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 바람직하게는, 폴리유레테인 디스퍼전이 사용된다.

[0133] 이하에 있어서, 폴리유레테인 디스퍼전을 사용하여, 배리어 코트층(4)을 형성하는 방법에 대하여 설명하지만, 폴리유레테인 수지 용액을 사용하는 경우도, 마찬가지의 방법으로, 배리어 코트층(4)을 형성할 수 있다.

[0134] 배리어 코트층(4)의 형성에서는, 상기의 폴리유레테인 디스퍼전을, 무기 증착층(3)에 도포하고, 건조시킨다. 도포 방법은, 특별히 제한되지 않는다. 도포 방법으로서는, 예를 들면, 딥 코팅법, 그라비어 코팅법, 리버스 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 에어 나이프 코팅법 및 인라인 코팅법을 들 수 있다.

[0135] 건조 조건은, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 건조 온도가, 예를 들면, 40℃ 이상, 바람직하게는, 50℃ 이상이다. 또한, 건조 온도는, 예를 들면, 200℃ 이하, 바람직하게는, 180℃ 이하이다. 또한, 건조 시간이, 예를 들면, 0.1분 이상, 바람직하게는, 0.2분 이상이다. 또한, 건조 시간은, 예를 들면, 10분 이하, 바람직하게는, 5분 이하이다.

[0136] 이에 의해, 무기 증착층(3) 상에, 배리어 코트층(4)이 형성된다. 또한, 필요에 따라서, 배리어 코트층(4)을 경화할 수 있다. 경화 조건은, 특별히 제한되지 않고, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0137] 배리어 코트층(4)의 건조 질량은, 예를 들면, 0.1g/m^2 이상, 바람직하게는, 0.2g/m^2 이상, 보다 바람직하게는, 0.3g/m^2 이상이다. 또한, 배리어 코트층(4)의 건조 질량은, 예를 들면, 10g/m^2 이하, 바람직하게는, 7g/m^2 이하, 보다 바람직하게는, 5g/m^2 이하, 더 바람직하게는, 1.5g/m^2 이하, 특히 바람직하게는, 0.8g/m^2 이하이다.

[0138] 배리어 코트층(4)의 내습열성은, 열팽창률에 의해 평가된다. 배리어 코트층(4)의 열팽창률(온도 범위 40~120℃)은, 예를 들면, 200.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 바람직하게는, 150.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 보다 바람직하게는, 100.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 더 바람직하게는, 50.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 특히 바람직하게는, 10.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하이다. 또한, 배리어 코트층(4)의 열팽창률(온도 범위 40~120℃)은, 통상, 1.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이상이다. 한편, 배리어 코트층(4)의 열팽창률은, 배리어 코트층(4)의 단독의 필름을 이용하여, 후술하는 실시예에 준거하여 측정된다.

[0139] 이상에 의해, 기재(2), 무기 증착층(3) 및 배리어 코트층(4)을 순서대로 구비하는 제 1 필름(11)이 얻어진다.

[0140] 제 1 필름(11)의 합계 두께는, 예를 들면, 5㎛ 이상, 바람직하게는, 10㎛ 이상이다. 또한, 제 1 필름(11)의 합계 두께는, 예를 들면, 1㎜ 이하, 바람직하게는, 0.5㎜ 이하이다.

[0141] (2) 제 2 필름(12)

[0142] 제 2 필름(12)은, 수지 필름층(6)을 포함하고, 바람직하게는, 수지 필름층(6)으로 이루어진다. 수지 필름층(6)으로서는, 예를 들면, 기재 필름 및 실란트 필름을 들 수 있다. 기재 필름으로서는, 예를 들면, 기재(2)로서 상기한 플라스틱 기재를 들 수 있다. 실란트 필름으로서는, 예를 들면, 히트 실링성을 갖는 수지 필름을 들 수 있다. 히트 실링성을 갖는 수지 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 필름 및 미연신 폴리프로필렌 필름을 들 수 있다.

[0143] 한편, 수지 필름층(6)은, 단층이어도 되고, 복수층이어도 된다. 또한, 수지 필름층(6)은, 표면 처리되어 있어도 된다. 표면 처리로서는, 예를 들면, 코로나 방전 처리 및 앵커 코트 처리를 들 수 있다. 수지 필름층(6)의 형상

은, 예를 들면, 시트상, 보틀상 및 컵상을 들 수 있다.

[0144] 제 2 필름(12)(수지 필름층(6))의 두께는, 예를 들면, 3㎛ 이상, 바람직하게는, 5㎛ 이상이다. 또한, 제 2 필름(12)(수지 필름층(6))의 두께는, 예를 들면, 500㎛ 이하, 바람직하게는, 200㎛ 이하이다.

[0145] (3) 접착제층(5)

[0146] 접착제층(5)은, 주제 및 경화제를 구비하는 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막이다. 보다 구체적으로는, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제를 후술하는 방법으로 도포 및 경화시키는 것에 의해, 접착제층(5)이 형성된다.

[0147] 주제는, 예를 들면, 활성 수소기 함유 성분을 포함하고 있다. 활성 수소기 함유 성분으로서는, 예를 들면, 저분자량 폴리올 및 고분자량 폴리올을 들 수 있고, 바람직하게는, 고분자량 폴리올을 들 수 있다.

[0148] 고분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 상기한 고분자량 폴리올(폴리유레테인 디스퍼전의 원료로서 상기한 고분자량 폴리올)을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 고분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리유레테인 폴리올, 에폭시 폴리올, 식물유 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 아크릴 폴리올 및 바이닐 모노머 변성 폴리올을 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0149] 고분자량 폴리올로서, 접착제층(5)에 있어서의 에스터기의 함유 비율을 후술하는 범위로 조정하여, 내습열성의 향상을 도모하는 관점에서, 바람직하게는, 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다. 고분자량 폴리올은, 보다 바람직하게는, 폴리에스터 폴리올로 이루어진다.

[0150] 폴리에스터 폴리올로서는, 예를 들면, 축합형 폴리에스터 폴리올, 및 개환형 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다. 축합형 폴리에스터 폴리올로서는, 예를 들면, 직쇄상 알코올과 아디프산의 축합 반응에 의해 얻어지는 아디페이트형 폴리에스터 폴리올, 및 직쇄상 알코올과 테레프탈산의 축합 반응에 의해 얻어지는 테레프탈레이트형 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다. 개환형 폴리에스터 폴리올로서는, 예를 들면, 락톤형 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다.

[0151] 또한, 폴리에스터 폴리올로서는, 산 변성 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다. 산 변성 폴리에스터 폴리올은, 예를 들면, 축합형 폴리에스터 폴리올 및/또는 개환형 폴리에스터 폴리올을 공지된 방법으로 산 변성하는 것에 의해 얻어진다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0152] 폴리에스터 폴리올로서, 바람직하게는, 축합형 폴리에스터 폴리올, 및 산 변성 폴리에스터 폴리올을 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 축합형 폴리에스터 폴리올을 산 변성한 산 변성 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다.

[0153] 고분자량 폴리올의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 650 이상, 바람직하게는, 1000 이상, 보다 바람직하게는, 2000 이상이다. 고분자량 폴리올의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 20000 이하, 바람직하게는, 10000 이하, 보다 바람직하게는, 8000 이하이다.

[0154] 또한, 주제는, 필요에 따라서, 공지된 유기 용제를 함유할 수 있다. 주제가 유기 용제를 함유하는 경우, 주제의 고형분 농도는, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0155] 경화제는, 폴리아이소사이아네이트 화합물을 포함하고 있다. 폴리아이소사이아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 방향족 폴리아이소사이아네이트, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 및 지방족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0156] 방향족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 방향족 폴리아이소사이아네이트 단량체 및 방향족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다. 방향족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 방향족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 방향족 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 톨릴렌 다이아이소사이아네이트(TDI), 나프탈렌 다이아이소사이아네이트(NDI), 및 다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트(MDI)를 들 수 있다. 방향족 폴리아이소사이아네이트 유도체로서는, 방향족 폴리아이소사이아네이트 단량체를 공지된 방법으로 변성한 변성체를 들 수 있다. 변성체로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 다량체, 알로파네이트 변성체, 폴리올 변성체, 바이유레트 변성체, 유레아 변성체, 옥사다이아진트라이온 변성체 및 카보다이이미드 변성체를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0157] 방향지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체 및 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다. 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를

들면, 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 방향지방족 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트(XDI) 및 테트라메틸자일릴렌 다이아이소사이아네이트(TMXDI)를 들 수 있다. 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체로서는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체의 상기 변성체를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0158] 지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 및 지환족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0159] 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체 및 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다. 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 쇄상 지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 쇄상 지방족 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 에틸렌 다이아이소사이아네이트, 뷰틸렌 다이아이소사이아네이트, 1,5-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트(PDI), 및 1,6-헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트(HDI)를 들 수 있다. 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체로서는, 쇄상 지방족 폴리아이소사이아네이트 단량체의 상기 변성체를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0160] 지환족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체 및 지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다. 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 지환족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 지환족 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 비스(아이소사이아네이토메틸)사이클로헥세인(H_6XDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이아네이트)($H_{12}MDI$), 아이소포론 다이아이소사이아네이트(IPDI) 및 노보네인 다이아이소사이아네이트(NBDI)를 들 수 있다. 지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체로서는, 지환족 폴리아이소사이아네이트 단량체의 상기 변성체를 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0161] 이들 폴리아이소사이아네이트 화합물은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 폴리아이소사이아네이트 화합물로서, 바람직하게는, 방향족 폴리아이소사이아네이트 유도체, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체, 및 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있고, 더 바람직하게는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체, 및 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 들 수 있다.

[0162] 환언하면, 경화제는, 더 바람직하게는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및/또는 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 포함한다. 유도체로서, 바람직하게는, 다량체, 알로파네이트 변성체 및 폴리올 변성체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 폴리올 변성체를 들 수 있다. 폴리올 변성체로서는, 예를 들면, 저분자량 폴리올 부가체를 들 수 있고, 바람직하게는, 트라이메틸올프로페인 부가체를 들 수 있다.

[0163] 접착제층(5)의 내열성의 관점에서, 더 바람직하게는, 경화제는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체의 양방을 포함한다. 더 바람직하게는, 경화제는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및 지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체의 양방을 포함한다. 특히 바람직하게는, 경화제는, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체 및 지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체로 이루어진다. 이와 같은 경우, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체와, 지방족 폴리아이소사이아네이트 유도체(지환족 폴리아이소사이아네이트 유도체를 포함한다.)의 비율은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0164] 또한, 경화제는, 필요에 따라서, 공지된 유기 용제를 함유할 수 있다. 경화제가 유기 용제를 함유하는 경우, 경화제의 고형분 농도는, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0165] 2액 경화제 폴리유레테인 접착제는, 첨가제를 적절한 비율로 포함할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 필러, 실레인 커플링제, 알콕시실레인 화합물, 증점제, 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 가소제, 대전 방지제, 활제, 블로킹 방지제, 계면활성제, 분산 안정제, 착색제, 안료, 염료, 콜로이달 실리카, 무기 입자, 무기 산화물 입자, 층상 무기 화합물, 레벨링제 및 결정핵제를 들 수 있다. 이들 첨가제는, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다. 첨가제로서, 바람직하게는, 실레인 커플링제를 들 수 있다.

[0166] 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 아미노기 함유 실레인 커플링제, 에폭시기 함유 실레인 커플링제, 및 아이소사이아네이트기 함유 실레인 커플링제를 들 수 있다. 아미노기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, N-β-(아미노에틸)-γ-프로필메틸다이메톡시실레인, n-(다이메톡시메틸실릴프로필)에틸렌다이아민, n-(트라이에톡시실릴프로필)에틸렌다이아민, 및 N-페닐-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인을 들 수 있다. 에폭시기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, γ-글라이시독시프로필트라이에톡시실레인, β-(3,4-에

폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 및 다이(γ-글라이시독시프로필)다이메톡시실레인을 들 수 있다. 아이소사이아네이트기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 3-아이소사이아네이트프로필트라이메톡시실레인, 및 3-아이소사이아네이트프로필트라이에톡시실레인을 들 수 있다. 이들은, 단독 사용 또는 2종류 이상 병용된다. 실레인 커플링제로서, 바람직하게는, 아미노기 함유 실레인 커플링제 및 에폭시기 함유 실레인 커플링제를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 에폭시기 함유 실레인 커플링제를 들 수 있다.

[0167] 실레인 커플링제는, 주제에 첨가되어 있어도 되고, 경화제에 첨가되어 있어도 된다. 또한, 실레인 커플링제는, 주제 및 경화제의 양방에 첨가되어 있어도 된다.

[0168] 또, 실레인 커플링제는, 주제 및 경화제의 배합 시(후술)에 첨가되어 있어도 된다. 한편, 실레인 커플링제의 배합 비율은, 특별히 제한되지 않고, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0169] 또한, 실레인 커플링제는, 주제 및/또는 경화제와, 공유 결합하고 있어도 된다. 실레인 커플링제와, 주제 및/또는 경화제를 공유 결합시키는 경우, 예를 들면, 국제 공개 2020/203473호 공보에 기재된 방법이 채용된다. 이와 같은 경우, 예를 들면, 주제에, 실레인 커플링제와 함께, 미량의 폴리아이소사이아네이트 화합물이 첨가되어 있어도 된다. 즉, 주제가 폴리유레테인 변성되어 있어도 된다. 또한, 경화제에, 실레인 커플링제와 함께, 미량의 저분자량 폴리올 및/또는 고분자량 폴리올이 첨가되어 있어도 된다. 즉, 경화제가 폴리유레테인 변성되어 있어도 된다.

[0170] 2액 경화형 폴리유레테인 접착제에서는, 상기한 주제와 상기한 경화제가, 각각 조제되어, 사용 시에 배합된다. 주제와 경화제의 배합 비율은, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다. 예를 들면, 주제의 활성 수소기에 대한 경화제의 아이소사이아네이트기의 당량비(아이소사이아네이트기/활성 수소기)가, 예를 들면, 0.5 이상, 바람직하게는, 0.6 이상이다. 또한, 주제의 활성 수소기에 대한 경화제의 아이소사이아네이트기의 당량비(아이소사이아네이트기/활성 수소기)가, 예를 들면, 5 이하, 바람직하게는, 3 이하이다.

[0171] 또한, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제는, 필요에 따라서, 공지된 유기 용제를 함유할 수 있다. 유기 용제는, 경화제 및/또는 주제에 배합되어 있어도 되고, 또한 경화제 및 주제의 혼합 시에 별도로 배합되어 있어도 된다.

[0172] 2액 경화형 폴리유레테인 접착제에 있어서, 유기 용제의 함유 비율은, 경화제 및 주제의 혼합 시의 고형분 농도(수지 농도)가, 적절한 비율이 되도록, 적절히 설정된다. 경화제 및 주제의 혼합 시에 있어서의 고형분 농도는, 도포 작업성의 관점에서, 예를 들면, 5질량% 이상, 바람직하게는, 10질량% 이상, 보다 바람직하게는, 20질량% 이상이다. 또한, 경화제 및 주제의 혼합 시에 있어서의 고형분 농도는, 예를 들면, 50질량% 이하, 바람직하게는, 40질량% 이하, 보다 바람직하게는, 30질량% 이하이다.

[0173] 그리고, 접착제층(5)은, 상기의 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막으로서 형성된다. 접착제층(5)의 건조 질량은, 예를 들면, 0.5g/m^2 이상, 바람직하게는, 1g/m^2 이상, 보다 바람직하게는, 1.5g/m^2 이상이다. 또한, 접착제층(5)의 건조 질량은, 예를 들면, 5g/m^2 이하, 바람직하게는, 4.5g/m^2 이하이다.

[0174] 접착제층(5)의 내습열성은, 열팽창률에 의해 평가된다. 접착제층(5)의 열팽창률(온도 범위 40～135℃)은, 100.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 바람직하게는, 95.0×$10^{-5}K^{-1}$ 미만, 보다 바람직하게는, 90.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 더 바람직하게는, 80.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 더 바람직하게는, 70.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하, 특히 바람직하게는, 60.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이하이다. 또한, 접착제층(5)의 열팽창률(온도 범위 40～135℃)은, 예를 들면, 1.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이상, 바람직하게는, 5.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이상, 보다 바람직하게는, 10.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이상, 더 바람직하게는, 30.0×$10^{-5}K^{-1}$ 이상이다. 한편, 접착제층(5)의 열팽창률은, 접착제층(5)의 단독의 필름을 이용하여, 후술하는 실시예에 준거하여 측정된다.

[0175] 또한, 접착제층(5)의 내습열성은, 신장률에 의해서도 평가할 수 있다. 즉, 신장률이 낮을수록, 열팽창을 억제할 수 있다. 접착제층(5)의 신장률은, 예를 들면, 500% 이하, 바람직하게는, 450% 이하, 보다 바람직하게는, 400% 이하, 더 바람직하게는, 380% 이하이다. 또한, 접착제층(5)의 신장률은, 예를 들면, 100% 이상이다. 한편, 접착제층(5)의 신장률은, 접착제층(5)의 단독의 필름을 이용하여, 후술하는 실시예에 준거하여 측정된다.

[0176] 접착제층(5)의 유리 전이 온도는, 내습열성의 관점에서, 예를 들면, 20℃ 이상, 바람직하게는, 23℃ 이상, 보다 바람직하게는, 25℃ 이상, 더 바람직하게는, 30℃ 이상이다.

[0177] 또한, 접착제층(5)의 유리 전이 온도는, 예를 들면, 100℃ 이하, 바람직하게는, 80℃ 이하, 보다 바람직하게는, 60℃ 이하, 더 바람직하게는, 40℃ 이하이다. 한편, 접착제층(5)의 유리 전이 온도는, 후술하는 실시예에 준거

하여 측정된다.

[0178] 또한, 접착제층(5)은, 바람직하게는, 에스터기를 함유한다. 보다 구체적으로는, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 주제는, 바람직하게는, 폴리에스터 폴리올을 함유한다. 그 때문에, 접착제층(5)(2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막)은, 바람직하게는, 폴리에스터 폴리올에서 유래하는 에스터기를 함유한다.

[0179] 이와 같은 경우, 접착제층(5)에 있어서의 에스터기의 함유 비율은, 접착제층(5)(고형분)에 대해서, 예를 들면, 7.00mmol/g 이상, 바람직하게는, 7.20mmol/g 이상, 보다 바람직하게는, 7.40mmol/g 이상, 더 바람직하게는, 7.60mmol/g 이상, 특히 바람직하게는, 7.70mmol/g 이상이다. 또한, 에스터기의 함유 비율은, 접착제층(5)에 대해서, 예를 들면, 15.0mmol/g 이하, 바람직하게는, 10.0mmol/g 이하, 보다 바람직하게는, 9.00mmol/g 이하, 더 바람직하게는, 8.50mmol/g 이하, 특히 바람직하게는, 8.00mmol/g 이하이다.

[0180] 한편, 접착제층(5)에 있어서의 에스터기의 함유 비율은, 주제 및 경화제의 고형분 총량에 대한 에스터기(-COO-)의 함유율이고, 주제 및 경화제의 조성 및 배합 처방에 기초하여 산출된다.

[0181] (4) 적층체(1)

[0182] 적층체(1)는, 상기의 제 1 필름(11)과, 제 2 필름(12)을, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제에 의해 접착하는 것에 의해 얻어진다. 보다 구체적으로는, 이 방법에서는, 우선, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화제 및 주제를 혼합한다. 이어서, 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름(11)(배리어 코트층(4)), 및 제 2 필름(12)(수지 필름층(6))의 어느 일방의 표면에 도공한다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층을 얻는다.

[0183] 그 후, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층에, 상기의 제 1 필름(11) 및 제 2 필름(12)의 타방(상기한 일방에 대한 타방)을, 공지된 방법으로 첩합(貼合)한다. 이 방법에서는, 예를 들면, 공지된 라미네이트 장치가 사용된다. 라미네이트 장치로서는, 순전사형 도포 장치 및 역전사형 도포 장치(리버스 코터)를 들 수 있다.

[0184] 그 후, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층을, 필요에 따라 가열하고, 또한 필요에 따라 경화한다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층을 경화시켜, 접착제층(5)을 형성한다. 환언하면, 배리어 코트층(4)과 수지 필름층(6) 사이에, 접착제층(5)을 개재시킨다. 한편, 가열 조건 및 경화 조건은, 특별히 제한되지 않고, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0185] 이상에 의해, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 배리어 코트층(4)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을 순서대로 구비하는 적층체(1)가 얻어진다.

[0186] 적층체(1)의 합계 두께는, 예를 들면, 5㎛ 이상, 바람직하게는, 10㎛ 이상이다. 또한, 적층체(1)의 합계 두께는, 예를 들면, 1㎜ 이하, 바람직하게는, 0.5㎜ 이하이다.

[0187] 상기의 적층체(1)에서는, 무기 증착층(3)과 접착제층(5) 사이에, 배리어 코트층(4)이 개재되어 있다. 그리고, 접착제층(5)의 열팽창률이, 소정치 이하이다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)는, 우수한 내습열성을 갖는다.

[0188] 특히, 상기의 적층체(1)에서는, 상기의 배리어 코트층(4)과, 상기의 접착제층(5)이, 접촉하도록 적층된다. 이와 같은 경우, 온도 변화에 의해 생기는, 기재(2)로부터 무기 증착층(3)으로의 응력을, 그 위에 적층되는 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)에 의해 완화할 수 있기 때문에, 밀착성 및 배리어성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)에서는, 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)의 상승 효과에 의해, 우수한 내습열성이 얻어진다.

[0189] 상기의 적층체(1)는, 각종 산업 분야에 있어서, 포장재로서, 적합하게 사용된다. 포장재로서는, 예를 들면, 식품 포장 필름, 의약품 포장 필름, 식품 포장 용기, 광학 필름 및 공업용 필름을 들 수 있다. 특히, 적층체(1)는, 내열성이 우수하기 때문에, 고온 살균 처리에 제공되는 식품 포장 필름, 및 가열 조리에 제공되는 식품 포장 필름으로서, 적합하게 사용된다.

[0190] 2. 제 2 실시형태

[0191] 도 2에 있어서, 적층체(1)는, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을, 순서대로 구비하고 있다. 또한, 배리어 코트층(4)이, 기재(2)와 무기 증착층(3) 사이에, 개재되어 있다.

[0192] 즉, 도 2에서는, 적층체(1)의 두께 방향을 따라, 기재(2)와, 배리어 코트층(4)과, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)이, 순차적으로 적층되어 있다.

[0193] 보다 구체적으로는, 적층체(1)는, 기재(2), 배리어 코트층(4) 및 무기 증착층(3)을 구비하는 제 1 필름(21)과, 수지 필름층(6)을 구비하는 제 2 필름(22)을, 접착제층(5)을 개재시켜 접착시키는 것에 의해 형성된다. 이하에

있어서, 제 1 필름(21), 제 2 필름(22) 및 접착제층(5)에 대하여, 상세히 기술한다.

[0194] (1) 제 1 필름(21)

[0195] 제 1 필름(21)은, 상기한 기재(2)와, 상기한 배리어 코트층(4)과, 상기한 무기 증착층(3)을, 제 1 필름(21)의 두께 방향을 따라, 순서대로 구비하고 있다. 즉, 제 1 필름(21)은, 기재(2)와, 기재(2)의 일방면에 적층 및 배치되는 배리어 코트층(4)과, 배리어 코트층(4)의 일방면에 적층 및 배치되는 무기 증착층(3)을 구비하고 있다.

[0196] 보다 구체적으로는, 이 실시형태에서는, 배리어 코트층(4)이, 기재(2)의 일방면에 있어서, 기재(2)와 접촉하도록 배치된다. 또한, 이 실시형태에서는, 무기 증착층(3)이, 배리어 코트층(4)의 일방면에 있어서, 배리어 코트층(4)과 접촉하도록 배치된다. 즉, 도 2에 있어서, 배리어 코트층(4)은, 무기 증착층(3)의 언더코트층이다.

[0197] 기재(2)로서는, 예를 들면, 상기한 기재(2)를 들 수 있고, 바람직하게는, 상기한 플라스틱 기재를 들 수 있다.

[0198] 배리어 코트층(4)으로서는, 예를 들면, 상기한 배리어 코트층(4)을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 상기한 폴리유레테인 디스퍼전의 건조 도막을 들 수 있다. 즉, 배리어 코트층(4)은, 상기한 폴리유레테인 디스퍼전을, 기재(2)의 일방면에 도포하고, 상기의 조건에서 건조시키는 것에 의해, 건조 도막으로서 형성된다.

[0199] 무기 증착층(3)으로서는, 상기한 무기 증착층(3)을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 무기 증착층(3)은, 배리어 코트층(4)의 일방면에, 상기의 무기 재료를 증착시키는 것에 의해 형성된다. 이에 의해, 기재(2)와 무기 증착층(3) 사이에 배리어 코트층(4)이 개재된다.

[0200] 제 1 필름(21)의 합계 두께는, 예를 들면, 5㎛ 이상, 바람직하게는, 10㎛ 이상이다. 또한, 제 1 필름(21)의 합계 두께는, 예를 들면, 1㎜ 이하, 바람직하게는, 0.5㎜ 이하이다.

[0201] (2) 제 2 필름(22)

[0202] 제 2 필름(22)은, 상기한 수지 필름층(6)을 포함하고, 바람직하게는, 상기한 수지 필름층(6)으로 이루어진다. 수지 필름층(6)으로서, 보다 구체적으로는, 상기한 기재 및 실란트 필름을 들 수 있다.

[0203] 제 2 필름(22)(수지 필름층(6))의 두께는, 예를 들면, 3㎛ 이상, 바람직하게는, 5㎛ 이상이다. 또한, 제 2 필름(22)(수지 필름층(6))의 두께는, 예를 들면, 500㎛ 이하, 바람직하게는, 200㎛ 이하이다.

[0204] (3) 접착제층(5)

[0205] 접착제층(5)은, 상기한 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화 도막이다. 보다 구체적으로는, 상기한 2액 경화형 폴리유레테인 접착제를 상기의 방법으로 도포 및 경화시키는 것에 의해, 접착제층(5)이 형성된다.

[0206] 접착제층(5)의 건조 질량은, 예를 들면, 0.5g/m^2 이상, 바람직하게는, 1g/m^2 이상, 보다 바람직하게는, 1.5g/m^2 이상이다. 또한, 접착제층(5)의 건조 질량은, 예를 들면, 5g/m^2 이하, 바람직하게는, 4.5g/m^2 이하이다.

[0207] (4) 적층체(1)

[0208] 적층체(1)는, 상기의 제 1 필름(11)과, 제 2 필름(12)을, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제에 의해 접착하는 것에 의해 얻어진다. 이 방법에서는, 우선, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 경화제 및 주제를 혼합하고, 이어서, 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름(11)(무기 증착층(3)), 및 제 2 필름(12)(수지 필름층(6))의 어느 일방의 표면에 도공한다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층을 얻는다.

[0209] 그 후, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층에, 상기의 제 1 필름(11) 및 제 2 필름(12)의 타방(상기한 일방에 대한 타방)을, 공지된 방법으로 첩합한다.

[0210] 그 후, 도포층을, 필요에 따라 가열하여, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제를 경화시킨다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도포층의 경화물로서, 접착제층(5)을 형성한다. 환언하면, 무기 증착층(3)과 수지 필름층(6) 사이에, 접착제층(5)을 개재시킨다. 한편, 가열 조건 및 경화 조건은, 특별히 제한되지 않고, 목적 및 용도에 따라서, 적절히 설정된다.

[0211] 이상에 의해, 기재(2)와, 배리어 코트층(4)과, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을 순서대로 구비하는 적층체(1)가 얻어진다.

[0212] 적층체(1)의 합계 두께는, 예를 들면, 5㎛ 이상, 바람직하게는, 10㎛ 이상이다. 또한, 적층체(1)의 합계 두께는, 예를 들면, 1㎜ 이하, 바람직하게는, 0.5㎜ 이하이다.

[0213] 상기의 적층체(1)에서는, 기재(2)와 무기 증착층(3) 사이에, 배리어 코트층(4)이 개재되어 있다. 그리고, 접착제층(5)의 열팽창률이, 소정치 미만이다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)는, 우수한 내습열성을 갖는다.

[0214] 특히, 상기의 적층체(1)에서는, 상기의 배리어 코트층(4)과, 상기의 접착제층(5)이, 무기 증착층(3)을 개재시켜 적층된다. 이와 같은 경우, 온도 변화에 의해 생기는, 기재(2)로부터 무기 증착층(3)으로의 응력을, 이들 사이에 적층되는 배리어 코트층(4)과, 무기 증착층(3)에 적층되는 접착제층(5)에 의해, 쌍방향으로부터 완화할 수 있기 때문에, 밀착성 및 배리어성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)에서는, 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)의 상승 효과에 의해, 우수한 내습열성이 얻어진다.

[0215] 상기의 적층체(1)는, 제 1 실시형태의 적층체(1)와 마찬가지로, 각종 산업 분야에 있어서, 포장재로서, 적합하게 사용된다. 포장재로서는, 예를 들면, 식품 포장 필름, 의약품 포장 필름, 식품 포장 용기, 광학 필름 및 공업용 필름을 들 수 있다. 특히, 적층체(1)는, 내열성이 우수하기 때문에, 고온 살균 처리에 제공되는 식품 포장 필름, 및 가열 조리에 제공되는 식품 포장 필름으로서, 적합하게 사용된다.

[0216] 3. 제 3 실시형태

[0217] 적층체(1)는, 복수의 배리어 코트층(4)을 구비할 수 있다. 예를 들면, 도 3에 있어서, 적층체(1)는, 기재(2)와, 무기 증착층(3)과, 접착제층(5)과, 수지 필름층(6)을, 순서대로 구비하고, 복수(2개)의 배리어 코트층(4)을 추가로 구비하고 있다. 보다 구체적으로는, 제 1 배리어 코트층(4)은, 기재(2)와 무기 증착층(3) 사이에 개재되어 있다. 또한, 제 2 배리어 코트층(4)은, 무기 증착층(3)과 접착제층(4) 사이에 개재되어 있다. 이와 같은 적층체(1)에 의해, 특히 우수한 내습열성이 얻어진다.

[0218] 보다 구체적으로는, 상기의 적층체(1)에서는, 상기의 배리어 코트층(4)과, 상기의 접착제층(5)이, 접촉하도록 적층된다. 이와 같은 경우, 온도 변화에 의해 생기는, 기재(2)로부터 무기 증착층(3)으로의 응력을, 그 위에 적층되는 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)에 의해 완화할 수 있기 때문에, 밀착성 및 배리어성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)에서는, 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)의 상승 효과에 의해, 우수한 내습열성이 얻어진다.

[0219] 또, 상기의 적층체(1)에서는, 상기의 배리어 코트층(4)과, 상기의 접착제층(5)이, 무기 증착층(3)을 개재시켜 적층된다. 이와 같은 경우, 온도 변화에 의해 생기는, 기재(2)로부터 무기 증착층(3)으로의 응력을, 이들 사이에 적층되는 배리어 코트층(4)과, 무기 증착층(3)에 적층되는 접착제층(5)에 의해, 쌍방향으로부터 완화할 수 있기 때문에, 밀착성 및 배리어성을 유지할 수 있다. 그 때문에, 상기의 적층체(1)에서는, 배리어 코트층(4) 및 접착제층(5)의 상승 효과에 의해, 우수한 내습열성이 얻어진다.

[0220] 상기의 적층체(1)는, 제 1 실시형태의 적층체(1)와 마찬가지로, 각종 산업 분야에 있어서, 포장재로서, 적합하게 사용된다. 포장재로서는, 예를 들면, 식품 포장 필름, 의약품 포장 필름, 식품 포장 용기, 광학 필름 및 공업용 필름을 들 수 있다. 특히, 적층체(1)는, 내열성이 우수하기 때문에, 고온 살균 처리에 제공되는 식품 포장 필름, 및 가열 조리에 제공되는 식품 포장 필름으로서, 적합하게 사용된다.

[0221] **실시예**

[0222] 다음으로, 본 발명을, 실시예 및 비교예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은, 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 한편, 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한, 질량 기준이다. 또한, 이하의 기재에 있어서 이용되는 배합 비율(함유 비율), 물성치, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기의 「발명을 실시하기 위한 구체적인 내용」에 있어서 기재되어 있는, 그들에 대응하는 배합 비율(함유 비율), 물성치, 파라미터 등 해당 기재의 상한치(「이하」, 「미만」으로서 정의되어 있는 수치) 또는 하한치(「이상」, 「초과」로서 정의되어 있는 수치)로 대체할 수 있다.

[0223] 1. 증착 필름(기재 및 무기 증착층)

[0224] (1) 알루미나 증착 PET

[0225] 시판 중인 알루미나 증착 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(알루미나 증착 PET, TL-PET-H, 미쓰이 화학 도셀로사 제)을 준비했다.

[0226] (2) 알루미나 증착 OPP

[0227] 2축 연신 폴리프로필렌 필름(파이렌 필름-OT P2171, 두께 20㎛, 도요보사제)의 일방면에, 진공 증착기(알박사

제)를 이용하여, 산화 알루미늄을 증착(1×10^{-4}Pa 진공 조건, RH 방식)시켜, 두께 10nm의 무기 증착층을 형성했다. 이에 의해, 알루미나 증착 2축 연신 폴리프로필렌 필름(알루미나 증착 OPP)을 준비했다.

[0228] (3) 실리카 증착 PET

[0229] 2축 연신 폴리에스터 필름(상품명: 도요보 에스터 필름 E5102, 도요보사제, 두께 12㎛)의 일방면에, 진공 증착기(알박사제)를 이용하여, 산화 규소를 증착(1×10^{-4}Pa 진공 조건, RH 방식)시켜, 두께 20nm의 무기 증착층을 형성했다. 이에 의해, 실리카 증착 2축 연신 폴리에스터 필름(실리카 증착 PET)을 준비했다.

[0230] (4) 실리카 증착 OPP

[0231] 2축 연신 폴리프로필렌 필름(파이렌 필름-OT P2171, 두께 20㎛, 도요보사제)의 일방면에, 진공 증착기(알박사제)를 이용하여, 산화 규소를 증착(1×10^{-4}Pa 진공 조건, RH 방식)시켜, 두께 20nm의 무기 증착층을 형성했다. 이에 의해, 실리카 증착 2축 연신 폴리프로필렌 필름(실리카 증착 OPP)을 준비했다.

[0232] 2. 배리어 코트층

[0233] (1) 1차 폴리유레테인 디스퍼전(1차 PUD)

[0234] 수계 폴리유레테인 수지의 수분산액(PUD)을, 이하의 방법으로 조제했다.

[0235] 조제예 1(1차 PUD1)

[0236] 하기 원료 성분을, 질소 분위기하, 65~70℃에서, 아이소사이아네이트기 농도(NCO%)가 9.53질량% 이하가 될 때까지 반응시켰다. 이에 의해, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 포함하는 반응액을 얻었다.

[0237] 원료 성분

[0238] 1,3-자일릴렌 다이아이소사이아네이트

[0239] (타케네이트 500, 1,3-XDI, 미쓰이 화학사제) 148.2질량부

[0240] 메틸렌비스(사이클로헥실 아이소사이아네이트)

[0241] (VestanatH_{12}MDI, H_{12}MDI, 에보닉사제) 25.8질량부

[0242] 에틸렌 글라이콜 29.9질량부

[0243] 트라이메틸올프로페인 2.3질량부

[0244] 다이메틸올 프로피온산 17.0질량부

[0245] 메틸 에틸 케톤(용제) 126.9질량부

[0246] 이어서, 반응액을, 40℃까지 냉각했다. 이어서, 반응액에, 트라이에틸아민 12.6질량부를 첨가하여, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 중화시켰다. 이어서, 반응액을, 1050.0질량부의 이온 교환수에, 호모디스퍼로 분산시켰다. 이어서, 얻어진 분산액에, 아민 수용액을 첨가하여, 쇄 신장 반응시키고, 그 후, 1시간 숙성시켰다. 한편, 아민 수용액은, 이온 교환수 50.0질량부와, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올 24.8질량부의 혼합액이었다. 그 후, 메틸 에틸 케톤 및 이온 교환수를, 증발기로 증류 제거했다. 이에 의해, 고형분 농도를 30질량%로 조정했다.

[0247] 이에 의해, 폴리유레테인 수지를 포함하는 1차 폴리유레테인 디스퍼전(1차 PUD1)을 얻었다.

[0248] 조제예 2(1차 PUD2)

[0249] 표 1에 기재된 처방에 따라, 조제예 1과 동일한 방법으로, 1차 폴리유레테인 디스퍼전(PUD2)를 얻었다.

[0250] (2) 폴리유레테인 수지 용액(PU)

[0251] 용제계 폴리유레테인 수지 용액(PU)을, 이하의 방법으로 조제했다.

[0252] 조제예 3(PU3)

[0253] 아크릴산 1.9질량부, 스타이렌 35.0질량부, 메틸 메타크릴레이트 42.1질량부, n-뷰틸 아크릴레이트 1.0질량부,

및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 20.0질량부를, 아세트산 에틸 중에 분산시켰다. 추가로, 상기의 아세트산 에틸에, 중합 개시제로서의 AIBN을, 1.0질량부 첨가했다. 그리고, 이들을 60℃에서 10시간 반응시켰다. 이에 의해, 아크릴 폴리올(폴리올 화합물)을 얻었다.

[0254] 이어서, 상기의 아크릴 폴리올에 아세트산 에틸을 첨가했다. 이에 의해, 고형분 농도 50%의 아크릴 폴리올의 아세트산 에틸 용액(이하, 아크릴 폴리올 용액)을 얻었다. 한편, 아크릴 폴리올의 유리 전이 온도(Tg)를, 모노머의 처방 및 FOX식에 의해 산출했다. 그 결과, 유리 전이 온도는, 63.7℃였다. 또한, 아크릴 폴리올의 수 평균 분자량(Mn)을, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 표준 폴리스타이렌 환산 분자량으로서 산출했다. 그 결과, 수 평균 분자량은, 15000이었다.

[0255] 이어서, 얻어진 아크릴 폴리올 용액(고형분 농도 50%) 7.0g과, 아세트산 에틸 84.0g을 혼합했다. 추가로, 아크릴 폴리올 용액에, 타케네이트 D-110N(미쓰이 화학사제, XDI의 트라이메틸올프로페인 부가체(아이소사이아네이트 화합물), 고형분 농도 75%, 아세트산 에틸 용액(폴리아이소사이아네이트 성분)) 9.0g을 혼합하여, 유레테인화 반응시켰다. 이에 의해, 폴리아크릴 유레테인 수지 용액(PU3)을 얻었다.

[0256] 조제예 4(PU4)

[0257] 타케네이트 D-110N(XDI의 TMP 부가체, 아이소사이아네이트기 함유량 11.5질량%, 고형분 75질량%, 용매: 아세트산 에틸, 미쓰이 화학사제) 26.9질량부와, 아세트산 에틸 70.0질량부와, 에틸렌 글라이콜 2.1질량부와, 에탄올 1.0질량부를 혼합했다. 이에 의해, 고형분 농도 30질량%의 폴리유레테인 수지 용액(PU4)를 얻었다.

[0258] 3. 접착제층

[0259] (1) 주제

[0260] 준비예 A1(주제 A-1)

[0261] 아이소프탈산 568g, 테레프탈산 142g, 에틸렌 글라이콜 205g, 네오펜틸 글라이콜 306g, 1,6-헥세인다이올 234g, 및 아세트산 아연 0.29g을 질소 기류하 180～220℃에서 에스터화 반응시켰다.

[0262] 소정량의 물을 유출(留出) 후, 상기의 반응 생성물에 다이머산 48.9g, 및 아디프산 250g을 가하고, 계속해서, 180～220℃에서 에스터화 반응시켰다.

[0263] 이어서, 계 내를 서서히 감압하고, 220～230℃에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 상기의 반응 생성물에, 무수 트라이멜리트산 6.83g을 가하고, 140～150℃에서 반응(산 변성)시켰다.

[0264] 이에 의해, 폴리올 A를 얻었다. 폴리올 A의 전량을 아세트산 에틸에 용해하여, 고형분 60%의 용액을 얻었다.

[0265] 상기의 폴리올 A와, 인산의 85% 용액과, 아미노기 함유 실레인 커플링제(3-아미노프로필트라이에톡시실레인, KBE-903, 신에쓰 화학공업제)와, 아이소포론 다이아이소사이아네이트(IPDI)를 혼합했다. 이에 의해, 주제 A-1을 얻었다.

[0266] 한편, 인산의 85% 용액의 양은, 폴리올 A의 고형분 100질량부에 대해서 0.012부였다. 또한, 아미노기 함유 실레인 커플링제의 양은, 폴리올 A 100질량부에 대해서, 0.60질량부였다. 또한, IPDI의 양은, 폴리올 A 100질량부에 대해서, 0.30질량부였다.

[0267] 준비예 A2(주제 A-2)

[0268] 상기의 폴리올 A와, 인산의 85% 용액과, 에폭시기 함유 실레인 커플링제(γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, KBM-403, 신에쓰 화학공업제)를 혼합했다. 이에 의해, 주제 A-2를 얻었다.

[0269] 한편, 인산의 85% 용액의 양은, 폴리올 A의 고형분 100질량부에 대해서 0.012부였다. 또한, 아미노기 함유 실레인 커플링제의 양은, 폴리올 A 100질량부에 대해서, 0.50질량부였다.

[0270] 준비예 A3(주제 A-3)

[0271] 아이소프탈산 228.9g, 에틸렌 글라이콜 46.4g, 및 네오펜틸 글라이콜 263.3g을, 질소 기류하 180～220℃에서 에스터화 반응시켰다.

[0272] 소정량의 물을 유출 후, 상기의 반응 생성물에 세바스산 278.7g을 가하고, 계속해서, 180～220℃에서 에스터화 반응시켰다.

[0273] 이에 의해, 폴리올 B를 얻었다. 폴리올 B의 전량을 아세트산 에틸에 용해하여, 고형분 70%의 용액을 얻었다.

[0274] 상기의 폴리올 B 645.6g과, 메틸-1,3-페닐렌 다이아이소사이아네이트(1,3-톨릴렌 다이아이소사이아네이트) 31.4g을, 질소 분위기하 77～80℃에서 3시간 유레테인화 반응시켰다.

[0275] 상기의 반응 생성물에 옥틸산 주석 0.13g을 가하고, 계속해서, 3시간 유레테인화 반응시켰다. 상기의 반응 생성물에 다이에틸렌 글라이콜 6.89g을 가하고, 2시간 더 유레테인화 반응시켰다.

[0276] 이어서, 상기의 반응 생성물을 70℃까지 냉각했다. 그 후, 상기의 반응 생성물에, 아세트산 에틸 310.7g과, 에폭시기 함유 실레인 커플링제(γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, KBM-403, 신에쓰 화학공업제) 4.5g을 첨가하여, 고형분 50%의 용액을 얻었다. 이에 의해, 주제 A-3을 얻었다.

[0277] 준비예 A4(주제 A-4)

[0278] 시판 중인 주제로서, 타켈락 A977(상품명, 폴리에스터계 폴리유레테인 폴리올, 고형분 농도 70질량%, 미쓰이 화학제)을 준비했다.

[0279] 그 후, 상기의 시판 중인 주제에, 아세트산 에틸 136.0g과, 에폭시기 함유 실레인 커플링제(γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, KBM-403, 신에쓰 화학공업제) 3.5g을 첨가했다. 이에 의해, 주제 A-4를 얻었다.

[0280] 준비예 A5(주제 A-5)

[0281] 상기의 폴리올 B 657.6g과, 3-아이소사이아네이토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소사이아네이트(아이소포론 다이아이소사이아네이트) 32.0g을, 질소 분위기하 77～80℃에서 3시간 유레테인화 반응시켰다.

[0282] 상기의 반응 생성물에 옥틸산 주석 0.20g을 가하고, 계속해서, 3시간 유레테인화 반응시켰다. 상기의 반응 생성물에 다이에틸렌 글라이콜 2.17g을 가하고, 2시간 더 유레테인화 반응시켰다.

[0283] 이어서, 상기의 반응 생성물을 70℃까지 냉각했다. 그 후, 상기의 반응 생성물에, 아세트산 에틸 305.8g과, 에폭시기 함유 실레인 커플링제(γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, KBM-403, 신에쓰 화학공업제) 4.5g을 첨가하여, 고형분 50%의 용액을 얻었다. 이에 의해, 주제 A-5를 얻었다.

[0284] 준비예 A6(주제 A-6)

[0285] 주제 A-1(454.1g)과, 주제 A-5(316.6g)를 혼합했다. 이어서, 이들 혼합물에, 아세트산 에틸 90.0g을 가하여, 고형분 농도를 50질량%로 조정했다.

[0286] 이에 의해, 주제 A-6을 얻었다.

[0287] (2) 경화제

[0288] 준비예 B1(경화제 B-1)

[0289] 시판 중인 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 유도체(상품명 타케네이트 A-10, XDI의 트라이메틸올프로페인 부가체, 미쓰이 화학제) 60g과, 시판 중인 아이소포론 다이아이소사이아네이트 유도체(상품명 타케네이트 A-40E, IPDI의 트라이메틸올프로페인 부가체, 미쓰이 화학제) 40g을, 질소 분위기하 50℃에서 균일하게 혼합했다. 이에 의해, 경화제 B-1(NCO 농도 약 11%)을 얻었다.

[0290] 준비예 B2(경화제 B-2)

[0291] 경화제 B-2로서, 시판 중인 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트 유도체(상품명 타케네이트 A-65, HDI의 바이유레트 변성체, 미쓰이 화학제)를 준비했다.

[0292] 준비예 B3(경화제 B-3)

[0293] 경화제 B-3으로서, 시판 중인 톨릴렌 다이아이소사이아네이트 유도체(상품명 타케네이트 A-3, TDI의 트라이메틸올프로페인 부가체, 미쓰이 화학제)를 준비했다.

[0294] 4. 수지 필름층

[0295] 시판 중인 미연신 폴리프로필렌 필름(토셀로 CP RXC-22(CPP 필름), #60, 미쓰이 화학 도셀로사제)을 준비했다.

[0296] 5. 적층체

[0297] <제 1 실시형태>

[0298] 실시예 1~25, 실시예 36~38 및 비교예 1~6

[0299] (1) 기재 및 무기 증착층

[0300] 표 2~표 6에 따라, 기재 및 무기 증착층을 포함하는 증착 필름을 준비했다.

[0301] (2) 배리어 코트층

[0302] 표 2~표 6에 따라, 1차 PUD, 가교제, 용제 및 물을 혼합하여, 2차 PUD를 조제했다. 이어서, 2차 PUD를, 증착 필름의 무기 증착층에, 바 코터를 이용하여 도포했다. 도포량은, 건조 시의 두께(건조 질량)가 표 2~표 6에 기재된 값이 되도록 조정했다. 이어서, 2차 PUD를 건조시켜, 배리어 코트층(오버코트층)을 형성했다.

[0303] 한편, 알루미나 증착 PET 필름을 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 110℃에서 1분간으로 했다. 또한, 알루미나 증착 OPP를 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 80℃에서 1분간으로 했다. 또한, 실리카 증착 PET 필름을 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 110℃에서 1분간으로 했다. 또한, 실리카 증착 OPP를 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 80℃에서 1분간으로 했다. 그 후, 배리어 코트층을, 40~50℃에서 2일간 경화시켰다. 이에 의해, 기재, 무기 증착층 및 배리어 코트층을 구비하는 제 1 필름을 얻었다.

[0304] (3) 접착제층

[0305] 표 2~표 6에 따라, 주제 및 경화제를 혼합하여, 접착제 1~8을 얻었다. 한편, 주제의 활성 수소기에 대한 경화제의 아이소사이아네이트기의 당량비를, 1.00으로 했다. 또한, 주제 및 경화제의 혼합물에, 아세트산 에틸을 첨가하여, 고형분 농도를 25질량%로 조정했다.

[0306] 이어서, 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름의 배리어 코트층에, 바 코터로 도포하고, 드라이어로 건조시켰다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층을 얻었다. 한편, 도공층의 건조 두께를 3.0g/m^2로 했다.

[0307] (4) 수지 필름층

[0308] 제 2 필름(수지 필름층)으로서의 미연신 폴리프로필렌 필름(토셀로 CP RXC-22(CPP 필름), #60, 미쓰이 화학 도셀로사제)을 준비했다.

[0309] (5) 라미네이트

[0310] 제 1 필름에 있어서의 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층에, 제 2 필름을 라미네이트하고, 40℃에서 3일간 경화시켰다. 즉, 제 1 필름과, 제 2 필름을, 접착제층에 의해 접착했다. 이상에 의해, 기재와, 무기 증착층과, 배리어 코트층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체를 얻었다.

[0311] 실시예 39~40

[0312] (1) 기재 및 무기 증착층

[0313] 표 9에 따라, 기재 및 무기 증착층을 포함하는 증착 필름을 준비했다.

[0314] (2) 배리어 코트층

[0315] 표 9에 따라, 폴리유레테인 수지 용액을, 증착 필름의 무기 증착층에, 바 코터를 이용하여 도포했다. 도포량은, 건조 시의 두께(건조 질량)가 표 9에 기재된 값이 되도록 조정했다. 이어서, 폴리유레테인 수지 용액을 건조시켜, 배리어 코트층(오버코트층)을 형성했다. 한편, 건조 조건을, 110℃에서 1분간으로 했다.

[0316] 그 후, 배리어 코트층을, 40~50℃에서 2일간 경화시켰다. 이에 의해, 기재, 무기 증착층 및 배리어 코트층을 구비하는 제 1 필름을 얻었다.

[0317] (3) 접착제층

[0318] 표 9에 따라, 주제 및 경화제를 혼합하여, 접착제 2를 얻었다. 한편, 주제의 활성 수소기에 대한 경화제의 아이소사이아네이트기의 당량비를, 1.00으로 했다. 또한, 주제 및 경화제의 혼합물에, 아세트산 에틸을 첨가하여, 고형분 농도를 25질량%로 조정했다.

[0319] 이어서, 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름의 배리어 코트층에, 바 코터로 도포하고, 드라이어로 건조시켰

다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층을 얻었다. 한편, 도공층의 건조 두께를 3.0g/m^2로 했다.

[0320] (4) 수지 필름층

[0321] 제 2 필름(수지 필름층)으로서의 미연신 폴리프로필렌 필름(토셀로 CP RXC-22(CPP 필름), #60, 미쓰이 화학 도셀로사제)을 준비했다.

[0322] (5) 라미네이트

[0323] 제 1 필름에 있어서의 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층에, 제 2 필름을 라미네이트하고, 40℃에서 3일간 경화시켰다. 즉, 제 1 필름과, 제 2 필름을, 접착제층에 의해 접착했다. 이상에 의해, 기재와, 무기 증착층과, 배리어 코트층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체를 얻었다.

[0324] <제 2 실시형태>

[0325] 실시예 26～29 및 실시예 34～35

[0326] (1) 기재

[0327] 표 7에 따라, 이하의 기재를 준비했다.

[0328] PET; 2축 연신 폴리에스터 필름, 도요보 에스터 필름 E5102(상품명), 두께 12㎛, 도요보사제

[0329] OPP; 2축 연신 폴리프로필렌 필름, 파이렌 필름-OT P2171(상품명), 두께 20㎛, 도요보사제

[0330] (2) 배리어 코트층

[0331] 표 7에 따라, 1차 PUD, 가교제, 용제 및 물을 혼합하여, 2차 PUD를 조제했다. 이어서, 2차 PUD를, 기재의 일방면(표면)에, 바 코터를 이용하여 도포했다. 도포량은, 건조 시의 두께(건조 질량)가 표 7에 기재된 값이 되도록 조정했다. 이어서, 2차 PUD를 건조시켜, 배리어 코트층(언더코트층)을 형성했다. 그 후, 배리어 코트층을, 40～50℃에서 2일간 경화시켰다.

[0332] (3) 무기 증착층

[0333] 배리어 코트층(언더코트층)의 일방면(표면)에, 진공 증착기(알박사제)를 이용하여, 산화 알루미늄 또는 산화 규소를 증착(1×10^{-4}Pa 진공 조건, RH 방식)시켜, 무기 증착층을 형성했다. 한편, 산화 알루미늄으로 이루어지는 무기 증착층의 두께는, 10nm였다. 또한, 산화 규소로 이루어지는 무기 증착층의 두께는, 20nm였다. 이에 의해, 기재, 배리어 코트층 및 무기 증착층을 구비하는 제 1 필름을 얻었다.

[0334] (4) 접착제층

[0335] 상기의 접착제 1의 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름의 무기 증착층에, 바 코터로 도포하고, 드라이어로 건조시켰다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층을 얻었다. 한편, 도공층의 건조 두께를 3.0g/m^2로 했다.

[0336] (5) 수지 필름층

[0337] 제 2 필름(수지 필름층)으로서의 미연신 폴리프로필렌 필름(토셀로 CP RXC-22(CPP 필름), #60, 미쓰이 화학 도셀로사제)을 준비했다.

[0338] (6) 라미네이트

[0339] 제 1 필름에 있어서의 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층에, 제 2 필름을 라미네이트하고, 40℃에서 3일간 경화시켰다. 즉, 제 1 필름과, 제 2 필름을, 접착제층에 의해 접착했다. 이상에 의해, 기재와, 배리어 코트층과, 무기 증착층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체를 얻었다.

[0340] <제 3 실시형태>

[0341] 실시예 30～33

[0342] (1) 기재

[0343] 표 8에 따라, 이하의 기재를 준비했다.

[0344] PET; 2축 연신 폴리에스터 필름, 도요보 에스터 필름 E5102(상품명), 두께 12㎛, 도요보사제

[0345] OPP; 2축 연신 폴리프로필렌 필름, 파이렌 필름-OT P2171(상품명), 두께 20㎛, 도요보사제

[0346] (2) 제 1 배리어 코트층

[0347] 표 8에 따라, 1차 PUD, 가교제, 용제 및 물을 혼합하여, 2차 PUD를 조제했다. 이어서, 2차 PUD를, 기재의 일방면(표면)에, 바 코터를 이용하여 도포했다. 도포량은, 건조 시의 두께(건조 질량)가 표 8에 기재된 값이 되도록 조정했다. 이어서, 2차 PUD를 건조시켜, 제 1 배리어 코트층(언더코트층)을 형성했다. 그 후, 제 1 배리어 코트층을, 40～50℃에서 2일간 경화시켰다.

[0348] (3) 무기 증착층

[0349] 배리어 코트층(언더코트층)의 일방면(표면)에, 진공 증착기(알박사제)를 이용하여, 산화 알루미늄 또는 산화 규소를 증착(1×10^{-4}Pa 진공 조건, RH 방식)시켜, 무기 증착층을 형성했다. 한편, 산화 알루미늄으로 이루어지는 무기 증착층의 두께는, 20nm였다. 또한, 산화 규소로 이루어지는 무기 증착층의 두께는, 30nm였다.

[0350] (4) 제 2 배리어 코트층

[0351] 상기의 2차 PUD(표 8 참조)를, 무기 증착층의 일방면(표면)에, 바 코터를 이용하여 도포했다. 도포량은, 건조 시의 두께(건조 질량)가 표 8에 기재된 값이 되도록 조정했다. 이어서, 2차 PUD를 건조시켜, 제 2 배리어 코트층(오버코트층)을 형성했다. 그 후, 제 2 배리어 코트층을, 40～50℃에서 2일간 경화시켰다.

[0352] 한편, 알루미나 증착 PET 필름을 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 110℃에서 1분간으로 했다. 또한, 알루미나 증착 OPP를 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 80℃에서 1분간으로 했다. 또한, 실리카 증착 PET 필름을 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 110℃에서 1분간으로 했다. 또한, 실리카 증착 OPP를 이용한 경우, 2차 PUD의 건조 조건을, 80℃에서 1분간으로 했다. 그 후, 배리어 코트층을, 40～50℃에서 2일간 경화시켰다. 이에 의해, 기재, 제 1 배리어 코트층, 무기 증착층, 및 제 2 배리어 코트층을 구비하는 제 1 필름을 얻었다.

[0353] (5) 접착제층

[0354] 상기의 접착제 1의 주제 및 경화제의 혼합물을, 제 1 필름의 제 2 배리어 코트층(최표층)에, 바 코터로 도포하고, 드라이어로 건조시켰다. 이에 의해, 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층을 얻었다. 한편, 도공층의 건조 두께를 3.0g/m^2로 했다.

[0355] (6) 수지 필름층

[0356] 제 2 필름(수지 필름층)으로서의 미연신 폴리프로필렌 필름(토셀로 CP RXC-22(CPP 필름), #60, 미쓰이 화학 도셀로사제)을 준비했다.

[0357] (7) 라미네이트

[0358] 제 1 필름에 있어서의 2액 경화형 폴리유레테인 접착제의 도공층에, 제 2 필름을 라미네이트하고, 40℃에서 3일간 경화시켰다. 즉, 제 1 필름과, 제 2 필름을, 접착제층에 의해 접착했다. 이상에 의해, 기재와, 무기 증착층과, 배리어 코트층과, 접착제층과, 수지 필름층을 순서대로 구비하는 적층체를 얻었다.

[0359] 6. 물성

[0360] (2) 배리어 코트층의 열팽창률

[0361] 각 실시예 및 각 비교예의 2차 PUD를, 플라스틱 트레이에 넣고, 25℃, 상대습도 55%의 조건하에서 1일 건조시키고, 그 후, 60℃에서 5일간 가열했다. 이에 의해, 배리어 코트층 필름(두께 200㎛)을 얻었다.

[0362] 이어서, 배리어 코트층 필름을, 길이 15㎜×폭 5㎜로 재단했다. 이에 의해, 샘플을 얻었다. 그 후, 열기계 분석 장치(SHIMADZU사, TMA-50)를 사용하여, 온도 범위 40～120℃에 있어서, 샘플의 열팽창률을 측정했다. 한편, 측정 조건을, 질소 분위기(가스 유량 40mL/min), 하중 설정 0g, 승온 속도 10℃/min으로 설정했다. 또한, 측정은, JIS K7197(1991)에 준거했다.

[0363] (2) 접착제층의 열팽창률

[0364] 각 실시예 및 각 비교예의 주제 및 경화제를 혼합했다. 또한, 주제 및 경화제의 혼합물에, 아세트산 에틸을 첨가하여, 고형분 농도를 25질량%로 조정했다.

[0365] 이어서, 주제 및 경화제의 혼합물을, 플라스틱 트레이에 넣고, 25℃, 상대습도 55%의 조건하에서 1일 건조시키고, 그 후, 60℃에서 5일간 가열했다. 이에 의해, 접착제층 필름(두께 100㎛)을 얻었다.

[0366] 이어서, 접착제층 필름을, 길이 15mm×폭 5mm로 재단했다. 이에 의해, 샘플을 얻었다. 그 후, 열기계 분석 장치(SHIMADZU사, TMA-50)를 사용하여, 온도 범위 40～135℃에 있어서, 샘플의 열팽창률을 측정했다. 한편, 측정 조건을, 질소 분위기(가스 유량 40mL/min), 하중 설정 0g, 승온 속도 10℃/min으로 설정했다. 또한, 측정은, JIS K7197(1991)에 준거했다.

[0367] (3) 접착제층의 유리 전이 온도

[0368] 상기의 접착제층 필름의 유리 전이 온도(Tg)를, 이하의 방법으로 측정했다. 즉, 동적 점탄성 측정 장치(「DVA-200」, 아이티 계측 제어사제)를 이용하여, 주파수 10Hz, 승온 속도 5℃/분, 인장법에 의해, 필름의 동적 점탄성을 측정했다.

[0369] 그리고, 손실 탄성률(E'')이 극대가 되었을 때의 온도를, 유리 전이 온도로 했다.

[0370] (4) 접착제층의 신장률(인장 신도)

[0371] 상기의 접착제층 필름의 신장률을, 인장 압축 시험기(인테스코사제, Model 205E)를 이용하여, 23℃ 및 인장 속도 300mm/min의 조건하에서 측정했다. 한편, 신장률이 낮을수록, 열팽창 억제 효과가 높다고 판단된다.

[0372] (5) 접착제층의 에스터기 함유율

[0373] 각 실시예에 있어서의 접착제층의 에스터기 함유율을, 주제 및 경화제의 처방에 기초하여 산출했다.

[0374] 7. 평가

[0375] (1) 적층체의 산소 배리어성(가스 배리어성)

[0376] 산소 투과도 측정 장치(MOCON사, OX-TRAN2/20)를 사용하여, 적층체의 산소 투과도를 측정했다. 한편, 측정 조건을, 20℃, 상대습도 80%(80% RH)로 설정했다. 또한, 측정은, JIS K7126-2(2006)에 준거했다. 또한, $1m^2$, 1일 및 1기압당의 산소 투과량($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$)을 측정했다.

[0377] 이어서, 적층체를 120℃의 열수 중에 30분 침지시켜, 열수 처리했다. 그 후, 열수 처리된 적층체의 산소 투과량을, 상기의 조건에서 측정했다.

[0378] 이어서, 적층체를 129℃의 열수 중에 45분 침지시켜, 열수 처리했다. 그 후, 열수 처리된 적층체의 산소 투과량을, 상기의 조건에서 측정했다.

[0379] (2) 산소 투과량의 증가율

[0380] 산소 투과량의 증가율을, 하기 식에 의해 구했다. 한편, 산소 투과량의 증가율의 값이 높을수록, 내레토르트성의 평가가 낮은 것을 나타낸다.

[0381] [(열수 처리 후의 산소 투과량-열수 처리 전의 산소 투과량)/열수 처리 전의 산소 투과량]

[0382] (3) 밀착성

[0383] 적층체의 라미네이트 강도를, JIS K 6854(1999년)에 준거한 T자 박리 시험(15mm 폭)으로 측정했다.

[0384] 또한, 적층체를 120℃의 열수 중에 30분 침지시켜, 열수 처리했다. 그 후, 열수 처리된 적층체의 라미네이트 강도를, 상기의 조건에서 측정했다.

[0385] 또한, 적층체를 129℃의 열수 중에 45분 침지시켜, 열수 처리했다. 그 후, 열수 처리된 적층체의 라미네이트 강도를, 상기의 조건에서 측정했다.

표 1

표 1

No.		조제예 1	조제예 2
		1차 PUD1	1차 PUD2
배합 처방 (질량부)	폴리아이소사이아네이트 성분		
	m-XDI	148.2	148.2
	H12MDI	25.8	25.8
	1,4-H6XDI	-	-
	활성 수소기 함유 성분		
	에틸렌 글라이콜	29.9	29.9
	트라이메틸올프로페인	2.3	2.3
	다이메틸올 프로피온산	17.0	17.0
	유기 용제		
	메틸 에틸 케톤	126.9	126.9
	아크릴로나이트릴	-	-
	중화제		
	트라이에틸아민	12.6	12.6
	이온 교환수	1050.0	1000.0
	쇄 신장제		
	이온 교환수	50.0	50.0
	2-(2-아미노에틸아미노)에탄올	24.8	-
	에틸렌다이아민	-	14.3

[0386]

표 2

No.				실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	실시예 6
폴리유레테인층의 배치		오버코트층		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
		언더코트층		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
증착 필름	종류			AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	기재			PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	무기 증착층			알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD	PUD 1	–	–	–	–	–	–	–	–
			PUD 2	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
		가교제	KBM-403	–	–	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
			카보딜라이트 SV-02	–	–	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02-L2	–	–	–	–	–	–	–	–
			Byhdur3100	–	–	–	–	–	–	–	–
		용제		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		물		48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2
	건조 질량		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	선팽창률		10^{-5}/K	11	11	11	11	11	11	11	11
접착제층	종류			접착제 1	접착제 2	접착제 3	접착제 4	접착제 5	접착제 6	접착제 7	접착제 8
	주제			A-1	A-2	A-2	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
	경화제			B-1	B-1	B-2	B-3	B-3	B-3	B-1	B-1
	선팽창률		10^{-5}/K	51.9	55.6	22.0	62.0	95.0	110	130	76.0
	에스터기량	주제+경화제	mmol/g	7.73	7.73	8.10	7.73	6.96	–	–	7.35
	Tg		℃	32	32	23	35	18	19	17	21
	인장 신도		%	373	370	338	352	418	512	560	418
수지 필름층	종류			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전	cc/(m2 · day · atm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃ 열수 처리 후	cc/(m2 · day · atm)	0.8	0.6	0.8	0.9	1.7	8.2	56	0.7
		129℃ 열수 처리 후	cc/(m2 · day · atm)	0.9	0.7	0.8	1.2	89	88	100	1.1
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후	%	33%	0%	33%	50%	183%	1267%	9233%	17%
		129℃ 열수 처리 후	%	50%	17%	33%	100%	14733%	14567%	16567%	83%
	밀착성	열수 처리 전	N/mm^2	3.8	3.8	3.1	3.3	4.4	3.0	4.0	3.8
		120℃ 열수 처리 후	N/mm^2	3.2	3.2	2.3	3.2	2.6	3.0	2.1	3.5
		129℃ 열수 처리 후	N/mm^2	3.0	3.0	2.3	3.0	2.6	3.0	2.5	3.0

[0387]

표 3

No.						실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
폴리유레테인층의 배치					오버코트층	있음	있음	있음	있음	있음
					언더코트층	없음	없음	없음	없음	없음
증착 필름	종류					AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	기재					PET	PET	PET	PET	PET
	무기 증착층					알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD			PUD 1	–	–	–	–	–
					PUD 2	40.0	33.5	34.1	36.0	34.4
			가교제		KBM-403	–	–	–	1.0	–
					카보딜라이트 V-02	–	–	–	–	–
					카보딜라이트 SV-02	–	4.0	–	–	–
					카보딜라이트 V-02-L2	–	–	3.7	–	–
					Byhdur3100	–	–	–	–	1.4
			용제		2-프로판올	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
			물		이온 교환수	45.0	47.5	47.2	48.0	49.2
		건조 질량			g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 /폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]					0.9	0.9	0.9	0.9	1.6
	선팽창률				10^{-5}/K	12	10	10	10	10
접착제층	종류					접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1
	주제					A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	경화제					B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	선팽창률				10^{-5}/K	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9
	에스터기량	주제+경화제			mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73
		Tg			℃	32	32	32	32	32
	인장 신도				%	373	373	373	373	373
수지 필름층	종류					CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전			cc/(m2 · day · atm)	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃ 열수 처리 후			cc/(m2 · day · atm)	1.3	0.7	0.7	0.8	0.9
		129℃ 열수 처리 후			cc/(m2 · day · atm)	2.8	0.9	0.9	0.9	0.9
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후			%	63%	17%	17%	33%	50%
		129℃ 열수 처리 후			%	250%	50%	50%	50%	50%
	밀착성	열수 처리 전			N/mm^2	3.6	3.8	3.7	3.8	4.2
		120℃ 열수 처리 후			N/mm^2	3.5	3.0	3.0	3.1	3.5
		129℃ 열수 처리 후			N/mm^2	3.0	2.6	3.0	3.0	3.4

[0388]

표 4

[0389]

No.				실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	비교예 3	비교예 4
폴리유레테인층의 배치		오버코트층		있음	있음	있음	있음	있음	있음
		언더코트층		없음	없음	없음	없음	없음	없음
증착 필름	종류			AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	기재			PET	PET	PET	PET	PET	PET
	무기 증착층			알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD	PUD 1	33.3	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
			PUD 2	–	–	–	–	–	–
		가교제	KBM-403	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02	–	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
			카보딜라이트 SV-02	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02-L2	–	–	–	–	–	–
			Byhdur3100	–	–	–	–	–	–
		용제	2-프로판올	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		물	이온 교환수	51.7	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	건조 질량		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]			–	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	선팽창률		$10^{-5}/K$	240	37	37	37	37	37
접착제층	종류			접착제 1	접착제 1	접착제 2	접착제 5	접착제 6	접착제 7
	주제			A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	경화제			B-1	B-1	B-1	B-3	B-3	B-1
	선팽창률		$10^{-5}/K$	51.9	51.9	55.6	95.0	110	130
	에스터기량	주제+경화제	mmol/g	7.73	7.73	7.73	6.96	–	–
	Tg		℃	32	32	32	18	19	17
	인장 신도		%	373	373	370	418	512	560
수지 필름층	종류			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전	cc/(m2 · day · atm)	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃ 열수 처리 후	cc/(m2 · day · atm)	1.8	0.7	0.6	3.5	12	54
		129℃ 열수 처리 후	cc/(m2 · day · atm)	97	97	89	93	95	102
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후	%	100%	17%	0%	483%	1900%	8900%
		129℃ 열수 처리 후	%	10678%	16067%	14733%	15400%	15733%	16900%
	밀착성	열수 처리 전	N/mm^2	3.4	4.1	3.8	3.2	2.9	3.7
		120℃ 열수 처리 후	N/mm^2	2.3	4.0	3.5	1.8	1.8	1.8
		129℃ 열수 처리 후	N/mm^2	1.8	3.9	3.3	1.7	1.7	1.8

표 5

[0390]

No.				실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	비교예 5
폴리유레테인층의 배치		오버코트층		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
		언더코트층		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
증착 필름	종류			AlOxOPP	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxOPP
	기재			OPP	PET	PET	PET	PET	PET	OPP
	무기 증착층			알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD	PUD 1	–	–	–	–	–	–	–
			PUD 2	31.4	36.7	33.8	30.7	29.3	24.9	31.4
		가교제	KBM-403	–	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02	5.4	2.1	3.9	5.8	6.7	9.5	5.4
			카보딜라이트 SV-02	–	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02-L2	–	–	–	–	–	–	–
			Byhdur3100	–	–	–	–	–	–	–
		용제	2-프로판올	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		물	이온 교환수	48.2	46.2	47.3	48.5	49.0	50.6	48.2
		건조 질량	g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]			0.9	0.3	0.6	1.0	1.2	2.0	0.9
	선팽창률		10^{-5}/K	11	12	11	11	11	12	11
접착제층	종류			접착제 1	접착제 2	접착제 2	접착제 2	접착제 2	접착제 2	접착제 6
	주제			A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-4
	경화제			B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3
	선팽창률		10^{-5}/K	51.9	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	110
	에스터기량	주제+경화제	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	–
		Tg	℃	32	32	32	32	32	32	19
		인장 신도	%	373	370	370	370	370	370	512
수지 필름층	종류			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전	cc/(m2・day・atm)	2.9	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	3.2
		120℃ 열수 처리 후	cc/(m2・day・atm)	3.8	1.3	0.7	0.6	0.7	1.6	36
		129℃ 열수 처리 후	cc/(m2・day・atm)	3.9	1.7	0.7	0.7	1.5	2.7	42
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후	%	31%	63%	17%	0%	17%	167%	1025%
		129℃ 열수 처리 후	%	34%	113%	17%	17%	150%	350%	1213%
	밀착성	열수 처리 전	N/mm^2	2.1	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	1.7
		120℃ 열수 처리 후	N/mm^2	1.8	3.5	3.2	3.2	3.2	3.2	1.3
		129℃ 열수 처리 후	N/mm^2	1.7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0

표 6

[0391]

No.				실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	비교예 6	실시예 36	실시예 37	실시예 38
폴리유레테인층의 배치		오버코트층		있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
		언더코트층		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
증착 필름	종류			SiOxPET	SiOxPET	SiOxOPP	SiOxOPP	SiOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP
	기재			PET	PET	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
	무기 증착층			실리카	실리카	실리카	실리카	실리카	알루미나	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD	PUD 1	–	–	–	–	–	–	–	–
			PUD 2	31.4	36.0	31.4	36.0	31.4	31.4	31.4	31.4
		가교제	KBM-403	–	1.0	–	1.0	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02	5.4	–	5.4	–	5.4	5.4	5.4	5.4
			카보딜라이트 SV-02	–	–	–	–	–	–	–	–
			카보딜라이트 V-02-L2	–	–	–	–	–	–	–	–
			Byhdur3100	–	–	–	–	–	–	–	–
		용제	2-프로판올	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		물	이온 교환수	48.2	48.0	48.2	48.0	48.2	48.2	48.2	48.2
		건조 질량	g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.0	1.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	선팽창률		10^{-5}/K	11	10	11	10	11	11	11	11
접착제층	종류			접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 6	접착제 1	접착제 1	접착제 1
	주제			A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-1	A-1	A-1
	경화제			B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-1	B-1	B-1
	선팽창률		10^{-5}/K	51.9	51.9	51.9	51.9	110	51.9	51.9	51.9
	에스터기량	주제+경화제	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	–	7.73	7.73	7.73
	Tg		℃	32	32	32	32	19	32	32	32
	인장 신도		%	373	373	373	373	512	373	373	373
수지 필름층	종류			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전	cc/(m2・day・atm)	2.1	2.2	3.2	3.0	3.2	3.0	2.8	2.8
		120℃ 열수 처리 후	cc/(m2・day・atm)	2.8	2.7	3.8	3.6	9.1	3.7	3.9	4.0
		129℃ 열수 처리 후	cc/(m2・day・atm)	2.9	3.1	4.1	3.7	12.0	3.9	3.9	4.5
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후	%	33%	23%	19%	20%	184%	23%	39%	43%
		129℃ 열수 처리 후	%	38%	41%	28%	23%	275%	30%	39%	61%
	밀착성	열수 처리 전	N/mm^2	0.7	1.8	0.4	1.8	0.6	2.2	2.1	2.0
		120℃ 열수 처리 후	N/mm^2	0.9	2.2	0.5	2.2	0.7	1.9	1.8	1.7
		129℃ 열수 처리 후	N/mm^2	0.9	2.3	0.5	2.3	0.7	1.9	1.8	1.7

표 7

[0392]

No.					실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 34	실시예 35
폴리유레테인층의 배치				오버코트층	없음	없음	없음	없음	없음	없음
				언더코트층	있음	있음	있음	있음	있음	있음
증착 필름			종류		AlOxPET	SiOxPET	AlOxOPP	SiOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP
			기재		PET	PET	OPP	OPP	OPP	OPP
			무기 증착층		알루미나	실리카	알루미나	실리카	알루미나	알루미나
배리어 코트층	2차 PUD (절량부)	1차 PUD	가교제	PUD 1	–	–	–	–	–	–
				PUD 2	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
				KBM-403	–	–	–	–	–	–
				카보딜라이트 V-02	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
				카보딜라이트 SV-02	–	–	–	–	–	–
				카보딜라이트 V-02-L2	–	–	–	–	–	–
				Byhdur3100	–	–	–	–	–	–
			용제	2-프로판올	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
			물	이온 교환수	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2
		건조 절량		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	1.0
		가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		선팽창률		10^{-5}/K	11	11	11	11	11	11
접착제층	종류				접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1
	주제				A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	경화제				B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	선팽창률			10^{-5}/K	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9
	에스터기량	주제+경화제		mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73
		Tg		℃	32	32	32	32	32	32
	인장 신도			%	373	373	373	373	373	373
수지 필름층	종류				CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전		cc/(m2・day・atm)	1.7	2.0	3.5	3.3	3.5	3.5
		120℃ 열수 처리 후		cc/(m2・day・atm)	2.2	2.4	6.3	5.9	6.3	6.3
		129℃ 열수 처리 후		cc/(m2・day・atm)	2.3	2.4	6.5	6.0	6.5	6.5
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후		%	29%	20%	80%	79%	80%	80%
		129℃ 열수 처리 후		%	35%	20%	86%	82%	86%	86%
	밀착성	열수 처리 전		N/mm^2	1.0	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1
		120℃ 열수 처리 후		N/mm^2	1.2	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8
		129℃ 열수 처리 후		N/mm^2	1.3	2.0	1.7	1.7	1.7	1.7

표 8

[0393]

No.						실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33
폴리유레탄인층의 배치			오버코트층			있음	있음	있음	있음
			언더코트층			있음	있음	있음	있음
증착 필름	종류					AlOxPET	SiOxPET	AlOxOPP	SiOxOPP
	기재					PET	PET	OPP	OPP
	무기 증착층					알루미나	실리카	알루미나	실리카
배리어 코트층	2차 PUD (질량부)	1차 PUD		PUD 1		–	–	–	–
				PUD 2		31.4	31.4	31.4	31.4
		가교제		KBM-403		–	–	–	–
				카보딜라이트 V-02		5.4	5.4	5.4	5.4
				카보딜라이트 SV-02		–	–	–	–
				카보딜라이트 V-02-L2		–	–	–	–
				Byhdur3100		–	–	–	–
			용제			15.0	15.0	15.0	15.0
			물			48.2	48.2	48.2	48.2
		건조 질량			g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]					0.9	0.9	0.9	0.9
	선팽창률				$10^{-5}/K$	11	11	11	11
접착제층	종류					접착제 1	접착제 1	접착제 1	접착제 1
	주제					A-1	A-1	A-1	A-1
	경화제					B-1	B-1	B-1	B-1
	선팽창률				$10^{-5}/K$	51.9	51.9	51.9	51.9
	에스터기량	주제+경화제			mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73
	Tg				℃	32	32	32	32
	인장 신도				%	373	373	373	373
수지 필름층	종류					CPP	CPP	CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)	열수 처리 전			cc/(m2・day・atm)	1.7	1.8	2.5	2.6
		120℃ 열수 처리 후			cc/(m2・day・atm)	2.6	2.2	3.2	3.1
		129℃ 열수 처리 후			cc/(m2・day・atm)	2.6	2.3	3.6	3.1
	산소 투과량 증가율	120℃ 열수 처리 후			%	53%	22%	28%	19%
		129℃ 열수 처리 후			%	53%	28%	44%	19%
	밀착성	열수 처리 전			N/mm^2	2.1	1.3	1.3	0.8
		120℃ 열수 처리 후			N/mm^2	1.7	1.2	0.9	0.7
		129℃ 열수 처리 후			N/mm^2	1.7	1.2	0.9	0.7

표 9

No.						실시예 39	실시예 40
폴리유레테인층의 배치		오버코트층				있음	있음
		언더코트층				없음	없음
증착 필름	종류					AlOxPET	AlOxPET
	기재					PET	PET
	무기 증착층					알루미나	알루미나
배리어 코트층	폴리유레테인 수지 용액 (질량부)	PU		PU3		100.0	–
				PU4		–	100.0
		가교제		KBM-403		–	–
				카보딜라이트 V-02		–	–
				카보딜라이트 SV-02		–	–
				카보딜라이트 V-02-L2		–	–
				Byhdur3100		–	–
		용제		2-프로판올		–	–
		물		이온 교환수		–	–
	건조 질량			g/m^2		0.5	0.5
	가교제 중의 에폭시기, 카보다이이미드기 및 아이소사이아네이트기 / 폴리유레테인 수지 중의 카복시기[몰비]					–	–
	선팽창률			10^{-5}/K		52.1	26.9
접착제층	종류					접착제 2	접착제 2
	주제					A-2	A-2
	경화제					B-1	B-1
	선팽창률			10^{-5}/K		55.6	55.6
	에스터기량	주제+경화제		mmol/g		7.73	7.73
	Tg			℃		32	32
	인장 신도			%		370	370
수지 필름층	종류					CPP	CPP
평가	산소 배리어성 (산소 투과량)		열수 처리 전		cc/(m2・day・atm)	1.2	0.9
			120℃ 열수 처리 후		cc/(m2・day・atm)	1.4	1.1
			129℃ 열수 처리 후		cc/(m2・day・atm)	1.4	1.6
	산소 투과량 증가율		120℃ 열수 처리 후		%	17%	22%
			129℃ 열수 처리 후		%	17%	78%
	밀착성		열수 처리 전		N/mm^2	1.7	2.6
			120℃ 열수 처리 후		N/mm^2	1.6	1.7
			129℃ 열수 처리 후		N/mm^2	1.6	1.7

[0394]

[0395] 한편, 표 중의 약호의 상세를 하기한다.

[0396] AlOxPET: 알루미나 증착 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름

[0397] AlOxOPP: 알루미나 증착 2축 연신 폴리프로필렌 필름

[0398] SiOxPET: 실리카 증착 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름

[0399] SiOxOPP: 실리카 증착 2축 연신 폴리프로필렌 필름

[0400] KBM-403: 상품명 KBM-403, 에폭시실레인, 신에쓰 화학제

[0401] 카보딜라이트 V-02: 카보다이이미드 화합물, 상품명 카보딜라이트 V-02, 고형분 농도 40질량%, 닛신보 케미컬사제

[0402] 카보딜라이트 SV-02: 카보다이이미드 화합물, 상품명 카보딜라이트 SV-02, 고형분 농도 40질량%, 닛신보 케미컬사제

[0403] 카보딜라이트 V-02-L2: 카보다이이미드 화합물, 상품명 카보딜라이트 V-02-L2, 고형분 농도 40질량%, 닛신보 케미컬사제

[0404] Bayhydur3100: 상품명 Bayhydur3100, 수분산성 폴리아이소사이아네이트, BASF사제

[0405] CPP: 미연신 폴리프로필렌 필름

부호의 설명

[0406] 1 적층체

2 기재

3 무기 증착층

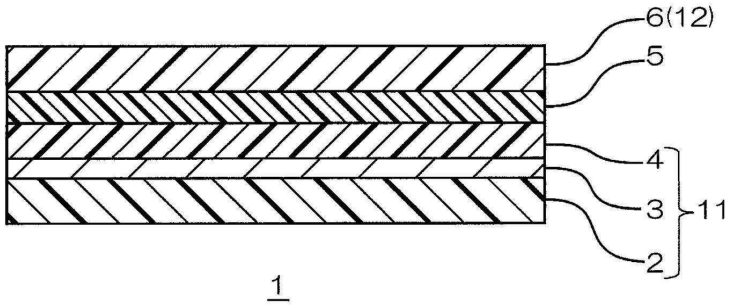
4 배리어 코트층

5 접착제층

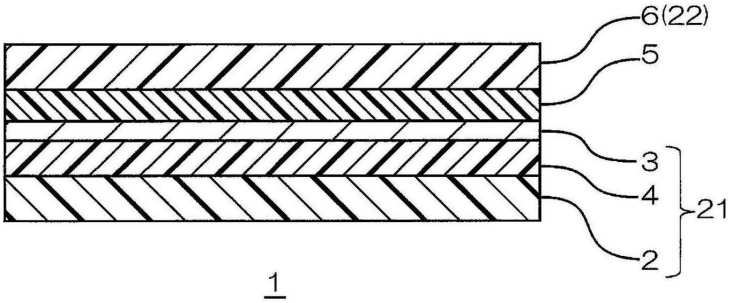
6 수지 필름층

도면

도면1



도면2



도면3

