

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 11 日(11.04.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/051287 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) *C09D 185/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006433
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 5 日(05.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-221096 2011 年 10 月 5 日(05.10.2011) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 吉田 健太郎(YOSHIDA, Kentaro); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 佐々木 良一(SASAKI, Ryoichi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 表田 護(OMODA, Mamoru); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 廣瀬 航(HIROSE, Wataru); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 柴田 学(SHIBATA, Manabu); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 尾下 竜也(OSHITA, Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURE, PRODUCT USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 複合構造体およびそれを用いた製品、ならびに複合構造体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a composite structure which comprises a base (X) and a layer (Y) that is arranged on the base (X). The layer (Y) contains a reaction product (R), and the reaction product (R) is obtained by reacting at least a metal oxide (A) and a phosphorus compound (B) with each other. The peak position of the binding energy of the 1s electron orbital of an oxygen atom as determined by X-ray photoelectron spectroscopy of the layer (Y) is at 532.0 eV or higher, and the half-value width of the peak is less than 2.0 eV.

(57) 要約: 開示される複合構造体は、基材 (X) と基材 (X) に積層された層 (Y) とを有する。前記層 (Y) は反応生成物 (R) を含み、前記反応生成物 (R) は、少なくとも金属酸化物 (A) とリン化合物 (B) とが反応してなる反応生成物である。層 (Y) の X 線光電子分光測定において得られる、酸素原子の 1 s 電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が 5 3 2 . 0 e V 以上に位置し、当該ピークの半値幅が 2 . 0 e V 未満である。

WO 2013/051287 A1

明 細 書

発明の名称：

複合構造体およびそれを用いた製品、ならびに複合構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合構造体およびそれを用いた製品、ならびに複合構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム等の金属原子とリン原子とを構成成分として含む被膜が、従来から知られている。例えば、アルミニウムを主成分とする金属のオルトリン酸塩からなるガス透過防止被膜を有する有機重合体成形品が知られている（特許文献１：特開昭５５－４６９６９号公報）。特開昭５５－４６９６９号公報は、金属オルトリン酸塩の分散液または溶液を有機重合体成形品に塗布することによって、ガス透過防止被膜を形成する方法を開示している。特開昭５５－４６９６９号公報は、金属オルトリン酸塩の分散液または溶液の形成方法として、媒質中にアルミニウムのイオン源とリンのイオン源とを別々に溶解した後に、これらの溶液を一緒にする方法を開示している。

[0003] また、プラスチックフィルムからなる基材フィルム上に無機酸化物蒸着層を設け、この無機酸化物蒸着層上に金属リン酸塩被覆層を設けたガスバリア性積層フィルムが知られている（特許文献２：特開２００６－１１６７３７号公報）。特開２００６－１１６７３７号公報は、金属リン酸塩被覆層の形成方法として、リン酸イオン含有溶液と金属イオン含有溶液を混合することによって得られる特定のコーティング液を塗布する方法を開示している。

[0004] また、鉄やガラス等の基体の表面粗さを低減させるためにアルミノホスフェートを使用する方法が知られている（特許文献３：特表２００６－５１５５３５号公報参照）。特表２００６－５１５５３５号公報は、液体媒体中にアルミニウムイオンとリン酸エステルとを含むアルミノホスフェート化合物前駆体を、鉄やガラス等の基体に塗布してアモルファスなアルミノホスフェ

ート化合物を基体上に形成する方法を開示している。

- [0005] さらに、金属、金属合金、プラスチック等の基材と、特定のリン酸アルミニウム化合物を含むコーティング成分とからなる複合体が知られている（特許文献4：特表2008-516015号公報参照）。特表2008-516015号公報には、有機溶媒中にアルミニウム塩およびリン酸エステルを含む溶液を用いてコーティングを形成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭55-46969号公報
特許文献2：特開2006-116737号公報
特許文献3：特表2006-515535号公報
特許文献4：特表2008-516015号公報

発明の概要

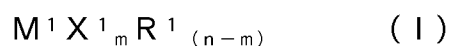
発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記従来のコーティング層は、水蒸気バリア性が充分ではなかった。とりわけ、高温高湿下など、過酷な条件で使用される際には、経時的な水蒸気バリア性の低下が起こりやすく、用途が大幅に制限されていた。たとえば、太陽電池パネルに使用されるバックシートとしては、一般的な評価条件である40℃90%RHから、さらに過酷な条件である85℃85%RHの条件下でも長期間にわたって水蒸気バリア性を維持することが必要とされるが、上記従来のコーティング層はその要求を十分に満たすものではなかった。
- [0008] そこで、本発明の目的の1つは、水蒸気バリア性および外観に優れ、高温高湿下で使用される際にも、長期間にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができる複合構造体、およびその製造方法を提供することである。また、本発明の目的の他の1つは、当該複合構造体を含む製品を提供することである。なお、本明細書においては、長期間にわたって水蒸気バリ

ア性を高いレベルで維持することができる性質を、「水蒸気バリア性の安定性」と表現することがある。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、特定のコーティング液を用いることによって、水蒸気バリア性および外観に優れ、高温高湿下で使用される際にも、長期間にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができるコーティング層を形成できることを見出した。そのコーティング液は、金属酸化物の微小な粒子とリン化合物とを混合することによって得られたものであり、当該金属酸化物の粒子は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子を含有する化合物を加水分解縮合させることによって得られたものであった。この新たな知見に基づいてさらに検討を重ねることによって、本発明者らは本発明を完成させた。
- [0010] すなわち、本発明の複合構造体は、基材（X）と前記基材（X）に積層された層（Y）とを有する複合構造体であって、前記層（Y）は反応生成物（R）を含み、前記反応生成物（R）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物であり、前記層（Y）のX線光電子分光測定において得られる、酸素原子の1s電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が532.0eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0eV未満である。
- [0011] 前記層（Y）のX線光電子分光測定から算出される原子数において、前記金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）、酸素原子、およびリン原子の3種の原子の合計の原子数は、前記層（Y）の全原子数の60%以上であってもよい。
- [0012] 前記金属酸化物（A）は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子（M）を含有する化合物（L）の加水分解縮合物であってもよい。この場合、前記化合物（L）が、以下の式（I）で示される少なくとも1種の化合物（L¹）を含んでもよい。



[式 (1) 中、 M^1 は、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれる金属原子である。 X^1 は、F、Cl、Br、I、 R^2O- 、 $R^3C(=O)O-$ 、 $(R^4C(=O))_2CH-$ および NO_3 からなる群より選ばれる。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ、アルキル基、アラルキル基、アリアル基およびアルケニル基からなる群より選ばれる。式 (1) において、複数の X^1 が存在する場合には、それらの X^1 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^1 が存在する場合には、それらの R^1 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^2 が存在する場合には、それらの R^2 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^3 が存在する場合には、それらの R^3 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^4 が存在する場合には、それらの R^4 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。 n は M^1 の原子価に等しい。 m は1～ n の整数を表す。]

[0013] 前記式 (1) の前記金属原子 M^1 は、アルミニウムであってもよい。そして、前記層 (Y) のX線光電子分光測定において得られる、アルミニウム原子の2p電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が74.5 eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0 eV未満であってもよい。

[0014] 前記化合物 (L^1) が、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびアルミニウムトリセブトキシドから選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでもよい。

[0015] 前記リン化合物 (B) は、前記金属酸化物 (A) と反応可能な部位を複数含有してもよい。

[0016] 前記リン化合物 (B) は、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。

[0017] 前記層 (Y) において、前記金属酸化物 (A) を構成する金属原子 (M) のモル数 N_M と、前記リン化合物 (B) に由来するリン原子のモル数 N_P とが、 $1.0 \leq (前記モル数N_M) / (前記モル数N_P) \leq 3.6$ の関係を満たし

てもよい。

[0018] 前記層（Y）が、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、およびカルボキシル基の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基（f）を含有する重合体（C）をさらに含んでもよい。

[0019] 前記重合体（C）が、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸およびポリメタクリル酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体であってもよい。

[0020] 前記基材（X）が、熱可塑性樹脂フィルム層、紙層および無機蒸着層からなる群より選ばれる少なくとも1種の層を含んでもよい。

[0021] 本発明の複合構造体は、前記層（Y）が前記基材（X）の両面に積層されていてもよい。

[0022] 本発明の複合構造体は、40℃、90／0％RHの条件下における透湿度が0.1g／（m²・day）以下であってもよい。

[0023] 本発明の複合構造体は、85℃、85／0％RHの条件下において、100時間継続して透湿度を測定した際に、0～100時間の平均透湿度が5g／（m²・day）以下であってもよい。

[0024] 本発明の複合構造体は、85℃、85／0％RHの条件下において、2000時間継続して透湿度を測定した際に、1900～2000時間の平均透湿度が5g／（m²・day）以下であってもよい。

[0025] 本発明の製品は、本発明の複合構造体を含む製品であって、前記複合構造体が、包装材料、太陽電池部材またはディスプレイ部材に使用されている。

[0026] 基材（X）と前記基材（X）に積層された層（Y）とを含む複合構造体を製造するための本発明の方法は、金属酸化物（A）と、前記金属酸化物（A）と反応可能な部位を含有する少なくとも1種の化合物と、溶媒とを混合することによって、前記金属酸化物（A）、前記少なくとも1種の化合物および前記溶媒を含むコーティング液（U）を調製する工程（I）と、前記基材（X）上に前記コーティング液（U）を塗布することによって、前記基材（

X) 上に前記層 (Y) の前駆体層を形成する工程 (II) と、前記前駆体層を 140℃以上の温度で熱処理して前記層 (Y) を形成する工程 (III) とを含む。前記少なくとも 1 種の化合物がリン化合物 (B) を含み、前記コーティング液 (U) は、工程 (I) において調製されてから工程 (II) において塗布されるまで、50℃以下に保たれ、前記コーティング液 (U) において、前記金属酸化物 (A) を構成する金属原子 (M) のモル数 N_M と、前記リン化合物 (B) に含まれるリン原子のモル数 N_P とが、 $1.0 \leq (\text{前記モル数 } N_M) / (\text{前記モル数 } N_P) \leq 3.6$ の関係を満たす。

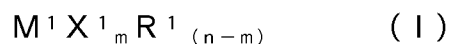
[0027] 1つの観点では、本発明の製造方法は、上記本発明の複合構造体の製造方法である。

[0028] 本発明の製造方法では、前記工程 (II) で塗布される際の前記コーティング液 (U) の粘度であってブルックフィールド形回転粘度計 (SB型粘度計：ローター No. 3、回転速度 60 rpm) で測定された粘度が、当該塗布時の温度において 3000 mPa・s 以下であってもよい。

[0029] 本発明の製造方法では、前記工程 (I) が、前記金属酸化物 (A) を含む液体 (S) を調製する工程 (a) と、前記リン化合物 (B) を含む溶液 (T) を調製する工程 (b) と、前記液体 (S) と前記溶液 (T) とを混合する工程 (c) とを含み、前記工程 (c) で混合される際の、前記液体 (S) の温度および前記溶液 (T) の温度が、ともに 50℃以下であってもよい。

[0030] 本発明の製造方法では、前記工程 (a) は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子 (M) を含有する化合物 (L)、前記化合物 (L) の部分加水分解物、前記化合物 (L) の完全加水分解物、前記化合物 (L) の部分加水分解縮合物、および前記化合物 (L) の完全加水分解物の一部が縮合したものからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を縮合または加水分解縮合する工程を含んでもよい。

[0031] 本発明の製造方法では、前記化合物 (L) が、以下の式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物 (L^1) を含んでもよい。



[式 (1) 中、 M^1 は、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれる金属原子である。 X^1 は、F、Cl、Br、I、 R^2O- 、 $R^3C(=O)O-$ 、 $(R^4C(=O))_2CH-$ および NO_3 からなる群より選ばれる。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ、アルキル基、アラルキル基、アリール基およびアルケニル基からなる群より選ばれる。式 (1) において、複数の X^1 が存在する場合には、それらの X^1 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^1 が存在する場合には、それらの R^1 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^2 が存在する場合には、それらの R^2 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^3 が存在する場合には、それらの R^3 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (1) において、複数の R^4 が存在する場合には、それらの R^4 は互いに同一であってもよいし異なってもよい。 n は M^1 の原子価に等しい。 m は1～ n の整数を表す。]

[0032] 本発明の製造方法では、前記化合物 (L^1) が、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびアルミニウムトリ *s*-ブトキシドから選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでもよい。

[0033] 本発明の製造方法では、前記リン化合物 (B) が、前記金属酸化物 (A) と反応可能な部位を複数含有していてもよい。

[0034] 本発明の製造方法では、前記リン化合物 (B) が、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。

[0035] 本発明の製造方法では、前記コーティング液 (U) が、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、およびカルボキシル基の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基 (f) を含有する重合体 (C) をさらに含んでもよい。

[0036] 本発明の製造方法では、前記重合体 (C) が、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸およびポリメタクリル酸の塩からなる群より選

ばれる少なくとも 1 種の重合体であってもよい。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、水蒸気バリア性に優れ、また、外観が良好な複合構造体を得られる。また、本発明の製造方法によれば、上記複合構造体を容易に製造できる。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する材料として具体的な材料（化合物等）を例示する場合があるが、本発明はそのような材料を使用した態様に限定されない。また例示される材料は、特に記載がない限り、1 種を単独で使用してもよいし 2 種以上を併用してもよい。

[0039] [複合構造体]

本発明の複合構造体は、基材（X）と基材（X）に積層された層（Y）とを有する複合構造体である。層（Y）は、反応生成物（R）を含み、反応生成物（R）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物である。層（Y）の X 線光電子分光測定（XPS）において得られる、酸素原子の 1 s 電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が 5 3 2. 0 eV 以上に位置し、当該ピークの半値幅が 2. 0 eV 未満である。このような複合構造体は、複合構造体を製造するための本発明の方法によって得られる。

[0040] 層（Y）の X 線光電子分光測定（XPS）において得られる、酸素原子の 1 s 電子軌道の結合エネルギーのピーク位置は、たとえば 5 3 2. 0 eV ～ 5 3 3. 0 eV の範囲にあり、当該ピークの半値幅は、たとえば 1. 4 eV ～ 1. 9 eV の範囲にある。

[0041] 層（Y）の X 線光電子分光測定から算出される原子数において、金属酸化物（A）を構成する金属原子、酸素原子、およびリン原子の 3 種の原子の合計の原子数は、層（Y）の全原子数の 6 0 % 以上であってもよく、たとえば、8 0 % 以上や 9 0 % 以上であってもよい。ただし、X 線光電子分光測定で

測定できない水素原子とヘリウム原子については、上記比率を算出するために考慮しないものとする。

[0042] 金属酸化物（A）は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子（M）を含有する化合物（L）の加水分解縮合物であってもよい。当該特性基の例には、後述する式（I）のX¹が含まれる。

[0043] なお、化合物（L）の加水分解縮合物は、実質的に金属酸化物とみなすことが可能である。そのため、この明細書では、化合物（L）の加水分解縮合物を「金属酸化物（A）」という場合がある。すなわち、この明細書において、「金属酸化物（A）」を、「化合物（L）の加水分解縮合物」と読み替えることが可能であり、「化合物（L）の加水分解縮合物」を「金属酸化物（A）」と読み替えることが可能である。

[0044] 複合構造体中の層（Y）は、金属酸化物（A）の粒子同士が、リン化合物（B）に由来するリン原子を介して結合された構造を有する。リン原子を介して結合している形態には、リン原子を含む原子団を介して結合している形態が含まれる。

[0045] 本発明の複合構造体が有する層（Y）は、反応に関与していない金属酸化物（A）および／またはリン化合物（B）を、部分的に含んでいてもよい。

[0046] 金属化合物とリン化合物とが反応すると、金属化合物を構成する金属原子（M）とリン化合物に由来するリン原子（P）とが酸素原子（O）を介して結合したM-O-Pで表される結合が生成する。層（Y）のX線光電子分光測定において得られる、酸素原子の1s電子軌道の結合エネルギーは、上記M-O-P結合や、金属酸化物に内在するM-O-M結合など、層（Y）中に存在する化学構造に対応したものとなり、そのピークの位置や半値幅は、酸素原子の結合状態や、周囲の環境や構造により変化する。本発明者らによる検討の結果、層（Y）のX線光電子分光測定において得られる、酸素原子の1s電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が532.0eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0eV未満以下である場合には、得られる複合構造体が水蒸気バリア性が優れ、高温高湿下で使用される際にも、長期間

にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができることがわかった。水蒸気バリア性により優れる複合構造体を得られることから、上記酸素原子の1s電子軌道の結合エネルギーのピーク位置は532.5 eV以上であることがより好ましく、また、当該ピークの半値幅が1.7 eV未満であることがより好ましい。

[0047] 複合構造体が有する層(Y)において、金属酸化物(A)の各粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、扁平状、多面体状、繊維状、針状などの形状を挙げることができ、繊維状または針状の形状であることが水蒸気バリア性により優れる複合構造体となることから好ましい。層(Y)は単一の形状を有する粒子のみを有していてもよいし、2種以上の異なる形状を有する粒子を有していてもよい。また、金属酸化物(A)の粒子の大きさも特に限定されず、ナノメートルサイズからサブミクロンサイズのものを例示することができるが、水蒸気バリア性と透明性により優れる複合構造体となることから、金属酸化物(A)の粒子のサイズは、平均粒径として1~100 nmの範囲にあることが好ましい。複合構造体が有する層(Y)が上記のような微細構造を有することにより、当該複合構造体の水蒸気バリア性が向上する。

[0048] なお、複合構造体が有する層(Y)における上記のような微細構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)により当該層(Y)の断面を観察することにより確認することができる。また、層(Y)における金属酸化物(A)の各粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)によって得られた層(Y)の断面観察像において、各粒子の最長軸における最大長さと、それと垂直な軸における当該粒子の最大長さの平均値として求めることができ、断面観察像において任意に選択した10個の粒子の粒径を平均することにより、上記平均粒径を求めることができる。

[0049] 複合構造体が有する層(Y)において、金属酸化物(A)の各粒子とリン原子との結合形態としては、例えば、金属酸化物(A)を構成する金属原子(M)とリン原子(P)とが酸素原子(O)を介して結合された形態を挙げ

ることができる。金属酸化物（A）の粒子同士は1分子のリン化合物（B）に由来するリン原子（P）を介して結合していてもよいが、2分子以上のリン化合物（B）に由来するリン原子（P）を介して結合していてもよい。結合している2つの金属酸化物（A）の粒子間の具体的な結合形態としては、結合している一方の金属酸化物（A）の粒子を構成する金属原子を（ $M\alpha$ ）と表し、他方の金属酸化物（A）の粒子を構成する金属原子を（ $M\beta$ ）と表すと、例えば、（ $M\alpha$ ）-O-P-O-（ $M\beta$ ）の結合形態；（ $M\alpha$ ）-O-P-[O-P]_n-O-（ $M\beta$ ）の結合形態；（ $M\alpha$ ）-O-P-Z-P-O-（ $M\beta$ ）の結合形態；（ $M\alpha$ ）-O-P-Z-P-[O-P-Z-P]_n-O-（ $M\beta$ ）の結合形態などが挙げられる。なお上記結合形態の例において、nは1以上の整数を表し、Zはリン化合物（B）が分子中に2つ以上のリン原子を有する場合における2つのリン原子間に存在する構成原子群を表し、リン原子に結合しているその他の置換基の記載は省略している。複合構造体が有する層（Y）において、1つの金属酸化物（A）の粒子は複数の他の金属酸化物（A）の粒子と結合していることが、得られる複合構造体の水蒸気バリア性の観点から好ましい。

[0050] [金属酸化物（A）]

金属酸化物（A）を構成する金属原子（それらを総称して「金属原子（M）」という場合がある）としては、原子価が2価以上（たとえば、2～4価や3～4価）の金属原子を挙げることができ、具体的には、例えば、マグネシウム、カルシウム等の周期表第2族の金属；亜鉛等の周期表第12族の金属；アルミニウム等の周期表第13族の金属；ケイ素等の周期表第14族の金属；チタン、ジルコニウム等の遷移金属などを挙げることができる。なお、ケイ素は半金属に分類される場合があるが、本明細書ではケイ素を金属に含めるものとする。金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）は1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。これらの中でも、金属酸化物（A）を製造するための取り扱いの容易さや得られる複合構造体の水蒸気バリア性がより優れることから、金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）

は、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルミニウムであることが特に好ましい。

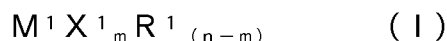
[0051] 金属原子 (M) に占める、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムの合計の割合は、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、または100モル%であってもよい。また、金属原子 (M) に占める、アルミニウムの割合は、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、または100モル%であってもよい。

[0052] 金属酸化物 (A) としては、液相合成法、気相合成法、固体粉碎法などの方法により製造されたものを使用することができるが、得られる金属酸化物 (A) の形状や大きさの制御性や製造効率などを考慮すると、液相合成法により製造されたものが好ましい。

[0053] 液相合成法においては、加水分解可能な特性基が金属原子 (M) に結合した化合物 (L) を原料として用いてこれを加水分解縮合させることで、化合物 (L) の加水分解縮合物として金属酸化物 (A) を合成することができる。また化合物 (L) の加水分解縮合物を液相合成法で製造するにあたっては、原料として化合物 (L) そのものを用いる方法以外にも、化合物 (L) が部分的に加水分解してなる化合物 (L) の部分加水分解物、化合物 (L) が完全に加水分解してなる化合物 (L) の完全加水分解物、化合物 (L) が部分的に加水分解縮合してなる化合物 (L) の部分加水分解縮合物、化合物 (L) の完全加水分解物の一部が縮合したもの、あるいはこれらのうちの2種以上の混合物を原料として用いてこれを縮合または加水分解縮合させることによっても金属酸化物 (A) を製造することができる。このようにして得られる金属酸化物 (A) も、本明細書では「化合物 (L) の加水分解縮合物」ということとする。上記の加水分解可能な特性基 (官能基) の種類に特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、アルコキシ基、アシロキシ基、ジアシルメチル基、ニトロ基等が挙げられるが、反応の制

御性に優れることから、ハロゲン原子またはアルコキシ基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

[0054] 化合物 (L) は、反応の制御が容易で、得られる複合構造体のバリア性が優れることから、以下の式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物 (L¹) を含むことが好ましい。



[式 (I) 中、M¹は、Al、Ti および Zr からなる群より選ばれる金属原子である。X¹は、F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH- および NO₃ からなる群より選ばれる。R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ、アルキル基、アラルキル基、アリール基およびアルケニル基からなる群より選ばれる。式 (I) において、複数の X¹ が存在する場合には、それらの X¹ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R¹ が存在する場合には、それらの R¹ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R² が存在する場合には、それらの R² は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R³ が存在する場合には、それらの R³ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R⁴ が存在する場合には、それらの R⁴ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。n は M¹ の原子価に等しい。m は 1 ~ n の整数を表す。]

[0055] R¹、R²、R³ および R⁴ が表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。R¹、R²、R³ および R⁴ が表すアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基等が挙げられる。R¹、R²、R³ および R⁴ が表すアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等が挙げられる。R¹、R²、R³ および R⁴ が表すアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。R¹ は、例えば、炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 4 のアルキ

ル基であることがより好ましい。X¹は、F、Cl、Br、I、R²O-であることが好ましい。化合物(L¹)の好ましい一例では、X¹がハロゲン原子(F、Cl、Br、I)または炭素数が1~4のアルコキシ基(R²O-)であり、mはn(M¹の原子価)と等しい。金属酸化物(A)を製造するための取り扱いの容易さや得られる複合構造体の水蒸気バリア性がより優れることから、M¹はAl、TiまたはZrであることが好ましく、Alであることが特に好ましい。化合物(L¹)の一例では、X¹がハロゲン原子(F、Cl、Br、I)または炭素数が1~4のアルコキシ基(R²O-)であり、mはn(M¹の原子価)と等しく、M¹はAlである。

[0056] 化合物(L¹)の具体例としては、例えば、塩化アルミニウム、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリノルマルプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリノルマルブトキシド、アルミニウムトリs-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリアセテート、アルミニウムアセチルアセトネート、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物；チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラ(2-エチルヘキソキシド)、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンアセチルアセトネート等のチタン化合物；ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等のジルコニウム化合物が挙げられる。これらの中でも、化合物(L¹)としては、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびアルミニウムトリs-ブトキシドから選ばれる少なくとも1つの化合物が好ましい。化合物(L¹)は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0057] 本発明の好ましい一例では、化合物(L¹)に含まれる金属原子M¹がアルミニウムであり、層(Y)のX線光電子分光測定において得られる、アルミニウム原子の2p電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が74.5 eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0 eV未満である。この構成によれば、水蒸気バリア性の安定性を向上することができる。水蒸気バリア性の安

定性により優れる複合構造体を得られることから、上記アルミニウム原子の 2 p 電子軌道の結合エネルギーのピーク位置は 75.0 eV 以上であることがより好ましく、75.2 eV 以上であることがさらに好ましい。また、同様の理由から、当該ピークの半値幅は 1.9 eV 未満であることがより好ましい。

[0058] 本発明の効果が得られる限り、化合物 (L) に占める化合物 (L¹) の割合に特に限定はない。化合物 (L¹) 以外の化合物が化合物 (L) に占める割合は、例えば、20 モル%以下や 10 モル%以下や 5 モル%以下や 0 モル%である。一例では、化合物 (L) は化合物 (L¹) のみからなる。

[0059] また、化合物 (L¹) 以外の化合物 (L) としては、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ケイ素等の金属原子に、上述の加水分解可能な特性基が結合した化合物などが挙げられる。なお、ケイ素は半金属に分類される場合があるが、本明細書ではケイ素を金属に含めるものとする。

[0060] 化合物 (L) が加水分解されることによって、化合物 (L) が有する加水分解可能な特性基の少なくとも一部が水酸基に置換される。さらに、その加水分解物が縮合することによって、金属原子 (M) が酸素原子 (O) を介して結合された化合物が形成される。この縮合が繰り返されると、実質的に金属酸化物とみなしうる化合物が形成される。なお、このようにして形成された金属酸化物 (A) の表面には、通常、水酸基が存在する。

[0061] 本明細書においては、金属原子 (M) のモル数に対する、M—O—M で表される構造における酸素原子 (O) のように、金属原子 (M) のみに結合している酸素原子 (例えば、M—O—H で表される構造における酸素原子 (O) のように金属原子 (M) と水素原子 (H) に結合している酸素原子は除外する) のモル数の割合 ([金属原子 (M) のみに結合している酸素原子 (O) のモル数] / [金属原子 (M) のモル数]) が 0.8 以上となる化合物を金属酸化物 (A) に含めるものとする。金属酸化物 (A) は、上記割合が 0.9 以上であることが好ましく、1.0 以上であることがより好ましく、1

． 1 以上であることがさらに好ましい。上記割合の上限は特に限定されないが、金属原子（M）の原子価を n とすると、通常、 $n/2$ で表される。

[0062] 上記の加水分解縮合が起こるためには、化合物（L）が加水分解可能な特性基（官能基）を有していることが重要である。それらの基が結合していない場合、加水分解縮合反応が起こらないか極めて緩慢になるため、目的とする金属酸化物（A）の調製が困難になる。

[0063] 加水分解縮合物は、例えば、公知のゾルゲル法で採用される手法により特定の原料から製造することができる。当該原料には、化合物（L）、化合物（L）の部分加水分解物、化合物（L）の完全加水分解物、化合物（L）の部分加水分解縮合物、および化合物（L）の完全加水分解物の一部が縮合したものからなる群より選ばれる少なくとも 1 種（以下、「化合物（L）系成分」と称する場合がある）を用いることができる。これらの原料は、公知の方法で製造してもよいし、市販されているものを用いてもよい。特に限定はないが、例えば、2～10 個程度の化合物（L）が加水分解縮合することによって得られる縮合物を原料として用いることができる。具体的には、例えば、アルミニウムトリイソプロポキシドを加水分解縮合させて 2～10 量体の縮合物としたものを原料の一部として用いることができる。

[0064] 化合物（L）の加水分解縮合物において縮合される分子の数は、化合物（L）系成分を縮合または加水分解縮合する際の条件によって制御することができる。例えば、縮合される分子の数は、水の量、触媒の種類や濃度、縮合または加水分解縮合する際の温度や時間などによって制御することができる。

[0065] 上記したように、複合構造体が有する層（Y）は、反応生成物（R）を含み、前記反応生成物（R）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物である。このような反応生成物は金属酸化物（A）とリン化合物（B）とを混合し反応させることにより形成することができる。リン化合物（B）との混合に供される（混合される直前の）金属酸化物（A）は、金属酸化物（A）そのものであってもよいし、金属酸化物

(A)を含む組成物の形態であってもよい。好ましい一例では、金属酸化物(A)を溶媒に溶解または分散することによって得られた液体(溶液または分散液)の形態で、金属酸化物(A)がリン化合物(B)と混合される。

[0066] 金属酸化物(A)の溶液または分散液を製造するための好ましい方法を以下に記載する。ここでは、金属酸化物(A)が酸化アルミニウム(アルミナ)である場合を例にとってその分散液を製造する方法を説明するが、他の金属酸化物の溶液や分散液を製造する際にも類似の製造方法を採用することができる。好ましいアルミナの分散液は、アルミニウムアルコキシドを必要に応じて酸触媒でpH調整した水溶液中で加水分解縮合してアルミナのスラリーとし、これを特定量の酸の存在下に解膠することにより得ることができる。

[0067] アルミニウムアルコキシドを加水分解縮合する際の反応系の温度は特に限定されない。当該反応系の温度は、通常2～100℃の範囲内である。水とアルミニウムアルコキシドが接触すると液の温度が上昇するが、加水分解の進行に伴いアルコールが副生し、当該アルコールの沸点が水よりも低い場合に当該アルコールが揮発することにより反応系の温度がアルコールの沸点付近以上には上がらなくなる場合がある。そのような場合、アルミナの成長が遅くなることがあるため、95℃付近まで加熱して、アルコールを除去することが有効である。反応時間は反応条件(酸触媒の有無、量や種類など)に応じて相違する。反応時間は、通常、0.01～60時間の範囲内であり、好ましくは0.1～12時間の範囲内であり、より好ましくは0.1～6時間の範囲内である。また、反応は、空気、二酸化炭素、窒素、アルゴンなどの各種気体の雰囲気下で行うことができる。

[0068] 加水分解縮合の際に用いる水の量は、アルミニウムアルコキシドに対して1～200モル倍であることが好ましく、10～100モル倍であることがより好ましい。水の量が1モル倍未満の場合には加水分解が充分進行しないため好ましくない。一方200モル倍を超える場合には製造効率が低下したり粘度が高くなったりするため好ましくない。水を含有する成分(例えば塩

酸や硝酸など)を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定することが好ましい。

[0069] 加水分解縮合に使用する酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、酪酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等を用いることができる。これらの中でも、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、乳酸、酪酸が好ましく、硝酸、酢酸がより好ましい。加水分解縮合時に酸触媒を使用する場合には、加水分解縮合前のpHが2.0～4.0の範囲内となるように酸の種類に応じて適した量を使用することが好ましい。

[0070] 加水分解縮合により得られたアルミナのスラリーをそのままアルミナ分散液として使用することもできるが、得られたアルミナのスラリーを、特定量の酸の存在下に加熱して解膠することで、透明で粘度安定性に優れたアルミナの分散液を得ることができる。

[0071] 解膠時に使用される酸としては、硝酸、塩酸、過塩素酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの1価の無機酸や有機酸を使用することができる。これらの中でも、硝酸、塩酸、酢酸が好ましく、硝酸、酢酸がより好ましい。

[0072] 解膠時の酸として硝酸または塩酸を使用する場合、その量はアルミニウム原子に対して0.001～0.4モル倍であることが好ましく、0.005～0.3モル倍であることがより好ましい。0.001モル倍未満の場合には解膠が十分に進行しない、または非常に長い時間を要するなどの不具合を生じる場合がある。また0.4モル倍を超える場合には得られるアルミナの分散液の経時安定性が低下する傾向がある。

[0073] 一方、解膠時の酸として酢酸を使用する場合、その量はアルミニウム原子に対して0.01～1.0モル倍であることが好ましく、0.05～0.5モル倍であることがより好ましい。0.01モル倍未満の場合には解膠が十分に進行しない、または非常に長い時間を要するなどの不具合を生じる場合がある。また1.0モル倍を超える場合には得られるアルミナの分散液の経時安定性が低下する傾向がある。

[0074] 解膠時に存在させる酸は、加水分解縮合時に添加されてもよいが、加水分

解縮合で副生するアルコールを除去する際に酸が失われた場合には、前記範囲の量になるように、再度、添加することが好ましい。

[0075] 解膠を40～200℃の範囲内で行うことによって、適度な酸の使用量で短時間に解膠させ、所定の粒子サイズを有し、粘度安定性に優れたアルミナの分散液を製造することができる。解膠時の温度が40℃未満の場合には解膠に長時間を要し、200℃を超える場合には温度を高くすることによる解膠速度の増加量は僅かである一方、高耐圧容器等を必要とし経済的に不利なので好ましくない。

[0076] 解膠が完了した後、必要に応じて、溶媒による希釈や加熱による濃縮を行うことにより、所定の濃度を有するアルミナの分散液を得ることができる。ただし、増粘やゲル化を抑制するため、加熱濃縮を行う場合は、減圧下に、60℃以下で行うことが好ましい。

[0077] リン化合物（B）（組成物として用いる場合にはリン化合物（B）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）はリン原子を実質的に含有しないことが好ましい。しかしながら、例えば、金属酸化物（A）の調製時における不純物の影響などによって、リン化合物（B）（組成物として用いる場合にはリン化合物（B）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）中に少量のリン原子が混入する場合がある。そのため、本発明の効果が損なわれない範囲内で、リン化合物（B）（組成物として用いる場合にはリン化合物（B）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）は少量のリン原子を含有していてもよい。リン化合物（B）（組成物として用いる場合にはリン化合物（B）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）に含まれるリン原子の含有率は、水蒸気バリア性とその安定性により優れる複合構造体を得られることから、当該金属酸化物（A）に含まれる全ての金属原子（M）のモル数を基準（100モル%）として、30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、5モル%以下であることがさらに好ましく、1モル%以下であることが特に好ましく、0モル%であってもよい。

[0078] 複合構造体が有する層（Y）においては、金属酸化物（A）の粒子同士が、リン化合物（B）に由来するリン原子を介して結合された特定の構造を有するが、当該層（Y）における金属酸化物（A）の粒子の形状やサイズと、リン化合物（B）（組成物として用いる場合にはリン化合物（B）を含む組成物）との混合に供される金属酸化物（A）の粒子の形状やサイズとは、それぞれ同一であってもよいし異なってもよい。すなわち、層（Y）の原料として用いられる金属酸化物（A）の粒子は、層（Y）を形成する過程で、形状やサイズが変化してもよい。特に、後述するコーティング液（U）を用いて層（Y）を形成する場合には、コーティング液（U）中やそれを形成するために使用することのできる後述する液体（S）中において、あるいはコーティング液（U）を基材（X）上に塗布した後の各工程において、形状やサイズが変化することがある。

[0079] [リン化合物（B）]

リン化合物（B）は、金属酸化物（A）と反応可能な部位を含有し、典型的には、そのような部位を複数含有する。好ましい一例では、リン化合物（B）は、そのような部位（原子団または官能基）を2～20個含有する。そのような部位の例には、金属酸化物（A）の表面に存在する官能基（たとえば水酸基）と反応可能な部位が含まれる。たとえば、そのような部位の例には、リン原子に直接結合したハロゲン原子や、リン原子に直接結合した酸素原子が含まれる。それらのハロゲン原子や酸素原子は、金属酸化物（A）の表面に存在する水酸基と縮合反応（加水分解縮合反応）を起こすことができる。金属酸化物（A）の表面に存在する官能基（たとえば水酸基）は、通常、金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）に結合している。

[0080] リン化合物（B）としては、例えば、ハロゲン原子または酸素原子がリン原子に直接結合した構造を有するものを用いることができ、このようなリン化合物（B）を用いることにより金属酸化物（A）の表面に存在する水酸基と（加水分解）縮合することで結合することができる。リン化合物（B）は、1つのリン原子を有するものであってもよいし、2つ以上のリン原子を有

するものであってもよい。

[0081] リン化合物（B）は、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。ポリリン酸の具体例としては、ピロリン酸、三リン酸、4つ以上のリン酸が縮合したポリリン酸などが挙げられる。上記の誘導体の例としては、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸の、塩、（部分）エステル化合物、ハロゲン化物（塩化物等）、脱水物（五酸化ニリン等）などが挙げられる。また、ホスホン酸の誘導体の例には、ホスホン酸（ $\text{H}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ）のリン原子に直接結合した水素原子が種々の官能基を有していてもよいアルキル基に置換されている化合物（例えば、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、N, N, N', N' -エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）等）や、その塩、（部分）エステル化合物、ハロゲン化物および脱水物も含まれる。さらに、リン酸化でんぷんなど、リン原子を有する有機高分子も、前記リン化合物（B）として使用することができる。これらのリン化合物（B）は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。これらのリン化合物（B）の中でも、後述するコーティング液（U）を用いて層（Y）を形成する場合におけるコーティング液（U）の安定性と得られる複合構造体の水蒸気バリア性がより優れることから、リン酸を単独で使用するか、またはリン酸とそれ以外のリン化合物とを併用することが好ましい。

[0082] 上記したように、複合構造体が有する前記層（Y）は反応生成物（R）を含み、前記反応生成物（R）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物である。このような反応生成物は金属酸化物（A）とリン化合物（B）とを混合し反応させることにより形成することができる。金属酸化物（A）との混合に供される（混合される直前の）リン化合物（B）は、リン化合物（B）そのものであってもよいしリン化合物（B）を含む組成物の形態であってもよく、リン化合物（B）を含む組成物の形態が好ましい。好ましい一例では、リン化合物（B）を溶媒に溶解する

ことによって得られる溶液の形態で、リン化合物（Ｂ）が金属酸化物（Ａ）と混合される。その際の溶媒は任意のものが使用できるが、水または水を含む混合溶媒が好ましい溶媒として挙げられる。

[0083] 金属酸化物（Ａ）との混合に供されるリン化合物（Ｂ）またはリン化合物（Ｂ）を含む組成物では金属原子の含有率が低減されていることが、水蒸気バリア性とその安定性により優れる複合構造体を得られることから好ましい。金属酸化物（Ａ）との混合に供されるリン化合物（Ｂ）またはリン化合物（Ｂ）を含む組成物に含まれる金属原子の含有率は、当該リン化合物（Ｂ）またはリン化合物（Ｂ）を含む組成物に含まれる全てのリン原子のモル数を基準（１００モル％）として、１００モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましく、５モル％以下であることがさらに好ましく、１モル％以下であることが特に好ましく、０モル％であってもよい。

[0084] [反応生成物（Ｒ）]

反応生成物（Ｒ）には、金属酸化物（Ａ）およびリン化合物（Ｂ）のみが反応することによって生成される反応生成物が含まれる。また、反応生成物（Ｒ）には、金属酸化物（Ａ）とリン化合物（Ｂ）とさらに他の化合物とが反応することによって生成される反応生成物も含まれる。反応生成物（Ｒ）は、後述する製造方法で説明する方法によって形成できる。

[0085] [金属酸化物（Ａ）とリン化合物（Ｂ）との比率]

層（Ｙ）において、金属酸化物（Ａ）を構成する金属原子のモル数 N_M とリン化合物（Ｂ）に由来するリン原子のモル数 N_P とが、 $1.0 \leq (\text{モル数 } N_M) / (\text{モル数 } N_P) \leq 3.6$ の関係を満たすことが好ましく、 $1.1 \leq (\text{モル数 } N_M) / (\text{モル数 } N_P) \leq 3.0$ の関係を満たすことがより好ましい。（モル数 N_M ）／（モル数 N_P ）の値が３．６を超えると、金属酸化物（Ａ）がリン化合物（Ｂ）に対して過剰となり、金属酸化物（Ａ）の粒子同士の結合が不充分となり、また、金属酸化物（Ａ）の表面に存在する水酸基の量が多くなるため、水蒸気バリア性とその安定性が低下する傾向がある。一方、（モ

ル数 N_M) / (モル数 N_P) の値が1.0未満であると、リン化合物 (B) が金属酸化物 (A) に対して過剰となり、金属酸化物 (A) との結合に関与しない余剰なリン化合物 (B) が多くなり、また、リン化合物 (B) 由来の水酸基の量が多くなりやすく、やはり水蒸気バリア性とその安定性が低下する傾向がある。

[0086] なお、上記比は、層 (Y) を形成するためのコーティング液における、金属酸化物 (A) の量とリン化合物 (B) の量との比によって調整できる。層 (Y) におけるモル数 N_M とモル数 N_P との比は、通常、コーティング液における比であって金属酸化物 (A) を構成する金属原子のモル数とリン化合物 (B) を構成するリン原子のモル数との比と同じである。

[0087] [重合体 (C)]

層 (Y) は、特定の重合体 (C) をさらに含んでもよい。重合体 (C) は、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、およびカルボキシル基の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基 (f) を有する重合体である。複合構造体が有する層 (Y) において重合体 (C) は、それが有する官能基 (f) によって金属酸化物 (A) の粒子およびリン化合物 (B) に由来するリン原子の一方または両方と直接的にまたは間接的に結合していてもよい。また複合構造体が有する層 (Y) において反応生成物 (R) は、重合体 (C) が金属酸化物 (A) やリン化合物 (B) と反応するなどして生じる重合体 (C) 部分を有していてもよい。なお、本明細書において、リン化合物 (B) としての要件を満たす重合体であって官能基 (f) を含む重合体は、重合体 (C) には含めずにリン化合物 (B) として扱う。

[0088] 重合体 (C) としては、官能基 (f) を有する構成単位を含む重合体を用いることができる。このような構成単位の具体例としては、ビニルアルコール単位、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、マレイン酸単位、イタコン酸単位、無水マレイン酸単位、無水フタル酸単位などの、官能基 (f) を1個以上有する構成単位が挙げられる。重合体 (C) は、官能基 (f) を有する構成単位を1種類のみ含んでいてもよいし、官能基 (f) を有する構成単位

を2種類以上含んでいてもよい。

[0089] より優れた水蒸気バリア性およびその安定性を有する複合構造体を得るために、重合体（C）の全構成単位に占める、官能基（f）を有する構成単位の割合は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましく、100モル%であってもよい。

[0090] 官能基（f）を有する構成単位とそれ以外の他の構成単位とによって重合体（C）が構成されている場合、当該他の構成単位の種類は特に限定されない。当該他の構成単位の例には、アクリル酸メチル単位、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、メタクリル酸エチル単位、アクリル酸ブチル単位、およびメタクリル酸ブチル単位等の（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位；ギ酸ビニル単位および酢酸ビニル単位等のビニルエステルから誘導される構成単位；スチレン単位およびp-スチレンスルホン酸単位等の芳香族ビニルから誘導される構成単位；エチレン単位、プロピレン単位、およびイソブチレン単位等のオレフィンから誘導される構成単位などが含まれる。重合体（C）が2種類以上の構成単位を含む場合、当該重合体（C）は、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、およびテーパー型共重合体のいずれであってもよい。

[0091] 水酸基を有する重合体（C）の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、でんぷん等の多糖類、多糖類から誘導される多糖類誘導体などが挙げられる。カルボキシ基、カルボン酸無水物基またはカルボキシ基の塩を有する重合体（C）の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（アクリル酸／メタクリル酸）およびそれらの塩などを挙げることができる。また、官能基（f）を含有しない構成単位を含む重合体（C）の具体例としては、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、エチレンーアクリル酸共

重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体のけん化物などが挙げられる。より優れた水蒸気バリア性およびその安定性を有する複合構造体を得るために、重合体（C）は、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸、およびポリメタクリル酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の重合体であることが好ましい。

[0092] 重合体（C）の分子量に特に制限はない。より優れた水蒸気バリア性および力学的物性（落下衝撃強さ等）を有する複合構造体を得るために、重合体（C）の数平均分子量は、5,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましい。重合体（C）の数平均分子量の上限は特に限定されず、例えば、1,500,000以下である。

[0093] 水蒸気バリア性をより向上させるために、層（Y）における重合体（C）の含有率は、層（Y）の質量を基準（100質量%）として、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以下であってもよい。重合体（C）は、層（Y）中の他の成分と反応していてもよいし、反応していてもよい。なお、本明細書では、重合体（C）が他の成分と反応している場合も、重合体（C）と表現する。たとえば、重合体（C）が、金属酸化物（A）、および／または、リン化合物（B）に由来するリン原子と結合している場合も、重合体（C）と表現する。この場合、上記の重合体（C）の含有率は、金属酸化物（A）および／またはリン原子と結合する前の重合体（C）の質量を層（Y）の質量で除して算出する。

[0094] 複合構造体が有する層（Y）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物（R）（ただし、重合体（C）部分を有するものを含む）のみから構成されていてもよいし、当該反応生成物（R）と、反応していない重合体（C）のみから構成されていてもよいが、その他の成分をさらに含んでもよい。

[0095] 上記の他の成分としては、例えば、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩等の無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩等の有機酸金属塩；アセチルアセトナート金属錯体（アルミニウムアセチルアセトナート等）、シクロペンタジエニル金属錯体（チタノセン等）、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物；架橋剤；重合体（C）以外的高分子化合物；可塑剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；難燃剤などが挙げられる。

[0096] 複合構造体中の層（Y）における上記の他の成分の含有率は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、5質量%以下であることが特に好ましく、0質量%（他の成分を含まない）であってもよい。

[0097] [層（Y）の厚さ]

本発明の複合構造体が有する層（Y）の厚さ（複合構造体が2層以上の層（Y）を有する場合には各層（Y）の厚さの合計）は、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。層（Y）を薄くすることによって、印刷、ラミネート等の加工時における複合構造体の寸法変化を低く抑えることができ、さらに複合構造体の柔軟性が増し、その力学的特性を、基材自体の力学的特性に近づけることができる。

[0098] 本発明の複合構造体では、層（Y）の厚さの合計が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下（例えば $0.5\ \mu\text{m}$ 以下）の場合でも、 85°C 、 $85/0\% \text{RH}$ の条件下における透湿度を $5\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下とすることが可能である。ここで「 $85/0\% \text{RH}$ 」とは複合構造体に対して一方の側の相対湿度が85%で他方の側の相対湿度が0%であることを意味する。また、層（Y）の厚さ（複合構造体が2層以上の層（Y）を有する場合には各層（Y）の厚さの合計）は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上（例えば $0.2\ \mu\text{m}$ 以上）であることが好ましい。なお、層（Y）1層当たりの厚さは、本発明の複合構造体の水蒸気バリア性がより良

好になる観点から、 $0.05\mu\text{m}$ 以上（例えば $0.15\mu\text{m}$ 以上）であることが好ましい。層（Y）の厚さは、層（Y）の形成に用いられる後述するコーティング液（U）の濃度や、その塗布方法によって制御することができる。

[0099] [基材（X）]

本発明の複合構造体が有する基材（X）の材質に特に制限はなく、様々な材質からなる基材を用いることができる。基材（X）の材質としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂；布帛、紙類等の繊維集合体；木材；ガラス；金属；金属酸化物などが挙げられる。なお、基材は複数の材質からなる複合構成または多層構成のものであってもよい。

[0100] 基材（X）の形態に特に制限はなく、フィルムやシート等の層状の基材であってもよいし、球、多面体およびパイプ等の立体形状を有する各種成形体であってもよい。これらの中でも、層状の基材は、食品等を包装するための包装材料や太陽電池部材等に複合構造体（積層構造体）を用いる場合に、特に有用である。

[0101] 層状の基材としては、例えば、熱可塑性樹脂フィルム層、熱硬化性樹脂フィルム層、繊維重合体シート（布帛、紙等）層、木材シート層、ガラス層、無機蒸着層および金属箔層からなる群より選ばれる少なくとも1種の層を含む単層または複層の基材が挙げられる。これらの中でも、熱可塑性樹脂フィルム層、紙層および無機蒸着層からなる群より選ばれる少なくとも1種の層を含む基材が好ましく、その場合の基材は単層であってもよいし、複層であってもよい。そのような基材を用いた複合構造体（積層構造体）は、包装材料への加工性や包装材料として使用する際の諸適性に優れる。

[0102] 熱可塑性樹脂フィルム層を形成する熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-12等のポリアミド系樹脂；ポリビニルアルコ

ール、エチレンービニルアルコール共重合体などの水酸基含有ポリマー；ポリスチレン；ポリ（メタ）アクリル酸エステル；ポリアクリロニトリル；ポリ酢酸ビニル；ポリカーボネート；ポリアリレート；再生セルロース；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；アイオノマー樹脂などの熱可塑性樹脂を成形加工することによって得られるフィルムを挙げることができる。食品等を包装するための包装材料に用いられる積層体の基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンー6、またはナイロンー66からなるフィルムが好ましい。包装材料以外の用途では、上記熱可塑性フィルム層を形成する熱可塑性樹脂に加えて、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸メチル／スチレン共重合体、シンジオタクチックポリスチレン、環状ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体、ポリアセチルセルロース、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリメチルペンテンなども好ましい。

[0103] 熱可塑性樹脂フィルムは、延伸フィルムであってもよいし無延伸フィルムであってもよい。得られる複合構造体の加工適性（印刷やラミネートなど）が優れることから、延伸フィルム、特に二軸延伸フィルムが好ましい。二軸延伸フィルムは、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、およびチューブラ延伸法のいずれかの方法で製造された二軸延伸フィルムであってもよい。

[0104] 紙層に用いられる紙としては、例えば、クラフト紙、上質紙、模造紙、グラシン紙、パーチメント紙、合成紙、白板紙、マニラボール、ミルクカートン原紙、カップ原紙、アイボリー紙などが挙げられる。紙層を含む基材を用いることによって、紙容器用の積層構造体を得ることができる。

[0105] 無機蒸着層は、酸素ガスや水蒸気に対するバリア性を有するものであることが好ましい。無機蒸着層は、アルミニウムなどの金属蒸着層のように遮光性を有するものや、透明性を有するものを適宜使用することができる。無機蒸着層は、基体の上に無機物を蒸着することにより形成することができ、基

体の上に無機蒸着層が形成された積層体全体を、多層構成の基材（X）として用いることができる。透明性を有する無機蒸着層としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化錫、またはそれらの混合物等の無機酸化物から形成される層；窒化ケイ素、炭窒化ケイ素等の無機窒化物から形成される層；炭化ケイ素等の無機炭化物から形成される層などが挙げられる。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ケイ素から形成される層は、酸素ガスや水蒸気に対するバリア性が優れる観点から好ましい。

[0106] 無機蒸着層の好ましい厚さは、無機蒸着層を構成する成分の種類によって異なるが、通常、2～500 nmの範囲内である。この範囲で、複合構造体のバリア性や機械的物性が良好になる厚さを選択すればよい。無機蒸着層の厚さが2 nm未満であると、酸素ガスや水蒸気に対する無機蒸着層のバリア性発現の再現性が低下する傾向があり、また、無機蒸着層が十分なバリア性を発現しない場合もある。また、無機蒸着層の厚さが500 nmを超えると、複合構造体を引っ張ったり屈曲させたりした場合に無機蒸着層のバリア性が低下しやすくなる傾向がある。無機蒸着層の厚さは、より好ましくは5～200 nmの範囲にあり、さらに好ましくは10～100 nmの範囲にある。

[0107] 無機蒸着層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相成長法（CVD）などを挙げることができる。これらの中でも、生産性の観点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着を行う際の加熱方式としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式および誘導加熱方式のいずれかが好ましい。また無機蒸着層が形成される基体との密着性および無機蒸着層の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を採用して蒸着してもよい。また、無機蒸着層の透明性を上げるために、蒸着の際に、酸素ガスなどを吹き込んで反応を生じさせる反応蒸着法を採用してもよい。

[0108] 基材（X）が層状である場合にその厚さは、得られる複合構造体の機械的

強度や加工性が良好になる観点から、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましく、 $7 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

[0109] [接着層 (H)]

本発明の複合構造体において、層 (Y) は、基材 (X) と直接接触するように積層されていてもよいが、基材 (X) と層 (Y) との間に配置された接着層 (H) を介して層 (Y) が基材 (X) に積層されていてもよい。この構成によれば、基材 (X) と層 (Y) との接着性を高めることができる場合がある。接着層 (H) は、接着性樹脂で形成してもよい。接着性樹脂からなる接着層 (H) は、基材 (X) の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理するか、基材 (X) の表面に公知の接着剤を塗布することによって形成できる。当該接着剤としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる二液反応型ポリウレタン系接着剤が好ましい。また、アンカーコーティング剤や接着剤に、公知のシランカップリング剤などの少量の添加剤を加えることによって、さらに接着性を高めることができる場合がある。シランカップリング剤の好適な例としては、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基などの反応性基を有するシランカップリング剤を挙げることができる。基材 (X) と層 (Y) とを接着層 (H) を介して強く接着することによって、本発明の複合構造体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、水蒸気バリア性や外観の悪化をより効果的に抑制することができる。

[0110] 接着層 (H) を厚くすることによって、本発明の複合構造体の強度を高めることができる。しかし、接着層 (H) を厚くしすぎると、外観が悪化する傾向がある。接着層 (H) の厚さは $0.03 \sim 0.18 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。この構成によれば、本発明の複合構造体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、水蒸気バリア性や外観の悪化をより効果的に抑制することができ、さらに、本発明の複合構造体を用いた包装材料の落下強度を高めることができる。接着層 (H) の厚さは、 $0.04 \sim 0.14 \mu\text{m}$

mの範囲にあることがより好ましく、0.05～0.10 μ mの範囲にあることがさらに好ましい。

[0111] [複合構造体の構成]

本発明の複合構造体（積層体）は、基材（X）および層（Y）のみによって構成されてもよいし、基材（X）、層（Y）および接着層（H）のみによって構成されていてもよい。本発明の複合構造体は、複数の層（Y）を含んでもよい。また、本発明の複合構造体は、基材（X）、層（Y）および接着層（H）以外の他の部材（例えば熱可塑性樹脂フィルム層、紙層、無機蒸着層等の他の層など）をさらに含んでもよい。そのような他の部材（他の層など）を有する本発明の複合構造体は、基材（X）に直接または接着層（H）を介して層（Y）を積層させた後に、さらに当該他の部材（他の層など）を直接または接着層を介して接着または形成することによって製造できる。このような他の部材（他の層など）を複合構造体に含ませることによって、複合構造体の特性を向上させたり、新たな特性を付与したりすることができる。例えば、本発明の複合構造体にヒートシール性を付与したり、バリア性や力学的物性をさらに向上させたりすることができる。

[0112] 特に、本発明の複合構造体の最表面層をポリオレフィン層とすることによって、複合構造体にヒートシール性を付与したり、複合構造体の力学的特性を向上させたりすることができる。ヒートシール性や力学的特性の向上などの観点から、ポリオレフィンポリプロピレンまたはポリエチレンであることが好ましい。また、複合構造体の力学的特性を向上させるために、他の層として、ポリエステルからなるフィルム、ポリアミドからなるフィルム、および水酸基含有ポリマーからなるフィルムからなる群より選ばれる少なくとも1つのフィルムを積層することが好ましい。力学的特性の向上の観点から、ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましく、ポリアミドとしてはナイロンー6が好ましく、水酸基含有ポリマーとしてはエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。なお各層の間には必要に応じて、アンカーコート層や接着剤からなる層を設けてもよい。

[0113] また特に、本発明の複合構造体が複数の層（Y）を含んでいる場合、驚くべきことに水蒸気バリア性が大幅に向上することが明らかになった。このような複合構造体は、層（Y）が基材（X）に積層された積層体を複数積層することによっても得られるし、層（Y）を基材（X）の両面に積層することによっても得られる。経済性の観点からは後者が望ましい。

[0114] 本発明の複合構造体は、一方の表面または両方の表面に配置された表面保護層を含んでもよい。表面保護層としては、傷がつきにくい樹脂からなる層が好ましい。また、太陽電池のように室外で利用されることがあるデバイスの表面保護層は、耐候性（たとえば耐光性）が高い樹脂からなること好ましい。また、光を透過させる必要がある面を保護する場合には、透光性が高い表面保護層が好ましい。表面保護層（表面保護フィルム）の材料の例には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、4-フッ化エチレンーパークロロアルコキシ共重合体、4-フッ化エチレンー6-フッ化プロピレン共重合体、2-エチレンー4-フッ化エチレン共重合体、ポリ3-フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニルが含まれる。一例の複合構造体は、一方の表面に配置されたアクリル樹脂層を含む。なお、表面保護層の耐久性を高めるために、表面保護層に各種の添加剤（たとえば紫外線吸収剤）を添加してもよい。耐候性が高い表面保護層の好ましい一例は、紫外線吸収剤が添加されたアクリル樹脂層である。紫外線吸収剤の例には、公知の紫外線吸収剤が含まれ、たとえば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケル系、トリアジン系の紫外線吸収剤が含まれる。また、他の安定剤、光安定剤、酸化防止剤などを併用してもよい。

[0115] 表面保護層は、基材と水蒸気バリア層との積層膜（以下では、「水蒸気バリアフィルム」という場合がある）に積層される。水蒸気バリアフィルムに表面保護層を積層する方法に限定はなく、たとえば接着層を用いて両者を接着してもよい。接着層は、表面保護層の種類に応じて選択すればよい。たと

えば、表面保護層がアクリル樹脂フィルムの場合には、接着層として、ポリビニルアセタール（たとえばポリビニルブチラール）を用いてもよい。この場合、水蒸気バリアフィルムと表面保護層とを、接着層を介して熱ラミネートすることが可能である。

[0116] また本発明の複合構造体は、少なくとも1層の層（Y）と、少なくとも1層の他の層（基材を含む）とを積層することによって形成することもできる。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層（顔料含有ポリオレフィン層、耐熱性ポリオレフィン層、または2軸延伸耐熱性ポリオレフィン層であってもよい）、水酸基含有ポリマー層（たとえばエチレンービニルアルコール共重合体層）、紙層、無機蒸着フィルム層、熱可塑性エラストマー層、および接着層などが含まれる。複合構造体が基材および層（Y）を含む限り、これらの他の層および層（Y）の数および積層順に特に制限はない。なお、これらの他の層は、その材料からなる成形体（立体形状を有する成形体）に置き換えてもよい。

[0117] 本発明の複合構造体の構成の具体例を、以下に示す。なお、以下の具体例において、各層は、その材料からなる成形体（立体形状を有する成形体）に置き換えてもよい。また、複合構造体は接着層（H）等の接着層を有していてもよいが、以下の具体例において、当該接着層の記載は省略している。

- (1) 層（Y）／ポリエステル層、
- (2) 層（Y）／ポリエステル層／層（Y）、
- (3) 層（Y）／ポリアミド層、
- (4) 層（Y）／ポリアミド層／層（Y）、
- (5) 層（Y）／ポリオレフィン層、
- (6) 層（Y）／ポリオレフィン層／層（Y）、
- (7) 層（Y）／水酸基含有ポリマー層、
- (8) 層（Y）／水酸基含有ポリマー層／層（Y）、
- (9) 層（Y）／紙層、
- (10) 層（Y）／紙層／層（Y）、

- (11) 層(Y) / 無機蒸着層 / ポリエステル層、
- (12) 層(Y) / 無機蒸着層 / ポリアミド層、
- (13) 層(Y) / 無機蒸着層 / ポリオレフィン層、
- (14) 層(Y) / 無機蒸着層 / 水酸基含有ポリマー層、
- (15) 層(Y) / ポリエステル層 / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (16) 層(Y) / ポリエステル層 / 層(Y) / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (17) ポリエステル層 / 層(Y) / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (18) 層(Y) / ポリアミド層 / ポリエステル層 / ポリオレフィン層、
- (19) 層(Y) / ポリアミド層 / 層(Y) / ポリエステル層 / ポリオレフィン層、
- (20) ポリアミド層 / 層(Y) / ポリエステル層 / ポリオレフィン層、
- (21) 層(Y) / ポリオレフィン層 / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (22) 層(Y) / ポリオレフィン層 / 層(Y) / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (23) ポリオレフィン層 / 層(Y) / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (24) 層(Y) / ポリオレフィン層 / ポリオレフィン層、
- (25) 層(Y) / ポリオレフィン層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (26) ポリオレフィン層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (27) 層(Y) / ポリエステル層 / ポリオレフィン層、
- (28) 層(Y) / ポリエステル層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (29) ポリエステル層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (30) 層(Y) / ポリアミド層 / ポリオレフィン層、
- (31) 層(Y) / ポリアミド層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (32) ポリアミド層 / 層(Y) / ポリオレフィン層、
- (33) 層(Y) / ポリエステル層 / 紙層、
- (34) 層(Y) / ポリアミド層 / 紙層、
- (35) 層(Y) / ポリオレフィン層 / 紙層、

(36) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリエステル層／ポリオレフィン層、

(37) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリアミド層／ポリオレフィン層、

(38) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリオレフィン層、

(39) 紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリエステル層／ポリオレフィン層、

(40) ポリオレフィン層／紙層／層(Y)／ポリオレフィン層、

(41) 紙層／層(Y)／ポリエステル層／ポリオレフィン層、

(42) 紙層／層(Y)／ポリオレフィン層、

(43) 層(Y)／紙層／ポリオレフィン層、

(44) 層(Y)／ポリエステル層／紙層／ポリオレフィン層、

(45) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリオレフィン層／水酸基含有ポリマー層、

(46) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリオレフィン層／ポリアミド層、

(47) ポリオレフィン層／紙層／ポリオレフィン層／層(Y)／ポリオレフィン層／ポリエステル層。

[0118] 本発明によれば、以下の性能の1つ、2つまたは全てを満たす複合構造体を得ることが可能である。好ましい一例では、層(Y)の厚さ(複合構造体が2層以上の層(Y)を有する場合には各層(Y)の厚さの合計)が1.0 μm 以下(たとえば0.5 μm 以上で1.0 μm 以下)である複合構造体が、以下の性能の少なくとも1つを満たす。なお、透湿度の測定条件の詳細については、実施例で説明する。

(性能1) 85℃、85/0%RHの条件下において、100時間継続して透湿度を測定した際に、0～100時間(測定開始～100時間)の平均透湿度が5 g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)以下である。

(性能2) 85℃、85/0%RHの条件下において、2000時間継続して透湿度を測定した際に、1900～2000時間の平均透湿度が5 g / (m² · d a y) 以下である。

(性能3) 40℃、90/0%RHの条件下において、透湿度が0.1 g / (m² · d a y) 以下である。

[0119] [用途]

本発明の複合構造体は、水蒸気バリア性およびその安定性に優れ、高温高湿下で使用される際にも、長期間にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができる。また、本発明によれば、外観に優れる複合構造体を得ることができる。そのため、本発明の複合構造体は、様々な用途に適用できる。たとえば、本発明の製品は、本発明の複合構造体を含む製品であって、当該複合構造体が、包装材料、太陽電池部材またはディスプレイ部材に使用されている製品であってもよい。

[0120] 本発明の複合構造体は、包装材料として特に好ましく用いられる。包装材料以外の用途の例には、LCD用基板フィルム、有機EL用基板フィルム、電子ペーパー用基板フィルム、電子デバイス用封止フィルム、PDP用フィルム、LED用フィルム、ICタグ用フィルム、太陽電池用バックシート、太陽電池用保護フィルムなどの電子デバイス関連フィルム、光通信用部材、電子機器用フレキシブルフィルム、燃料電池用隔膜、燃料電池用封止フィルム、各種機能性フィルムの基板フィルムが含まれる。

[0121] 本発明の複合構造体は、太陽電池の表面を保護するガラスの代わりに用いることが可能である。すなわち、本発明の複合構造体を用いることによって、可撓性を実質的に有さない厚いガラス基板の使用を避けることが可能である。ただし、厚いガラス基板を含む太陽電池に本発明の複合構造体を用いてもよい。

[0122] 太陽電池の所定の面に本発明の保護フィルムを固定することによって、本発明の太陽電池が得られる。保護フィルムを固定する方法に特に限定はない。保護フィルムは公知の方法で固定してもよく、たとえば、OCA (OPT

ICAL CLEAR ADHESIVE)などの接着層を用いて固定（接着）してもよい。具体的には、保護フィルムとは別の接着層を用いて積層してもよいし、接着層を含む保護フィルムを用いて積層してもよい。接着層に特に限定はなく、公知の接着層や、上述した接着層を用いてもよい。接着層の例には、接着層として機能するフィルムが含まれる。

[0123] 本発明の複合積層体が用いられる太陽電池に特に限定はない。太陽電池の例には、シリコン系太陽電池、化合物半導体太陽電池、有機太陽電池などが含まれる。シリコン系太陽電池の例には、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、非晶質シリコン太陽電池などが含まれる。化合物太陽電池の例には、III-V族化合物半導体太陽電池、II-VI族化合物半導体太陽電池、I-III-VI族化合物半導体太陽電池などが含まれる。また、太陽電池は、複数のユニットセルが直列接続された集積形の太陽電池であってもよいし、集積形の太陽電池でなくてもよい。

[0124] この包装材料は、様々な用途に適用することができ、酸素や水蒸気に対するバリア性が必要となる用途や、包装材料の内部が各種の機能性ガスによって置換される用途に好ましく用いられる。例えば、本発明の包装材料は、食品用包装材料（特にレトルト食品用の包装材料）として好ましく用いられる。レトルト食品用の包装材料として用いる場合には、スタンドアップパウチなどの、折り目を有する形態に特に好適に用いられる。また、本発明の包装材料は、食品用包装材料以外にも、農薬、医薬等の薬品；医療器材；機械部品、精密材料等の産業資材；衣料などを包装するための包装材料として好ましく用いることができる。

[0125] また、本発明の包装材料は種々の成形品に加工して使用することができる。このような成形品は、縦製袋充填シール袋、真空包装袋、スパウト付パウチ、ラミネートチューブ容器、輸液バッグ、容器用蓋材、紙容器または真空断熱体であってもよい。また、本発明の成形品は、真空断熱体以外の成形品であってもよい。

[0126] 上記成形品（たとえば縦製袋充填シール袋など）では、ヒートシールが行

われる。ヒートシールが行われる場合には、通常、成形品の内側となる側、あるいは成形品の内側となる側および外側となる側の両方に、ヒートシール可能な層を配置することが必要である。ヒートシール可能な層が、成形品（袋）の内側となる側にのみある場合は、通常、胴体部のシールは合掌貼りシールとなる。ヒートシール可能な層が、成形品の内側となる側および外側となる側の両方にある場合は、通常、胴体部のシールは封筒貼りシールとなる。ヒートシール可能な層としては、ポリオレフィン層（以下、「PO層」と記載することがある）が好ましい。

[0127] 本発明の複合構造体を含む成形品は、たとえば、液体、粘稠体、粉体、固形バラ物、または、これらを組み合わせた食品や飲料物などを包装する縦製袋充填シール袋であってもよい。本発明の複合構造体を含む縦製袋充填シール袋は、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持されるため、該縦製袋充填シール袋によれば、内容物の品質劣化を長期間にわたって抑制できる。

[0128] 以下では、基材（X）と基材（X）に積層された層（Y）とを含む多層膜を、バリア性多層膜という場合がある。このバリア性多層膜も、本発明の複合構造体の1種である。バリア性多層膜には、様々な特性（たとえば熱シール性）を付与するための層が積層されていてもよい。たとえば、本発明の複合構造体は、バリア性多層膜／接着層／ポリオレフィン層、または、ポリオレフィン層／接着層／バリア性多層膜／接着層／ポリオレフィン層、といった構成を有してもよい。すなわち、本発明の複合構造体は、一方の最表面に配置されたポリオレフィン層を含んでもよい。また、本発明の複合構造体は、一方の最表面に配置された第1のポリオレフィン層と、他方の最表面に配置された第2のポリオレフィン層とを含んでもよい。第1のポリオレフィン層と第2のポリオレフィン層とは同じでもよいし、異なってもよい。

[0129] 縦製袋充填シール袋は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層、紙層、無機蒸着フィル

ム層、EVOH層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0130] 縦製袋充填シール袋として特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、バリア性多層膜／PO層、PO層／バリア性多層膜／PO層という構成が挙げられる。これらの構成において、バリア性多層膜の基材として、たとえばポリアミドフィルムを用いることができる。該縦製袋充填シール袋は、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持される。上記縦製袋充填シール袋を構成する各層の層と層の間には、接着層を設けてもよい。また、本発明の複合構造体の層（Y）が基材の片面にある場合、層（Y）は、該縦製袋充填シール袋の外側および内側のいずれの方向を向いていてもよい。

[0131] 本発明の複合構造体を含む成形品は、固形分を含む食品などを包装する真空包装袋であってもよい。該真空包装袋は、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持される。そのため、該真空包装袋は、長期間にわたってバリア性の低下はほとんどない。該真空包装袋は柔軟であり、固形分を含む食品に容易に密着するため、真空包装時の脱気が容易である。そのため、該真空包装袋は、真空包装体内の残存酸素を少なくでき、食品の長期保存性に優れる。また、真空包装後に、角張ったり、折り曲がったりした部分が生じにくいいため、ピンホールやクラックなどの欠陥が発生しにくい。また、該真空包装袋によれば、真空包装袋同士や、真空包装袋とダンボールとの擦れによってピンホールが発生することを抑制できる。また、該真空包装袋は、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持されるため、内容物（たとえば食品）の品質劣化を長期間にわたって抑制できる。

[0132] 真空包装袋は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層、無機蒸着フィルム層、EVOH

層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0133] 真空包装袋として特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、および、ポリアミド層／バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられる。これらの構成において、バリア性多層膜の基材として、たとえばポリアミドフィルムを用いることができる。このような複合構造体を用いた真空包装袋は、真空包装後や、真空包装・加熱殺菌後のバリア性に特に優れる。上記各層の層間には接着層を設けてもよい。また、層（Y）が基材の片面のみに積層されている場合、層（Y）は、基材に対して真空包装袋の外側にあってもよいし内側にあってもよい。

[0134] 本発明の複合構造体を含む成形品は、様々な液状物質を包装するスパウト付パウチであってもよい。該スパウト付パウチは、液体飲料（たとえば清涼飲料）、ゼリー飲料、ヨーグルト、フルーツソース、調味料、機能性水、流動食等の容器として使用できる。また、該スパウト付パウチは、アミノ酸輸液剤、電解質輸液剤、糖質輸液剤、輸液用脂肪乳剤などの液状の医薬品の容器としても好ましく使用できる。該スパウト付パウチは、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持される。そのため該スパウト付パウチを用いることによって、輸送後、長期保存後においても、内容物の変質を防ぐことが可能である。また、該スパウト付パウチは透明性が良好であるため、内容物の確認や、劣化による内容物の変質の確認が容易である。

[0135] スパウト付きパウチは、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層、無機蒸着フィルム層、EVOH層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

- [0136] スパウト付パウチとして特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、および、ポリアミド層／バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられる。上記各層の層間には接着層を設けてもよい。また、層（Y）が基材の片面のみに積層されている場合、ガスバリア層は、基材に対してスパウト付パウチの外側にあってもよいし内側にあってもよい。
- [0137] 本発明の複合構造体を含む成形品は、化粧品、薬品、医薬品、食品、歯磨などを包装するラミネートチューブ容器であってもよい。該ラミネートチューブ容器は、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持される。また、該ラミネートチューブ容器は透明性が良好であるため、内容物の確認や、劣化による内容物の変質の確認が容易である。
- [0138] ラミネートチューブ容器は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリアミド層、ポリオレフィン層（顔料含有ポリオレフィン層であってもよい）、無機蒸着フィルム層、EVOH層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。
- [0139] ラミネートチューブ容器として特に好ましい構成としては、PO層／バリア性多層膜／PO層、および、PO層／顔料含有PO層／PO層／バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられる。上記各層の層間には、接着層を配置してもよい。また、層（Y）が基材の片面のみに積層されている場合、層（Y）は、基材に対してラミネートチューブ容器の外側にあってもよいし内側にあってもよい。
- [0140] 本発明の複合構造体を含む成形品は、輸液バッグであってもよく、たとえば、アミノ酸輸液剤、電解質輸液剤、糖質輸液剤、輸液用脂肪乳剤などの液状の医薬品が充填される輸液バッグであってもよい。該輸液バッグは、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が

維持される。そのため、該輸液バッグによれば、加熱殺菌処理前、加熱殺菌処理中、加熱殺菌処理後、輸送後、保存後においても、充填されている液状医薬品が変質することを防止できる。

[0141] 輸液バッグは、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリアミド層、ポリオレフィン層、無機蒸着フィルム層、EVOH層、熱可塑性エラストマー層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0142] 輸液バッグとして特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、および、ポリアミド層／バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられる。上記各層の層間には、接着層を配置してもよい。また、層（Y）が基材の一方の表面のみに積層されている場合、層（Y）は、基材に対して輸液バッグの外側にあってもよいし内側にあってもよい。

[0143] 本発明の複合構造体を含む成形品は、畜肉加工品、野菜加工品、水産加工品、フルーツなどの食品が充填される容器の蓋材であってもよい。該容器用蓋材は、ガスバリア性と水蒸気バリア性に優れ、過酷な温湿度条件下でもそのバリア性が維持されるため、内容物である食品の品質劣化を長期間にわたって抑制できる。そして、該容器用蓋材は、食料品などの内容物の保存用に使用される容器の蓋材として、好ましく用いられる。

[0144] 容器用蓋材は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリアミド層、ポリオレフィン層、無機蒸着フィルム層、EVOH層、ポリエステル層、紙層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0145] 容器用蓋材として特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層

膜／ポリアミド層／PO層、および、バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられるである。これらの構成において、バリア性多層膜の基材として、たとえばポリアミドフィルムを用いることができる。このような構成を有する蓋材は、加熱殺菌後や、加熱殺菌／輸送後のガスバリア性に特に優れる。上記各層の層間には、接着層を設けてもよい。また、複合構造体の層（Y）が基材の片面にある場合、層（Y）は、基材よりも内側（容器側）にあってもよいし、基材よりも外側にあってもよい。

[0146] 本発明の複合構造体を含む成形品は、紙容器であってもよい。該紙容器は、折り曲げ加工を行ってもガスバリア性と水蒸気バリア性の低下が少ない。また、該紙容器は層（Y）の透明性が良好であるため、窓付き容器に好ましく用いられる。さらに、該紙容器は、電子レンジによる加熱にも適している。

[0147] 紙容器は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層（耐熱性ポリオレフィン層または2軸延伸耐熱性ポリオレフィン層であってもよい）、無機蒸着フィルム層、水酸基含有ポリマー層、紙層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0148] 紙容器として特に好ましい複合構造体の構成としては、耐熱性ポリオレフィン層／紙層／耐熱性ポリオレフィン層／バリア性多層膜／耐熱性ポリオレフィン層、という構成が挙げられる。上記各層の層間には、接着層を配置してもよい。上記の例において、耐熱性ポリオレフィン層は、たとえば、2軸延伸耐熱性ポリオレフィンフィルムまたは無延伸耐熱性ポリオレフィンフィルムのいずれかで構成される。成型加工の容易さの観点から、複合構造体の最外層に配置される耐熱性ポリオレフィン層は無延伸ポリプロピレンフィルムであることが好ましい。同様に、複合構造体の最外層よりも内側に配置される耐熱性ポリオレフィン層は無延伸ポリプロピレンフィルムであることが

好ましい。好ましい一例では、複合構造体を構成するすべての耐熱性ポリオレフィン層が、無延伸ポリプロピレンフィルムである。

[0149] 本発明の複合構造体を含む成形品は、保冷や保温が必要な各種用途に使用することができる真空断熱体であってもよい。該真空断熱体は、長期間にわたって断熱効果を保持できるため、冷蔵庫、給湯設備および炊飯器などの家電製品用の断熱材、壁部、天井部、屋根裏部および床部などに用いられる住宅用断熱材、車両屋根材、自動販売機などの断熱パネルなどに利用できる。

[0150] 真空断熱体は、少なくとも1層のバリア性多層膜と、少なくとも1層の他の層とを積層することによって形成してもよい。他の層の例には、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリオレフィン層、および接着層などが含まれる。これらの層の数および積層順には特に制限はないが、ヒートシールが行われる場合にはそのための構成が採用される。

[0151] 真空断熱体として特に好ましい複合構造体の構成としては、バリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、および、ポリアミド層／バリア性多層膜／PO層、という構成が挙げられる。上記各層の層間には、接着層を設けてもよい。また、層（Y）が基材の一方の表面のみに積層されている場合、層（Y）は、基材に対して真空断熱体の外側にあってもよいし内側にあってもよい。

[0152] 太陽電池の保護フィルムとして特に好ましい複合構造体の構成の好ましい例を以下に示す。なお、複合構造体は基材と水蒸気バリア層との間に接着剤層（H）を有していてもよいが、以下の具体例において当該接着剤層（H）の記載は省略している。

（1）水蒸気バリア層／基材／水蒸気バリア層

（2）基材／水蒸気バリア層／接着層／表面保護層

（3）水蒸気バリア層／基材／水蒸気バリア層／接着層／表面保護層

[0153] 上記の構成の例（1）～（3）における好ましい一例では、基材がポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリカーボネートフィルムである。上記の構成の例（2）および（3）における好ましい一例では、接着層がポリビニルアセタール（たとえばポリビニルブチラール）であり、表面保護層が

アクリル樹脂層である。また、上記の構成の例（２）及び（３）における他の好ましい一例では、接着層がポリウレタンであり、表面保護層がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である。上記（２）および（３）の構成は、太陽電池の保護フィルムとして好ましい。

[0154] [複合構造体の製造方法]

以下、本発明の複合構造体の製造方法について説明する。この方法によれば、本発明の複合構造体を容易に製造できる。本発明の複合構造体の製造方法に用いられる材料、および複合構造体の構成等は、上述したものと同様であるので、重複する部分については説明を省略する場合がある。たとえば、金属酸化物（Ａ）、リン化合物（Ｂ）、および重合体（Ｃ）に対して、本発明の複合構造体の説明における記載を適用することが可能である。なお、この製造方法について説明した事項については、本発明の複合構造体に適用できる。また、本発明の複合構造体について説明した事項については、本発明の製造方法に適用できる。

[0155] 本発明の複合構造体の製造方法は、工程（Ⅰ）、（Ⅱ）および（Ⅲ）を含む。工程（Ⅰ）では、金属酸化物（Ａ）と、金属酸化物（Ａ）と反応可能な部位を含有する少なくとも１種の化合物と、溶媒とを混合することによって、金属酸化物（Ａ）、当該少なくとも１種の化合物および当該溶媒を含むコーティング液（Ｕ）を調製する。工程（Ⅱ）では、基材（Ｘ）上にコーティング液（Ｕ）を塗布することによって、基材（Ｘ）上に層（Ｙ）の前駆体層を形成する。工程（Ⅲ）では、その前駆体層を１４０℃以上の温度で熱処理することによって、基材（Ｘ）上に層（Ｙ）を形成する。そして、コーティング液（Ｕ）は、工程（Ⅰ）において調製されてから工程（Ⅱ）において塗布されるまで、５０℃以下に保たれる。コーティング液（Ｕ）は、工程（Ⅰ）において調製されてから工程（Ⅱ）において塗布されるまで３０℃以下に保たれることがより好ましく、２０℃以下に保たれることがさらに好ましい。

[0156] [工程（Ⅰ）]

工程（I）で用いられる、金属酸化物（A）と反応可能な部位を含有する少なくとも1種の化合物を、以下では、「少なくとも1種の化合物（Z）」という場合がある。工程（I）では、金属酸化物（A）と、少なくとも1種の化合物（Z）と、溶媒とを少なくとも混合する。1つの観点では、工程（I）では、金属酸化物（A）と、少なくとも1種の化合物（Z）とを含む原料を、溶媒中で反応させる。当該原料は、金属酸化物（A）および少なくとも1種の化合物（Z）の他に、他の化合物を含んでもよい。典型的には、金属酸化物（A）は粒子の形態で混合される。

[0157] コーティング液（U）において、金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）のモル数 N_M と、リン化合物（B）に含まれるリン原子のモル数 N_P とは、 $1.0 \leq (\text{モル数 } N_M) / (\text{モル数 } N_P) \leq 3.6$ の関係を満たす。（モル数 N_M ）／（モル数 N_P ）の値の好ましい範囲は、上述したため、重複する説明を省略する。

[0158] 少なくとも1種の化合物（Z）は、リン化合物（B）を含む。少なくとも1種の化合物（Z）に含まれる金属原子のモル数は、リン化合物（B）に含まれるリン原子のモル数の0～1倍の範囲にあることが好ましい。典型的には、少なくとも1種の化合物（Z）は、金属酸化物（A）と反応可能な部位を複数含有する化合物であり、少なくとも1種の化合物（Z）に含まれる金属原子のモル数が、リン化合物（B）に含まれるリン原子のモル数の0～1倍の範囲にある。

[0159] （少なくとも1種の化合物（Z）に含まれる金属原子のモル数）／（リン化合物（B）に含まれるリン原子のモル数）の比を0～1の範囲（たとえば0～0.9の範囲）とすることによって、より優れた水蒸気バリア性およびその安定性を有する複合構造体を得られる。この比は、複合構造体の水蒸気バリア性およびその安定性をさらに向上させるために、0.3以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0.01以下であることがさらに好ましく、0であってもよい。典型的には、少なくとも1種の化合物（Z）は、リン化合物（B）のみからなる。工程（I）では、上記

比を容易に低下させることができる。

[0160] 工程 (I) は、以下の工程 (a) ~ (c) を含むことが好ましい。

工程 (a) : 金属酸化物 (A) を含む液体 (S) を調製する工程。

工程 (b) : リン化合物 (B) を含む溶液 (T) を調製する工程。

工程 (c) : 上記工程 (a) および (b) で得られた液体 (S) と溶液 (T) とを混合する工程。ここで、工程 (c) で混合される際の液体 (S) および溶液 (T) の温度はともに 50℃以下である。

[0161] 工程 (b) は、工程 (a) より先に行われてもよいし、工程 (a) と同時に行われてもよいし、工程 (a) の後に行われてもよい。以下、各工程について、より具体的に説明する。

[0162] 工程 (a) では、金属酸化物 (A) を含む液体 (S) を調製する。液体 (S) は、溶液または分散液である。当該液体 (S) は、例えば、公知のゾルゲル法で採用されている手法によって調製できる。例えば、上述した化合物 (L) 系成分、水、および必要に応じて酸触媒や有機溶媒を混合し、公知のゾルゲル法で採用されている手法によって化合物 (L) 系成分を縮合または加水分解縮合することによって調製できる。化合物 (L) 系成分を縮合または加水分解縮合することによって得られる、金属酸化物 (A) の分散液は、そのまま金属酸化物 (A) を含む液体 (S) として使用することができる。しかし、必要に応じて、当該分散液に対して特定の処理（上記したような解膠や濃度制御のための溶媒の加減等）を行ってもよい。

[0163] 工程 (a) は、化合物 (L) および化合物 (L) の加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を縮合（たとえば加水分解縮合）させる工程を含んでもよい。具体的には、工程 (a) は、化合物 (L)、化合物 (L) の部分加水分解物、化合物 (L) の完全加水分解物、化合物 (L) の部分加水分解縮合物、および化合物 (L) の完全加水分解物の一部が縮合したものからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を縮合または加水分解縮合する工程を含んでもよい。

[0164] また、液体 (S) を調製するための方法の別の例としては、以下の工程を

含む方法が挙げられる。まず、熱エネルギーによって金属を金属原子として気化させ、その金属原子を反応ガス（酸素）と接触させることによって金属酸化物の分子およびクラスターを生成させる。その後、それらを瞬時に冷却することによって、粒径が小さい金属酸化物（A）の粒子を製造する。次に、その粒子を水や有機溶媒に分散させることによって、液体（S）（金属酸化物（A）を含む分散液）が得られる。水や有機溶媒への分散性を高めるため、金属酸化物（A）の粒子に対して表面処理を施したり、界面活性剤等の安定化剤を添加したりしてもよい。また、pHを制御することによって、金属酸化物（A）の分散性を向上させてもよい。

[0165] 液体（S）を調製するための方法のさらに別の例としては、バルク体の金属酸化物（A）をボールミルやジェットミル等の粉砕機を用いて粉砕し、これを水や有機溶媒に分散させることによって、液体（S）（金属酸化物（A）を含む分散液）とする方法を挙げることができる。ただし、この場合には、金属酸化物（A）の粒子の形状や大きさの分布を制御することが困難となる場合がある。

[0166] 工程（a）において使用できる有機溶媒の種類に特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類が好適に用いられる。

[0167] 液体（S）中における金属酸化物（A）の含有率は、0.1～30質量%の範囲内であることが好ましく、1～20質量%の範囲内であることがより好ましく、2～15質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0168] 工程（b）では、リン化合物（B）を含む溶液（T）を調製する。溶液（T）は、リン化合物（B）を溶媒に溶解することによって調製できる。リン化合物（B）の溶解性が低い場合には、加熱処理や超音波処理を施すことによって溶解を促進してもよい。

[0169] 溶液（T）の調製に用いられる溶媒は、リン化合物（B）の種類に応じて適宜選択すればよいが、水を含むことが好ましい。リン化合物（B）の溶解の妨げにならない限り、溶媒は、メタノール、エタノール等のアルコール；

テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル；ジメチルホルムアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド；スルホランなどを含んでもよい。

[0170] 溶液（T）中におけるリン化合物（B）の含有率は、0.1～99質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～95質量%の範囲内であることがより好ましく、0.1～90質量%の範囲内であることがさらに好ましい。また、溶液（T）中におけるリン化合物（B）の含有率は、0.1～50質量%の範囲内にあってもよく、1～40質量%の範囲内にあってもよく、2～30質量%の範囲内にあってもよい。

[0171] 工程（c）では、液体（S）と溶液（T）とを混合する。液体（S）と溶液（T）との混合時には、局所的な反応を抑制するため、添加速度を抑え、攪拌を強く行いながら混合することが好ましい。この際、攪拌している液体（S）に溶液（T）を添加してもよいし、攪拌している溶液（T）に液体（S）を添加してもよい。工程（c）で混合される際の、液体（S）の温度および溶液（T）の温度は、ともに50℃以下であることが好ましく、ともに30℃以下であることがより好ましく、ともに20℃以下であることがさらに好ましい。本願発明者らは、混合時におけるそれらの温度を50℃以下とすることによって、金属酸化物（A）同士の凝集が抑制されることをはじめて見出した。この方法によれば、金属酸化物（A）とリン化合物（B）が均一に混合されるため、得られる複合構造体の水蒸気バリア性およびその安定性を向上することができる。さらに、混合完了時点からさらに30分程度攪拌を続けることによって、保存安定性に優れたコーティング液（U）を得ることができる場合がある。

[0172] また、コーティング液（U）は、重合体（C）を含んでもよい。コーティング液（U）に重合体（C）を含ませる方法は、特に制限されない。例えば

、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液に、重合体（C）を粉末またはペレットの状態で添加した後に溶解させてもよい。また、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液に、重合体（C）の溶液を添加して混合してもよい。また、重合体（C）の溶液に、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液を添加して混合してもよい。溶液（T）に重合体（C）を含有させることによって、工程（c）において液体（S）と溶液（T）とを混合する際に、金属酸化物（A）とリン化合物（B）との反応速度が緩和され、その結果、経時安定性に優れたコーティング液（U）が得られる場合がある。

[0173] コーティング液（U）が重合体（C）を含むことによって、重合体（C）を含有する層（Y）を含む複合構造体を容易に製造できる。

[0174] コーティング液（U）は、必要に応じて、酢酸、塩酸、硝酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸から選ばれる少なくとも1種の酸化合物（D）を含んでもよい。以下では、当該少なくとも1種の酸化合物（D）を、単に「酸化合物（D）」と略称する場合がある。コーティング液（U）に酸化合物（D）を含ませる方法は、特に制限されない。例えば、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液に、酸化合物（D）をそのまま添加して混合してもよい。また、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液に、酸化合物（D）の溶液を添加して混合してもよい。また、酸化合物（D）の溶液に、液体（S）、溶液（T）、または液体（S）と溶液（T）との混合液を添加して混合してもよい。溶液（T）が酸化合物（D）を含むことによって、工程（c）において液体（S）と溶液（T）とを混合する際に、金属酸化物（A）とリン化合物（B）との反応速度が緩和され、その結果、経時安定性に優れたコーティング液（U）が得られる場合がある。

[0175] 酸化合物（D）を含むコーティング液（U）においては、金属酸化物（A）とリン化合物（B）との反応が抑制され、コーティング液（U）中での反応物の沈澱や凝集を抑制することができる。そのため、酸化合物（D）を含

むコーティング液（U）を用いることによって、得られる複合構造体の外観が向上する場合がある。また、酸化合物（D）の沸点は200℃以下であるため、複合構造体の製造過程において、酸化合物（D）を揮発させるなどすることによって、酸化合物（D）を層（Y）から容易に除去できる。

[0176] コーティング液（U）における酸化合物（D）の含有率は、0.1～5.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.5～2.0質量%の範囲内であることがより好ましい。これらの範囲では、酸化合物（D）の添加による効果が得られ、且つ、酸化合物（D）の除去が容易である。液体（S）中に酸成分が残留している場合には、その残留量を考慮して、酸化合物（D）の添加量を決定すればよい。

[0177] 工程（c）における混合によって得られた液は、そのままコーティング液（U）として使用できる。この場合、通常、液体（S）や溶液（T）に含まれる溶媒が、コーティング液（U）の溶媒となる。また、工程（c）における混合によって得られた液に処理を行って、コーティング液（U）を調製してもよい。たとえば、有機溶媒の添加、pHの調製、粘度の調製、添加物の添加等の処理を行ってもよい。

[0178] 工程（c）の混合によって得られた液に、得られるコーティング液（U）の安定性が阻害されない範囲で有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤の添加によって、工程（II）における基材（X）へのコーティング液（U）の塗布が容易になる場合がある。有機溶剤としては、得られるコーティング液（U）において均一に混合されるものが好ましい。好ましい有機溶剤の例としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド；ジメチルスル

ホキシド；スルホランなどが挙げられる。

- [0179] コーティング液（U）の保存安定性、およびコーティング液（U）の基材に対する塗工性の観点から、コーティング液（U）の固形分濃度は、1～20質量%の範囲にあることが好ましく、2～15質量%の範囲にあることがより好ましく、3～10質量%の範囲にあることがさらに好ましい。コーティング液（U）の固形分濃度は、例えば、シャーレにコーティング液（U）を所定量加え、当該シャーレごと100℃の温度で溶媒等の揮発分の除去を行い、残留した固形分の質量を、最初に加えたコーティング液（U）の質量で除して算出することができる。その際、一定時間乾燥するごとに残留した固形分の質量を測定し、連続した2回の質量差が無視できるレベルにまで達した際の質量を残留した固形分の質量として、固形分濃度を算出するのが好ましい。
- [0180] コーティング液（U）の保存安定性および複合構造体の水蒸気バリア性の観点から、コーティング液（U）のpHは0.5～6.0の範囲にあることが好ましく、0.5～5.0の範囲にあることがより好ましく、0.5～4.0の範囲にあることがさらに好ましい。
- [0181] コーティング液（U）のpHは公知の方法で調整することができ、例えば、酸性化合物や塩基性化合物を添加することによって調整することができる。酸性化合物の例には、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、酪酸、および硫酸アンモニウムが含まれる。塩基性化合物の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、炭酸ナトリウム、および酢酸ナトリウムが含まれる。
- [0182] コーティング液（U）は、時間の経過とともに状態が変化し、最終的にはゲル状の組成物となるか、または沈殿を生じる傾向がある。そのように状態が変化するまでの時間は、コーティング液（U）の組成に依存する。基材（X）上にコーティング液（U）を安定して塗布するためには、コーティング液（U）は、長時間にわたってその粘度が安定していることが好ましい。溶液（U）は、工程（I）の完了時の粘度を基準粘度として、25℃で2日間

静置した後においても、ブルックフィールド粘度計（B型粘度計：60rpm）で測定した粘度が基準粘度の5倍以内となるように調製されることが好ましい。コーティング液（U）の粘度が上記の範囲にある場合、貯蔵安定性に優れるとともに、より優れた水蒸気バリア性を有する複合構造体を得られることが多い。

[0183] コーティング液（U）の粘度が上記範囲内になるように調整する方法として、例えば、固形分の濃度を調整する、pHを調整する、粘度調節剤を添加する、といった方法を採用することができる。粘度調節剤の例には、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ベントナイト、トラガカントゴム、ステアリン酸塩、アルギン酸塩、メタノール、エタノール、n-プロパノール、およびイソプロパノールが含まれる。

[0184] 本発明の効果が得られる限り、コーティング液（U）は、上述した物質以外の他の物質を含んでもよい。例えば、コーティング液（U）は、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩等の無機金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩等の有機酸金属塩；アセチルアセトナート金属錯体（アルミニウムアセチルアセトナート等）、シクロペンタジエニル金属錯体（チタノセン等）、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物；架橋剤；重合体（C）以外的高分子化合物；可塑剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；難燃剤などを含んでもよい。

[0185] [工程（II）]

工程（II）では、基材（X）上にコーティング液（U）を塗布することによって、基材（X）上に層（Y）の前駆体層を形成する。コーティング液（U）は、基材（X）の少なくとも一方の面の上に直接塗布してもよい。また、コーティング液（U）を塗布する前に、基材（X）の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理したり、基材（X）の表面に公知の接着剤を塗布したりするなどして、基材（X）の表面に接着層（H）を形成しておいてもよい。

- [0186] また、コーティング液（U）は、必要に応じて、脱気および／または脱泡処理してもよい。脱気および／または脱泡処理の方法としては、例えば、真空引き、加熱、遠心、超音波、などによる方法があるが、真空引きを含む方法を好ましく使用することができる。
- [0187] 工程（II）で塗布される際のコーティング液（U）の粘度であってブルックフィールド形回転粘度計（S B型粘度計：ローターNo. 3、回転速度60rpm）で測定された粘度が、塗布時の温度（この温度は50℃以下である）において3000mPa・s以下であることが好ましく、2000mPa・s以下であることがさらに好ましい。当該粘度が3000mPa・s以下であることによって、コーティング液（U）のレベリング性が向上し、外観により優れる複合構造体を得ることができる。工程（II）で塗布される際のコーティング液（U）の粘度は、濃度、温度、工程（c）の混合後の攪拌時間や攪拌強度によって調整できる。たとえば、工程（c）の混合後の攪拌を長く行うことによって、粘度を低くすることができる。
- [0188] コーティング液（U）を基材（X）上に塗布する方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。好ましい方法としては、例えば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法などが挙げられる。
- [0189] 通常、工程（II）において、コーティング液（U）中の溶媒を除去することによって、層（Y）の前駆体層が形成される。溶媒の除去方法に特に制限はなく、公知の乾燥方法を適用することができる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法などの乾燥方法を、単独で、または組み合わせて適用することができる。乾燥温度は、基材（X）の流動開始温度よりも0～15℃以上低いことが好ましい。コーティング液（U）が重合体（C）を含む場合には、乾燥温度は、重合体（C）の熱分解開始温度よりも15～20℃以上低いことが好ましい。乾燥温度は70～2

00℃の範囲にあることが好ましく、80～180℃の範囲にあることがより好ましく、90～160℃の範囲にあることがさらに好ましい。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。また、後述する工程(III)における熱処理によって、溶媒を除去してもよい。

[0190] 層状の基材(X)の両面に層(Y)を積層する場合、コーティング液(U)を基材(X)の一方の面に塗布した後、溶媒を除去することによって第1の層(第1の層(Y)の前駆体層)を形成し、次いで、コーティング液(U)を基材(X)の他方の面に塗布した後、溶媒を除去することによって第2の層(第2の層(Y)の前駆体層)を形成してもよい。それぞれの面に塗布するコーティング液(U)の組成は同一であってもよいし、異なってもよい。前述の通り、発明の複合構造体が複数の層(Y)を含んでいる場合、驚くべきことに水蒸気バリア性が大幅に向上することが明らかになったが、層(Y)が基材(X)の両面に積層されている場合、水蒸気バリア性の大幅な向上がより経済的に達成される。

[0191] 立体形状を有する基材(X)の複数の面に層(Y)を積層する場合、上記の方法でそれぞれの面ごとに層(層(Y)の前駆体層)を形成してもよい。あるいは、コーティング液(U)を基材(X)の複数の面に同時に塗布して乾燥させることによって、複数の層(層(Y)の前駆体層)を同時に形成してもよい。

[0192] [工程(III)]

工程(III)では、工程(II)で形成された前駆体層(層(Y)の前駆体層)を、140℃以上の温度で熱処理することによって層(Y)を形成する。

[0193] 工程(III)では、金属酸化物(A)の粒子同士がリン原子(リン化合物(B)に由来するリン原子)を介して結合される反応が進行する。別の観点では、工程(III)では、反応生成物(R)が生成する反応が進行する。当該反応を十分に進行させるため、熱処理の温度は、140℃以上であり、170℃以上であることがより好ましく、190℃以上であることがさらに好ましい。熱処理温度が低いと、十分な反応度を得るのにかかる時間が長くなり、

生産性が低下する原因となる。熱処理の温度の好ましい上限は、基材（X）の種類などによって異なる。例えば、ポリアミド系樹脂からなる熱可塑性樹脂フィルムを基材（X）として用いる場合には、熱処理の温度は190℃以下であることが好ましい。また、ポリエステル系樹脂からなる熱可塑性樹脂フィルムを基材（X）として用いる場合には、熱処理の温度は220℃以下であることが好ましい。熱処理は、空气中、窒素雰囲気下、またはアルゴン雰囲気下などで実施することができる。

[0194] 熱処理の時間は0.1秒～1時間の範囲にあることが好ましく、1秒～15分の範囲にあることがより好ましく、5～300秒の範囲にあることがさらに好ましい。一例の熱処理は、140～220℃の範囲で0.1秒～1時間行われる。また、他の一例の熱処理では、170～200℃の範囲で、5～300秒間（たとえば10～300秒間）行われる。

[0195] 複合構造体を製造するための本発明の方法は、層（Y）の前駆体層または層（Y）に紫外線を照射する工程を含んでもよい。紫外線照射は、工程（II）の後（たとえば塗布されたコーティング液（U）の溶媒の除去がほぼ終了した後）のいずれの段階で行ってもよい。その方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。照射する紫外線の波長は170～250 nmの範囲にあることが好ましく、170～190 nmの範囲および／または230～250 nmの範囲にあることがより好ましい。また、紫外線照射に代えて、電子線やγ線等の放射線の照射を行ってもよい。紫外線照射を行うことによって、複合構造体の水蒸気バリア性能がより高度に発現する場合がある。

[0196] 基材（X）と層（Y）との間に接着層（H）を配置するために、コーティング液（U）を塗布する前に、基材（X）の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理したり、基材（X）の表面に公知の接着剤を塗布したりする場合には、熱成処理を行うことが好ましい。具体的には、コーティング液（U）を塗布した後であって工程（III）の熱処理工程の前に、コーティング液（U）が塗布された基材（X）を比較的低温下に長時間放置することが好ましい。

。熟成処理の温度は、 110°C 未満であることが好ましく、 100°C 以下であることがより好ましく、 90°C 以下であることがさらに好ましい。また、熟成処理の温度は、 10°C 以上であることが好ましく、 20°C 以上であることがより好ましく、 30°C 以上であることがさらに好ましい。熟成処理の時間は、 $0.5\sim 10$ 日の範囲にあることが好ましく、 $1\sim 7$ 日の範囲にあることがより好ましく、 $1\sim 5$ 日の範囲にあることがさらに好ましい。このような熟成処理を行うことによって、基材（X）と層（Y）との間の接着力がより強固になる。

[0197] 工程（III）の熱処理を経て得られた複合構造体は、そのまま本発明の複合構造体として使用できる。しかし、当該複合構造体に、上記したように他の部材（他の層など）をさらに接着または形成して本発明の複合構造体としてもよい。当該部材の接着は、公知の方法で行うことができる。

実施例

[0198] 以下に、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例における各測定および評価は、以下の（１）～（６）の方法によって実施した。

[0199] （１）コーティング液（U）の粘度

コーティング液（U）の粘度は、容積 1 L のガラス製容器にコーティング液（U）を 800 mL 採取し、JIS K7117に基づいて、ブルックフィールド形回転粘度計（SB型粘度計：ローターNo. 3、回転速度 60 rpm ）で測定した。

[0200] （２）複合構造体の外観

得られた複合構造体の外観を、目視によって下記のように評価した。

S：無色透明で均一な外観であり、きわめて良好であった。

A：わずかにくもりまたはムラが見られたが良好であった。

B：コーティング液のはじきなどによって、連続した層が得られなかった。

[0201] (3) X線光電子分光分析

X線光電子分光分析 (XPS) は、走査型X線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ株式会社製「PHI Quanter a SXM」) を用いて分析した。 1×10^{-6} Pa の真空中で、 $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ の範囲を取り込み角 90° で分析を行った。なお、複合構造体の層 (Y) の表層が汚染されている場合には、アルゴンスパッタリング処理を行い、層 (Y) 内部を分析対象とした。

[0202] (4) 水蒸気バリア性

85°C 、 $85/0\% \text{RH}$ の条件下における透湿度 (水蒸気透過度; WVTR) は、塩化カルシウム重量法を用いて測定した。具体的には、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の大きさの複合構造体を2枚作製し、その2枚を、後述するCPPの層が内側になるように重ね合わせたのち、その3辺をその端から 5 mm までヒートシールした。ヒートシールされた2枚の複合構造体の間に塩化カルシウム粉末 20 g を加えたのち、残された第4辺を同様にヒートシールした。このようにして、塩化カルシウムが中に入ったパウチを作製した。次に、このパウチを 85°C $85\% \text{RH}$ に維持された恒温恒湿機内に保持し、一定時間ごとに重量増加を測定した。この重量増加は、パウチを透過した水分によるものであるため、その重量増加から、透湿度 (単位: $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$) を算出した。この測定は 2000 時間連続して行い、初期の 100 時間 ($0 \sim 100$ 時間) および最後の 100 時間 ($1900 \sim 2000$ 時間) のそれぞれについて、平均透湿度を算出した。

[0203] また 40°C 、 $90/0\% \text{RH}$ の条件下における透湿度 (水蒸気透過度; WVTR) は、ガスクロ法 (JIS-K7129-C) に従い、蒸気透過測定装置 (GTRテック社製「GTR-WV」) を用いて測定した。具体的には、温度が 40°C 、水蒸気供給側の湿度が $90\% \text{RH}$ 、キャリアガス側の湿度が $0\% \text{RH}$ の条件下で透湿度 (単位: $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$) を測定した。

[0204] [実施例1]

蒸留水 230 質量部を攪拌しながら 70°C に昇温した。その蒸留水に、ア

ルミニウムイソプロポキシド 88 質量部を 1 時間かけて滴下し、液温を徐々に 95℃まで上昇させ、発生するイソプロパノールを留出させることによって加水分解縮合を行った。得られた液体に、60 質量%の硝酸水溶液 4.0 質量部を添加し、95℃で 3 時間攪拌することによって加水分解縮合物の粒子の凝集体を解膠させた後に、固形分濃度がアルミナ換算で 10 質量%になるように濃縮した。こうして得られた分散液 18.66 質量部に対して、蒸留水 58.19 質量部、メタノール 19.00 質量部、および 5 質量%のポリビニルアルコール（以下、PVA）水溶液 0.50 質量部を加え、均一になるように攪拌することによって、分散液（S1）を得た。また、85 質量%のリン酸水溶液 3.66 質量部を、溶液（T1）として使用した。続いて、分散液（S1）および溶液（T1）をともに 15℃に調節した。次に、15℃の液温を維持した状態で、分散液（S1）を攪拌しながら溶液（T1）を滴下してコーティング液（U1）を得た。得られたコーティング液（U1）を 15℃に保持したまま、粘度が 1500 mPa・s になるまで攪拌を続けた。

[0205] 次に、基材として、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、「ルミラー P60」（商品名）、厚さ 12 μm 、以下では「PET」と略記することがある）を準備した。その基材（PET）上に、乾燥後の厚さが 0.5 μm となるようにバーコータによってコーティング液（U1）をコートした。コートするまで、コーティング液（U1）の温度を 15℃に保った。コーティング液（U1）が塗布された基材を 110℃で 5 分間乾燥することによって、層（Y1）の前駆体層を形成した。得られた積層体に対して、乾燥機を用いて 200℃で 1 分間の熱処理を施し、層（Y1）（0.5 μm ）／PET（12 μm ）という構造を有する複合構造体（A1）を得た。得られた複合構造体（A1）について、上記した方法によって外観を評価し、層（Y1）（層（Y））の X 線光電子分光（XPS）測定を実施した。

[0206] 続いて、上記で使用了のものと同じ PET および無延伸ポリプロピレンフ

ィルム（東セロ株式会社製、「RXC-21」（商品名）、厚さ $50\mu\text{m}$ 、以下では「CPP」と略記することがある）を準備した。これらのPETおよびCPPの上に、2液型の接着剤（三井武田ケミカル株式会社製、「A-520」（商品名）および「A-50」（商品名））をコートして乾燥させた。そして、これらと複合構造体（A1）とを順次ラミネートした。このようにして、PET／接着剤／層（Y1）／PET／接着剤／CPPという構造を有する複合構造体（B1）を得た。得られた複合構造体（B1）について、上記した方法によって、 85°C 、 $85/0\%\text{RH}$ 及び 40°C 、 $90/0\%\text{RH}$ の条件下における透湿度を評価した。

[0207] [実施例2～6]

N_M/N_P の比率を表1に従って変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0208] [実施例7～8]

コーティング液の製造工程の温度を表1に従って変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0209] [実施例9]

コーティング液の攪拌時間を短縮し、粘度が $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ になる時点で攪拌を中止したこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0210] [実施例10～11]

熱処理の温度を表1に従って変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0211] [実施例12]

PVAを使用しなかったこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0212] [実施例13～14]

PVAの代わりにでんぷんまたはポリアクリル酸をそれぞれ使用し、その使用量を20倍にしたこと以外は実施例1と同様の方法によって、複合構造

体の製造、測定および評価を行った。

[0213] [実施例 1 5]

リン酸の代わりに、リン酸とホスホン酸とをモル比率で 9 : 1 でそれぞれ使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0214] [実施例 1 6]

分散液 (S 1) の代わりに、下記の方法で製造した分散液 (S 1 6) を使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0215] まず、耐圧容器を使用して、蒸留水 230 質量部を攪拌しながら 75℃ に昇温した。その蒸留水に、アルミニウムイソプロポキシド 88 質量部を 1 時間かけて滴下し、液温を徐々に 95℃ まで上昇させ、発生するイソプロパノールを留出させることによって加水分解縮合を行った。得られた液体に、酢酸 2.6 質量部を添加し、140℃ で 4 時間攪拌することによって、解膠させた後に、固形分濃度がアルミナ換算で 10 質量% になるように濃縮した。こうして得られた分散液 18.66 質量部に対して、蒸留水 58.19 質量部、メタノール 19.00 質量部および 5 質量% のポリビニルアルコール (以下、PVA) 水溶液 0.50 質量部を加え、均一になるように攪拌することによって、分散液 (S 1 6) を得た。

[0216] [実施例 1 7]

層 (Y) を基材の両面に積層したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0217] [実施例 1 8]

基材を延伸ナイロンフィルム (ユニチカ株式会社製 「エンブレム ONBC」 (商品名)、厚さ 15 μm 、 「ONY」 と略記することがある) とし、熱処理の温度を表 1 に従って変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0218] [実施例 1 9]

層（Ｙ）を基材の両面に積層したこと以外は実施例１８と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0219] [実施例２０]

基材を厚さ１２μmのシリカ蒸着PETフィルムとしたこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。ただし、層（Ｙ）は、シリカ蒸着PETの蒸着面側に積層した。

[0220] [比較例１]

リン酸を使用しなかったこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0221] [比較例２～３]

N_M/N_P の比率を表１に従って変更したこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0222] [比較例４]

コーティング液の製造工程の温度を表１に従って変更したこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0223] [比較例５]

熱処理を実施しなかったこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0224] [比較例６]

熱処理の温度を１３０℃としたこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造、測定および評価を行った。

[0225] [比較例７]

金属酸化物（アルミナ）の代わりに、硝酸アルミニウムを加水分解縮合せずに使用したこと以外は実施例１と同様の方法によって、複合構造体の製造を行った。しかし、コーティング液（Ｕ）の濡れ性が悪く、コーティング液（Ｕ）がはじかれたため、連続した層が得られなかった。

[0226] [参考例１～２]

参考例として、厚さ１２μmのアルミナ蒸着PETフィルムおよび厚さ１

2 μ m のシリカ蒸着PETフィルムについて、実施例1と同様の方法によって、測定および評価を行った。

[0227] 上記実施例および比較例の製造条件および評価結果を以下の表に示す。なお、表において、「—」は、「使用していない」、「計算できない」、「実施していない」、「測定できない」等を意味する。

[0228] [表1]

	基材 (X)	層(Y)				製造法				
		化合物 (L)	リン化合物 (B)	重合体 (C)	N_M/N_P	温度(°C)			粘度(mPa·s)	熱処理 温度(°C)
						液体(S)	溶液(T)	コーティング液(U)		
実施例1	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
実施例2	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	3.57	15	15	15	1500	200
実施例3	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	2.89	15	15	15	1500	200
実施例4	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.92	15	15	15	1500	200
実施例5	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.28	15	15	15	1500	200
実施例6	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.04	15	15	15	1500	200
実施例7	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	25	25	25	1500	200
実施例8	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	35	35	35	1500	200
実施例9	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	2500	200
実施例10	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	150
実施例11	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
実施例12	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	—	1.15	15	15	15	1500	200
実施例13	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	でんぶん	1.15	15	15	15	1500	200
実施例14	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PAA	1.15	15	15	15	1500	200
実施例15	PET	Al(O-iPr) ₃	(併用)	PVA	1.28	15	15	15	1500	200
実施例16	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
実施例17	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
実施例18	ONY	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
実施例19	ONY	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
実施例20 (蒸着PET)		Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
比較例1	PET	Al(O-iPr) ₃	—	PVA	1.15	15	—	15	500	200
比較例2	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	4.48	15	15	15	1500	200
比較例3	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	0.82	15	15	15	1500	200
比較例4	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	55	55	55	1500	200
比較例5	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	—
比較例6	PET	Al(O-iPr) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	130
比較例7	PET	Al(NO ₃) ₃	リン酸	PVA	1.15	15	15	15	500	—
参考例1	PET	アルミナ蒸着				—	—	—	—	—
参考例2	PET	シリカ蒸着				—	—	—	—	—

[表中の略号]

N_M/N_P : 金属酸化物(A)中の金属原子のモル数 N_M と、リン化合物(B)に由来するリン原子のモル数 N_P との比

PVA: ポリビニルアルコール、PAA: ポリアクリル酸

(併用): リン酸とホスホン酸とをモル比率9:1で併用

(蒸着PET): シリカ蒸着PETフィルム

[0229]

[表2]

	複合構造体(*1)の 層構成	外観	XPS				
			酸素1s		アルミニウム2p		Al、O、およびP の合計含有率 (原子%)
			ピーク 位置(eV)	半値幅 (eV)	ピーク 位置(eV)	半値幅 (eV)	
実施例1	層(Y) / PET	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
実施例2	層(Y) / PET	S	532.3	1.9	75.0	1.8	>90
実施例3	層(Y) / PET	S	532.3	1.7	75.2	1.8	>90
実施例4	層(Y) / PET	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
実施例5	層(Y) / PET	S	532.6	1.6	75.3	1.8	>90
実施例6	層(Y) / PET	S	532.4	1.9	75.2	1.8	>90
実施例7	層(Y) / PET	S	532.3	1.8	75.2	1.8	>90
実施例8	層(Y) / PET	S	532.3	1.9	75.1	1.8	>90
実施例9	層(Y) / PET	A	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
実施例10	層(Y) / PET	S	532.3	1.8	75.2	1.8	>90
実施例11	層(Y) / PET	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
実施例12	層(Y) / PET	S	532.7	1.4	75.3	1.8	>90
実施例13	層(Y) / PET	S	532.4	1.8	75.3	1.8	85
実施例14	層(Y) / PET	S	532.4	1.8	75.3	1.8	88
実施例15	層(Y) / PET	S	532.5	1.6	75.3	1.8	>90
実施例16	層(Y) / PET	S	532.5	1.5	75.3	1.8	>90
実施例17	層(Y) / PET / 層(Y)	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
実施例18	層(Y) / ONY	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
実施例19	層(Y) / ONY / 層(Y)	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
実施例20	層(Y) / 蒸着PET	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
比較例1	層(Y') / PET	S	532.3	2.7	74.8	1.8	>90
比較例2	層(Y') / PET	S	532.3	2.2	75.0	1.8	>90
比較例3	層(Y') / PET	S	532.4	2.0	75.1	1.8	>90
比較例4	層(Y') / PET	A	532.3	2.1	75.1	1.8	>90
比較例5	層(Y') / PET	S	532.3	2.6	74.9	1.8	>90
比較例6	層(Y') / PET	S	532.3	2.0	75.1	1.8	>90
比較例7	—	B	—	—	—	—	—
参考例1	層(Y') / PET	S	531.4	2.7	74.2	2.0	—
参考例2	層(Y') / PET	S	532.4	2.0	—	—	—

(*1)X線光電子分光分析および外観の評価を行った複合構造体

[0230]

[表3]

	複合構造体(*2)の層構成	透湿度 (g/(m ² ・day))		
		0-100h	1900-2000h	40℃ 90/0%RH
		85℃ 85/0%RH		
実施例1	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 8	0. 5	0. 020
実施例2	PET// 層(Y) / PET // CPP	4. 7	9. 5	0. 081
実施例3	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 4	1. 8	0. 025
実施例4	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 1	1. 3	0. 020
実施例5	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 9	0. 9	0. 019
実施例6	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 8	2. 6	0. 038
実施例7	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 6	2. 0	0. 035
実施例8	PET// 層(Y) / PET // CPP	2. 2	3. 4	0. 045
実施例9	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 8	0. 5	0. 018
実施例10	PET// 層(Y) / PET // CPP	4. 9	8. 7	0. 090
実施例11	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 2	1. 3	0. 026
実施例12	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 7	0. 5	0. 015
実施例13	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 0	1. 9	0. 023
実施例14	PET// 層(Y) / PET // CPP	1. 0	1. 8	0. 025
実施例15	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 9	1. 0	0. 019
実施例16	PET// 層(Y) / PET // CPP	0. 8	0. 6	0. 022
実施例17	PET// 層(Y) / PET / 層(Y) // CPP	0. 5	0. 3	0. 002
実施例18	PET// 層(Y) / ONY // CPP	1. 5	3. 9	0. 031
実施例19	PET//層(Y) / ONY / 層(Y) // CPP	0. 9	1. 6	0. 008
実施例20	PET// 層(Y) / 蒸着PET // CPP	0. 6	0. 4	0. 011
比較例1	PET// 層(Y') / PET // CPP	>100	>100	42
比較例2	PET// 層(Y') / PET // CPP	30. 6	89. 9	0. 612
比較例3	PET// 層(Y') / PET // CPP	13. 1	30. 0	0. 273
比較例4	PET// 層(Y') / PET // CPP	5. 2	12. 5	0. 126
比較例5	PET// 層(Y') / PET // CPP	>100	>100	45
比較例6	PET// 層(Y') / PET // CPP	24. 4	78. 7	0. 524
比較例7	—	—	—	—
参考例1	PET// 層(Y') / PET // CPP	17. 0	50. 2	0. 330
参考例2	PET// 層(Y') / PET // CPP	5. 5	15. 3	0. 119

(*2)透湿度の測定を行った複合構造体

表中の「//」は、接着剤層を表す。

[0231] 表から明らかなように、実施例の複合構造体は、40℃90%RH及び85℃85%RHという高温高湿下で保管された際にも、長期間にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができた。また、実施例の複合構造体は、良好な外観を示した。

[0232] [実施例 2 1]

実施例 2 1 では、本発明の複合構造体を用いて縦製袋充填シール袋を作製した。まず、実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体 (A 1) を作製した。次に、2 液型の接着剤 (三井武田ケミカル株式会社製、A-520 (商品名) および A-50 (商品名)) を複合構造体 (A 1) 上にコートして乾燥したものを準備し、これと延伸ナイロンフィルム (上記した ONY) とをラミネートして積層体を得た。続いて、その積層体の延伸ナイロンフィルム上に、2 液型の接着剤 (三井武田ケミカル株式会社製、A-520 (商品名) および A-50 (商品名)) をコートして乾燥したものを準備し、これと無延伸ポリプロピレンフィルム (東セロ株式会社製、RXC-21 (商品名))、厚さ 70 μ m、以下「CPP70」と略記することがある) とをラミネートした。このようにして、PET/層 (Y1)/接着剤/ONY/接着剤/CPP70 という構造を有する複合構造体 (C21) を得た。

[0233] 次に、複合構造体 (C21) を幅 400 mm に切断して、縦型製袋充填包装機 (オリヒロ株式会社製) に供給し、合掌貼りタイプの縦製袋充填シール袋 (幅 160 mm、長さ 470 mm) を作製した。次に、製袋充填包装機を用いて、複合構造体 (C21) からなる縦製袋充填シール袋に水 2 kg を充填した。製袋充填包装機における複合構造体 (C21) の加工性は良好であり、得られた縦製袋充填シール袋の外観には、皺や筋のような欠点は見られなかった。

[0234] [実施例 2 2]

実施例 2 2 では、本発明の複合構造体を用いて真空包装袋を作製した。まず、実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体 (A 1) を作製した。次に、2 液型の接着剤 (三井武田ケミカル株式会社製、A-520 (商品名) および A-50 (商品名)) を延伸ナイロンフィルム (上述した ONY) 上にコートして乾燥したものを準備し、それと複合構造体 (A 1) とをラミネートした。次に、ラミネートされた複合構造体 (A 1) 上に、2 液型の接着剤 (三井武田ケミカル株式会社製、A-520 (商品名) および A-50 (商

品名)) をコートして乾燥したものを準備し、それと無延伸ポリプロピレンフィルム（上述したCPP70）とをラミネートした。このようにして、ONY／接着剤／層（Y1）／PET／接着剤／CPP70という構成を有する複合構造体（C22）を得た。

[0235] 次に、複合構造体（C22）から、22cm×30cmの長方形の積層体2枚を切り取った。そして、CPP70が内側となるように2枚の複合構造体（C22）を重ね合わせ、長方形の3辺をヒートシールすることによって袋を形成した。その袋に、固形食品のモデルとして木製の球体（直径30mm）を、球体同士が接触するように1層に敷き詰めた状態で充填した。その後、袋の内部の空気を脱気して、最後の1辺をヒートシールすることにより、真空包装体を作製した。得られた真空包装体において、複合構造体（C22）は球体の凹凸に沿って密着した状態となっていた。

[0236] [実施例23]

実施例23では、本発明の複合構造体を用いてスパウト付パウチを作製した。まず、実施例21と同様の方法によって、PET／層（Y1）／接着剤／ONY／接着剤／CPP70という構成を有する複合構造体（C23）を得た。次に、複合構造体（C23）を所定の形状に2枚切り出した後、CPP70が内側となるように2枚の複合構造体（C23）を重ね合わせ、周縁をヒートシールし、更に、ポリプロピレン製のスパウトをヒートシールによって取り付けた。このようにして、平パウチ型のスパウト付パウチを問題なく作製できた。

[0237] [実施例24]

実施例24では、本発明の複合構造体を用いてラミネートチューブ容器を作製した。まず、実施例1と同様の方法によって、複合構造体（A1）を作製した。次に、2枚の無延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロ株式会社製、RXC-21（商品名）、厚さ100μm、以下「CPP100」と略記することがある）のそれぞれに、2液型の接着剤（三井武田ケミカル株式会社製、A-520（商品名）およびA-50（商品名））をコートして乾燥

したものを準備し、複合構造体（A 1）とラミネートした。このようにして、C P P 1 0 0／接着剤／層（Y 1）／P E T／接着剤／C P P 1 0 0という構造を有する複合構造体（C 2 4）を得た。

[0238] 次に、複合構造体（C 2 4）を所定の形状に切り出した後、筒状にして重ね合わせた部分をヒートシールすることによって、筒状体を作製した。次に、その筒状体をチューブ容器成形用のマンドレルに装着し、筒状体の一端に、円錐台状の肩部とそれに連続する先端部とを作製した。肩部および先端部は、ポリプロピレン樹脂を圧縮成形することによって形成した。次に、上記先端部に、ポリプロピレン樹脂製のキャップを付けた。次に、筒状体の開放している他端をヒートシールした。このようにして、ラミネートチューブ容器を問題なく作製できた。

[0239] [実施例 2 5]

実施例 2 5 では、本発明の複合構造体を用いて輸液バッグを作製した。まず、実施例 2 1 と同様の方法によって、P E T／層（Y 1）／接着剤／O N Y／接着剤／C P P 7 0という構造を有する複合構造体（C 2 5）を得た。次に、複合構造体（C 2 5）を所定の形状に 2 枚切り出した後、C P P 7 0 が内側となるように 2 枚の複合構造体（C 2 5）を重ね合わせ、周縁をヒートシールし、更に、ポリプロピレン製のスパウトをヒートシールによって取り付けた。このようにして、輸液バッグを問題なく作製できた。

[0240] [実施例 2 6]

実施例 2 6 では、本発明の複合構造体を用いて容器用蓋材を作製した。まず、実施例 2 1 と同様の方法によって、P E T／層（Y 1）／接着剤／O N Y／接着剤／C P P 7 0という構造を有する複合構造体（C 2 6）を得た。次に、その複合構造体（C 2 6）を、容器用蓋材として、直径 8 8 m m の円形に切り出した。また、直径 7 8 m m、フランジ幅が 6. 5 m m、高さ 3 0 m m で、ポリオレフィン層／スチール層／ポリオレフィン層の 3 層で構成される円柱状容器（東洋製罐株式会社製ハイレトフレックス H R 7 8－8 4）を準備した。この容器に水をほぼ満杯に充填し、複合構造体（C 2 6）から

なる容器用蓋材を、フランジ部にヒートシールした。このようにして、容器用蓋材を用いた蓋付き容器を問題なく作製できた。

[0241] [実施例 27]

実施例 27 では、本発明の複合構造体を用いて紙容器を作製した。まず、実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体 (A1) を作製した。次に、 400 g/m^2 の板紙の両面に接着剤を塗布した後、その両面にポリプロピレン樹脂 (以下、「PP」と略記することがある) を押出ラミネートすることによって、板紙の両面に PP 層 (厚さ各 $20\text{ }\mu\text{m}$) を形成した。その後、一方の PP 層の表面に接着剤を塗布し、その上に複合構造体 (A1) をラミネートし、さらに複合構造体 (A1) の表面に接着剤を塗布し、無延伸ポリプロピレンフィルム (上述した CPP70) と貼り合わせた。このようにして、PP/板紙/PP/接着剤/層 (Y1)/PET/接着剤/CPP70 という構成を有する複合構造体 (C27) を作製した。複合構造体 (C27) の作製において、必要に応じてアンカーコート剤を用いた。このようにして得た複合構造体 (C27) を用いて、ブリック型の紙容器を問題なく作製できた。

[0242] [実施例 28]

実施例 28 では、本発明の複合構造体を用いて真空断熱体を作製した。まず、実施例 22 と同様の方法によって、ONY/接着剤/層 (Y1)/PET/接着剤/CPP70 という構成を有する複合構造体 (C28) を得た。次に、複合構造体 (C28) を所定の形状に 2 枚切り出した後、CPP70 が内側となるように 2 枚の複合構造体 (C28) を重ね合わせ、長方形の 3 辺をヒートシールすることによって袋を形成した。次に、袋の開口部から断熱性の芯材を充填し、真空包装機 (Frimark GmbH 製 VAC-STAR 2500 型) を用いて、温度 20°C で内部圧力 10 Pa の状態で袋を密封した。このようにして、真空断熱体を問題なく作製できた。なお、断熱性の芯材には、 120°C の雰囲気下で 4 時間乾燥したシリカ微粉末を用いた。

[0243] [実施例 29]

実施例 29 では、本発明の複合構造体を用いて太陽電池モジュールを作製した。まず、実施例 1 と同様の方法によって、複合構造体 (A1) を作製した。次に、10cm 角の強化ガラス上に設置されたアモルファス系のシリコン太陽電池セルを厚さ 450 μm のエチレン-酢酸ビニル共重合体で挟み込み、その上に複合構造体 (A1) の層 (Y1) が対面するように貼り合わせることで太陽電池モジュールを作製した。貼り合わせは、150℃にて真空引きを 3 分間行った後、9 分間圧着を行うことによって実施した。このようにして作製された太陽電池モジュールは、良好に作動し、85℃、85%RH の環境下でも良好な電気出力特性を示した。

産業上の利用可能性

[0244] 本発明の複合構造体は、水蒸気バリア性が優れ、良好な外観を有する。また、高温高湿下で使用される際にも、長期間にわたって水蒸気バリア性を高いレベルで維持することができる。そのため、本発明の複合構造体は、食品、薬品、医療器材、産業資材、衣料等の包装材料として好ましく使用できる。

[0245] また、包装材料以外の用途としては、LCD 用基板フィルム、有機 EL 用基板フィルム、電子ペーパー用基板フィルム、電子デバイス用封止フィルム、PDP 用フィルム、LED 用フィルム、IC タグ用フィルム、太陽電池用バックシート、太陽電池用保護フィルムなどの電子デバイス関連フィルム、光通信用部材、電子機器用フレキシブルフィルム、燃料電池用隔膜、燃料電池用封止フィルム、各種機能性フィルムの基板フィルムを例として挙げることもできる。

請求の範囲

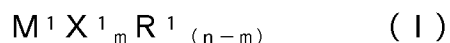
[請求項1] 基材（X）と前記基材（X）に積層された層（Y）とを有する複合構造体であって、

前記層（Y）は反応生成物（R）を含み、前記反応生成物（R）は、少なくとも金属酸化物（A）とリン化合物（B）とが反応してなる反応生成物であり、前記層（Y）のX線光電子分光測定において得られる、酸素原子の1s電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が532.0eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0eV未満である、複合構造体。

[請求項2] 前記層（Y）のX線光電子分光測定から算出される原子数において、前記金属酸化物（A）を構成する金属原子（M）、酸素原子、およびリン原子の3種の原子の合計の原子数が、前記層（Y）の全原子数の60%以上である、請求項1に記載の複合構造体。

[請求項3] 前記金属酸化物（A）は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子（M）を含有する化合物（L）の加水分解縮合物である、請求項1または2に記載の複合構造体。

[請求項4] 前記化合物（L）が、以下の式（I）で示される少なくとも1種の化合物（L¹）を含む、請求項3に記載の複合構造体。



[式（I）中、M¹は、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれる金属原子である。X¹は、F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH-およびNO₃からなる群より選ばれる。R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ、アルキル基、アラキル基、アリール基およびアルケニル基からなる群より選ばれる。式（I）において、複数のX¹が存在する場合には、それらのX¹は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式（I）において、複数のR¹が存在する場合には、それらのR¹は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式（I）において、複数のR²が存

在する場合には、それらの R^2 は互いに同一であってもよいし異なっているとしてもよい。式(1)において、複数の R^3 が存在する場合には、それらの R^3 は互いに同一であってもよいし異なっているとしてもよい。式(1)において、複数の R^4 が存在する場合には、それらの R^4 は互いに同一であってもよいし異なっているとしてもよい。 n は M^1 の原子価に等しい。 m は1～ n の整数を表す。]

- [請求項5] 前記式(1)の前記金属原子 M^1 がアルミニウムであり、
前記層(Y)のX線光電子分光測定において得られる、アルミニウム原子の2p電子軌道の結合エネルギーのピーク位置が74.5 eV以上に位置し、当該ピークの半値幅が2.0 eV未満である、請求項4に記載の複合構造体。
- [請求項6] 前記化合物(L^1)が、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびアルミニウムトリ s -ブトキシドから選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、請求項4または5に記載の複合構造体。
- [請求項7] 前記リン化合物(B)が、前記金属酸化物(A)と反応可能な部位を複数含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項8] 前記リン化合物(B)が、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項9] 前記層(Y)において、前記金属酸化物(A)を構成する金属原子(M)のモル数 N_M と、前記リン化合物(B)に由来するリン原子のモル数 N_P とが、 $1.0 \leq (\text{前記モル数 } N_M) / (\text{前記モル数 } N_P) \leq 3.6$ の関係を満たす、請求項1～8のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項10] 前記層(Y)が、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、およびカルボキシ基の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(f)を含有する重合体(C)をさらに含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の複合構造体。

- [請求項11] 前記重合体（C）が、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸およびポリメタクリル酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体である、請求項10に記載の複合構造体。
- [請求項12] 前記基材（X）が、熱可塑性樹脂フィルム層、紙層および無機蒸着層からなる群より選ばれる少なくとも1種の層を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項13] 前記層（Y）が前記基材（X）の両面に積層される、請求項1～12のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項14] 40℃、90／0％RHの条件下における透湿度が0.1g／（m²・day）以下である、請求項1～13のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項15] 85℃、85／0％RHの条件下において、100時間継続して透湿度を測定した際に、0～100時間の平均透湿度が5g／（m²・day）以下である、請求項1～14のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項16] 85℃、85／0％RHの条件下において、2000時間継続して透湿度を測定した際に、1900～2000時間の平均透湿度が5g／（m²・day）以下である、請求項1～15のいずれか1項に記載の複合構造体。
- [請求項17] 請求項1～16のいずれか1項に記載の複合構造体を含む製品であって、
前記複合構造体が、包装材料、太陽電池部材またはディスプレイ部材に使用されている製品。
- [請求項18] 基材（X）と前記基材（X）に積層された層（Y）とを含む複合構造体の製造方法であって、
金属酸化物（A）と、前記金属酸化物（A）と反応可能な部位を含有する少なくとも1種の化合物と、溶媒とを混合することによって、

前記金属酸化物（Ａ）、前記少なくとも１種の化合物および前記溶媒を含むコーティング液（Ｕ）を調製する工程（Ｉ）と、

前記基材（Ｘ）上に前記コーティング液（Ｕ）を塗布することによって、前記基材（Ｘ）上に前記層（Ｙ）の前駆体層を形成する工程（II）と、

前記前駆体層を１４０℃以上の温度で熱処理して前記層（Ｙ）を形成する工程（III）とを含み、

前記少なくとも１種の化合物がリン化合物（Ｂ）を含み、

前記コーティング液（Ｕ）は、工程（Ｉ）において調製されてから工程（II）において塗布されるまで、５０℃以下に保たれ、

前記コーティング液（Ｕ）において、前記金属酸化物（Ａ）を構成する金属原子（Ｍ）のモル数 N_M と、前記リン化合物（Ｂ）に含まれるリン原子のモル数 N_P とが、 $1.0 \leq (\text{前記モル数 } N_M) / (\text{前記モル数 } N_P) \leq 3.6$ の関係を満たす、製造方法。

[請求項19] 請求項１に記載の複合構造体の製造方法である、請求項１８に記載の製造方法。

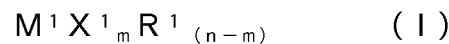
[請求項20] 前記工程（II）で塗布される際の前記コーティング液（Ｕ）の粘度であって、ブルックフィールド形回転粘度計（ＳＢ型粘度計：ローターNo. 3、回転速度60rpm）で測定された粘度が、当該塗布時の温度において3000mPa・s以下である、請求項１８または１９に記載の製造方法。

[請求項21] 前記工程（Ｉ）が、
前記金属酸化物（Ａ）を含む液体（Ｓ）を調製する工程（a）と、
前記リン化合物（Ｂ）を含む溶液（Ｔ）を調製する工程（b）と、
前記液体（Ｓ）と前記溶液（Ｔ）とを混合する工程（c）とを含み、
前記工程（c）で混合される際の、前記液体（Ｓ）の温度および前記溶液（Ｔ）の温度が、ともに５０℃以下である、請求項１８～２０

のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項22] 前記工程 (a) は、加水分解可能な特性基が結合した金属原子 (M) を含有する化合物 (L)、前記化合物 (L) の部分加水分解物、前記化合物 (L) の完全加水分解物、前記化合物 (L) の部分加水分解縮合物、および前記化合物 (L) の完全加水分解物の一部が縮合したものからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を縮合または加水分解縮合する工程を含む、請求項 21 に記載の製造方法。

[請求項23] 前記化合物 (L) が、以下の式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物 (L¹) を含む、請求項 22 に記載の製造方法。



[式 (I) 中、M¹は、Al、Ti および Zr からなる群より選ばれる金属原子である。X¹は、F、Cl、Br、I、R²O-、R³C (=O) O-、(R⁴C (=O))₂CH- および NO₃ からなる群より選ばれる。R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ、アルキル基、アラルキル基、アリール基およびアルケニル基からなる群より選ばれる。式 (I) において、複数の X¹ が存在する場合には、それらの X¹ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R¹ が存在する場合には、それらの R¹ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R² が存在する場合には、それらの R² は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R³ が存在する場合には、それらの R³ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。式 (I) において、複数の R⁴ が存在する場合には、それらの R⁴ は互いに同一であってもよいし異なってもよい。n は M¹ の原子価に等しい。m は 1 ~ n の整数を表す。]

[請求項24] 前記化合物 (L¹) が、アルミニウムトリイソプロポキシドおよびアルミニウムトリ s-ブトキシドから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 23 に記載の製造方法。

- [請求項25] 前記リン化合物（B）が、前記金属酸化物（A）と反応可能な部位を複数含有する、請求項18～24のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項26] 前記リン化合物（B）が、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項18～25のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項27] 前記コーティング液（U）が、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、およびカルボキシ基の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基（f）を含有する重合体（C）をさらに含む、請求項18～26のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項28] 前記重合体（C）が、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸およびポリメタクリル酸の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体である、請求項27に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D185/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, 65/00-65/46, C08J7/04-7/06, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C23C24/00-30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/125800 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims & JP 4463876 B & US 2011/0027580 A1 & EP 2266794 A1 & AU 2009234738 A & CN 101990495 A & KR 10-2010-0134097 A	1-28
A	JP 2007-523769 A (LG Chem, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; examples & US 2005/0175831 A1 & US 2007/0267135 A1 & US 2010/0062246 A1 & EP 1711338 B1 & WO 2005/074398 A2 & KR 10-2006-0041696 A & TW 252325 B & CN 1918002 A & AT 430022 T	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 November, 2012 (02.11.12)Date of mailing of the international search report
20 November, 2012 (20.11.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-508627 A (The University of British Columbia), 04 March 2003 (04.03.2003), claims & US 6284682 B1 & EP 1218315 B1 & WO 2001/016052 A2 & DE 60015377 T2 & AU 6813600 A & CA 2382591 A & AT 280743 T	1-28
P,X	JP 4961054 B2 (Kuraray Co., Ltd.), 27 June 2012 (27.06.2012), claims & WO 2011/122036 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D185/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, 65/00-65/46, C08J7/04-7/06, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C23C24/00-30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/125800 A1 (株式会社クラレ) 2009.10.15, 請求の範囲 & JP 4463876 B & US 2011/0027580 A1 & EP 2266794 A1 & AU 2009234738 A & CN 101990495 A & KR 10-2010-0134097 A	1-28
A	JP 2007-523769 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007.08.23, 【特許請求の範囲】、[実施例] & US 2005/0175831 A1 & US 2007/0267135 A1 & US 2010/0062246 A1 & EP 1711338 B1 & WO 2005/074398 A2 & KR 10-2006-0041696 A & TW 252325 B & CN 1918002 A & AT 430022 T	1-28

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河原 肇

4 S

3 7 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-508627 A (ザ ユニバーシティ オブ ブリティッシュ コロンビア) 2003. 03. 04, 【特許請求の範囲】 & US 6284682 B1 & EP 1218315 B1 & WO 2001/016052 A2 & DE 60015377 T2 & AU 6813600 A & CA 2382591 A & AT 280743 T	1-28
P, X	JP 4961054 B2 (株式会社クラレ) 2012. 06. 27, 【特許請求の範囲】 & WO 2011/122036 A1	1-17