



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월15일
 (11) 등록번호 10-1473021
 (24) 등록일자 2014년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/16 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7004800
 (22) 출원일자(국제) 2007년08월31일
 심사청구일자 2012년07월26일
 (85) 번역문제출일자 2009년03월06일
 (65) 공개번호 10-2009-0047517
 (43) 공개일자 2009년05월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/067017
 (87) 국제공개번호 WO 2008/029733
 국제공개일자 2008년03월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-244513 2006년09월08일 일본(JP)
 JP-P-2007-094833 2007년03월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001322201 A
 JP2006142494 A
 JP2002265652 A
 전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
 도판 인사츠 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고
 (72) 발명자
 후꾸가미, 미끼
 일본 110-0016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시킴가이샤 내
 이시이, 도시야
 일본 110-0016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시킴가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 김성완, 박보현

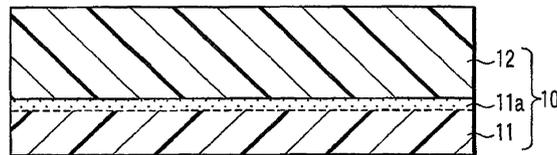
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 **적층체**

(57) 요약

본 발명은 플라스틱 필름으로 이루어지는 기재의 적어도 한쪽 면에, 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시하고, 전처리를 행한 처리면 위에 열가소성 수지를 직접 적층한 것을 특징으로 하는 적층체를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

무라세, 도모카즈

일본 110-0016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반
1고 도관 인사츠 가부시카이가이샤 내

나카니시, 노리따다

일본 110-0016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반
1고 도관 인사츠 가부시카이가이샤 내

마츠오, 류끼치

일본 110-0016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반
1고 도관 인사츠 가부시카이가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 이루어지는 기재와,

상기 기재의 한쪽 면에 설치된 산화알루미늄층과,

상기 산화알루미늄층 상에 A액: 테트라에톡시실란의 가수분해 용액과, B액: 폴리비닐알코올 용액과, C액: β -(3,4-에폭시시클로헥실)트리메톡시실란의 가수분해 용액의 혼합 용액을 도포하고 건조시켜 형성되고, 플라즈마 처리에 의한 전처리가 실시된 가스 배리어성 피막층으로서, 상기 가스 배리어성 피막층의 표면을 X선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 측정했을 때에, 상기 폴리비닐알코올의 탄소-탄소 결합(C-C)과 탄소-수산기 결합(C-OH)의 관능기비 $D(C-OH/C-C)$ 가 0.25 이상 0.87 이하인 가스 배리어성 피막층과,

상기 가스 배리어성 피막층 상에 직접 적층된 저밀도 폴리에틸렌층

을 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화알루미늄층의 두께가 5 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가스 배리어성 피막층에 대하여, 전처리 후의 관능기비 D 와 전처리 전의 관능기비 D^0 과의 비 D/D^0 이 0.30 이상 0.92 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 필름, 또는 플라스틱 필름을 포함하는 기재와 열가소성 수지를 압출 라미네이트했을 때에, 강고한 층간 밀착성을 발현하는 적층체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 플라스틱 필름 또는 기재에 대하여 앵커 코팅제, 접착제 등을 도포하지 않고, 또한 압출 라미네이트시에 열가소성 수지에 오존 처리 등을 실시하지 않고, 플라스틱 필름 또는 기재에 직접 압출 라미네이트함으로써 강고한 밀착성을 발현하는 적층체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 포장용 등에 사용되는 다층 적층체는 요구 물성에 따라 플라스틱 필름, 금속박, 종이 등을 접합시켜 사용한다. 예를 들면 폴리에스테르 필름은 기계적 특성, 치수 안정성, 강인성 등이 우수하기 때문에 기재로서 사용되며, 가스 배리어성을 부여하기 위해서는 금속박이나 무기물 증착 필름을 적층시키고, 포장 재료로서의 열 밀봉성을 부여하기 위해 열 밀봉성 수지층을 적층시킨다.

[0003] 이러한 기재 상에 열 밀봉성 수지층을 적층한 적층 필름을 제조하는 방법으로서, 건식 라미네이트법, 습식 라미네이트법, 압출 라미네이트법 등을 들 수 있지만, 비용, 효율 면에서 유리한 압출 라미네이트법이 널리 이용되고 있다.

[0004] 압출 라미네이트법에 있어서는 일반적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌계 공중합체 등의 열가소성 수지가 사용된다. 그러나, 이들 열가소성 수지를 기재의 플라스틱 필름 상에 직접 압출 라미네이트하면 밀착성이 부족하기 때문에, 통상적으로는 플라스틱 필름에 미리 앵커 코팅(AC)제를 도포하고 그 위에 열가소성 수지를 압출 라미네이트한다.

[0005] 그런데, AC제는 회석 용제로서 아세트산에틸이나 톨루엔 등의 유기 용제를 사용하여 도공하기 때문에, 소방법에 의한 규제에 대한 대응, 작업 환경의 악화, 비교적 고가의 코팅제를 사용함에 따른 제조 비용의 상승, 최종 제

품 내의 잔류 유기 용제에 의한 악취 등의 문제가 있는 것이 일반적이다.

- [0006] 또한, 플라스틱 필름을 중간층으로 하여, 양면에 상기 열가소성 수지를 압출 라미네이트하는 경우, 플라스틱 필름의 양면에 AC제를 도공하는 것이 필요해질 수 있다. 그러나, 동시에 플라스틱 필름의 양면에 AC제를 도공할 수 있는 것과 같은 설비는 특수하다. 한편, 기재의 한쪽 면에 열가소성 수지를 압출 라미네이트하는 통상의 설비로 이러한 구성의 적층체를 제조하기 위해서는 공정 수를 늘려야만 한다는 문제점이 있다.
- [0007] 따라서, 지금까지 AC제를 사용하지 않고 기재의 양면에 열가소성 수지를 압출 라미네이트하는 방법으로서 수많은 시도가 이루어져 있다. 이들 방법의 예로서, 에틸렌-메타크릴산 공중합체를 이용하여 산 성분의 작용에 의해 알루미늄박과 견고하게 접촉시키는 기술이나, 폴리프로필렌 수지에 불포화 카르복실산을 그래프트시킨 변성 수지를 증착 기재에 압출하여 밀착 강도를 향상시키는 기술 등이 알려져 있다. 그러나, 이들 방법에서는 사용할 수 있는 수지나 기재가 제한되기 때문에, 일반적인 플라스틱 기재와 폴리에틸렌 수지 등의 열가소성 수지와 의 조합은 적용할 수 없다.
- [0008] 최근에는 일본 특허 제2895917호 공보, 일본 특허 제3385663호 공보 및 일본 특허 제3716006호 공보에 개시된 바와 같이, 압출 라미네이트시에 용융 수지면에 오존 처리를 행함으로써, AC제 없이 기재와의 양호한 밀착성을 얻는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는 수지에 오존을 분무함으로써 접촉성을 향상시키는 데, 오존은 악취가 심하고, 또한 독성이 있기 때문에 안전성에 대한 배려가 필요하게 되고, 게다가 오존 처리가 균일하게 행해지고 있는지 아닌지의 확인이 곤란하다는 문제점이 있다.
- [0009] 이들 문제를 해결하기 위해, 일본 특허 공개 제2000-238195호 공보에는, 기재 상에 인쇄층을 설치하고, 인쇄층에 자외선에 의한 표면 처리를 실시한 후에 압출 라미네이트를 행하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 반드시 인쇄층이 필요하여, 인쇄층을 설치하지 않는 구성에 적용하기는 곤란하였다. 가령 인쇄층의 적층과 표면 처리 공정을 인라인으로 행했다 하더라도 인쇄층을 필요로 하지 않는 구성에서는 공정 및 비용이 증가할 뿐이라는 문제점이 있다.
- [0010] 또한, 최근 들어, 포장용 필름으로서 많이 사용되고 있는 투명 가스 배리어성 필름은 필름의 한쪽 또는 양측에 가스 배리어성 피복층이 적층되어 있다. 그러나, 이 가스 배리어성 피복층에 대하여 압출 라미네이트한 수지와 의 밀착성을 발휘시킬 때에도 상술한 기재의 경우와 동일한 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 본 발명의 목적은 앵커 코팅제, 접착제 등을 플라스틱 기재에 도포하지 않고, 또한 압출 라미네이트시에 열가소성 수지에 대하여 오존 처리를 실시하지 않고, 열가소성 수지를 직접 기재에 대하여 압출 라미네이트를 행하더라도 기재와 열가소성 수지와의 양호한 밀착성이 얻어지는 적층체를 제공하는 데에 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 적층체는 플라스틱 필름으로 이루어지는 기재의 적어도 한쪽 면에, 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시하고, 전처리를 행한 처리면 위에 열가소성 수지를 직접 압출 라미네이트한 것이다.
- [0013] 본 발명에 있어서는 한쪽 면에 증착층을 설치한 플라스틱 필름으로 이루어지는 기재의 증착층을 설치하지 않은 면에 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시하고, 전처리를 행한 처리면 위에 열가소성 수지를 직접 압출 라미네이트할 수 있다.
- [0014] 본 발명에 있어서는 상기 증착층 상에 추가로 가스 배리어성 피복층을 설치할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 기재의 처리면은, 상기 기재와 열가소성 수지층을 물을 침투시키면서 박리했을 때에, 응집 파괴에 의해 박리가 발생하는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 플라즈마 처리는, 예를 들면 리액티브 이온 에칭(Reactive Ion Etching, RIE)에 의한 처리로서, 그의 자기 바이어스값을 200 V 이상 2000V 이하로 하고, $Ed=(\text{플라즈마 밀도}) \times (\text{처리 시간})$ 으로 정의되는 Ed 값을 $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 초 이상 $10000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 초 이하로 한 저온 플라즈마에 의한 처리이다.
- [0017] 상기 열가소성 수지는 저밀도 폴리에틸렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌 수지, 중밀도 폴리에틸렌 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌- α, β -불포화 카르복실산 공중합체 및 그의 에스테르화물 또는 이온 가교물, 폴리프로필렌 수지, 프로필렌- α -올레핀 공중합체, 산 무수물 변성 폴리올레핀, 및 에폭시 변성 폴리올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지를 포함한다.
- [0018] 상기 기재는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 이루어지고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름

에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, 원소 비율(O/C)이 0.49 이하인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 기재는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 이루어지고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, C1s 궤형의 해석으로부터 구해지는 관능기 비율(COO/C-C)이 0.33 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 기재는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 이루어지고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, C1s 궤형의 해석으로부터 구해지는 C-C 결합의 반값폭이 1.340 내지 1.560 eV인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 기재는, 예를 들면 폴리아미드 필름으로 이루어지고, 상기 폴리아미드 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, 원소 비율(O/(C+N))이 0.2 이상인 것이 바람직하다.

[0022] 상기 기재는, 예를 들면 폴리아미드 필름으로 이루어지고, 상기 폴리아미드 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, C1s 궤형의 해석으로부터 구해지는 C-C 결합의 반값폭이 1.380 내지 1.560 eV인 것이 바람직하다.

[0023] 상기 기재는, 예를 들면 폴리프로필렌 필름으로 이루어지고, 상기 폴리프로필렌 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, 원소 비율(O/C)이 0.03 내지 0.135인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 기재는, 예를 들면 폴리프로필렌 필름으로 이루어지고, 상기 폴리프로필렌 필름에 리액티브 이온 에칭에 의한 전처리를 행한 후의 표면을, X선 광전자 분광법을 이용하여 X선원 MgK α , 출력 100 W의 조건으로 측정했을 때에, C1s 궤형의 해석으로부터 구해지는 C-C 결합의 반값폭이 1.320 내지 1.600 eV인 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명에 있어서는 상기 가스 배리어성 피막층의 표면에 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시할 수 있다.

[0026] 상기 가스 배리어성 피막층은, 예를 들면 수용성 고분자, 또는 수용성 고분자와 무기 화합물을 포함하는 가스 배리어성 피막층이다.

[0027] 상기 가스 배리어성 피막층의 표면을, X선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 측정했을 때에, 수용성 고분자의 탄소-탄소 결합(C-C)과 탄소-수산기 결합(C-OH)의 관능기비 D(C-OH/C-C)가 0.25 이상 0.87 이하인 것이 바람직하다.

[0028] 상기 수용성 고분자는, 예를 들면 폴리비닐알코올이다.

[0029] 상기 무기 화합물은, 예를 들면 실리카 입자 등의 미립자, 또는 1종 이상의 금속 알콕시드의 가수분해물이다.

[0030] 상기 기재 본체와 상기 가스 배리어성 피막층 사이에 두께 5 내지 100 nm의 무기 산화물 증착층을 설치할 수 있다.

[0031] 상기 가스 배리어성 피막층에 대하여, 전처리 후의 관능기비 D와 전처리 전의 관능기비 D⁰과의 비 D/D⁰이 0.30 이상 0.92 이하인 것이 바람직하다.

실시예

[0084] 이하, 본 발명의 적층체의 실시예를 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0085] (예 1)

[0086] 두께 12 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 미처리면에, 이하의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)을 이용한 전처리를 실시하였다. 전극에는 주파수 13.56 MHz의 고주파 전원을 이용하였다.

[0087] [플라즈마 처리 조건]

- [0088] 인가 전력: 120 W
- [0089] 처리 시간: 0.1초
- [0090] 처리 가스: 아르곤
- [0091] 처리 유닛 압력: 2.0 Pa.
- [0092] 자기 바이어스값은 450 V, Ed값은 $210 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다. 이 처리면 상에 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 압출 온도 320°C에서 압출 라미네이션에 의해 두께 15 μm 로 제막하여 적층체를 얻었다. 추가로 이 위에 샌드 기재로서 두께 60 μm 의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름을 적층하였다.
- [0093] (예 2)
- [0094] 상기 예 1에 있어서, RIE 전처리시의 처리 시간을 0.5초로 한 것 이외에는 예 1과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다. 자기 바이어스값은 450 V, Ed값은 $430 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다.
- [0095] (예 3)
- [0096] 상기 예 1에 있어서, RIE 전처리시의 인가 전력을 500 W로 한 것 이외에는 예 1과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다. 자기 바이어스값은 900 V, Ed값은 $900 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다.
- [0097] (예 4)
- [0098] 상기 예 1에 있어서, 폴리프로필렌(PP) 수지를 압출 온도 290°C에서 압출 라미네이션한 것 이외에는 예 1과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0099] (예 5)
- [0100] 상기 예 1에 있어서, PET 필름에 전처리를 행하지 않은 것 이외에는 예 1과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0101] (예 6)
- [0102] 상기 예 1에 있어서, PET 필름에 RIE 전처리 대신에 코로나 처리를 행한 것 이외에는 예 1과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0103] (예 7)
- [0104] 두께 15 μm 의 폴리아미드(Ny) 필름의 미처리면에, 이하의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)을 이용한 전처리를 실시하였다. 전극에는 주파수 13.56 MHz의 고주파 전원을 이용하였다.
- [0105] [플라즈마 처리 조건]
- [0106] 인가 전력: 120 W
- [0107] 처리 시간: 0.1초
- [0108] 처리 가스: 아르곤
- [0109] 처리 유닛 압력: 2.0 Pa.
- [0110] 자기 바이어스값은 450 V, Ed값은 $210 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다. 이 처리면 상에 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 압출 온도 320°C에서 압출 라미네이션에 의해 두께 15 μm 로 제막하여 적층체를 얻었다. 추가로 이 위에 샌드 기재로서 두께 60 μm 의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름을 적층하였다.
- [0111] (예 8)
- [0112] 상기 예 7에 있어서, RIE 전처리시의 처리 시간을 0.5초로 한 것 이외에는 예 7과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다. 자기 바이어스값은 450 V, Ed값은 $430 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다.
- [0113] (예 9)
- [0114] 상기 예 7에 있어서, 폴리프로필렌(PP) 수지를 압출 온도 290°C에서 압출 라미네이션한 것 이외에는 예 7과 동

일한 방법으로 적층체를 제조하였다.

- [0115] (예 10)
- [0116] 상기 예 7에 있어서, Ny 필름에 전처리를 행하지 않은 것 이외에는 예 7과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0117] (예 11)
- [0118] 상기 예 7에 있어서, Ny 필름에 RIE 전처리 대신에 코로나 처리를 행한 것 이외에는 예 7과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0119] (예 12)
- [0120] 두께 20 μm 의 폴리프로필렌(PP) 필름의 미처리면에, 이하의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)을 이용한 전처리를 실시하였다. 전극에는 주파수 13.56 MHz의 고주파 전원을 이용하였다.
- [0121] [플라즈마 처리 조건]
- [0122] 인가 전력: 200 W
- [0123] 처리 시간: 0.2초
- [0124] 처리 가스: 아르곤
- [0125] 처리 유닛 압력: 2.0 Pa.
- [0126] 자기 바이어스값은 550 V, Ed값은 $700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다. 이 처리면 상에 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 압출 온도 320°C에서 압출 라미네이션에 의해 두께 15 μm 로 제막하여 적층체를 얻었다. 추가로 이 위에 샌드 기재로서 두께 60 μm 의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름을 적층하였다.
- [0127] (예 13)
- [0128] 상기 예 12에 있어서, RIE 전처리시의 처리 시간을 0.5초로 한 것 이외에는 예 12와 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다. 자기 바이어스값은 550 V, Ed값은 $1800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 였다.
- [0129] (예 14)
- [0130] 상기 예 12에 있어서, PP 필름에 전처리를 행하지 않은 것 이외에는 예 12와 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0131] (예 15)
- [0132] 상기 예 12에 있어서, PP 필름에 RIE 전처리 대신에 코로나 처리를 행한 것 이외에는 예 12와 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0133] [표면 상태 분석 방법]
- [0134] 예 1 내지 15에 있어서, 기재에 열가소성 수지를 압출 라미네이트하기 전에, X선 광전자 분광 측정에 의해 RIE에 의한 전처리면의 표면 분석을 하였다. 측정에 이용한 X선 광전자 분광 장치는 니혼 덴시 가부시끼가이샤 제조의 JPS-90MXV이고, X선원으로서 비단색화 MgK α (1253.6 eV)를 이용하고, 출력 100 W(10 kV-10 mA)로 측정하였다. 정량 분석은 O1s에서 2.28, C1s에서 1.00, N1s에서 1.61의 상대 감도 인자를 이용하여 계산을 행하고, 원소 비율로서 O비(O/C 또는 O/(C+N))을 구하였다. C1s 파형의 파형 분리 해석에는 가우스 함수와 로렌츠 함수의 혼합 함수를 사용하였고, 대전 보정은 벤젠환에서 유래하는 C-C 결합 피크를 285.0 eV로서 보정하였다.
- [0135] [라미네이트 강도]
- [0136] 예 1 내지 15의 적층체에 대하여, 필름 기재와 라미네이트한 열가소성 수지층과의 사이의 라미네이트 강도를 오리엔텍사 텐실론 만능 시험기 RTC-1250를 이용하여 측정하였다(JIS Z1707 준거). 이 측정시에, 측정 부위를 물로 습윤시키면서 박리를 행하였다. 박리 각도는 180도로 하였다. 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 이 라미네이트 강도 측정 후의 샘플의 박리면이 기재인지 층간인지를 X선 광전자 분광 측정에 의해 확인하였다.

표 1

	자기바이어스값 (V)	Ed 값 (W·m ⁻² ·sec)	원소 비율	C _{OO} /C-C	C-C 반값폭 (eV)	습윤 라미네이트 강도 (N/15mm)	박리면 *
예 1	450	210	0.46	0.32	1.38	3.0	기재
예 2	450	430	0.47	0.30	1.49	3.5	기재
예 3	900	900	0.46	0.24	1.56	3.8	기재
예 4	450	210	0.46	0.32	1.38	4.2	기재
예 5	450	0	0.51	0.34	1.25	0.5	층간
예 6	450	0	0.56	0.38	1.30	0.7	층간
예 7	450	210	0.22	-	1.40	2.5	기재
예 8	450	430	0.23	-	1.43	3.2	기재
예 9	450	210	0.22	-	1.40	3.8	기재
예 10	450	0	0.16	-	1.35	0.3	층간
예 11	450	0	0.18	-	1.35	0.4	층간
예 12	550	700	0.11	-	1.55	5.5	기재
예 13	550	1800	0.05	-	1.52	6.0	기재
예 14	550	0	0.005	-	1.10	0.1	층간
예 15	550	0	0.14	-	1.30	0.3	층간

* 박리면 기재 : 기재의 응집 파괴에 의한 박리, 층간 : 기재/열가소성 수지의 층간에서의 박리

[0137]

[0138]

예 1 내지 4는 비교를 위한 예 5, 6보다 기재/열가소성 수지간의 밀착 강도가 우수함을 알 수 있다. 마찬가지로, 예 7 내지 9는 비교를 위한 예 10, 11보다 기재/열가소성 수지간의 밀착 강도가 우수하고, 예 12, 13은 비교를 위한 예 14, 15보다 기재/열가소성 수지간의 밀착 강도가 우수함을 알 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 기재에 대한 앵커 코팅제의 도포나 압출시의 열가소성 수지에 대한 오존 처리 등을 행하지 않더라도, 플라스틱 기재와 열가소성 수지의 밀착성이 양호한 적층체를 제공할 수 있다.

[0139]

(예 21)

[0140]

두께 12 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 한쪽 면에, 전자선 가열 방식에 의한 진공 증착 장치에 의해 금속 알루미늄을 증착하고, 여기에 산소 가스를 도입하여 두께 15 nm의 산화알루미늄을 형성하였다. 이 산화알루미늄 상에, 하기에 나타내는 A액과 B액을 배합비(중량%) 60/40으로 혼합한 용액을 그라비아 코팅법에 의해 도포하고 건조시켜, 두께 0.3 μm의 가스 배리어성 피막층을 형성하여, 가스 배리어성 필름을 제조하였다.

[0141]

A액: 테트라에톡시실란 10.4 g에 염산(0.1N) 89.6 g을 가하고, 30분간 교반하여 가수분해시킨 고흡분 3 중량%(SiO₂ 환산)의 가수분해 용액,

[0142]

B액: 폴리비닐알코올의 3 중량% 물/이소프로필알코올 용액(물:이소프로필알코올 중량비 90: 10).

[0143]

다음으로, 가스 배리어성 피막층에, 인가 전력 120 W, 플라즈마 밀도 E=400 W·초/m²의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 아르곤/산소 혼합 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 2.0 Pa로 하고, 자기 바이어스값은 450 V였다.

[0144]

이 가스 배리어성 피막층 상에, 압출 온도 320℃에서 압출 라미네이션을 행하여, 두께 15 μm의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 형성하여 적층체를 얻었다. 추가로, 이 위에 샌드 기재로서 두께 60 μm의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름을 적층하였다.

[0145]

(예 22)

[0146]

상기 예 21에 있어서, 가스 배리어성 피막층에 인가 전력 1200 W, 플라즈마 밀도 E=1700W·초/m²의 조건으로 이온 충돌에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 아르곤 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 0.4 Pa로 하였다. 그 이외에는 예 21과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.

[0147]

(예 23)

[0148]

예 21과 마찬가지로, 두께 12 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 한쪽 면에, 전자선 가열 방식에 의한 진공 증착 장치에 의해 금속 알루미늄을 증착하고, 여기에 산소 가스를 도입하여 두께 15 nm의 산화알루미늄을

형성하였다. 이 산화알루미늄 상에, 하기에 나타내는 A액과 B액과 C액을 배합비(중량%) 70/25/5로 혼합한 용액을 그라비아 코팅법에 의해 도포하고 건조시켜, 두께 0.3 μm 의 가스 배리어성 피막층을 형성하여, 가스 배리어성 필름을 제조하였다.

- [0149] A액: 테트라에톡시실란 10.4 g에 염산(0.1N) 89.6 g을 가하고, 30분간 교반하여 가수분해시킨 고휘분 3 중량% (SiO_2 환산)의 가수분해 용액,
- [0150] B액: 폴리비닐알코올의 3 중량% 물/이소프로필알코올 용액(물:이소프로필알코올 중량비 90:10),
- [0151] C액: β -(3,4-에폭시시클로헥실)트리메톡시실란과 이소프로필알코올(IPA 용액)에 염산(1N)을 서서히 가하고, 30분간 교반하여 가수분해시킨 후, 물/IPA=1/1 용액으로 가수분해를 행하여, 고휘분 5 중량%($\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 환산)로 조정된 가수분해 용액.
- [0152] 다음으로, 가스 배리어성 피막층에, 인가 전력 1200 W, 플라즈마 밀도 $E=1700\text{W} \cdot \text{초}/\text{m}^2$ 의 조건으로 이온 충돌에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 아르곤 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 0.4 Pa로 하였다.
- [0153] 이 가스 배리어성 피막층 상에, 압출 온도 320°C에서 압출 라미네이션을 행하여, 두께 15 μm 의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 형성하여 적층체를 얻었다. 추가로, 이 위에 샌드 기재로서 두께 60 μm 의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 필름을 적층하였다.
- [0154] (예 24)
- [0155] 상기 예 23에 있어서, 가스 배리어성 피막층에 인가 전력 350 W, 플라즈마 밀도 $E=600\text{W} \cdot \text{초}/\text{m}^2$ 의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 산소 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 2.0 Pa로 하고, 자기 바이어스값은 650 V였다. 그 이외에는 예 23과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0156] (예 25)
- [0157] 상기 예 21에 있어서, 가스 배리어성 피막층에 대하여 플라즈마 처리를 행하지 않았다. 그 이외에는 예 21과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0158] (예 26)
- [0159] 상기 예 21에 있어서, 가스 배리어성 피막층에 인가 전력 1000 W, 방전량 $500\text{W} \cdot \text{분}/\text{m}^2$ 의 조건으로 코로나 방전 처리를 행하였다. 그 이외에는 예 21과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0160] (예 27)
- [0161] 상기 예 23에 있어서, 가스 배리어성 피막층에 대하여 플라즈마 처리를 행하지 않았다. 그 이외에는 예 23과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0162] (예 28)
- [0163] 상기 예 23에서의 플라즈마 처리 대신에, 가스 배리어성 피막층에 인가 전력 10 W, 플라즈마 밀도 $E=15\text{W} \cdot \text{초}/\text{m}^2$ 의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 아르곤/산소 혼합 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 2.0 Pa로 하고, 자기 바이어스값은 100 V였다. 그 이외에는 예 23과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0164] (예 29)
- [0165] 상기 예 28에서의 플라즈마 처리 대신에, 가스 배리어성 피막층에 인가 전력 250 W, 플라즈마 밀도 $E=1300\text{W} \cdot \text{초}/\text{m}^2$ 의 조건으로 리액티브 이온 에칭(RIE)에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 처리 가스로서 아르곤/산소 혼합 가스를 이용하고, 처리 유닛 압력을 2.0 Pa로 하고, 자기 바이어스값은 650 V였다. 그 이외에는 예 28과 동일한 방법으로 적층체를 제조하였다.
- [0166] [표면 상태 분석 방법]

[0167] 예 21 내지 29에 있어서, 가스 배리어성 피복층에 대한 전처리 전후에, X선 광전자 분광 측정에 의해 가스 배리어성 피복층의 표면 분석을 하였다. 측정에 이용한 X선 광전자 분광 장치는 니혼 덴시 가부시끼가이샤 제조의 IPS-90MXV이고, X선원으로서 비단색화 MgK α (1253.6 eV)를 이용하고, 출력 100 W(10 kV-10 mA)로 측정하였다. C1s 과형의 과형 분리 해석에는 가우스 함수와 로렌츠 함수의 혼합 함수를 사용하고, 대전 보정은 C-C 결합 피크를 285.0 eV로서 보정하였다. 과형 분리 해석으로부터 C-C 결합과 C-OH 결합의 피크 강도를 구하였다. 전처리 전의 관능기비 $D^0(C-OH/C-C)$ 과 전처리 후의 관능기비 $D(C-OH/C-C)$ 를 구하였다. 또한, D/D^0 을 구하였다.

[0168] [라미네이트 강도]

[0169] 예 21 내지 29의 적층체에 대하여 일본 공업 규격 JIS K6854-3: 1999 "접착제-박리 접착 강도 시험 방법-제3부: T형 박리"에 규정되어 있는 시험 방법에 따라 라미네이트 강도를 측정하였다. 시험에는 오리엔텍사 텐실론 만능 시험기 RTC-1250을 이용하였다.

표 2

	D(C-OH/C-C)	D/D ⁰	라미네이트 강도 (N/15mm)	밀착 판정
예 21	0.73	0.75	1.5	○
예 22	0.55	0.58	2.0	○
예 23	0.45	0.50	1.0	○
예 24	0.26	0.32	1.1	○
예 25	0.98	1.0	0.05	×
예 26	0.23	0.26	0.2	△
예 27	0.89	1.0	0.02	×
예 28	0.88	0.94	0.3	△
예 29	0.23	0.28	0.05	×

[0170]

[0171] 예 21 내지 24는 비교를 위한 예 25 내지 29보다, 가스 배리어성 피복층/열가소성 수지간의 밀착 강도가 우수함을 알 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 가스 배리어성 피복층에 대한 앵커 코팅제나 압출시의 열가소성 수지에 대한 오존 처리 등을 행하지 않더라도, 가스 배리어성 피복층과 열가소성 수지의 밀착성이 양호한 적층체를 제공할 수 있다.

[0172] (예 30)

[0173] 예 23의 가스 배리어성 필름의 가스 배리어성 피복층에 마찬가지로 플라즈마 처리를 실시하고, 추가로 기재의 폴리에틸렌테레프탈레이트면에도 예 1과 동일한 플라즈마 처리를 행하였다.

[0174] 별도로 우레탄계 2액 경화 잉크로 인쇄를 실시한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 준비하였다. 이 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 인쇄면에, 우레탄 2액 경화 앵커 코팅제를 도포하고, 무수 말레산 그래프트 폴리프로필렌을 압출 라미네이션에 의해 두께 20 μm로 제막하였다. 상기 플라즈마 처리를 양면에 실시한 가스 배리어성 필름을 샌드위치 기재로서 이용하고, 플라즈마 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름면에 상기 무수 말레산 그래프트 폴리프로필렌을 직접 접합시키고, 추가로 가스 배리어성 피복면에 앵커 코팅제를 도포하지 않고 직접 무수 말레산 그래프트 폴리프로필렌을 압출 라미네이션에 의해 두께 20 μm로 제막하였다. 무수 말레산 그래프트 폴리프로필렌면에, 제2의 샌드위치 기재로서 별도로 준비한 미연신 폴리프로필렌 필름을 압출하여 적층하였다.

[0175] PET/잉크/AC/MAH-그래프트 PP/(처리면) PET/증착층/가스 배리어성 피복층(처리면)/MAH-그래프트 PP/ CPP

[0176] 이 적층체 2장을, CPP면을 대향시키고 주연부를 밀봉하여 파우치를 만들고, 물을 충전하여 레토르트 살균 처리를 행하였다. 레토르트 조건은 증기식 레토르트로 120℃, 120분간 행하였다.

[0177] 라미네이트 강도는

[0178] MAH-그래프트 PP/(처리면) PET 사이에는

[0179] 레토르트 전: 2.4 N/15 mm, 레토르트 후: 1.5 N/15 mm,

[0180] 가스 배리어성 피복층(처리면)/MAH-그래프트 PP 사이에

- [0181] 레토르트 전: 1.0 N/15 mm, 레토르트 후: 4.1 N/15 mm
- [0182] 였다.
- [0183] 이 측정은 T형 박리 시험에 의해 건조 상태에서 행하였다.
- [0184] 산소 투과율은 레토르트 전: $0.38 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{일}$, 레토르트 후: $0.45 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{일}$ 이었다. 이 측정은 30°C , 70% RH로 모콘(MOCON)사 제조의 측정기(기종명, 옥스트랜(OXTRAN)를 이용하여 행하였다.

산업상 이용 가능성

- [0185] 본 발명에 따르면, 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시한 플라스틱 기재를 이용함으로써, 열가소성 수지를 직접 기재 상에 압출 라미네이트한 경우라도 기재와 열가소성 수지와 밀착이 양호한 적층체를 제공할 수 있다. 또한, 열가소성 수지에는 제한이 없기 때문에, 일반적인 열가소성 수지를 사용할 수 있고, 압출 라미네이트할 때에 기재에 대한 앵커 코팅제 또는 열가소성 수지에 대한 오존 처리 등이 필요 없기 때문에, 각종 포장 재료에 적용할 수 있다는 큰 이점이 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체의 단면도이다.
- [0033] 도 2는 도 2는 미처리 PET 필름의 XPS에 의해 얻어지는 C1s 파형 분리 해석 스펙트럼이다.
- [0034] 도 3은 미처리 Ny 필름의 XPS에 의해 얻어지는 C1s 파형 분리 해석 스펙트럼이다.
- [0035] 도 4는 미처리 PP 필름의 XPS에 의해 얻어지는 C1s 파형 분리 해석 스펙트럼이다.
- [0036] 도 5는 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 적층체의 단면도이다.
- [0037] 도 6은 PVA 함유 가스 배리어성 피막층의 XPS에 의해 얻어지는 C1s 파형 분리 해석 스펙트럼이다.
- [0038] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0039] 이하, 본 발명의 최선의 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 기재에 이용하는 플라스틱 필름은 적층체의 기재로서 일반적으로 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)나 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리이미드 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리아크릴니트릴 필름, 폴리이미드 필름 등을 들 수 있다. 기재는 연신, 미연신 중 어느 쪽이든 좋지만, 기계적 강도나 치수 안정성을 갖는 것이 좋다. 또한, 필름 표면에 코로나 처리 등의 처리를 실시할 수도 있다. 상기 중에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리프로필렌 필름이 바람직하게 이용된다.
- [0041] 기재의 열가소성 수지층이 설치되는 면과 반대측 표면에, 주지된 다양한 첨가제나 안정제, 예를 들면 대전 방지제, 자외선 방지제, 가소제, 윤활제 등을 사용할 수 있다. 또한, 이 면에, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 처리를 실시하거나, 무기 산화물 증착층, 금속 증착층, 코팅층, 인쇄층 등을 설치할 수 있다. 이들 층은 1층으로 한정되지 않고, 2층 이상 적층할 수도 있다. 예를 들면, 증착층을 설치하여 기재를 가스 배리어성 필름으로 할 수도 있다. 또한, 기재는 미리 각종 플라스틱 필름, 금속박, 열가소성 수지층 등과 라미네이트할 수도 있다. 기재를 구성하는 라미네이트의 방법으로는 건식 라미네이트, 압출 라미네이트 등 다양한 방법을 들 수 있다.
- [0042] 기재의 두께는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 기재 필름으로서는, 포장 재료로서의 적성을 고려하여 단체 필름뿐만 아니라, 상이한 성질의 필름을 적층한 필름을 사용할 수 있다. 또한, 압출 라미네이트에 의해 열가소성 수지층을 형성할 때의 가공성을 고려하면, 실용적으로는 기재의 두께는 3 내지 $200 \mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, 특히 6 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 있어서는, 기재와 열가소성 수지층과의 밀착을 강화하기 위해, 기재 표면에 플라즈마를 이용한 리액티브 이온 에칭(RIE)에 의한 전처리를 실시한다. 이 RIE에 의한 처리에 의해, 발생한 라디칼이나 이온을 이용하여 플라스틱 기재의 표면의 관능기량을 증가시킨다는 화학적 효과와, 기재 표면을 이온 에칭하여 비결정화시킨다는 물리적 효과의 두 효과를 동시에 얻을 수 있다. 이와 같이 RIE에 의한 전처리를 실시한 기재 상에, 용

용된 열가소성 수지를 압출함으로써, 기재와 열가소성 수지층의 밀착성을 견고한 것으로 할 수 있다. 이 RIE에 의한 전처리는 필요하다면 기재의 양면에 행할 수도 있다.

- [0044] 가공 속도, 에너지 레벨 등으로 표시되는 RIE의 처리 조건은 기재 종류, 용도, 방전 장치 특성 등에 따라 적절히 설정된다. 다만, 본 발명에 있어서는, 플라즈마의 자기 바이어스값을 200V 이상 2000V 이하, $E_d = (\text{플라즈마 밀도}) \times (\text{처리 시간})$ 으로 정의되는 E_d 값을 $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 이상 $10000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{초}$ 이하로 한 저온 플라즈마에 의한 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 자기 바이어스값 및 E_d 값이 상기 하한치보다 약간 낮은 값이라도 어느 정도의 밀착성을 발현하지만, 미처리품에 비하여 우위성이 낮다. 자기 바이어스값 및 E_d 값이 상기 상한치보다 높은 값이면, 강한 처리가 너무 걸려 기재 표면이 열화되어, 밀착성이 내려가는 원인이 된다. 플라즈마용 기재 및 그의 혼합비 등에 관해서는 펌프 성능이나 부착 위치 등에 따라 도입분과 실효분에서 유량이 다르기 때문에, 용도, 기재, 장치 특성에 따라 적절히 설정된다.
- [0045] 전처리를 실시한 기재 위에 압출 라미네이트되는 열가소성 수지는 적층이 가능하다면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌 수지, 중밀도 폴리에틸렌 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌- α, β -불포화 카르복실산 공중합체 및 그의 에스테르화물 또는 이온 가교물, 폴리프로필렌 수지, 프로필렌- α -올레핀 공중합체, 산 무수물 변성 폴리올레핀, 에폭시 변성 폴리올레핀 등의 수지를 들 수 있다. 이들은 단체로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합한 혼합물로 이용할 수도 있다.
- [0046] 상기와 같은 열가소성 수지를 기재 상에 압출 라미네이트함으로써 적층할 수 있다. 라미네이트시의 압출 온도는 특별히 한정되지 않으며, 사용하는 수지에 따라 적절히 결정할 수 있다. 열가소성 수지층의 두께는 5 내지 200 μm 가 바람직하고, 5 내지 100 μm 가 보다 바람직하다. 열가소성 수지층의 두께가 5 μm 보다 얇으면, 균일하게 압출하기 어려워 층의 두께가 불균일해진다. 열가소성 수지층의 두께가 200 μm 보다 두꺼우면, 예를 들면 열가소성 수지층을 열 밀봉했을 때에 열 밀봉 강도가 약해지는 등, 적층체로서의 물성이 저하될 가능성이 있다.
- [0047] 열가소성 수지에는 기재와의 밀착성을 방해하지 않는 범위에서, 슬립제, 정전 방지제, 흐림 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가제, 실리카, 산화티탄 등의 무기 충전제 등을 첨가할 수 있다.
- [0048] 2종 이상의 열가소성 수지를 공압출 방식으로 라미네이트할 수도 있다. 또한, 열가소성 수지층 상에 다른 플라스틱 필름을 적층할 수도 있다.
- [0049] 도 1에, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 적층체 (10)의 단면도를 나타낸다. 도 1에 나타난 바와 같이, 기재 (11)은 적어도 한쪽 면에, RIE 전처리가 실시된 처리 영역 (11a)가 형성되어 있다. 이 기재 (11)의 RIE 전처리가 실시된 면의 처리 영역 (11a) 상에 열가소성 수지층 (12)가 압출 라미네이트되어 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 적층체를, RIE 전처리를 실시한 기재 (11)과 열가소성 수지층 (12) 사이에 물을 침투시키면서 박리하면, 기재 (11) 자체가 처리 영역 (11a)에서 응집 파괴를 일으킴으로써 박리가 진행된다. 이러한 박리가 발생하는 것은 기재 (11)과 열가소성 수지층 (12)와의 밀착이 우수하기 때문으로서, 기재와 열가소성 수지층 사이에 강한 라미네이트 강도가 얻어진다. 한편, 기재 (11)에 RIE 전처리를 실시하지 않으면, 기재 (11)과 열가소성 수지층 (12)와의 층간에서 박리가 발생하여, 매우 약한 라미네이트 강도밖에 얻어지지 않는다.
- [0051] 본 발명에 따른 적층체의 기재에 대해서는 X선 광전자 분광법에 의한 측정(XPS 측정)을 이용하여, 피측정 물질인 기재의 표면으로부터 수 nm의 깊이 영역의 원자의 종류와 농도, 그 원자와 결합되어 있는 원자의 종류, 이들의 결합 상태를 분석할 수 있고, 원소 비율, 관능기 비율 등을 구할 수 있다.
- [0052] 도 2는 본 발명에 따른 적층체의 플라스틱 필름 기재로서 폴리에틸렌프탈레이트(PET) 필름을 사용했을 때에, PET 필름의 표면의 X선 광전자 분광 측정(X선원 MgK α , 출력 100 W)으로부터 얻어지는 C1s 파형의 피크 분리 해석 스펙트럼의 일례이다. C1s 파형은 C-C 결합 (1), C-O 결합 (2), COO 결합 (3)으로 분리된다. 각각의 결합 에너지의 값은 285.0 eV(C-C 결합), 286.6 내지 286.7 eV(C-O 결합), 288.9 내지 289.0 eV(COO 결합)이다.
- [0053] 본 발명에 있어서는, RIE에 의한 전처리를 행한 후의 PET 필름의 표면을 측정했을 때에, 원소 비율(O/C)이 0.49 이하, 바람직하게는 0.20 내지 0.49, 및/또는 C1s 파형 분리로부터 구해지는 관능기 비율(COO/C-C)이 0.33 이하, 바람직하게는 0.05 내지 0.33, 및/또는 C-C 결합의 반값폭이 1.340 내지 1.560 eV인 것과 같은 표면 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 기재로서 이용되는 PET가 이러한 표면 상태로 되어 있으면, 열가소성 수지의 압출 라미네이트를 행했을 때에 매우 양호한 밀착성을 발현시킬 수 있다. 표면 상태를 나타내는 수치가 상기

범위를 벗어나면, 상술한 RIE 처리에 의한 화학적, 물리적인 효과를 충분히 얻을 수 없어, 열가소성 수지층과의 밀착이 부족해지기 때문에 사용이 곤란해진다.

- [0054] 도 3은 본 발명에 따른 적층체의 플라스틱 필름 기재로서 폴리아미드(Ny) 필름을 사용했을 때에, Ny 필름 표면의 X선 광전자 분광 측정(X선원 MgK α , 출력 100 W)으로부터 얻어지는 C1s 파형의 피크 분리 해석 스펙트럼의 일례이다. C1s 파형은 C-C 결합 (1), C-N 결합 (4), NHC=O 결합 (5)으로 분리된다. 각각의 결합 에너지의 값은 285.0 eV(C-C 결합), 286.6 내지 286.7 eV(C-O 결합), 288.0 eV(NHC=O 결합)이다.
- [0055] 본 발명에 있어서는, RIE에 의한 전처리를 행한 후의 폴리아미드(Ny) 필름의 표면을 측정했을 때에, 원소 비율(O/(C+N))이 0.2 이상, 및/또는 C-C 결합의 반값폭이 1.380 내지 1.560 eV인 것과 같은 표면 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 표면 상태를 나타내는 수치가 상기 범위를 벗어나면, 열가소성 수지층과의 밀착이 부족해지기 때문에 사용이 곤란해진다.
- [0056] 도 4는 본 발명에 따른 적층체의 플라스틱 필름 기재로서 폴리프로필렌(PP) 필름을 사용했을 때에, PP 필름의 표면의 X선 광전자 분광 측정(X선원 MgK α , 출력 100 W)으로부터 얻어지는 C1s 파형의 피크 분리 해석 스펙트럼의 일례이다. C1s 파형은 C-C 결합 (1)만이다. 그의 결합 에너지의 값은 285.0 eV이다.
- [0057] 본 발명에 있어서는, RIE에 의한 전처리를 행한 후의 폴리프로필렌(PP) 필름의 표면을 측정했을 때에, 원소 비율(O/C)이 0.03 내지 0.135, 및/또는 C-C 결합의 반값폭이 1.320 내지 1.600 eV인 것과 같은 표면 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 표면 상태를 나타내는 수치가 상기 범위를 벗어나면, 열가소성 수지층과의 밀착이 부족해지기 때문에 사용이 곤란해진다.
- [0058] 본 발명에 따른 적층체를, 최외층 또는 중간층에 설치하여 각종 포장 재료로서 사용할 수 있다. 이하에 포장 재료의 구성의 4개의 예를 나타낸다. 특히, 하기 (ii) 또는 (iii)에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 적층체를 중간층에 이용하고, 추가로 이 적층체의 양측에 압출 라미네이트된 열가소성 수지층을 설치하는 경우에는, 기재의 한쪽 면에 상기 처리면을 형성하고, 다른 면에 앵커 코팅(AC)층을 설치하면 좋기 때문에, 특수한 설비를 설치하지 않더라도 라미네이트를 실시할 수 있어, 공정의 간략화 및 포장 재료의 비용 절감이 가능해진다.
- [0059] (i) 기재(RIE 처리면)/열가소성 수지층/직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)층
- [0060] (ii) PET/AC/열가소성 수지층/(RIE 처리면) 기재/AC/열가소성 수지층/직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)층
- [0061] (iii) OPP/AC/열가소성 수지층/(RIE 처리면) 기재/AC/열가소성 수지층/저밀도 폴리프로필렌(CPP)층,
- [0062] (iv) PET/잉크/AC/MAH-그래프트 PP/(처리면) PET/증착층/가스 배리어성 피막층(처리면)/MAH-그래프트 PP/CPP.
- [0063] 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 적층체는, 기재가 플라스틱 필름으로 이루어지는 기재 본체와, 그의 적어도 한쪽 면에 설치된, 수용성 고분자를 포함하는 가스 배리어성 피막층을 갖고, 상기 가스 배리어성 피막층의 표면에 플라즈마 처리에 의한 전처리를 실시하고, 전처리를 행한 면 위에 상기 열가소성 수지를 적층한 것일 수 있다.
- [0064] 이 적층체는, 예를 들면 수용성 고분자를 포함하는 가스 배리어성 피막층의 표면을, X선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 측정했을 때에, 수용성 고분자의 탄소-탄소 결합(C-C)과 탄소-수산기 결합(C-OH)의 관능기비 D(C-OH/C-C)가 0.25 이상 0.87 이하인 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, 기재 본체와 가스 배리어성 피막층 사이에 두께 5 내지 100 nm의 무기 산화물 증착층을 설치할 수 있다.
- [0066] 도 5에, 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 적층체 (20)의 단면도를 나타낸다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 기재 본체 (21)의 적어도 한쪽 면에, 무기 산화물 증착층 (22) 및 가스 배리어성 피막층 (23)이 순차적으로 형성되어 기재(가스 배리어성 필름)를 이루고 있다. 가스 배리어성 피막층 (23)의 표면에는, 플라즈마 처리 또는 코로나 방전 처리에 의한 전처리가 실시된 처리 영역 (23a)가 형성되어 있다. 가스 배리어성 피막층 (23)의 처리 영역 (23a) 상에 열가소성 수지층 (24)가 적층되어 있다. 상기 각 층은 기재 본체 (21)의 양면에 형성할 수도 있다. 또한, 상기 각 층은 다층으로 할 수도 있다.
- [0067] 기재 본체 (21)에 대해서는 이미 상술한 플라스틱 필름으로 이루어지는 기재에 대한 설명을 그대로 적용할 수 있다.
- [0068] 기재 본체 (21)에 가스 배리어성을 갖게 하기 위해, 필요에 따라 무기 산화물 증착층 (22)을 형성할 수 있다.

무기 산화물 증착층은 산화알루미늄, 산화규소, 산화주석, 산화마그네슘, 또는 이들의 혼합물 등의 무기 산화물의 증착층으로 이루어지고, 투명성을 가지면서 산소, 수증기 등에 대한 가스 배리어성을 갖는 층이면 좋다. 가열 살균 내성을 고려하면, 이들 중에서는 특히 산화알루미늄 및 산화규소를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 다만, 본 발명에서의 증착층은 상술한 무기 산화물로 한정되지 않고, 상기 조건에 적합한 재료이면 사용할 수 있다.

[0069] 무기 산화물 증착층 (22)의 두께는, 사용하는 무기 산화물의 종류·구성에 따라 최적치가 달라지지만, 일반적으로는 5 내지 300 nm의 범위가 바람직하고, 이 범위에서 적절히 선택된다. 막 두께가 5 nm 미만이면 균일한 막이 얻어지지 않거나 막 두께가 충분하지 않을 수 있어, 가스 배리어체로서의 기능을 충분히 할 수 없는 경우가 있다. 막 두께가 300 nm를 초과하면 막에 유연성을 갖게 할 수 없어, 성막 후에 절곡, 인장 등의 외적 요인에 의해 막에 균열을 일으킬 우려가 있다. 무기 산화물 증착층 (22)의 두께는 10 내지 150 nm의 범위가 보다 바람직하다.

[0070] 무기 산화물 증착층 (22)를 플라스틱 기재 본체 (21) 상에 형성하기 위해서는 다양한 방법이 있다. 예를 들면, 통상의 진공 증착법을 사용할 수 있다. 또한, 그 밖의 박막 형성 방법인 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 기상 성장법(CVD) 등을 이용할 수도 있다. 다만, 생산성을 고려하면, 현 시점에서는 진공 증착법이 가장 우수하다. 진공 증착법의 가열 수단으로는 전자선 가열 방식, 저항 가열 방식, 유도 가열 방식 중 어느 하나의 방식을 이용하는 것이 바람직하지만, 증발 재료의 폭 넓은 선택성을 고려하면 전자선 가열 방식을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 증착층과 기재와의 밀착성 및 증착층의 치밀성을 향상시키기 위해, 플라즈마 어시스트법이나 이온 빔 어시스트법을 이용하여 증착할 수도 있다. 또한, 증착층의 투명성을 올리기 위해 증착시에 산소 등의 각종 가스 등을 불어 넣는 반응 증착을 이용할 수도 있다.

[0071] 기재 본체 (21)과 무기 산화물 증착층 (22)와의 밀착을 강화하기 위해, 기재 본체 (21)의 표면에 플라즈마 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리를 행할 수도 있고, 기재 본체 (21)과 무기 산화물 증착층 (22) 사이에 앵커 코팅층을 설치할 수도 있다. 이들 층을 설치함으로써, 가스 배리어성 필름으로서의 적층체에 레토르트 처리, 보일 처리 등에 대한 가열 내성을 갖게 할 수 있어, 필름의 사용 범위가 넓어진다.

[0072] 기재 본체 (21)(또는 무기 산화물 증착층 (22)) 상에 가스 배리어성 피막층 (23)이 형성된다. 상기 가스 배리어성 피막층 (23)은 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리에스테르, 또는 아크릴 수지 등의 고분자 수지, 또는 다른 화합물을 포함하는 고분자 수지와 같이 고분자 수지를 포함하는 구성이면 좋다. 상기 가스 배리어성 피막층은 이들 고분자 수지를 용매에 용해시켜 도포 형성하는 것이 일반적이다.

[0073] 구체적으로는, 가스 배리어성 피막층 (23)은 수용성 고분자가 바람직하고, 수용성 고분자로서는 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 알긴산나트륨 등을 들 수 있다. 특히 폴리비닐알코올(이하, PVA라 약칭함)을 이용한 경우에 가장 우수한 가스 배리어성이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0074] 가스 배리어성 피막층 (23)은 무기 화합물이 포함될 수 있다. 이 무기 화합물로서는 1종 이상의 금속 알콕시드를 가수분해하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 금속 알콕시드는 화학식 $M(OR)_n$ (M: Si, Ti, Al, Zr 등의 금속, R: CH_3 , C_2H_5 등의 알킬기)로 표시되는 화합물이다. 이 중 테트라에톡시실란[$Si(OC_2H_5)_4$], 트리이소프로폭시알루미늄[$Al(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_3$]은 가수분해 후, 수계의 용매 중에 있어서 비교적 안정하기 때문에 바람직하다.

[0075] 가스 배리어성 피막층 (23)은, 구체적으로는 수용성 고분자를 물 또는 물/알코올 혼합 용매에 용해시킨 용액, 또는 상기 용액에 금속 알콕시드를 직접 또는 미리 가수분해시키는 등의 처리를 행한 후에 혼합한 용액을 제조하고, 이 용액을 기재 본체 (21)(또는 무기 산화물층 (22)) 상에 코팅한 후, 가열 건조함으로써 형성된다. 상기 용액에, 가스 배리어성을 손상시키지 않는 범위에서, 이소시아네이트 화합물, 실란 커플링제, 분산제, 안정화제, 점도 조정제, 착색제 등의 공지된 첨가제를 필요에 따라 가할 수 있다.

[0076] 수용성 고분자로서 PVA를 이용한 경우, PVA의 비율은 중량 비율로 혼합 용액의 전체 고형분량의 20 중량% 이상 50 중량% 이하가 바람직하고, 25 중량% 이상 45 중량% 이하의 범위가 보다 바람직하다. PVA가 20 중량%보다 적으면, 막의 유연성이 손상되기 때문에 가스 배리어성 피막층을 형성하는 것이 곤란하다. PVA가 50 중량%보다 많으면, 가스 배리어성 필름으로서의 적층체에 충분한 가스 배리어성을 제공할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

[0077] 가스 배리어성 피막층 (23)을 형성하는 혼합 용액 중에 실란 커플링제를 첨가하면, 가스 배리어성 피막층 (23)

의 내수성을 향상시킬 수 있고, 가스 배리어성 필름으로서의 적층체에 보다 양호한 가열 내성을 제공하여, 고온 고습하에서의 가스 배리어성의 열화를 보다 잘 방지할 수 있다. 실란 커플링제로서, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴옥시기, 우레이도기, 이소시아네이트기로부터 선택되는 유기 관능기를 갖는 것을 이용하면, 관능기가 소수성이기 때문에 내수성이 더욱 향상된다.

[0078] 실란 커플링제는 가수분해 후의 중량비로 환산하여, 혼합 용액 중의 전체 고형분량의 12 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, PVA와 실란 커플링제와의 합계가 전체 고형분량의 20 중량% 이상 50 중량% 이하인 것이 바람직하다. 실란 커플링제의 양이 많으면 가스 배리어성 피막층으로서의 기능이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다.

[0079] 증착층측에 열가소성 수지층을 설치하는 경우에는 가스 배리어성 피막층 (23)을 형성한 후의 표면에 플라즈마 처리를 행하여 표면에 처리 영역 (23a)를 형성한다. 이러한 표면 처리를 행하면, 가스 배리어성 피막층 (23)의 표면의 처리 영역 (23a)에 새로운 관능기가 도입되어 열가소성 수지와 밀착을 향상시킬 수 있다. 플라즈마 처리로서는, 대기압 플라즈마 처리, 저온 플라즈마 처리인 리액티브 이온 에칭 처리, 이온 충돌 처리 등 다양한 모드를 들 수 있지만, 이하에 나타내는 표면 상태가 되는 것과 같은 처리이면, 방법은 특별히 한정되지 않는다. 또한, 각종 처리 조건은 각각의 처리 방법에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0080] 도 6은 수용성 고분자로서 PVA를 이용했을 때에, 가스 배리어성 피막층의 표면의 X선 광전자 분광법(XPS) 측정으로부터 얻어지는 C1s 파형의 피크 분리 해석 스펙트럼의 일례이다. 측정 조건은 X선원으로서는 MgK α 를 이용하고, 출력을 100 W로 하였다. C1s 파형은 C-C 결합 피크 (6)과 C-OH 결합 피크 (7)로 분리된다. 각각의 결합 에너지의 값은 285.0 eV 부근(C-C 결합), 286.5 eV 부근(C-OH 결합)이다. C-C 결합과 C-OH 결합의 피크 강도로부터 관능기 비율 D(C-OH/C-C)를 구한다. 본 발명에 따른 가스 배리어성 필름으로서의 적층체에 있어서는, 가스 배리어성 피막층의 수용성 고분자의 C-C 결합과 C-OH 결합의 관능기비 D(C-OH/C-C)가 0.25 이상 0.87 이하인 것이 바람직하다. 관능기비 D가 0.25보다 작으면, 표면의 처리가 너무 진행되기 때문에 밀착성이 내려갈 뿐만 아니라, 가스 배리어성 피막층으로서의 기능도 손상된다. 관능기비 D가 0.87보다 크면, 처리 효과가 부족하고, 관능기가 도입되지 않기 때문에 충분한 밀착 강도가 얻어지지 않는다.

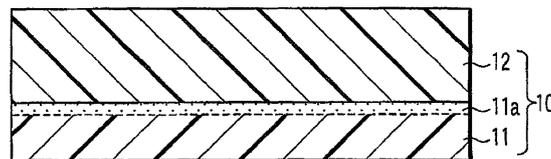
[0081] 또한, 가스 배리어성 피막층 (23)에 대하여, 전처리 후의 관능기비 D와 전처리 전의 관능기비 D⁰과의 비 D/D⁰이 0.30 이상 0.92 이하이면, 가스 배리어성 피막층 (23)과 열가소성 수지층과의 밀착이 더욱 견고해진다. D/D⁰가 상기 범위에서 벗어나면, 상기와 동일한 이유로 밀착성 개선 효과가 얻어지지 않는다.

[0082] 상기와 같은 표면을 갖는 가스 배리어성 피막층 (23) 상에 압출 라미네이트법에 의해 열가소성 수지층 (24)를 적층하면, 가스 배리어성 피막층 (23)과 열가소성 수지층 (24)의 밀착성이 향상된다. 열가소성 수지는 적층이 가능하면 특별히 제한은 없고, 상술한 바와 같이, 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌 수지, 중밀도 폴리에틸렌 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌- α, β -불포화 카르복실산 공중합체 및 그의 에스테르 화합물 또는 이온 가교물, 폴리프로필렌 수지, 프로필렌- α -올레핀 공중합체, 산 무수물 변성 폴리올레핀, 에폭시 변성 폴리올레핀 등의 수지를 들 수 있다. 이들은 단체로 이용할 수도 있고, 2종 이상 혼합한 블렌드로 이용할 수도 있다.

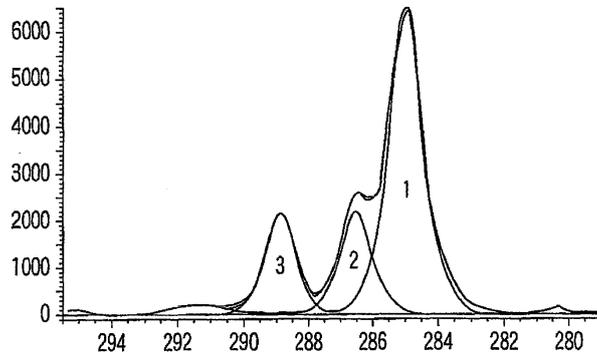
[0083] 라미네이트시의 압출 온도 및 열가소성 수지층의 두께에 대해서도 상술한 바와 같다. 첨가제에 대해서도 상술한 바와 같다. 또한, 2종 이상의 열가소성 수지를 공압출 방식으로 라미네이트할 수도 있고, 열가소성 수지층 상에 다른 플라스틱 필름을 적층할 수도 있다.

도면

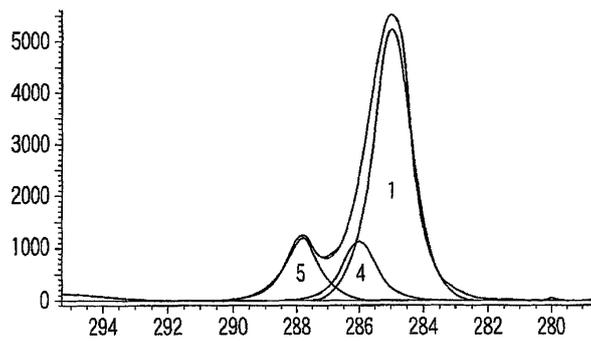
도면1



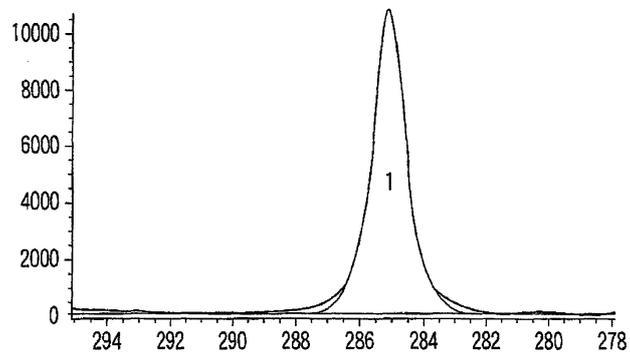
도면2



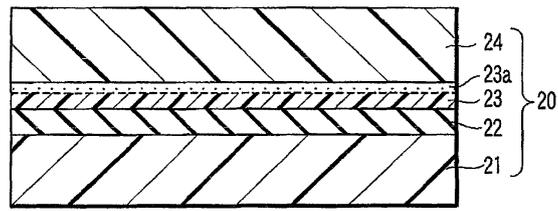
도면3



도면4



도면5



도면6

