

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B32B 27/18  
B32B 27/30  
B32B 9/00

(45) 공고일자 1999년03월20일  
(11) 등록번호 특0172625  
(24) 등록일자 1998년10월26일

(21) 출원번호	특1994-024987	(65) 공개번호	특1995-008114
(22) 출원일자	1994년09월30일	(43) 공개일자	1995년04월17일
(30) 우선권 주장	93-245443 1993년09월30일 일본(JP) 93-64187 1994년03월31일 일본(JP)		

(73) 특허권자            도판 인사츠 가부시카가이샤    후지타 히로미치  
                                  일본국 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고

(72) 발명자                마츠오 류키치  
                                  일본국 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시카가이샤  
                                  내  
                                  요시하라 도시아키  
                                  일본국 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시카가이샤  
                                  내  
                                  미야모토 다카시  
                                  일본국 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시카가이샤  
                                  내  
                                  가모 미카  
                                  일본국 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판 인사츠 가부시카가이샤  
                                  내

(74) 대리인                장용식, 정진상

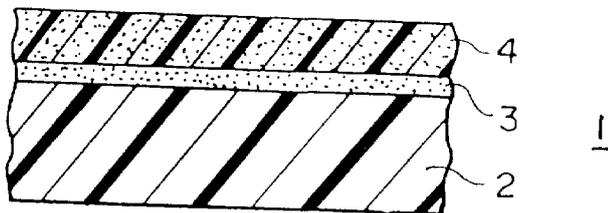
심사관 : 이희명

(54) 기체장벽 적층재

요약

기판, 그리고 무기화합물 박막층 및 보호층이 이 순서로 적층되어 이루어지는 기체장벽 적층재로서, 보호층은 무기화합물 박막층상에 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물을 함유하는 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이거나, 또는 무기화합물 박막층상에 수용성 중합체와 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 적어도 한가지를 함유하는 물기제 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

기체장벽 적층재

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 제1구체에 따른 기체장벽 적층재의 단면 개략도.

제2도는 본 발명의 제2구체에 따른 기체장벽 적층재의 단면 개략도이다.

## [발명의 상세한 설명]

## [기술분야]

본 발명은 식품, 약품 등의 포장의 분야에 사용되는 기체장벽 성질을 갖는 적층필름(기체장벽 적층필름)에 관한 것이다.

## [관련분야의 설명]

근년에, 식품, 의약품 등을 포장하기 위해 사용되는 포장재료는 내용물의 변질을 방지하기 위해, 특히 식품의 경우에 단백질 또는 지방 및 기름이 산화하거나 변성을 당하는 것을 방지하고 또한 맛과 신선도를 보존하기 위해서, 그리고 무균상태에서 취급할 것을 요하는 약품의 경우에 유효성분이 변질을 당하는 것을 방지하고 약효를 유지시키기 위해 포장재를 통과하는 산소 및 수증기 또는 내용물의 질을 변화시키는 원인이 되는 다른 기체들의 영향을 차단할 것이 요구된다. 따라서, 이러한 포장재에 이들 기체(기체상물질)를 차단하기 위한 기체장벽성을 부여하고자 추구하게 된다.

따라서, 포장필름으로서 이제까지 통상 사용되어온 것들은 폴리비닐알코올 (이후 PVA), 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체(EVOH) 또는 폴리비닐리덴클로라이드수지(이후 PVDC)와 같은 비교적 높은 기체장벽성을 갖는다고 통상 말하는 중합체로 이루어진 수지조성물로 형성된 적층 또는 피복을 갖는 기체장벽 적층필름들이다.

기체장벽성을 갖는 금속침착(deposited) 필름도 또한 널리 사용되고 있는데, 이것은 적합한 중합체 수지 조성물(이것은 그 자체는 높은 기체장벽성을 갖지 않는 수지로 이루어질 수도 있다)과 그 위에 침착된 알루미늄과 같은 금속 또는 금속화합물로 형성되어 있다. 오늘날, 무기화합물 침착된 필름이 개발되었는데, 이것은 투명성을 갖는 중합체 물질로 이루어진 기판과 진공증착과 같은 막형성 수단에 의해 기판에 형성된 일산화규소(SiO) 등의 규산화물(SiO<sub>x</sub>) 박막 또는 산화마그네슘(MgO) 박막과 같은 빛이 투과하는 박막으로 이루어진다. 이들 금속침착필름과 무기화합물 침착필름은 중합체 수지조성물로 형성된 상기 기체장벽 적층필름 보다 더 높은 기체장벽성을 가지며, 높은 습도의 환경에서 질저하를 덜 당하고 따라서 포장 필름으로서 통상적으로 사용되기 시작하고 있다.

그러나, PVA 또는 EVOH형 중합체 수지조성물로 이용하는 상기한 기체장벽 적층필름은 고온 또는 다습의 환경에서 기체장벽성이 나빠지게 되는, 특히 수증기 장벽성이 나빠지는 높은 온도 의존성 및 습도 의존성을 갖는다. 어떤 경우에는, 포장체가 어떻게 사용되는지에 따라, 끓여서 처리할 때, 또는 레토르트에서 처리할 때 기체장벽성은 크게 나빠진다.

PVDC형 중합체 수지조성물을 이용하는 기체장벽 적층필름은 낮은 습도 의존성을 가지나 1cm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>·일·기압 이하의 산소장벽성(산소투과)을 갖는 높은 기체장벽물질이 그로부터 사실상 어렵게 얻어질 수 있다는 문제를 갖는다. PVDC형 중합체 수지조성물은 또한 다량으로 염소를 함유하며 따라서 폐기물 처분방법, 예를들면, 열처리 또는 재순환에 대한 문제를 갖는다.

침착에 의해 형성된 금속 또는 금속화합물의 침착물을 갖는 상기 금속침착필름 또는 일산화규소(SiO) 등의 규산화물 박막 또는 산화마그네슘(MgO) 박막을 갖는 무기화합물 침착필름에 관해서는 수지필름과 금속침착물로 이루어진 적층재와 수지필름과 무기화합물 침착물로 이루어진 적층재로 예를 들 수 있는 바와 같이 그것들이 화학적 성질 및 열적 성질과 같은 성질들에 있어서 서로 매우 다른 성분들로 형성된 적층재이다. 따라서 양자간에 만족스러운 부착이 달성될 수 없다는 문제가 있다.

기체장벽층으로서 사용되는 무기화합물 침착된 박막은 또한 가요성을 결핍하고 기울이고 접는 것에 대한 내구성이 낮다. 따라서, 그것들을 취급하는데 주의를 해야한다. 특히, 포장재를 인쇄, 적층, 봉지제조 등을 위해 후작업할 때 균열을 일으켜 기체장벽성을 매우 불량하게 하는 문제가 있다.

무기화합물 침착된 박막과 같은 기체장벽층은 진공증착, 스퍼터링 또는 플라즈마 조력화학증착과 같은 진공방법에 의해 형성되며 또한 그것을 위해 사용된 장치가 고가인 문제도 있다. 또한, 기체장벽층이 이러한 진공방법에 의해 형성될 때 기판수지필름은 국부적으로 고온을 가질 수도 있고 따라서 기판이 손상되거나 기판이 저분자량을 갖는 부분 또는 가소제를 함유하는 부분등에서 분해 또는 기체 이탈을 당하여 기체장벽층으로서 제공되는 무기박막에 결함 또는 편향을 일으킬 수도 있다. 따라서 이러한 층들은 높은 기체장벽성을 달성할 수 없으며 또한 높은 생산비용의 문제가 있다.

이러한 상황하에서, 기판과 그위에 형성된 금속알루미늄 피복으로 이루어진 기체장벽재가 제안되어 있으며 일본 특허출원 공개 No. 62-295931에 개시된 바와 같다. 이 금속알루미늄 피복은 어느정도 가요성을 가지며 또한 액상피복에 의해 제조될 수 있다. 따라서 그것은 낮은 생산비용을 보장할 수 있다.

상기 기체장벽재는 기판이 단독으로 사용되는 경우와 비교하여 기체장벽성이 개선되었다고 말할 수 있으나 실제 사용에 있어서는 만족스러운 기체장벽성을 갖는다고 말할 수 없다.

기체장벽성이 부여된 수지피복 제품의 제조방법으로서, 일본 특허출원 공개 No. 5-9317은 또한 기판에 규산화물(SiO<sub>x</sub>) 침착된 박막을 형성시키는 단계와 그위에 SiO<sub>2</sub>입자와 수용성수지 또는 물기체 에멀션의 혼합물로 이루어진 용액을 피복하고 이어서 건조 시키는 단계로 이루어지는 방법을 개시하고 있다.

이 제조방법에 따르면, SiO<sub>x</sub> 침착된 박막상에 의해 SiO<sub>2</sub>입자와 수지의 혼합물로 형성된 층은 외력에 의해 변형시킬 때 SiO<sub>x</sub> 침착된 막을 통해 미세균열이 이어지는 것을 방지하여 균열부분을 보호할 수 있고 따라서 기체장벽성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

그러나 상기 방법으로 얻은 장벽재는 단지 침착된 막을 통해 미세균열이 이어지는 것만을 방지하여 기체장벽성이 저하되는 것을 방지하며 침착된 막을 단순히 보호하는 것을 위해서만 효과적이다. 따라서, 이 물질은 침착된 막보다 더 높은 기체장벽성을 가질 수 없으며 어떤 더 높은 기체장벽성도 달성할 수 없다는 문제를 남긴다.

## [발명의 개요]

본 발명의 목적은 가요성과 산소, 수증기 등에 우수한 기체장벽성을 가지며 내열성, 내습성 및 내수성을 가지고 또한 용이하게 제조될 수 있는 기체장벽 적층필름을 제공하는 것이다.

제1구체예에 따르면, 본 발명은 기판, 그리고 무기화합물 박막층과 보호층이 이순서로 적층되어 이루어지는 기체장벽 적층재를 제공하는데, 여기서 보호층은 무기화합물 박막층상에 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물을 함유하는 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된다.

제2구체예에 따르면, 본 발명은 또한 기판, 그리고 무기화합물 박막층과 보호층이 이 순서로 적층되어 이루어지는 기체장벽 적층재를 제공하는데, 여기서 보호층은 무기화합물 박막층상에 수용성 중합체와 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 적어도 한가지를 함유하는 물기제 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된다.

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 양호한 기체장벽성을 가지나 불충분한 가요성 때문에 균열을 일으키는 경향이 있는 무기화합물 박막층상에 형성된 특수 보호층을 특징으로 하며, 이 보호층은 무기화합물 박막층상에 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물을 함유하는 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이거나, 또는 무기화합물 박막층상에 수용성 중합체와 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 적어도 한가지를 함유하는 물기제 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이다. 이러한 보호층은 무기화합물 박막층에 생긴 균열 및 핀홀과 같은 어떤 결함도 메우며, 또한 무기화합물 박막층과 반응하여 기체장벽성을 크게 개선한다. 보호층은 또한 무기화합물 박막층에 접는 것에 대한 내구성을 부여하여 균열이 거의 일어나지 않게 한다. 핀홀, 입자경계 및 균열들과 같은 어떠한 결함이 일어날지라도 보호층은 그것들을 덮거나 메울 수 있고 또는 무기화합물 박막층을 박막층의 기체장벽성을 높게 유지하도록 보강할 수 있다. 더우기, 기체장벽 적층재는 내수성과 내습성을 부여받을 수 있다.

본 발명의 제1구체예에 따르는 기체장벽 적층재를 제1도를 참고하여 이하에 상세히 기술하기로 한다.

제1도에서, 기체장벽 적층재(1)는 기판(2), 그 위에 적층된 무기화합물 박막층(3), 그리고 그위에 또 적층된 보호층(4)으로 이루어진다.

제1구체예에서, 보호층(4)은 상기한 바와같이, 무기화합물 박막층상에 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물을 함유하는 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이다.

이와 같이 형성된 보호층(4)은 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물이 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트화합물로부터 유도된 층형태 3차원 가교결합된 구조로 유지되어 있는 구조를 갖는 것으로 추정된다.

여기서, 피복조성물에 함유된 금속알콕시드로서, 이하 식(1)로 표시되는 화합물이 사용될 수도 있다.



상기식에서 M은 Si, Ti, Al, Zr 또는 Sn과 같은 금속원자를 나타내며, n은 M의 원자가를 나타내고, 수가 n 개인 R들은 각각 독립적으로 저급알킬기를 나타낸다.

식(1)에서 바람직한 M은 용액안정성과 알콕시드의 생산비의 점에서 Si, Al 및 Zr을 예로 들 수 있다.

R로 표시되는 알킬기는 1 내지 6탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 예로 들 수 있는데, 예를들면, 메틸기, 이소프로필기 또는 부틸기이다.

식(1)의 특히 바람직한 금속알콕시드는 테트라에톡시실란, 트리이소프로필알루미늄 및 테트라부톡시지르코늄을 예로 들 수 있는데, 이것은 수성매질에서 안정한 가수분해물을 제공할 수 있다.

금속알콕시드의 가수분해물은 물과 촉매량의 산(예들들면, 염산)을 금속알콕시드에 첨가하고 이어서 교반함으로써 얻어질 수 있다. 본 발명에서, 금속알콕시드를 사전에 가수분해함으로써 얻어진 가수분해물이 사용될 수도 있다. 또 다르게는, 보호층을 형성하기 위한 조건하에 금속알콕시드를 가수분해하여 그것의 가수분해물이 형성되도록 한다.

두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물에 대해서는 바람직하게는 톨릴렌다이소시아네이트(이후 TDI), 트리페닐메탄트리이소시아네이트(이후 TTI), 이소포론다이소시아네이트(이후 IPDI), 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트(이후 TMDI), 또는 이들중 어떤 것의 중합체 또는 유도체를 예로 들 수 있다.

피복조성물에서 이소시아네이트 화합물에 대한 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물의 혼합비율에 관하여, 보호층은 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물이 너무 큰 비율이라면 부서지기 쉬워 파괴되는 경향이 있으며, 너무 작은 비율이면 보호층이 기체장벽성을 개선하기 위해 덜 효과적이 된다. 따라서, 이소시아네이트 화합물은 바람직하게는 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 100중량부를 기준으로 5 내지 400중량부, 더 바람직하게는 10 내지 300중량부의 양이 될 수 있다.

이러한 피복조성물에 염화제 1주석, 염화제 2주석 또는 이들의 혼합물로 예시되는 바와 같은 염화주석이 또한 첨가될 수도 있다. 이것은 안정한 용액의 형태로 피복조성물을 제조하고 균일한 피복을 형성시키는 것을 가능하게 만든다. 염화주석은 무수물이거나 아니면 수화물이어도 된다.

피복조성물에 멜라민화합물 또는 멜라민수지도 또한 더 첨가될 수도 있다.

이것은 염화주석의 첨가와 같은 효과를 얻는 것을 가능하게 한다. 멜라민화합물은 멜라민 단일 생성물 또

는 멜라민을 포름알데히드와 반응시킴으로써 얻은 메틸올멜라민 또는 디메틸올멜라민과 같은 부가 생성물을 예로 들 수 있다. 멜라민수지로서, 시판되는 공지의 멜라민 수지들이 사용될 수도 있다.

전술한 것 외에 분산제, 안정제, 점도개질제 및 착색제와 같은 공지의 첨가제들도 필요하다면 피복조성물에 적절히 첨가된다.

상기한 바와같이, 보호층(4)은 후기하는 무기화합물 박막층에 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된다.

피복조성물은 침지피복, 롤피복, 스크린앤쇄 및 분무피복으로 예시되는 바와같이 어떤 공지의 방법으로도 피복될 수 있으며 이들중 적합한 방법이 선택된다.

피복에 이어서 열 건조시키는 것을 위한 조건은 사용된 피복조성물에 함유된 성분들의 유형에 따라 다를 수 있다. 열 건조는 이소시아네이트 화합물의 중합을 용이하게 하는 온도에서 수행되어야 하며 또한 용제가 증발함에 따라 보호층에 핀홀을 일으키지 않아야 하기 때문에, 열 건조는 보통 40 내지 200°C, 바람직하게는 60 내지 180°C의 온도에서 수행된다.

이런식으로 형성된 보호층은 보통 0.01 내지 100 $\mu$ m, 바람직하게는 0.01 내지 50 $\mu$ m의 건조된 피복두께를 갖는데, 너무 얇은 층은 후기하는 무기화합물 박막층의 기체장벽성의 저하를 잘 방지할 수 없고 너무 두꺼운 층은 보호층 자체에 균열을 일으킬 수도 있기 때문이다.

본 발명의 제1구체예에서, 무기화합물 박막층(3)은 박막으로 형성될 때 기체장벽성을 나타낼 수 있는 무기 화합물로 형성된다. 이러한 무기화합물은 바람직하게는 규소(Si), 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 주석(Sn)의 산화물, 질화물 또는 플루오르화물, 또는 이들중 어떤 것들의 복합체를 예로 들 수 있다. 특히, 무기화합물 박막층은 바람직하게는 산화알루미늄 박막층인데, 이것은 무색투명하며 레토르트 처리 및 굽이는 것에 대해 양호한 적합성을 갖는다.

무기화합물 박막층(3)은 예를들면, 진공증착, 스퍼터링 또는 플라즈마조력 화학증착(플라즈마 CVD)에 의해 형성될 수 있다.

무기화합물 박막층(3)은 50 내지 3,000 옹스트롬, 바람직하게는 50 내지 2,000 옹스트롬의 두께를 갖는데, 너무 얇은 층은 박막 연속성에 대한 문제를 일으킬 수 있고 너무 두꺼운 막은 가요성의 감소를 가져와 균열을 일으키는 경향이 있다.

기판(2)으로서, 포장재료용 기판으로서 통상 사용되는 중합체 시트 또는 필름재료를 사용하는 것이 가능한데, 이들중 용도에 따라 적합한 재료를 선택할 수 있다.

이러한 재료는 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 같은 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 나일론-6 및 나일론-66과 같은 폴리아미드, 폴리염화비닐, 폴리이미드 및 이들의 공중합체를 예로 들 수 있다.

이러한 기판(2)에, 대전방지제, 자외선흡수제, 가소제, 윤활제, 착색제 등이 필요하다면 첨가될 수도 있다.

기판(2)의 표면은 또한 코로나방전처리 또는 정착처리와 같은 표면개질 처리를 시킬 수도 있다. 이것은 기판(2)과 무기화합물 박막층(3) 간의 부착의 개선을 가져올 수 있다.

본 발명의 제2구체예에 따르는 기체장벽 적층재를 이하 기술하기로 한다.

이 구체예에 따르는 기체장벽 적층재의 단면 개략도를 제2도에 나타낸다.

제2도에서, 참고번호 10으로 표시한 기체장벽 적층재는 기판(2), 거기에 적층된 무기화합물 박막층(3), 그리고 거기에 더 적층된 보호층(5)으로 이루어진다. 이 구체예에서, 기판(2)과 무기화합물 박막층(3)은 본 발명의 제1구체예에 따르는 기체장벽 적층재에 대해 기술된 것과 같은 구성을 가질 수도 있다. 따라서, 보호층(5)은 이하에 상세히 기술하기로 한다.

제2구체예에서, 보호층(5)은 상기한 바와같이, 무기화합물 박막층상에 수용성 중합체와 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 적어도 한가지를 함유하는 물 기체 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 층이다.

이와 같이 형성된 보호층(5)은 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 하나 또는 둘 다를 층형태 수용성 중합체에 유지하고 있는 구조를 갖는 것으로 추정된다.

이 구체예에서, 물 기체 피복조성물에 함유된 수용성 중합체로서, 막을 형성할 수 있는 어떤 중합체도 적절히 사용될 수가 있다. 예를 들면, PVA, 폴리비닐피롤리돈, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 및 알긴산나트륨을 사용하는 것이 가능하다. 특히, PVA가 양호한 기체장벽성을 스스로 갖는 것으로서 바람직하게 사용된다. 이것을 제외한 같은 조건에서, PVA의 사용은 최상의 기체장벽성을 갖는 기체장벽 적층재를 제공할 수 있다. 본 발명에서, PVA는 폴리비닐아세테이트의 가수분해에 의해 얻어지는데, 수십 퍼센트의 아세트산기가 남아 있는 소위 부분적으로 가수분해된 PVA와 또한 단지 몇 퍼센트 아세트산기가 남아 있는 소위 완전히 가수분해된 PVA를 포함할 수도 있다. 그것에 대한 특별한 제한은 없다.

제2구체예에서 사용된 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 또는 (b) 염화주석은 본 발명의 제1구체예에 따르는 기체장벽 적층재에서 사용된 것들과 같은 것일 수도 있다. 피복조성물에서 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 및/ 또는 (b) 염화주석에 대한 수용성 중합체의 혼합비율에 관해서, 보호층은 수용성 중합체가 너무 큰 비율이라면 기체장벽성을 개선하기 위해 덜 효과적이며 또한 불량한 내수성을 가질 수도 있다. 한편 너무 작은 비율이면 보호층은 부서지기 쉬워 파괴되는 경향이 있다.

따라서, (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 및/ 또는 (b) 염화주석은 바람직하게는 수용성 중합체의 고체함량 100중량부를 기준으로 총 10 내지 1,900중량부, 더 바람직하게는 10 내지 900중량부의 양이

될 수 있다.

물기제 피복조성물에 대한 용매로서, 물 또는 물과 에탄올 같은 저급알코올의 혼합용매를 사용하는 것이 가능하다.

이러한 피복조성물에, 이소시아네이트기 화합물, 실란커플링제, 분산제, 안정제, 점도개질제 및 착색제와 같은 공지의 첨가제들이 필요하다면 적절히 더 첨가될 수도 있다.

특히 이소시아네이트 화합물의 첨가는 보호층의 내수성 및 내습성에 있어서 큰 개선을 가져올 수 있다. 이러한 이소시아네이트 화합물은 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 TDI, TTI, IPDI, TMXDI를 포함할 수도 있고 이중 어떤 것도 바람직하게 사용될 수 있다.

상기한 바와 같이, 보호층(5)은 무기화합물 박막층(3)상에 물기제 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조 시킴으로써 형성된다.

물기제 피복조성물은 침지피복, 롤피복, 스크린인쇄 및 분무피복으로 예시되는 바와같이 어떤 공지의 방법으로도 피복될 수 있으며 이들중 적합한 방법이 선택된다.

피복에 이어서 열 건조시키는 것을 위한 조건은 사용된 물기제 피복조성물에 함유된 성분들의 유형에 따라 다를 수 있다. 열 건조는 보호층에 핀홀을 일으키지 않는 온도에서 수행되어야 하기 때문에, 열 건조는 보통 60 내지 200°C, 바람직하게는 80 내지 180°C의 온도에서 수행된다.

이런식으로 형성된 보호층(5)은 보통 0.01 내지 100 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 건조된 피복두께를 갖는데, 너무 얇은 층은 무기화합물 박막층의 기체장벽성의 저하를 잘 방지할 수 없고 너무 두꺼운 층은 보호층 자체에 균열을 일으킬 수도 있기 때문이다.

상기한 바와 같은 본 발명의 제1구체에 또는 제2구체에 따르는 기체장벽 적층재(1 또는 10)의 보호층(4 또는 5)에, 또는 보호층(4 또는 5)이 제공되어 있는 쪽과 반대 쪽에서 기판(2)에 인쇄층 또는 열 밀봉성 열가소성 수지층이 또한 적층될 수도 있다. 이러한 층은 샌드 라미네이션에 의해 다른 수지와 함께 적층될 수도 있다.

상기한 바와 같은 본 발명의 기체장벽 적층재는 높은 기체장벽성과 또한 우수한 가요성, 내수성 및 내습성을 가지며 다른 수지가 함께 적층될때 기계적 강도에 있어서도 또한 개선될 수 있다. 따라서, 높은 습도의 환경에서도 기체장벽성을 잃지 않을 수 있고 식품 및 약품과 같은 내용물이 질저하를 일으키지 않고 장기간 보관될 수 있다.

그것의 기체장벽성은 인쇄, 적층 및 봉지제조를 사용하여 포장체를 형성시킬 때에도 손상되지 않는다.

[실시예]

본 발명을 실시예를 제공함으로써 이하에 상세히 기술하기로 한다.

[실시예 1내지 6 및 비교예1]

기판으로서 제공되는 12 $\mu\text{m}$ 두께 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이후 PET) 필름의 각 표면에 400 $\text{\AA}$ 의 층 두께를 갖는 박막층을 침착원으로서 SiO(산화규소)를 사용하여 전자방사 히터시스템에 따라 진공증착에 의해 형성시킨 다음 이하 나타난 바와 같은 배합과 비율로 다음 성분들을 혼합함으로써 제조된 피복조성물을 바코더에 의해 그 위에 피복하고 이어서 드라이어를 사용하여 120°C에서 1분간 건조시켜 약 0.3 $\mu\text{m}$ 의 층두께를 갖는 보호층을 형성시켰다. 이와 같이 기체장벽 적층필름이 얻어졌다.

피복조성물의 성분들

(A) 10.4g의 테트라에톡시실란 [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>; 이후 TEOS]에 4.5g의 0.1N염산을 첨가하고 이어서 30분간 교반하여 가수분해를 행하고 생성물을 에틸아세테이트로 희석시켜 SiO<sub>2</sub>에 의한 고체함량이 3중량%가 되도록 함으로써 제조된 가수분해된 용액.

(B) ZrO<sub>2</sub>에 의한 고체함량으로서 3중량%의 테트라부톡시 지르코늄 [Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]의 에틸아세테이트용액.

(C) 3중량%의 이소포론디아소시아네이트(IPDI)의 에틸아세테이트용액.

(D) 3중량%의 테트라메틸크실렌디아소시아네이트(TMXDI)의 에틸아세테이트용액.

(E) 3중량%의 염화제1주석(무수)의 에틸아세테이트용액.

(F) 3중량%의 멜라민의 에틸아세테이트용액.

(G) 3중량%의 포르말린의 수용액.

보호층 피복조성물의 조성 :

조성	비합	혼합비율 (중량%)
No.1	(A)/(C)	60/40
No.2	(A)/(D)	70/30
No.3	(A)/(D)/(E)	70/30/2
No.4	(A)/(D)/(F)	70/30/2
No.5	(A)/(D)/(G)	70/30/1
No.6	(B)/(D)	70/30

이와 같이 얻은 기체장벽 적층재의 기체장벽성은 그들의 산소투과와 수증기 투과를 측정함으로써 평가하였다. 산소투과는 산소투과측정장치(MOCN OXTRAN 10/40A, Modern Controls, Inc. 제)를 사용하여 25℃ 및 100% RH의 환경에서 측정하였고, 수증기 투과는 수증기투과 측정장치(PERMATRAN W6, Modern Controls, Inc.제)를 사용하여 40℃ 및 90% RH의 환경에서 측정하였다.

얻은 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 1로서, 피복없이 침착된 필름으로만 형성된 필름을 제조하고 마찬가지로 평가하였다.

[표 1]

실시예 No.	보호층 피복조성물	산소투과	수증기투과
		(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · 일 · 기압)	(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · 일 · 기압)
1	No.1	0.5	0.5
2	No.2	0.6	0.5
3	No.3	0.5	0.3
4	No.4	0.4	0.2
5	No.5	0.5	0.4
6	No.6	0.6	0.5
비교예			
1	없음	2.5	1.8

이들 결과로 알수 있는 바와같이, 침착된 필름에 피복조성물이 가해진 실시예 1 내지 6은 보호층 피복을 가하지 않은 비교예 1 보다 더높은 산소장벽성과 수증기 장벽성을 갖는다.

[실시예 7,8 및 비교예 2]

실시예 2 및 4의 적층된 필름을 각각 폴리올-이소시아네이트형 접착제를 사용하여 신장시키지 않은 폴리프로필렌(CPP : 30μm두께)에 결합하되 전자의 피복표면(보호층표면)을 후자의 접착제표면과 마주 대하게하여 적층된 필름을 제조하였다.

이와 같이, 각각 실시예 7 및 8의 기체장벽 적층필름이 얻어졌다. 그들의 산소투과와 수증기투과를 같은 식으로 측정하고 그들의 결합강도를 또한 측정하여 평가를 하였다. 결합강도는 15mm의 샘플폭, T-박리 그리고 300mm/분의 박리속도의 조건하에 측정하였다.

얻은 결과를 표2에 나타내었다.

비교예 2로서, 비교예 1에서 사용된 것과 같은 적층된 필름에 CPP를 적층시키고 마찬가지로 평가를 하였다.

[표 2]

실시예 No.	보호층 피복조성물	산소투과	수증기투과	결합강도 (g)
		---(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·일·기압)---		
7	No.2	0.5	0.4	830
8	No.4	0.3	0.1	950
비교예				
2	없음	2.0	1.3	750

실시예 7 및 8 그리고 비교예 2의 적층필름을 인장시험기를 사용하여 주어진 신장도에서 인발시키고 그후 그들의 산소투과와 수증기투과를 측정하고 가요성도 평가하였다.

얻은 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

신장도 (%)	산소투과 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·일·기압)			수증기투과 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·일·기압)		
	실시예 7	실시예 8	비교예 2	실시예 7	실시예 8	비교예 2
0	0.5	0.3	2.0	0.4	0.1	1.3
2.5	0.6	0.4	7.3	0.7	0.4	4.2
5.0	0.8	0.5	22	1.0	1.2	8.0
7.5	2.1	1.6	85	2.2	1.7	12
10.0	5.0	2.5	125	5.3	4.8	12

비교예 2의 필름은 몇 퍼센트의 신장도에서 인장변형에 견디지 못하였고 SiO<sub>2</sub>박막에 균열을 일으켜 기체장벽성에 크게 감소를 가져왔다. 한편, 본 발명에 따르는 기체 장벽 적층필름은 5%까지의 신장도에서 질저하를 거의 나타내지 않았고 또한 더 인장변형 후에도 단지 약간의 질저하만을 나타내었다. 따라서, 후자 필름은 침착필름만으로 이루어진 비교예 2의 적층필름과 비교하여 합리적인 가요성을 갖는다.

[실시예 9 내지 11 및 비교예 3 내지 5]

기판으로서 제공되는 12 $\mu$ m두께의 PET필름의 한쪽에 400옹스트롬의 층두께를 갖는 박막층을 각각 침착원으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 또는 MgO를 사용하여 전자방사히터시스템에 따라 진공증착에 의해 형성시켰다. 다음에, 이와 같이 형성된 각 박막층에 조성 No.4의 피복조성물을 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 보호층을 형성시켰다. 이와 같이, 각각 실시예 9 내지 11의 기체장벽 적층필름이 얻어졌다.

이와 같이 얻은 적층재에 관하여, 산소투과와 수증기투과를 측정함으로써 마찬가지로 평가를 하였다. 비교예 3 내지 5로서, 피복이 없는 대응 샘플들을 또한 제조하고 마찬가지로 평가를 하였다.

얻은 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

실시예 No.	침착원	보호층 피복조성물	산소투과 ---(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·일·기압)---	수증기투과
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No.4	0.3	0.1
3*	"	없음	2.6	1.2
10	SnO <sub>2</sub>	No.4	0.6	0.4
4*	"	없음	1.5	1.5
11	MgO	No.4	0.4	0.1
5*	"	없음	2.6	1.0

## \* 비교예.

표 4로 부터 알수 있는 바와같이, 이와 같이 제공된 보호층은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>또는 MgO를 사용하여 무기화합물 박막층을 형성할때도 산소장벽성과 수증기 장벽성에 있어서 큰 개선을 가져온다.

[실시예 12 내지 16 및 비교예 6 내지 9]

기판으로서 제공되는 12 $\mu$ m두께 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이후 PET) 필름의 각 표면에 400옹스트롬의 층 두께를 갖는 박막층을 침착원으로서 SiO(산화규소)를 사용하여 전자방사 히터시스템에 따라 진공증착에 의해 형성시킨 다음 이하 나타낸 바와 같은 배합과 비율로 다음 성분들을 혼합함으로써 제조된 물기제 피복조성물을 바코터에 의해 그 위에 피복하고 이어서 드라이어를 사용하여 120℃에서 1분간 건조시켜 약 0.3 $\mu$ m의 층두께를 갖는 보호층을 형성시켰다. 이와 같이 기체장벽 적층필름이 얻어졌다.

물기제 피복조성물의 성분들

(A) 10.4g의 테트라에톡시실란 [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; 이후 TEOS]에 89.6의 0.1N염산을 첨가하고 이어서 30분간 교반하여 가수분해를 행함으로써 제조된 SiO에 의한 고체함량이 3중량%인 가수분해된 용액.

(B) 90g의 80℃ 뜨거운 물에 6.0g의 트리이소프로폭시알루미늄[Al(O-2'-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 이후 TPA]을 용해시키고 이어서 4g의 5N 염산을 첨가하여 분산(해교)을 수행함으로써 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 고체 함량이 3중량%의 가수분해된 용액.

(C) 3중량%의 염화제1주석(무수)의 물/에탄올용액(물/에탄올 : 50/50 중량비).

(D) 3중량%의 염화제2주석(무수)의 수용액.

(E) 3중량%의 폴리비닐피롤리돈의 물/이소프로필알코올용액(물/이소프로필알코올 : 90/10 중량비).

(F) 3중량%의 폴리비닐피롤리돈의 물/에탄올용액(물/에탄올:50/50 중량비).

(G) 물기제 그라비아 잉크 : 단지 물기제 부형제를 사용함.

고체함량으로서 10중량%의 아크릴수지의 물/에탄올용액(물/ 에탄올:50/50 중량비).

## 보호층 물기제 피복조성물의 조성

조성	배합	혼합비율 (중량%)
No.7	(A)/(E)	60/40
No.8	(A)/(B)/(F)	50/10/40
No.9	(C)/(E)	60/40
No.10	(A)/(C)/(E)	40/30/30
No.11	(A)/(D)/(E)	40/30/30
No.12	(E)	100
No.13	(F)	100
No.14	(G)	100

이와 같이 얻은 기체장벽 적층재를 40℃와 90% RH에서 유지된 일정한 온도 및 습도의 환경에서 4주간 보관하고 보관 전과 후의 기체장벽성을 산소투과와 수증기 투과를 측정함으로써 평가하였다. 산소투과는 산소투과측정장치(MOCON OXTRAN 10/40A, Modern Controls, Inc. 제)를 사용하여 25℃ 및 100% RH의 환경에서 측정하였고, 수증기 투과는 수증기투과 측정장치(PERMATRAN W6, Modern Controls, Inc.제)를 사용하여 40℃ 및 90% RH의 환경에서 측정하였다.

얻은 결과를 표 5에 나타내었다.

비교예 6 내지 9로서, 보호층 피복없이 침착된 필름으로만 형성된 필름과 수용성 중합체만으로 형성된 피복필름 또는 물기제 잉크만으로 형성된 피복필름을 각각 갖는 기체장벽 적층재를 또한 제조하고 마찬가지로 평가를 하였다.

[표 5]

실시예 No.	보호층 물기제 피복조성물	산소투과		수증기투과	
		보관전	보관후	보관전	보관후
		(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · 일 · 기압)		(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · 일 · 기압)	
12	No.7	0.3	0.5	0.3	0.6
13	No.8	1.0	1.5	1.5	1.8
14	No.9	0.3	0.6	0.4	0.8
15	No.10	0.2	0.3	0.1	0.2
16	No.11	0.3	0.6	0.2	0.4
비교예					
6	피복없음	2.3	2.3	1.8	1.8
7	No.12	1.4	2.4	1.5	1.7
8	No.13	1.7	2.1	1.5	1.9
9	No.14	1.6	2.0	1.2	1.7

이들 결과로부터 알수 있는 바와같이, 물기제 피복조성물이 침착필름에 가해지는 실시예 12 내지 16의 적

층필름은 보호층 피복이 가해지지 않는 비교예 6의 필름보다 더 높은 산소장벽성 및 수증기 장벽성을 나타낸다.

비교예 7 내지 9의 필름들은 기체장벽성에 있어서 약간의 개선을 가져오나 고습도의 환경에 보관한 후에 기체장벽성의 감소를 나타낸다.

[실시에 17, 18 및 비교예 10 내지 13]

실시에 12 및 15와 비교예 6 및 9의 적층된 필름을 각각 폴리올-이소시아네이트형 접착제를 사용하여 신장시키지 않은 폴리프로필렌(CPP : 30 $\mu$ m두께)에 결합하되 전자의 피복표면(보호층표면)을 후자의 접착제 표면과 마주 대하게하여 적층된 필름을 제조하였다. 이와 같이, 기체장벽 적층필름이 얻어졌다. 그들의 산소투과 및 수증기투과와 그들의 결합강도를 또한 측정하여 평가를 하였다. 결합강도를 15mm의 샘플 폭, T-박리 그리고 300mm/분의 박리속도의 조건하에 측정하였다.

얻은 결과를 표 6에 나타내었다.

SiO<sub>2</sub>박막의 형성이 얼마나 효과적인지 실시에 17 및 18과 비교예 11에 대하여 시험하기 위해, 대응 피복조성물을 SiO<sub>2</sub>박막을 형성시키지 않은 PET필름에 피복하여 각각 0.3 $\mu$ m의 층 두께를 갖는 보호층을 형성시켰다.

이와 같이, 각각 비교예 12 내지 14의 적층필름을 얻고 마찬가지로 측정 및 평가를 하였다.

[표 6]

실시에 No.	보호층 물기체 피복조성물	기판 (PET)	산소투과	수증기투과	결합강도 (g)
17	No.7	SiO-침착	0.2	0.2	355
12*	"	SiO-침착없음	0.5	12	120
-----					
18	No.10	SiO-침착	0.1	0.1	340
13*	"	SiO-침착없음	0.3	10.5	185
-----					
10*	없음	SiO-침착	1.8	1.6	350
-----					
11*	No.14	SiO-침착	1.5	1.5	180
14*	"	SiO-침착없음	120	12	50

\* 비교예.

결과들로부터 알수 있는 바와같이, SiO<sub>2</sub>박막이 기판에 형성되지 않을지라도 산소 장벽성은 어느정도 달성될 수 있으나 수증기 장벽성은 낮다. SiO<sub>2</sub>박막이 기판에 형성될때, 높은 산소기체 장벽성과 높은 수증기 장벽성이 달성될 수 있고 또한 SiO<sub>2</sub>박막이 없는 필름과 비교하여 결합강도로 크게 개선된다.

실시에 17과 비교예 10 및 11의 적층필름은 인장시험기를 사용하여 주어진 신장도에서 인발되었고 그후 그들의 산소투과 및 수증기투과를 측정하고 가요성을 또한 평가하였다.

얻은 결과를 표 7에 나타내었다.

[표 7]

신장도 (%)	산소투과 ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{기압}$ )		수증기투과 ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{기압}$ )			
	실시에 17	비교예 10	비교예 11	실시에 17	비교예 10	비교예 11
0	0.2	1.8	1.5	0.2	1.6	1.5
2.5	0.2	5.9	2.5	0.3	4.0	1.7
5.0	0.4	34	22	0.5	10	8.0
7.5	0.7	110	85	1.0	12	12
10.0	1.0	125	125	1.4	12	12
20.0	3.5	125	125	5.0	14	13

보호층을 갖추고 있지 않은 비교예 2의 필름은 몇 퍼센트의 신장도에서 인장변형에 대하여 견디지 못하고 SiO 박막에 균열을 일으켜 기체장벽성의 큰 감소를 가져왔다. 한편, 본 발명에 따르는 기체장벽 적층필름은 10%까지의 신장도에서 거의 질저하를 나타내지 않았고 또한 더 인장변형 후에도 단지 약간의 질저하만을 나타내었다. 따라서 후자의 필름이 침착필름만으로 이루어진 비교예 2의 적층막과 비교하여 합리적인 가요성을 갖는다. 물기제 그라비아 잉크를 피복함으로써 형성된 비교예 11의 적층필름은 몇 퍼센트의 신장도에서 인장변형을 당하기 시작하였고 이때 질저하가 어느 정도 방지되었으나 단지 약간에 불과하였다.

[실시에 19 내지 21]

기판으로서 제공되는 12 $\mu\text{m}$ 두께의 PET필름의 한쪽에 400옹스트롬의 층두께를 갖는 박막층을 각각 침착원으로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO 또는 MgO를 사용하여 전자방사히터시스템에 따라 진공증착에 의해 형성시켰다. 다음에, 이와 같이 형성된 각 박막층에 조성 No.10의 피복조성물을 사용하여 실시에 12와 같은 방법으로 보호층을 형성시켰다. 이와 같이, 각각 실시에 19 내지 21의 기체장벽 적층필름이 얻어졌다.

이와 같이 얻은 적층재에 관하여, 산소투과와 수증기투과를 측정함으로써 마찬가지로 평가를 하였다.

얻은 결과를 표 8에 나타내었다. 참고로, 비교예 3내지 5(보호층 피복없음)의 적층필름에 대한 측정결과도 표 8에 함께 나타내었다.

[표 8]

실시에 No.	침착원	보호층 물기제 피복조성물	산소투과 수증기투과 ---( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{일} \cdot \text{기압}$ )---	
			산소투과	수증기투과
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No.10	0.3	0.2
3*	"	없음	2.8	1.2
-----				
20	SnO <sub>2</sub>	No.10	0.5	0.5
4*	"	없음	1.5	1.5
-----				
21	MgO	No.10	0.6	0.3
5*	"	없음	2.6	1.0

\* 비교예.

표 8로부터 알수 있는 바와같이, 이와 같이 제공된 보호층은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO 또는 MgO를 사용하여 무기화합물 박막층을 형성할때도 산소장벽성과 수증기 장벽성에 있어서 큰 개선을 가져온다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

기판, 그리고 무기화합물 박막층 및 보호층이 이 순서로 적층되어 이루어지는 기체장벽 적층재에 있어서, 상기 보호층은 상기 무기화합물 박막층상에 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물을 함유하는 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속알콕시드는, 다음 식(1)로 표시되는 것을 특징으로하는 기체장벽 적층재.

$$M (OR) n \quad (1)$$

상기식에서 M은 금속원자를 나타내며, n은 M의 원자가를 나타내고 수가 n 개인 R들은 각각 독립적으로 저급알킬기를 나타낸다.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 식(1)에서 M은 Si, Al 또는 Zr 인것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 금속알콕시드는 테트라에톡시실란, 트리이소프로필알루미늄 또는 테트라부톡시지르코늄인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 두개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물은 톨릴렌다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 테트라메틸크실렌다이소시아네이트, 또는 이들중 어떤 것의 중합체 또는 유도체인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 6

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 피복조성물은 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 100중량부를 기준으로 5 내지 400중량부의 양으로 이소시아네이트화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 7

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 피복조성물은 염화주석을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 8

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 피복조성물은 멜라민화합물 또는 멜라민수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 기체 장벽 적층재.

#### 청구항 9

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 보호층은 0.01 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 10

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 규소, 알루미늄, 티탄, 지르코늄 또는 주석의 산화물, 질화물 또는 플루오르화물, 또는 이들중 어떤 것들의 복합재로 형성하는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 산화알루미늄 침착층인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 12

제1항 내지 제4항중 어느 한항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 50옹스트롬 내지 3,000옹스트롬의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 13

기판, 그리고 무기화합물 박막층 및 보호층이 이 순서로 적층되어 이루어지는 기체장벽 적층재에 있어서, 상기 보호층은 상기 무기화합물 박막층상에 수용성 중합체와 (a) 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물과 (b) 염화주석중 적어도 한가지를 함유하는 무기계 피복조성물을 피복하고 이어서 열 건조시킴으로써 형성된 것을 특징으로하는 기체장벽 적층재.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 금속알콕시드는, 다음 식(1)로 표시되는 것을 특징으로하는 기체장벽 적층재.

$$M (OR) n \quad (1)$$

상기식에서 M은 금속원자를 나타내며, n은 M의 원자가를 나타내고 수가 n 개인 R들은 각각 독립적으로 저급알킬기를 나타낸다.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 식(1)에서 M은 Si, Al 또는 Zr 인것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 16**

제14항에 있어서, 상기 금속알콕시드는 테트라에톡시실란, 트리이소프로필알루미늄 또는 테트라부톡시지르코늄인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 17**

제13항에 있어서, 상기 염화주석은 염화제1주석, 염화제2주석, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 18**

제13항 내지 제17항중 어느 한항에 있어서, 상기 수용성 중합체는 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 알긴산나트륨인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 수용성 중합체는 폴리비닐알코올인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 20**

제13항 내지 제17항중 어느 한항에 있어서, 상기 물기제 피복조성물은 수용성 중합체의 고체함량 100중량부를 기준으로 총 10중량부 내지 1,900중량부의 양으로 금속알콕시드 또는 그것의 가수분해물 및/또는 염화주석을 함유하는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 21**

제13항 내지 제17항중 어느 한항에 있어서, 상기 보호층은 0.01 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 22**

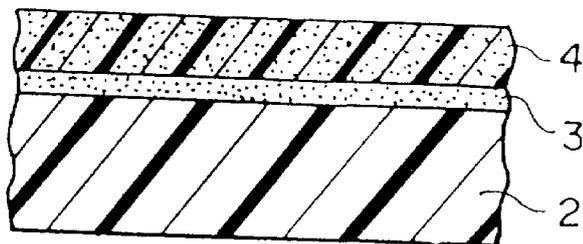
제13항 내지 제17항중 어느 한항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 규소, 알루미늄, 티탄, 지르코늄 또는 주석의 산화물, 질화물 또는 플루오르화물, 또는 이들중 어떤 것들의 복합재로 형성하는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 산화알루미늄 침착층인 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**청구항 24**

제13항 내지 제17항중 어느 한항에 있어서, 상기 무기화합물 박막층은 50옹스트롬 내지 3,000옹스트롬의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기체장벽 적층재.

**도면****도면1**

도면2

