

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B32B 27/36

(45) 공고일자 1995년 10월 21일
(11) 공고번호 특 1995-0012795

(21) 출원번호	특 1987-0011145	(65) 공개번호	특 1988-0004945
(22) 출원일자	1987년 10월 06일	(43) 공개일자	1988년 06월 27일
(30) 우선권주장	86/13978 1986년 10월 06일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	롱-벨랑 필름즈 로제 리우프레이 프랑스공화국 꾸르브부와 92408 쾨 별 두메 25		

(72) 발명자 베에르 그로장
프랑스공화국 생-포이 레 리옹 69110 뤼 알렉산더 베르띠에 14
(74) 대리인 윤여범, 박해선

심사관 : 이희명 (책자공보 제4188호)

(54) 개선된 접착성을 갖는 복합 폴리에스테르 필름 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 접착성을 갖는 복합 폴리에스테르 필름 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 각종 최종용도 피복막들에 대하여 개선된 접착성을 나타내는 배향 복합 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

본 발명에서 의미하는 상술한 표현 "최종용도 피복막"이란 전문가들에게 주지되어 있는, 고도로 다양한 공업적 용도를 만족시키는 특성들을 배향 폴리에스테르 필름에 부여하는 피복막을 나타낸다. 많은 공업적용도에 대하여 폴리에스테르 필름을 직접 사용할 수는 없으며, 각각의 용도에 적합하게 피복막을 증착시킨후에만 사용할 수 있다는 것이 공지되어 있으며 ; 예로서 수제도 또는 드레이싱 제도 책상용 매팅(matting) 피복막, 사진용 감광성 피복막, 마이크로필름, 인쇄폴렌 또는 전자복사용 디아조 피복막, 인쇄피복막, 각종 자료(음향, 영상, 데이터 처리) 기록용 자기 피복막, 금속 피복막 및 포장용으로 사용되는 폴리에스테르 필름의 기체-투과특성을 변환시키는 피복막을 들 수 있다.

또한, 통상적으로 최종 용도 피복막을 폴리에스테르 필름의 표면에 결합시키는 것이 용이하지 않다는 것이 공지되어 있다. 사실상, 폴리에스테르 필름은 비교적 부드러운 표면을 갖고, 제한된 화학적 반응성을 갖고며 및 용매들에 대하여 매우 저조한 민감성을 갖는다. 따라서, 대부분의 경우에 있어서 다소 복잡한 화학제제에 따라 형성시키고자 하는 막들을 사용할 수 있도록 하는 "접착 프라이머" 피복막을 먼저 사용할 필요가 있다. 일반적으로, 변환기를 사용하여 상기 접착 프라이머(또는 고정 코우트)를 도포한다. 따라서 뒤이어 만들어지는 도표에 따라 프라이머의 특성을 선택하는 것이 용이하다.

필름 제조업자들이 자체적으로 각종 수단을 이용하여 필름의 표면을 변형시키고자 시도해왔다. 상기 목적으로 접착 프라이머로서 각종 유형의 폴리머들의 사용이 제안되어 왔다. 대부분의 경우에 있어서, 라텍스형태로 사용하는 것이 바람직한 아크릴계 중합체 또는 공중합체, 또는 변성 코폴리에스테르 및 특히 자체구조내에 친수성기 및 특히 술폰닐옥시기(히드록시술폰닐기 또는 그들의 금속염)가 존재하는 특징을 갖는 코폴리에스테르가 사용된다. 술폰닐옥시기(술폰화 코폴리에스테르)를 함유하는 코폴리에스테르로 폴리에스테르 필름을 피복하는 방법은 그 자체가 술폰닐옥시기의 함량과 관련된 폴리에스테르의 친수성 특성의 다소에 좌우된다. 코폴리에스테르를 물에 용해시키거나 또는 분산될 수 있을 정도로 상기 함량이 충분히 높을 경우, 상기 수용액 또는 분산액으로 폴리에스테르 필름을 피복시킴으로써 피복막을 형성시킬 수 있다(참고, 프랑스 특허 1,401,581 및 1,602,002호, 미국 특허 제4,476,189, 유럽특허 제 78,559호). 술폰화 코폴리에스테르를 물에 분산시킬 수 없는 경우(불용 또는 난용)에 있어서는, 종래의 폴리에스테르와 술폰화 코폴리에스테르를 동시압출시킴으로써 증착시키는 것이 바람직하다(참고, 일본특허 출원 공보 제50/134,086 및 54/153,883). 본 발명이 속하는 분야의 공업은 궁극적인 사용자의 각종 요구와 부합될 수 있는 광범위한 이용스펙트럼을 갖는 접착 프라이머와, 함께 폴리에스테르 필름을 사용하는 추세이다.

그러나 종래의 접착 프라이머를 사용하여서는 상기 유형의 필름을 생산하는 것이 가능하지 못했다. 본 발명은 친수성 또는 친유기 특성을 갖는 각종 최종 용도 피복막에 사용할 수 있는 복합 폴리에스

테르에 대한 상술한 공업적 요구와 정확히 부합되도록 하고 및 상술한 공업적 요구가 폴리에스테르 필름에서 요구되는 다른 특성들, 특히 절삭성에 영향을 미침이 없이 수행되도록 하고자하는 것이다. 특히, 전환 및/ 또는 보관온도에서 접착 프라이머가 필름 폐색 현상을 유발하지 않는 것이 중요하다. 마지막으로, 접착 프라이머를 함유하는 폴리에스테르가 이들 혼합물로부터 생산되는 필름의 특성들에 결과적으로 심각한 영향을 미침이 없이 혼합되지 않은 폴리에스테르의 압출로 재순환될 수 있어야 하는 것도 동일하게 중요하다. 사실상, 필름제조와 병행하여 폐기물로부터 폴리에스테르를 회수하는 것이 최근의 관례이다. 요약하면, 본 발명의 주제는 전환 및/ 또는 보관 온도에서 폐색되지 않으며 및 자체의 폐기물을 생산되는 필름의 특성들을 심각하게 변화시키지 않으면서 종래 폴리에스테르의 압출에 재순환시키기가 용이한, 각종 최종 용도 피복막에 대하여 개선된 접착성을 갖는 신규 복합 배향 폴리에스테르 필름이다.

보다 상세히는, 본 발명의 주제는 최소한 1쪽면에 감수성 코폴리에스테르를 주원료로 하는 접착 프라이머피복막(B)의 층이 인접하고 있는 결정성 또는 반결정성 폴리에스테르의 바탕필름(A)으로 구성된, 최종 용도 피복막에 대하여 개선된 접착성을 갖는 배향 복합 폴리에스테르 필름에 관한 것으로서 (B)층이 하기 3원 혼합물 : a) 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르, b) 감수성 코폴리에스테르 및 c) 유기용매들에 대해 민감성을 갖는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르로 구성됨을 특징으로 한다.

본원 발명에서 "결정화 가능한 폴리에스테르"는 용융 상태로 다이를 통해 압출시킨후, 비결정성 중합체를유출시키고, 이어서 결정성 또는 반결정성 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 생산하는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 정의한다. 중합체 결정도는 X-선 회절, 온도차 분석(참고, 에스. 에이취. 린(S. H.Lin) 등, J. Polymer Sci. Polymer Symposium 71 121~135[1984]) 및 밀도시험과 같이 전문가들에게 잘 알려져 있는 통상적인 방법을 이용하여 측정한다.

바탕층 (A)의 제조용으로서 및 접착 프라이머층(B)를 구성하는 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르 결정성 또는 반결정성 구조를 갖으며 연신 배향된 폴리에스테르 필름을 제조하기 위한 목적으로 통상적으로 사용되는 폴리에스테르 및 코폴리에스테르이다. 이들 폴리에스테르는 소수성 및 에스테르류, 케톤류 또는 할로겐화, 특히 염소화 탄화수소와 같은 공업적 유기용매에 대하여 비교적 민감하지 않은 특성을 갖는다. 보다 상세히 설명하면, 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용하는 결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르는 $10^{-2} \text{ (cal/cm}^3)^{3/2}$ 의 용해도 부피를 갖는다. 상술한 용해도 부피의 정의는 씨. 한센(C. Hansen)이 제이. 페인트 테크놀로지(J. Paint Techology) 39(1967) 505호 104면 및 511호 505 및 511면에 기술한 바 있다.

바탕층(A)이 제조용으로서 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르로서 1종 이상의 디카르복실산(들)로부터 또는 그들의 저급 알킬에스테르로부터 (테레프탈산, 이소프탈산, 2,5-나프탈렌디카르복실산들 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 숙신산, 세바신산, 아디프산, 아젤라인산, 디페닐디카르복실산 및 헥사히드로테레프탈산) 및 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜 및 1,4-시클로헥산디메탄올 및 폴리옥시 알킬렌 글리콜(폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 이들의 랜덤 또는 블록 공중합체)과 같은 1종 이상의 디올류 또는 폴리올류로부터 생산된 임의의 필름-형성 폴리에스테르가 사용가능하다. 공중합체를 사용할 경우, 이들은 결정도에 관하여는 단량체 성분(들)을 총 분한 비율로 함유하여야 한다. 테레프탈산으로부터 유도된 단일폴리에스테르 및 코폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 코폴리에스테르를 사용하는 경우에 있어서는 2산 반복단위의 80% 이상으로 테레프탈레이트 반복 단위의 비율을 갖는 것이 바람직하고, 90% 이상으로 갖는 것이 보다 더 바람직하다. 에틸렌글리콜로부터 및 1,4-부탄디올로부터 유도된 폴리에스테르 및 코폴리에스테르가 바탕층(A) 제조용으로서 및 (B)층을 형성하는 접착 프라이머의 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용하기에 바람직한 부류의 중합체를 형성한다. 본 발명을 수행하는데 있어서, (A)층 및 (B)층에서 사용하는 결정성(결정화 가능한) 중합체들을 일치시키는 것이 필수적이다. 이때, 폴리에스테르가 α -클로로페놀내에서 25°C에서 측정 한 고유점도가 0.6~0.75dl/g인 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 것이 유리하다.

본 발명에 따른 복합 필름의 (B)층의 성분(b)로서 사용하는 감수성 (또는 친수성) 코폴리에스테르는 상기(B)층에 물 및 최종 피복막의 수성 또는 수소화 유기 조성물에 대한 친화도를 부여한다. 본 발명에서 의미하는 "감수성 코폴리에스테르"란 상온에서 물에 대하여 약간이라도 육안관찰이 가능한 반응(팽창, 혼탁, 용해)을 나타내는 생성물을 나타낸다. 상기 물질로서는 자체 구조내에 친수성기를 함유하는 코폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 친수성기들은 그들의 특성에 따라 달라질 수 있으나, 유리 산성기 또는 이들의 금속 또는 암모늄염을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 상세히는, 다수의 히드록시술포닐기 또는 이들 기들로부터 유도된 금속 또는 암모늄염을 함유하는 코폴리에스테르를 사용하는 것이 편리하며, 이하에서는 편의를 기하기 위해 이들 모두를 "옥시술포닐기"란 표현으로 기술하기로 한다.

보다 더 상세히 설명하자면, 프라이머(B)의 성분(b)로서 하기 일반식 (1)의 옥시술포닐기 다수를 함유하는 코폴리에스테르를 사용한다 :



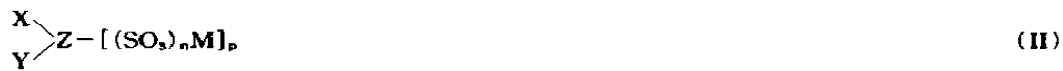
식중, n은 1 또는 2이고 및 M/은 수소원자, 알칼리 금속(예, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속(칼슘, 바륨), 암모늄 양이온 또는 4급 암모늄 양이온이다.

옥시술포닐기들을 함유하는 코폴리에스테르는 공지의 제품들로서 ; 이들 코폴리에스테르는 특히 프랑스특허 제1,401,581 및 1,602,002호에 이미 발표된 바 있다. 이들 코폴리에스테르는 1종 이상의 방향족 디카르복실산을 1종 이상의 지방족 디올류 및 1개 이상의 옥시술포닐기를 함유하는 1종 이상의 2작용기성 화합물과 중축합시킴으로써 제조할 수도 있다.

옥시술포닐기를 함유하는 2작용기성 화합물로서는 프랑스특허 제1,602,002호 또는 미국특허 제

3,779,993호에 발표된 것들과 같은 디카르복실산 또는 디올류를 들 수 있으며, 옥시술포닐기는 방향족 라디칼과 결합되어 있는 것이 바람직하다.

옥시술포닐기들을 함유하는 2작용기성 화합물들중에서 하기 일반식(II)의 방향족 산을 사용하는 것이 보다 더 바람직하다.



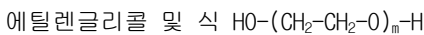
식중, M 및 n은 상기에서 정의한 바와 같고, Z는 다가 방향족 라디칼이며, X 및 Y는 히드록시카르보닐라디칼 또는 유도체 : 저급 지방족 알코올의 에스테르 또는 산 할로겐화물(염화물, 브롬화물)이고 및 p는 정수 1 또는 2이다.

상기 일반식(II)내에서, Z는 보다 상세히 설명하면, 페닐 라디칼 또는 2 또는 2개 이상의 오르토- 또는 페리 축합된 페닐 라디칼들의 조합 또는 알킬렌(에, 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌) 또는 알킬리덴(프로필리덴) 라디칼 또는 에테르, 케톤 또는 술포기들과 같은 비활성 기들에 의해 함께 결합된 2개 이상의 페닐기들의 조합을 나타낸다.

옥시술포닐기를 함유하는 디카르복실산의 구체적인 예로서는 히드록시술포닐테레프탈산, 히드록시술포닐이소프탈산(특히, 5-술포이소프탈산), 히드록시술포닐-오르토-프탈산, 4-히드록시술포닐-2,7-나프탈렌디카르복실산, 히드록시술포닐디메틸-4,4'-디카르복실산, 히드록시술포닐-4,4'-디히드록시카르보닐디페닐술포산, 히드록시술포닐-4,4'-디히드록시카르보닐디페닐에탄산, 5-(히드록시술포닐페녹시)이소프탈산 및 5-(히드록시술포닐프로폭시)이소프탈산을 들 수 있다. 히드록시술포닐이소프탈산으로부터 유도된 친수성 코폴리에스테르가 본 발명에 따른 복합 필름 제조용으로서 극히 적합하다.

친수성기들을 함유하는 코폴리에스테르를 제조하기 위한 목적으로 사용되는 비술포화 디카르복실산으로서의 통상적으로 폴리에스테르를 생산하기 위한 것들을 사용한다. 이와 관련지어 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디히드록시카르보닐디페닐술포 및 4,4'-디히드록시카르보닐디페닐 에테르를 들 수 있다. 이들 산들은 그 자체로서 또는 서로 혼합하거나 또는 아디프산, 숙신산 또는 세바신산들과 같은 포화 지방족 디카르복실산과 혼합하여 사용할 수 있다. 테레프탈산 및 이소프탈산을 사용하는 것이 바람직하고, 이들 2가지 산의 혼합물을 사용하는 것이 보다 더 바람직하다.

친수성기를 함유하는 코폴리에스테르를 제조하기 위한 목적으로 사용가능한 디올류로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 시클로헥산디에탄올, 디에틸렌글리콜 및 트리-, 테트라-, 펜타- 및 헥사에틸렌글리콜을 들 수 있다. 특히 에틸렌글리콜 및 그의 올리고머가 적합하다. 이들은 그 자체로서 또는 서로 혼합하거나 및/ 또는 다른 디올류와 혼합하여 사용할 수 있다.



(식중, m은 정수 2~100이다)의 올리고머의 혼합물이 바람직하다. 후자인 경우에 있어서, 에틸렌글리콜의 올리고머 함량은, 술포화 폴리에스테르의 중량 백분율로 나타내어 최소한 2% 이상이고 30%를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 5~25중량%의 비율이 적당하다.

친수성 코폴리에스테르내에서 옥시술포닐기의 순환 반복단위의 함량은 광범위하게 달라질 수 있다. 상기 함량은 동일한 특성(2산 또는 디올)의 순환 반복단위의 총수로 나타내어 5~20%가 바람직하다. 따라서, 옥시술포닐기를 함유하는 디카르복실산을 사용할 경우, 후자로부터 유도된 순환 반복단위의 수는 다른 디카르복실산으로부터 유도된 순환 반복단위 총수의 5~2%가 된다.

프라이머(B)의 성분(b)로서 사용되는 옥시술포닐기를 함유하는 코폴리에스테르중에서 자체 사슬내에 다수의 테레프탈레이트 5-옥시술포닐이소프탈레이트 반복단위, 필요에 따라 이소프탈레이트 및 에틸렌글리콜 및/ 또는 그의 올리고머들로부터 유도된 다수의 반복단위를 함유하는 것들을 사용하는 것이 바람직하다. 3-옥시술포닐이소프탈레이트 순환 반복단위의 수가 디카르복실산으로부터 유도된 반복단위 총수의 5~20%인 코폴리에스테르를 사용하는 것이 유리하다. 코폴리에스테르가 테레프탈레이트 및 이소프탈레이트 반복단위 둘다를 함유하는 경우에 있어서, 후자가 테레프탈레이트/이소프탈레이트 전체의 70% 이하인 것이 바람직하다. 이소프탈레이트 반복단위의 수는 전체의 5~70%인 것이 적당하다.

전술한, 친수성기를 함유하는 코폴리에스테르는 공지의 종래 방법들로 수득할 수도 있다. 따라서, 제 1단계로서 어느 한쪽의 반응물 군이 친수성기(들)를 함유하는 2작용기성 화합물을 함유하는, 디올(들)과 카르복실산(들)의 메틸에스테르를 반응시켜 통상적인 축매존재하에 트랜스에스테르화 반응을 수행할 수 있다. 또 다른 방법에 따르면, 2가지 예비중축합물을 제조하여-그들중 1종이 친수성기를 함유하는 순환 반복단위를 갖음-보다 높은 분자량의 공중합체가 수득될 때까지 통상적인 축매존재하에 반응시킨다. 친수성기를 함유하는 코폴리에스테르는 블록 코폴리에스테르 또는 랜덤 코폴리에스테르일 수 있다.

3원 혼합물의 성분(C)로서 사용되는, 유기용매에 대하여 민감한 폴리에스테르(또는 친유기성 폴리에스테르)는 에스테르, 케톤 및 할로겐화 탄화수소군의 유기용매들과 접촉시킬 경우, 상온에서 어느 정도 육안관찰이 가능한 반응(팽창, 혼탁, 겔화)을 나타내는 중합체이다. 상기 친유기성 폴리에스테르로서는 10⁻²(cal/cm³)^{3/2} 보다 큰 용해도 부피를 갖는 것이 바람직하고, 10⁻¹(cal/cm³)^{3/2} 보다 큰 용해도 부피를 갖는 것보다 더 바람직하다.

사용 가능한 친유기성 폴리에스테르로서는 상술한 군의 통상적인 용매, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트 및 디클로로에탄과 같은 용매들에 대하여 민감성을 나타내는 반복단위를 함유

하며, 바람직하기로는 결정화되지 않거나 비결정성인 단일 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 들 수 있다.

친유기성 폴리에스테르는 1종 이상의 지방족 및/ 또는 방향족 디카르복실산 및 상술한 군의 용매들에 대한 적당한 감수성을 중합체들에 부여하기 위한 목적으로 알맞게 선택된 1종 이상의 지방족 디올로부터 제조할 수도 있다.

친유기성 폴리에스테르를 제조하기 위한 목적으로 사용하는 산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산과 같은 방향족 2산류 및 아디프산, 숙신산, 세바신산, 1,10-데칸디카르복실산 및 1,4-시클로헥산디카르복실산과 같은 지방족 지환족 2산류를 들 수 있다.

디올류를 중에서 에틸렌글리콜 및 그의 올리고머(디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜), 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 시클로헥산디메탄올 및 네오펜틸글리콜을 사용할 수 있다.

친유기성 폴리에스테르는 단일중합체 또는 공중합체로서, 단 자신의 사슬들이 구성하는 2작용기성 화합물이 상술한 바와 같은 용매 민감성 특히 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 부여할 수 있어야 한다. 사실상, 지방족 탄화수소 반복단위를 충분한 양으로 폴리에스테르 사슬내에 도입하여 용매들에 민감한 폴리에스테르를 형성시켜야 한다. 따라서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 테레프탈산, 방향족 2산 및 에틸렌글리콜로부터 및/ 또는 그의 올리고머들로부터 유도된 결정성 또는 결정화 가능한 코폴리에스테르는 본 발명에서 의미하는 용매-민감성 폴리에스테르로 사용될 수 없다. 테레프탈산 및 에틸렌글리콜 및/ 또는 그의 올리고머들로부터 유도된 코폴리에스테르를 친유기성 폴리에스테르로 사용하고자 하는 경우에 있어서, 상기 코폴리에스테르는 다른 방향족(예, 이소프탈산) 및/ 또는 지방족(아디프산) 및/ 또는 에틸렌글리콜 및 그의 올리고머 이외의 디올류, 특히 알킬렌 잔기가 3 또는 그 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬렌 디올(예, 부탄올, 네오펜틸 글리콜 또는 비스히드록시메틸시클로헥산)로부터 유도된, 본 발명에서 의미하는 용매-민감성을 나타내기에 충분한 비율의 순환 반복단위를 함유하여야 한다. 이들 순환 반복단위의 비율은 이들의 특성 및 각각의 개별적인 경우에 있어서 측정하고자 하는 요구에 따라 좌우된다.

본 발명에서 의미하는 친유기성을 갖는 임의의 단일 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 사용할 수 있으나, 에틸렌테레프탈레이트 반복단위 및 용매선택성, 특히 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 나타내기에 충분한 비율의, 다른 2산류 및/ 또는 다른 디올류로부터 유도된 반복단위를 함유하는 코폴리에스테르가 접착 프라이머의 성분(c)로 사용되는 친유기성 코폴리에스테르의 군으로서 바람직하다. 상기 코폴리에스테르로서는 테레프탈산, 에틸렌글리콜 및 시클로헥산디메탄올로부터 또는 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 네오펜틸글리콜로부터 유도된 것을 들 수 있다.

프라이머(B)를 형성하는 3원 혼합물내에서의 a), b) 및 c)의 중량 비율은 광범위하게 다를 수 있으며, 성분 b) 및 c)의 특성 및 수성 또는 유기 최종 피복재에 대하여 접촉성을 촉진시키기 위한 것인가 여부에 따라 달라진다. 3원 혼합물의 3가지 성분들의 비율이 하기 범위이도록 하고 : a) 혼합물의 30~65중량%, b) 혼합물의 15~60중량%, c) 혼합물의 10~55중량% 및 하기 범위를 갖는 것이 보다 바람직하다 : a) 35~60%, b) 20~55% 및 c) 10~50%.

본 발명에 따른 복합 필름의 (A) 및/ 또는 (B)층은 양호한 미끄럼성을 부여함으로써 막 표면의 조도를 변성시키기 위한 목적의 미립자들을 함유할 수도 있다.

사용하는 충전제들은 중합체성 조성물내에 도입된 미립자 및/ 또는 촉매 잔류물 또는 침전 보조제로부터 유래된 입자들일 수도 있다. 중합체성 조성물에 미세한 비활성 입자들을 첨가함으로써 도입하는 것이 바람직하다.

입자들의 존재량은 막 전체가 0.05~1%, 바람직하기로는 0.02~0.5중량%의 입자들을 함유하도록 하는 양이다. 이들 입자들의 평균 부피직경은 통상적으로 0.1~5미크론, 바람직하기로는 0.2~3미크론이다.

첨가하는 비활성 입자들의 특성은 광범위하게 달라도 무방하며 : 무기입자(원소 주기율표의 II, III 및 IV군에 속하는 원소들의 산화물 또는 염), 또는 그밖에 다른 중합체성 입자들일 수 있다. 사용할 수 있는 충전제로서는 : 실리카, 실리코알루미네이트, 탄산칼슘, MgO, Al₂O₃, BaSO₄ 및 TiO₂ 를 예로 들 수 있으며, 여러가지 충전제들의 혼합물을 사용하여도 무방하다.

(B)층이 미세분리된 상태의 입자들을 함유할 경우, 후자는 혼합물을 구성하는 임의의 1종 이상의 폴리에스테르와 함께 도입될 수 있다. 이들은 중합체성 조성물내에 도입된 미립자 및/ 또는 촉매 잔류물 또는 침전보조제가 침전되어 형성된 입자들일 수도 있다.

본 발명의 또 다른 유형에 따르면, (A) 및/ 또는 (B)층이 필름 공업 분야에서 통상적으로 사용되는 각종첨가물, 예를들면 필름이 재순환될 수 있도록 하는 열안정화제를 부수적으로 함유할 수도 있다.

본 발명에 따른 복합 필름은 단일(B)층 또는 2개의 (B)층(바탕층(A)의 각각의 면위에 B층을 갖음)을 갖을 수 있다. 이때, 각각의 (B)층은 동일하거나 다를 수도 있다.(B)층은 3원 혼합물을 형성하는 폴리에스테르 a), b) 및 c)의 특성 및/ 또는 혼합물내의 a), b) 및 c)의 비율 및/ 또는 충전제의 존재 또는 부재 및/ 또는 충전제의 비율, 또한 그들의 두께면에서 다를 수 있다.

3원 혼합물의 성분으로 사용하는 결정성, 반결정성 또는 결정화가능한 폴리에스테르(a)는 (A)층을 형성하는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르와 동일하거나 다를 수 있다. 차이는 폴리에스테르의 특성 및/ 또는 어느 한쪽 폴리에스테르내의 충전제의 존재 여부 및/ 또는 각각의 폴리에스테르의 충전제 함량 및/ 또는 충전제의 입자크기 분포 및/ 또는 충전제의 특성면에서 나타난다. 따라서, 예를들면 (A)층을 형성하는 폴리에스테르가 폴리에틸렌테레프탈레이트일 수 있고 및 3원 혼합물의 성분(a)는 20% 이하의 이소프탈레이트 반복단위를 함유하는 결정성 또는 결정화가능

한 에틸렌테레프탈레이트/이소프탈레이트 코폴리에스테르일 수 있으며, 또는 그 밖에 (A)층을 형성하는 폴리에스테르가 비충전 폴리에틸렌 에틸렌테레프탈레이트이고 및 3원 혼합물의 성분(a)는 충전제를 함유하는 동일한 폴리에스테르일 수도 있다.

본 발명에 따른 복합 필름이 단지 1개의 (B)층만을 갖는 경우에 있어서, (A)층이 다른 한쪽면은 (A) 및 (B)층과는 다른 (C)층을 갖는다. (C)층은 형성되는 폴리에스테르의 특성 및/ 또는 어느 한쪽층내의 충전제의 존재여부 및/ 또는 특성 및/ 또는 입자크기 분포 및/ 또는 이들 충전제의 비율면에서 (A)층과 다를 수 있다. 결과로서, 본 발명에 따른 복합 필름에 있어서 (B)층과 반대되는 면의 표면 특성(지형)을 변성시키는 편리한 수단을 제공한다. 따라서 필름의 최종 용도에 적합하도록 조도, 마찰계수 및 내마모성을 변화시키는 것이 가능하다.

본 발명에 따른 복합 필름은 각종 종래의 방법들을 이용하여 제조할 수도 있다. 특히, 첫번째 선형 다이에비결정 상태로 연신처리를 실시한 후 결정성 또는 반결정성이 되는 폴리에스테르 생산 필름을 도입하고, 이어서 상기 첫번째 다이와 근접하게 평행으로 배열시킨 1개 이상의 두번째 다이를 통해 3원 혼합물을 동시에 압출시키면서 열고정처리를 실시하는 동시압출방법으로 제조하는 것이 유리하다.

3원 혼합물은 단일-단계 또는 다중단계 혼합 및 분쇄 공지 기술들로 제조할 수 있다. 자체 성분들을 고온에서 용융시킴으로써 압출직전에 직접 제조할 수도 있고, 또는 미리 제조하여, 압출시킨후 과립 상태로 포장하였다가 필요시에 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르 과립들로 희석한 후 다시 용융시킨다.

3원 혼합물의 제조 및 압출조건은 블록 또는 때로는 랜덤 중합체 형성시 상기 혼합물내에서, 혼합물 각각의 성분의 독특한 특성(예, 결정도)을 크게 변성시키거나 소멸시키는 변화를 유발하지 않도록 선택한다. 특히, 성분들과 압출물을 혼합시키는 압출기내에서 혼합물의 잔류시간을 충분히 짧게 유지시킴으로써 중합체의 주된 변성이 결코 일어나지 않도록 하여야한다.

압출된 복합 필름의 연신조건은 폴리에스테르 필름 제조시 통상적으로 이용되는 것들이다. 따라서, 단축 또는 쌍축 연신공정을 일반적으로 직각을 이루는 2가지 방향으로 연속적으로 또는 동시에 실시하거나 또는 그밖에 연신방향이 각각의 열에서 다른 3이상의 연신공정들을 연달아 실시한다. 또한, 각각의 단축 연신공정 자체를 여러 단계로 실시할 수도 있다. 따라서, 연신공정을, 예를들면 2가지 연속적인 쌍축 연신처리 등과 같이 복합적으로 실시할 수도 있고, 각각의 연신처리를 여러 단계로 실시하는 것도 가능하다.

복합 필름에 대하여 2가지 수직방향으로 쌍축 연신공정을 실시하는 것이 바람직하다. 예를들면 필름의 이동방향(세로방향 연신)으로 연신공정을 실시하고, 이어서 수직방향(가로방향 연신) 또는 반대방향으로 연신공정을 실시할 수 있다. 일반적으로, 세로방향 연신공정을 온도 80~100°C에서 3~5의 비율로 실시(즉, 잡아 늘어진 필름의 길이가 비결정성 필름의 길이의 3~5배가 됨을 나타냄)하고, 가로방향 연신공정은 온도 90~120°C에서 3~5의 비율로 실시한다.

또는, 연신공정을 동시에, 즉 예를들면 온도 80~100°C에서 3~5의 비율로 세로방향 및 가로방향으로 동시에 실시할 수도 있다.

연신조건 선택에 따라, 돌출부 주변의 공동 형성과 같은 개발적인 표면 지형을 생성시키는 것이 가능하다. 상술한, 개별적인 지형 생성의 가능성은 또한 중합체 및 그의 보조제의 선택에 의해서도 좌우된다.

본 발명에 따른 복합 필름은 전체두께 5~50미크론의 얇은 필름이거나, 또는 통상적으로 50~300미크론 두께의 얇은 필름이다. 이들 복합 필름내에서 (B)층(들)은 통상적으로 0.3~10미크론, 바람직하기로는 0.5~5미크론의 두께를 갖는다.

본 발명에 따른 복합 필름은 그의 접착 특성을 이용하여 많은 분야에서 유용하게 사용될 수 있으며, 피복후 이들은 그래픽 아트용 필름(매팅막), 마이크로필름용 디아조 필름, 자기 테이프용 필름, 사진 필름(은-함유 필름) 또는, 그밖에 인쇄 및 합성 및 포장용 필름을 형성한다.

동시압출 방법으로 복합 필름을 제조하므로, 중합체내에 분산시키는 충전제의 사용여부를 이용하여 표면 조도를 조절하는 것이 가능하며 ; 따라서 접착시키기 쉽고, 일반적으로 비충전 상태인 상술한 (B)층을 시판목적에 맞게 다양화시킬 수 있다는 것을 밝혀두는 바이다.

또한, 3원 혼합물(결정성 폴리에스테르가 두드러지게 존재함) 및 (A) 및 (B)층의 각각의 두께의 조성에 기인하여, 복합 필름 폐기물을 용융시킴으로써 생성되는 혼합물의 30이하를 필름의 품질을 저하시킴이 없이(A)층을 형성하는 폴리에스테르로 재사용하는 것이 가능하다.

이하에 기술하는 예들은 본 발명의 실시예들로서, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 예들내에서, 결정성 또는 결정화가능한 폴리에스테르는 (a)로, 감수성 폴리에스테르는 (b)로 및 친유기성 폴리에스테르는(c)로 정의하며, 하기 시험들을 실시한다 :

1) 폴리에스테르의 감수성(b) 및 폴리에스테르의 용매-민감성(c) 시험

물- 또는 용매-민감성을 측정하기 위하여 직경 1.8cm 및 높이 10cm의 유리 시험관에 넣은 물 또는 적당한 유기용매 5cm³ 에 폴리에스테르 0.5g을 도입하고, 1주일동안 20°C로 유지시킨다. 이어서, 폴리에스테르가 물 또는 선택된 용매내에 완전히 또는 부분적으로 용해되었는가, 또는 겔 생성 여부 또는 팽창의 다소 또는 임의의 변화가 일어났는가를 관찰한다.

참고로 용매로서는 상술한 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디클로로에탄 및 트리클로로에틸렌을 사용한다.

2) 각종 유형의 최종 용도 피복막에 대한 복합 필름의 접착성을 측정하기 위한 시험

상기 목적으로, 필름 단위 m^2 당 조성물 6g을 증착시키는 피복 막대가 장치된 핸드 코오터(Hand Coater, 상표)를 사용하여 수동식 피복방법으로 각각의 복합 필름의 (B)층 위에 최종 피복막을 입힌다. 피복된 필름을 150°C의 용기 오븐내에서 1분동안 건조시킨후, 이하에 기재하는 접착성 시험들을 실시하기전에 24시간 동안 보관한다 :

[시험 3]

복합물에 마이크로 필름용 디아조 조성물을 피복시키고, 이때 용매는 아세톤을 사용한다.

[시험 8]

물/알코올용매중 교차 결합된 폴리비닐 알코올을 기본 성분으로 함유하는, 제도 필름용 매팅 조성물로 복합물을 피복한다.

[시험 10]

셀룰로오스 유도체의 알코올성 용액으로 구성된, 제도 및 전자복사 필름용 디아조 매팅 조성물로 복합물을 피복한다. 피복된 필름 각각에 대하여 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니(Mining & Manufacturingcompany)로부터의 상표 매직 테이프 810호인 접착 테이프를 이용하여 피복 스트리핑(Stripping : 벗겨내기) 시험을 실시한다. 테이프를 손으로 붙이고, 강도를 증가시키는 조건들하에서 벗겨낸다.

- a) 천천히 벗겨낸다.
- b) 빠르게 벗겨낸다.
- c) 면도날로 미리 꺾음줄을 낸 최종 피복막을 사용하여 벗겨낸다.
- d) 미리 구긴 필름을 사용하여 벗겨낸다.

각각의 경우에 있어서, 스트리핑 저항성을 1(쉽고 완전하게 벗겨질 경우)로부터 10(피복막이 완전히 접착된 경우)까지로 등급을 매긴다. 마지막으로, a)~d) 각각의 조건들에 대하여 평가한 1로부터 10까지의 전체 점수로부터 시험 3,8 및 10 각각에서의 최종 피복막의 스트리핑 저항성을 평가한다.

이하의 실시예들에서는 하기 폴리에스테르들을 사용하여 복합물을 제조한다 :

1) 결정화가능한 폴리에스테르(a)

[비교(a1)]

25°C의 오르트-클로로페놀중에서 측정된 점도 0.62d1/g을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트.

2) 감수성 코폴리에스테르(b)

[비교(b1)]

롱-블랑스빠살리떼 쉬미끄(Rhone-Poulenc Specialites Chimiques) 가 게를 피에스(Gerol PS) 20 40/60이란 상표로 시판중인 제품으로서 :

전체 산을 기준으로 하여 15몰%의 5-술포이소프탈산, 테레프탈산+이소프탈산 전체를 기준으로 하여 40몰%의 테레프탈산, 테레프탈산+이소프탈산 전체를 기준으로 하여 60몰%이소프탈산 및 코폴리에스테르를 기준으로 하여 15중량%의 디에틸렌글리콜을 함유하는 테레프탈산/이소프탈산/5-술포이소프탈산/디에틸렌글리콜 코폴리에스테르이다.

[비교(b2)]

게를 피에스 20 80/20이란 상표로 시판중인 제품으로서 :

전체산을 기준으로 하여 15몰%의 5-술포이소프탈산, 테레프탈산+이소프탈산 전체를 기준으로 하여 80몰%의 테레프탈산, 테레프탈산+이소프탈산 전체를 기준으로 하여 20몰%의 이소프탈산 및 코폴리에스테르를 기준으로 하여 15중량%의 디에틸렌글리콜을 함유하는 코폴리에스테르이다.

3) 친유기성 폴리에스테르(c)

[비교(c1)]

코닥(Kodak) 이 코다르 피이티쥬(Kodak PETG) 란 상표로 시판중인, 테레프탈산/에틸렌글리콜/시클로헥산디메탄올계 코폴리에스테르로서 2.69(ca1/cm^{3,3/2})의 용해도 부피를 갖는다.

[비교(c2)]

다이나미트 노벨(Dynamit Nobel)이 다이나폴 엘(Dynapol L) 206이란 상표로 시판중인, 테레프탈산/이소프탈산/에틸렌글리콜/네오펜틸 글리콜계 코폴리에스테르이다. 상기 코폴리에스테르는 트리클로로에틸렌 및 메틸에틸케톤에 용해된다.

폴리에스테르(a)의 필름 및 혼합물 a/b/c를 동시압출시켜 복합 필름을 제조한다. (A)층을 압출시키기 위한 본선 라인은 275°C에서 작동시키고 및 (B)층을 압출시키기 위한 위성 라인은 275°C 이하의 온도에서 작동시킨다.

폴리에스테르 a/b/c 혼합물은 다음과 같은 방법으로 수득한다 : (A)층의 구성성분 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 폴리에스테르를 160°C에서 건조시켜 모든 수분을 완전히 제거한다. 폴리에스테르(b) 및(c)를 건조공기로 말린다. 3가지 성분들을, 독특한 형태로 보관하고, 이어서 내정된 비율

로 비활성 기체 대기하에서 위성 압출라인의 나선형 압출기내에 도입한다.

[실시예 1]

총 두께 40마이크로미터의 B/A/B 3층 복합 필름을 동시압출방법으로 제조하고, 각각의 (B)층은 서로 동일하며 각각 1마이크로미터의 두께를 갖는다. (A)층은 비충전 폴리에틸렌테레프탈레이트(a1)로 이루어진다. 충전시킨 (B)층은 하기 혼합물 :

평균직경 1,1마이크로미터를 갖는 카올리나이트 입자 0.4중량%를 함유하는 폴리에스테르(a1)로 구성된 폴리에스테르(a2) 50중량%, 비교 코폴리에스테르 b2) 25중량% 및 비교 코폴리에스테르 25중량%(c1)로 구성된다.

상술한 접착 시험을 실시한 결과, 복합 필름은 이하에 나타내는 총 점수를 받았다.

시 험	총 점 수
3	10
8	10
10	10

[실시예 2~6]

실시예 1에 따라, 하기 특성들을 갖는 각종 복합 필름들을 제조한다 :

외부층(B)의 두께 : 1 마이크로미터, (A)층 : 비교 폴리에스테르(a1), 비충전상태, 총 두께 : 50마이크로미터.

실시예	(B)층내의 중합체들의 중량 비율			(B)층내의 결정성 폴리에스테르내에 존재하는 충전제의 양
	%	%	%	
2	a2 40	b2 40	c1 20	3500ppm의 카올리나이트 평균직경 : 1.1미크론
3	a2 50	b2 25	c1 25	3500ppm의 카올리나이트 평균직경 : 1.1미크론
4	a2 40	b2 40	c1 40	3500ppm의 카올리나이트 평균직경 : 1.1미크론
5	a2 40	b2 20	c2 40	3500ppm의 카올리나이트 평균직경 : 1.1미크론
6	a1 50	b1 25	c1 25	

필름의 특성 :

실 시 예	마찰 계수		접착 시험 점수		
	s	d	시험 3	시험 8	시험 10
2	0.61	0.53	10	10	8
3	0.43	0.30	10	8	9
4	0.77	0.47	10	10	9
5	0.56	0.45	8	10	9
6			10	8	8

상기 필름들은 만족스러운 접착성 및 양호한 절삭성을 갖는다.

[실시예 7]

실시예 1의 공정 방법에 따라, 유사한 복합 필름을 제조하되, 단 (B)층이 하기 3원 혼합물로 구성되도록 한다 :

	비교 중합체	상대비율, 중량%
결정성 또는 반결정성 폴리에스테르	a1	70
감수성 코폴리에스테르	b2	15
유기용매들에 대하여 민감한 코폴리에스테르	c1	15

이들 복합 필름은 시험 8에서는 만족스러운 결과를 나타내지 못하나, 시험 3 및 10에서는 만족스러운 결과를 나타낸다.

[실시예 8]

실시예 4의 공정방법에 따라, 유사한 복합 필름으로 제조하되, 단 (B)층이 하기 3원 혼합물로 구성 되도록 한다 :

	비교 중합체	상대비율, 중량%
결정성 또는 반결정성 폴리에스테르	a1	70
감수성 코폴리에스테르	b2	15
유기용매들에 대하여 민감한 코폴리에스테르	c2	15

상기 복합 필름은 시험 8에서는 만족스러운 결과를 나타내지 못하나, 시험 3 및 10에서는 만족스러운 결과를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결정성 또는 반결정성 폴리에스테르 바탕 필름(A) 및 상기 바탕 필름(A)의 면들중 최소한 1면위에 인접한 감수성 코폴리에스테르를 기본물질로 하는 접착 프라미어 피복막(B)의 층으로 구성된, 최종 용도피복막들에 대하여 개선된 접착성을 갖는 배향 복합 폴리에스테르 필름에 있어서, (B)층이 : a) 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르, b) 감수성 코폴리에스테르 및 c) 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르로 이루어진 3원 혼합물로 구성됨을 특징으로 하는 배향 복합 폴리에스테르 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (A)층의 구성성분 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르가 에스테르, 케톤 및 할로겐화 탄화수소류의 군에 속하는 용매들에 대하여 민감성을 갖지 않음을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 3

제 1 또는 제 2 항에 있어서, (A)층의 구성성분 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{ca1/cm})^{3/2}$ 이하의 용해도 부피를 갖음을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 4

제 1 또는 제 2 항에 있어서, (A)층의 구성성분 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르가 80몰% 이상의 테레프탈레이트 반복 단위를 함유하는 테레프탈산의 단일 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 5

제 1 또는 제 2 항에 있어서, (A)층의 구성성분 및 3원 혼합물의 성분(a)로서 사용되는 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르가 폴리에틸렌테레프탈레이트임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 6

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 다수의 하기 일반식(I)을 갖는 친수성기를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.



(식중, n은 1 또는 2이고 및 M은 수소원자, 알칼리금속, 알칼리토금속, 암모늄 양이온 또는 4급 암모늄양이온이다.)

청구항 7

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 하기 일반식(II)를 갖는 방향족 2산류 또는 그의 유도체로부터 유도된 다수의 반복단위를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.



(식중, n은 1 또는 2이고, M은 수소원자, 알칼리금속, 알칼리토금속, 암모늄 양이온 또는 4급 암모늄 양이온이며, Z는 다가 방향족 라디칼이고, X 및 Y는 탄화수소 라디칼 또는 유도체 ; 저급 지방족 알코올의 에스테르 또는 산 할로겐화물(염화물, 브롬화물)이며 및 p는 정수 1 또는 2이다.)

청구항 8

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 히드록

시술포닐이소프탈산으로부터 유도된 다수의 반복단위를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 9

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 테레프탈산으로부터 유도된 다수의 반복단위를 부가적으로 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 테레프탈산으로부터 유도된 다수의 반복단위 및 이소프탈산으로부터 유도된 다수의 반복단위 둘다를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 감수성 코폴리에스테르내에서 이소프탈산으로부터 유도된 반복단위의 수가 테레프탈레이트/이소프탈레이트 반복단위 전체의 70% 이하임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 12

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 에틸렌 글리콜 및/ 또는 식 HO-(CH₂-CH₂-O)_m-H인 그의 올리고머(식중, m은 정수 2~10이다.)로부터 유도된 다수의 반복단위를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 감수성 코폴리에스테르내에서 에틸렌 글리콜 올리고머로부터 유도된 반복단위의 중량 함량이 2~30%임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 14

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 감수성 코폴리에스테르내에서 옥시술포닐기를 함유하는 순환 반복단위의 함량이 동일한 특성의 순환 반복단위의 총수를 기준으로 하여 5~20%임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 15

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(b)로서 사용되는 감수성 코폴리에스테르가 디카복실산으로부터 유도된 반복단위 전체를 기준으로 하여 5~20몰%의 5-술포이소프탈산으로부터 유도된 반복단위를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 16

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(c)로서 사용되는, 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 갖음을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 17

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(c)로서 사용되는, 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 갖으며 결정화 되지 않는 것을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 18

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(c)로서 사용되는, 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 갖으며 및 테레프탈산으로부터 및 에틸렌글리콜로부터 및 이소프탈산 및/ 또는 지방족 디카복실산 및/ 또는 3개 이상의 탄소원자를 함유하는 알킬렌 디올로부터 유도된 다수의 순환 반복단위를 갖는 그의 올리고머로부터 유도된 코폴리에스테르임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 19

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(c)로서 사용되는, 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 갖으며 및 테레프탈산, 이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 네오펜틸 글리콜로부터 유도된 다수의 순환 반복단위를 함유하는 비결정성 코폴리에스테르임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 20

제 1 또는 제 2 항에 있어서, 3원 혼합물의 성분(c)로서 사용되는, 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르가 $10^{-2}(\text{cal/cm}^3)^{3/2}$ 보다 큰 용해도 부피를 갖으며 및 테레프탈산, 에틸렌글리콜 및 비스히드록시에틸시클로헥산으로부터 유도된 다수의 반복단위를 함유하는 비결정성 코폴리에스테르임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 21

제 1 또는 제 2 항에 있어서, (B)층을 구성하는 3원 혼합물이 : 30~65중량%의 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르, 15~60중량%의 감수성 코폴리에스테르 및 10~55중량%의 유기용매들에

대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르를 함유함을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 22

제 1 또는 제 2 항 있어서, (B)층(들)의 두께가 0.3~10마이크로미터임을 특징으로 하는 배향 복합 필름.

청구항 23

결정성 또는 반결정성 폴리에스테르 바탕필름(A) 및 상기 바탕필름(A)의 면들중 최소한 1면위에 감수성 코폴리에스테르를 기본물질로 하는 : a) 결정성, 반결정성 또는 결정화 가능한 폴리에스테르, b) 감수성 코폴리에스테르 및 c) 유기용매들에 대하여 민감성을 갖는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르로 이루어진 3원 혼합물로 구성된 접착 프라미어 피복막(B)의 인접층으로 이루어진, 최종 용도 피복막들에 대하여 개선된 접착성을 갖는 배향 복합 폴리에스테르 필름을 제조하는데 있어서, 첫번째 선형다이에 비결정성 필름(A)로서의 결정화 가능한 폴리에스테르를 압출시키고 동시에 상기 첫번째 선형 다이와 평행되도록 배열한 최소한 1개의 두번째 마이를 이용하여, 3원 혼합물 a)b)c)의 (B) 필름 최소한 1개를 압출시켜 (A)필름의 면들중 최소한 1면위에 증착시키는 동시 압출 공정을 실시하고, 이어서 공지의 방법으로 복합 필름의 냉각, 연신 및 열고정 처리를 실시함을 특징으로 하는 배향 복합 필름의 제조방법.