

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B29D 22/00 B29D 27/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년05월01일 10-0255103 2000년02월 10일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1994-0702040 1994년06월 14일 1994년06월 14일 PCT/US 92/11104 1992년12월 18일 EP 유럽특허 : 그리스 모나코 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국	(65) 공개번호 (43) 공개일자  (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권주장	811.126 1991년12월20일 미국(US) 811.354 1991년12월20일 미국(US)	
(73) 특허권자	모빌 오일 코포레이션    데니스 피. 산티니	
(72) 발명자	미국 버지니아주 22037-0001 페어팩스 갤로우스 로드 3225 크노오저 안쏘니 로버트 미합중국 뉴욕 14450 페어포트 샤그바크웨이46 레이드 리랜드 웰라스 미합중국 뉴욕 14522 팔미라 존슨 세인트로드 361	
(74) 대리인	나영환, 이상섭	

심사관 : 조희원

(54) 인쇄가능한 고차단 다층 필름

요약

본 발명은 (a)(i) 폴리프로필렌과 우수 말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 포함하는 배향성 고분자 지지체이거나, 또는 (ii) 산소 및 수증기를 잘 투과시키는 반면, 적어도 한 표면위에 프라이머 코우팅을 갖는 배향성 고분자 지지체, (b)(i)의 균질 블렌드 또는 (ii) 프라이머 코우팅위에 가교-결합된 폴리비닐 알코올의 한 층, (c) b)에서 정의한 비닐알코올 잔여물, 또는 비닐 알코올의 단독 중합체 또는 공중합체와 에틸렌 아크릴산 공중합체의 균질 블렌드를 포함하는 중합체의 한 층, 및 임의로 (d) a) i)에서 정의된 것과 같은 한 층을 포함하는 필름 결합물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

인쇄가능한 고차단 다층 필름

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산소 및 수증기 전달에 대한 우수한 내차단성, 우수한 인쇄적성 ; 및 그 위에 견고히 결합된 금속층을 수용하는 성능을 갖는 포장용 다층 필름에 관한 것이다.

폴리프로필렌과 같이 음식의 포장용으로 사용되는 특정 중합체 필름들은 본래 필름의 외부에서 필름을 구성하는 포장의 내부까지 산소 및 수증기를 투과시킨다. 산소 및 수증기는 상기 필름으로 제조된 용기 내에 포장된 음식을 빠르게 열화(劣化)시킨다. 그런 필름위에 금속을 용착시키는 것은 바람직하다. 왜냐하면 외관을 개선시키고 산소 및 수증기 침투에 대하여 작용하는 또 다른 층을 제공하기 때문이다.

그러므로, 우수한 인쇄 적성을 가지며, 그위에 금속층을 견고히 결합시킬 수 있고 현저히 감소된 산소 및 수증기의 투과율을 갖는 필름을 제공하는 것이 본 발명의 주목적이다.

본 발명은 하기 (a), (b), (c) 및 (d)를 포함하는 필름 결합물에 관한 것이다:

(a) (i) 폴리프로필렌과 우수 말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 포함하는 배향성 고분자 지지체 또는

(ii) 산소 및 수증기를 잘 통과시키는 반면, 적어도 한 표면위에 프라이머 코우팅을 갖는 배향성 고분자 지지체 ;

(b) (i)의 균질 블렌드 또는 (ii)의 프라이머 코우팅위에 가교-결합된 폴리비닐 알코올의 한 층 ;

(c) b)에서 정의한 비닐알코올 잔여물, 또는 비닐 알코올의 단독 중합체 또는 공중합체와 에틸렌 아크릴산 공중합체의 균질 블렌드를 포함하는 중합체의 한 층 ; 및 임의로,

(d) a) i)에서 정의된 것과 같은 한 층.

또한 본 발명은 하기 (a),(b),(c) 및 (d)를 포함하는 필름 결합물에 관한 것이다 :

- (a) 비변성된 형태의, 산소 및 수증기를 잘 투과시키는 배향성 고분자 지지체 ;
- (b) 상기 지지체(a)의 적어도 한 표면위에 있는 프라이머 코우팅 ;
- (c) 상기 코우팅(b) 위에 있는 가교 결합된 폴리비닐 알코올층 : 및
- (d) 폴리비닐 알코올 단독중합체 또는 공중합체(1)와

에틸렌-아크릴산 공중합체(2)의 블렌드층.

프라이머 코우팅을 하기전에 지지체 층을 코로나 방전 처리하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 하기 (a),(b),(c),(d) 및 (e) 단계를 포함하는 견고하게 결합된 필름 제조법에 관한 것이다 :

- (a) 폴리프로필렌과 무수말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 제조하고, 그것의 주조층(cast layer)를 형성시키는 단계
- (b) 상기 주조층을 기계 방향으로 배향된 필름으로 성형하는 단계 ;
- (c) 상기 기계 방향으로 배향된 필름에 가교 결합 수단을 함유하는 폴리(비닐 알코올)의 코우팅을 도포시키는 단계 ;
- (d) 폴리(비닐 알코올) 표면들이 접촉하도록 상기와 같이 피복된, 제2의 기계방향으로 배향된 필름을 합치시키는 단계 ; 및
- (e) 우수한 내박리성을 갖는 필름 결합물을 형성시키기 위해 상기 합치시킨 필름들을 횡방향으로 배향시키는 단계.

또한, 본 발명은 하기 (a),(b) 및 (c)를 포함하는 필름 결합물에 관한 것이다 :

- (a) 폴리프로필렌과 무수말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 각각 포함하는 한쌍의 필름 ;
- (b) 상기 쌍은 각각 기계 방향으로 배향되어 있고 그 각각의 표면에 도포되어 있는, 가교-결합 수단을 함유하는 폴리(비닐 알코올)의 코우팅 ; 및
- (c) 횡방향으로 배향되어 있고 폴리(비닐 알코올)층들과 근접하도록 위치시킨 피복된 필름.

본원에 기술된 지지체는 본래 산소 및 수증기를 투과시키는 임의의 고분자 필름 지지체이며, 이 필름을 포장 목적으로 사용하기 위해서는 그같은 투과성을 최소화시켜야 할 것이다. 대부분, 에틸렌테레프탈레이트 및 폴리카르보네이트 필름이 본원에 사용되어지는데, 특히 바람직한 필름군은 폴리올레핀이다. 폴리올레핀군내에서는, 프로필렌의 단독중합체 및 공중합체가 바람직하다. 특히, 적어도 80 중량%의 아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌을 함유하는 아이소택틱 프로필렌이 바람직하다. 하부 지지체층은 305° 내지 340°F의 용점, 바람직하게는 321° 내지 336°F ; 1.4 내지 4.0의 고유 점도 ; 0.5 내지 12의 MFI ; 100,000 내지 600,000 의 MW ; 및 0.89 내지 0.91 의 밀도를 갖는 단독 중합체인 폴리프로필렌일 수 있다. 그러한 제품으로는 Exxon 4252 및 ARCO W472 가 있다. 또한, 바람직한 지지체는 총두께가 약 2-12%에 이르는, 프로필렌과 또 하나의 올레핀(예; 에틸렌, 부텐-1 등)의 공중합체의 얇은 스킨층과 함께 공급출시킬 수 있다. 기타 올레핀은 약 1-7중량%의 양으로 상기 공중합체내에 존재할 수 있다.

본 발명은 폴리프로필렌 수지의 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 7.5 중량%의 말레이트화된(maleated) 폴리프로필렌의 폴리프로필렌 수지와 화합되거나 그것에 의해 변성된 90 내지 99 중량%, 바람직하게는 92.5 내지 98.5 중량%의 본원에 기술된 폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리프로필렌 지지체를 포함한다.

말레이트화된 폴리프로필렌 첨가제는 말레산 또는 그것의 산무수물로부터 유도될 수 있으며 폴리프로필렌과 공중합할 수 있다. Eastman Chemical 사에서 제조되어 시판된 말레이트화된 폴리프로필렌의 특성은 다음과 같다 :

- 환구식 연화점 157°C ;
- M.W. 4500 ;
- 밀도 °C 0.934 ;
- 산 값 45 ;
- 브룩필드 점도 190°C. cp/370 ;
- 가드너색 등급 11 ;
- 침입 경도, 100 gm/5 sec./25°C 1/10 mm 0-1.

추가로, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌 단독 중합체란 용어는 무수 말레산과 폴리프로필렌의 열분해 생성물간의 반응으로부터 얻은 생성물을 뜻한다. 이런 물질의 예는 미합중국 특허 제3,480,580호에 개시된 것을 찾아볼 수 있다.

하부층을 통과하여 전달되는 산소와 수증기의 양을 효과적으로 억제하기 위해, 하부층은

- (1) 한 표면에 적어도 약 35 dyne/cm의 자유에너지로 처리하고,
- (2) 그위에 프라이머 코우팅을 도포시키고,
- (3) 그위에 가교 결합된 폴리비닐 알코올 단독중합체 또는 공중합체 코우팅 한층을 도포시키고,

(4) 그위에 폴리비닐 알코올 단독 또는 공중합체와 에틸렌-아크릴산 공중합체의 블렌드 한층을 도포시킨다.

지지체는 프라이머 층을 수용하기에 알맞도록 제조되어야 하며 그후, 가교 결합된 폴리비닐 알코올을 도포시키는 것이 바람직하다. 이러한 처리는 ASTM 표준 D2578-84에 의한 표면 장력이 적어도 약 35, 바람직하게는 38 내지 45 dyne/cm 가 되도록 표면처리하는 것을 포함하는 것이 적당하다. 이런 처리로는 화염 처리, 플라즈마 처리, 화학 처리 또는 코로나 방전 처리가 가능하다. 화염 처리 및 코로나 방전 처리가 바람직하며, 특히 코로나 방전 처리가 바람직하다.

시판되고 있는 코로나 방전 처리 장치는 Solo Systems, Inc., Garland, Texas ; Corotec Corporation, Collinsville, Connecticut ; Softal Electronics, Hamburg, W. Germany ; 등에서 제조하고 있다. 예를 들면 Softal Electronics 사의 장치를 사용하면 약 0.9 mils 의 폴리프로필렌 필름 처리시, 약 0.050 in. 의 에어갭(air gap)을 가질 수 있다. 그 필름은 42-44 dyne/cm로 처리될 수 있다. 이같은 처리후에, 상기 처리된 표면위에 적당한 프라이머 물질을 피복시킬 수 있다.

프라이머 물질로는 미합중국 제4,564,559호에 개시되어 있는 것들이 바람직하다. 이들은 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 적어도 하나의 다른 불포화 단량체의 공중합체와 모노알데히드를 응축함으로써 생성된 프라이머를 포함한다. 또는 아미노알데히드를 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 함께 응축시킨 뒤, 그 응축 생성물을 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알칸올의 존재하에서 적어도 하나의 다른 불포화 단량체와 공중합시킴으로써 얻은 물질을 포함한다. 이같은 유형의 프라이머 코우팅 수지는 90 중량% 이하의 스티렌, 80 중량% 이하의 알킬 알릴레이트, 15 중량% 이하의 메타크릴산 및 상기 공중합체내에 각 아민기에 대한 포름알데히드를 0.2 내지 3 당량 함유하는, n-부탄올중의 포름알데히드 용액과 응축시킨 5 내지 25 중량%의 아크릴아미드를 포함하는 것이 바람직하다. 이런 유형의 또 다른 프라이머 수지는 38.5부의 스티렌, 44부의 에틸아크릴레이트 2.5부의 메타크릴산 및 n-부탄올중 5.2부의 포름알데히드와 응축시킨 아크릴아미드 15 부를 함유하는 공중합체 수지의 50% 고체 용액이다.

본 발명의 구조에 사용되는 프라이머 물질은 폴리(에틸렌아민)이 특히 바람직하다. 아민 프라이머는 일련의 도포되어 있는 가교 결합된 폴리비닐 알코올과 표면을 완전히 견고히 결합시키기 위한 총 접촉 활성을 표면에 제공한다. 에탄올과 같은 수성 또는 유기 용매 매질로부터 도포된 폴리(에틸렌아민)의 유효 코우팅 용액 농도는 0.1 내지 0.6 중량%의 폴리(에틸렌아민)을 포함하는 용액이다. 이 유형의 시판용 물질은 BASF-Wyandotte Corporation에서 제조된 Polymin P로 공지되어 있다. 또한, 프라이머 물질은 에폭시 수지와, 산성화되고 아미노에틸화된 비닐 중합체의 반응 생성물이 특히 바람직하다. 그런 에폭시 수지들은 폴리히드록시 화합물의 글리시딜에테르이다. 사용가능한 종래의 폴리히드록시 화합물들은 비스페놀 A, 고리-치환된 비스페놀 A, 레졸시놀, 히드로퀴논, 페논-포름알데히드, 노볼락 수지, 지방족 디올(예: 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올, 1,6-헥산-디올, 글리세롤), 저급 알킬 히단톤 및 그 혼합물을 포함한다. 본 발명의 에폭시 수지는 에피클로로히드린과 비스페놀 A 간의 글리시디이션(glycidation) 반응에 의해 만들어진 것들이 바람직하다. 이런 유형의 에폭시 수지는 일반적으로 에폭시 1g 당량을 함유하는 수지의 중량(g)에 의해 정의되는 에폭시 당량(EEW)에 따라 분류된다. 170 내지 280 의 EEW를 갖는 수지들이 본 발명에 사용될 수 있으나, 180 내지 210의 범위가 바람직하다.

비록 에폭시 수지의 특정 구조가 본 발명에 사용되는 프라이머에 결정적인 것은 아니지만, 에폭시 수지의 선택시, 그것의 물리적 상태에 있어서 중요한 고찰이 이루어지고 있다. 예를 들면, 그것은 액체 이어야 하며 후술될 제2성분 또는 경화제와 쉽게 분산되거나 용해될 수 있어야 한다. 에폭시 수지의 점도가 낮더라도, 제2성분, 즉 경화제와 직접 교반시킬 수는 있지만, 수성 에멀션중의 에폭시 수지를 사용하는 것이 더 바람직하다.

본 발명의 에폭시프라이머 조성물중의 제2성분은 수용성인 아미노 변성된 아크릴 중합체이다. 이 중합체는 에폭시 화합물에 대한 경화제이다. 바람직한 물질은 미합중국 제3,719,629호에 개시되어 있다. 일반적으로 이런 물질은 산성화되고 아미노에틸화된, 펜텐트 아미노알릴레이트 기를 갖는 공중합체로 기술될 수 있다. 이 물질은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌 또는 기타 적당한 단량체들을 충분한 량의 메타크릴 또는 아크릴산과 중합시켜, 7.5 내지 12.5%의 -COOH 함량을 갖도록 제조되어 진다. 용매 중합화 기법이 바람직하다. 그후, 상기 중합체를 에틸렌아민 단량체와 반응시키고 염산으로 산성화시켜서 중합체를 수용성으로 만든다.

본 발명의 한 실시 태양에 있어서는, 액체 에폭시 수지를 급속 교반에 의해 경화제 용액중에 에멀션화시킨 뒤, 수득한 분산액을 원하는 코우팅 농도, 대개 2 내지 20% 고체가 되도록 물로 희석시킨다. 에폭시 수지를 경화제와 혼합할 때, 일반적으로 에폭시 및 아미노기들을 화학양론적인 당량의 균형을 맞추는 것이 바람직하다. 그러나, 화학 양론의 비는 1 에폭시기대 3 아민기에서부터 3 에폭시기대 1 아민기까지 광범위한 범위에서 변화시킬 수 있다.

본원에 사용된 폴리비닐 알코올은 시판되는 어떠한 물질도 사용할 수 있다. 예를 들면, E.I.DuPont 사 제품인 ELVANOL 71-30이 있다. 폴리비닐 알코올 코우팅 용액은 중합체를 뜨거운 물에서 용해시키고, 적당한 가교제 및 산촉매와 함께 냉각시키고 혼합함으로써 제조될 수 있다. 가교제는 멜라민- 또는 우레아-포름알데히드 수지를 사용할 수 있다. 또한, 시판용 가교제는 메틸화된 멜라민 포름 알데히드인 PAREZ 613 ; 메틸화된 멜라민 포름알데히드인 CYMEL 373 ; 트리메틸올멜라민 우레아 포름알데히드인 CYMEL 401 ; 글리옥살, 보락스 등을 포함한다. 산 촉매(예: 황산암모늄, 염화암모늄, 황산, 질산 및 질산암모늄)는 이 시스템을 효율적으로 촉매할 것이다.

폴리비닐 알코올이 수분에 덜 민감하게 하기 위해 가교-결합을 수행한다. 그러나 코우팅 무게가 가해지거나 코우팅이 균일하게 분배되기 전에는 가교시키지 않아야 한다. 초기 농도를 현저히 낮춤으로써 이 반응이 일어나지 않도록 수용액을 조성하는 것이 효과적이거나, 건조되면서, 그 농도가 증가하여 가교 속도가 빨라진다.

농도는 3 내지 10 바람직하게는 4 내지 8 중량%의 (중합체 + 가교제 + 촉매) 용액이 적당하다. 고체 함량이 높아지면, 용액은 지나치게 점성이 되며 ; 낮으면 우수한 내수성을 얻지 못한다. 0.5 내지 4.5%,

전형적으로 2%의 산촉매와 함께 10 내지 30%, 전형적으로는 15%의 가교제를 사용한다. 바람직한 배합은 다음의 고체 함량을 포함한다 :

85.5 중량% 의 폴리비닐알코올 ; 12.8 중량%의 메틸화된 멜라민 포름알데히드 ; 및 1.7 중량%의 염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl).

폴리비닐 알코올 수용액은, 충분한 양의 ELVANOL 71-30을 뜨거운 물에 용해하여 8 중량% 용액을 형성시킨 뒤 냉각시킴으로써 제조하였다. 이 용액에 20 중량%의 멜라민 포름알데히드 수용액 및 5 중량%의 염화암모늄 수용액을 가하여 상기 인용된 바람직한 배합물을 제공하였다.

폴리비닐알코올 지지층을 가교-결합시킴으로써, 폴리비닐알코올의 내수분성이 현저히 개선된다. 폴리비닐알코올 및 에틸렌-아크릴산 공중합체의 상부 블렌드층은 인쇄 적성 및 도금 적성이 탁월하다.

다층 필름 구조의 최종층은 비가교결합된 폴리비닐알코올 단독 중합체 또는 공중합체와 에틸렌-아크릴산 공중합체의 블렌드로 이루어진다. 폴리비닐알코올은 전술한 폴리비닐알코올과 같다. 에틸렌-아크릴산 공중합체는 에틸렌과 아크릴산의 고압 공중합반응에 의해 제조된다. 에틸렌이 아크릴산과 공중합할 때, 부피가 큰 카르복실산기들이 백본 및 공중합체의 측쇄를 따라 랜덤하게 삽입됨으로써 그 분자 구조가 현저히 변경된다.

카르복실기들은 유리되어 있으므로 결합을 형성하고 임의의 극성 지지체와도 상호 작용을 한다. 또한, 수소 결합이 가능하므로 인성을 만든다. 카르복실기 들은 필름에 대해 투명성, 저융점 및 저연화점을 날게 하는 결정화를 방해하는 경향이 있다. 에틸렌-아크릴산 공중합체들은 약 96 몰%의 에틸렌기들로 주로 이루어지므로 그들의 내수성이 폴리에틸렌의 것과 유사한 것은 당연하다.

공중합체의 암모늄염들은 그 물질이 표면에 국소적으로 사용되는 것을 용이하게 하기 위해 물 분산액으로 형성시킨다. 이같은 공중합체들은 300 내지 3000 의 용융지수를 갖도록 성형할 수 있다. 이런 공중합체 제품의 예로는 PRIMACOR 4983(Dow Chemical Co., 25%의 고체 함량을 갖는 수성 분산액으로 약 15 몰%의 아크릴산과 5 몰%의 에틸렌간의 반응으로부터 제조됨) ; 및 Michem 4983(Michaelman Corporation)이 있다.

폴리비닐 알코올 단독 중합체 또는 공중합체와 에틸렌-아크릴산 공중합체의 블렌드를 제조하는데 있어서 그 성분들의 중량비는 1:2 내지 2:1의 범위가 될 수 있다. 수성 분산액중 대략 2:1의 블렌드를 제조하여 있어서, 예를들면, 10 중량부의 Vinal 325(98%의 가수분해된 매질 점도를 갖는 폴리비닐 알코올, Air Product 제품)를 90 중량부 Michem 4983(에틸렌-아크릴산 공중합체, Michaelman Corporation 제품)와 혼합할 수 있다. Michem 4983은 약 25%의 고체 함량을 갖는다. 이 결합물을 5% 고체 수용액으로 조절하면 폴리비닐알코올대 에틸렌-아크릴산 공중합체의 비가 약 2:1인 혼합물을 제공하게될 것이다.

예로, 알루미늄을 포함하는 금속층을 층(c)의 균질 블렌드위에 용착시킬 수 있다.

다음 실시예들은 본 발명을 예시한다.

[실시예 1]

4 내지 5배의 MD 및 7 내지 10 배의 TD로 2축 배향된 단독 중합체인 폴리프로필렌 필름을 코로나 방전 처리하여 약 42 dyne/cm의 습식 인장을 하였다. 처리된 필름을 양면위에 0.1 중량%의 폴리(에틸렌이민), 즉 Polymin M(BASF-Wyandotte Corp. 제품)으로 예비피복하였다. 그 필름을 100°C에서 공기-건조하였다.

이 코우팅의 무게는 너무 적어서 측정할 수 없었으나 0.001g/1000 in<sup>2</sup>의 범위에 있을 것으로 계산되었다. 시판되는 아크릴계 열차단층을 한면에 도포하였다. 그 필름 구조의 반대 표면을 85.5 중량%의 폴리비닐알코올, 12.8 중량%의 메틸화된 멜라민 포름알데히드 및 1.7 중량%의 염화 암모늄을 포함하는 배합물로 피복하였다. 역방향 그라비아 피복기를 사용하여 그용액을 도포하고 피복된 필름을 100-125°C에서 건조-공기 어번을 통과시켰다. 그리하여 0.5g/m<sup>2</sup>의 코우팅 중량을 이루었다. 폴리비닐알코올을 3일간 부분 가교-결합시킨 후에, 그 필름을 폴리비닐알코올/에틸렌-아크릴산 공중합체 혼합물로 재피복하였다. 이 혼합물의 코우팅 중량은 0.05g/ms이었다. 하기의 표는 산소 투과 데이터 및 잉크 접착 데이터를 보여준다.

[표 1]

잉크	잉크 피크-오프	산소 투과		
용매 계	0% <sup>1</sup>	100%RH	50%RH	0%RH
Nulam Blue 잉크		53.88 <sup>2</sup>	0.108 <sup>2</sup>	0.023 <sup>2</sup>
물 계	0%			
Aqualam P White 잉크				

<sup>1</sup> 610-3M 테이프 사용

<sup>2</sup> cc/100 in<sup>2</sup>/24 시간

수득한 필름은 탁월한 인쇄 적성의 고차단 특성을 갖는다.

[실시예 2]

폴리프로필렌(95 중량%) 및 말레이트화된 폴리프로필렌(5 중량%)의 균질 블렌드를 제조하고 약 35ml 두께의 주조층으로 성형시켰다. 그 후 이 주조층을 약 1ml 두께로 기계 방향 배향하였다. 상기-감정한 폴리(비닐 알코올)의 코우팅을 기계 방향 배향된 폴리프로필렌 필름 한쌍의 각각의 한 표면에 도포하였다.

그 폴리(비닐 알코올) 코우팅은 2.5 phr의 영화 암모늄 및 20 phr의 Parex 613 말레인 포름알데히드를 함유하였다. 상기와 같이-피복된 지지체 필름을 폴리(비닐 알코올) 층들이 접촉되도록 서로 합치시켰다. 상기 과정은 실온에서 그 필름을 롤러들을 통해 밀어넣음으로써 수행한다. 그 필름을 약 50 fpm에서 순환시키고 90 psi 압력으로 처리하였다. 그 후, 그 필름 결합물을 160°C로 가열하고 횡방향으로 배향하였다. 마무리한 필름을 기계 방향으로 7 회, 횡방향으로 5 회 배향하였다.

수득한 적층된 필름은 박리에 대한 내성이 강하며 24시간 동안의 산소 및 수증기 투과에 대해 고도의 내성을 갖는다.

2개의 분리되어 성형 파복된 기계 방향으로 배향된 필름을 동반하는 대신, 단일의 폴리(비닐 알코올) 피복된 필름은 폴리(비닐 알코올) 면들이 접촉하도록 그 자체 위에서 접을 수 있으며, 에지 트리밍(edge trimming)후, 그 필름을 자체에 가압 적층하고, 가열하고, 변환기로 출하시키기 위해 최종 와인드업(windup)을 하기전에 횡방향으로 배향하였다.

본 발명에 의한 적층 외부 표면은 그 위에 어떠한 종래 코우팅(예; 열차단층)도 도포시킬 수 있는 것으로 생각된다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(a) (i) 폴리프로필렌과 무수 말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 포함하는 배향성 고분자 지지체 또는 (ii) 산소 및 수증기를 잘 통과시키는 반면, 적어도 한 표면위에 프라이머 코우팅을 갖는 배향성 고분자 지지체 ; (b) (i)의 균질 블렌드 또는 (ii)의 프라이머 코우팅위의 가교-결합된 폴리비닐 알코올로된 하나의 층 ; (c) (b)에서 정의한 비닐알코올 잔기를 포함하는 중합체, 또는 비닐 알코올의 단독 중합체 또는 공중합체와 에틸렌 아크릴산 공중합체의 균질 블렌드로 된 하나의 층 ; 및 (d) 상기 (a)(i)에서 정의된 것과 같은 임의의 한 층을 포함하는 필름 결합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (a)(i)의 균질 블렌드가 92.5 내지 98.5 중량%의 폴리프로필렌 및 1.5 내지 7.5중량%의 무수말레산 변성 폴리프로필렌을 포함하는 필름 결합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, (a)(ii)가 폴리프로필렌의 단독중합체 또는 공중합체를 포함하는 필름 결합물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 배향된 고분자 지지체가 약 35 dyne/cm 이상의 표면 자유 에너지로 처리된 필름 결합물.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (c)의 균질 블렌드의 중량비가 2:1 내지 1:2인 필름 결합물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 균질 블렌드가 폴리비닐알코올 및 에틸렌-아크릴산 공중합체를 포함하는 필름 결합물.

**청구항 7**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 층(c)의 균질 블렌드상에 금속층을 용착시킨 필름 결합물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 금속이 알루미늄인 필름 결합물.

**청구항 9**

폴리프로필렌과 무수말레산 변성 폴리프로필렌의 균질 블렌드를 포함하는 배향된 고분자 지지체를 각각 포함하는 한쌍의 필름을 포함하며, 필름의 표면에 가교제를 함유하는 폴리비닐알코올의 코우팅을 도포시킨 필름결합물로서, 폴리비닐알코올 층들이 근접하도록 상기 필름의 쌍을 배치시키기 위해 상기 필름의 쌍을 기계 방향으로 단축 배향시키고, 동시에 접촉 필름들을 횡방향으로 배향시킨 필름 결합물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 배치를 30-130 psi의 합치력에 의해 수행한 필름 결합물.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 2 내지 7 배의 MD 및 3 내지 8배의 TD로 배향된 필름 결합물.